

学位論文

「界面での光及びトンネル電子を利用する分析法の研究」

Study of the interface analysis by using
light and tunneling electron.

鹿児島大学大学院 理工学研究科 博士後期課程 システム情報工学専攻

満塩 勝

①

学位論文

「界面での光及びトンネル電子を利用する分析法の研究」

Study of the interface analysis by using
light and tunneling electron.

鹿児島大学大学院 理工学研究科 博士後期課程 システム情報工学専攻

満塩 勝

第1章 緒論	1
第2章 光ファイバーセンサーシステムの構築と分析	6
1 緒言	6
2 原理	6
3 光ファイバーセンサーシステムの構築	10
4 実験方法	11
5 結果および考察	11
5.1 エチレングリコール及びエタノールの濃度-屈折率曲線	11
5.2 無修飾光ファイバーセンサー(U-OFSS)による分析	13
5.2.1 エチレングリコールの分析	13
5.2.2 エタノールの分析	14
5.3 金修飾光ファイバーセンサー(GC-OFSS)による分析	15
5.3.1 エチレングリコールの分析	15
5.3.2 メタノール・エタノール水溶液の分析	17
5.3.3 センサー検知部の長さの影響	18
5.3.4 検知部表面の金薄膜の感度に及ぼす膜厚の影響	19
5.3.5 検知部の金膜上にキトサン膜を形成したときのエタノールの分析	20
5.3.6 金修飾光ファイバーセンサーによる焼酎に含まれるエタノールの濃度分析	21
5.3.7 アミンおよびカルボン酸の分析	22
6 結言	24
第3章 非弾性電子トンネル分光法による表面の状態分析-アルミナ表面での <i>p</i> -または <i>o</i> -置換ベンゾニトリルおよび <i>p</i> -または <i>o</i> -置換ベンズアミド	26
1 緒言	26
2 測定原理	27
3 実験	29
3.1 実験装置	29
3.2 接合の作製	30
4 結果および考察	31
4.1 アルミナアンドープの IET スペクトル	31
4.2 アルミナ表面のベンゾニトリルおよびベンズアミドの IET スペクトル	31
4.2.1 <i>p</i> -メチルおよび <i>p</i> -クロロ置換体	31
4.2.2 <i>o</i> -メチルおよび <i>o</i> -クロロ置換体	36
4.2.3 <i>p</i> -および <i>o</i> -ニトロ置換体	39
4.3 ニトリルおよびアミドのアルミナ上での表面反応機構の考察	44
5 結言	46

第4章 光ファイバーセンサーおよび非弾性電子トンネル分光法を利用したジカルボン酸ジエステル系潤滑油の分析	48
1 緒言	48
2 金修飾光ファイバーセンサーシステム(GC-OFSS)による分析	49
2.1 ギ酸エチル、酢酸エチル、プロピオン酸エチルの分析	49
2.2 セバシン酸ジエチル、アジピン酸ジエチルおよびマロン酸ジエチルの分析	51
2.3 DOS および DOA の分析	53
3 非弾性電子トンネル分光法によるアルミナ上の DOS および DOA の状態分析	55
3.1 セバシン酸ジエチル、アジピン酸ジエチル、マロン酸ジエチルの分析	55
3.2 DOS および DOA の分析	55
4 光ファイバーを用いる監視センサーについての考察	60
5 結言	62
5章 総括	64
謝辞	67

第1章 緒論

現代科学において、分析化学の占める比率は非常に大きく、中でも機器分析の占める割合が大きい。機器分析は、大きく分けて、電磁波分析、電気分析、分離分析、その他の4つに分類される。電磁波分析は、電磁波と物質の相互作用に伴う物理信号を分析化学に応用するものであり、機器分析の中核をなすものである。主なものとしては、赤外分光法、ラマン分光法、電子分光法、蛍光光度法などがある。電気分析は、物質の電気化学的性質から得られる情報を分析化学に利用するものである。これには、電位差分析法、電導度分析法、ポーラログラフ分析法がある。これらの分析法は主として2種類以上の成分が共存するままで、定性・定量分析を行う場合に応用されるが、多成分の混合物をそれぞれの成分に分離すると同時に定性・定量分析を行うことのできる分析法を分離分析という。これには、ガス、および液体クロマトグラフ分析法がある。さらに、これらの分類に属さず、しかも重要な機器分析として、質量分析法、放射能分析法がある¹⁾。

しかし、分析機器は非常に高価であり、簡単に購入できないのが欠点であるが、その反面、コンピュータを内蔵していたり、コンピュータとのリンクが可能な仕様のもものが多く、分析の自動化あるいは連続化が容易である。したがって、生産工場における生産ラインの品質管理や廃水のモニタリング、病院などの生体試料の臨床分析などへの応用が可能である¹⁾。

また、コンピュータの発達や、新たな技術や理論の確立に伴って確立した分析機器も多く、走査型トンネル顕微鏡(Scanning Tunneling Microscope : STM)²⁾、原子間力顕微鏡(Atomic Force Microscope : AFM)³⁾、電解イオン顕微鏡⁴⁾、X線光電子分光法、表面プラズモン共鳴(Surface Plasmon Resonance : SPR)センサー、および非弾性電子トンネル分光法(Inelastic Electron Tunneling Spectroscopy : IETS)⁵⁾などがある。これらは、コンピュータと組み合わせて高度なデータ解析が行えたり、極めて高感度であるなど、ひととき高い性能をもっている。

しかし、このように分析機器が多様化し、測定に用いる理論や原理が全く異なるため、それぞれの機器によって得られるデータも全く異なる意味を持っている。したがって、試料の分析においては、複数の装置を用いて、多面的なデータを収集・解析する必要がある。また、機器分析は結果が速やかに得られ、個人差が少なく、高度な熟練も必要ないといった利点があるが、原理を考えずに得られたデータを盲信すると、解析を誤る可能性が大きくなる。したがって、測定原理や測定時に起こる現

象の認識や解明が非常に重要となる。

近年、これまでの光学とは全く異なる理論である近接場光学が誕生し、新たな分析機器の開発に用いられている。光が屈折率の異なる光伝達媒体の界面に高屈折率媒体側から入射した場合、屈折の法則にしたがって全反射を起こす。このとき、光の入射点と反射点は光の波長程度ずれており、この部分にエバネッセント波と呼ばれる表面波が発生している。これを用いるのが近接場光学である。エバネッセント波は、伝搬せず、表面に局在するという特殊な性質を持っているため、伝搬光特有の現象である回折限界を越えることが可能であり、この理論を応用した走査型近接場光学顕微鏡は、STM や AFM を越える分解能を持つ顕微鏡として期待されている⁶⁻⁸⁾。このエバネッセント波の波長は、入射角や入射光の波長によって決定され、この波の波長を調節することにより、原子とエバネッセント波の発生面の間に斥力を発生させることができる。さらに針状に加工した光ファイバーの先端にエバネッセント波を発生させ、ここに原子を固定することも可能であり、この性質を利用して原子レベルでの表面形成も研究されている⁹⁾。

金属の薄膜と、これに接触している物質の界面には、金属の誘電率と物質の屈折率に依存して波長が決定される表面プラズモン波が存在している。プリズム上に金属の薄膜を形成し、プリズムと金属薄膜の界面に光を入射させることにより、表面プラズモン波とエバネッセント波を共鳴吸収させることができる。このとき、共鳴を起こしたエバネッセント波の波長に対応した入射光が吸収される。この現象を利用したのが SPR センサーであり、エバネッセント波をセンサーとして有効に用いている装置の一つである。この方法は、金などの誘電率既知の金属を使用し、入射角を制御して反射光の強度を測定することにより、物質の屈折率を求めることができる。

情報の伝達媒体の代表的なものとして光ファイバーがある。これは極めて細くしなやかで、遠距離に無増幅で光信号を伝達することができるものである。光ファイバーは、コアと呼ばれる高屈折率媒体内を光が全反射を繰り返しながら進むため、コア表面で常に発生しているエバネッセント波をセンサーに利用する研究が進められている。また、光ファイバーは、耐圧性にも優れているため、オートクレーブ中の高分子の硬化反応を赤外分光法と光ファイバーを組み合わせる観測する¹⁰⁾ような過酷な条件下での測定も可能である。さらに、コアに蛍光物質や感応膜を形成させ、センサーとして使用する研究もある¹¹⁻¹⁸⁾。また、SPR センサーと組み合わせる方法も検討されている¹⁹⁻²¹⁾。

しかし、エバネッセント波は光の波長程度しかファイバー外にしみ出さないため、コアに感応膜を形成させた場合、感度が低下することが考えられる。また、蛍光を利用する場合は入射光と蛍光を分けるために、電磁シャッターやチョッパーなどの動作部品を組み込む必要があり、装置が煩雑になる。さらに、SPR センサーとして組み込む場合、ファイバーへの入射角の調整を正確に行う必要があるため、高精度の装置が必要になり、ハイコスト化が避けられない。

光ファイバーでセンサーを作製する工学的な価値としては、ファイバーが安価なので、センサーを容易に、低コストで作製できることである。さらにセンサー部が細くなるため工場のパイプラインなどへ設置する場合も最低限の加工ですみ、光源および光の検出器を一カ所にまとめて設置して光ファイバーで接続することによってメンテナンスや修理を容易に行うことができる。また、装置自体にも機械的な可動部分はほとんどないため、故障の可能性も小さく、装置の維持も容易となる。

新たなセンサーを開発する場合、そのセンサーの動作原理を把握し、試料測定時の挙動を予想する事は非常に重要である。ファイバーとエバネッセント波を用いたセンサーの場合、エバネッセント波の滲み出しの深さから、界面の情報を反映すると思われる。先にあげた IETS は、金属-絶縁層-金属構造の特殊な接合を用いる電子分光法である。接合の金属間に電圧をかけた時、絶縁層が十分に薄いと電子がトンネル現象により絶縁層を通過する。このとき、絶縁層内に振動モードが存在すると、電子が振動モードにエネルギーを与えて通過するため、金属間を流れる電流は弾性、非弾性電流の和となる。そこで、印加電圧-電流曲線の二階微分をとることにより分子の振動スペクトルを得ることができる。この分光法は、金属酸化物へ吸着した分子の亜単分子層の解析が可能な高感度、高分解能の分光法であり、分子の吸着状態を解析することができる。

そこで、本研究では、露出させた光ファイバーのコア上に金膜を形成することにより、SPR 効果を利用したセンサーを作製した。しかし、SPR 現象を用いる場合、光ファイバーに光の入射角を制御して入射する必要がある。しかし、光学的な高精度の装置は高価であり、工学的なセンサーの開発には不向きとなる。そこで、レーザーの出力が光軸に対してガウス分布状に減衰していることに着目し、レーザー光をレンズを用いて集光することにより入射角と光強度を関連させ、測定試料の濃度に関係してファイバーを透過する光を変化させることに成功した。また、この装置の実用性を評価するために、アルコール、アミン、カルボン酸など

の基本的な化合物の濃度測定を行った。さらに、この装置の応用として、焼酎の中のアルコールの測定を行った。また、IETS を用いてニトリル、アミドのアルミナ表面上での状態を分析する事により、アルミナを触媒とした加水分解過程の解明を行い、表面解析への有用性を証明した。さらにジカルボン酸エステル系潤滑油の bis(2-ethylhexyl) sebacate (DOS)、bis(2-ethylhexyl) adipate (DOA) について、光ファイバーを用いた分析法と IETS とを組み合わせることにより多面的な情報の収集を試み、本装置の有用性を検討した。

引用文献

- 1) 日本分析化学会九州支部編, “機器分析入門”, 南江堂 (1994).
- 2) G. Binnig, H. Rohrer, Ch. Gerber, E. Weibel, *Phys. Rev. Lett.*, **49**, 57 (1982).
- 3) G. Binnig, C. F. Quate, Ch. Gerber, *Phys. Rev. Lett.*, **56**, 930 (1986).
- 4) 中嶋 建, 西 敏夫, *表面*, **35**, 21 (1997).
- 5) P. K. Hansma, “*Tunneling spectroscopy*”, plenum, NewYork (1982).
- 6) 長谷川 哲也, *現代化学*, 4月, 18 (1995).
- 7) 桑野 博喜, *化学と工業*, **49**, 553 (1996).
- 8) E. Betzig, J. K. Trautman, R. Wolfe, E. M. Gyorgy, P. L. Finn, M. H. Kryder, and C. H. Chang, *Appl. Phys. Lett.* **61**, 142 (1992).
- 9) 伊藤 治彦, 大津 元一, *現代化学*, 2月, 49 (1997).
- 10) Zhengfang Ge, Chris W. Brown, and Michelle Brown, *J. Appl. Polym. Sci.*, **56**, 667 (1995).
- 11) B. D. MacCraith, C. Mcdonagh, G. O’Keeffe, T. Butler, B. O’Kelly, and J. F. McGilp, *J. Sol-Gel Sci. and Technology*, **2**, 661 (1994).
- 12) F. McGlip, B. D. MacCraith, B. O’Kelly, and V. Ruddy, *PCT Patent Application*, PCT/GB92/00428, (1992).
- 13) D. Flannery, S. W. James, R. P. Tatam, G. J. Ashwell, D. W. Allen, and X. Li, *SPIE*, **3105**, 144 (1997).
- 14) L. C. Shriver-Lake, R. A. Ogert, and F. S. Ligler, *Sens. Actuators B*, **11**, 239 (1993).
- 15) Z. M. Hale, F. P. Payne, R. S. Marks, C. R. Lowe, and M. M. Levine, *Biosensors & Bioelectr.*, **11**, 137 (1996).
- 16) Y. Kurauchi, T. Yanai, N. Egashira, and K. Ohga, *Anal. Sci.*,

- 10, 213 (1994).
- 17) Y. Kurauchi, T. Ogata, N. Egashira, and K. Ohga, *Anal. Sci.*, **12**, 55 (1996).
 - 18) Y. Kurachi, R. Hayashi, N. Egashira, and K. Ohga, *Anal. Sci.*, **8**, 837 (1992).
 - 19) C. Ronot-Trioli, A. Trouillet, C. Veillas, A. El-Shaikh, and H. Gagnaire, *Anal. Chem. Acta*, **319**, 121 (1996).
 - 20) W. Johnstone, G. Stewart, B. Culshaw, and T. Hart, *SPIE*, **949**, 138 (1988)..
 - 21) A. Abdelghani, J. M. Chovelon, N. Jaffrezic-Renault, C. Ronot-Trioli, C. Veillas, H. Gagnaiier, *Sens. Actuators B*, **38**, 407 (1997).

第2章 光ファイバーセンサーシステムの構築と分析

1 緒言

光ファイバーを用いているセンサーの研究には、従来単色光を光源として吸光度変化を測定するもの^{1)~6)}、赤外分光法に応用されるもの^{7)~9)}、蛍光光度法として利用されるもの^{10)~13)}などがある。また、一般に選択性、感度の点に問題があることから、これらを解決する検討も若干なされている⁵⁾⁶⁾⁸⁾。一方、近年には、表面プラズモン共鳴(SPR)センサー^{14)~16)}に光ファイバーを利用する例も若干報告されている^{17)~19)}。

従来あまり検討されていないが、光ファイバーのクラッドを除去したアングラッドファイバーをセンサーの検知部として利用することより、溶液の濃度変化をリアルタイムに測定することが可能である。通常、ファイバーのコアは水晶やガラスであり、コア表面に存在する Si-O のために、クラッドを除去しただけのファイバー(以降アングラッドファイバーと呼ぶ)をセンサーの検知部として用いた場合、親水性が強いことが考えられる。これらを考慮して分析に利用することも十分可能であるが、応答速度や感度の低下が予測される。

そこで、本研究では主にアングラッド部のコア表面に金膜を蒸着したファイバーをセンサーとして用いる分析システムを構築し、アルコール水溶液などの濃度測定を試み、そのセンサー特性を明らかにすることを目的とした。また、金膜を蒸着しない無修飾のアングラッドファイバーセンサーとも比較し、金修飾ファイバーの有効性を考察した。さらにこれらの成果は、多くの有機物水溶液を対象とする分析にも十分期待されるため、アミンおよびカルボン酸の濃度測定への応用を試みた。

2 原理

光ファイバーは、コアが屈折率の大きな物質で構成されており、コアの周囲は屈折率の小さなクラッドで被覆されている(Fig. 2.1)。クラッドを除去したアングラッドファイバーに光を導入すると、式(1)の屈折の法則に基づいて全反射角 θ が変化するため、コア周囲に存在する物質の屈折率の変化によりファイバーに導入した光が漏れ出し、透過光強度に変化が現れる(Fig. 2.2)。

$$n_1 / n_2 = \sin \theta \quad (1)$$

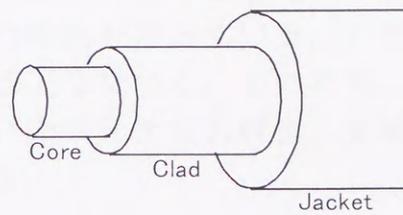


Fig.2.1 Structure of optical fiber

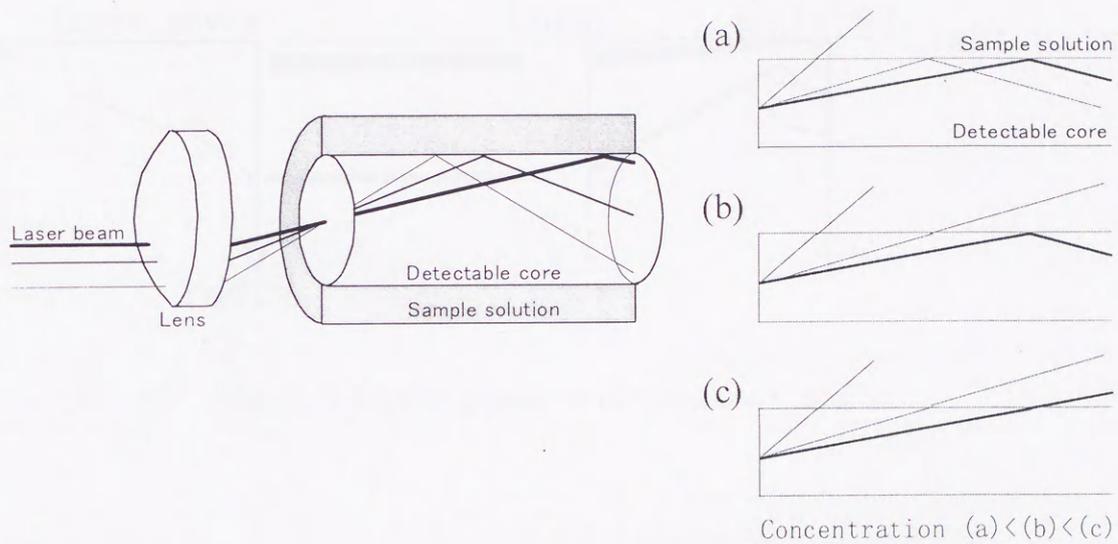


Fig.2.2 Transmitting beam power reduce mechanism of unclad fiber

物質の屈折率は固有な値を示すが、これを混合溶液にすると、混合比によって屈折率が変化する。試料が低濃度の場合、(a)に示すように臨界角が小さいため、入射光のほとんどは全反射によって伝搬され、透過光強度の変化は小さい。しかし、高濃度の場合、(c)のように臨界角が大きくなるため、入射光の多くがコアの外の試料溶液中へ漏れだしてしまい、透過光の強度が大きく減少する。この現象を利用すれば試料濃度の測定が可能になる。したがって、アンクラッドファイバーのみを用いてもセンサーの構築は可能である。さらに本研究では、用いたガラス製のコアの水溶液との強い相互作用を除去するためにコア表面を金膜でコーティングすることを試みた。また膜表面に生ずるエバネッセント波を利用することより高感度にリアルタイムで試料溶液を検出する分析法が期待される。

Fig.2.3 には、光源にレーザー光を用い、これをファイバー内に導入

するときの光の強度、入射角の関係を示す。レーザーは、光軸を中心とするガウス曲線状の出力特性を持っている。したがって光軸から離れるにつれて出力が急激に低下していく。このため、レンズを用いて集光した場合、光軸付近の強い光は大きな入射角、光軸から離れた弱い光は小さな入射角で入射される。

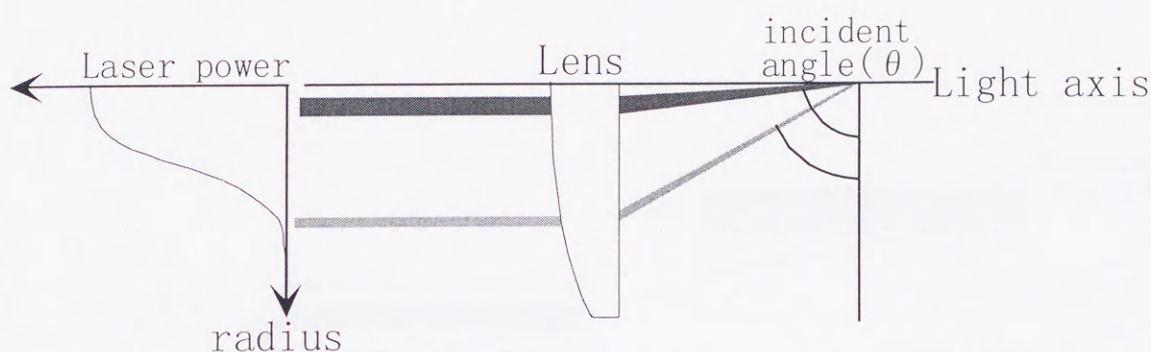


Fig.2.3 Laser power and incident angle

そこで、本装置としては、光源にレーザー光を利用し、コア表面に金膜を形成させたアンクラッドファイバーを検知部に用いた。次にアンクラッドファイバー内に入射された光が全反射すると、露出されたコアの外表面にはエバネッセント波が発生する。また、金薄膜の外表面には試料と金属の誘電率によって波長が決定される表面プラズモン波が存在する。エバネッセント波と表面プラズモン波の波長が一致すると、Fig. 2.4 に示したように、共鳴吸収によりエバネッセント波の波長に対応した入射角の反射光が消失する領域が現れる。これは、一般の表面プラズモン共鳴現象と同じである²⁰⁾。したがって、(a)のように入射角の小さな弱い光が吸収されると、透過光強度の減少は小さく、(c)のように入射角の大きな強い光が吸収されると、透過光の強度は著しく減少する。一般的に、誘電率と屈折率に対応しているので、試料の屈折率の変化が光ファイバー内を透過する光の強度に反映され、定量分析への応用が可能となる。

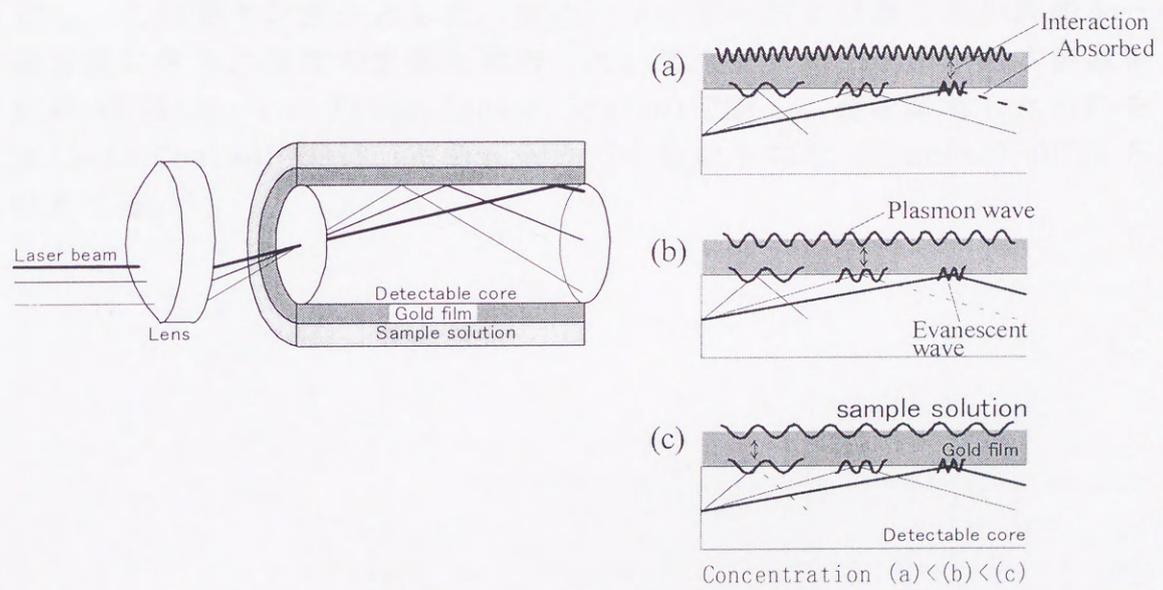


Fig. 2.4 Transmitting beam power reduce mechanism of Gold coated unclad fiber

3 光ファイバーセンサーシステムの構築

本実験に用いた装置を Fig.2.5 に示す。光源には波長 632.8 nm の He-Ne レーザー (Mellesgriot, V05LHR151) を用いた。光ファイバーにはコア/クラッド/ジャケットの径が 200/300/900 μm (Showa Electric Wire & Cable, NJ-PF200/300) の Step index 型ガラスファイバー、集光系として f 値 2.4 のレンズ (Newport, GPX085LR.14) を使用した。光の強度は光マルチメーター (ILX Lightwave, VOMM-6810B) を用いて測定した。Fig.2.6 に示すように、検知部には長さ 50 cm の光ファイバーの中央部のクラッドを濃硫酸を用いて除去したものをを用いた。このアノクラッドファイバー、およびアノクラッド部表面に真空蒸着法により金を蒸着したファイバーの 2 種を、それぞれ内径 5 mm の試料導入ガラス管内に固定し、これをセンサーとした。また、レーザーおよび検知部の周囲を一定温度に保ち、温度の影響を除去した。光ファイバーを用いた本装置を以降 OFSS (Optical Fiber Sensor System) で表し、金を蒸着したものを GC (Gold Coated)-OFSS、蒸着を行っていないものを U (Unclad)-OFSS と略称する。

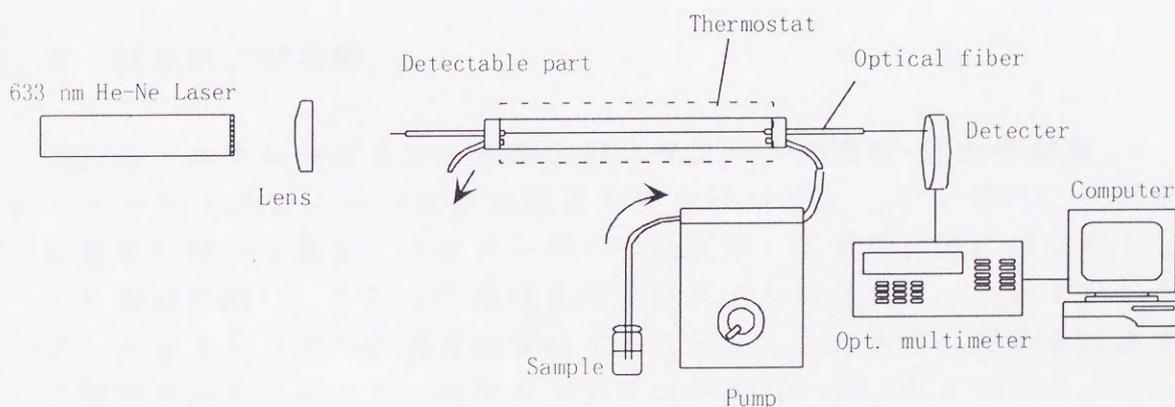


Fig.2.5 Schematic diagram of an optical fiber sensing system

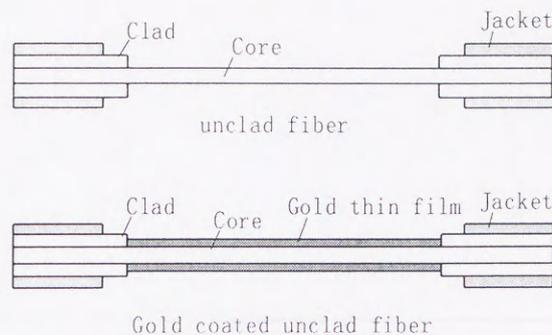


Fig. 2.6 Unclad fiber

4 実験方法

光源のレーザーの光をレンズを用いて検知部の光ファイバーの一端に入射した。検知部を透過した光は、他端の光マルチメーターの検出器によって、接触している試料による光の吸収に基づくレーザー光の強度の変化を観測し、デジタルマルチメーターによって数値化してコンピュータに入力、記録した。検知部への試料の導入はマイクロチューブポンプを用いて行った。また、恒温層の温度は 25 °C とし、試料温度を一定に保った。

5 結果および考察

5.1 エチレングリコールおよびエタノールの濃度-屈折率曲線

エチレングリコールは合成繊維や高分子材料として工業的にも非常に重要な材料である。エタノールもまた医用、工業用、更には食用としても需要が高い。このような理由によりエチレングリコールおよびエタノールを本システムの測定物質にすることにした。通常、屈折率は濃度に関係がある。そこで、エチレングリコール(25.0°C)およびエタノール(15.6°C)水溶液の屈折率の文献値²¹⁾をプロットしてグラフを作製し、これを Fig. 2.7 に示した。エタノールの屈折率の濃度依存性は放物線状であるのに対し、エチレングリコールはほぼ直線の関係を示している。

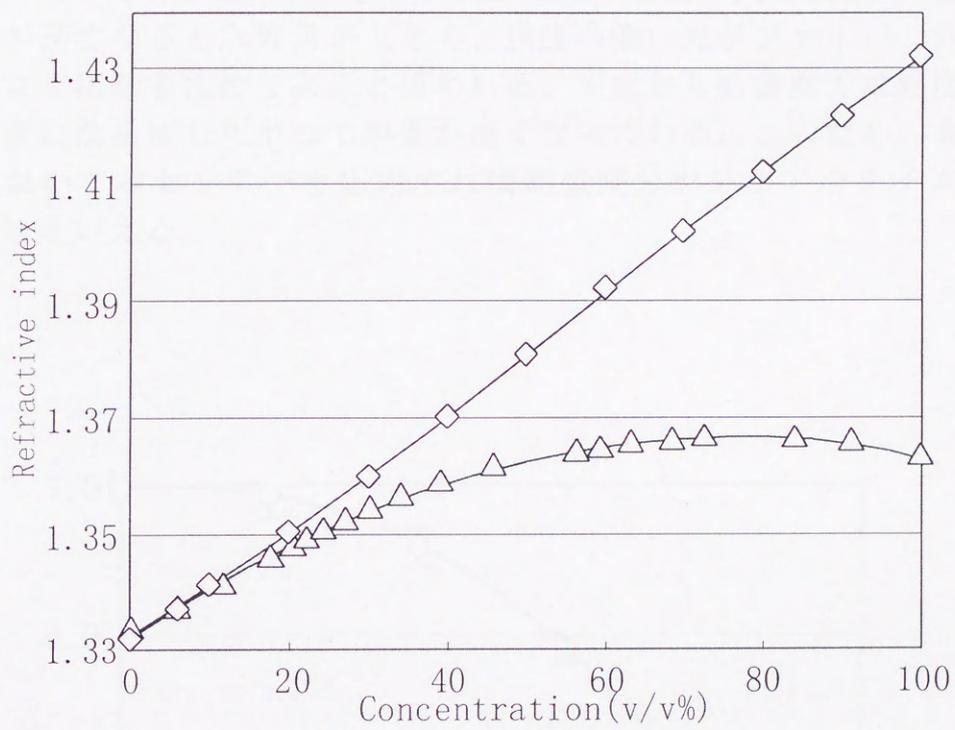


Fig.2.7 Relationship between the refractive index and the concentration of ethylene glycol and ethanol aqueous solutions²¹⁾

;◇ethylen glycol(25.0 °C), △ethanol (15.6 °C)

5. 2 無修飾光ファイバーセンサー(U-OFSS)による分析

5. 2. 1 エチレングリコールの分析

Fig. 2.8にU-OFSSを用いたエチレングリコール水溶液の分析の結果を示す。U-OFSSの場合、センサーの検知部は屈折の法則にしたがって応答するため、屈折率が高くなる、つまり濃度が高くなるにしたがってファイバー外へ漏れ出す光の量が増えるために透過率が小さくなる。この応答曲線は、Fig. 2.7と比較すると、高濃度になるにつれて湾曲していることがわかる。これは、Fig. 2.3に示した入射角と光の強度の関係より、濃度が高くなると入射角が大きくなり、強度の強い光がファイバー外へ漏れ出すようになるためであると思われる。すなわち低濃度では感度が低く、高濃度になるにしたがって感度が高くなっている。このため、高濃度領域において本センサーを応用すれば高感度分析がリアルタイムに可能であるといえる。

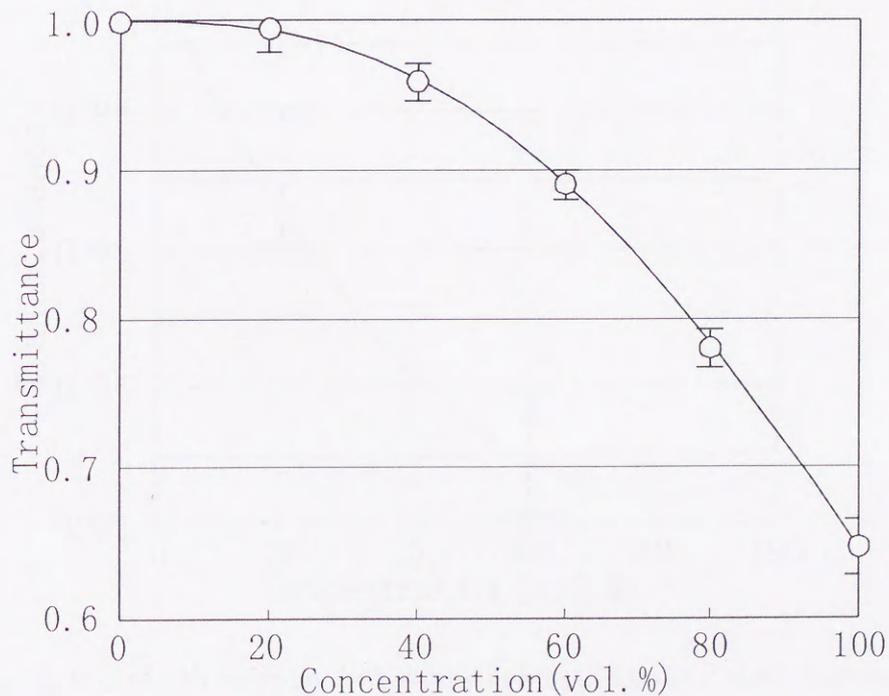


Fig. 2.8 Relationship between transmittance and concentration for ethylene glycol aqueous solution

5. 2. 2 エタノールの分析

エタノール水溶液の分析の結果を Fig. 2.9 に示す。エタノールの場合には、Fig. 2.7 に対応した応答曲線が得られている。しかし、透過率の変化は 0.08 以下であり、それほど大きな感度を得ることができなかった。これは、検知部のコア表面に水分子が容易に吸着されるためであると考えられる。さらに高感度化をはかるためには、検知部の延長や、ファイバを湾曲²²⁾、またはファイバ径を小さくしてファイバ内の光の反射回数を増加させ、入射角を小さくすることなどが考えられる。しかし、センサーの検知部を延長すると、検知部と試料との接触時間が長くなるために応答時間が長くなり、またファイバを湾曲させた場合、同じ曲率のセンサーを再現よく作ることが難しく、さらに、ファイバ径を小さくすると、光を入射する事が難しくなることが考えられる。このため、U-OFSS では、これ以上の感度向上は容易ではないと予想される。

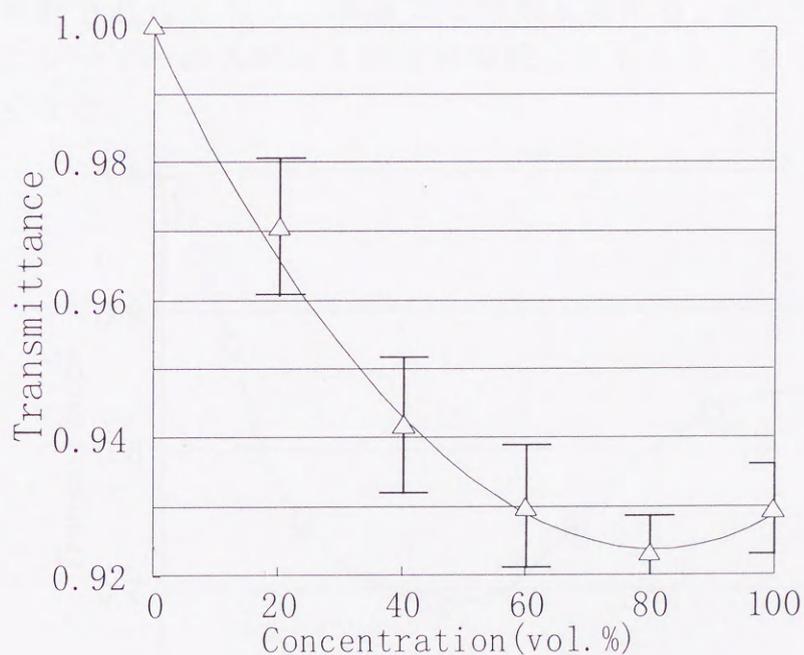


Fig. 2.9 Relationship between transmittance and concentration for ethanol aqueous solution

5.3 金修飾光ファイバーセンサー(GC-OFSS)による分析

5.3.1 エチレングリコールの分析

U-OFSSでは、エチレングリコールおよびエタノール水溶液に対して、低濃度において良好な感度が得られなかった。そこで、アングラッド部に金を蒸着したGC-OFSSを用いてエチレングリコール水溶液の分析を試みた。Fig. 2.10にエチレングリコールの分析結果を示す。低濃度においては明らかにU-OFSSよりも高感度であるが、40%以上では勾配が逆になっている。したがって、本装置をエチレングリコール分析のためのセンサーとして用いる場合、試料濃度が40%以下であることが望まれる。

このような濃度-透過率曲線に湾曲が得られた原因としては、以下のように考察している。まず、ファイバー内の光の様子の様式図をFig. 2.11に示す。表面プラズモン共鳴(SPR)吸収による吸収領域は、Fig. 2.11のように2~3度の角度幅を持っている。(a)から(b)にかけては、濃度が高くなるにつれて吸収領域も高角度に移動する。そのため、強度の大きい光が吸収され、透過光の強度が減少する。(b)から(c)の間では、吸収領域がレーザーの入射角および反射角よりも大きくなるため、光が吸収されなくなり、透過光は増加し始める。(d)では、吸収領域が完全にレーザーの入射および反射領域よりも大きくなり、透過光は変化しなくなる。

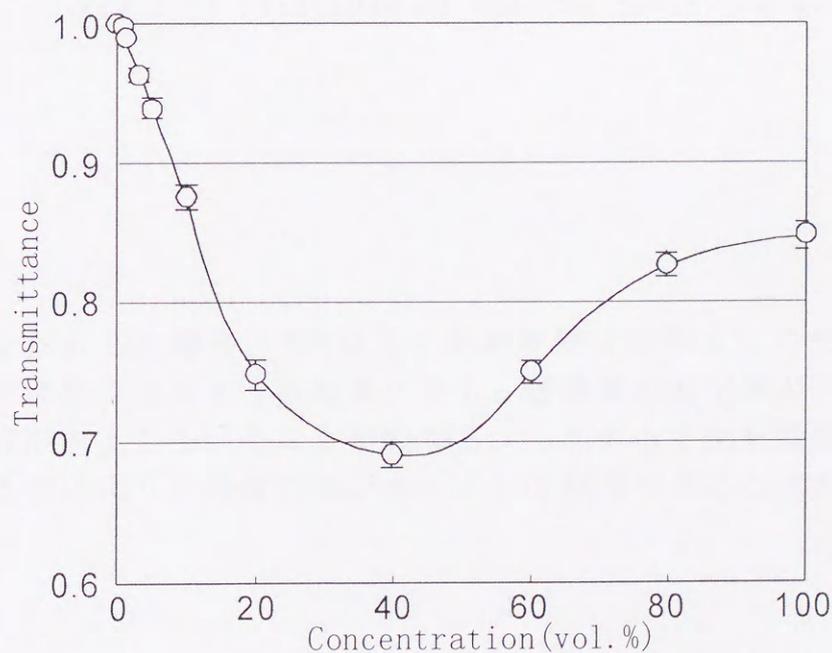


Fig. 2.10 Relationship between transmittance and concentration for aqueous ethylene glycol solution

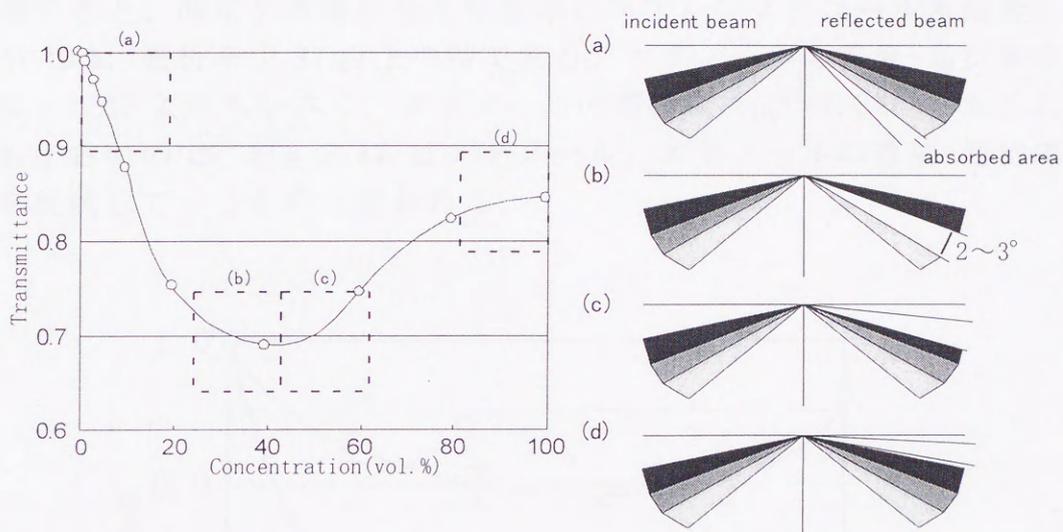


Fig. 2.11 Principle of optical power change

金膜を形成した場合、40%以上の高濃度側での測定はやや困難であるが、低濃度側では5.2.1の結果よりも、透過率の変化量が大きく、明らかに感度が向上していることがわかる。したがって金を蒸着した膜を形成させる方がより高感度のセンサーとして利用できることがわかった。

5. 3. 2 メタノール・エタノール水溶液の分析

Fig. 2.12にGC-OFSSを用いて測定したエタノールおよびメタノールの濃度-透過率曲線を示す。エタノールの場合、Fig. 2.9のU-OFSSの測定結果と同様にFig. 2.7の濃度-屈折率曲線と対応した曲線が得られた。しかし、透過率の濃度に対する変化が大きく、明らかに感度が向上している。また、メタノールの測定結果もエタノールと同様、高濃度で透過率が大きくなっている。エタノール・メタノールの屈折率はそれほど大きくなく、Fig. 2.10のGC-OFSSによるエチレングリコールのグラフより考察すると、測定が困難になる屈折率はエチレングリコール水溶液の濃度が40%、屈折率1.37以上の時である。エタノールの濃度-屈折率曲線では、1.37よりも小さく、メタノールの屈折率($n_D^{20}=1.3285$)もこれよりも小さいので、Fig. 2.12はメタノール、エタノールの濃度-屈折率曲線を反映しているものと思われる。

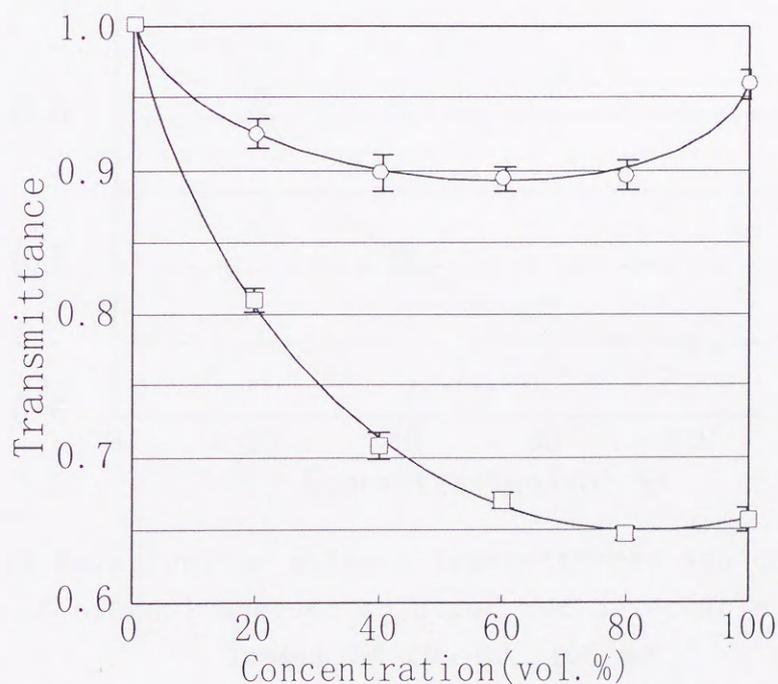


Fig. 2.12 Relationship between transmittance and concentration for ethanol and methanol aqueous solutions ;□ ethanol, ○ methanol

5. 3. 3 センサー検知部の長さの影響

Fig. 2.13 に検知部の長さを変えた場合の感度の変化を、エタノール水溶液を用いて観測した結果を示す。検知部の長さが長くなれば、それだけ濃度変化に対する透過率の変化も大きくなり、感度が向上しているの
がわかる。しかし、検知部を長くした場合、試料と検知部との接触時間が長くなり、応答速度が遅くなってしまふ。したがって、感度、応答時間、作製の簡便さなどから、検知部の長さは 100 mm 程度が最適であるといえる。以下の実験では、検知部の長さはすべて 100 mm で行うことにした。

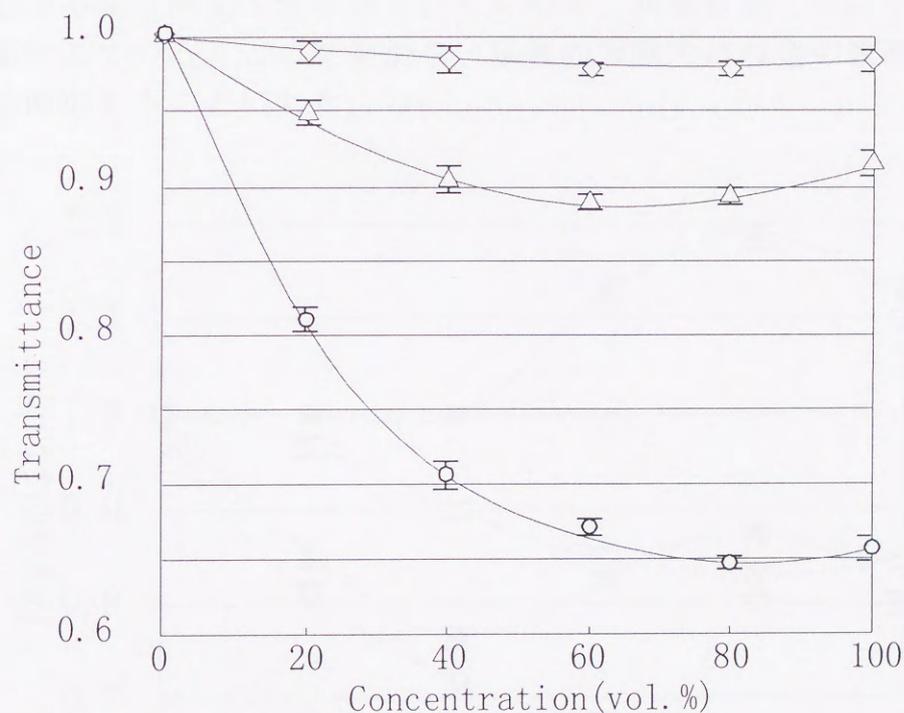


Fig. 2.13 Relationship between transmittance and concentration of ethanol aqueous solution for detectable core length of 20, 60, 100 mm ; \diamond 20 mm, \triangle 60 mm, \circ 100 mm

5. 3. 4 検知部表面の金薄膜の感度に及ぼす膜厚の影響

本研究では、金薄膜による表面プラズモン共鳴 (SPR) 現象を利用することを目的としているため、Fig. 2.14 にはファイバーに蒸着する金薄膜の膜厚を変化させたときのエタノール濃度と透過率の関係の測定した結果を示す。金膜厚を変化すると、40, 45 nm の膜厚では Fig. 2.7 のエタノールの濃度-屈折率曲線とほぼ一致した検量線が得られているのに対し、50, 55 nm の膜厚ではエタノール溶液の濃度 80 % で盛り上がるような検量線が得られた。また、低濃度における検出感度も透過率変化の大きい 45 nm が良好であった。金薄膜の膜厚が大きくなると感度が低下するのは、金表面に存在しているプラズモン波にファイバー表面で発生しているエバネッセント波が届きにくくなり、共鳴が起こりにくくなることに関係している。この結果から、以後の実験では金の膜厚は 45 nm とし測定することにした。

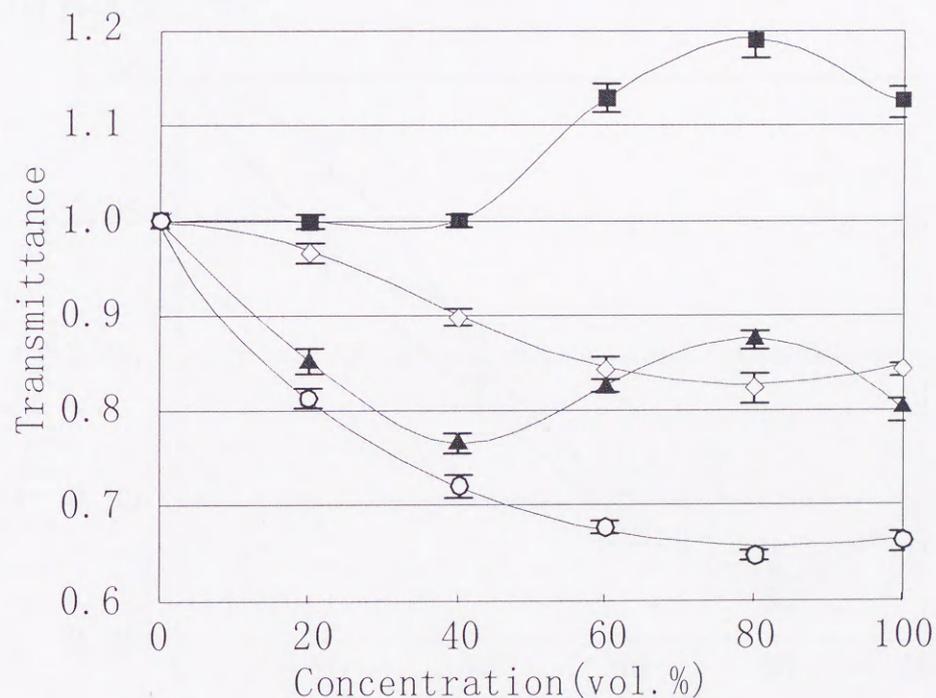


Fig. 2.14 Relationship between transmittance and concentration of ethanol aqueous solution for gold film thickness on detectable core surface

;◇ 40 nm, ○ 45 nm, ▲ 50 nm, ■ 55 nm

5. 3. 5 検知部の金膜上にキトサン膜を形成したときのエタノールの測定

アルコールに対してさらに感度の向上を試みるため、アルコールを集める性質があるキトサン膜を形成させて検討した。キトサンは酸性溶液にしか溶けないため、塩酸をわずかに加えた蒸留水にキトサンを溶解させ、この液にポリビニルアルコール(PVA)を加える。この溶液をファイバー表面に塗布して乾燥させると、キトサンを含んだ膜ができる。しかし、PVAは水に可溶なため、測定用の試料溶液と接触させるとキトサン膜が溶ける。そこで、アルデヒドとアルコールの脱水縮合を利用した不溶化を試みた。アルデヒドとしてグルタルアルデヒド(GA)を用い、GAと硫酸を溶かした蒸留水を用いてキトサン-PVA膜の不溶化を行った。Fig. 2.15にキトサン膜によるエタノールの分析の結果を示す。この濃度-透過率曲線では、低濃度側で感度の上昇が確認された。しかし、膜を形成すると、透過光強度が減少するため、膜の厚さやキトサンの量を検討しなければならない。

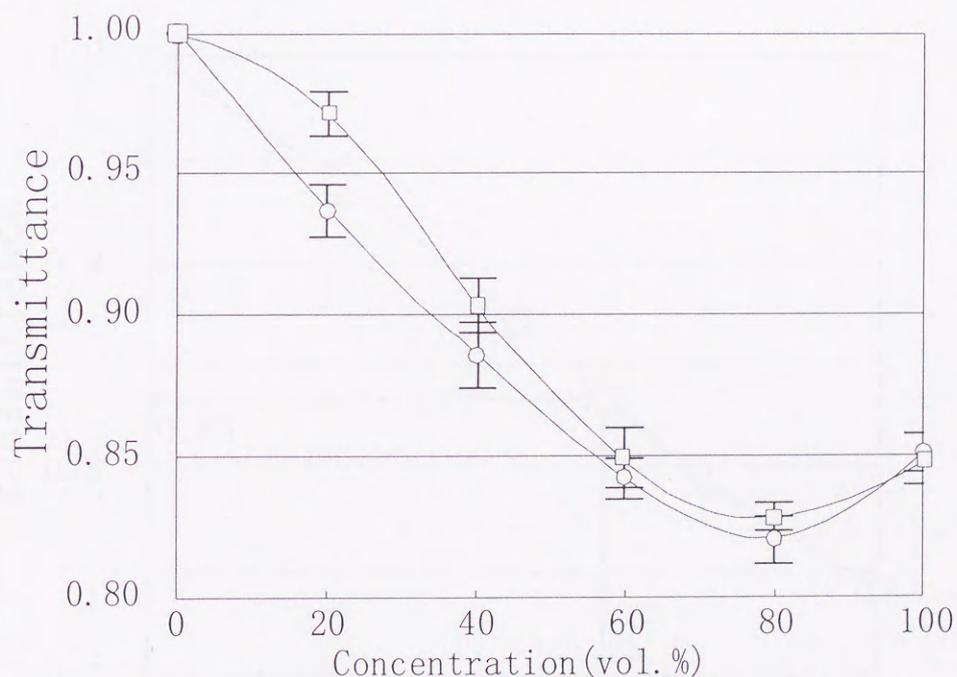


Fig. 2.15 Relationship between transmittance and concentration of ethanol aqueous solutions for with chitosan film coated and without chitosan film on detectable core

- with chitosan film on gold coated detectable core
- without chitosan film on gold coated detectable core

5. 3. 6 金修飾光ファイバーセンサーによる焼酎に含まれるエタノールの濃度分析

従来、焼酎に含まれるエタノールの測定には税法上から比重計が使用されてきた。しかし、比重計はバッチ式のため、連続的な製品の管理には極めて困難である。このため、何らかの原因でエタノール濃度が変化した場合、対処が遅れてしまう可能性が大きい。そこで、この装置の応用として、焼酎のエタノール成分の濃度測定を試みた。

はじめに濃度既知のエタノールを測定して検量線を作製した。次に、焼酎を希釈せずに直接センサーの検知部に導入し、そのときの透過率変化から濃度を算出した。Fig. 2.16 に検量線および焼酎の透過率を示す。焼酎を測定した場合の透過率は 0.83 であり、検量線から濃度を計算すると 25.1 % が得られ、ラベルに表記された濃度の 25% とほぼ等しい値が得られている。したがって、本装置を用いて焼酎の直接的な測定が可能であることがわかった。

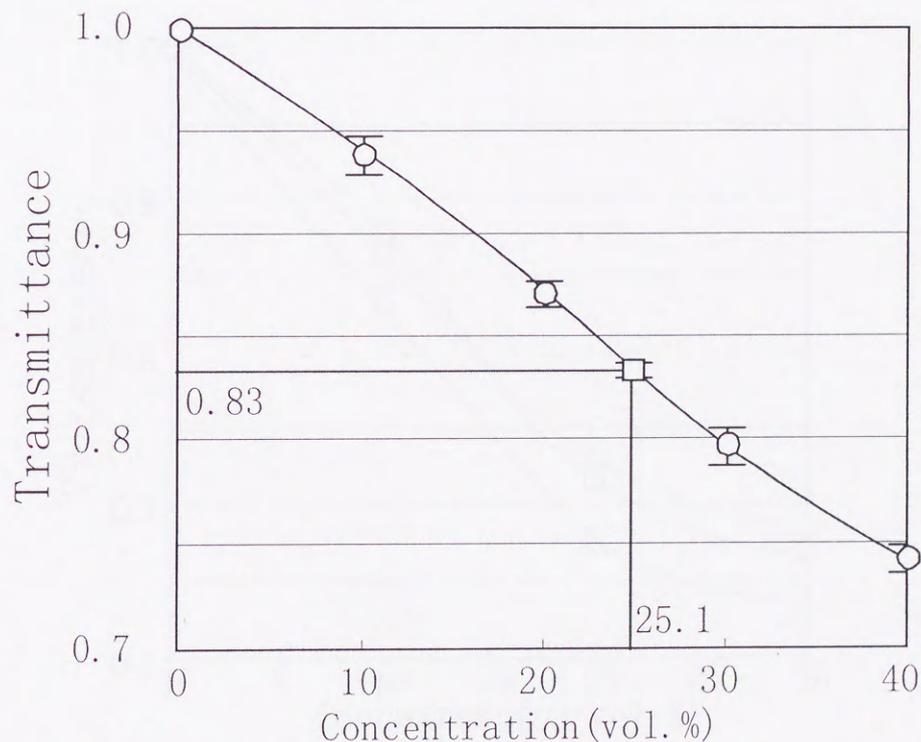


Fig. 2.16 Relationship between transmittance and concentration for ethanol aqueous solution and SHOCHU

5. 3. 7 アミンおよびカルボン酸の分析

これまでは、エチレングリコール、エタノールなどのアルコール類の測定を行ってきた。OFSSは、屈折率に応答するため、原理的にはアルコール以外の物質の分析への応用も可能である。

アミンは界面活性剤の原料などに使用される物質なので、合成時の濃度管理が必要である。また、潤滑油の添加剤や肥料の固結防止剤としても使われるが、腐食性が強く、さらに有害でもあるため、廃油、廃水中のアミン濃度の観測が非常に重要である。そこで、アミン水溶液の濃度測定を試みた。Fig. 2. 17 にアミン水溶液を測定した結果を示す。試料はエチルアミン、n-プロピルアミン、n-ブチルアミン水溶液である。アミンの場合は全て類似した曲線が得られており、分子量の違いによる応答曲線の差はほとんどみられず、応答曲線からそれぞれの識別は困難といえる。しかし、非常に感度が高く、濃度 20%以下の領域においては直線状の応答曲線が得られているため、比較的 low 濃度の試料でも測定が可能であり、アミンに対しても濃度監視センサーとしての応用が可能であることがわかった。

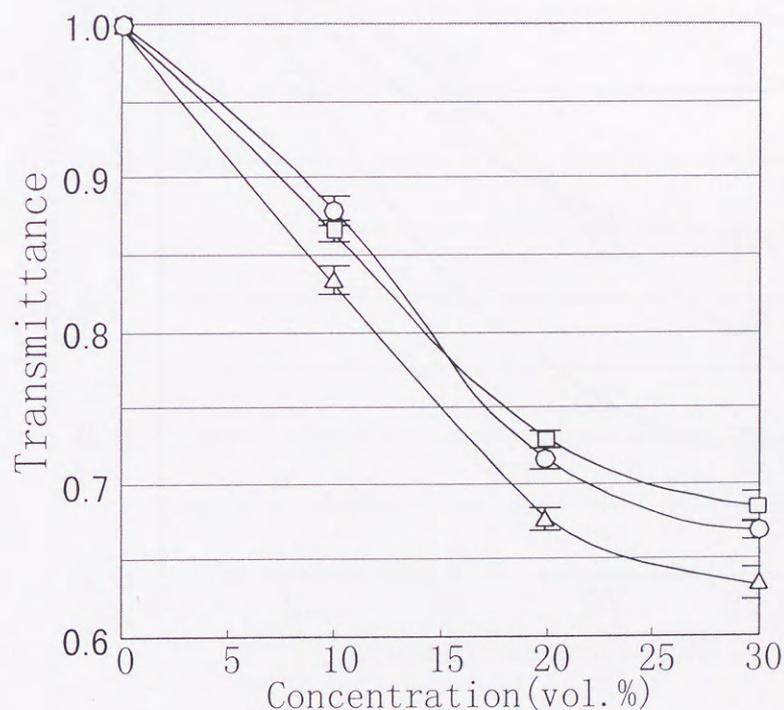


Fig. 2.17 Relationship between transmittance and concentration for n-butylamine, n-propylamine, ethylamine aqueous solutions ; Δ n-butylamine, \square n-propylamine, \circ ethylamine

カルボン酸は、様々な化学合成材料および食用にも用いられる用途の広い化学物質の一つである。そこで、Fig. 2.17 にカルボン酸を測定した結果を示す。カルボン酸の場合、ギ酸、酢酸、プロピオン酸とアルキル鎖長が長くなるにしたがって 100 % 付近の透過率が高くなる傾向が見られた。ギ酸、酢酸、プロピオン酸の屈折率(n_D^{25})はそれぞれ 1.36938、1.36995、1.38430 である。屈折率が 1.37 以上になると濃度-透過率曲線の勾配が上向きになることを先に述べた。このため、屈折率がほぼ 1.37 の酢酸の高濃度における濃度-透過率曲線の勾配は水平になり、屈折率が 1.37 を越えているプロピオン酸の濃度-透過率曲線の勾配が上向きに変わっているものと思われる。しかし、カルボン酸に対する GC-OFSS の感度も高く、カルボン酸の濃度センサーとしても十分に利用できることがわかった。

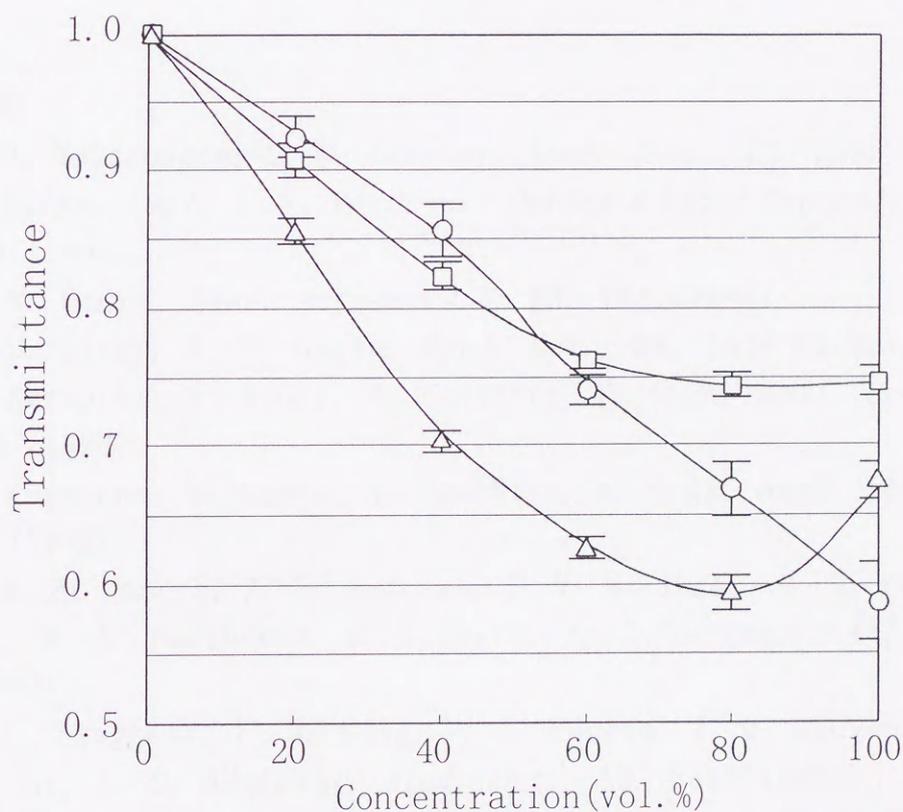


Fig. 2.17 Relationship between transmittance and concentration for propionic acid, acetic acid, and formic acid aqueous solutions

; Δ propanic acid, \square acetic acid, \circ formic acid

6 結言

本章では、近接場光学を応用した光ファイバーを作製し、いくつかの基本的な物質を測定することにより、本センサーの特性に関する知見を得ることを目的とした。濃度-屈折率曲線が直線状のエチレングリコールの測定では、40%を極小値とする曲線状の検量線が得られた。これはSPR共鳴による吸収領域の角度が大きくなりすぎて、ファイバー内のレーザーの角度領域からはずれたためと思われる。エタノールでは、濃度-屈折率曲線とほぼ同等の、しかし高感度の濃度-透過率曲線が得られ、メタノールもエタノールと同様の透過率曲線が得られた。また、ファイバーに蒸着する金の膜厚、検知部の長さを検討し、膜厚45 nm、検知部の長さ100 mmが最適な値であるという結果を得られた。さらに、アルコール以外にエチルアミン、プロピルアミン、ブチルアミン、ギ酸、酢酸、プロピオン酸の測定も行った結果、良好な応答を得ることができた。

引用文献

- 1) M. D. DeGrandpre, L. W. Burgess, *Anal. Chem.*, **60**, 2582 (1988).
- 2) A. Safaai-Jazi, J. V. Peterson, *Optics & Laser Technology*, **26**, 399 (1994).
- 3) W. M. Henry, *Sens. Actuators B*, **22**, 101 (1994).
- 4) C. D. Singh, B. D. Gupta, *Appl. Opt.*, **34**, 1019 (1995).
- 5) Y. Kurauchi, T. Yanai, N. Egashira, K. Ohga, *Anal. Sci.*, **10**, 213 (1994).
- 6) Y. Kurauchi, T. Ogata, N. Egashira, K. Ohga, *Anal. Sci.*, **12**, 55 (1996).
- 7) J. A. de Haseth, J. E. Andrews, J. V. McClusky, R. D. Priester Jr., M. A. Harthcock, B. L. Davis, *Appl. Spectrosc.*, **47**, 173 (1993).
- 8) J. S. Sanghera, F. H. Kung, P. C. Pureza, V. Q. Nguyen, R. E. Miklos, I. D. Aggarwal, *Appl. Opt.*, **33**, 6315 (1994).
- 9) Z. Ge, C. W. Brown, M. Brown, *J. Appl. Polym. Sci.*, **56**, 667 (1995).
- 10) A. Fuchs, N. Sung, *ANTEC '95*, p.2437 (1995).
- 11) L. C. Shriver-Lake, K. A. Breslin, P. T. Charles, D. W. Conrad, J. P. Golden, F. S. Ligler, *Anal. Chem.*, **67**, 2431 (1995).
- 12) Y. Kurauchi, K. Ohga, *Anal. Sci.*, **6**, 919 (1990).

- 13) Y. Kurauchi, R. Hayashi, N. Egashira, K. Ohga, *Anal. Sci.*, **8**, 837 (1992).
- 14) C. Nylander, B. Liedberg, T. Lind, *Sens. Actuators*, **3**, 79 (1982/83).
- 15) A. Otto, *Z. Phys.*, **216**, 398 (1968).
- 16) E. Kretschmann, *Z. Phys.*, **241**, 313 (1971).
- 17) C. Ronot-Trioli, A. Trouillet, C. Veillas, El-Shaikh, H. Gagnaire, *Anal. Chim. Acta*, **319**, 121 (1996).
- 18) A. Abdelghani, J. M. Chovelon, N. Jafferzic-Renault, A. Trouillet, C. Veillas, C. Ronot-Trioli, H. Gagnaire, *Thin Solid Films*, **284-285**, 157 (1996).
- 19) A. Abdelghani, J. M. Chovelon, N. Jafferzic-Renault, C. Ronot-Trioli, C. Veillas, H. Gagnaire, *Sens. Actuators, B*, **38-39**, 407 (1997).
- 20) J. W. Sadowski, I. K. J. Korhonen, J. P. K. Peltonen, *Optical Engineering*, **34**, 2581 (1995).
- 21) 有機合成化学協会編, "溶剤ポケットブック", P. 266 (1967), (オーム社).
- 22) 宮崎 孝雄, 山田 善郎, 計測自動制御学会論文集, **32**, 133 (1996).

第3章 非弾性電子トンネル分光法による表面の状態分析—アルミナ表面での *p*-または *o*-置換ベンゾニトリルおよび *p*-または *o*-置換ベンズアミド—

1 緒言

第2章で述べている光ファイバーセンサーは、金膜と試料との界面における状態と試料固有の屈折率がデータに反映される。しかし、光源の波長が一定であるので、分光学的なスペクトルを得ることが不可能であり、詳細な情報を得るには、さらに他の分析機器を併用しなければならない。序章で述べた IETS は、金属—酸化物—金属構造を持つトンネル接合の金属酸化物表面に吸着した化学種の振動スペクトルを得る分光法である¹⁾。金属酸化物上に試料を吸着させて測定できるこの分光法は、他の分析法と比較して、ファイバーセンサーの金表面における相互作用に対するモデルの一つとしてとらえることができる。

有機合成試薬の中でも特に重要なものの一つとして、ニトリルがある。ニトリルは、カルボン酸、ケトン、アミド、アルデヒドなど、有機合成に必要な試薬の多くを合成に必要な化合物である。また、航空機の構造接着剤などにも使用される、はく離強度の大きい優れた接着剤としても用いられる。また、アミドはプラスチックの発泡剤や、ペプチドとして生体吸収性高分子としても利用される化合物である。

反応効率を向上させたり、複雑な化学反応から必要な反応経路だけを選択するには触媒が用いられる。中でも不均一系触媒表面には、多数の活性点が存在しており、反応の解析が困難な場合が多い²⁻⁴⁾。したがって、不均一系触媒作用を解明するには、触媒表面で起こる反応機構や構造変化の情報を精度よく得ることが必要である。このため、従来から振動分光法による測定が多く⁵⁻⁸⁾、特にアルミナ触媒に対する研究は多数行われている⁹⁻¹³⁾。

非弾性電子トンネル分光法 (Inelastic Electron Tunneling Spectroscopy : IETS) を用い、アルミナおよびマグネシア表面における有機物の吸着、エステルの加水分解反応、半導体の表面状態など多くの研究がある¹⁴⁻²³⁾。しかし、ニトリルの、アルミナ上における表面反応についての研究例はほとんどみられない。

そこで本報では、IETS を用いてベンゾニトリルおよびベンズアミドのアルミナ表面における吸着状態を観測し、それより酸触媒加水分解反応について検討した。また、ニトリル、アミドの芳香族環上の官能基の位置や種類による反応性に及ぼす影響についても検討した。本章ではこれ

らの結果を記述する。

2 測定原理

IETS は、電子のトンネル現象を利用した分光法である。真空蒸着装置のベルジャー内で、金属-金属酸化物-金属構造の接合を作成する。この接合を Fig. 3.1 の回路に組み込み、電圧をかけると、Fig. 3.2 のように、左右のフェルミ順位は eV のエネルギー差を持つようになる。このとき、酸化物層の厚さが十分に薄いとトンネル効果によって電子が Al から Pb へ移動する。このトンネル現象は、電子が金属酸化物表面の試料分子と相互作用せずに、エネルギーを保持したままトンネルする弾性トンネルと、電子が分子と相互作用して分子の振動モードを励起して、振動エネルギー $h\nu$ を失ってトンネルする非弾性トンネルの二つがある。

ここで、接合にかかる電圧 V とトンネル電流 I との関係は、Fig. 3.3(a) のようになる。 $eV < h\nu$ 、すなわち $V < h\nu/e$ の時は、トンネル電子は振動を励起するほどの十分なエネルギーを持たず、弾性トンネル電流だけが流れて、電流 I は V と共に単調増加する。 $eV \geq h\nu$ 、すなわち $V \geq h\nu/e$ になると、エネルギーが振動励起に使われた非弾性トンネル電流が流れ始める。このときの電流 I は、弾性、非弾性トンネル電流の和であるから、Fig. 3.3(c) のように二階微分を行うことによりピークとして得られる。

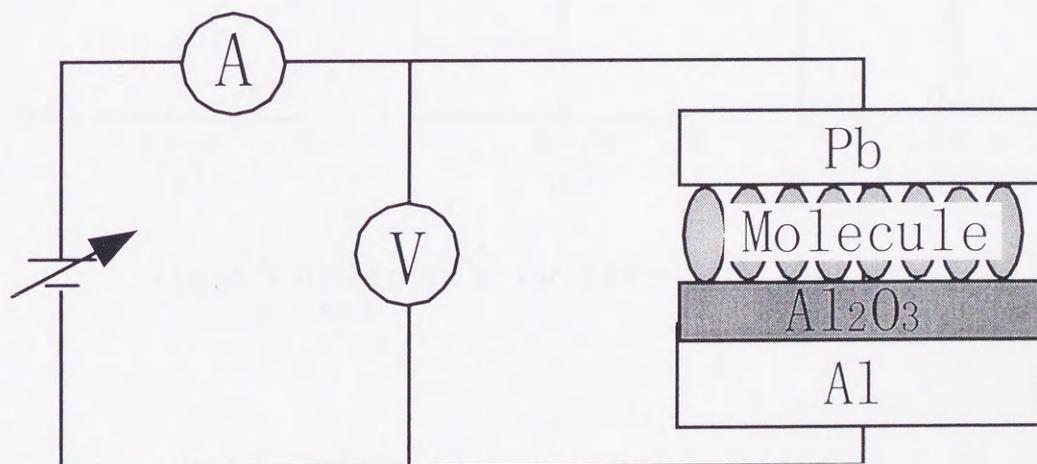


Fig. 3.1 Schematic representation of tunneling junction

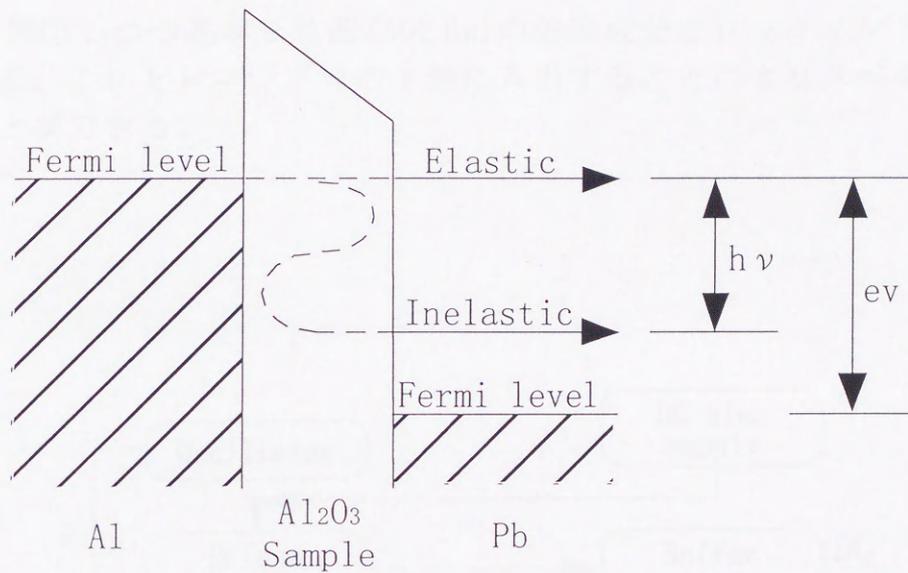


Fig. 3.2 Detection principle of IET spectrum

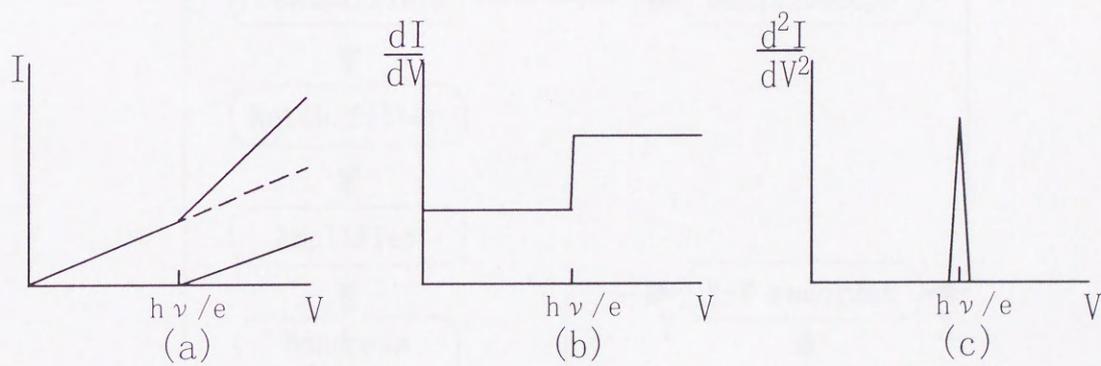


Fig. 3.3 Detection principle of IET spectrum

3 実験

3.1 実験装置

Fig. 3.4 に測定装置のブロックダイアグラムをしめす。接合を回路内に組み込み、液体ヘリウム温度まで冷却し、接合にかける電圧を 0~500 mV まで掃印しつつ基本正弦波 (502 Hz) の倍音成分をロックインアンプで検出する。これをレコーダーの Y 軸に入力することによりスペクトルを得ることができる。

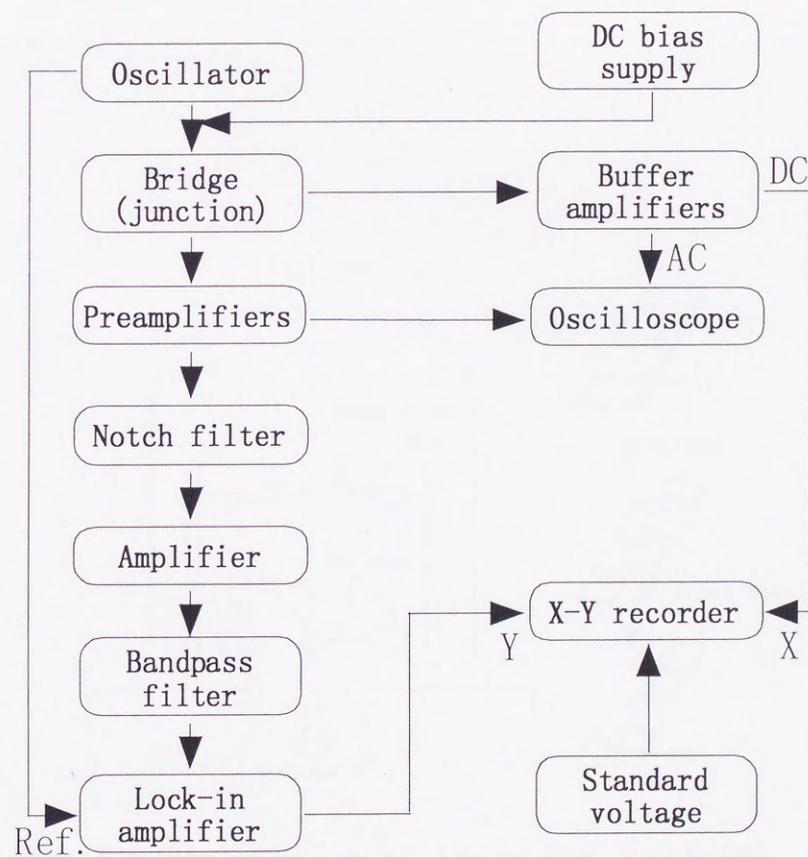


Fig. 3.4 Block diagram of measuring equipment

3. 2 接合の作製

基板には、顕微鏡用スライドガラスを $13 \times 37 \text{ mm}^2$ に切断して用い、重クロム酸・硫酸混合溶液中に一夜以上浸せきして脱脂した後、蒸留水、メタノールで超音波洗浄ののち乾燥して使用した。

Fig. 3.5 に蒸着装置のベルジャー内、および接合作製の模式図を示す。この基板は、 $0.8 \sim 2.0 \times 10^{-5} \text{ Torr}$ ($1 \text{ Torr} = 133.322 \text{ Pa}$) の高真空のもとで基板上にマスクを通して 1 mm 幅の Al を蒸着し、更にグロー放電酸化により Al 上にアルミナを形成させた。次に、真空系外で基板のアルミナ表面に試料溶液をドーピングしたあと、再度高真空中で 1 mm 幅の Pb をアルミナに直交するようにマスクを通して蒸着してトンネル接合を作製した。交差部の面積は、 1 mm^2 であり、抵抗値が $50 \sim 1 \text{ K}\Omega$ の時、両端にリード線を接続して測定に供した。

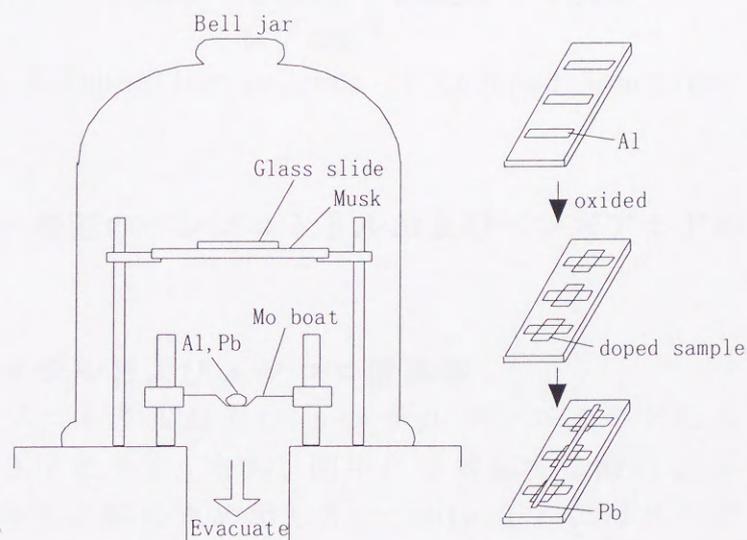


Fig. 3.5 Preparation of tunneling junction

4 結果および考察

4.1 アルミナアンドープの IET スペクトル

Fig. 3.6 にアルミナアンドープの IET スペクトルを示す。アルミナのフォノン、 ν Al-O、 ν Al-H、 ν OH が観測される。これは全てのスペクトルのバックグラウンドとなる。

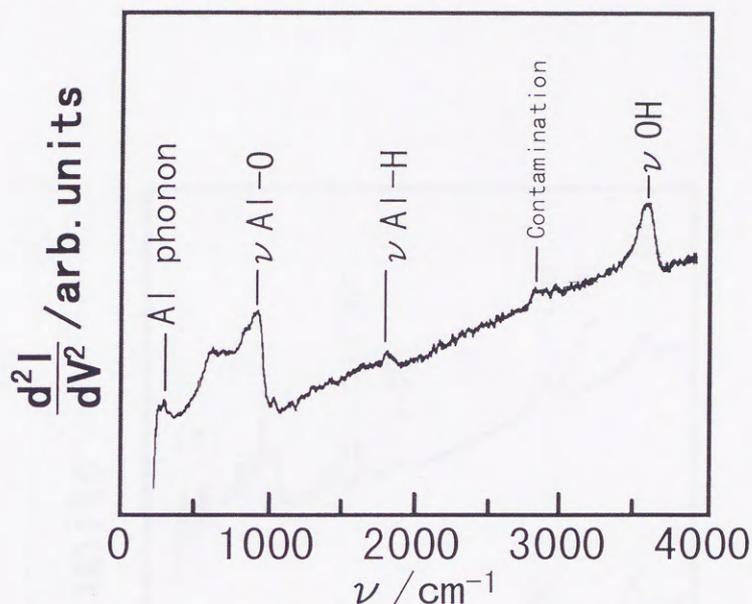


Fig. 3.6 Tunneling spectra of undoped junction

4.2 アルミナ表面のベンゾニトリルおよびベンズアミドの IET スペクトル

4.2.1 *p*-メチルおよび *p*-クロロ置換体

p-メチルベンゾニトリルおよび *p*-メチルベンズアミドのトンネルスペクトルを Fig. 3.7 に示す。なお、図中には対応する酸の *p*-メチル安息香酸のスペクトルも比較のため示した。Table 3.1 にはスペクトルのピーク位置および帰属を示した。

Fig. 3.7 からわかるように、ピーク強度には若干の差異があるが、ニトリルおよびアミドのピーク位置は、対応する *p*-メチル安息香酸にほぼ一致している。これは Table 3.1 から明らかである。すなわち IR で観測される、ニトリルの 2200 cm^{-1} 付近の ν_{CN} 、アミドの 3300 cm^{-1} 付近のアミノ基および 1700 cm^{-1} 付近のカルボニルのピークが観測されないことから、これらは分子状には吸着されず、その分解生成物である酸が吸

着されていることがわかる。

一方、Fig. 3.8 には *p*-クロロベンズニトリル、*p*-クロロベンズアミドおよび *p*-クロロ安息香酸のトンネルスペクトルを示し、Table 3.2 にそのピーク位置と帰属を示す。この *p*-クロロ置換体のスペクトルにも、*p*-メチル置換体と同様に対応する *p*-クロロ安息香酸としての吸着が観測される。

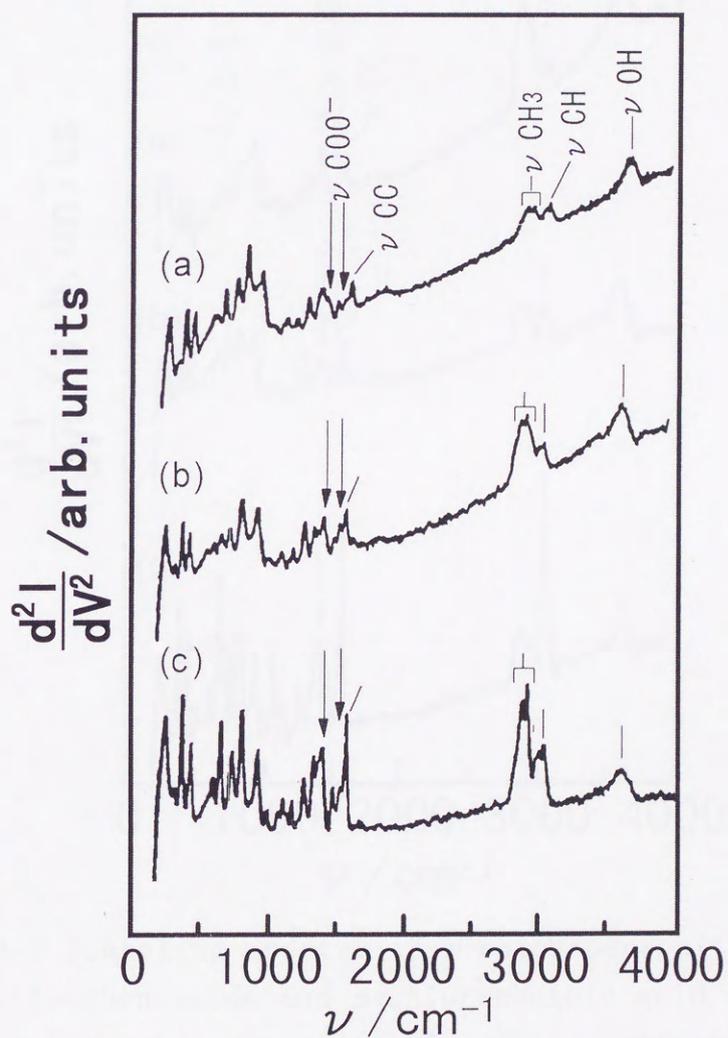


Fig. 3.7 Tunneling spectra of *p*-methylbenzonitrile and *p*-methylbenzamide and *p*-methylbenzoic acid on Al_2O_3 ; (a) *p*-methylbenzonitrile (b) *p*-methylbenzamide (c) *p*-methylbenzoic acid

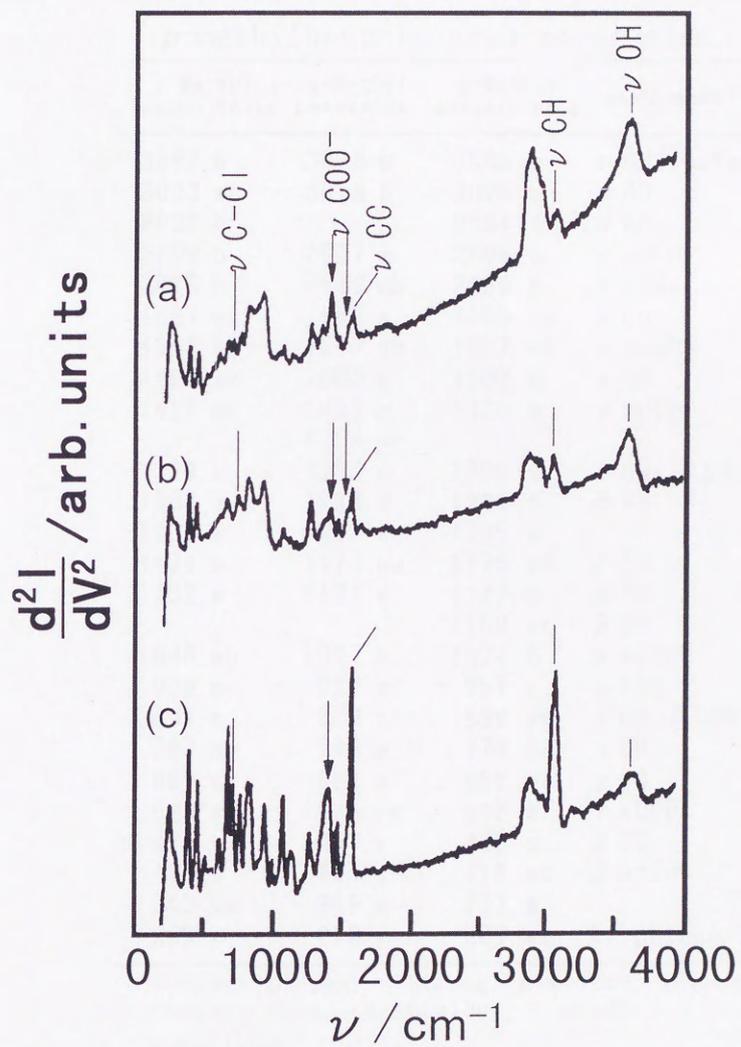


Fig.3.8 Tunneling spectra of *p*-chlorobenzonitrile and *p*-chlorobenzamide and *p*-chlorobenzoic acid on Al_2O_3
 ; (a) *p*-chlorobenzonitrile (b) *p*-chlorobenzamide
 (c) *p*-chlorobenzoic acid

Table 3.1 Vibrational frequencies (cm^{-1}) and mode assignments of chemisorbed *p*-methylbenzotrile, *p*-methylbenzamide and *p*-methylbenzoic acid on alumina

p-Methyl benzotrile	p-Methyl benzamide	p-Methyl benzoic acid	assignment ^{a)}
3597 b	3585 b	3586 b	ν OH(surface)
3023 wb	3018 b	3026 m	ν CH
2991 b		2994 sh	ν CH
2899 b	2907 m	2898 s	ν asCH ₃
2868 b	2849 mb	2859 s	ν sCH ₃
1587 b	1598 s	1599 vs	ν CC
1552 sh	1547 sh	1557 sh	ν asCOO ⁻
1491 sh	1505 w	1500 s	ν CC
1421 mb	1432 m	1420 m	ν sCOO ⁻
	1394 sh		
1359 s	1360 w	1360 s	δ CH ₃ , δ CH ₂
1287 s	1293 s	1291 s	β CH
1202 w	1207 w	1205 s	
1174 w	1174 vw	1175 sh	β CH
1132 w	1121 w	1142 s	β CH
		1100 sh	β CH
1046 wb	1027 b	1024 b	ν asCCO
946 m	932 s	957 s	ν AlO
841 s	829 s	839 vs	γ CH, δ COO ⁻
767 s	742 w	774 s	γ CH
689 s	681 w	696 vs	γ CO
628 wb	636 vw	638 s	γ sCOO ⁻
471 s	457 s	475 s	β CO
410 s	401 s	412 vs	β asCOO ⁻
345 vw	348 w	357 w	
289 s	278 s	284 vs	Al phonon

vs=very strong, s=strong, m=medium, w=weak, vw=very weak, sh=shoulder, b=broad

a) Ref. 14, 15

Table 3.2 Vibrational frequencies(cm^{-1}) and mode assignments of chemisorbed *p*-chlorobenzonitrile, *p*-chlorobenzamide and *p*-chlorobenzoic acid on alumina

p-Chloro benzonitrile	p-Chloro benzamide	p-Chloro benzoic acid	assignment ^{a)}
3587 mb	3588 mb	3594 b	ν OH(surface)
3035 b	3021 b	3029 vs	ν CH
2852 mb	2863 b	2846 b	(Contamination)
1584 s	1581 s	1580 vs	ν CC
1553 sh	1550 sh		ν asCOO ⁻
1478 w	1480 s	1481 s	ν CC
1425 s	1428 mb	1423 mb	ν sCOO ⁻
1363 w	1369 vw		
1283 s	1282 vs	1274 s	β CH
1141 b	1145 w	1158 sh	β CH
1079 w	1078 s	1081 vs	β CH
1049 b	1042 vw	1006 s	ν asCCO
944 s	939 mb	949 s	ν AlO
		851 s	γ CH, δ COO ⁻
847 mb	833 mb	831 s	γ CH
777 w	779 sh	777 s	γ CH
726 w	750 m	728 s	ν C-Cl
693 w	677 m	690 vs	γ CC
625 w	624 w	626 s	γ sCOO ⁻
536 sh		535 s	β CC
476 s	457 s	476 vs	β CC
414 s	406 s	413 vs	β asCOO ⁻
	290 sh	296 vs	Al phonon
260 sh	267 s		β CH

vs=very strong, s=strong, m=medium, w=weak,
vw=very weak, sh=shoulder, b=broad

a)Ref. 14, 15

4. 2. 2 *o*-メチルおよび *o*-クロロ置換体

o-メチルベンズニトリルおよび *o*-メチルベンズアミドのトンネルスペクトルを、対応する酸の *o*-メチル安息香酸のスペクトルと併せて Fig. 3.9 に示し、Table 3.3 にはスペクトルのピーク位置および帰属を示した。

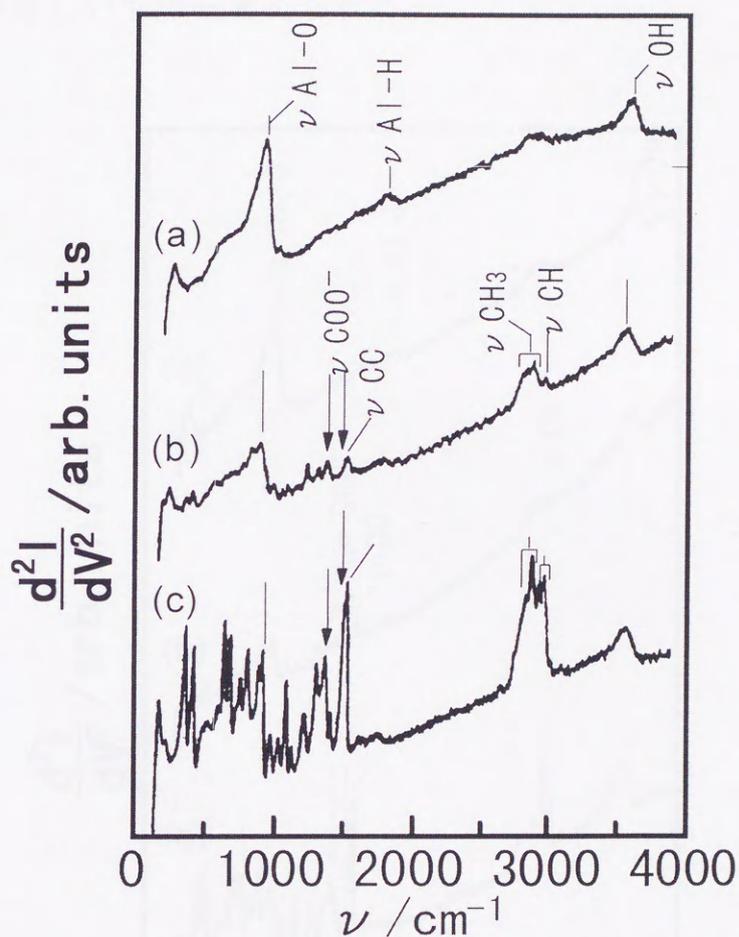


Fig. 3.9 Tunneling spectra of *o*-methylbenzonitrile and *o*-methylbenzamide and *o*-methylbenzoic acid on Al_2O_3 ; (a) *o*-methylbenzonitrile (b) *o*-methylbenzamide (c) *o*-methylbenzoic acid

Fig. 3.9 から明らかなように、*o*-メチルベンズニトリルでは吸着は観測されず、アンドープの状態を示していることがわかる。一方、*o*-メチルベンズアミドではスペクトルのピーク強度は極めて小さいが、対応する *o*-メチル安息香酸に類似し、カルボキシレートのピークが観測される。これらの分析結果より、わずかながら加水分解に基づく反応が進行しているものといえる。*o*-置換体は、アルミナ表面では立体障害

のため、加水分解反応が進行しにくいものと考えられる。

さらにベンズニトリルおよびベンズアミドの *o*-クロロ置換体のアルミナ表面でのトンネルスペクトルおよびその帰属を Fig. 3.10 および Table 3.4 にそれぞれ示す。いずれも *o*-メチル置換体と類似の挙動を示しているといえる。すなわち、*o*-置換体は一般に表面反応に立体障害の影響が著しいものと考えられる。

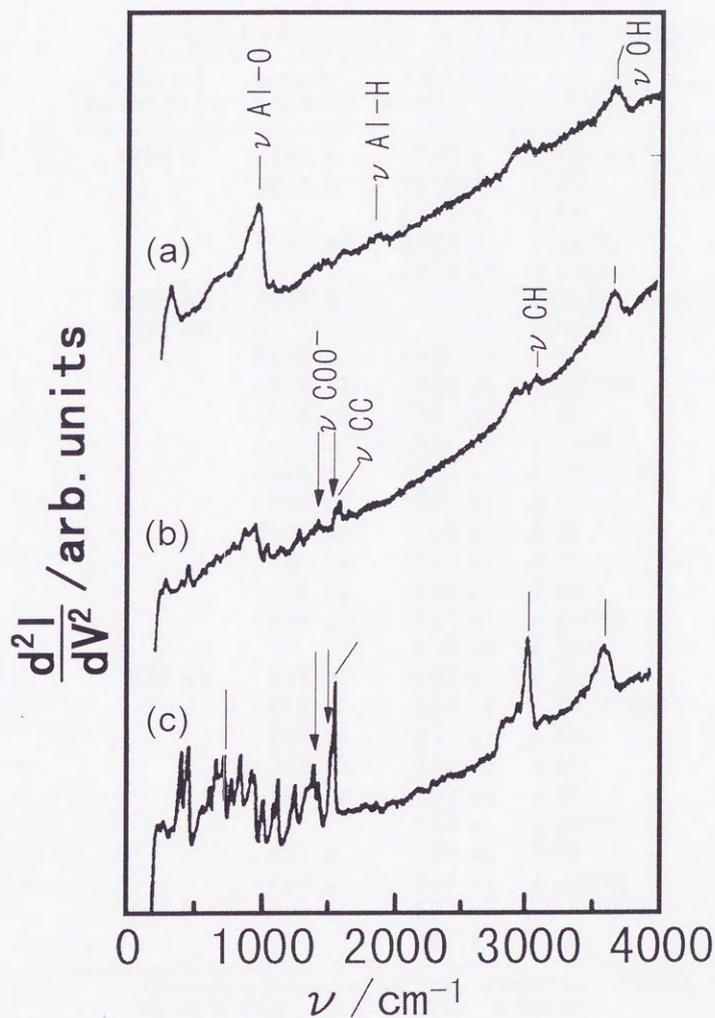


Fig. 3.10 Tunneling spectra of *o*-chlorobenzonitrile and *o*-chlorobenzamide and *o*-chlorobenzoic acid on Al_2O_3
; (a) *o*-chlorobenzonitrile (b) *o*-chlorobenzamide
(c) *o*-chlorobenzoic acid

Table 3.3 Vibrational frequencies(cm-1) and mode assignments of chemisorbed *o*-methylbenzonitrile, *o*-methylbenzamide and *o*-methylbenzoic acid on alumina

<i>o</i> -Methyl benzonitrile	<i>o</i> -Methyl benzamide	<i>o</i> -Methyl benzoic acid	assignment ^{a)}
3586 b	3592 b	3597 b	ν OH(surface)
	3021 b	3018 s	ν CH
		2979 s	ν CH
	2925 mb	2923 s	ν asCH ₃
		2874 sh	ν sCH ₃
2866 wb	2863 b		(contamination)
1835 wb			ν Al-H
	1579 b	1587 vs	ν CC
	1563 sh	1561 sh	ν asCOO ⁻
	1484 vs	1482 s	ν CC
	1432 m	1431 s	ν sCOO ⁻
	1368 w	1378 s	δ CH ₃ , δ CH ₂
	1286 s	1287 s	β CH
	1208 wb	1190 s	β CH
	1142 vw	1147 vs	β CH
	1098 vw	1097 s	β CH
	1039 wb	1037 s	ν asCCO
		976 vs	ρ CH ₃
936 sb	937 b	948 s	ν AlO
	888 b	864 vs	γ CH, δ COO ⁻
	807 w	815 s	ρ CH ₂
	756 sh	739 vs	γ CC
	695 sh	697 vs	γ CC
		666 w	γ sCOO ⁻
	467 w	488 vs	β CC
	420 w	429 vs	β asCOO ⁻
297 w	297 m	307 sh	Al phonon
		247 s	β CX

vs=very strong, s=strong, m=medium, w=weak,
vw=very weak, sh=shoulder, b=broad

a) Ref. 14, 15

Table 3.4 Vibrational frequencies(cm^{-1}) and mode assignments of chemisorbed *o*-chlorobenzonitrile, *o*-chlorobenzamide and *o*-chlorobenzoic acid on alumina

<i>o</i> -Chloro benzonitrile	<i>o</i> -Chloro benzamide	<i>o</i> -Chloro benzoic acid	assignment ^{a)}
3583 b	3584 b	3593 mb	ν OH(surface)
	3025 wb	3010 vs	ν CH
2890 b	2874 wb	2855 b	(contamination)
1826 wb			ν Al-H
	1581 s	1581 vs	ν CC
	1555 sh	1552 sh	ν asCOO ⁻
		1460 s	ν CC
	1428 w	1423 s	ν sCOO ⁻
	1363 sh	1373 sh	
	1282 w	1280 s	β CH
	1154 w	1144 vs	β CH
		1118 s	β CH
1046 w			δ CH
	1042 w	1038 s	ν asCCO
		971 s	
929 mb	939 mb	943 s	ν AlO
	875 mb	862 s	γ CH, δ COO ⁻
	790 w	800 s	γ CH
		741 s	ν C-Cl
	689 w	691 s	γ CH
		643 s	γ sCOO ⁻
	576 sh	595 sh	β CC
	471 s	486 vs	β CC
	415 w	423 vs	β asCOO ⁻
		365 w	
295 s	295 w	295 w	Al phonon
		253 w	β CH

vs=very strong, s=strong, m=medium, w=weak,
vw=very weak, sh=shoulder, b=broad

a) Ref. 14, 15

4. 2. 3 *p*-および *o*-ニトロ置換体

p-ニトロ置換のベンズニトリルおよびベンズアミド、*p*-ニトロ安息香酸のトンネルスペクトルを Fig. 3.11 に示し、また、これらの *o*-置換体のトンネルスペクトルを Fig. 3.12 に示した。それぞれのスペクトルのピーク位置および帰属を Table 3.5 および 3.6 に示した。まず Fig. 3.11 の *p*-置換体のニトリルおよびアミドでは、対応する酸と同様なカルボキシレートピークが観測されることから、分解反応が認められる。しかし、同時に *p*-ニトロベンズニトリルでは、ニトリル基の伸縮振動が 2191 cm^{-1} に観測されることから分子状吸着、およびアミノ基に基づく極めて弱いピーク (3310 cm^{-1} 付近) の存在から、ニトロ基がアミノ基へ還元されたものの吸着が考えられる。この現象は、Fig. 3.12 の *o*-ニトロベンズニトリルのトンネルスペクトルでもピーク強度は弱いを観測される。一

方、ニトロベンズアミドでは、*p*-置換体のスペクトル (Fig. 3.11) から、ニトロ基が還元したアミノ基のピークが観測されるが、カルボニルのピークがないことから、分子状吸着は認められず、大部分は分解生成物の酸が吸着されるものと考えられる。この現象は *o*-ニトロベンズアミド (Fig. 3.12) でも全く同様に認められる。

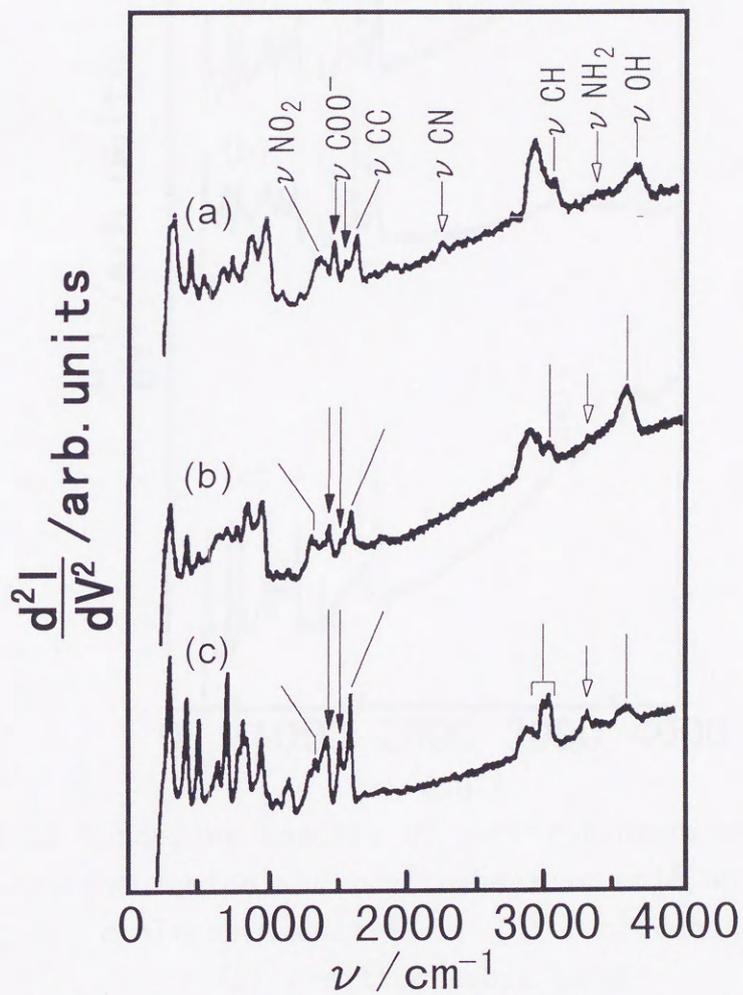


Fig. 3.11 Tunneling spectra of *p*-nitrobenzonitrile and *p*-nitrobenzamide and *p*-nitrobenzoic acid on Al_2O_3
; (a) *p*-nitrobenzonitrile (b) *p*-nitrobenzamide
(c) *p*-nitrobenzoic acid

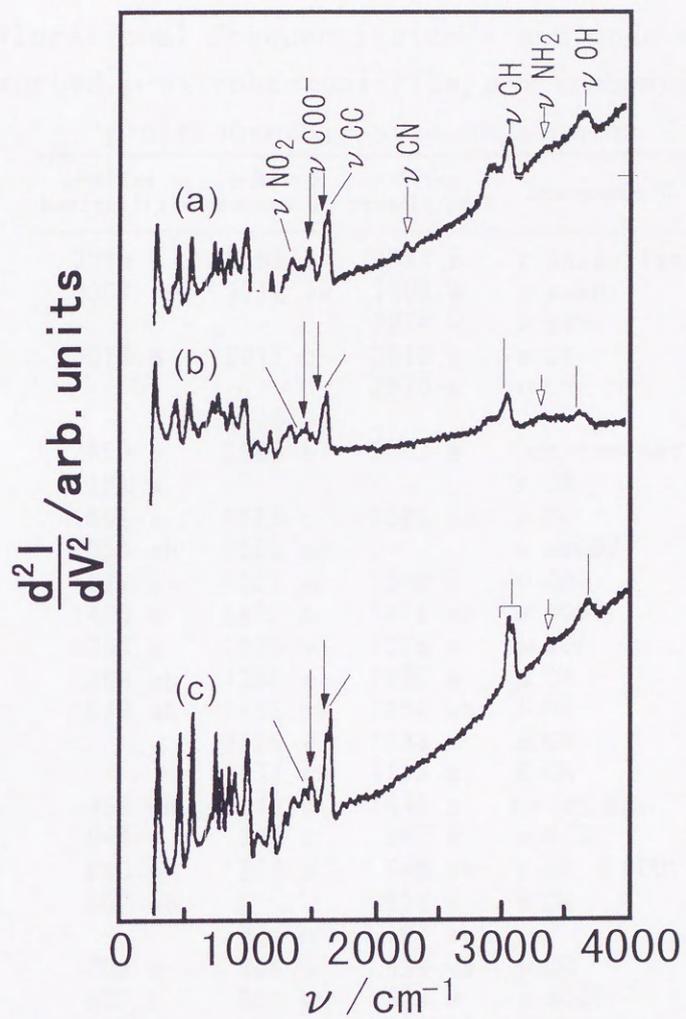


Fig.3.12 Tunneling spectra of *o*-nitrobenzonitrile and *o*-nitrobenzamide and *o*-nitrobenzoic acid on Al_2O_3 ; (a) *o*-nitrobenzonitrile (b) *o*-nitrobenzamide (c) *o*-nitrobenzoic acid

Table 3.5 Vibrational frequencies (cm^{-1}) and mode assignments of chemisorbed *p*-nitrobenzonitrile, *p*-nitrobenzamide and *p*-nitrobenzoic acid on alumina

p-Nitro benzonitrile	p-Nitro benzamide	p-Nitro benzoic acid	assignment ^{a)}
3589 b	3589 b	3593 b	ν OH(surface)
3307 vw	3312 vw	3309 w	ν asNH ₂
		3274 w	ν sNH ₂
3019 b	3013 b	3013 s	ν CH
		2970 s	ν CH
	2938 b		
2859 b	2881 b	2853 b	(contamination)
2191 w			ν CN
1591 s	1589 s	1586 vs	ν CC
1555 sh	1552 sh		ν asCOO ⁻
1527 w	1521 w	1509 s	ν CC
1426 m	1427 s	1418 sb	ν sCOO ⁻
1334 b	1330 w	1326 m	ν NO ₂
1306 wb	1296 w	1292 w	β CH
1179 wb	1188 wb	1152 wb	β CH
	1128 w	1138 m	β CH
	1077 wb	1118 b	β CH
1058 wb	1043 w	1049 s	twist NH ₂
944 s	940 s	947 s	ν AlO
840 m	835 s	845 sh	γ CH, δ COO ⁻
807 wb		826 s	γ CH
	761 m	781 sh	
702 m	696 w	699 vs	γ CC
637 b	634 vw	634 m	γ sCOO ⁻
505 s	497 w	504 s	β CC
414 s	414 s	417 s	β asCOO ⁻
294 s	293 vs	296 vs	Al phonon
267 mb			

vs=very strong, s=strong, m=medium, w=weak,
vw=very weak, sh=shoulder, b=broad

a) Ref. 14, 15

Table 3.6 Vibrational frequencies(cm^{-1}) and mode assignments of chemisorbed *o*-nitrobenzotrile, *o*-nitrobenzamide and *o*-nitrobenzoic acid on alumina

<i>o</i> -Nitro benzotrile	<i>o</i> -Nitro benzamide	<i>o</i> -Nitro benzoic acid	assignment ^{a)}
3602 b	3578 b	3602 b	ν OH(surface)
3303 wb	3287 vw	3272 w	ν NH ₂
		3040 s	ν CH
3019 s	3007 mb	3008 s	ν CH
2865 b	2863 b		(contamination)
2206 w			ν CN
1599 s	1592 s	1603 s	ν CC
1570 sh	1561 sh	1574 m	ν asCOO ⁻
1477 w	1477 w	1476 sh	ν CC
1443 m	1434 m	1451 m	ν sCOO ⁻
1373 vw	1386 b	1403 w	
1315 w	1310 b	1315 m	ν NO ₂
1254 w	1258 sh	1250 m	β CH
1149 s	1149 m	1151 s	β CH
1048 b	1032 b	1035 b	twist NH ₂
956 s	961 m	960 vs	ν AlO
	935 m		γ CH
855 s	848 s	856 s	γ CH, δ COO ⁻
807 s		811 s	γ CH
	787 vw		
753 s	742 s	753 s	β CH- β CX
708 s	695 s	710 vs	γ CC
	568 w		
533 vs	523 s	534 vs	β CC
433 s	419 s	434 vs	β asCOO ⁻
260 vs	254 vs	296 vs	Al phonon

vs=very strong, s=strong, m=medium, w=weak,
vw=very weak, sh=shoulder, b=broad

a)Ref. 14, 15

4. 3 ニトリルおよびアミドのアルミナ上での表面反応機構の考察

ニトリルおよびアミドは、酸または塩基触媒のもとで加水分解して酸およびアンモニアまたはアミンになることは良く知られている。*p*-または *o*-置換のベンズニトリルおよびベンズアミドが、アルミナ表面で *p*-または *o*-置換安息香酸として吸着される場合は、真空系内またはアルミナ表面上に存在する水分子が反応に関与する加水分解生成物の吸着と見なされる。

アルミナは両性を示すため、表面に形成している水酸基は酸またはアルカリ性を示すが、*p*-および *o*-安息香酸が吸着したアルミナ表面の水酸基は、そのピーク強度に大きな変化がないことから、アルミナ表面は酸触媒として反応に関与しているものと考えられる。これより、アルミナ表面に於けるニトリルおよびアミドの加水分解は、酸触媒に基づく反応機構 (Fig. 3.13) によるものと考えられる。

まず、*p*-置換ベンズニトリルについて考察する。 R_1 がメチル基とクロロ基の場合、これらの官能基は電子供与性であるので、メゾメリー効果 (以下+M 効果) により共鳴構造は Fig. 3.14 のように表わされる。

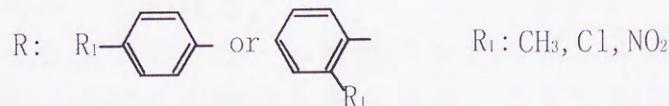
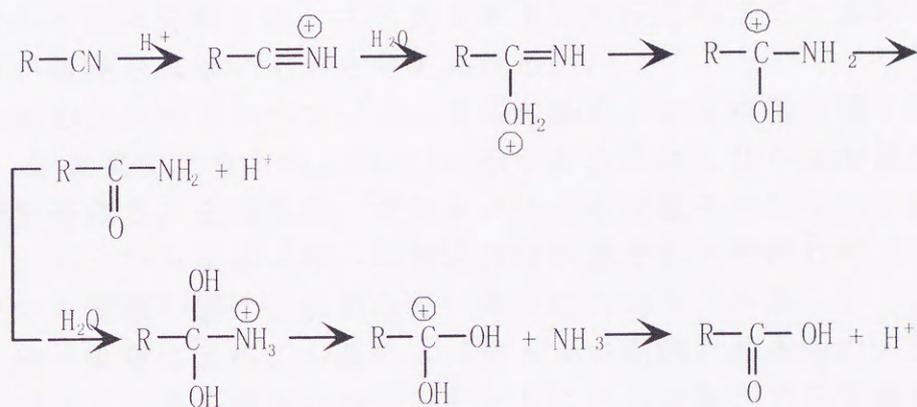


Fig. 3.13 Hydrolysis reaction of nitrile

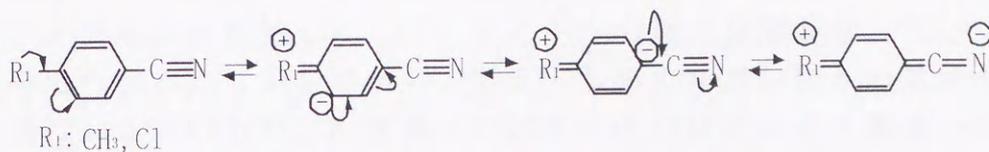


Fig. 3.14 M effect of methyl, chloro group

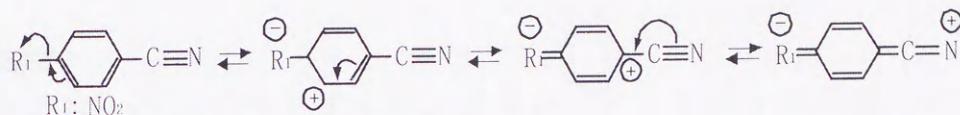


Fig. 3.15 M effect of nitro group

さらにメチル基は電子供与性、クロロ基は電子吸引性の誘起効果を示すが、この効果はいずれも炭素鎖を伝わるにしたがって急速に弱まるため、*p*-置換の場合は誘起効果の影響をほとんど受けないと思われる。また、+M効果によりニトリル基の窒素原子が負電荷を帯びるため、プロトンの求電子付加反応が促進され、アミドおよびカルボン酸への加水分解が起こりやすくなる。このため *p*-メチルおよび *p*-クロロベンズニトリルでは、ほとんど加水分解され、スペクトル上に未反応のアミノ基およびニトリル基が観測されないものと考えられる。

これに対し、*p*-ニトロベンズニトリルの場合、ニトロ基の電子吸引性のため、-M効果により、Fig. 3.15 に示すようにニトリル基の窒素原子が正電荷を帯びる。そのため、プロトンによる求電子付加反応が抑制され、アミドおよびカルボン酸への加水分解が速やかに行われず、メチル置換やクロロ置換の場合とは異なり、未反応のニトリル基、アミノ基が残存し、分子吸着によるこの基のスペクトルが観測されるものと思われる。したがって、カルボキシレートとともにニトロ基、アミノ基が観測されていることから、加水分解生成物の吸着、および分子状吸着が共存して観測されるものと思われる。

また、*p*-置換ベンズアミドは、*p*-置換ベンズニトリルがカルボン酸に加水分解される際の間生成物でもあるため、ニトリルと同様の傾向が観測されている。

o-置換ベンズニトリルの場合は、*p*-置換とは全く異なったスペクトルを示している。まず、メチル置換、クロロ置換について考察すると、ベンズニトリルではカルボキシレート、および分子吸着に基づくピークは観測されないが、ベンズアミドでは微量ながらカルボキシレートのピー

クが観測される。このことから、*o*-位に官能基がある場合はアルミナ表面にニトリル基が接触しにくく、アミドへの加水分解が起こりにくいものと考えられる。しかしながら、アミドからカルボン酸への加水分解反応は進行しやすいため、*o*-置換ベンズアミドではアルミナ表面への吸着が認められるものと思われる。

ニトロ置換の場合は、*p*-置換とほぼ等しいピークが得られていることから、一部が加水分解しているものと思われる。

5 結言

本章では、ベンズニトリルおよびベンズアミドのメチル基、クロロ基およびニトロ基の *o*-および *p*-置換体のアルミナ表面に吸着した化学種の IET スペクトルを測定し、その吸着状態から表面反応機構を検討した。

アルミナ表面上には水酸基が存在しており、これが酸として作用し、酸触媒反応によってアルミナ表面上に存在する水酸基および真空系内に存在している水分子と反応して、ニトリルはアミドを経由してカルボン酸に加水分解されることがわかった。

また、クロロ基、メチル基を置換した *o*-置換ベンズニトリルではカルボン酸の吸着がみられないのに対し、*o*-置換ベンズアミドでは加水分解してカルボン酸が吸着している。したがって、*o*-置換ニトリルでは、立体障害のためにアルミナ表面とニトリル基が反応する頻度が少なく、そのためにニトリル基がアミドに加水分解される度合いが少ない。しかし、アミドからカルボン酸への加水分解が起こりやすいために酸としての吸着が観測されるものと考えられる。

メチル基、クロロ基のような電子供与性の官能基が置換された場合、*p*-置換体では +M 効果によって加水分解反応初期のプロトンによる求電子攻撃が促進され、吸着分子のほとんどがカルボン酸へ加水分解される。

しかし、ニトロ基のような電子吸引性の置換基の場合、*p*-置換、*o*-置換ともにアミドが観測されていることから、加水分解が進みにくく、分子状のアミドおよびニトリルもアルミナ表面に吸着しているものと思われる。以上のように、アルミナ表面のニトリルおよびアミドの酸触媒加水分解を、IETS によりその機構を解明できることがわかった。このように IETS は、アイソトープを使用することなく表面反応の解明を行うことができる。

引用文献

- 1) P. K. Hansma, "Tunneling Spectroscopy", Plenum, New York (1982).
- 2) 千鯛 眞信, 市川 勝, 均一触媒と不均一触媒入門, 丸善, (1983).
- 3) 田部 浩三, 触媒のはたらき, 化学同人 (1988).
- 4) 高橋 健治, 反応工学, 培風館 (1996).
- 5) K. Kruczala, Z. Gao, S. Schlick, *J. Phys. Chem.*, **100**, 11427 (1996).
- 6) A. K. Dalai, R. Sethuraman, S. P. R. Katikaneni, R. O. Idem, *Ind. Eng. Chem. Res.*, **37**, 3869 (1998).
- 7) J. Bezombes, C. Chuit, R. J. P. Corriu, C. Reye, *J. Mater. Chem.*, **8**, 1749 (1998).
- 8) V. A. Ivanov, A. Pieplu, J. C. Lavalley, P. Nortier, *Appl. Catal.*, **A131**, 323 (1995).
- 9) A. Aboulayt, F. Mauge, P. E. Hoggan, J. C. Lavalley, *Catal. Lett.*, **39**, 213 (1996).
- 10) D. Coster, V. Gruver, A. Blumenfeld, J. J. Fripiat, *Mater. Res. Soc. Symp. Proc.*, **346**, 961 (1994).
- 11) C. Marquez-Alvarez, J. L. G. Fierro, A. Guerrero-Ruiz, I. Rodriguez-Ramos, *J. Colloid Interface Sci.*, **159**, 454 (1993).
- 12) C. Sivaraj, P. Kantarao, *Appl. Catal.*, **45**, 103 (1988).
- 13) C. Lahousse, F. Mauge, J. Bachelier, J. Lavalley, *J. Chem. Soc.*, **91**, 2907 (1995).
- 14) 荒木 竣, 益子 洋一郎, 山本 修, "有機化合物のスペクトルによる同定法", 東京化学同人, (1992).
- 15) G. Varsanyi D. Sc., "Assignments for Vibrational Spectra of Seven Hundred Benzene Derivatives", Adam Hilger, London (1974).

4章 光ファイバーセンサーおよび非弾性電子トンネル分光法を利用したジカルボン酸ジエステル系潤滑油の分析

1 緒言

現在の社会においては、様々な機械が必要とされている。これらの機械のほとんどは、回転運動を基本とした動作を行うため、通常ベアリングと呼ばれる軸受けが用いられる。特に、自動車や航空機といった高速回転、高荷重の条件下では、メタルベアリングが用いられている。このメタルベアリングは、潤滑剤によって軸受け表面に形成される液膜に軸を浮かせることによって潤滑作用を示す。したがって、より高速回転、高荷重下におけるフリクションロスを低減するために、高い性能の潤滑剤が求められている。

このような条件下で用いられる潤滑剤には、bis (2-ethylhexyl) sebacate (DOS) や、bis (2-ethylhexyl) adipate (DOA) のようなジカルボン酸ジエステル系潤滑剤がある。これらは、航空機のジェットエンジンなどに使われており、耐寒性に優れている高性能潤滑剤である¹⁾。したがって、過酷な条件下で使用され、その性能の劣化が人命にも影響を与えかねないため、品質の管理を厳しく行う必要がある。しかし、潤滑剤の性能を分析・試験する方法には様々な方法がある²⁻⁶⁾が、潤滑剤の状態を連続的に観測できる方法はほとんどない。

2章で述べた金修飾光ファイバーセンサーシステム (Gold Coated Optical Fiber Sensor System: GC-OFSS) は、可動部分が無いために故障が少なく、光源を半導体レーザーに変更することにより小型化も容易である。さらに、検知部が極めて細いため、配管内に設置した場合、検知部周辺の物質への流体力学的な影響もほとんどないと考えられる。したがって、配管内に設置することも容易であり、監視システム用のセンサーとして応用することも可能である。

航空機や自動車のエンジンでは、メタルベアリングなどを用いてピストンやシャフトなどが高速で動く⁷⁾ため、部品の冷却と潤滑を兼ねてオイルなどの潤滑剤を循環させることが必要となってくる。このとき、循環系の配管内に OFSS を設置すれば、リアルタイムで潤滑剤の劣化の状態を管理することができ、更にコンピュータとのリンクも容易であるので、常に潤滑剤の性能を監視し続けることが可能である。

一般的に、潤滑剤は温度特性よりも表面における吸着状態に性能を左右される⁸⁾と言われているため、高温、高荷重に耐えることのできる潤滑剤を合成するためには、金属表面上への吸着の状態を解明することが

必要である。

吸着剤の金属表面における状態の分析には、第3章で金属表面上における加水分解反応の解析に用いた IETS が適しており、酸化防止剤であるジチオリン酸亜鉛のアルミナ表面への吸着状態の検討などもなされている^{9), 10)}。

そこで本章では、数種類の脂肪酸エチルエステルおよび合成潤滑剤の DOS および DOA について、光ファイバーセンサーシステムを用いて濃度の測定を試みた。さらに IETS を用いて金属酸化物表面における吸着状態を検討し、潤滑剤の品質の管理および開発に関する知見を得ることを目的とした。

2 金修飾光ファイバーセンサーシステム (GC-OFSS) による分析

2.1 ギ酸エチル、酢酸エチル、プロピオン酸エチルの分析

GC-OFSS を用いてエステル系潤滑剤を測定するにあたり、カルボン酸エステルであるギ酸エチル、酢酸エチル、プロピオン酸エチルを測定した。その濃度-透過率曲線を Fig. 4.1 に示す。溶媒にはエタノールを用いている。これらの濃度-透過率曲線のほとんどが右上がりになっている。20°Cにおける屈折率を比較すると、エタノールが 1.3596、ギ酸エチルが 1.3597、酢酸エチルが 1.3719、プロピオン酸エチルが 1.3844 となっている¹¹⁾。Fig. 4.1 からわかるようにギ酸エチルのみが右下がりになっている。これは、2章5.3.1節のエチレングリコールの測定で、エチレングリコール水溶液の濃度が 40%、つまり屈折率が 1.37 以上の領域で濃度-透過率曲線が右上がりになっていることから、屈折率が 1.37 以上の領域で濃度-透過率曲線が右上がりになるものと思われる。しかし、ほとんどが屈折率 1.37 以上となるため、濃度-透過率曲線が単調な右上がりを示しており、濃度測定における支障はきたさないとと思われる。また、カルボン酸の場合と比較して、カルボン酸エステルの場合、屈折率の小さいギ酸エチルはやや右下がりであるが、酢酸エチル、プロピオン酸エチルと屈折率が大きくなるに連れて勾配が急になっており、屈折率と透過率変化の関係がかなり明確に現れている。

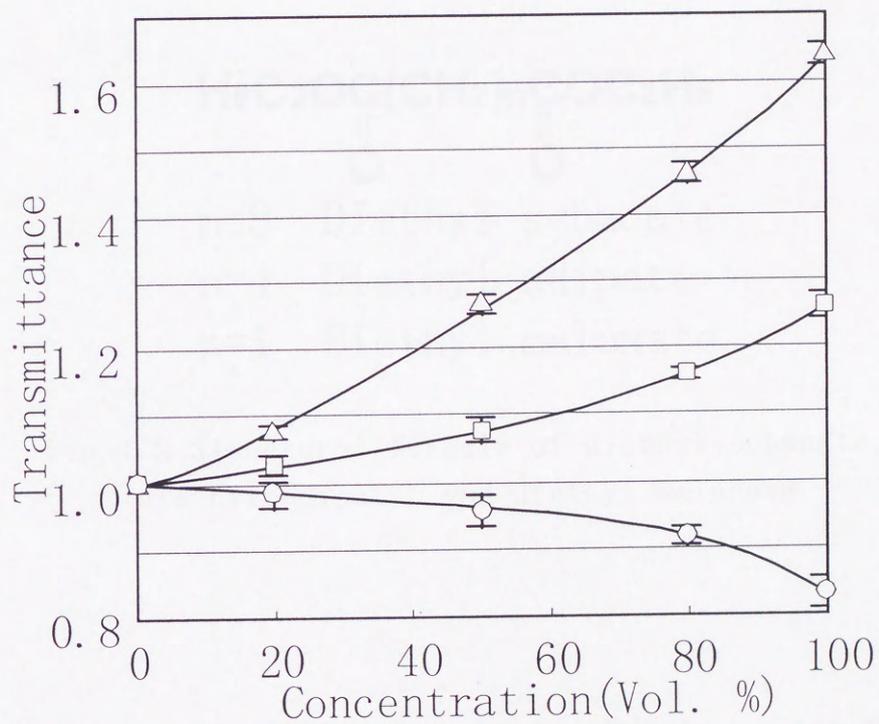


Fig.4.1 Relationship between transmittance and concentration for ethyl propionate, ethyl acetate, and ethyl formate in ethanol ; Δ ethyl propionate, \square ethyl acetate, \circ ethyl formate

2. 2 セバシン酸ジエチル、アジピン酸ジエチルおよびマロン酸ジエチルの分析

ジカルボン酸ジエステルは、合成潤滑剤、可塑剤、医薬品など、非常に幅広い用途で用いられる物質である。また、ジカルボン酸ジエステル系潤滑剤である DOS、DOA は高性能の合成潤滑剤である。そこで、DOS、DOA と類似の構造を持つセバシン酸ジエチル、アジピン酸ジエチル、およびマロン酸ジエチルの GC-OFSS による測定を試みた。これらの構造式を Fig. 4.2 に示す。

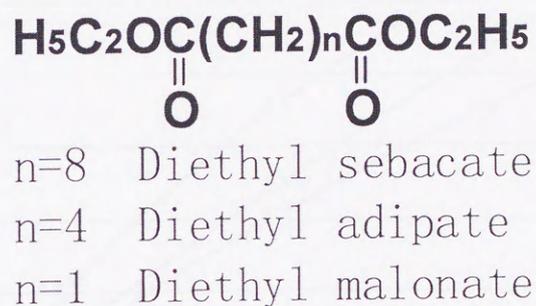


Fig. 4.2 Structural formula of diethyl sebacate, diethyl adipate, and diethyl malonate

これらのジカルボン酸ジエチルエステルはエタノールを溶媒として測定を行った。Fig. 4.3 に濃度-透過率曲線を示す。ジカルボン酸ジエチルは、すべて右上がりの濃度-透過率曲線が得られた。透過率の変化は、セバシン酸ジエチルが最も大きく、アジピン酸ジエチルが最も小さかった。しかし、透過率の変化は 2.1 節のカルボン酸エチルよりも大きく、非常に感度よく測定できることがわかった。また、低濃度における濃度-透過率曲線の勾配も大きく、感度が高いこともわかった。

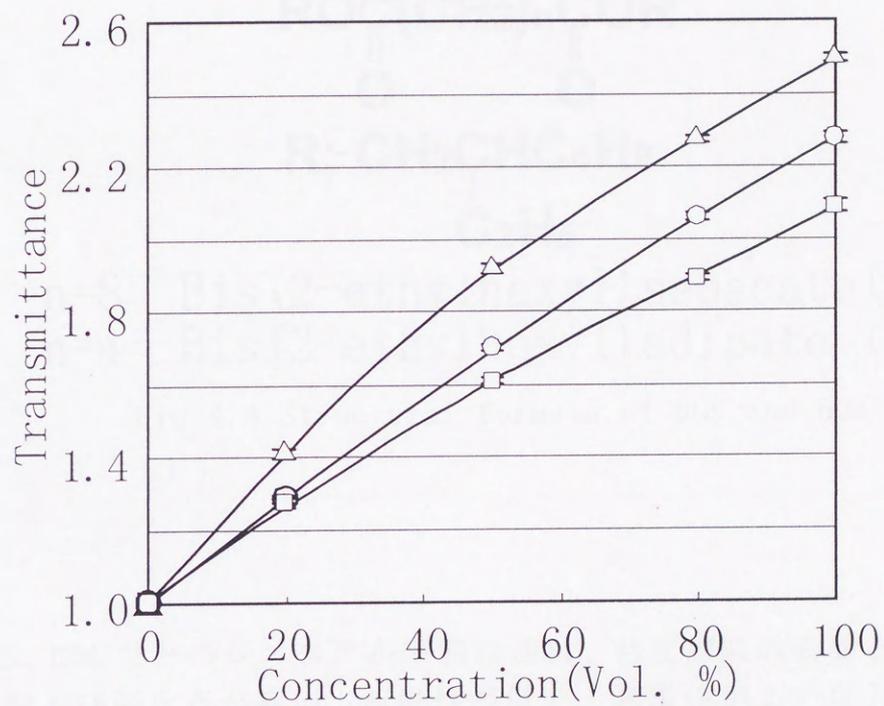


Fig. 4.3 Relationship between transmittance and concentration for diethyl sebacate, diethyl adipate, and diethyl malonate in ethanol ; Δ diethyl sebacate, \square diethyl adipate, \circ diethyl malonate

2. 3 DOS および DOA の分析

高性能潤滑剤の DOS および DOA の構造式を Fig. 4. 4 に示す。構造は前述したセバシン酸およびアジピン酸とエステル結合しているアルコールが 2-エチルヘキシルアルコールになったものである。

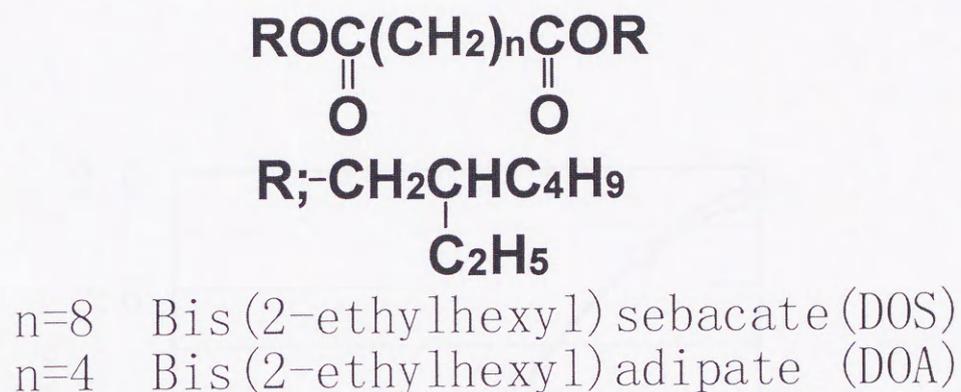


Fig. 4. 4 Structural formula of DOS and DOA

DOS、DOA などのジエステル系潤滑油は、粘度類似の石油と比べて粘度指数および引火点が高い、流動性が低い、潤滑性がよいなどの優れた性質を持っており、低温潤滑剤や航空機潤滑剤などの過酷な条件で用いられることが多いため、性能の劣化状態を監視する必要がある。そこで、GC-OFSS を用いた DOS および DOA の濃度の測定を試みた。

Fig. 4. 5 に DOS および DOA の濃度-透過率曲線を示す。溶媒にはエタノールを用いている。DOS と DOA の場合も、分子量が大きい DOS の方が透過率変化がやや小さくなっているが、DOS と DOA はほとんど同じ濃度-透過率曲線を描いている。分子構造と曲線の形状との相関を見いだすことはできないが、濃度変化に対する透過率変化はほぼ全濃度領域にわたって比較的大きな勾配で直線的に変化しているので、これらの潤滑剤の分解などによる劣化の検知が十分に可能であることがわかった。

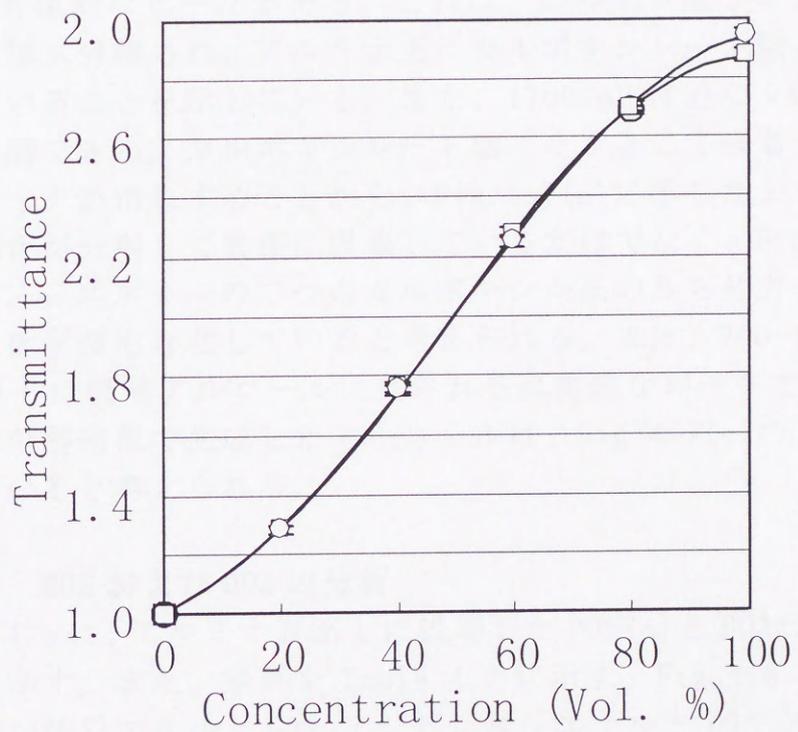


Fig.4.5 Relationship between transmittance and concentration for DOS and DOA in ethanol ; □ DOS, ○ DOA

3 非弾性電子トンネル分光法によるアルミナ上の DOS および DOA の状態分析

3.1 セバシン酸ジエチル、アジピン酸ジエチル、マロン酸ジエチルの分析

非弾性電子トンネル分光法を用いて DOS および DOA の表面状態を分析するにあたり、アルミナ表面に吸着したセバシン酸ジエチル(a)、アジピン酸ジエチル(b)、マロン酸ジエチル(c)のスペクトルの測定結果を Fig. 4.6 に示し、スペクトルの帰属を Table 4.1 示す。これらのカルボン酸ジエチルエステルのスペクトルには、 $1430\text{--}1600\text{ cm}^{-1}$ の領域に、 $\nu\text{C}=\text{O}$ の特徴的なピークがある。これは、カルボン酸ジエステルがカルボン酸に加水分解され、アルミナ上にカルボキシレート陰イオンとして吸着していることを示している。また、 1700 cm^{-1} 付近に $\nu\text{C}=\text{O}$ の弱いピークが観測できる。カルボキシレート陰イオンとして吸着した場合、通常このピークが消失することから、Fig. 4.7(a)に示したように両端のエステル結合が分解して表面に吸着しているだけでなく、Fig. 4.7(b)に示すように、ジエステルの二つのカルボキシル基のうち片方だけが加水分解された化学種も存在していると考えられる。また、 $700\text{--}1000\text{ cm}^{-1}$ 付近の $\nu\text{Al-O-C}$ は吸着アルコールに見られる典型的なピークである。したがって加水分解過程で生成したアルコールは、Fig. 4.7(c)のような状態で吸着していると考えられる。

3.2 DOS および DOA の分析

Fig. 4.8 に、アルミナ表面上に吸着した DOS(a)と DOA(b)の IET スペクトルを示す。また、帰属を Table 4.2 に示す。Fig. 4.6 と比較すると、セバシン酸ジエチルと DOS、アジピン酸ジエチルと DOA の $1430, 1590\text{ cm}^{-1}$ 付近の $\nu\text{C}=\text{O}$ 、 1680 cm^{-1} 付近の $\nu\text{C}=\text{O}$ のピークが非常によく一致しており、それぞれが類似した吸着状態であると思われる。また、 $700, 1040\text{ cm}^{-1}$ 付近の $\nu\text{Al-O-C}$ のピークも同様に観測されている。したがって、DOS、DOA の吸着状態もジカルボン酸ジエチルエステルと同様に Fig. 4.7 のような状態であると思われる。また、一般的なアルミナ表面上の加水分解においては、アルミナ表面の水酸基は、カルボキシル基のような酸性官能基に対しては塩基性として作用するが、カルボン酸エステルの加水分解では水素供与体、つまり酸触媒として作用することが知られている¹²⁾。したがって、DOS、DOA とともに酸触媒反応機構によって加水分解され、アルミナ上に吸着されるものと考えられる。

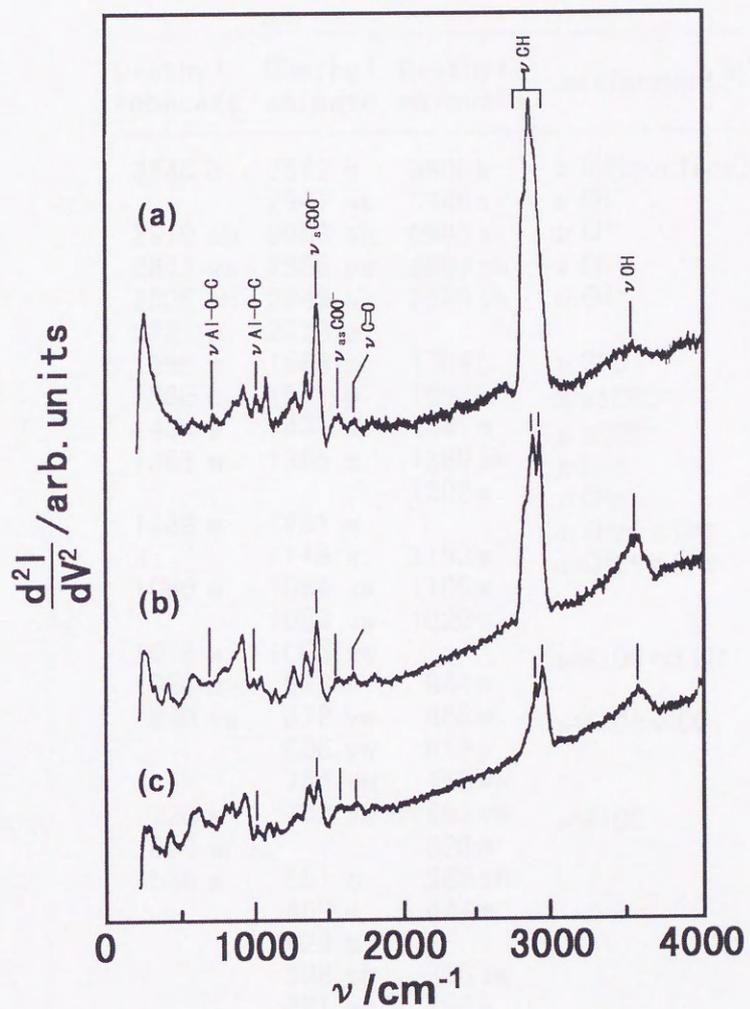


Fig.4.6 Tunneling spectra of diethyl sebacate, diethyl adipate,
and diethyl malonate
; (a) diethyl sebacate (b) diethyl adipate (c) diethyl malonate

Table 4.1 Vibrational frequencies(cm^{-1}) and mode assignments of chemisorbed diethyl sebacate, diethyl adipate, and diethyl malonate on alumina

Diethyl sebacate	Diethyl adipate	Diethyl malonate	assignment ^{a)}
3548 b	3612 b	3608 b	ν OH (surface)
	2947 vs	3946 sv	ν CH
2910 sh	2903 sh	2905 s	ν CH
2877 vs	2886 vs	2887 sh	ν CH
2835 sh	2849 sh	2848 sh	ν CH
2721 w	2713 w		
1695 w	1688 m	1704 b	ν C=O
1588 b	1577 b	1593 b	ν asCOO ⁻
1434 s	1437 s	1441 m	ν sCOO ⁻
1363 m	1365 m	1380 sh	ρ CH ₂
		1302 w	ρ CH ₂
1289 m	1281 m		ω CH ₂ + τ CH ₂
	1146 w	1153 w	ω CH ₂ + τ CH ₂
1086 w	1084 vw	1105 w	
	1053 vw	1025 w	
1016 w	1003 vw		ν AlOC+ δ CH
928 m	923 s	944 m	
879 vw	872 vw	855 w	ν AlO+ ν CC
	806 vw	812 w	
	764 vw	768 vw	
720 w	702 vw	692 vw	ν AlOC
650 w		625 m	
586 w	581 m	588 sh	
	469 w	444 m	
	423 m		
	338 sh	366 vw	
	281 sh	296 w	
258 s	258 s	262 w	Al phonon

vs=very strong, s=strong, m=medium, w=weak, vw=very weak, sh=shoulder, b=broad
a) Ref. 13,14

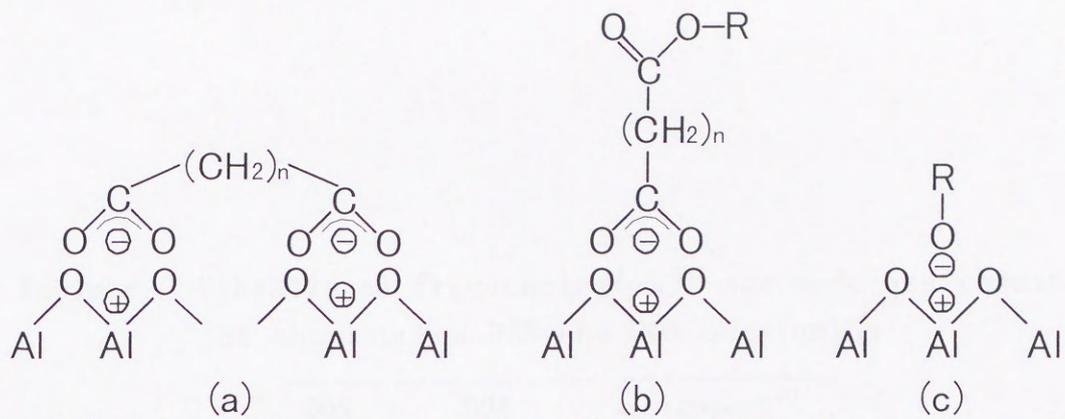


Fig. 4.7 Schematic representation of the adsorbed species on Al_2O_3

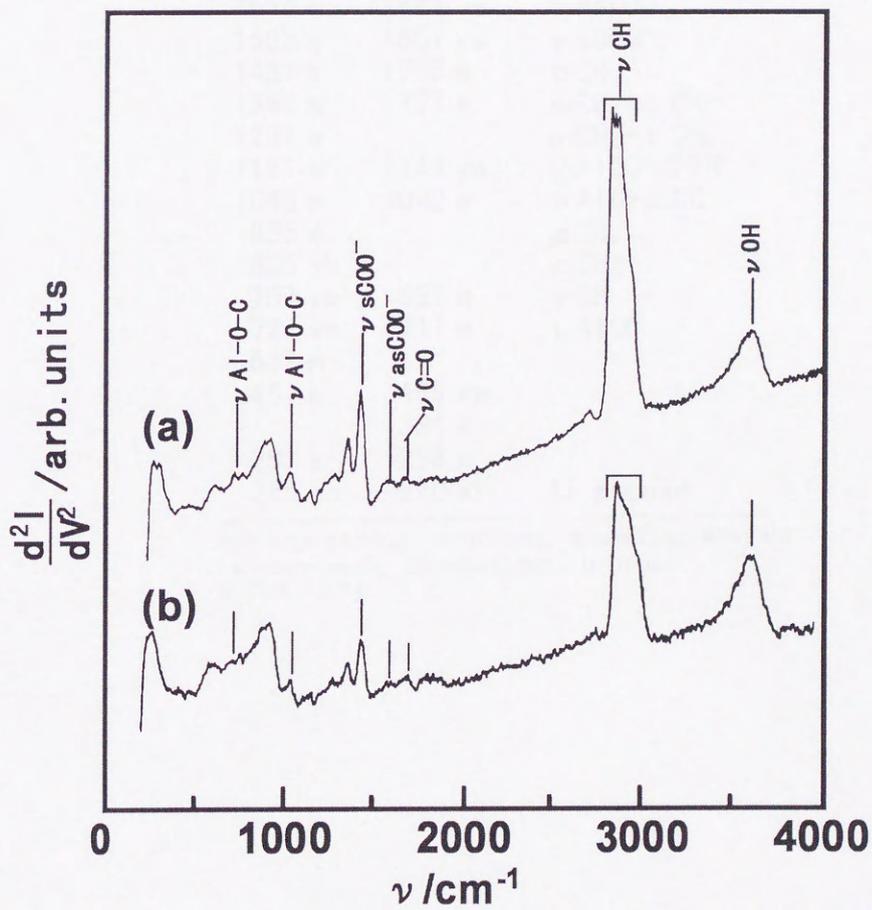


Fig. 4.8 Tunneling spectra of DOS and DOA

Table 4.2 Vibrational frequencies(cm^{-1}) and mode assignments of chemisorbed DOS and DOA on alumina

DOS	DOA	assignment ^{a)}
3601 b	3592 w	ν OH (surface)
2937 sh	2931 sh	ν CH
2894 sh	2884 sh	ν CH
2861 s		ν CH
2834 sh	2832 m	ν C=O
1676 w	1683 vw	ν asCOO ⁻
1593 w	1587 vw	ν sCOO ⁻
1431 s	1735 m	δ CH
1362 m	1357 w	ω CH ₂ + τ CH ₂
1291 w		ω CH ₂ + τ CH ₂
1151 w	1144 vw	ν AlOC+ δ CH
1043 m	1042 w	ν AlO+ ν CC
925 m		ρ CH ₂
895 sh		ρ CH ₂
757 vw	837 m	γ CH
728 vw	717 m	ν AlOC
612 m		
467 m	455 vw	
	394 w	
297 s	298 w	
265 sh	270 w	Al phonon

vs=very strong, s=strong, m=medium, w=weak,
vw=very weak, sh=shoulder, b=broad
a) Ref. 13,14

4 光ファイバーを用いる監視センサーについての考案

本研究により、GC-OFSS を用いたエステル系合成潤滑剤である DOS および DOA の測定が可能であることがわかった。また、DOS および DOA が、アルミナ表面の触媒作用によってそれぞれセバシン酸、アジピン酸と 2-エチルヘキシルアルコールに加水分解されることがわかった。しかし、セバシン酸、アジピン酸は 2-エチルヘキシルアルコールにほとんど溶けず、DOS/2-エチルヘキシルアルコール混合溶液への溶解試験も行ったが、ほとんど溶解しなかった。したがって、DOS および DOA が分解された場合、これらの潤滑剤は 2-エチルヘキシルアルコールとの混合物になると思われる。そこで、DOS および 2-エチルヘキシルアルコールを用いて DOS が加水分解された状態とみなして、GC-OFSS による測定を試みた。Fig. 4.9 に DOS/2-エチルヘキシルアルコール混合溶液の測定結果を示す。横軸には DOS の 2-エチルヘキシルアルコールに対するモル分率、縦軸に透過率を示している。Fig. 4.9 では、DOS/エタノール溶液 (Fig. 4.5) と比較すると、透過率の変化は小さいが、DOS の減少にともなって透過率が明らかに増加している。したがって、DOS の分解量をファイバーを用いたセンサーで検知できることがわかった。

これにより、GC-OFSS を用いてジエステル系潤滑剤の劣化状態の監視を行うことが可能であることを示すことができた。したがって、コンピュータを併用して潤滑剤の監視システムを設計することにより、連続的に状態を監視し、潤滑剤が一定濃度以下になると警告を発することも可能になり、より高精度な監視システムの構築ができることがわかった。

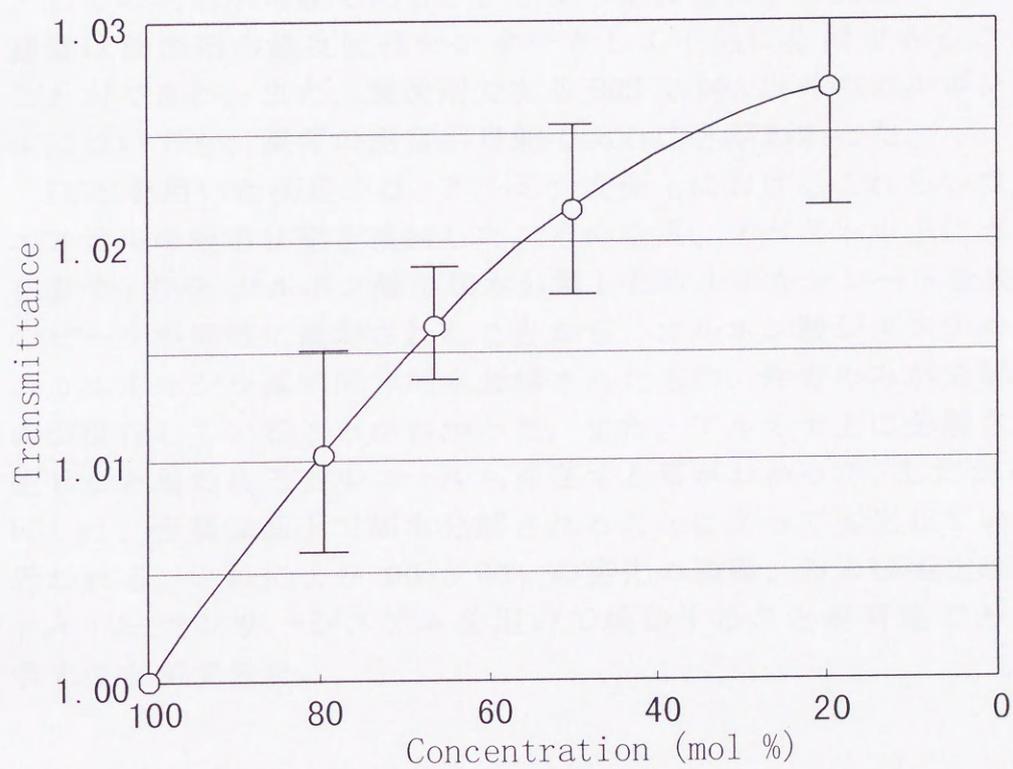


Fig.4.9 Relationship between transmittance and concentration for DOS in 2-ethylhexyl alcohol

5 結言

本章では、金を蒸着した光ファイバーセンサーを用いて潤滑剤の劣化状態の監視システムについての基礎実験を行い、また、IETSを用いて表面における吸着状態を解析し、高性能潤滑剤の金属酸化物上における吸着に関する知見を得ることを目的とした。

金蒸着光ファイバーセンサーを用いたセンサーは、検知部に光ファイバーという細いデバイスを用い、光マルチメータを通じてコンピュータとのリンクが容易である点から、現段階では監視システム用のセンサーとしての利用が可能であることを明らかにした。本実験において、この装置は潤滑剤の濃度監視センサーとして十分に応用できることを示すことができた。また、潤滑剤である DOS や DOA 以外のカルボン酸エステルについても、濃度の測定が可能であることがわかった。

IETS を用いた測定では、アルミナ表面上におけるこれらのカルボン酸エステルの吸着状態を検討した。その結果、スペクトル上にカルボン酸を表す $\nu_{C=O}$ 、カルボン酸が加水分解したカルボキシレートを表す ν_{COO^-} のピークが同時に観測されたことから、カルボン酸ジエステルは、二つのカルボキシル基が両方加水分解されたもの、片方のみが分解されたものが混在していることがわかった。また、アルミナ上に分解された結果生じたと思われるアルコールも存在する事がわかった。したがって、DOS、DOA は、金属表面上で加水分解されることによって劣化していくものと思われる。これにより DOS、DOA の劣化の過程、および劣化状態を光ファイバーセンサーシステムを用いて検知することが可能であることを示すことができた。

引用文献

- 1) 南条 正男, “化学大辞典”, **4**, P. 83 (1978), (共立出版株式会社).
- 2) R. G. Larsen, A. Bondi, *Industrial and Engineering Chemistry*, **42**, 2421 (1950).
- 3) R. R. Mod, F. C. Magne, and G. Sumrell, *J. Am. Oil Chem. Soc.*, **54**, 589 (1977).
- 4) B. R. Hohn, K. Michaelis, C. Eberspacher, L. Schlenk, *Tribotest*, **5**, 383 (1999).
- 5) H. Heshmat, C. A. Heshmat, *Tribol. Trans.*, **42**, 640 (1999).
- 6) G. Ngaile, H. Saiki, *Lubr. Eng.*, **55**, 22 (1999).
- 7) 尾崎 桂治, “自動車のエンジンはどうなっているか”, P. 64 (1967), (GP 企画センター).
- 8) 渡嘉敷 通秀, 石油学会誌, **31**, 448 (1988).
- 9) E. S. Yamaguchi, P. R. Pyason, and E. Q. Labrodor, *Tribology Trans.*, **36**, 367 (1993).
- 10) E. S. Yamaguchi, P. R. Pyason, and E. Q. Labrodor, *Tribology Trans.*, **38**, 243 (1995).
- 11) 有機合成化学協会編, “溶剤ポケットブック”, P. 266 (1967), (オーム社).
- 12) S. Kamata, A. Hida, M. Higo, H. Inadome, *J. Phys. Chem.*, **98**, 1648 (1994).
- 13) 荒木 竣, 益子 洋一郎, 山本 修, “有機化合物のスペクトルによる同定法”, 東京化学同人, (1992).
- 14) G. Varsanyi D. Sc., “Assignments for Vibrational Spectra of Seven Hundred Benzene Derivatives”, Adam Hilger, London (1974).

5章 総括

本研究で得られた結論は以下の通りである。

第1章では研究の背景についてふれ、本研究の目的や意義について述べた。

第2章では近接場光学に基づいた光ファイバーを用いたセンサーを作製し、いくつかの基本的な構造の物質を測定した。はじめに、濃度-屈折率曲線が直線状に変化するエチレングリコールを用いて、むき出しにした光ファイバーのコアをセンサーとして用いるものと、光ファイバー表面に金を蒸着したものとを比較し、両者の感度、動作原理を比較した。金を蒸着した場合、ファイバー表面に発生するエバネッセント波と、表面プラズモン波との相互作用、およびレーザーの出力特性による入射角と光の強度の関係によって応答が得られることがわかった。更に、両者の比較の結果、金を蒸着したもののほうが低濃度における感度が高くなることがわかった。

このセンサーを用いてエタノール、メタノールを測定した結果、エタノールにおいては濃度-屈折率曲線と同等の応答を得られ、本センサーが明らかに屈折率に応答していることがわかった。また、エタノールを用いて光ファイバーに蒸着する金の膜厚やセンサー部分の長さを変化させて測定することにより、センサー作製に最適な条件を検討した。さらに感応膜をセンサー部に被覆した場合、低濃度における感度の向上がみられた。

これらの実験の応用として、焼酎の中のエタノールの濃度の測定を試みた結果、表記されている濃度とほぼ等しい値が得られ、実用的なセンサーとして使用できることがわかった。さらに、エチルアミン、プロピルアミン、ブチルアミン、ギ酸、酢酸、プロピオン酸についても濃度測定が可能であることがわかり、様々な性質の物質の測定に適用が可能であることがわかった。

第3章では、IETSを用い、ベンズニトリルおよびベンズアミドの *p*-および *o*-置換体のアルミナ表面に吸着した化学種の IET スペクトルを測定し、その吸着状態から表面反応機構を検討した。

アルミナ表面は、酸触媒として作用し、アルミナ表面または溶液中の水分と反応し、ニトリルはアミドを経由してカルボン酸に加水分解されることがわかった。

また、官能基および構造の違いによる反応の差異についても検討した。ベンズニトリルおよびベンズアミドの *p*-置換体において、置換基がメチ

ル基、クロロ基のような電子供与性の場合、+M 効果により加水分解初期のプロトンによる求電子付加反応が促進され、吸着分子のほとんどがカルボン酸へと加水分解されているのに対し、*o*-置換体においては立体障害のために、ニトリルの加水分解反応が抑制されていることがわかった。電子求引性基であるニトロ基を置換した *p*-および *o*-置換ベンズニトリルでは、加水分解が進みにくく、分子状のアミドおよびニトリルの存在が認められた。この研究により、IETS が金属表面上の物質の表面反応機構を解明できることが示された。

第4章では、金蒸着アングラッドファイバーセンサーの実用化のための知見を得るために、ジカルボン酸ジエステル系潤滑剤である DOS および DOA の測定を行った。また、カルボン酸エステルであるギ酸、酢酸、プロピオン酸のエチルエステル、および類似の構造を持つセバシン酸ジエチル、アジピン酸ジエチル、マロン酸ジエチルの測定も行った。

ギ酸エチル、酢酸エチル、プロピオン酸エチルは、分子量によって濃度-透過率曲線に明確な差がみられた。

また、セバシン酸エチル、アジピン酸エチル、マロン酸エチルでは、お互いの濃度-透過率曲線に差はみられたが分子量との相関は見いだせなかった。これは表面に吸着する場合の形態や表面上における吸着の密度などに関係していると思われる。

DOS、DOA は、濃度-透過率曲線がほとんど一致しているが、感度は良好であり、これらの濃度検出センサーとしての応用が可能であることを示唆している。

これらの結果より、潤滑剤の濃度監視システムの構築について考察した。濃度監視システムとして用いる場合、実験室と異なり振動などの影響が大きいため、光ファイバーに光を入射するために、光源の変更や集光に用いているレンズを工夫する必要があるが、基本的なシステムはそのまま流用が可能である。

また、このような潤滑剤合成のための知見を得る目的で、IETS による金属酸化物表面上における吸着状態の分析を試みた。

セバシン酸ジエチル、アジピン酸ジエチル、マロン酸ジエチルのスペクトルでは、エステルが加水分解され、対応するカルボン酸のカルボキシレート陰イオンとアルコールとして吸着されていることを示すピークがみられた。C=O を示すピークの存在から、二つのエステル結合が加水分解され、ブリッジ状に吸着しているものと、一つだけが加水分解されて吸着したものの二種の吸着が考えられる。

DOS、DOA の場合もこれらと同様の傾向がみられたことから、DOS、DOA

のような潤滑剤は、金属酸化物表面上で加水分解されることによって吸着し、潤滑剤としての役割を果たしているものと考えられる。

以上、本実験において光ファイバーを用いたセンサーの技術が確立し、実用化する事ができること、および金属酸化物表面上における吸着過程の解析に役立ち、新たなセンサーや物質の開発に貢献するものと期待する。

謝辞

本論文の執筆の全般にわたり、懇切なるご指導およびご鞭撻を賜った鹿児島大学大学院理工学研究科鎌田薩男教授に深く感謝の意を表します。

本論文の研究内容、執筆に関し、ご指導、ご鞭撻を賜った鹿児島大学大学院理工学研究科の平田好一教授ならびに肥後盛秀助教授に深甚の謝意を表します。

また、この研究を進めるにあたりご指導とご高配をいただきました鹿児島大学大学院理工学研究科の吉留俊文助手、ならびに研究活動に際し様々なご協力をいただいた楠元大樹技術補佐員および鎌田研究室の皆様にお礼申し上げます。

論 文 目 録

学位論文

1. 題目「界面での光及びトンネル電子を利用する分析法の研究」

(Study of the interface analysis by using light
and tunneling electron.)

2. 冊数 1

3. 主論文

- (a) (1) 全著者名 満塩 勝, 鎌田 薩男
論文題目 「金蒸着アングラッドファイバーセンサーシステム
によるアルコール類の分析」
1999年8月 分析化学, 第48巻, 第8号, pp. 757-762. (第2章)
- (2) 全著者名 満塩 勝, 小松 慎一, 鎌田 薩男
論文題目 「非弾性電子トンネル分光法によるアルミナ表面での
p-または*o*-置換ベンズニトリルおよび*p*-または*o*-
置換ベンズアミドの加水分解反応の状態分析」
2000年2月 日本化学会誌 2000年第2号掲載決定 (第3章)
- (e) (1) 全著者名 満塩 勝, 鎌田 薩男
論文題目 「金蒸着アングラッドファイバーセンサーシステム
によるカルボン酸エステル及びジエステル系潤滑
剤の分析」
2000年1月 分析化学 投稿受理 (第4章)
- (2) 全著者名 満塩 勝, 貴島 博幸, 肥後 盛秀, 鎌田 薩男
論文題目 「非弾性電子トンネル分光法によるアルミナ表面に
おけるジエステル類およびジエステル系潤滑剤の
状態分析」
2000年 3月 (投稿予定) (第4章)

平成12年 3月 2日

氏 名 満 塩 勝



Inches 1 2 3 4 5 6 7 8
cm 1 2 3 4 5 6 7 8 9 10 11 12 13 14 15 16 17 18 19

Kodak Color Control Patches

© Kodak, 2007 TM: Kodak



Kodak Gray Scale



© Kodak, 2007 TM: Kodak

A 1 2 3 4 5 6 **M** 8 9 10 11 12 13 14 15 **B** 17 18 19

