

令和 5 年 6 月 18 日現在

機関番号：37604

研究種目：若手研究(B)

研究期間：2017～2022

課題番号：17K14501

研究課題名(和文) 表面増強赤外吸収の偏光依存性と界面計測への展開

研究課題名(英文) Polarization dependence technique of surface-enhanced infrared absorption with ATR configuration and its applications for solid-liquid interface measurements

研究代表者

内田 太郎 (Uchida, Taro)

九州保健福祉大学・薬学部・講師

研究者番号：70581643

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,500,000円

研究成果の概要(和文)：ナノメートルサイズの粗さを持つ金属表面に吸着した分子の赤外強度が金属の無い場合に比べ大きく増大する現象を表面増強赤外吸収(SEIRA)と呼ぶ。ATR配置のSEIRA分光(ATR-SEIRAS)は、その増強効果により、金属表面の吸着分子の配向や固液界面での反応を調べるための強力な手法の一つとなっている。本研究は、ATR-SEIRASの有用性ならびに応用範囲をさらに拡大するため、その偏光特性を明らかにし、実際にその特性を用いた測定法の開発を行った。

研究成果の学術的意義や社会的意義

ATR-SEIRASでは、参照および試料スペクトルが必要となる。通常は試料の吸着のない表面を測定し参照スペクトルとする。清浄表面を参照として測定できない場合、外部から摂動を与え、摂動の有無による差スペクトルを測定するが、さまざまな問題が起こり、スペクトルの解釈を間違えやすい。これらにより、これまで、ATR-SEIRASの使用範囲が限定されていた。しかし、本研究課題ではATR-SEIRASの偏光依存性を明らかにし、その性質を測定に応用し、簡便な測定系でこれまで測定が難しかった実験系が測定できることを示したことから有用な研究と考えられた。

研究成果の概要(英文)：In this study, we investigated the polarization dependence of surface-enhanced infrared absorption spectroscopy coupled with ATR configuration (ATR-SEIRAS). ATR-SEIRAS measurements of metal surfaces with p-polarized light provided adsorbed molecular and bulk molecular information, whereas measuring with s-polarized light did not. We performed indication expansion of ATR-SEIRAS application by applying these findings to cases in which a clean surface cannot be used as a reference spectrum. Setting a spectrum measured with p-polarized light as a sample spectrum and a spectrum measured with s-polarized light as a reference spectrum, we were able to obtain an 'absolute spectrum' of molecules adsorbed on the surface. This result allowed us to gain precise information about adsorbed structure of the molecules on the surface. Furthermore, this measurement technique was able to perform the time-resolved measurement.

研究分野：分光分析化学

キーワード：表面増強赤外 偏光 表面振動分光

### 1. 研究開始当初の背景

ナノメートルサイズの粗さを持つ金属表面に吸着した分子の赤外強度が金属の無い場合に比べ  $10^2 \sim 10^3$  倍程度増大する現象を表面増強赤外吸収(SEIRA)と呼ぶ[1]。ATR 配置の SEIRA 分光(ATR-SEIRAS)は、その増強効果により表面吸着分子を高感度かつ選択的に官能基レベルで観測できるため、固液界面、とりわけ、電極表面上の吸着分子の配向や電極界面での反応を時間分解で調べるための強力な手法の一つとなっている[2]。

ATR-SEIRAS を用いた固気・固液界面測定では、Si もしくは Ge プリズム反射面に真空蒸着もしくは無電解めっきした SEIRA 活性のある金属薄膜表面の参照スペクトルを測定し、次に目的分子を金属薄膜表面に加え、分子の吸着した金属薄膜表面の試料スペクトルを測定して、吸光度を求める(絶対スペクトルを得る)方法がとられる。しかしながら、金属表面上の自己組織化膜(SAM)の測定のように、表面に分子が吸着していない状態の表面を参照スペクトルとして測定できない場合、上記の手法を用いることができない。このような場合、外部から摂動を与え、摂動の有無による差スペクトルを測定するが、以下のような問題が起こりうる。

まず、外部摂動に対し吸着分子の応答がなければ何のピークも観測されない。第2に外部摂動により吸着分子のピーク位置が変わる場合、微分状の吸収波形が測定される。これから本来の波形を再現することはできないため、ピーク位置と吸収強度を正確に求めることができない。第3に差スペクトルでは、スペクトル変化が強調されて観測されるので、間違った結論に至る危険性がある。これらの問題点により、ATR-SEIRAS の使用できる範囲が限定されていた。

### 2. 研究の目的

上記の問題点を簡便な手法で解決し、ATR-SEIRAS の有用性ならびに適用範囲をさらに拡大することが本研究の目的である。金属表面の吸着種のスペクトルを測定する赤外分光法の手法の1つに、赤外反射吸収分光法(IRAS)がある。これに高速な偏光変調を可能とする光弾性変調器(PEM)とロックイン増幅器を組み合わせた、偏光変調赤外反射吸収測定法(PM-IRAS)がある。この原理は、IRAS では金属表面が鏡として働くため、p 偏光は金属表面で定常振動電場を形成し、表面吸着分子の双極子とカップリングし、吸着種の信号を与えるが、s 偏光の電場は金属表面で解消され表面吸着種の信号を与えないというものである。そのため、s 偏光を参照スペクトルとして扱うことができ、吸着分子の絶対スペクトルが得られる。ATR-SEIRAS においても同様の依存性があれば、上述の問題は解決できる。そこで、まずは ATR-SEIRAS においても偏光依存性が得られるかの検討を行なった。さらに、偏光依存性を用いて SAM の絶対 SEIRA スペクトルの測定が可能か、そこから吸着配向等の情報を正確に得ることができるか検討を行なった。

### 3. 研究の方法

上述の目的を達成するために、FT-IR に図1に示したような光学系を構築した。SEIRA 活性のある金属薄膜をプリズムの反射面に調製し、その反射面にプリズム側から偏光子を用いて偏光させた赤外光を入射させ、測定を行った。SEIRA 活性のある金属薄膜の調製は一般に SEIRA 活性の薄膜を作成する手順として知られる、無電解メッキ法[3-5]を用いて作成した。固液界面の測定を行う際には SEIRA 活性のある金属薄膜を作用電極として使い、電気化学系の測定と分光測定の同時測定を行った。

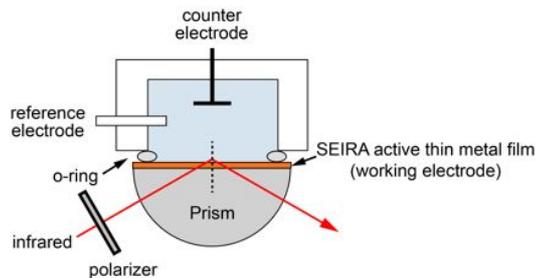


図1. ATR-SEIRAS 偏光測定の光学配置

### 4. 研究成果

#### (1) ATR-SEIRAS スペクトルの偏光依存性

ATR-SEIRAS において信号に偏光依存性が生じるか、SEIRA 活性な Pt 表面を電極として使い、0.1M  $H_2SO_4$  電解液中で Pt 表面に CO を吸着させたものを、p 偏光および s 偏光を用いて測定を行った。図2(A)および(B)にそれぞれ偏光で測定した Pt 表面のみ(破線)、CO が吸着した Pt 表面の(赤実線)のシングルビームスペクトルの結果を示す。p 偏光では、CO の吸収に伴うピークが観測されたが、s 偏光では CO の吸収に伴うピークが観測されなかった。このように、p 偏光は表面吸着種の信号を与え、s 偏光では、表面吸着種の信号を与えないことがわかり、s 偏光のシングルビームスペクトルを参照スペクトルとして用いることができると考えられた。

そこで、CO の吸着した Pt 表面を s 偏光で測定したシングルビームスペクトルを参照スペクトル、p 偏光で測定したシングルビームスペクトルを試料スペクトルとして、吸光度を得たところ(図2(C)) s 偏光と p 偏光のプリズムおよび金属への光の透過量の違いによりベースラインが変形しているものの、通常の SEIRA スペクトルと同等のスペクトルが観測された。このベースラインは直線で簡単に補正することができた。

また、SEIRA 活性のある Pt と空気の界面を参照、SEIRA 活性のある Pt と H<sub>2</sub>O の界面を試料として、それぞれの偏光で測定した。その結果、p 偏光のみでの測定では界面およびバルクの分子種(H<sub>2</sub>O)を観測することができたが、s 偏光のみでは観測することができなかった。

以上から、ATR-SEIRAS において、p 偏光は吸着種およびバルク種の信号を与え、s 偏光は何も信号を与えないため、s 偏光で得たスペクトルを参照スペクトルとして用いることが可能であるということがわかった。さらに、SEIRA による増強効果から、PM-IRAS のように PEM およびロックイン増幅器を組み合わせることなく、偏光子のみで測定が可能となり、測定系が単純に構築することが可能であることが明らかとなった。

## (2) 偏光依存性を用いた界面計測

以上のことを踏まえ、偏光に金属依存性および偏光を用いた SEIRA 測定の実用性の検証をおこなうため、Au 表面上の 11-Ferrocenyl-1-undecanethiol の SAM(Fc-SAM)および、Ag 表面上の p-アミノチオフェノールの SAM(PATP-SAM)の偏光を用いた SEIRA 測定(以下、偏光測定)を行った。いずれの測定においても、SAM を s 偏光で測定したシングルビームスペクトルを参照スペクトル、p 偏光で測定したシングルビームスペクトルを試料スペクトルとし、それらから、吸光度を得た。

Fc-SAM の空気中での偏光測定から、Au 表面でも Pt 表面と同様に吸着種の絶対スペクトルが得られた(図 3 下段)。Fc の粉体のスペクトル(図 3 上段)と比較すると、ピークの強度比が異なる。これは局所表面に対して垂直に双極子モーメントの変化を持つピークが選択的に観測される、SEIRAS の表面選択律によるものである。この選択律から Fc-SAM の局所表面に対する分子軸の角度を求めたところ、およそ 30° となり、既報の結果[6]とよい一致をした。

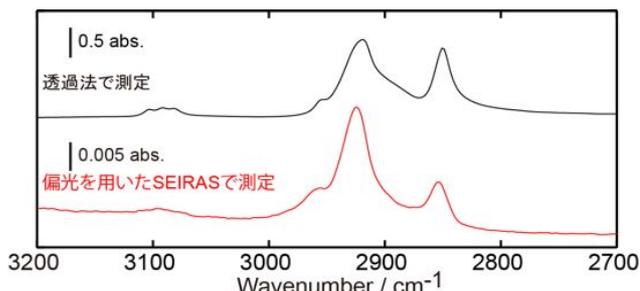


図 3. Fc の透過(上段)および偏光(下段)スペクトル

吸着しているとわかる。PATP-SAM を構築した Ag を電極として用い、PATP のピークにバルクの水のピークが重なることを避けるため、重水電解液(0.1M KClO<sub>4</sub> 重水電解液)で電位掃引と同時にスペクトル測定を行った(図 4. (B)(C))。通常の電位差 SEIRA スペクトル(図 4. (B))では、初期電位(-0.6 V)で得られたスペクトルを参照スペクトルとして用いた。電位の掃引により、ピークの挙動が大きく変化しているため、分子の配向が電位により著しく変わっているかのように見える。ところが、吸着種の絶対スペクトルが観測される偏光測定の結果(図 4. (C))では、D<sub>2</sub>O 由来のピーク以外は、空気中のピーク位置とほぼ同じ位置にピークが観測され、スペクトルは電位に対してほぼ変化しなかったことから、PATP は局所表面に対してほぼ垂直に吸着し、電位に対してあまり配向変化を示さないことがわかった。通常の SEIRA による電位差スペクトル測定では参照スペクトルとの差が強調されるため、スペクトルを間違えて解釈する可能性があるが、偏光測定をおこなうことで、絶対スペクトルを得ることができるため、吸着配向に関して正確な議論が可能となる。

Pt、Au、Ag と、SEIRAS で一般に用いられる金属の偏光測定を行ったが、全ての金属で p 偏光が吸着種の情報を与え、s 偏光がなにも情報を与えないことが明らかとなった。また、PM-IRAS では、外部から連続的に摂動を与えながらの変化を追跡することは困難であったが、偏光 ATR-SEIRAS は簡便な実験系、SEIRA による表面増強効果により簡単にその測定が可能であること

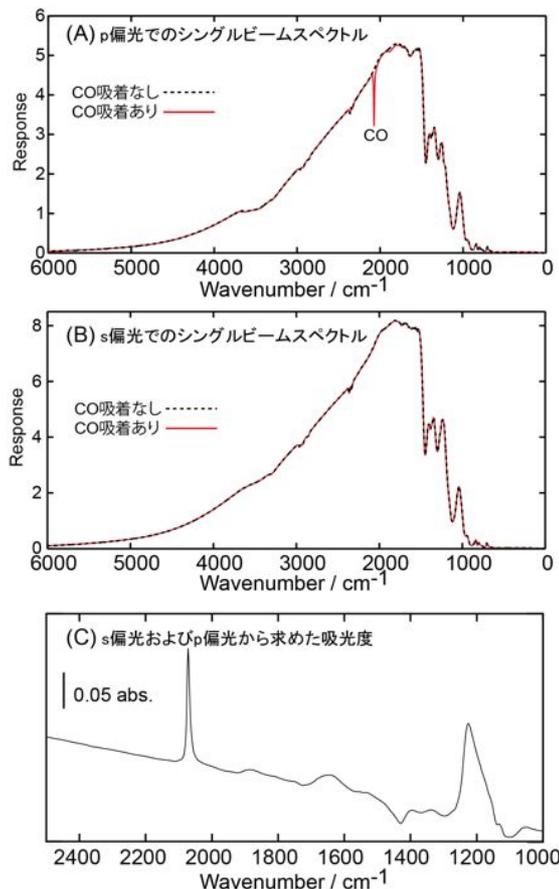


図 2. Pt 表面の偏光 SEIRA スペクトル

PATP-SAM を Ag 電極表面に構築し、空気中での偏光測定を行った結果を示す(図 4. (A)下段)。Ag 電極においても s 偏光で測定したシングルビームスペクトルを参照スペクトルとして用いることができた。PATP の DFT 計算の結果と比較すると、a<sub>1</sub> と書かれたピークが選択的に観測された。これは、PATP に C<sub>2v</sub> 対称性を仮定した際の分子軸に対し平行に双極子モーメントの変化を持つ振動を意味し、PATP は局所表面に対しほぼ垂直に

が示された。ATR-SEIRAS の適用の拡大を第一目標とし、通常行う SEIRAS の光学系において簡単に絶対スペクトルの測定が可能かを実験で明らかにしてきた。ATR-SEIRAS における偏光依存性は、IRAS の偏光依存性と異なる原理であるため、あらたな理論を確立することで、さらに ATR-SEIRAS 測定を発展させることができると考えられる。現在、定性的にはあるが、これまでの ATR-SEIRAS の理論を用いて説明ができつつある。最近この理論では説明できない SEIRA に関する現象が報告されたので、SEIRAS の理論の精緻化も試みている。

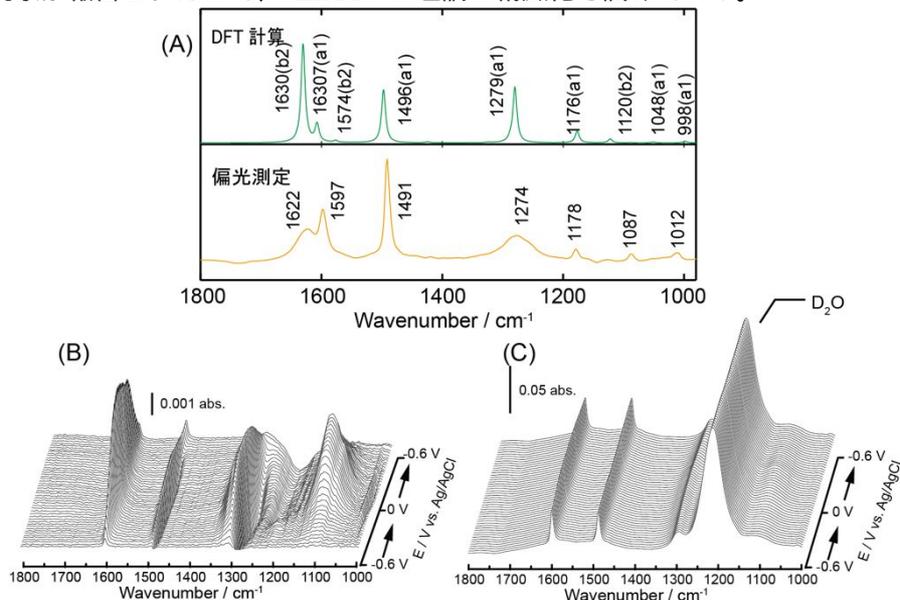


図 4. PATP のスペクトルならびに DFT 計算の結果

(A)上段：PATP の DFT 計算 下段：空気中の Ag 表面の PATP-SAM の偏光 SEIRA スペクトル、(B) Ag 表面の PATP-SAM の電解液中での SEIRA スペクトル(参照スペクトル：-0.6V で測定) 時間分解：4.8 秒、(C) Ag 表面の PATP-SAM の電解液中での偏光 SEIRA スペクトル(参照スペクトル：-0.6V、s 偏光で測定) 時間分解：4.8 秒

### (3) 実用表面計測

本研究課題の遂行中において、実用表面の計測についても検討を行った。SEIRAS はこれまで清浄表面を中心とした技術であるが、社会では多孔性物質等の実用表面の構造やそこで起こる反応の解析が求められる。そこで、実用表面測定に SEIRAS を適用する前段階として、通常の赤外分光法を用いて、メソポーラスシリカへのパラフィンの充填量を変化させた際の細孔内のパラフィンの挙動について検討を行った(図 5)。メソポーラスシリカのシリカ由来のピークおよびパラフィンの CH<sub>2</sub> 由来のピークが観測された。n-アルカンの CH<sub>2</sub> 伸縮振動のピーク位置は、分子の状態に強く依存し、液体状態よりも固体状態の方低くなることが知られている。そこで、パラフィンは充填率が低いと、細孔内での配向性が低く、室温であるにもかかわらず液体の性質を示すが、充填率が高くなるにつれ、配向性が高くなり、固体としての性質を示すことがわかった。この細孔内での性質から、細孔径を充填率により精密に制御できる可能性が明らかとなった。通常の赤外では定常状態のスペクトル測定は可能であったが、吸着過程の測定を行うことができなかった。実用表面の動的状態観測可能にするため、SEIRAS の実用表面への展開の検討をおこなっている。

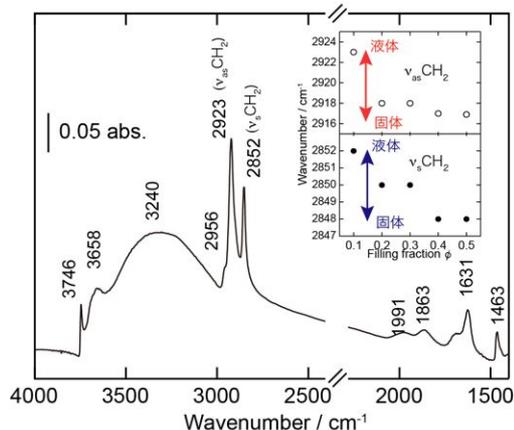


図 4. パラフィンを充填したメソポーラスシリカの IR スペクトル

図中のスペクトルは充填率 0.1 のもの。また、図中の挿入図は充填率による C-H 伸縮振動の波数変化を示す。

### 参考文献

- [1] Osawa, M., Dynamic Processes in Electrochemical Reactions Studied by Surface-Enhanced Infrared Absorption Spectroscopy (SEIRAS). Bull. Chem. Soc. Jpn. 1997, 70 (12), 2861-2880.
- [2] Uchida, T.; Osawa, M., Surface-enhanced Infrared Absorption Spectroscopy. Electrochemistry 2011, 79 (8), 634-640.
- [3] Miki, A.; Ye, S.; Osawa, M., Surface-enhanced IR absorption on platinum nanoparticles: an application to real-time monitoring of electrocatalytic reactions. Chem. Commun. 2002, (14), 1500-1501.
- [4] Miyake, H.; Ye, S.; Osawa, M., Electroless deposition of gold thin films on silicon for surface-enhanced infrared spectroelectrochemistry. Electrochem. Commun. 2002, 4 (12), 973-977.

- [5] Rodes, A.; Orts, J. M.; Pérez, J. M.; Feliu, J. M.; Aldaz, A., Sulphate adsorption at chemically deposited silver thin film electrodes: time-dependent behaviour as studied by internal reflection step-scan infrared spectroscopy. *Electrochem. Commun.* 2003, 5 (1), 56-60.
- [6] Yao, X.; Wang, J.; Zhou, F.; Wang, J.; Tao, N., Quantification of Redox-Induced Thickness Changes of 11-Ferrocenylundecanethiol Self-Assembled Monolayers by Electrochemical Surface Plasmon Resonance. *The Journal of Physical Chemistry B* 2004, 108 (22), 7206-7212.

## 5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計1件（うち査読付論文 1件 / うち国際共著 0件 / うちオープンアクセス 0件）

1. 著者名 Taro Uchida, Minoru Deguchi, Keisuke Asakura, Sumio Ozeki, and Taku Iiyama	4. 巻 47
2. 論文標題 Is Physisorption Useful for Fine Pore Structure Control? Control of Pore Structure and Properties of SBA-15 by Paraffin Physisorption	5. 発行年 2018年
3. 雑誌名 Chemistry Letters	6. 最初と最後の頁 27-30
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1246/cl.170873	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

〔学会発表〕 計11件（うち招待講演 3件 / うち国際学会 1件）

1. 発表者名 内田太郎
2. 発表標題 量子化学計算の実際
3. 学会等名 信州大学量子化学研究会 2022年度第2回講演会（招待講演）
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 内田太郎
2. 発表標題 電子励起を伴う吸収および発光スペクトルの計算法
3. 学会等名 信州大学量子化学研究会 2022年度第3回講演会（招待講演）
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 内田太郎
2. 発表標題 電極表面に吸着した有機分子による電気化学的触媒還元反応の解析
3. 学会等名 宮崎大学 産学・地域連携センター 第28回技術・研究発表交流会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 内田太郎
2. 発表標題 電極表面の吸着分子による CO <sub>2</sub> の触媒的還元反応機構の解明とそれに基づく反応場開発
3. 学会等名 九州保健福祉大学学内研究発表会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 内田太郎
2. 発表標題 電極吸着分子が触媒する二酸化炭素還元機構の解明
3. 学会等名 九州保健福祉大学学内研究発表会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 内田太郎
2. 発表標題 偏光表面増強赤外吸収による界面の計測
3. 学会等名 宮崎大学 産学・地域連携センター 第26回技術・研究発表交流会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 Seiichiro Ishii, Yuki Ishihara, Minoru Deguchi, Taro Uchida, Ryusuke Futamura, Taku Iiyama
2. 発表標題 Controlling the adsorption properties by the physisorption
3. 学会等名 Okinawa Colloids 2019 (国際学会)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 内田太郎
2. 発表標題 電極反応を赤外分光で追跡する
3. 学会等名 信州高遠分析セミナー（招待講演）
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 内田太郎
2. 発表標題 偏光を用いた自己組織化単分子の吸着配向決定の試み
3. 学会等名 信州高遠分析セミナー
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 飯山拓、出口実、石原裕規、内田太郎
2. 発表標題 パラフィンを利用したメソポーラスシリカの細孔制御
3. 学会等名 第49回 中部化学関係学協会支部連合秋季大会
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 出口実、内田太郎、尾関寿美男、飯山拓
2. 発表標題 パラフィンの物理吸着によるSBA15の吸着特性制御
3. 学会等名 第31回日本吸着学会研究発表会 2017
4. 発表年 2017年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

-

6. 研究組織

	氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考
--	---------------------------	-----------------------	----

7. 科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕 計0件

8. 本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

共同研究相手国	相手方研究機関
---------	---------