

氏名・(本籍)	やま 山	もと 本	いつ 逸	ろう 郎
学位の種類	理	学	博	士
学位記番号	理博第	1095	号	
学位授与年月日	昭和63年6月29日			
学位授与の要件	学位規則第5条第1項該当			
研究科専攻	東北大学大学院理学研究科 (博士課程) 物理学第二専攻			
学位論文題目	ラマン散乱による金属表面吸着分子の研究			
論文審査委員	(主査)			
	教	授	糟	谷
	忠	雄		
	教	授	後	藤
	武	生	助	教授
	池	沢	幹	彦

論 文 目 次

- 第1章 序 論
- 第2章 実験方法
- 第3章 実験結果と考察
- 第4章 結 論

論文内容要旨

第1章 序論

固体表面に吸着した分子は、触媒作用や界面化学反応において重要な役割を演じており、吸着分子の性質を微視的に理解し、吸着分子と固体表面との相互作用を明らかにすることは、極めて重要である。

従来、固体表面を研究するための測定手段は、電子を使った各種電子分光法が中心であった。しかしながら、吸着力の弱い系に高エネルギーの電子線を入射すると、その吸着状態を破壊する恐れがある。吸着分子の振動状態を観測する振動分光法として、電子エネルギー損失分光法 (EELS) が知られている。しかしながら、その分解能は最高でも3meVであり、分子の振動状態の微細構造や微小変化を検出することは困難なのが現状である。一方、高分解能振動分光法として高感度反射赤外分光法 (IRAS) がある。しかしながら、IRASでは光源等の制限により1000 cm^{-1} 以下の低波数領域の測定が不可能である。ラマン分光法は、低波数領域を含む広いスペクトル領域にわたって高分解能測定が可能であるという長所を持っている。また、試料を非破壊的に励起するので、結合力の弱い吸着系もその研究対象とすることができる。

本研究では、ラマン分光法を用いて銀表面に吸着した一酸化炭素 (CO) 分子 (以後、CO/Ag系と記す)の吸着状態を研究する。ラマン分光法を用いることにより、低波数領域に現れるCO分子と下地金属原子間の結合に関する振動モードの高分解能測定が初めて可能になり、銀とCO分子間の結合状態についての新しい情報が期待できる。本研究ではCO/Ag系のC-O伸縮モードと下地金属原子に対するCO分子の結合モードのラマン帯の被覆率依存性及び共存吸着分子種に対する依存性を測定し、観測されたラマン帯の変化を引き起こす機構についてCO分子と下地金属原子間の電荷移動を考慮したモデルによる検討を行う。

また、CO/Ag系では、表面増強ラマン散乱 (SERS) が起る。ラマン強度増大の機構については、現在の所、電磁気効果と化学効果の二つが不十分である。本研究ではSERSにおける化学効果の重要性を明らかにするために、銀表面に吸着したCO分子、窒素分子 (N_2) 及び一酸化窒素分子 (NO) のラマン強度の増大率を正確に見積る。

第2章 実験方法

清浄表面を用意し、かつ試料を低温にするために、液体ヘリウムクライオスタット付の超高真空槽を設計・製作した。イオンポンプとチタンサブリーメーションポンプで排気することにより、到達真空度 2×10^{-10} Torrを得た。超高真空槽には、銀を蒸着するためのメタルガン、ガス導入用のニードルバルブ、銀の膜厚をモニターするための水晶振動子膜厚計、残留ガスを分析するための四重極質量分析器等を装備した。

試料は、15 K 又は 80 K に冷却した基板上に銀を 2000 Å以上の厚さで蒸着した後、ガスを露出量を制御しながら銀表面に吸着させることによって得た。

ラマンスペクトルの測定では、Ar⁺レーザーの 5145 Å 又は 4880 Å 線を試料表面に入射させ、後方散乱配置で集光した散乱光をダブルモノクロメーターで分光した。

第 3 章 実験結果と考察

銀表面に CO 分子を吸収させると、露出量のごく少ないときは C-O 伸縮モードが 2142 cm⁻¹ に、銀と CO の結合に関する振動モードが約 160 cm⁻¹ と約 185 cm⁻¹ に二重構造になって現れた。C-O 伸縮モードについて被覆率依存性スペクトルを測定した所、C-O 伸縮振動数が露出量の増加と共に 2142 cm⁻¹ から 2108 cm⁻¹ まで低波数側に移動することを見出した。従来、行われていたラマン分光法を用いた CO/Ag 系の研究では、報告されていた C-O 伸縮振動数の値に食い違いが見られた。本研究における CO の吸着量を微量に制御した被覆率依存性の実験により、それらの食い違いが CO の被覆率の違いに起因することがわかった。

被覆率に依存した C-O 伸縮振動数の移動がなぜ起こるのか明らかにするために、予めごく微量に吸着させた CO 分子の近傍に CO 分子とは異なる分子・原子を共存吸着させる実験を行った。吸着により銀の仕事関数が減少するキセノン又はクリプトンの希ガス原子を共存吸着させると、C-O 伸縮振動数は CO 被覆率を増加させた場合と同様に低波数側に移動した。一方、吸着により銀の仕事関数が増加する酸素分子又は塩素分子を共存吸着させると、C-O 伸縮振動数は逆に自由な CO ガスの振動数 2143 cm⁻¹ を越えて高波数側に移動した。これらの移動量が、分子・原子の吸着によって起こる銀の仕事関数の変化量にほぼ比例することを見出した。

IRAS を用いたいろいろな CO 吸着系の研究によると、C-O 伸縮振動数の移動を引き起こす機構として、吸着分子の振動双極子間の振動カップリングによる双極子相互作用と CO の吸着状態に依存した化学効果が提案されている。異なる分子間では双極子相互作用は働かないので、共存吸着の実験で観測した C-O 伸縮振動数の移動は、全て化学効果によると考えることができる。各種電子分光法を用いた研究により、金属表面に化学吸着した CO 分子は、CO の 5σ 占有軌道から金属への電荷移動 donation と金属から CO の 2π* 非占有軌道への電荷移動 backdonation によって、金属原子と結合していることが知られている。2π* 軌道は C-O 間の結合に関し反結合的な性格を持つので、従来の化学効果を説明するモデルは専ら backdonation の変化によって説明されてきた。我々は酸素又は塩素を共存吸着させたときに、C-O 伸縮振動数が自由な CO ガスの値よりも高くなる結果を得たが、backdonation の寄与のみを考えたモデルではこの結果は説明できない。そこで、我々は 5 σ 軌道が C-O 間の結合に対して弱く反結合性を持つことに注目し、backdonation と donation の両方が共存吸着分子の電気陰性度を反映して変化するモデルを提案した。

IRAS を用いて研究されたいろいろな CO 吸着系の化学効果による振動数変化と仕事関数の変化量の関係を調べた所、それらの間に相関が見られた。従って、銀以外の CO 吸着系においても化学効果による C-O 伸縮振動数の移動は分子の電気陰性度によって支配されていることがわかった。

次に、銀と CO 分子間の結合に関する約 160 cm^{-1} と約 185 cm^{-1} のラマン帯を詳しく観測した所、二つのラマン帯は CO 被覆率の増加に伴って微小に低波数側に移動した。一方、酸素を共存吸着させると、逆に高波数側に移動した。移動量は約 160 cm^{-1} のラマン帯の方が約 185 cm^{-1} のそれよりも約 2.3 倍大きい。また、それらの振動数が C-O 伸縮モードの振動数変化にほぼ比例することを見出した。我々は、二つの低波数モードの移動量の違い等から、約 160 cm^{-1} のラマン帯を Ag-CO 伸縮モードに約 185 cm^{-1} のラマン帯を束縛回転モードに同定した。

低波数モードが CO 被覆率の増加と共に低波数側に移動する結果は銀と CO 間の結合力が弱まることを、一方、酸素を共存吸着させたときの高波数側への移動は、逆に銀と CO 間の結合力が強まることを示唆している。我々は C-O 伸縮振動数の移動を説明するために提案したモデルが、銀と CO 間の結合力の変化も説明できることを明らかにした。

SERS における化学効果の重要性を明らかにするために、銀表面に CO、 N_2 及び NO の厚い分子膜を作製し、表面に直接吸着した分子からのラマン帯と同時に増大効果のないバルク状分子膜からのラマン帯を観測し、ラマン強度の増大率を見積った所、次の値を得た。

CO ; 1.7×10^6 倍

N_2 ; 3.8×10^4 倍

NO ; 5×10^3 倍以下

第 4 章 結 論

本研究で得られた知見を以下にまとめる。

- (1) CO/Ag 系では、C-O 伸縮モードと銀と CO 間の結合モードのラマン帯が個別に観測され、それらのラマン帯の振動数と幅が被覆率に依存して変化することを見出した。
- (2) C-O 伸縮モードに関する従来の研究結果の食い違いが被覆率の違いによることがわかった。
- (3) 銀と CO 間の結合に関するラマン帯の内、約 160 cm^{-1} のラマン帯を Ag-CO 伸縮モードに、約 185 cm^{-1} のラマン帯を束縛回転モードに同定した。
- (4) 共存吸着の実験により、C-O 伸縮モードと銀と CO 間の結合モードの振動数変化が、銀の仕事関数の変化に支配されることを見出した。
- (5) (4)の結果を説明するために、CO 分子と下地金属原子間の電荷移動モデルを提案した。また、このモデルが IRAS による他の CO 吸着系の結果も説明できることを示した。
- (6) CO/Ag 系、 N_2 /Ag 系及び NO/Ag 系で吸着分子のラマン強度の増大率を正確に見積り、増大率が分子の種類に大きく依存することを見出した。

論文審査の結果の要旨

本論文はラマン分光法を用いて銀表面に吸着した一酸化炭素分子の振動エネルギーを観測することによって吸着分子の電子状態を研究したものである。特に被覆度の変化や共存吸着分子を系統的に変えることにより、幾つかの新しい知見を得て以前の混沌とした研究の状況を整理し或るモデルによって吸着分子の電子状態の考察を行っている。

本研究に於ては先ず液体ヘリウムの低温で分子の吸着量をニードルバルブを用いて精密に制御可能な超高真空槽を製作した。次にこれを用いて銀金属上の一酸化炭素分子の約 2140 cm^{-1} の伸縮振動のエネルギーが分子の吸着量と共に減少し低エネルギー側へ移動することを見出した。この結果は従来他の研究者によって報告されていた伸縮振動のエネルギー値の不一致の原因を説明している。更に本研究では一酸化炭素分子と共に他の原子分子を共存吸着させる手法を巧みに適用して共存吸着種が銀の仕事関数を減少させるアルゴン及びクリプトン原子の場合には一酸化炭素の伸縮振動数が低エネルギー側へ、銀の仕事関数を増大させる酸素及び塩素分子の場合には高エネルギー側へシフトすることを見出した。この時低波数領域の約 160 及び 185 cm^{-1} の一酸化炭素と銀の結合に関するラマン帯を高精度で観測してこれらが伸縮振動モードのエネルギー移動量にほぼ正比例して微量のシフトをすることを検出した。これらの知見は本研究によってはじめて得られたものである。

本論文では更に上記の観測結果に基づき電気陰性度と電荷移動に関する考察を行っている。

以上の成果は銀表面上の一酸化炭素の吸着状態の知見を大きく前進させたものであり本論文は博士論文の水準に達しているものと判定される。更に著者は自立して研究活動を行える学力と研究能力を備えているものと判定される。

よって山本逸郎提出の論文を理学博士の学位論文として合格と認める。