

空気中の水分が誘起する金表面に弱く吸着した分子種の 赤外分光法による配向ダイナミクス解析

Dynamic Rearrangement of Adsorbed Molecules on a Gold Surface Induced by Ambient Water Vapor Analyzed by Infrared Spectroscopy

下赤卓史¹, 伊藤雄樹², 長谷川健¹

¹京都大学化学研究所, ²東京工業大学大学院理工学研究科

Takafumi Shimoaka,¹ Yuki Itoh² and Takeshi Hasegawa²

¹Institute for Chemical Research, Kyoto University,

²Graduate School of Science and Engineering, Tokyo Institute of Technology

Stearic acid molecules incorporated in an imperfect Langmuir-Blodgett (LB) film on a gold surface is found to exhibit dynamic molecular rearrangement when the humidity around the sample is changed. The dynamic molecular rearrangement is pursued by a combination technique of infrared reflection-absorption (RA) technique and polarization-modulation infrared reflection-absorption spectrometry (PM-IRRAS). The analysis of absorption bands of hydronium ion proved that the irreversible orientation changes are induced by ambient water molecules adsorbed on the lying stearic acid molecules.

1. はじめに

赤外反射吸収 (RA) 法[1]は, 金属表面に吸着した分子を高感度に測定できる方法として有用であると同時に, 膜面に垂直な遷移モーメントを選択的に観測できる表面選択律によって, 官能基単位で分子配向解析ができる点でも優れた分光分析法である. 原理的にあらゆる金属表面が使える点も特筆すべきだが, 実際には化学的に安定な金がよく用いられる.

一般に金属は高い表面エネルギーをもつことから, 理屈の上ではすべての金属は高い親水性を示す. しかし, 実際に金の表面に水を垂らすと水滴は丸くなり, むしろ疎水性が強い印象がある. この点は古くから議論され, 1980 年ころに理論と実験両面から一つの結論に達した[2-4]. すなわち, 完璧にクリーンな表面は親水性を示すが, わずかにコンタミが付いただけで親水性が急激に低下する. 実際, 金基板は電気化学的に酸化還元サイクルを与えたり, 炎で焼いたり, 強い酸化剤によって表面を化学処理するなど, 厳しく清浄化した直後だけ親水性を示す. 一般によく用いられる, 有機溶媒を用いた超音波洗浄程度では, 疎水性表面になる.

金基板を Langmuir-Blodgett (LB) 膜の基板として用い, 水面上に展開した単分子膜を垂直法で引き上げると, この疎水性が災いして, きわめて低い転写率しか得られない場合がある. これまで, 転写率の悪い LB 膜を研究した報告例はほとんどなく, 疎水性表面での吸着分子の挙動は全くわかっていなかった.

本稿では, 著者らがこの複雑な系に対して行った測定と解析の結果を紹介する. 本研究では, 疎水的な金表面に弱く吸着したステアリン酸分子が, 空気中の水分に影響を受けて大きな配向変化を示す様子を, 赤外 RA 法に加えて偏光変調赤外反射吸収分光法 (PM-IRRAS) を組み合わせることで解析

した[5].

2. 疎水性金基板へのL膜転写

ステアリン酸（オクタデカン酸）は $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{16}\text{COOH}$ の化学構造を持つ飽和脂肪酸で、典型的な両親媒性化合物である。クロロホルムなどの揮発性溶媒に溶かして水面上に展開すると、カルボキシル基を水相に向け、炭化水素鎖を空気層側に向けて配向し、単分子の厚さを保ったまま2次的に広がる。これを単分子膜（monolayer film）という。水面への Langmuir 吸着と見立てて Langmuir 膜（L 膜）ともいう。これを圧縮バーを使って膜面積を減らして分子密度を高めると、2次元結晶にすることができ、そこでは炭化水素鎖のコンフォメーションが all-trans zigzag になることが実験的に確かめられる[6].

そこで、結晶化させたステアリン酸の L 膜を固体板上に転写すれば、2次元結晶の LB 膜が得られると期待される。実際、ステアリン酸の金属塩（カドミウム塩が典型的[7]）は簡単に転写できる。ところが、有機溶媒で表面を洗浄した金基板上にステアリン酸（free acid）の L 膜を転写したところ、図 1 に示すような結果が得られた。

疎水性が比較的高いゲルマニウム表面に転写するとき比べて、金基板上では転写による L 膜の面積減少が明らかに少ない。実際、転写後に L 膜の面積減少の基板表面面積に対する比（転写率; Tr）を計算すると、65%しか転写されていない。金基板の裏面はガラスで、ここには転写率 102%であることを考慮すると、金表面にはわずか 14%しかついていないことになる。これはすなわち、もはや LB 膜というよりは分子付着というべきものである。

実際、転写中に水面を見ると、金表面でのメニスカスは基板に垂直になっていて、親水性がほとんどないことがわかる。これが、低い転写率の原因であろう。そこで、この金表面の親水性の低さを考慮に入れて、赤外分光法で解析してみよう。

3. 金表面での異常な配向吸着

転写率が 14%しかないステアリン酸付着金基板を、赤外 RA 法で測定した結果を、図 2 に示す。FT-IR の試料室は乾燥空気で置換してあるので、これは乾燥条件下での測定結果である。

付着量が sub-monolayer レベルであるにもかかわらず、非常に品質の良いスペクトルが得られ、RA 法の高感度な特徴がよく出ている。しかし、このスペクトルは際立って珍しい特徴を備えている。図 3 に、ゲルマニウム基板上に転写率 102%でほぼ理想的に作製した、ステアリン酸 1 層膜の赤外 MAIRS スペクトルを示す。赤外 MAIRS 分光法は、一つの薄膜試料について透過・RA スペクトルに相当する 2つのスペクトルを一度に与えることのできる測定法である。[8-10]. 透過および RA 法が、それぞれ膜面に平行および垂直な遷移モーメントを測定する方法であることから、対応する MAIRS スペクトルはそれぞれ IP (in-plane) および OP (out-of-plane) スペクトルと呼ぶ。

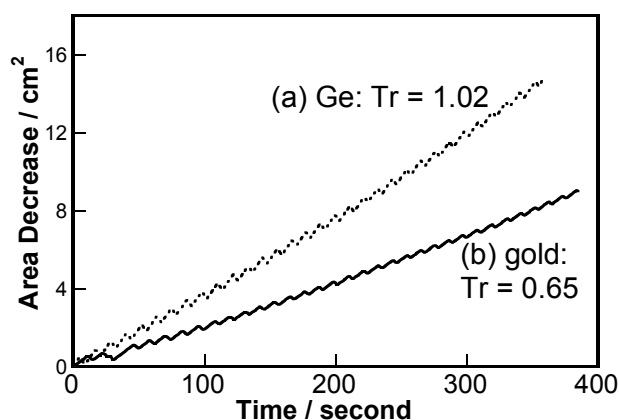


図 1 (a)ゲルマニウム基板、および(b)金基板上に LB 膜を作製する際の L 膜の面積減少. Tr は最終的な転写率を表す.

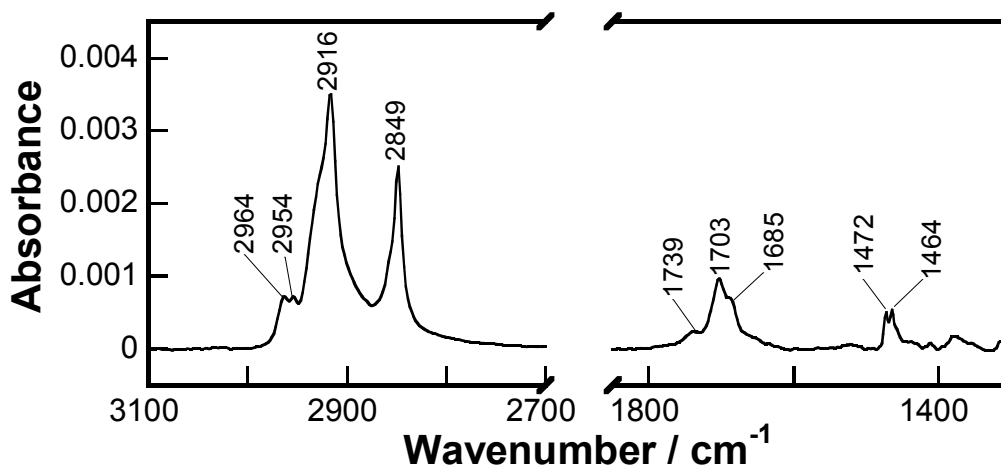


図2 金板に転写率14%で付着したステアリン酸の赤外 RA スペクトル

理想的に作製したステアリン酸 LB 膜は、過去に非常によく調べられており、高い結晶化度、高度に整ったコンフォメーション、分子軸が垂直配向といった特徴が知られている[11]. 実際、図3を見ると、CH₂対称 ($\nu_s(\text{CH}_2)$) および逆対称伸縮振動 ($\nu_a(\text{CH}_2)$) バンド (それぞれ 2849 および 2917 cm^{-1}) が OP スペクトルに弱く、IP スペクトルに強く表れており、膜面に対して垂直配向していることを端的に表している。

RA スペクトルは、薄膜の誘電率の LO 関数 ($\text{Im}(-1/\epsilon_z)$) を反映するという表面選択律[1]は、MAIRS-OP スペクトルに対応する。にもかかわらず、図2の結果は MAIRS-IP スペクトルの特徴を示している。このことから、金基板上では分子軸が大きく倒れていることが示唆される。

ただし、RA 法の表面選択律を考慮すると、炭化水素鎖のジグザグ面が基板に平行になっているとすると、 $\nu_a(\text{CH}_2)$ バンドに比べて $\nu_s(\text{CH}_2)$ バンドが極端に弱くなる必要があるので、図2は分子面がランダムな状態で膜面に大きく倒れた配向であることを物語る。

一方、 $\nu_a(\text{CH}_2)$ および $\nu_s(\text{CH}_2)$ バンドの波数位置は、炭化水素鎖が all-trans zigzag コンフォメーションをもち、高度に結晶化していることを示している。さらに、CH₂ はさみ振動バンドが 1472 および 1464 cm^{-1} に分裂して現れており、分子パッキングが斜方晶系のサブセルをもつことも示しており[11]、総じてきわめて結晶化度が高いと結論できる。

さらに、C=O 伸縮振動バンド ($\sim 1700 \text{ cm}^{-1}$) が RA スペクトルに明瞭に表れていることも注目に値する。分子軸が垂直に配向していれば、C=O 結合は膜面に平行に近くなり、通常、RA スペクトルには現れない。このことも、分子鎖軸が大きく倒れていることを支持している。以上のことから、図4の左端 (dried) に示すように、微結晶が横倒しになった状態になっている絵を描くことができる。これは、分子と金表面の相互作用が非常に弱く、分子間の結晶化力が強いことによると考えられる。

さて、この図が正しいとすると、横倒しになった微結晶は、親水基 (カルボキシル基) を空気中にむき出しにすることになる。この実験では、金基板が疎水性だからこの図は理解できるが、大気にさ

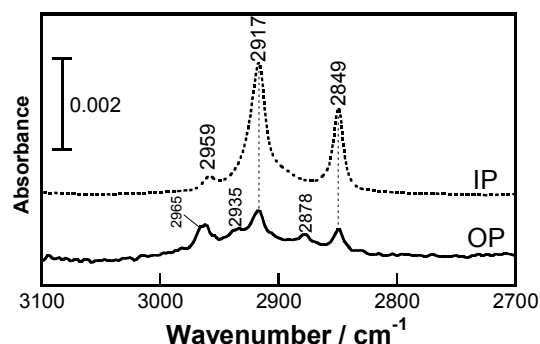


図3 ゲルマニウム上に作製したステアリン酸 1層 LB 膜の赤外 MAIRS スペクトル

らせば、すぐに水蒸気が近付いてきてもおかしくない。つぎに、これを調べた。

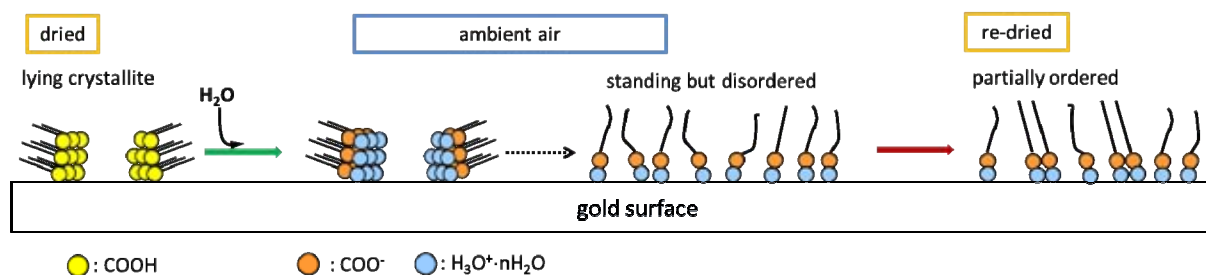


図4 疎水性金表面でのステアリン酸吸着物の分子集合構造の変化

4. 大気中での分子配向変化

大気中で赤外スペクトルを測定するのは、水蒸気回転準位に起因する多数のピークに邪魔されて、一般的には非常に困難である。そこで、ここではPM-IRRAS法[12,13]を利用した。PM-IRRASは、FT-IRの干渉計から出力される変調赤外光を光弾性変調器（PEM）に通して偏光に変調をかける2重変調を利用した測定法である。MCT検出器から出力される変調信号を、電子回路によるバンドパスフィルターに通すと、DC項およびAC項の二つに分けることができるが、もともとは一つの信号なので、この両者には同じタイミングで同じ割合の水蒸気吸収による吸収の寄与がある。そこで、AC項の振動成分を復調器で取り除いた後、比を計算すると、バルクの水蒸気の寄与をキャンセルすることができる。そこで、PM-IRRASスペクトルはratio spectrumと呼ばれるつぎの量で定義する。

$$S(d) \equiv \frac{I_{AC}}{I_{DC}}$$

ただし、 d は厚さ d の試料の付いた界面であることを示す。このパラメーターの中身は、Buffeteauらによって電磁気学的に定式化されており、スペクトル全体にわたる大きなゆがみは、ベッセル関数を含むためであることがわかっている[12]。また、PEMという素子は、素子の厚みを利用しているため、最適波長は一か所しかない。これらを考慮して、比較的狭い波数範囲で測定を行い、ベースラインは一次補正で取り除ける範囲で議論する。

図2の測定が終了した後、分光器（乾燥条件）から取り出した試料を大気中で測定したPM-IRRASスペクトルを図5に示す。図5aは、大気中に出してわずか15分後の結果であるにもかかわらず、図2と大きな違いを示している。すなわち、 $\nu_a(\text{CH}_2)$ および $\nu_s(\text{CH}_2)$ バンドの波数位置は、*gauche*コンフォメーションに対応する2854および2925 cm^{-1} に表れている。さらに、80分後の結果（図5b）を見ると、*all-trans*の成分がほぼ消失し、*gauche*コンフォマーのみになっている。すなわち、大気中に出ただけで、ステアリン酸吸着物が結晶性を大きく失ったことを示している。

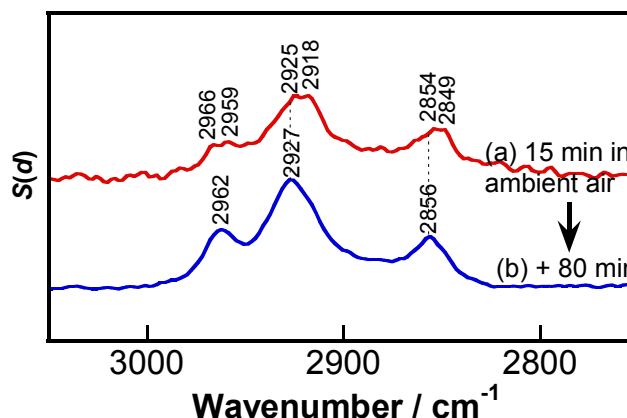


図5 図2のスペクトルを与えた試料を大気中に出してPM-IRRAS法で続けて測定した結果。

さらに、 CH_3 非対称伸縮振動バンド (2960 cm^{-1} 付近) に対する $\nu_a(\text{CH}_2)$ バンドの相対強度に着目すると、図 2 では 5.1 であるのに対し、図 5a では 2.3 に減少している。RA も PM-IRRAS も同じ表面選択律をもつので、こうした相対強度は互いに比較することができる。つまり、図 2 で横たわっていた分子が、図 5 では立ち上がってきていることを意味する。このイメージを、図 4 の中ほどに示してある。図 2 と図 5 は測定中の湿度環境以外は共通しているので、このような大規模な配向変化が起こったのは、大気中の水分および二酸化炭素に原因が求められそうである。

5. 再び乾燥過程を追跡

水蒸気が配向変化の鍵である気配が強まったので、再び試料を FT-IR の試料室に戻して、乾燥過程を追跡した。変化が比較的ゆっくりとしていたため、8 日間にわたって測定をした結果を図 6 に示す。比較がしやすいように、図 2 のスペクトルを図 6 の一番上に“dried”として再掲する。

“1st day”とあるのは、図 5 の大気中での測定を終えたあと、すぐに RA スペクトルを測定した結果である。したがって、このスペクトルは必然的に図 5b に似ている。

図 6 の高波数側のスペクトル変化を見ると、*gauche* コンフォーマーを示すバンドが徐々に減衰し、8 日後には *all-trans* のバンドとほぼ同程度にまで変化している。このことから、1) 1 分子の中に *trans* と *gauche* コンフォーマーが混ざっている、および 2) *trans* と *gauche* のドメインが混在している、といふ二つの可能性が考えられる。*All-trans* コンフォメーションのとき、16 個のメチレン基それぞれの CH_2 縦揺れ振動が *in-phase* で結合して、等間隔のピーク群 (バンドプログレッション) が $1200 \sim 1700 \text{ cm}^{-1}$ 付近に現れることが知られている。しかし、図 6 にはまったく見えていないことから、*trans* のドメインが存在するとは考えにくく、モデル 1) が妥当と考えられる。

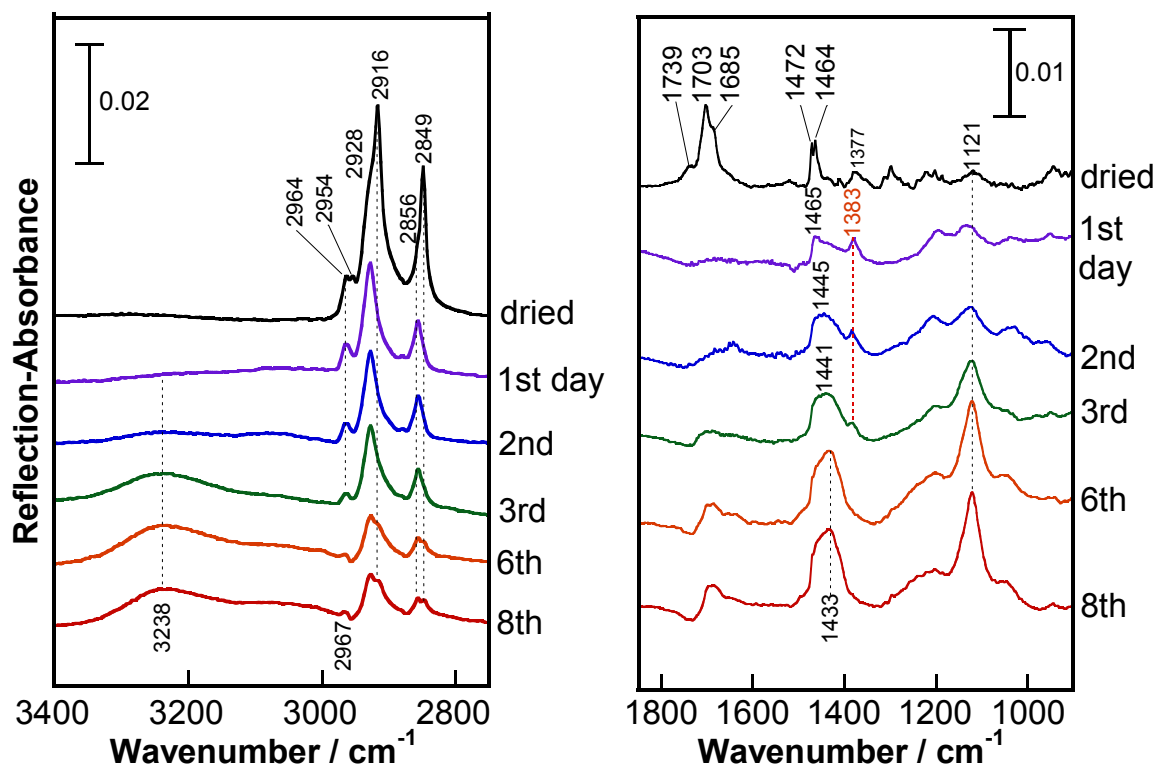


図 6 疎水性金表面でのステアリン酸吸着物の分子集合構造の変化

この低波数領域には、きわめて顕著な変化が C=O 伸縮振動 ($\nu(\text{C}=\text{O})$) バンドに見られる。dried 状態で強く出ていたこのバンドは、1st day スペクトルではすでに消失している。これほど見事に消失する原因を配向変化に求めるのは無理で、それよりはカルボキシル基に大気中から水分子が結合して $-\text{COO}^-$ イオンに変わり、C=O 伸縮振動バンドが消失したと考える方が自然である。

この推察の考察は、Bokij による解析結果[13]が役立つ。因子群解析による詳細な解析によると、水が酸に結合してできるヒドロニウムイオン (H_3O^+) は、水和水の数に依存したブロードな H_3O^+ 対称変角振動 ($\delta_s(\text{OH}_3)$) バンドをおよそ 1430 cm^{-1} に与える。図 6 を見ると、 $\nu(\text{C}=\text{O})$ バンドの消失とともに 1440 cm^{-1} 付近に新たなバンドが出現している。さらに、ヒドロニウムイオンの非対称変角振動 ($\delta_a(\text{OH}_3)$) が理論的に 1720 cm^{-1} 付近に出ると予想されているが、図 6 には時間とともに 1720 cm^{-1} あたりにバンドが出現していることから、ヒドロニウムイオンが基板に対して C_{3v} 軸をほぼ垂直配向した状態にあるとよい。これは、 $\nu_a(\text{OH}_3)$ モードが点群 C_{3v} の規約表現 E に属することから、その振動遷移モーメントが C_{3v} 軸に沿うからである。

$\delta_a(\text{OH}_3)$ と $\delta_s(\text{OH}_3)$ バンドが相対強度をほとんど一定に保ったまま強度を強めているのは、ヒドロニウムイオンが結合して一種の塩になったステアリン酸が微結晶を離れて基板表面に徐々に立ち上がってくることでよく符合する。

この議論が正しければ、変角振動だけでなく、伸縮振動についても同様のことが成り立つはずである。高波数領域を見ると、実際、変角振動バンドの増強に伴って 3238 cm^{-1} に $\nu_s(\text{OH}_3)$ バンドが出現している。この結果、図 4 のイラストは、より確かなモデルとなった。

このほかには、 1383 cm^{-1} のバンドが注目される。波数位置から、メチル基の対称変角振動版の可能性もあるが、KBr 錠剤スペクトルなどから、このバンドの吸光係数は $\nu_s(\text{CH}_3)$ バンドとほとんど同程度である。図 6 の高波数領域に $\nu_s(\text{CH}_3)$ バンドがほとんど見えていないことから、対称変角振動に帰属するのはおかしい。

Bellamy による[15]と、炭酸イオン (HCO_3^-) にある COO^- 対称伸縮振動 ($\nu_s(\text{COO}^-)$) が 1385 cm^{-1} にピークを与える。これを実験的に確かめるため、再び PM-IRRAS 法を用いた。すなわち、完全に乾燥させた金基板のスペクトルを $S(0)$ とし、水が乾ききっていない状態の金基板のスペクトルを $S(d)$ とすると

$$\frac{\Delta S}{S(0)} = \frac{S(d) - S(0)}{S(0)}$$

によってベッセル関数も取り除いた PM-IRRAS スペクトルとすることができる。

測定結果を図 7 に示す。炭化水素鎖に由来するピークは一切なく、 1385 cm^{-1} のピークだけを再現させることができた。金基板表面に吸着しうるのは水と二酸化炭素だけなので、炭酸イオン由来のピークと考えるのが妥当で、Bellamy の帰属を受け入れることができる。

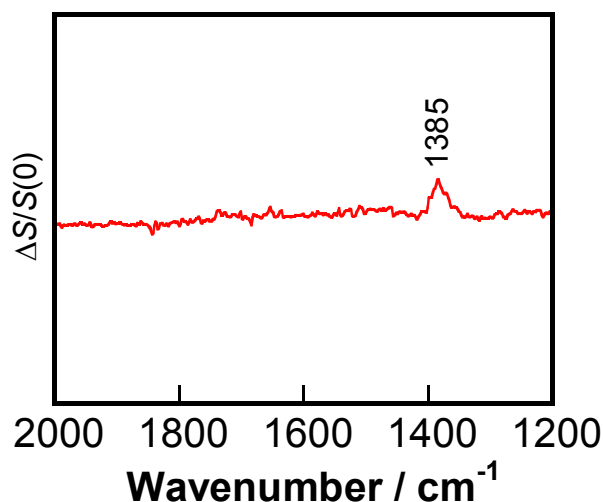


図 7 金基板に水を付着させて大気下で測定した PM-IRRAS スペクトル。

6. まとめ

親水性が大きく低下した金基板にステアリン酸を LB 法で付着させると、乾燥過程で微結晶形成と

自己配向を起こし、乾燥条件下では横倒しになって転がっていることがわかった。

この試料を大気下に出すと、むき出しになっているカルボキシル基に大気中の水が結合して一種の塩になり、これが基板との相互作用の元となって大きな配向変化が生じることがわかった。このとき、水だけでなく、二酸化炭素が溶け込んで生じる炭酸イオンも基板表面に結合し、親水化に一役買っている可能性も示唆された。

参考文献

- [1] V. P. Tolstoy, I. V. Chernyshova and V. A. Skryshevsky, "Handbook of Infrared Spectroscopy of Ultrathin Films" (John Wiley, Chichester, 2003).
- [2] J. R. Gardner, R. J. Woods, *Electroanal. Chem.* **81**, 285 (1977).
- [3] T. J. Smith, *Colloid Int. Sci.* **75**, 51 (1980).
- [4] M. E. Schrader, *J. Colloid Int. Sci.* **100**, 372 (1984).
- [5] T. Shimoaka, Y. Itoh, T. Hasegawa, *J. Phys. Chem. C* **116**, 17142 (2012).
- [6] M. Muro, Y. Itoh, T. Hasegawa, *J. Phys. Chem. B* **114**, 11496 (2010).
- [7] T. Hasegawa, T. Kamata, J. Umemura, T. Takenaka, *Chem. Lett.* **9**, 1543 (1990).
- [8] T. Hasegawa, *J. Phys. Chem.* **106**, 4112 (2002).
- [9] T. Hasegawa, *Anal. Bioanal. Chem.* **388**, 7 (2007).
- [10] T. Hasegawa, *Appl. Spectrosc. Rev.* **43**, 181 (2008).
- [11] T. Hasegawa, S. Takeda, A. Kawaguchi, J. Umemura, *Langmuir* **11**, 1236 (1995).
- [12] T. Buffeteau, B. Desbat, J. M. Turlet, *Appl. Spectrosc.* **45**, 380 (1991).
- [13] D. Blaudez, J. M. Turlet, J. Dufourcq, D. Bard, T. Buffeteau, B. Desbat, *J. Chem. Soc., Faraday Trans.* **92**, 525 (1996).
- [14] G. B. Bokij, D. K. Arkhipenko, *Phys. Chem. Minerals.* **1**, 233 (1977).
- [15] Bellamy, L. J., "The Infrared Spectra of Complex Molecules vol. 1 3rd ed." (Chapman and Hall, Norfolk, 1975).

著者略歴



長谷川 健 (Takeshi HASEGAWA)

京都大学化学研究所 教授

1993年 神戸薬科大学 助手

2001年 神戸薬科大学 講師

2003年 日本大学生産工学部応用分子化学科 助教授

2004年 JST さきがけ「構造機能と計測分析」(兼任)

2006年 東京工業大学大学院理工学研究科 准教授

2011年 現職