

内94-32

早稲田大学大学院理工学研究科

博士論文概要

論文題目

高感度振動分光法による銀表面での
アクリル酸及びアクリロレンの吸着構造の研究

申請者

藤井秀治

Shuji Fujii

化学専攻 構造化学研究

1994年11月

超高真空下で金属表面に吸着した分子の構造、結合状態を調べることは、触媒作用や有機薄膜物性等の解明とそれらの制御について、重要な情報を与える。金属表面の分析には様々な手法があるが、表面を構成する分子の組成、構造及び表面との結合状態を知る方法として、振動分光法は極めて有効である。表面振動分光法の中で、赤外反射吸収分光(IRAS)法と表面増感ラマン分光(SERS)法の利点は、単分子膜以下の被覆率の吸着分子の振動スペクトルを高い分解能で測定することができ、分子構造や基板と分子との相互作用様式について詳細な知見を与えること、表面選択性から分子の配向を論ずることが可能であることなどがあげられる。近年、これらの方法を用いて、超高真空下での様々な金属表面での有機分子の吸着構造が研究されているが、その対象は、一酸化炭素、エチレンやヘンゼンのような、比較的対称性のよい構造の簡単な分子に限られ、分子内に複数の吸着部位を持つ分子についてはあまり研究されていない。二重結合を2つ持つアクリル酸($\text{CH}_2=\text{CHCOOH}$)やアクロレイン($\text{CH}_2=\text{CHCHO}$)は、高分子の原材料となる反応性の高い物質で、二重結合を介した金属との相互作用様式を明らかにすることは、構造化学的に興味深い問題であるばかりでなく、それらの重合反応機構の解明に基本的に重要な知見を与えるものと思われる。本研究は、アクリル酸とアクロレインについて、高真空もしくは超高真空下での蒸着銀表面上吸着種のIRAS及びSERSスペクトルを測定し、それらの吸着構造について明らかにするとともに、不飽和結合を2つ持つ分子の一般的な吸着構造の特徴や、それにともなうスペクトル変化の一般的傾向について解明することを目的としている。

本論文は全7章より構成されている。

第1章では本研究の意義と目的、用いた測定方法の原理と装置について記述している。

第2章では、高真空下での低温銀蒸着膜上のアクリル酸のSERSスペクトルの測定結果から、アクリル酸の吸着構造および15-180Kの範囲での温度変化にともなう構造変化について議論している。アクリル酸のSERSスペクトルは60Kでは観測されず、120Kではじめて観測されるようになる。これは、温度上昇で吸着種がSERS活性点に移動することによることが明らかにされた。120Kでの吸着種はC=O伸縮振動数から、C=O結合で銀と相互作用し单量体として存在することが示された。この吸着種は、180Kに昇温すると、水素結合による二量体を形成し、表面に平行な配向をとる。さらに基板温度を12Kに下げるとき表面に平行な配向をとったまま、再び单量体に戻り、C=C結合とC=O結合の両方で銀と相互作用していることも明らかとなった。12Kでの吸着構造は、熱力学的に最も安定で、1,3-ブタジエンの蒸着銀上での最安定構造ともよく対応している。

第3章では、高真空下での低温銀蒸着膜上に吸着したアクロレインのSERSスペクトルを解析し、15-240Kの温度範囲での吸着構造の変化について議論している。120Kでア

クロレインは物理吸着しており、150Kに昇温するとこの吸着種の大部分が脱離すること、さらに180Kに昇温すると、表面第一層の吸着種が銀表面とC=O結合を介して相互作用した構造(タイプA)をとることが明らかにされた。240Kへの昇温で、タイプAは、C=O結合とC=C結合の両方で銀表面と相互作用する構造(タイプB)に変化し、表面に平行な配向をとるようになる。さらに基板温度を15Kにしても、タイプBは安定に存在することもわかった。このように二重結合を2つ持つ分子の銀表面への吸着においては、両方の二重結合で表面と相互作用する構造が最も安定であることが、アクロレイン、アクリル酸および1,3-ブタジエンの測定結果から示された。また、吸着種のSERSスペクトルには、タイプA、Bの他に、アクリレートイオンによるバンドも観測され、銀表面上でアクリレインの酸化反応が進行することがわかった。さらにアクリレートイオンに帰属されるバンドは、15-240Kの範囲の温度変化に対して可逆的な強度変化を示す。アクリレインと同様の実験条件でアセトアルデヒドのSERSスペクトルの測定を行ったところ、180Kで酸化反応が進み酢酸イオンに変化した。 10^{-8}Torr の高真空下で銀表面が一部酸化されることにより、アルデヒド基の酸化反応が起こると考えられる。180Kでの酢酸イオンは、カルボキシル基の対称軸が表面に対して垂直な配向をとるが、240Kへの昇温により、対称軸を傾けて吸着することもSERSスペクトルの解析から明らかになった。この配向変化は温度に対し可逆的である。これらの結果をもとに、アクリレートイオンのSERSスペクトルの可逆的変化を解析し、アクリレートイオンのカルボキシル基も酢酸イオンと同様な可逆的配向変化を行うことが示された。

第4章では、超高真空下での室温及び低温銀蒸着膜上のアクリル酸及びその重水素化物のIRASスペクトルや昇温脱離スペクトルの結果から、吸着構造の導入量依存性、および80-240Kの温度変化にともなう吸着構造の変化について議論している。室温銀蒸着膜と低温銀蒸着膜の違いは、前者が原子レベルで比較的平滑な表面であるのに対し、後者は150から200Å程度の粗さを持ち、この粗さを介した電場の増大がSERS現象の物理的原因とされている。これらの形状の異なる銀表面での吸着構造の相違を明らかにすることは、SERS現象への化学的原因の寄与を明らかにする上でも興味深い。80Kの室温銀蒸着膜上のアクリル酸は、導入量の増大とともに、3種類の吸着構造(導入量の少ない方から、それぞれタイプA、B、Cとする)を順次とることがC=O伸縮振動バンドと $1000\text{-}900\text{cm}^{-1}$ 領域のCH面外変角振動バンドを解析することにより明らかになる。即ち、多結晶状態でのアクリル酸の赤外スペクトルとの波数、相対強度の違いを考慮した結果、タイプAはC=O基で銀表面と相互作用している吸着種、タイプBは銀表面近傍に存在し、水素結合による二量体を形成し表面に平行な配向をとっている吸着種であることがわかった。タイプCは結晶状態のアクリル酸に類似の構造をとっているが、OH面外変角振動のバンドが結晶状態に比して、 21cm^{-1} も高波数に観測されることから、二量体間のスタッキングによる相互作用が結晶状態より強いと結論された。一方、低温銀蒸着膜上で同様に導入量依存性を測定した結果、タイプA、B、Cによるスペクトルが導入量の増加に伴って、順次観測されるが、室温銀蒸着膜上での

IRASスペクトルと比較して、面内振動の強度が大きいことが観測された。この結果は、低温銀蒸着膜の表面の凹凸の大きさは入射赤外光の波長に比して小さく、アクリル酸の大きさに比してはるかに大きいので、実質的に鏡面反射の条件は満たされるが、吸着分子は赤外光に対して無秩序な配向をとっていると考えることで説明された。IRASスペクトルの温度変化と昇温脱離スペクトルより、室温銀蒸着膜上では、タイプCが150K付近で脱離しタイプAまたはBが銀表面上に残ること、一方、低温銀蒸着膜上では240Kまで昇温するとタイプAがアクリレートイオンに変化し解離吸着することが明らかになった。

第5章では、超高真空中での室温銀蒸着膜上のアクリレイン及びその重水素化物のIRASスペクトルの結果から、吸着構造の導入量依存性について議論している。90Kでの室温蒸着銀上のアクリレインは、導入量の増大とともに、4種類の吸着構造(導入量の少ない方から、それぞれタイプA、B、C及びDとする)を順次とる。これらの吸着種のC=O伸縮振動バンドと1050-950cm⁻¹のCH面外変角振動バンドを詳しく解析することによって、タイプAとBは表面第一層でビニル基を銀表面に平行に配向し、かつタイプAはC=O部で銀と相互作用していること、タイプCとタイプDは多結晶状態のアクリレインと類似の構造を持ち、かつ分子面を銀表面に対して平行に配向していること、110KへのアニーリングによりタイプCが消失することから、タイプCはタイプDよりやや不安定であること、などが明らかにされた。CH面外振動領域において、タイプA、BにはCH₂面外変角振動(ω_{CH_2})バンドのみがそれぞれ978と985cm⁻¹に観測されたのに対して、タイプC、Dには995cm⁻¹の ω_{CH_2} バンドに加えて、ビニル基とホルミル基のCH面外振動バンドも明瞭に観測された。このように、銀表面と直接相互作用する吸着種において ω_{CH_2} バンドのみが選択的に観測される現象は、アクリル酸のIRASスペクトルにも見いだされている。

第6章では、非経験的分子軌道法によるアクリル酸及びアクリレインの構造最適化及び波数計算の結果から、SERS及びIRASスペクトルのバンドの帰属を明らかにするとともに、それぞれの銀イオン錯体モデルに対する同様な計算結果から、吸着によるIRASスペクトル変化を解析し、モデルの妥当性を論じている。銀イオンがC=O基に配位したモデルに対する計算結果は、第4,5章で明らかにされたタイプA吸着種生成によるIRASスペクトル変化をよく説明し、この吸着種がC=O結合を介して銀表面のフランスに荷電したサイトと相互作用していることが確認された。金属表面への吸着分子のIRASスペクトルを、非経験的分子軌道法を用いて理論的解析した例は少ないが、上記のような簡単なモデルに対する計算結果もかなり実験結果を再現できることが明らかになった。

第7章は以上の研究をまとめた総括している。