

(早大理工) 瓜生陽一, 門倉慶, 笠原崇廣, 岡泉智英, 桜田賢人, 伊藤紘一

【序】ニトロ基を含む有機化合物の金属表面との相互作用様式を明らかにするために、約 80K で Cu および Ag 単結晶の(110)、(111)表面におけるニトロメタンの赤外反射吸収スペクトル(IRAS)の表面被覆率による変化を測定し、吸着に伴うスペクトルシフトと IRAS の表面選択律を用いて、吸着分子の配向様式(結合部位・吸着様式など)を検討した。ニトロメタンの Au(111)単結晶表面での IRAS と吸着状態については J. Wang らの報告がある。[1]また、 $N_2$  中のマトリックス単離法によるニトロメタンの IR スペクトルの測定・解析が F. D. Verderame らによっている。[2]

【方法】既報の方法に従ってスパッタアニール処理により作成した金属単結晶基板を約 80K まで冷却し、基板表面上にヴァリアブルリークバルブより試料を導入し吸着させた。表面吸着量の決定は行わず、導入量を L 単位 ( $1L = 10^{-6}$ Torr·sec) で示すことによって、吸着量(表面被覆率)の目安とした。

【結果】銀および銅の各単結晶表面でのニトロメタンの IRAS(測定温度 80 K)の導入量依存性を図 1 と 2 に示す。1580  $cm^{-1}$  付近のバンドは  $NO_2$  逆対称伸縮振動( $\nu_{as}(NO_2)$ )に、1370  $cm^{-1}$  付近のバンドは  $NO_2$  逆対称伸縮振動( $\nu_s(NO_2)$ )に帰属される。 $N_2$  マトリックス中での  $\nu_{as}(NO_2)$  と  $\nu_s(NO_2)$  はそれぞれ 1574 と 1381  $cm^{-1}$  に観測される[2]。表 1 に各バンドの導入量増加にともなう振動数の変化をまとめた。

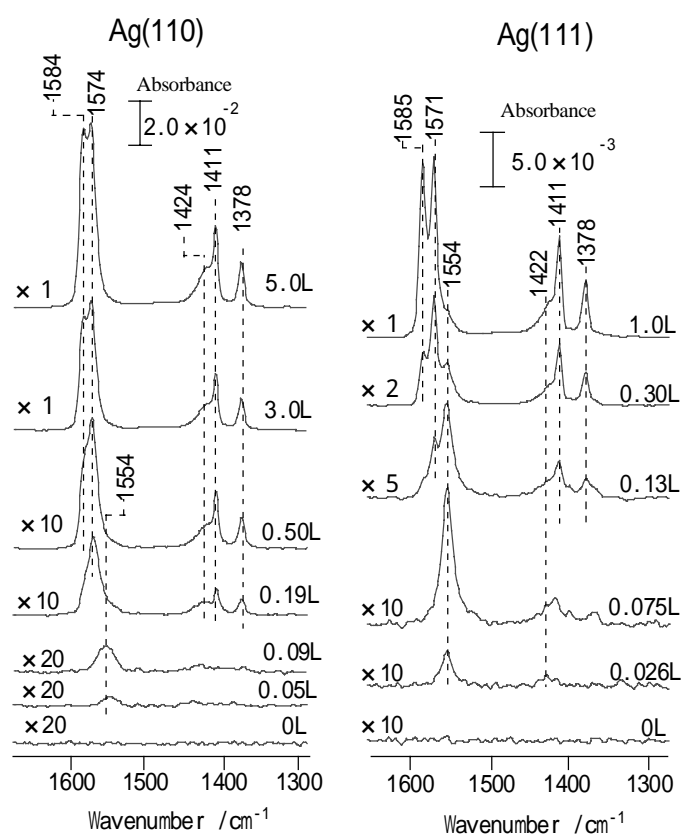


Fig.1 銀単結晶表面上におけるニトロメタン IRAS スペクトルの導入量依存性

・Ag(110)表面 低被覆率 ( $\theta < 1$ ) 吸着状態で  $\nu_{as}(NO_2)$  バンドが 1554  $cm^{-1}$  に観測され  $\nu_s(NO_2)$  バンドは観測されなかった。 $\nu_{as}(NO_2)$  バンドはマトリックス中での波数に比して 20  $cm^{-1}$  低波数シフトし、以上の結果から低被覆率でニトロメタンは  $NO_2$  基の一方の NO 結合を基板にほぼ垂直に配向し、O 原子を介して吸着していると結論される。導入量を増加させると  $\nu_{as}(NO_2)$  および  $\nu_s(NO_2)$  バンドはそれぞれ 1574 と 1378  $cm^{-1}$  に観測され各波数はマトリックス中での値とほぼ一致し、吸着種が基板と相互作用のない多層吸着状態 ( $\theta > 1$ ) にあることが示唆される。IRAS における  $\nu_{as}(NO_2)/\nu_s(NO_2)$  の強度比は、マトリックス状態に比して著しく大きく、多層吸着でも一方の NO 結合が基板に垂直に近い配向を維持している。導入量をさらに増加すると、(図 1 左、5L でのスペクトル)1584  $cm^{-1}$  バンドが現れ、その強度が徐々に増加した。

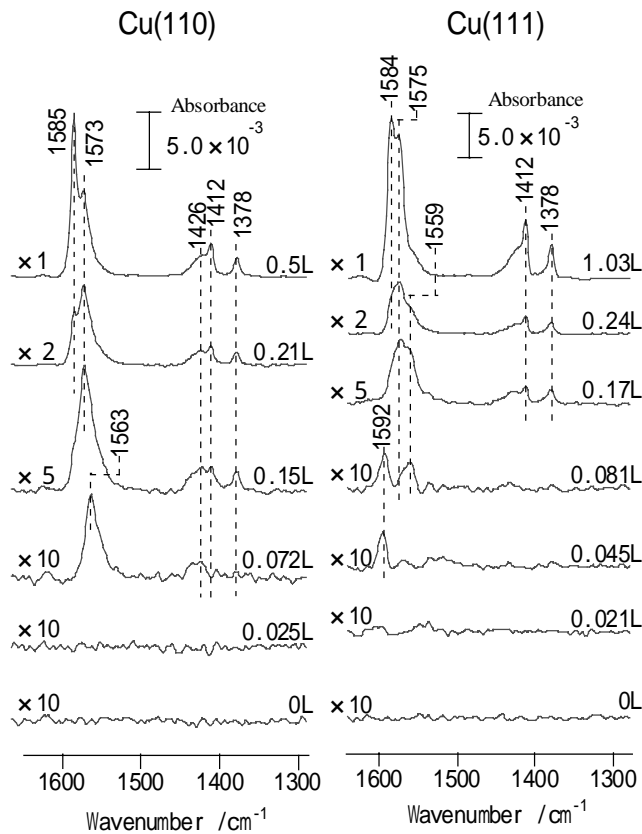


Fig.2 銅単結晶表面におけるニトロメタン  
IRAスペクトルの導入量依存性

多層吸着状態に出現した  $1585\text{ cm}^{-1}$  バンドに対応すると思われるバンドが、高希釈マトリックス中のニトロメタンにも  $1586\text{ cm}^{-1}$  に観測される (ただしその強度は  $\nu_{\text{as}}(\text{NO}_2)$  バンドに比べて極めて弱い。) [2] Ag(111)および Cu(111)表面に吸着したニトロメタン- $d_3$  は、多層吸着状態で  $\nu_{\text{as}}(\text{NO}_2)$  バンドをそれぞれ  $1559$  と  $1564\text{ cm}^{-1}$  に、また、 $1585\text{ cm}^{-1}$  に対応するバンドを  $1571$  と  $1572\text{ cm}^{-1}$  に与える。これらの結果は、 $1585\text{ cm}^{-1}$  バンドが  $\nu_{\text{as}}(\text{NO}_2)$  バンドと  $\text{NO}_2$  基の関与するバンドとの結合音、またはフェルミ共鳴によって出現し、2次元的な規則構造形成に伴う非調和性の増大によって単結晶表面で強度が増大することを示唆する。現在、その帰属の詳細について検討中である。

Table.1 ニトロメタンのNO伸縮振動バンドの導入量依存性 ( :被覆率)

Vib. Mode Matrix <sup>a</sup>	Ag(110)		Ag(111)		Cu(110)		Cu(111)		
	( < 1 )	( > 1 )	( < 1 )	( > 1 )	( < 1 )	( > 1 )	( < 1 )	( > 1 )	
<b>(CH<sub>3</sub>NO<sub>2</sub>)</b>									
$\nu_{\text{as}}(\text{NO}_2)$	1574	<b>1554</b>	(1584) <b>1574</b>	<b>1554</b>	(1585) <b>1571</b>	<b>1563</b>	(1585) <b>1573</b>	(1592) <b>1559</b>	(1584) <b>1575</b>
$\nu_{\text{s}}(\text{NO}_2)$	1381	**	<b>1378</b>	**	1378	**	<b>1378</b>	**	<b>1378</b>
<b>(CD<sub>3</sub>NO<sub>2</sub>)</b>									
$\nu_{\text{as}}(\text{NO}_2)$	1560		<b>1539</b> (1526)	(1572) <b>1559</b>			<b>1553</b>	(1571) <b>1564</b>	
$\nu_{\text{s}}(\text{NO}_2)$	1396		<b>1392</b>	<b>1407</b>				<b>1406</b>	

・文献

[1] J. Wang, H. Busse, D. Syomin and B. E. Koel *Surf. Sci.* **494** L741(2001)

[2] F. D. Verderame, J. A. Lannon, L. E. Harris, W. G. Thomas and E. A. Lucia *J. Chem Phys.* **56(6)** 2638(1972)

・Ag(111)表面 図1(右)から明らかなようにスペクトル変化は Ag(110)表面の結果とほぼ一致し吸着構造が面指数に依存せず、on-top 型を取っていることが示唆される。

・Cu(110)表面 低被覆率 ( $\theta < 1$ ) で  $\nu_{\text{as}}(\text{NO}_2)$  バンドが  $1563\text{ cm}^{-1}$  に観測され  $\nu_{\text{s}}(\text{NO}_2)$  バンドは観測されなかった。したがって吸着種は Ag 単結晶表面と同様の配向状態をとる。ただし、 $\nu_{\text{as}}(\text{NO}_2)$  バンドが Ag 単結晶表面吸着種に比して高波数側に  $9\text{ cm}^{-1}$  シフトし酸素原子を介した基板との相互作用が弱まっている。導入量増加に伴うスペクトル変化は、Ag 単結晶表面と同様であった。

・Cu(111)表面 低被覆率 ( $\theta < 1$ ) で最初に  $1592\text{ cm}^{-1}$ 、続いて  $1559\text{ cm}^{-1}$  バンドが観測された。前者の帰属は今のところ不明である。後者は、Cu(110)表面での  $1563\text{ cm}^{-1}$  バンドに対応する。高被覆率 ( $\theta > 1$ ) では Cu(110)表面と類似のスペクトル変化を示した。

・ $1585\text{ cm}^{-1}$  付近のバンドの帰属 各表面で