

銀表面上のトリチオシアヌル酸およびベンゼントリチオール 自己組織化単分子膜の吸着構造の比較

日大生産工(院) ○石塚 芽具美

日大生産工 岡田 昌樹・日秋 俊彦・小森谷 友絵・神野 英毅・大坂 直樹

1 緒言

自己組織化した蛍光性有機薄膜の発光現象と層構造の関係を明らかにし、単分子層からの蛍光や燐光を用いた機能性薄膜の開発を目指している。そこにつながる課題として、トリチオシアヌル酸(以下 TTCA, Fig.1)やベンゼントリチオール(以下 BTT, Fig.2)の自己組織化単分子膜(以下 SAM 膜)を貴金属表面上に構築し、その構造について研究を進めている。これらの分子は蛍光分子を励起したときのエネルギーが金属基板に流れないためのスペーサーとして、安定な材料の候補である。特に TTCA は工業的に金属とポリマーの接着剤やその架橋剤の主成分として用いられており、金属や有機分子をつなぐ材料として期待できる。市販の商品の紹介では[三協化成株式会社ホームページなど], TTCA が Fig.1(b)に示したトリチオール構造で示されているが、実際は互変異性体をもつ分子であり、低温 Ar-Matrix 中 [1] や室温 KBr ディスク中 [2] に分散した状態で、Fig.1(a)に示すトリチオン構造が安定であることが、赤外透過吸収スペクトルの解析から明らかとなっている。また、Cu(111)単結晶表面において 2 つのチオール基を介して表面に吸着しているモデルが提案されているが [3], STM の画像による解析であり、2 つの構造のどちらをとっているかは明確ではない。そのことを明らかにするとともに、TTCA の類似分子である BTT についても同様の研究を行う。BTT も構造上は互変異性体を持つが、エネルギー的にトリチオール構造がより安定であり、TTCA のように紫外線照射などの簡単なアプローチでは

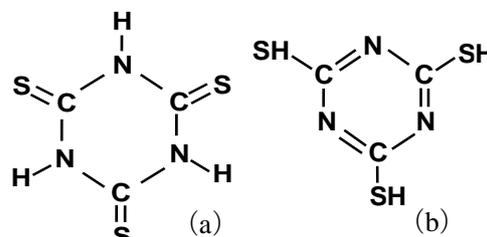


Fig.1 TTCA 分子の最適化構造

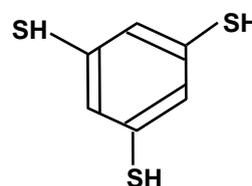


Fig.2 BTT 分子の最適化構造

異性化されない。この場合に、ベンゼン環に結合されている水素原子の存在が SAM 膜の構造にどのように影響するかは安定なスペーサー層を構築する上で重要である。

2 実験方法および計算方法

鏡面研磨した銅基板の片面に厚さ約 1000 Å の銀を真空蒸着した。この蒸着基板を、TTCA または BTT を溶解した溶液に数日間浸した。この薄膜を洗浄し、SAM 膜を得た。この薄膜の赤外反射吸収 (IRAS) スペクトルを測定した。また、KBr 錠剤中の赤外スペクトルも測定した。使用した分光器は、ブルカー・オプティクス社製 FT-IR の IFS 125HR である。分解能は 4 cm^{-1} で、検知器には MCT を用いた。積算回数は 1000 回で、バックグラウンドには同条件で作製した、サンプルのついていない銀蒸着基板を用いた。TTCA と BTT の孤立分子および

Comparison of Adsorption Structures of Trithiocyanuric Acid and Benzenetrithiol Self-Assembled Monolayer Films on Silver Surfaces

Megumi ISHITSUKA, Masaki OKADA, Toshihiko HIAKI, Tomoe KOMORIYA,
Hideki KOHNO and Naoki OSAKA

Table 1: Observed IRAS bands and calculated normal modes and intensity of Silver-TTCA complexes (2750-800cm⁻¹)

| TTCA on Ag | | Type-I-1 | | Type-I-2 | | Type-II-1 | | Type-II-2 | | Type-III-1 | | Type-IV-1 | |
|--------------------------------------|------------|-------------------------|--------|-------------------------|--------|-------------------------|-------|-------------------------|-------|-------------------------|--------|-------------------------|-------|
| obs ^a (cm ⁻¹) | assignment | calc(cm ⁻¹) | int. | calc(cm ⁻¹) | int. | calc(cm ⁻¹) | int. | calc(cm ⁻¹) | int. | calc(cm ⁻¹) | int. | calc(cm ⁻¹) | int. |
| | | | | | | 2587 | 1.9 | 2589 | 0.9 | 2585 | 4.1 | 2593 | 7.9 |
| | | | | | | 2584 | 1.2 | | | | | | |
| | | 1526 | 1150.6 | 1525 | 1393.2 | 1510 | 997.7 | | | 1519 | 1402.1 | 1535 | 982.7 |
| 1464 (s) | vR | 1474 | 1215.5 | 1481 | 950.2 | 1451 | 713.7 | 1458 | 819.5 | 1455 | 440.0 | 1498 | 890.9 |
| 1405 (s) | nR | 1389 | 55.8 | 1382 | 34.9 | | | 1441 | 716.8 | 1394 | 502.3 | | |
| | | 1332 | 288.5 | 1358 | 421.5 | | | | | | | 1330 | 328.5 |
| | | | | | | 1286 | 276.1 | 1269 | 344.6 | 1280 | 171.6 | 1277 | 484.7 |
| 1242 (s) | vR | 1275 | 20.8 | 1265 | 56.8 | 1273 | 306.1 | 1250 | 289.7 | 1255 | 163.6 | 1255 | 119.7 |
| 1207 (s) | vR | 1235 | 130.0 | 1244 | 40.6 | 1245 | 252.4 | 1189 | 117.0 | 1155 | 219.2 | 1185 | 90.1 |
| 1190 (s) | vR | 1146 | 232.9 | 1143 | 142.5 | 1161 | 51.6 | 1150 | 64.4 | 1107 | 159.7 | 1103 | 175.7 |
| 1120 (vw) | | 1117 | 337.0 | 1119 | 458.0 | | | | | | | | |
| 981 (vw) | | 978 | 13.2 | 973 | 10.9 | 976 | 16.2 | 971 | 6.1 | 981 | 82.6 | 970 | 50.3 |
| | | | | | | 939 | 1.9 | 935 | 3.2 | 922 | 4.3 | 924 | 6.1 |
| | | 911 | 25.5 | 896 | 60.8 | 920 | 9.3 | | | | | | |
| 838 (s) | βR+vCS | 878 | 70.7 | 882 | 58.3 | 855 | 115.6 | 855 | 162.4 | 869 | 39.0 | 865 | 81.6 |
| | | | | | | 842 | 148.5 | 831 | 115.2 | 850 | 99.6 | 851 | 92.2 |

^a Data taken from experimental data. ^b According to Ref.1

銀錯体モデルの計算には、GAUSSIAN03 を使用し、DFT 法でモデル化合物の構造最適化および基準振動数計算を併せて行った。

にするためにDFT法によるBTT-銀錯体の計算を行った。

3 結果および考察

昨年度の本講演会（第40回）でTTCAは銀表面に対して、トリチオール型で2個のS原子を介して吸着しているモデルを提案した。

本発表では、TTCAの他の互変異性体の銀錯体モデル (Type-III-1, Type-IV-1) についてもDFT法で計算し、結論について報告する (Table 1)。

BTTについて、Fig.3(a)にKBr中のBTTの赤外透過スペクトルを、(b)に銀蒸着表面上のBTT-SAM膜のIRASスペクトルを示す。

Fig.3(a)では、800 cm⁻¹付近と1117, 1413, 1557 cm⁻¹と2550 cm⁻¹付近にバンドが観測された。

Fig.3(b)では、2550 cm⁻¹付近のバンドは観測されない。また1557, 1413cm⁻¹のバンドは1546, 1388 cm⁻¹に低波数シフトして観測され、800 cm⁻¹付近のバンドの相対強度の逆転が見られた。2550 cm⁻¹付近のバンドはSH伸縮振動バンドに帰属され、銀表面に吸着することにより観測されなくなったことから、全ての-SH基が表面と相互作用している可能性もある。しかし、1557 cm⁻¹のバンドはベンゼン環の面内振動が主な振動モードであると考えられることから、IRASの表面選択律により、分子平面が表面に対し水平に配向していることは考えられない。また、BTTの銀表面に対する吸着構造を明らか

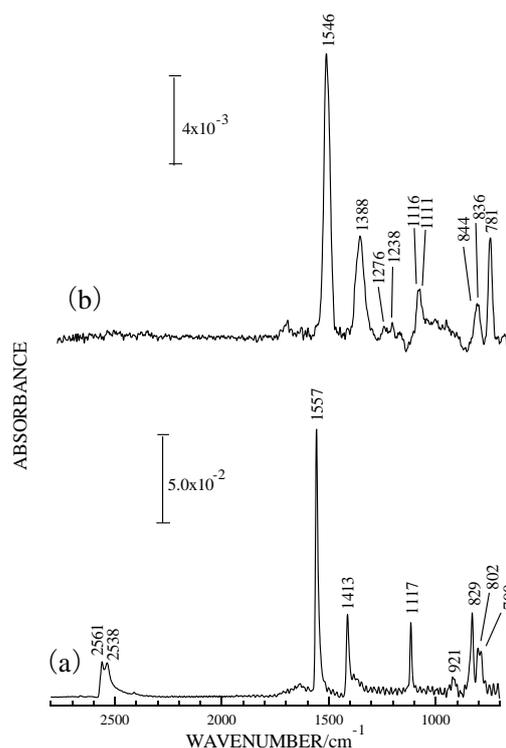


Fig.3 BTT の赤外スペクトル
(a) KBr 錠剤中 (b) 銀表面上

- 【参考文献】 [1] H. Rostkowska, et al., *J. Phys. Chem. A*, 109 (2005) 2160
[2] N. Osaka, et al. 投稿中
[3] L. Wan, et al., *CHEMPHYSICHEM*, 10 (2001) 617