

Cu(110)及び Ag(110)表面上のメチルアルキルスルフィド類の吸着構造

- IRAS 法と DFT 計算による研究 - (1)

(早大理工) 笠原崇廣、篠原裕直、瓜生陽一、門倉慶、大嶋陽介、伊藤統一

【序】我々はこれまでに、Cu(110)表面と Ag(110)表面上に吸着したアルキルメチルエーテル類の赤外反射吸収スペクトル (IRAS) を測定し、DFT 計算によるスペクトルシミュレーション結果にもとづいて、基板との相互作用が吸着構造や配向を如何に規定するかを明らかにして来た。[1,2] 本研究では、約 80K で Cu(110)および Ag(110)表面におけるジメチルスルフィド (DMS) とメチルエチルスルフィド (MES) の IRAS の表面被覆率による変化を測定し、DFT 計算によってスペクトル解析を行い吸着構造と基板上での分子配向の決定を試みる。

【測定と計算方法】IRAS 測定は既報の方法によった。[1,2]スペクトルの測定に際しての試料の導入量は L 単位 ($1L = 10^{-6}\text{Torr}\cdot\text{sec}$) で示す。IRAS のシミュレーションは、B3LYP/6-311++G** レベルでの計算で得られた各振動モードの遷移モーメントを用いて金属表面での配向による強度変化を計算し、スペクトルが半値幅 $2 \sim 5\text{cm}^{-1}$ のローレンツ型バンドの和と仮定して行った。DMS については決定された各基板での配向の妥当性を BLYP/ECP-6-31G** レベルでの DMS/Cu(110) に対するクラスター計算を行うことにより検討した。トランス (T) 型とゴーシュ (G) 型の回転異性を示す MES については、各異性体でのシミュレーションを DMS の場合と同様に行い、各基板での構造と配向を明らかにした。

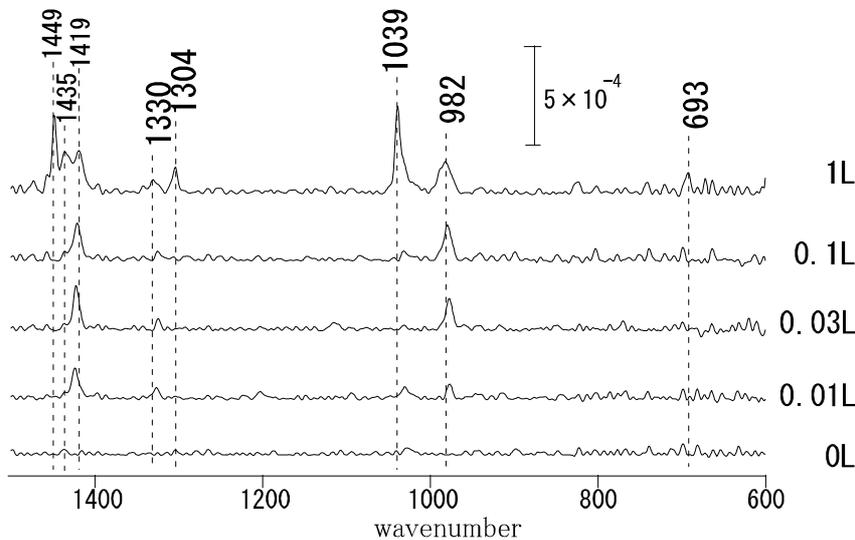


図 1. DMS/Ag(110) の IRAS (80K)

【結果】図 1 に Ag(110) 表面での DMS の IRAS スペクトルの被覆率による変化を示す。導入量 0.1L 以下で観測される 982、1419 cm^{-1} 付近のピークは B_2 対称種の振動に帰属され、吸着種の CSC 面が基板法線に対してかなり傾いていることを示している。導入量 1L (多層吸着) では、1039 (A_1), 1304 (A_1), 1435 (B_1), 1449 (A_1) cm^{-1} のピークが新

たに観測され、特に A_1 対称種に属するピークが顕著な強度増大を示すことから、高被覆率では CSC 面が基板表面に対して垂直となる配向を取っている分子が増加していることが分かる。CSC 面の基板法線からの傾き角 (、 CH_3 基を結ぶ線は基板に平行とした) に対する IRAS 変化のシミュレーションとの比較から Ag(110) で DMS の配向は 80° であることが示された。Cu(110) 表面に吸着した DMS の IRAS についても同様の測定を行うとともに、IRAS のシミュレーション結果を比較することによって吸着種の配向角が 60° であることが分かった。また、IRAS で明らかにされた DMS の Ag(110) および Cu(110) 表面での配向は、DMS/Ag(110) および DMS/Cu(110) に対するクラスターモデルに対する DFT 計算結果からも支持された。

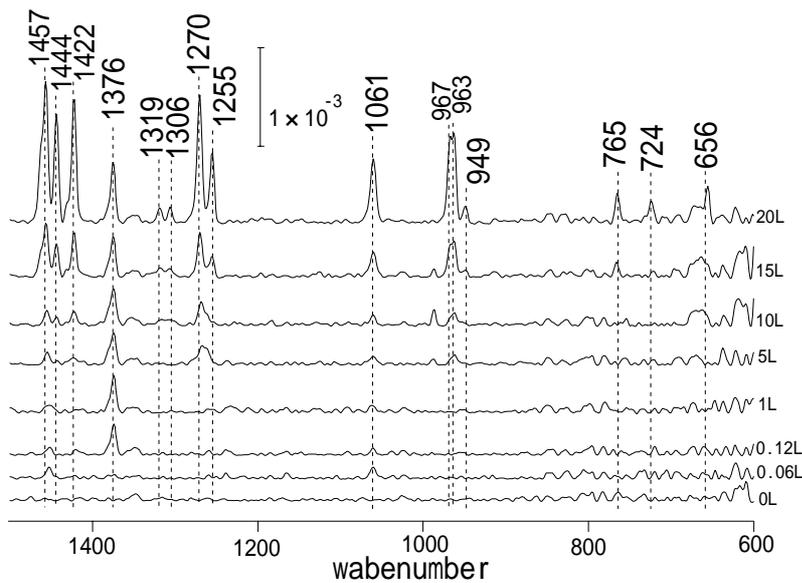


図 2. MES/Cu(110) の IRAS (80K)

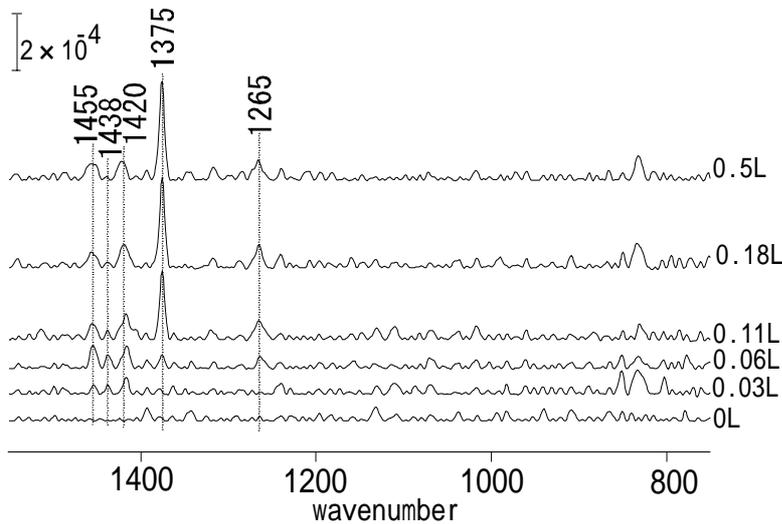


図 3. MES/Ag(110)の IRAS (80K)

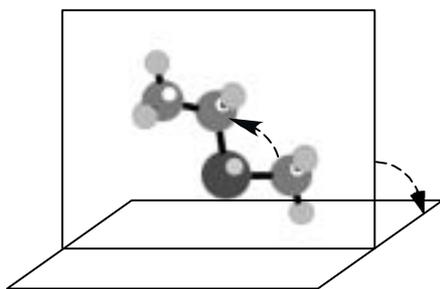


図 4. シミュレーション配向角設定

は、(60°、 0°) に対応する配向を取ることが分かった。

[1]T.kiyohara, M.Akita, C.Ohe and K.Itoh, *J.Phys.Chem.***106A**,3469(2002)

[2]T.kiyohara, H.Shinohara, T.Kasahara, R.Okubo and K. Itoh. *J.Phys.Chem.***107B**,5008(2003)

[3]M.Rasanen,G.P.Schwartz and V.E.Bondybey,*J.Chem.Phys.***84**,59.(1986)

MES に対しても DMS と同様に、Cu(110)および Ag(110) 表面上の IRAS の導入量による変化を測定した。図 2 は Cu(110)表面吸着種の導入量による IRAS 変化である。導入量 10L のスペクトルは表面第一層の飽和吸着状態に対応し、導入量 15,20L のスペクトルは多層吸着状態に対応する。多層吸着状態の IRAS は Ne マトリックス中の G 型をなす MES の IR スペクトルとほぼ一致し、[3]吸着種がこの状態で G 型をとり、かつランダムな配向を取っていることが分かる。飽和吸

着状態またはそれ以下の被覆率でのスペクトル(0.06 ~ 10L)にも、G 型に由来するバンドが全く波数変化せずに観測される。ただし、多層吸着状態に比して観測されるバンドの数が著しく減少している。これらの結果は、G 型をとる吸着種が特定の配向状態にあることを示す。実際、図 4 に示した配向角 (,) を変化させつつ G 型 MES の IRAS のシミュレーションを行い実測の IRAS と比較した結果、(0°、

60°) に対応する配向を取っていることが明らかにされた。MES/Ag (110) の IRAS(図 3)には 1200cm⁻¹ 以下に明瞭なピークが観測されない。ただし、スペクトルが MES/Cu(110)の IRAS と著しく異なることは、Ag(110)表面において吸着種の回転異性と配向が Cu(110)表面とは相違していることを示唆する。配向角 (,) を変化させつつ T 型 MES の IRAS のシミュレーションを行い、G 型の結果とともに IRAS スペクトルと比較検討した結果、MES が Ag(110)表面で