

3Da03 Pt(111)上に吸着したジクロロエタンの 回転異性と分子配向

(東大院総合, 千葉大工¹) ○青木 優, 小島都子¹, 上野信雄¹, 増田 茂

【序】

金属基板上的のハロゲン化炭化水素の吸着状態は触媒反応や光化学反応などの観点から多くの研究がなされてきた。本研究では, Pt(111)上に吸着した 1,2-ジクロロエタン($\text{ClH}_2\text{CCH}_2\text{Cl}$)を取り上げた。図 1 に示すように, ジクロロエタンは C-C 結合軸の周りで回転が可能のため, trans 形(C_{2h})と gauche 形(C_2)という2つの回転異性体が存在する。trans 形は gauche 形より安定であり($\Delta E \sim 5 \text{ kJ mol}^{-1}$), 気相や液相では両者が共存すること, 固相では trans 形のみで存在することが分かっている。また Cu(111)表面上のジクロロエタンは, すべて trans 形で存在していると報告されているが[1], 吸着相の研究例は非常に少ない。本研究では, 準安定原子電子分光(MAES) [2]で電子状態を, 高分解電子エネルギー損失分光(HREELS)で振動状態を解析し, 吸着分子の配向及び立体配座を明らかにした。MAES では表面最上層の電子状態が選択的に観測できる。

【実験】

本実験には超高真空電子分光装置を用いた(ベース圧 $\sim 2 \times 10^{-10}$ Torr)。Pt(111)基板は Ar^+ スパッタリングと加熱を繰り返すことにより清浄化し, オージェ電子分光と低速電子回折で評価した。基板はクライオスタットで冷却した。

【結果と考察】

図 2 に 35 K の Pt(111)基板に吸着したジクロロエタンの HREELS の吸着量依

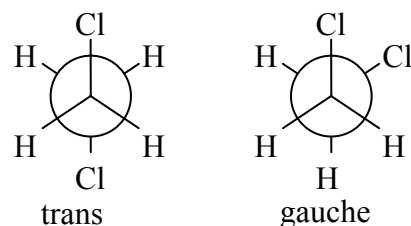


図1 1,2-ジクロロエタン

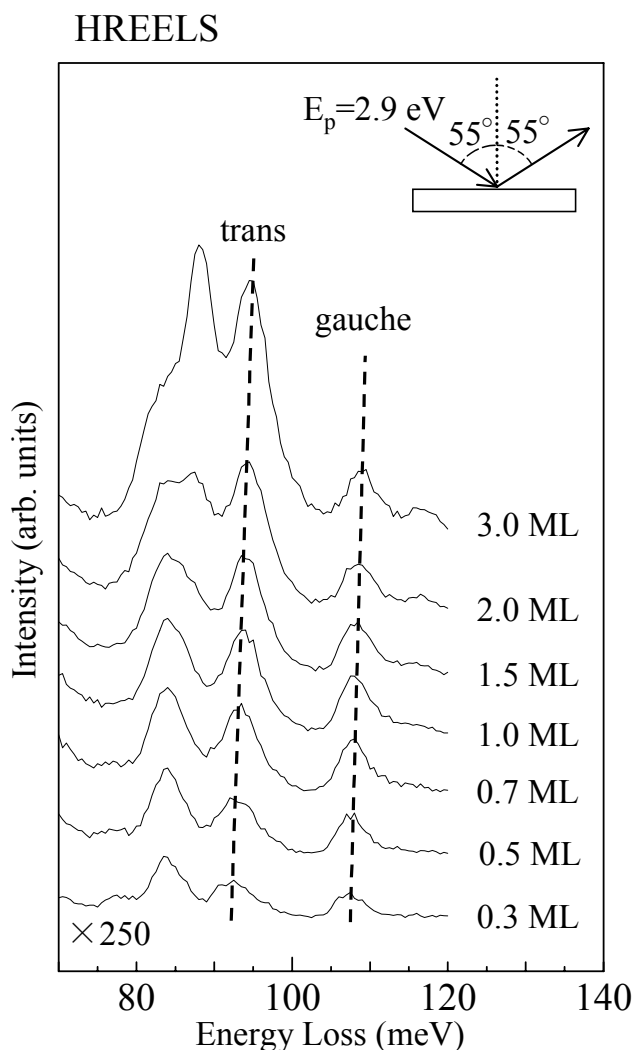


図2 dichloroethane/Pt(111)の HREELS
(吸着量依存性)

存性を示す。気相分子の赤外，ラマンスペクトルを参考にすると，損失ピークはすべて *trans* 形と *gauche* 形由来の振動モードと帰属され，吸着分子は解離しないことを示す。図中の点線で示した CH_2 rocking モードに着目すると，単分子層(1 ML)以下では，吸着量とともに *gauche* 形と *trans* 形のピークがともに強くなること，1 ML 以上では吸着量増加に伴い *trans* 形の強度は増加するが，*gauche* 形の強度は減少することが分かった。この結果は次のように解釈できる。

(i) 固相の場合と異なり，基板温度 35 K の吸着相では *gauche* 形と *trans* 形が共存する。

gauche 形のジクロロエタンは極性分子であり($\mu=2.63$ D)，金属に吸着すると，双極子-鏡像双極子相互作用により安定化する。この効果により単分子層では *gauche* 形も存在する。

(ii) 第 2 層以上では，金属基板の遮蔽効果が小さくなり，固相と同様に *trans* 形が支配的となる。このことは MAES の結果からも支持された。

図 3 に 35 K で作製したジクロロエタン単分子層の温度依存性を示す。70 K まで加熱すると(b)，*gauche* 由来の損失ピークは消失する。この温度では分子は基板から脱離しないので，*gauche* 形の吸着分子が *trans* 形に異性化することが結論される。再び冷却しても(c)変化がないことから，この異性化過程は不可逆であることが分かる。以上のことから，単分子層においては *trans* 形が最安定であり，*gauche* 形は準安定な吸着状態であることが分かった。

講演では MAES の結果，2 分子層の温度依存性についても報告する。

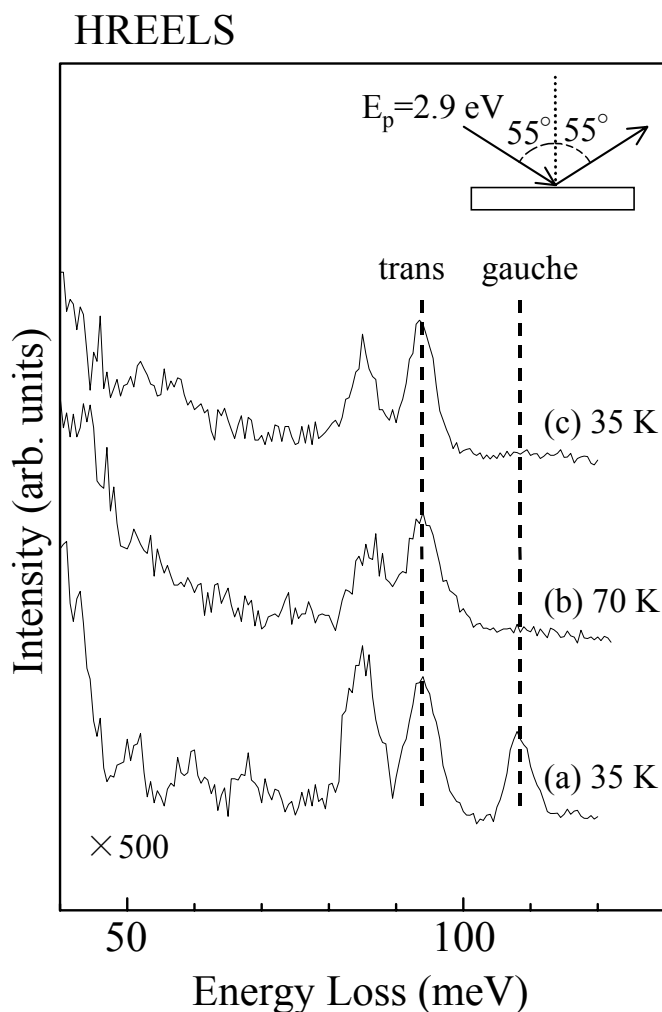


図 3 単分子層 dichloroethane/Pt(111) の HREELS (温度依存性)

References

- [1] W. K. Walter and R. G. Jones, *Surf. Sci.* **264** (1992) 391-405.
- [2] Y. Harada, S. Masuda, and H. Ozaki, *Chem. Rev.*, **97** (1997) 1897-1952.