

金属表面上に吸着した有機分子のラマン散乱 —吸着ピリジンのラマン線シフトの解析—

東北大学電気通信研究所
水谷五郎, 坂本謙二, 潮田資勝

§ 1 はじめに

われわれは、吸着ピリジンの振動モード解析をし、有益な知見を得たのでここに報告する。

有機分子ピリジンが、金属表面に吸着するとSERSを起こすことは広く知られており、Uebaらによるまとめがある¹⁾。それによると、自由分子のときの 992cm^{-1} 付近の全対称環伸縮モードは、Ag表面上に化学吸着したときには 1008cm^{-1} 付近に移動し、物理吸着した時にはそのエネルギー位置を変えない。図1は、Udagawaらによる、超高真空中(UHV)で準備したAg(100)表面上に吸着させたピリジンのラマン散乱スペクトルである²⁾。ピリジン分子が単層吸着するまでは、 1004cm^{-1} に強いラマン線が観測され、それ以上の吸着量では、液体や気体と同じ 992cm^{-1} のモードが増えてきている。これと似た現象は、ピリジンのカルボン酸溶液³⁾や水溶液⁴⁾⁵⁾に於いても見いだされる(図2)。またここでもう一つ注目したいのは金属表面吸着の場合にも、カルボン酸溶液の場合にも 1032cm^{-1} のモードは、分裂もせずシフトもしていないことである。この様に、ピリジンが、N原子を介して金属や溶媒分子に吸着または配位した時には、一般に 992cm^{-1} のモードは 1005cm^{-1} 付近にblue shiftするが、 1032cm^{-1} のモードは動かないことがわかる。この理由について詳しく調べた例はいままでなく、吸着子の場合にUebaら¹⁾が、金属からピリジン分子への電子のback donationによる力定数の変化により、環伸縮モードの振動数が変化したと言っているのみである。もし、ピリジンの分子振動の振動数を、

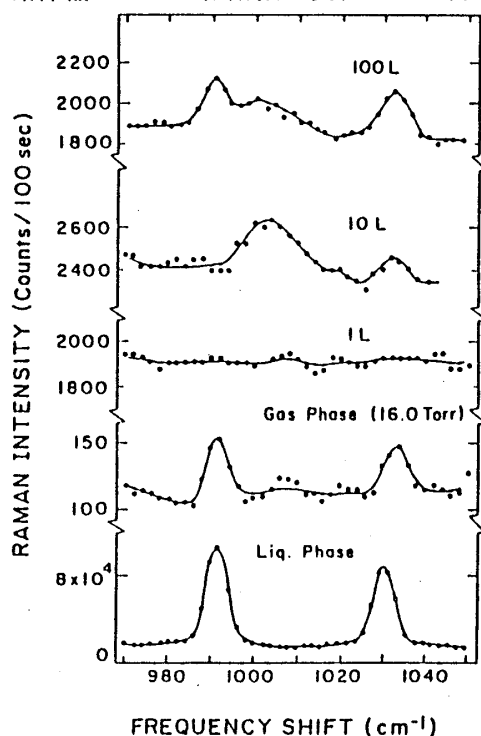


図1 Ag(100)表面上に吸着したピリジンのラマン散乱スペクトル。5 L程度が1 monolayerにあたる。

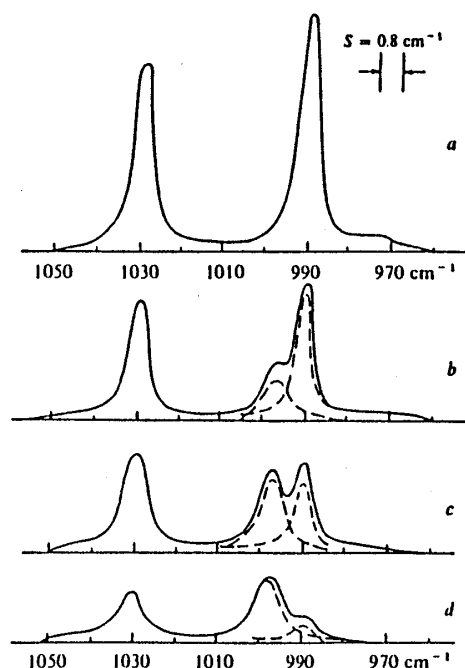


図2 液体ピリジンおよびピリジン:酢酸 = 4:1 (b), 1:1 (c), 1:4 (d) の混合液のラマンスペクトル。酢酸の濃度が増えて行くと 998cm^{-1} のラマン線が強くなってゆく

分子を構成している各原子の重さと、その原子をつないでいるボンドのバネ定数によって記述したならば、この様なエネルギーの変化は、分子内の特定の部位の力定数の変化、すなわち 992cm^{-1} のモードには影響して 1032cm^{-1} のモードには影響をおよぼさない力定数の変化に帰着できるはずである。われわれはこの観点から吸着ピリジンの分子振動を考えるために、ピリジン分子の分子振動数を計算するプログラムを作製し、振動数の計算を行った。

自由なピリジンの振動状態の計算は古くはWilsonの方法⁶⁾にしたがったLong⁷⁾によるものが、また最近では力定数の非調和項まで考えにいったPongor⁸⁾による計算もある。それらによると 992cm^{-1} のモードは ν_1 モード(図3 a), 1032cm^{-1} のモードは ν_{12} モード(図3 b)である。我々は、データへのフィットは悪いが計算が基本的でトレースが容易なLongらの計算法を使い、この2つのモードのエネルギー位置が各力定数の変化によってどうかわるかを計算した。実際Longらの方法を用い、いま問題になっているエネルギー付近のラマン線の実験値 992cm^{-1} , 1032cm^{-1} , 1068cm^{-1} の A_1 モードに計算値を一致させようとする、これ以外のラインのエネルギー位置に誤差を生ずる。しかし、各モードの振動パターンは正しく計算されており、特定の力定数の変化にともなう各モードのエネルギーの変化を議論するには十分信頼性があると考えられる。なお今回問題としているエネルギー領域ではin-planeモードしか重要でない、out-of-planeのモードの計算は行わなかった。

§ 2 力定数を変化させた場合の各モードのエネルギー変化

ピリジンが吸着した時に 992cm^{-1} の ν_1 モードは 1004cm^{-1} へ、 1032cm^{-1} の ν_{12} モードはかわらずにいる現象を説明するために、いろいろな力定数を変えて各ラインのエネルギーの変化を計算した。ピリジンの内部座標には図4に示す様に、C-Hの伸縮振動 s , 骨格の伸縮振動 t , C-C-Hの変角振動 β , C-C-CまたはN-C-C, C-N-Cの変角振動の Ω がある。それらの振動をきめる力定数のうち

$$\left. \begin{array}{l} K_{t^o} \\ K_{t^m} \\ K_{t^p} \\ K_{t^a} \end{array} \right\} ; \begin{array}{l} \text{N原子からオルト(o), メタ(m), パラ(p)の位置にあるC-Nあるいは} \\ \text{C-Cの伸縮振動の力定数, } K_{t^a} \text{はそれらの平均値} \end{array}$$

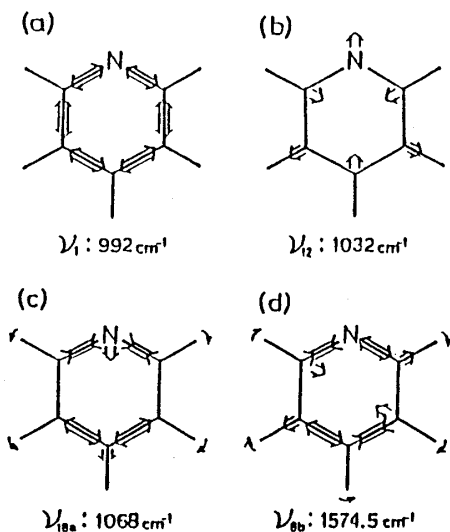


図3 ピリジン分子振動のモードパターン

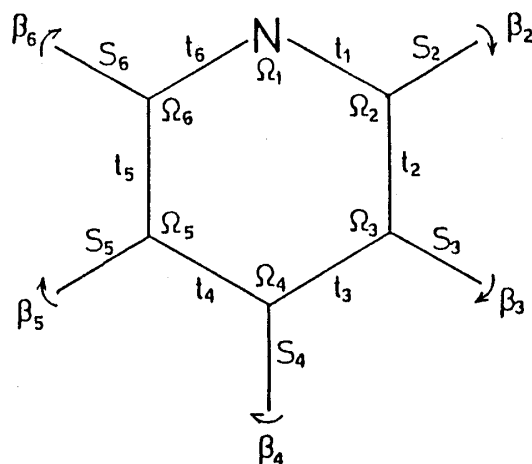


図4 ピリジンのin-plane内部座標

$H\beta^o = H\beta^m$; N原子からオルトおよびメタの位置にあるC-Hの変角振動の力定数
 $H\Omega^N$; C-N-Cの変角振動の力定数

また

m^N ; N原子の実効的な質量

が、吸着の際変化すると予想される。図5がそれぞれの力定数を変化させたときの 992cm^{-1} (ν_1) および 1032cm^{-1} (ν_{12}) のモードのエネルギーの変化のグラフである。この2つのモードのエネルギーが希望どおりの動き、すなわち前者が大きくなり後者が一定であるのは、 K_1^o , K_1^m , K_1^p , K_1^A の変化による場合である。従ってピリジンが銀表面に吸着した場合は、骨格振動の力定数の何れか、あるいは全部が増加したと結論づけることができる。

ピリジンが銀に化学吸着するときの様子はUPSやEELS^{1,9,10)}によって調べられている。0.4L以上、単層以下のピリジンは、N原子を金属側に向けそのLone Pairの電子を金属に供給して吸着し⁹⁾、金属はもらった電子のお返しにベンゼン環の π^* 軌道に電子を供給すると考えられている。¹⁾ 一般に原子同士

$$\text{結合次数} = \{ (\text{結合軌道中の電子の数}) - (\text{反結合軌道中の電子の数}) \} / 2$$

とあらわされる。単結合の結合次数は1であり、二重結合の結合次数は2である。この結合次数が大きくなるほど結合は強くなり原子間の力定数は増加する。いま、Uebaら¹⁾が言っているようにベンゼン環の π^* 軌道に金属から電子が供給されるならばベンゼン環の各原子の間の結合次数は小さくなり、力定数は小さくなることになる。これは我々の結論と矛盾するが、現段階ではその原因はわからない。しかし、ベンゼン環内の力定数の増加のうちどれが一番顕著かがわかれば、電子の移動の分布がわかり、解決の手がかりとなるかも知れない。その検討を次節で行うことにする。

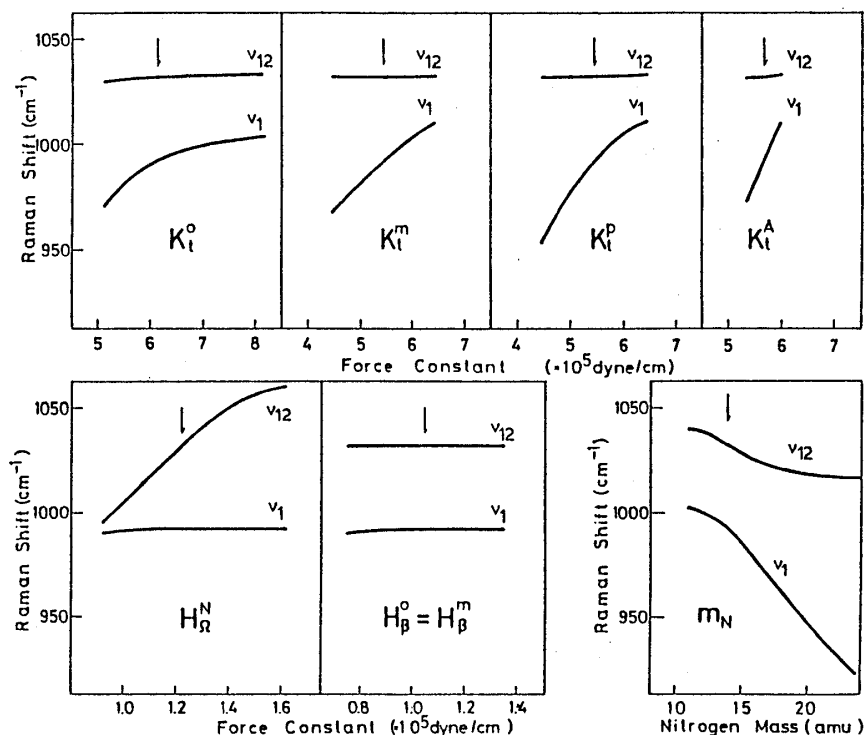


図5 力定数をかえたときの 992cm^{-1} および 1032cm^{-1} のモードのエネルギーの変化、矢印が自由分子の値

§ 3 電極吸着状態および水溶液中におけるピリジンのラマン線シフトの解析

§ 2の最後にのべた趣旨にそって環の伸縮振動の力定数のどれが変化しているかを検討しよう。そのためには、§ 2で検討していた2つのモード以外のモードが吸着の際にどの様にシフトするかを検討するのが一つの方法である。残念ながら、UHVではその様なデータはない。そこで本稿ではVan Duyne⁴⁾による電極系のSERSの実験を検討することにする。またそれに加えて水溶液中のピリジンのラマン線のシフトも解析することにする。これを検討する理由は、§ 1でものべた様にピリジンが金属に吸着する効果と、溶媒分子に配位する効果は非常に類似したデータをだしていることで、確かにどちらの場合もN原子のlone pair電子を相手に供給して結合することを考えると、よく似た現象であることが言える。

表1は、Van Duyne による電極吸着ピリジンのラマン線シフトのデータ⁴⁾と水溶液中のピリジンのラマン線シフト⁵⁾のデータをまとめたものである。両者のラマン線のシフトは非常に似ている。したがって本稿ではこれらの現象では同じ力定数の変化がおこっているとして解析する。さて、同じ表中に、力定数 K_{1^0} 、 K_{1^m} 、 K_{1^p} および K_{1^n} をそれぞれ単独に変えて992 cm^{-1} ラインを12 cm^{-1} ずらした時の各ラインのシフトを計算した結果をまとめた。表中各モードの計算値の中で実験値にもっとも近いものを○でかこってある。表をみれば K_{1^m} について、○の数が一番多い。また実際メタの位置のC-C結合がほとんど振動しない1068 cm^{-1} の ν_{18a} モードと1574.5 cm^{-1} の ν_{26b} モード(図3 c, d)において、ラマン線がほとんどシフトしないのは K_{1^m} が変化しているとするときのみ説明でき、他の力定数の変化では説明ができない。従って電極系・水溶液系のデータからは、 K_{1^m} が変化していると結論できる。

対称性	自由分子の振動数	シフト(実験)		シフト(計算)			
		電極吸着	水配位	K_{1^0}	K_{1^m}	K_{1^p}	K_{1^n}
A_1	3057 cm^{-1}	1 0	1 2.0	≤ 1	≤ 1	≤ 1	≤ 1
	1582	1 2	1 1.0	6 4	3 3	5	① 6
	1483		3.5	8	①	9	⑥
	1217	- 2	0.5	9	7	②	4
	1068		0.5	5 8	①	1 2	9
	1032	3	3.0	1	0	0	1
	992	1 4	1 0.0	1 2	1 2	1 2	1 2
	604	1 9	1 2.0	3	⑦	1	3
B_2	1574.5		1.5	9 5	①	2 2	1 5
	1437		4.5	2	1 8	0	⑥
	1227		4.0	1 0	⑤	1 2	7
	1146		4.5	⑦	1 6	1 1	1 1
	654		- 0.5	1 0	⑩	4	3

表1. A_1 電極吸着時⁴⁾および水分子配位時⁵⁾のピリジンの分子振動数シフトおよび992 cm^{-1} のモードが1004 cm^{-1} になる様 K_{1^0} 、 K_{1^m} 、 K_{1^p} 、 K_{1^n} を変化させた時の各振動数の計算値(単位 cm^{-1})

§ 4 考察

§ 3の結論より，吸着ピリジンにおいてはメタの位置の結合次数が大きくなっていると考えられることができる．これはどの様に解釈されるのであろうか．ここで次の例を考えてみよう．図6はアニリンの基底および励起状態での各ボンドの結合次数である．¹¹⁾基底状態におけるアニリンのベンゼン環は，電子過多でその電子が環全体に一樣に分布している．（結合次数=1.6~1.7）ところが，UV光を吸収して励起状態になるとベンゼン環は電子をアミノ基との間の結合にわたしてキノン核化し，メタの位置の結合次数が大きくなる（結合次数=1.823）．

この時は当然メタの位置のC-Cの力定数は大きくなっているであろう．一方，ピリジンのベンゼン環も電子過多で，これは有名なproton acceptor³⁾である．したがってこの分子が金属に吸着すると，ベンゼン環はN原子のlone pair電子を介して金属に電子を与える．その際にアニリンの励起状態の様な状態の混在が起こり，メタの位置の力定数の増加が起こっているのではないだろうか．この様なことを含めて吸着ピリジンの電子状態には議論の余地がありそうである．

なおまた，電極系の実験では必然的に分子の周囲に水分子が存在するので，シフトの原因が電極の銀への吸着によるものなのか水分子の配位によるものなのかあいまい性が残る．Udagawa²⁾らのUVの実験を吸着ピリジンのすべてのモードについておこなうことが期待される．

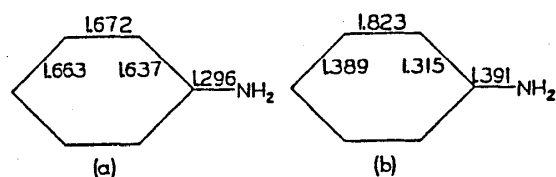


図6 基底状態(a)および励起状態(b)のアニリンの各ボンドの結合次数

参考文献

- 1) H. Ueba et al.: Surface Sci. **119**, 433 (1982)
- 2) H. Udagawa et al.: Phys. Rev. **B23**, 6843 (1981)
- 3) Sushchinskii: "Raman Spectra of Molecules and Crystals" (Israel Program, 1972, New York)
- 4) Van Duyne: J. Phys. (Paris) **38**, C5-239 (1977)
- 5) H. D. Stidham and D. P. DiLella: J. Raman Spectrosc. **8**, 180 (1979)
- 6) E. B. Wilson Jr. et al.: "Molecular Vibrations" (McGraw-Hill, 1955, New York)
- 7) D. A. Long and E. L. Thomas: Trans. Faraday Soc. **59**, 783 (1963)
- 8) G. Pongor et al.: J. Am. Chem. Soc. **106**, 2765 (1984)
- 9) J. E. Demuth et al.: Chem. Phys. Letters **76**, 201 (1980) 201
- 10) J. E. Demuth and P. N. Sanda: Phys. Rev. Lett. **47**, 57 (1981)
- 11) C. A. Coulson: J. Phys. Chem. **56**, 313 (1952)