

金属表面への吸着による有機分子の構造変化について

— 振動分光学および計算化学による研究 —

日大生産工 ○大坂直樹 日大生産工(研) 石塚芽具美

1 緒言

物質表面上の吸着分子の状態を知ることは基礎的にも、工業的な分野においても重要なことである。特に最近では走査型トンネル電子顕微鏡や原子間力顕微鏡などの発展にともない、表面に原子や分子を配列させることも可能になりつつある。人工的な配列が組めるのであれば様々な機能をもった薄膜作成に応用が期待される。薄膜作成の方法は多くの実験結果や報告がなされているが、その薄膜中の分子の状態を決定するのは表面との相互作用と膜内の分子間相互作用であり、その知見が十分であるとは言いきれない。

表面における有機分子の吸着構造に対する知見を得るのに有効な実験方法として、赤外反射吸収法や表面増感ラマン分光法などがある。赤外反射吸収法は表面法線方向にのみ振動の遷移モーメントを持つ振動が選択的に観測され、単分子層以下の表面分子密度の試料でも測定が可能である。一方表面増感ラマン分光法は低温銀蒸着膜のようなラフネスの大きな銀表面などで観測され、通常のラマン強度の 10^6 倍ものバンド強度が得られ、微量な吸着分子の測定が可能である。

低温銀蒸着膜表面上の1,3-ブタジエン（以下ブタジエン）の表面増感ラマンスペクトルはすでに報告されているが¹⁾、ラフネスの大きな表面とブタジエンの相互作用の詳細は明らかとなっていない。簡単に述べるとブタジエンは2つのビニル基を持つ平面構造の分子であり、このビニル基がどのように表面原子と相互作用しているのか、また分子平面の片側だけが表面に相互作用するのかは確かめられていない。このことを明らかとするために、以下の実験を行い吸着モデルを決定した。(1) 平滑なAg(111)単結晶表面上に吸着したブタジエンの赤外反射スペクトル測定(2)硝酸銀

水溶液中のブタジエン銀錯体のラマン及び赤外スペクトル測定(3)その錯体モデルに対して、非経験的分子軌道法による構造最適化及び基準振動数計算。

2 実験方法および計算方法

【実験】金属表面の作成から赤外反射吸収法の測定まで、 1×10^{-10} Torrの超高真空下で行った。試料の導入量はラングミュア(L)単位を用い、 $1.0L = 1.0 \times 10^6$ Torr · secである。

金属表面の作成は、超高真空下において、鏡面加工した銅基板に金や銀などの金属薄膜を蒸着法により作成するか、単結晶表面を用い表面とした。蒸着法では、室温蒸着、低温蒸着及び高温蒸着を行うことで、金属基板の表面形状を変えることが可能である。

基板温度を液体窒素により冷却し、約80Kの温度で試料の導入及び赤外反射吸収スペクトル測定を行った。赤外光は表面法線方向から80度の角度で入射した。検知器には液体窒素冷却型のMCT検出器を用い、分解能 4cm^{-1} であった。積算回数は通常1000回である。硝酸銀水溶液中のブタジエンの赤外吸収スペクトルは、硝酸銀の濃度を変化させた溶液にブタジエンをバブリングした水溶液を試料として測定した。

【計算】表面の実験的なデータをもとに表面での有機分子の吸着モデルをたて、妥当性を検討するために非経験的分子軌道法を用い、構造最適化計算及び基準振動数計算を行った。過去の計算ではハートリーフォック法による計算を早稲田大学の大型計算機で行い、最近の計算は研究室のHIT社製の計算機を用いている。有機分子の基底関数には4-31Gや6-31+G*を用い金属には荷電子のみに基底関数をおき内殻をまとめた関数で記述するECPを用いた。

Structural Changes of Adsorbed Organic Molecules on Several Metal Surfaces
— Study of Vibrational Spectroscopy and Computational chemistry —

Naoki OSAKA and Megumi ISHITSUKA

3. 結果

3.1 Ag(111)表面上のブタジエンの赤外スペクトル

1,3-ブタジエンを基板温度80KのAg(111)面に吸着させ測定した赤外反射吸収スペクトルを図1. に示す。Ag(111)面上においてブタジエンが導入量の増大にともない段階的なスペクトル変化を特にC=C伸縮振動（以下C=C）領域(1589 cm^{-1}), CH_2 ねじれ振動領域(1022-1002 cm^{-1}), CH_2 縦揺れ振動（以下 wCH_2 ）領域(922-905 cm^{-1})に示した。初期の導入量(0.03L~0.5L)におけるスペクトルは主にAg(111)表面をブタジエンが一層覆うまでの変化を示している。ここで分子面内方向に遷移モーメントを持つC=Cバンドや CH_2 及びCH面内変角振動バンドが低導入量において観測されないことから、表面一層において分子は完全にその分子平面を基板に平行にして吸着していることが分かる。また、 wCH_2 バンドが低導入量において908と905 cm^{-1} にそれぞれ観測されることから、表面一層が覆われるまでに構造のことなる吸着種が存在することを示している。この2つのバンドが観測された状態で基板温度を変えて測定を行い、2つの吸着状態間のエネルギー差を見積もると170J/molとなった。100K以下の低温Ni(110)面上のCOの場合2つの吸着部位のエネルギー差は1.06kJ/molと見積もられており²⁾、ブタジエンはAg(111)表面との相互作用が極めて低いことが分かる

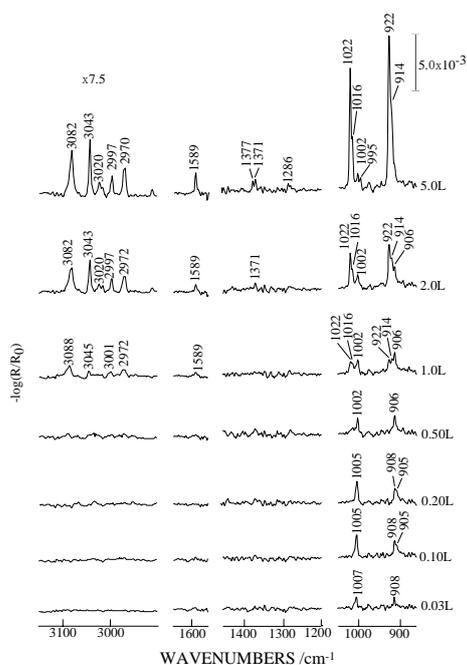


図1. 基板温度40KにおけるAg(111)面上の1,3-ブタジエンのIRスペクトルの導入量依存性。導入量を各スペクトルの右側に示す。3150-2950 cm^{-1} 領域については強度を7.5倍して示す。

3.2 低温銀蒸着膜表面上のブタジエンの吸着モデル

図2のブタジエン銀錯体モデルについて構造最適化計算及び基準振動数計算を行った。報告されている低温銀蒸着膜表面上のブタジエンのラマンバンドはC=Cと wCH_2 によるバンドが120Kで1628、921 cm^{-1} に観測され、180Kでは1602、927 cm^{-1} に観測された。溶液中のブタジエン銀錯体では、ラマン(R)と赤外(IR)バンドは硝酸銀濃度が低濃度(1M)ではC=Cバンドが1631(R)、1558(IR) cm^{-1} に wCH_2 バンドが942(R)、935(IR) cm^{-1} に観測され、高濃度(9M)では1603(R)、1547(IR) cm^{-1} と1607(R)962 (R)、947(IR) cm^{-1} と観測された。基準振動数計算の結果と比較は、孤立系のブタジエンから銀が1つ配位した(B)モデルへの波数変化と、(B)モデルから銀が2つ配位した(C)、(D)モデルへの波数変化を比べることで行った。計算ではC=Cは低波数に、 wCH_2 は高波数にシフトし、そのシフト量の比較から、硝酸銀水溶液中ではブタジエンは硝酸銀濃度が濃くなると銀が1つ配位した構造から、分子平面の両面から1つの銀が1つのC=C結合に配位する構造をとる(D)の構造をとることが明らかとなった。一方表面では120Kで片方のC=C結合が銀表面に吸着し((B)モデル)、180Kになると両方のC=C結合が分子平面の同じ側で銀表面に吸着する((C)も出る)ことがわかった。

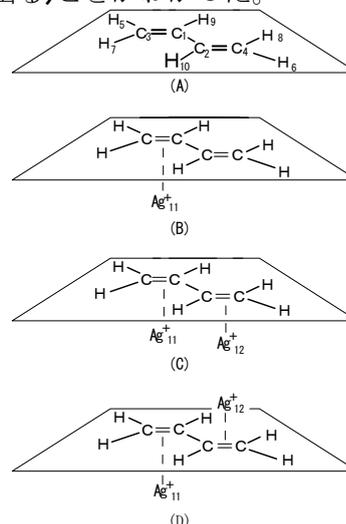


図2. ブタジエン(A)及びブタジエン銀錯体 (B)Type I、(C)Type II a (D) Type II bのモデルの模式図

「参考文献」

- 1) K. Itoh, M. Yaita, S. Fujii, Y. Misono, *J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom.*, 54/55(1990)392
- 2) J. Yoshinobu, N. Takagi and M. Kawai, *Chem. Phys. Lett.* 211 (1993) 48