

Reaction of Nitric Oxide with Cu(111) Single Crystal

Zeini Isfahani, A.

Department of Chemistry, Isfahan University, Isfahan, IRAN.

Roberts, M. W.

School of Chemistry and Applied Chemistry, Cardiff University, Cardiff, England.

Key Words: *Adsorption of Nitric Oxide, X-ray photoelectron spectroscopy (XPS), High resolution electron energy loss spectroscopy.*

Abstract: The adsorption of nitric oxide on a Cu(111) surface has been studied using X-ray photoelectron (XPS) and high resolution electron energy loss spectroscopies (HREEL) in the temperature range 80-410 K. Nitric oxide had no interaction with surface at room temperature, while it was adsorbed molecularly on unannealed Cu surface and then dissociated to nitrogen and oxygen atoms. Exposure of surface to NO at 80K showed molecular adsorption of NO and N₂O. The exposure dependent HREEL spectra of NO at the clean Cu surface at 80K and for subsequent warming up to room temperature showed loss peaks at 344 cm⁻¹, 680 cm⁻¹, 1525 cm⁻¹, 1830 cm⁻¹, and 2140 cm⁻¹. The vibrational mode at 1830 cm⁻¹ was assigned to N-O stretch of NO bonded in a top position, the 1525 cm⁻¹ loss peak was attributed to the N-O stretch of NO bonded in two fold bridge sites, the loss peak at 680 cm⁻¹ was assigned to a bending mode of NO_(ads) the loss peak at 2140 cm⁻¹ was due to (N-N) stretching mode of N₂O formed. The intense feature at 344 cm⁻¹ was identified as the Cu-NO stretching mode.

پژوهشی

واکنش اکسیدازت با تک بلور مس (111)

اصغر زینی اصفهانی

اصفهان - دانشگاه اصفهان - بخش شیمی - صندوق پستی ۸۱۷۷۴

م. و. رابرتز

انگلستان - کاردیف - دانشگاه ولز - دانشکده شیمی و شیمی کاربردی

چکیده: چگونگی جذب اکسیدازت به وسیله سطح (111) یک تک بلور مس با استفاده از روش طیف‌نمایی فتوالکترون پرتو ایکس (XPS) و طیف‌نمایی با قدرت تفکیک بالا از گاهش انرژی الکترون (HREELS) در گستره دمایی ۸۰ تا ۴۱۰ K مورد مطالعه قرار گرفته است. اکسیدازت با سطح مس هموار در دمای اتاق برهم‌کنشی ندارد، درحالی که سطح مس ناهموار آن را به صورت مولکولی جذب می‌کند و سپس به اتمهای نیتروژن و اکسیژن درمی‌آید. وقتی سطح مس در دمای ۸۰ K در معرض اکسیدازت قرار می‌گیرد، گونه‌های NO و N_2O که به صورت مولکولی جذب شده‌اند آشکار می‌شوند. طیف‌های حاصل از طیف‌سنجی با قدرت تفکیک بالا از گاهش انرژی الکترون نشان می‌دهد که اگر سطح تمیز مس در دمای ۸۰ K در معرض NO قرار گیرد، و سپس لایه جذب شده تا دمای اتاق گرم شود، قله‌های کاهشی در 344 cm^{-1} ، 680 cm^{-1} ، 1525 cm^{-1} ، 1830 cm^{-1} و 2140 cm^{-1} آشکار می‌شوند. عدد موجی در 344 cm^{-1} به مُد ارتعاشی - کششی Cu-NO، عدد موجی در 680 cm^{-1} به مُد خمشی NO(ads) و عدد موجی در 1525 cm^{-1} به مُد ارتعاشی - کششی NO که با سطح مس به صورت پُل دوتایی Cu - Cu قرار می‌گیرد نسبت داده می‌شود، درحالی که عدد موجی در 1830 cm^{-1} را به مُد ارتعاشی - کششی NO که نسبت به سطح مس ایستاده قرار دارد و عدد موجی در 2140 cm^{-1} را به مُد ارتعاشی - کششی (N-N) مولکول N_2O می‌توان نسبت داد.

واژه‌های کلیدی: جذب اکسید نیتریک، روش طیف‌نمایی فتوالکترون پرتو ایکس و طیف‌نمایی با قدرت تفکیک بالا از گاهش انرژی الکترون.

مقدمه

با استفاده از طیف‌نمایی از کاهش انرژی الکترون می‌توان اطلاعات ساختاری از ماهیت گونه‌های مولکولی موجود بر سطوح را تعیین کرد [۱ و ۲] و با به‌کارگیری قاعده‌گزینش سطحی، می‌توان بسامد و شدت نوارهای ارتعاشی موجود در طیف کاهش انرژی الکترون را به جهت‌گیری مولکول‌ها در سطوح نیز ربط داد [۳]. مطالعات زیادی در مورد برهم‌کنش اکسیدازت با سطوح تک بلورهای مختلف صورت گرفته و جذب آن به صورت تفکیکی و مولکولی گزارش شده است. مطالعات جذب اکسیدازت به وسیله سطوح $Pd(111)$ [۴]، $Ag(111)$ [۵] و $Pt(111)$ [۶] نشان داده‌اند که جذب به صورت مولکولی، و روی سطح $Ni(111)$ [۷] در دمای پایین به صورت مولکولی و در دمای بالا به صورت تفکیکی صورت می‌گیرد. تفکیک جزئی NO با تشکیل N_2O روی سطوح $[9Zn(0001)]$ و $[10] Al$ در دماهای زیر $100K$ نیز گزارش شده است.

در این بررسی از هر دو روش دقیق XPS و HREELS، جذب سطحی اکسیدازت به وسیله سطح هموار و ناهموار مس استفاده شده است.

آشنایی با وسائل و روش کار

دستگاهایی که در این بررسی به کار برده شدند طیف‌نماهای فوتوالکترون پرتو ایکس و ارتعاشی بوده‌اند که با پراش الکترون‌ها با انرژی پایین نیز تلفیق شدند [۱۱ و ۱۲]. تجهیزات طیف‌نمایی فوتوالکترون پرتو ایکس (XPS) ساخت شرکت (V. G. Scientific) و تجهیزات طیف‌نمایی با قدرت تفکیک بالا از کاهش انرژی الکترون (HREELS) ساخت شرکت (Vacuum science workshop) بوده است. داده‌ها و اطلاعات حاصل از طیف‌سنجها با استفاده از نرم‌افزار موجود (SPECTRA) جمع‌آوری شدند و با استفاده از نرم‌افزار تکمیل شده در آزمایشگاه [۱۳] مورد بررسی قرار گرفتند. پوشیدگی سطح با استفاده از اطلاعات سطح مقطع یونش نوری اسکافیلد [۱۴] و ریل من [۱۵] و اطلاعات پوشش آزاد متوسط پن [۱۶] محاسبه شدند. بلور مس قبل از قرار گرفتن در دستگاه به‌طور مکانیکی با خمیر الماس از قطر 14μ تا 25μ صیقل داده شد.

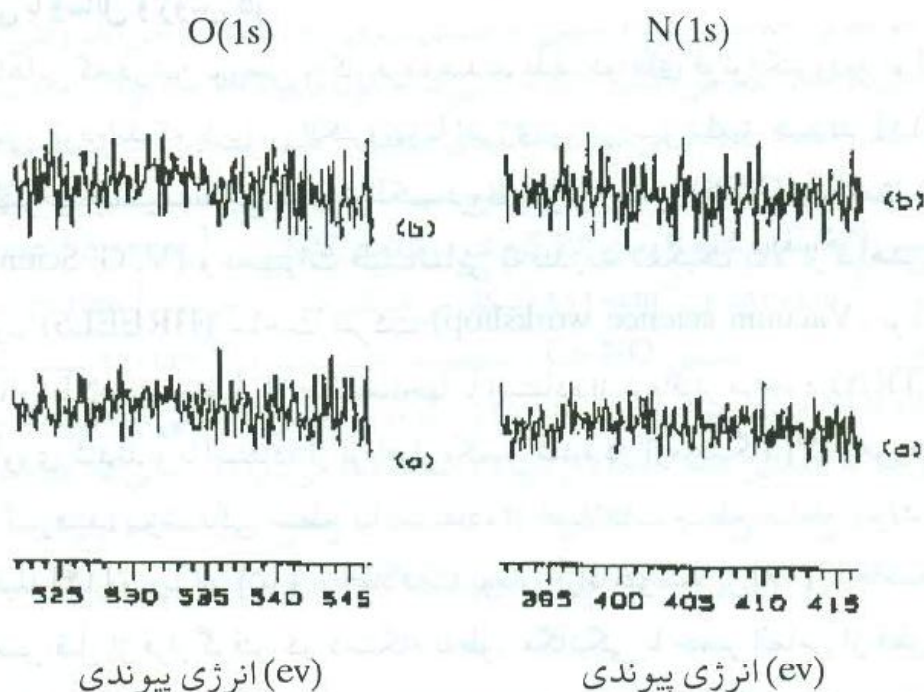
تمیز کردن سطح مس با بمباران متوالی آن با یون آرگون ($5CV$ ، $20\mu Acm^{-2}$)

در دمای اتاق و نرم کردن آن تا 400 K تا آنجا که هیچگونه ناخالصی سطحی از جمله کربن و اکسیژن مشاهده نگردد ادامه می‌یافت. درجه خلوص NO مورد استفاده $99/99\%$ بوده است که برای خالصتر شدن با پمپ کردن پی در پی ازت مایع آن را منجمد کردیم. درجه خلوص تمام گازهای به کار برده شده به وسیله طیف‌سنج جرمی Multiquad quadrupole (Leda mass Ltd.) بررسی شدند.

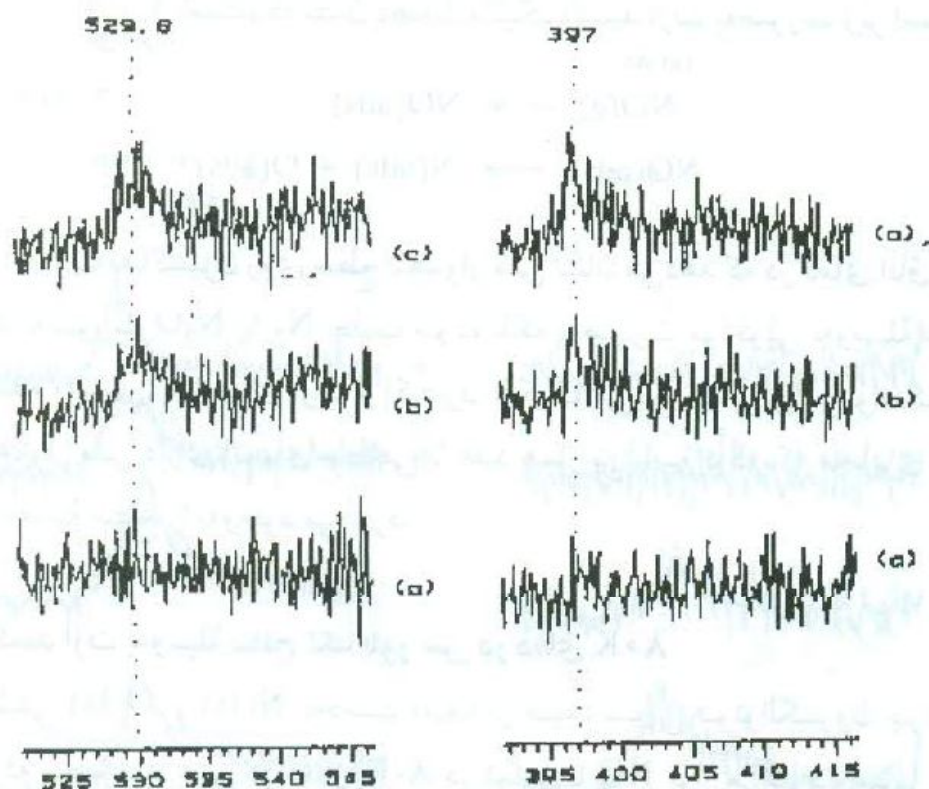
بحث و برداشت

جذب اکسید ازت به وسیله سطح تک بلور مس در دمای اتاق

شکل ۱ نواحی طیفی $\text{O}(1s)$ و $\text{N}(1s)$ ، را هنگامی که سطح هموار مس در دمای اتاق در معرض اکسید ازت قرار می‌گیرد نشان می‌دهد. از طیفها پیداست که، اکسید ازت در دمای اتاق حتی هنگامی که سطح مس در معرض 30 لانگ‌مویر ($1\text{L} = 10^{-6}\text{ Torr}$) sec^{-1} اکسید ازت قرار می‌گیرد هیچگونه جذبی صورت نمی‌گیرد. این مشاهده ما را بر آن داشت تا جذب اکسید ازت را به وسیله سطح مس ناهموار را مورد مطالعه قرار



شکل ۱- نواحی طیفی $\text{O}(1s)$ و $\text{N}(1s)$ هنگامی که سطح مس هموار در دمای اتاق در معرض اکسید ازت قرار می‌گیرد. (a) 28 L و (b) 30 L



(ev) انرژی پیوندی

(ev) انرژی پیوندی

شکل ۲- نواحی طیفی $O(1s)$ و $N(1s)$ هنگامی که سطح مس ناهموار در دمای اتاق در معرض اکسیدازت قرار می‌گیرد. (a) سطح تمیز، (b) $L(2/4)$ ، (c) L

دهیم، و به بینیم آیا یک سطح ناهموار مس به جذب اکسیدازت در دمای اتاق کمک می‌کند یا نه؟

شکل ۲ نواحی طیفی $O(1s)$ و $N(1s)$ را برای آزمایش مشابه شکل ۱ بر روی یک سطح ناهموار مس نشان می‌دهد. در این آزمایش سطح مس را به مدت ۲۰ دقیقه در دمای اتاق با یونهای آرگون بمباران کردیم و سپس بدون هموار کردن سطح آن را در با اکسیدازت در تماس قرار دادیم. هنگامی که سطح مس با $L(2/4)$ اکسیدازت در تماس قرار گرفت، در ناحیه طیفی $O(1s)$ یک قله مشخص با انرژی پیوندی 529.8 eV و همراه با آن یک قله $N(1s)$ با انرژی پیوندی 397 eV مشاهده شدند. این قله‌ها کاملاً مشخص بودند و به اتمهای اکسیژن و ازت جذب شده به صورت شیمیایی نسبت داده می‌شوند [۱۷ و ۱۸]. تخمین پوشش سطحی اتمهای جذب شده نشان داد که نسبت قله‌های

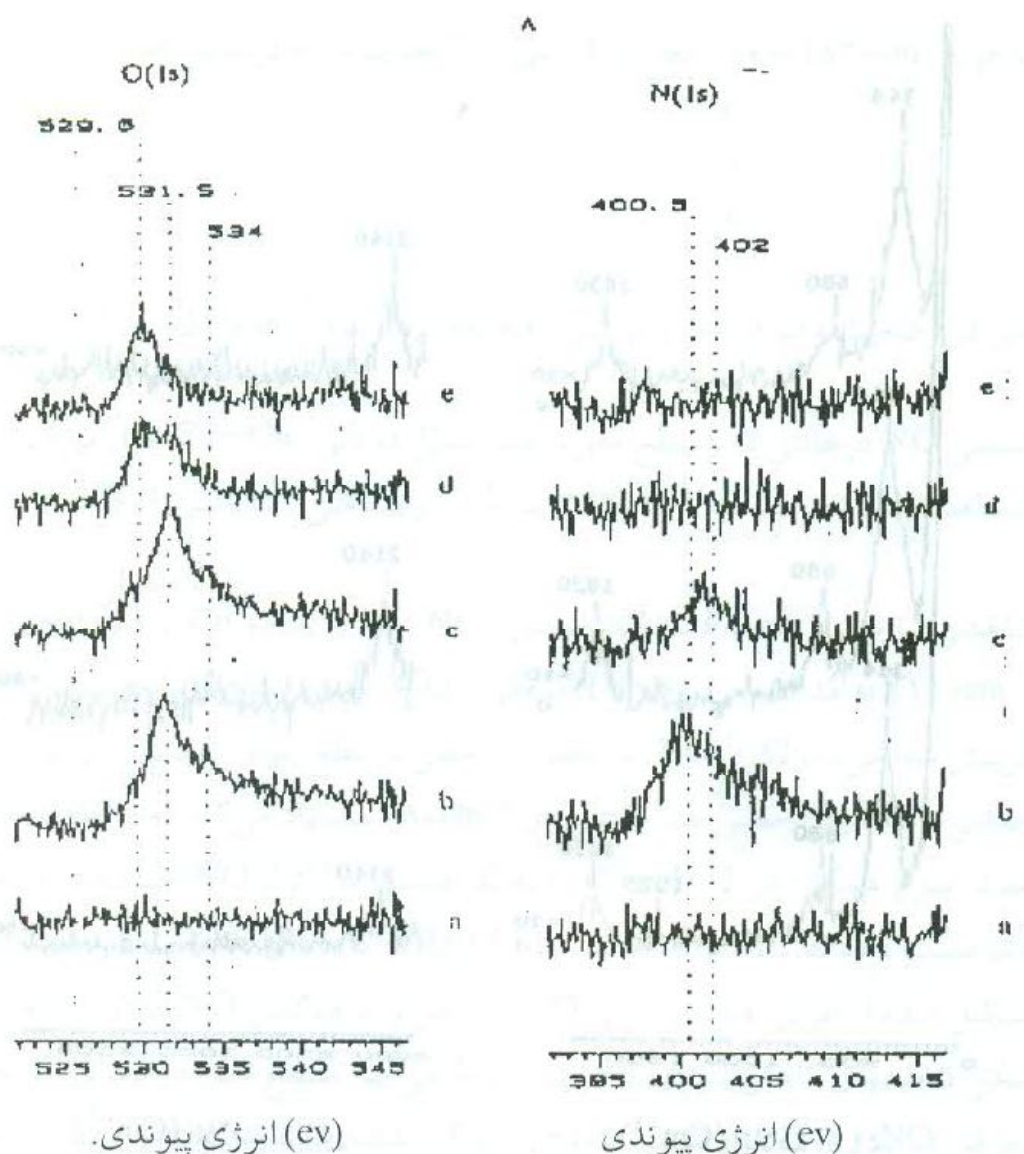
O(1s) و N(1s) ۱:۱ است، که نشان دهنده تفکیک اکسید ازت به صورت زیر است:



نسبت ۱:۱ ازت به اکسیژن روی سطح ناهموار مس نشان می دهد که در دمای اتاق NO نمی تواند به صورت N_2O یا N_2 جذب شود، بلکه به صورت مولکولی به وسیله سطح جذب شده و سپس به اتمهای ازت و اکسیژن تفکیک می یابد. بنابراین می توان گفت، سطح ناهموار مس دارای اتمهای سطحی با عدد همارایی پایین بوده، که محل های فعال جذب به وسیله سطح را به وجود می آورد.

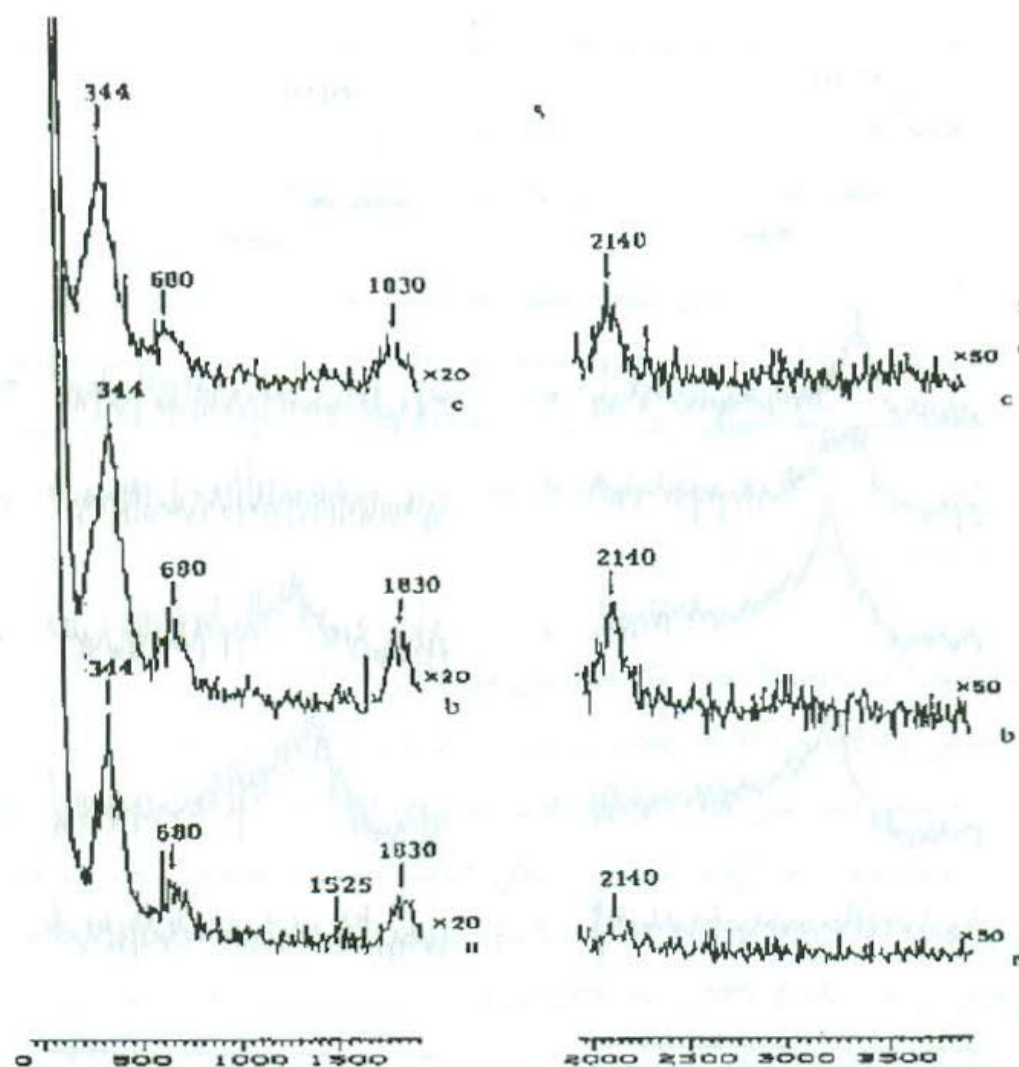
جذب اکسید ازت به وسیله سطح تک بلور مس در دمای ۸۰ K

نواحی طیفی O(1s) و N(1s) به دست آمده از طیف سنجی فوتوالکترن پرتو X هنگامی که سطح تمیز مس در دمای ۸۰ K در تماس با NO قرار می گیرد و سپس لایه جذب شده تا دمای اتاق گرم می شود در شکل ۳ دیده می شود. هنگامی که سطح مس در تماس با ۶L اکسید ازت قرار داده شد یک طیف پهن O(1s) شامل دو قله با انرژی های پیوندی ۵۳۱/۵ eV و ۵۳۴ eV ظاهر شدند. طیف N(1s) همخوان آن نیز به صورت یک طیف پهن با دو قله با انرژی پیوندی ۴۰۰/۵ eV و ۴۰۲ eV آشکار گردید. قله های O(1s) با انرژی های پیوندی ۵۳۱/۵ eV و ۵۳۴ eV به NO جذب شده به صورت مولکولی نسبت داده می شوند، که با اطلاعات موجود در منابع موافقت دارد [۸] و قله های N(1s) با انرژی های پیوندی ۴۰۰/۵ eV و ۴۰۲ eV را به مولکول N_2O تشکیل شده از مولکول NO می توان نسبت داد. گرم کردن لایه جذب شده تا ۲۱۰ K منجر به ظهور یک قله در ناحیه طیفی O(1s) با انرژی پیوندی ۵۲۹/۶ eV شد، که این قله به اکسیژن جذب شده به طریق شیمیایی نسبت داده می شود. پیدایش این قله، تفکیک NO را روی سطح و در این دما نشان می دهد. طیف های N(1s) با انرژی های پیوندی ۴۰۰/۵ eV و ۴۰۲ eV در دمای ۲۱۰ K واجد شده، به طوری که در دمای اتاق ازتی بر سطح مشاهده نمی شود.



شکل ۳- نواحی طیفی گرم O(1s) و N(1s) هنگامی که سطح مس در دمای ۸۰ K در معرض اکسیدازت قرار می‌گیرد و سپس لایه جذب شده تا دمای اتاق گرم می‌شود: (a) سطح تمیز، (b) ۶ L، (c) کردن لایه جذب شده تا ۱۱۰ K، (d) ۲۱۰ K، (e) دمای اتاق.

شکل ۴ طیفهای با قدرت تفکیک بالا از کاهش انرژی الکترون را برای هنگامی که سطح تمیز مس در دمای ۸۰ K در معرض مقادیر مختلف NO قرار می‌گیرد نشان می‌دهد. پس از آن که سطح مس در معرض ۶ L اکسیدازت قرار گرفت، قله‌های کاهشی در 344 cm^{-1} ، 680 cm^{-1} ، 1525 cm^{-1} ، 1830 cm^{-1} ، 2140 cm^{-1} آشکار شدند. هنگامی که سطح مس در معرض مقادیر بیشتر NO قرار گرفت، هیچ جابجایی در موقعیت قله‌های ارتعاشی مشاهده نشد.



اتلاف انرژی (cm^{-1})

اتلاف انرژی (cm^{-1})

شکل ۴- طیف‌های نقصان انرژی الکترون با قدرت تفکیک بالا هنگامی که سطح مس در دمای ۸۰ K در معرض اکسیدازت قرار می‌گیرد. (a) ۶ L، (b) ۱۲ L، (c) ۱۲ L

این طیفها نشان می‌دهند، هنگامی که سطح مس در دمای ۸۰ K در معرض NO قرار می‌گیرد، NO به صورت مولکولی جذب می‌شود. زیرا، نوارهای ارتعاشی مربوط به N(ads) و O(ads) مشاهده نمی‌شوند. نوارهای مورد انتظار برای جذب NO به صورت مولکولی، عبارت است از مدهای کششی و خمشی مولکول NO جذب شده و مدهای کششی مولکول NO با ماده جاذب. در مقایسه با مراجع موجود [۱۹ و ۲۰]، عدد

موجی 1830 cm^{-1} به مُد ارتعاشی کششی NO جذب شده درحالتی که نسبت به سطح



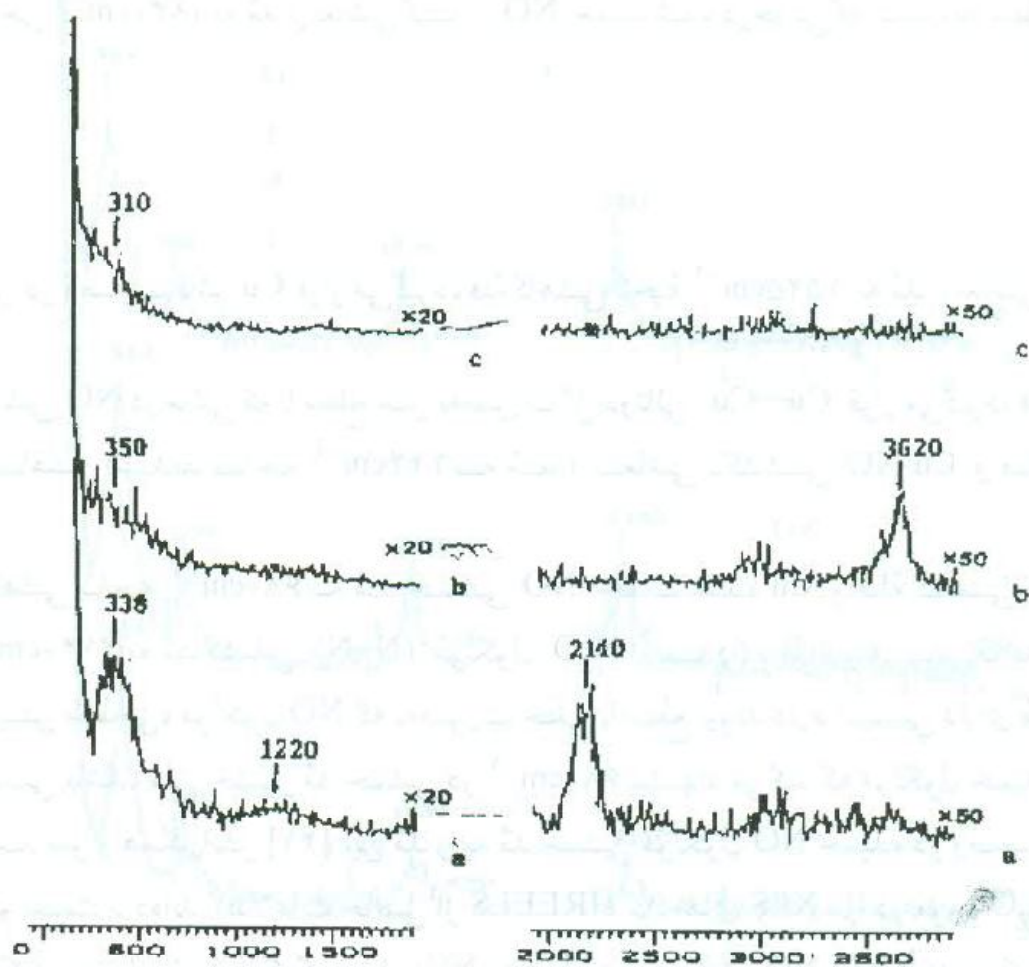
مس در وضعیت قائم Cu قرار می‌گیرد، قله کاهشی ناحیه 1525 cm^{-1} به مُد ارتعاشی -



کششی NO درحالتی که با سطح مس به صورت پُل دوتائی Cu-Cu قرار می‌گیرد، قله کاهشی شدید ناحیه 344 cm^{-1} به مُد ارتعاشی - کششی Cu-NO و قله



کاهشی ناحیه 680 cm^{-1} به مُد خمشی NO جذب شده Cu و قله کاهشی در 2140 cm^{-1} به مُد کششی (N-N) مولکول N_2O نسبت داده می‌شوند. بنابر قاعده گزینش سطحی، مولکول NO که به صورت خطی با سطح پیوند دارد نبایستی دارای مُد خمشی باشد، ولی حضور مُد خمشی در 680 cm^{-1} پیشنهاد می‌کند که مولکول خمیده است. سو و همکارانش [۲۱] این مُد را به مُد خمشی مولکول NO خمیده در وضعیت قائم نسبت داده‌اند. اطلاعات حاصل از HREELS داده‌های XPS، را در مورد N_2O تشکیل شده از طریق تفکیک جزئی NO یا از طریق برهم‌کنش NO-NO تأیید می‌کند. شکل ۵ طیفهای کاهش انرژی الکترون را هنگامی که سطح مس در دمای ۸۰K در معرض NO قرار گرفته و سپس تا دمای اتاق گرم شده است را نشان می‌دهد. در دمای ۱۱۰K قله‌های 680 cm^{-1} ، 1525 cm^{-1} و 1830 cm^{-1} به‌طور کامل ناپدید شدند. در دمای ۲۱۰K یک قله کاهشی شدید در 3620 cm^{-1} آشکار شد که این قله به مُد کششی متقارن (OH) درحالت قائم نسبت داده می‌شود [۲۲ و ۲۳ و ۲۴] و در دمای اتاق هیچ قله کاهشی مشاهده نشد. حضور قله O(1s) با انرژی پیوندی ۵۳۱/۵ev (شکل ۳-d) و پیدایش قله کاهشی شدید در 3620 cm^{-1} (شکل ۵-b) در دمای ۲۱۰K مربوط به جذب آب موجود در دستگاه است. حضور آب، به سؤال چگونگی پیدایش قله ۵۳۱/۵ev در ناحیه طیفی O(1s) در دمای ۲۱۰K را پاسخ می‌دهد. پیشنهاد ما این است که قله ۵۳۱/۵ev به هر دو گونه NO مولکولی و هیدروکسیل مربوط است. چون هیچ نوار کاهشی مربوط به NO مولکولی در دمای ۲۱۰K وجود ندارد (شکل ۵-b)،



اتلاف انرژی (Cm^{-1}) اتلاف انرژی (Cm^{-1})

شکل ۵ - طیف‌های نقصان انرژی الکترون با قدرت تفکیک بالا بعد از جذب اکسیدازت در روی سطح مس در دمای ۸۰ K و گرم کردن لایه جذب شده تا دمای اتاق: (a) ۱۱۰ K، (b) ۲۱۰ K، (c) دمای اتاق.

پس قله $531/5\text{ev}$ باید مربوط به OH(ads) در این دما باشد. گرم کردن لایه جذب شده تا دمای اتاق سبب واجذب گونه هیدروکسیل و ناپدید شدن کامل قله کاهشی در 3620cm^{-1} شده است.

تشکر و قدردانی

از وزارت فرهنگ و آموزش عالی و دانشگاه اصفهان به خاطر حمایت‌های مالی تقدیر و سپاسگزاری می‌شود.

مراجع

1. Ibuch, H. and Mills, D. L. (1982) *Electron Energy Loss Spectroscopy and Surface Vibrations* (Academic Press, New York).
2. Rao, C. N. R., Srinivasan A., and Jannathan, K. (1981) *Intern. Rev. Phys. Chem.* 1, 45.
3. Sheppard, N., and Erkelens, J. (1984) *Appl. Spectrosc.* 38, 471.
4. Miyazaki, E., Kojima, I., Orita, M., Sawa, K., Sanada, N., Miyahara, T., and Kato, H. (1986) *Surface Sci.* 176, L841.
5. Goddard, P. L., West, J., and Lambert, R. M. (1978) *Surface Sci.* 71, 447.
6. Kiskinova, M., Pirug, G., and Bonzedl, H. P. (1984) *Surface Sci.* 136, 285.
7. Sandell, A., Nilson, A., and Martensson, N. (1991) *Surface Sci. Letters* 241, L1.
8. Johnson, D. W., Matloob, M. H., and Roberts, M. W. (1979) *J. Chem. Soc. Faraday Trans. L*, 75, 2143.
9. Au, C. T., and Roberts, M. W. (1984) *Proc. Roy. Soc. London A* 396, 165.
10. Carley, A. F., and Roberts, M. W. (1978) *Proc. Roy. Soc. London A* 363, 403.
11. Zeini Isfahani, A., Roberts, M. W., Carley, A. F., Read, S. (1997) *J. Sci. I.R. Iran* Vol. 8, No. 3.
12. Zeini Isfahani, A., Roberts, M. W., Carley, A. F., Read, S. (1996) *Iran. J. Chem. and Chem. Eng.* Vol. 15 No. 1.
13. Carley, A. F. (1980) *Ph. D. Thesis*, Bradford University.
14. Scofield, J. H. (1976) *J. Electron Spec. Rel. Phen.* 8, p129.
15. Reliman, R. F., Msezane, A., and Mason, S. T. (1976) *J. Electron Spec. Rel. Phen.*, 8, p389.
16. Penn, D. R. (1976) *J. Electron Spec. Rel. Phen.*, 9, p29.
17. Kishi, K., and Roberts, M. W. (1976) *Proc. Roy. Soc. London A* 352, 289.
18. Matloob, M. H., and Roberts, M. W. (1977) *J. Chem. Soc. Faraday Trans. I*, 73, 1393.
19. Nakamoto, K. (1986) *Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds*, 4th Edition (John Wiley & Sons, New York).
20. Herzberg, G. (1945) *Molecular Spectra and Molecular Structure II*

- Infrared and Raman Spectra of Polyatomic Molecules, 2nd Edition Van Nostrand, Toronto.
21. So, S.K., Franchy, R., and Ho, W. (1989) J. Chem. Phys. 91, 5701.
22. Carley, A. F., Davies, P. R., Roberts, M. W., and Thomas, K. K. (1990) Surface Sci. Letters 238, L467-472.
23. AU, C. T., Carley, A. F., Pashuski, A., Read, S., Roberts, M. W., and Zeini-Isfahani, A. (1993) Adsorption on ordered surfaces of ionic solids and thin films, Vol. 33, P. 2411. Springer Verlag.
24. Zeini-Isfahani, A., Robert, M. W., Carley, A. F., Read, S. (1994) Iran. J. Chem. and Chem, Eng. Vol. 13, No. 1.