

銀蒸着膜表面上におけるトリチオシアヌル酸とその関連化合物の  
自己組織化単分子膜の吸着構造

大坂 直樹 (教養・基礎科学系)

長谷川 健

(東工大)

1. 序

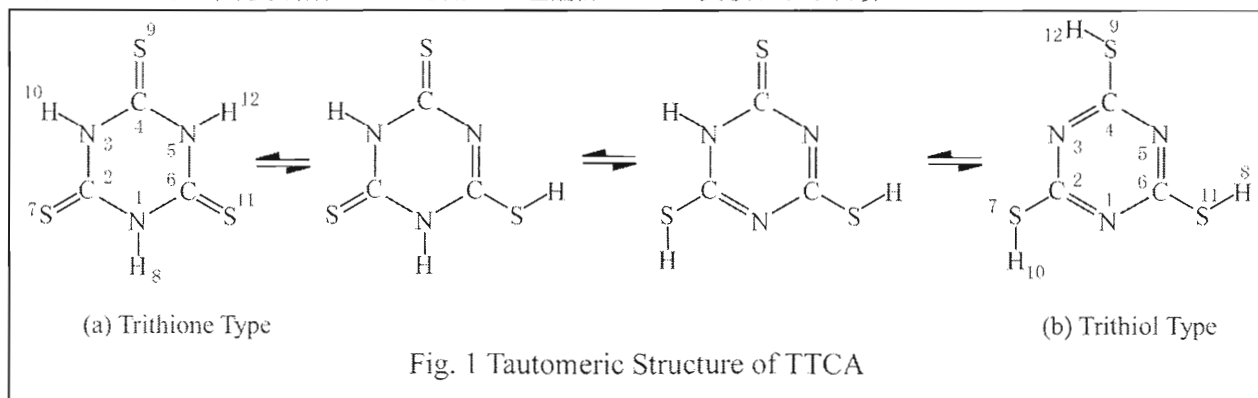
有機分子による薄膜, 特に単分子膜のように極薄の膜においてエネルギーや電荷の伝達を制御することはデバイス技術や高機能性薄膜の開発において重要である. 製品としては有機ELディスプレイなどが脚光を浴びているが, 製品開発の基礎的な部分にも目を向ける必要がある. そのために, 単分子膜や多層膜形成における分子の構造変化や配向, 表面金属との結合様式などは重要であり, 研究も幅広く行われている. 分子の構造においては, 化学結合はもちろん, 分子間の弱い結合も, 分子内の結合角や結合距離の変化に鋭敏に影響する. 分子構造を解析する手法の一つである振動分光法は, 構造変化に鋭敏なスペクトル変化を与え, 比較的破壊的な手法である. さらに, その表面や界面における分子のモデルの検討のため, 分子軌道法や密度汎関数法 (DFT) を用いることで, 多くの分子配向や構造変化の詳細が明らかとなっている<sup>1,2)</sup>. 本研究では, エネルギーや電荷の高効率な伝達の制御を念頭におき, 蛍光性の有機単分子膜の配向制御を目的として, その薄膜の構築と構成分子の構造の詳細を検討する. また理論計算はそのモデルが大きくなり大型な計算機クラスターが必要であり, 計算時間も大きくなっている. 単純な錯体モデルを用いた理論計

算でも, 吸着モデルの妥当性を検討し, その可能性や不可能性の条件を明らかにすることは, 実験を主とする研究者にとって大きな課題である.

トリチオシアヌル酸(以下 TTCA)は, 分子内に3つのチオール基を有し, 分子内プロトン移動により環構造内の窒素にプロトンが結合した互変異性体 (Fig. 1) がある<sup>3,4,5)</sup>. この分子は, ゴム加硫剤や含ハロゲンポリマー用架橋剤, 金属とポリマーの接着用架橋剤, そして銅害防止剤に使われている. 3つのチオール基全てが金属表面に吸着すると接着用架橋剤としては機能しないと考えられ, 金属上の単分子膜において膜表面に反応性のある官能基が並ぶ可能性がある. 吸着による構造変化を明らかにすることで, 重金属イオンの吸着や有機分子上に金属原子や異なる有機分子の単原子膜を作成することに役立つ知見が得られると考えた. また, 互変異性体の異性化反応などにも興味をもたれる.

また Fig. 2 に示した TTCA に構造が類似したベンゼントリチオールについても同様の実験を行った. この分子も構造的には互変異性体が存在するが, エネルギー的にトリチオール型が安定である. 水素原子の分子内移動がないことが吸着構造に影響を与えると考えた.

2. 実験および計算



## 2.1 自己組織化単分子吸着 (SAM) 膜の作製

銅基板 (26mm×26mm, 厚さ 1.0mm) の片面を鏡面研磨し,  $2.5 \times 10^{-3}$  Pa の真空下で約 1000 Å の銀を真空蒸着した. この銀蒸着膜基板を, TTCA または BTT のメタノール溶液 (1.0 mM) に数日間浸した. この基板を大気中にとりだしメタノールで丁寧に洗浄し, 多層膜部分を洗い流すことで, SAM 膜とした.

## 2.2 赤外分光法による測定

作製した SAM 膜の赤外反射吸収 (IRAS) スペクトルと KBr 錠剤中に分散した試料の赤外透過 (IR) スペクトルをブルカー・オプティクス社製フーリエ変換型赤外分光器 (IFS125HR) により測定した. この分光器の特徴は真空下で測定が可能であり, 水蒸気や二酸化炭素の影響が少ないことである. 測定条件は分解能  $4 \text{ cm}^{-1}$ , 検知器には液体窒素冷却型 MCT 検知器を用い, 積算回数は 1000 回で, バックグラウンドにはサンプルのついていない銀蒸着膜を用いた.

## 2.3 DFT による計算

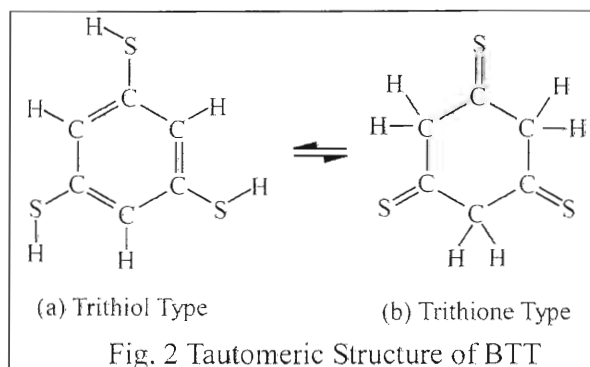
TTCA と BTT の孤立分子及び銀錯体モデルの構造最適化計算および基準振動数計算には, GAUSSIAN03 を使用し, DFT 法の B3LYP で基底関数には銀に有効内殻電荷 (ECP/LANL2DZ) を用いその他の元素には 6-311++G\*\* を用いた. 計算機は HPC 社製 P4/GLW system を用いた. 基準振動数計算は最適化された構造について行い, 以下の式によりスケールファクターをかけた値である.

$$\nu_{\text{obs}} / \nu_{\text{calc}} = 1.0087 - 0.0000163 \nu_{\text{calc}}$$

## 3. 結果および考察

### 3.1 銀表面上における TTCA の吸着構造

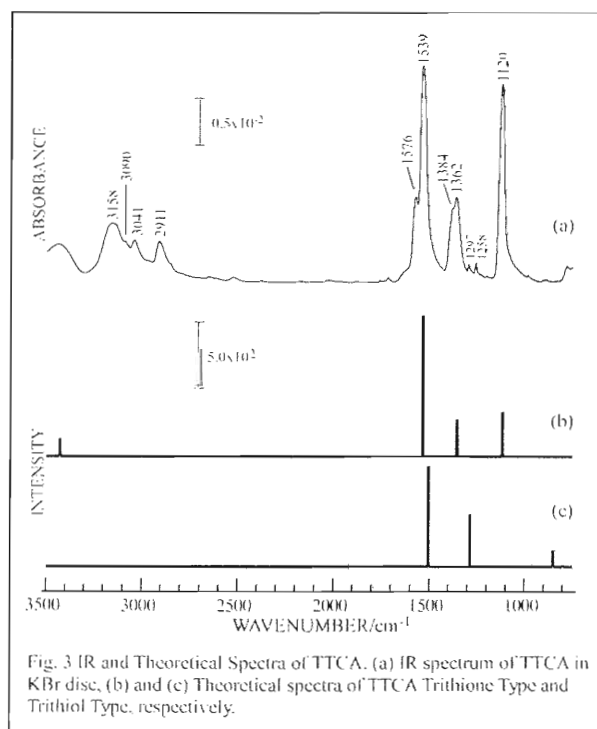
Fig. 3(a) に KBr 中の TTCA の IR スペクトルを, 3(b) と (c) にトリチオン型とトリチオール型 TTCA の DFT 法による基準振動数計算の結果をスペクトル化したもの (以下計算スペクトル) をそれぞれ示す. Fig. 3(a) では 1120, 1360, 1540  $\text{cm}^{-1}$  付近にバンドが観測され, Rostkowska 等による低温 Ar-matrix 中の TTCA が安定に取るトリチオン型構造の IR スペクトル<sup>3)</sup> とよく対応した位置に観測され, またトリチオン型の計算結果のほ



うが実験による IR スペクトルを良く再現しており, 室温の KBr 中でも TTCA はトリチオン型を取ることがわかる.

Fig. 4(a) に銀蒸着膜表面上の TTCA-SAM 膜 (浸漬時間 85 時間) の IRAS スペクトルを示す.

Fig. 4(a) では 1464, 1405, 1242, 1207, 1190, 838  $\text{cm}^{-1}$  にバンドが観測された. これらのバンドは TTCA のトリチオン型とは大きく異なる波数に観測されており, Rostkowska 等による Ar-matrix 中のトリチオール型構造<sup>3)</sup> や Fig. 3(c) に示した計算スペクトルに対応する. 1464 と 1405  $\text{cm}^{-1}$  のバンドなどは, より低波数に観測されているが, トリチオール型で銀表面に吸着することによる構造変化によるシフトと示唆される. Ar-matrix 中では紫外線照射によりこの二つの異性化反応が起こるが, 吸着によりトリチオール型が安定になるのであ



れば、非常に興味深い変化である。さらに吸着構造を考えるにあたり(1)トリチオン型でも銀表面に吸着することにより実験のような波数シフトをする可能性、(2)トリチオール型に変化して吸着することで、 $1464\text{ cm}^{-1}$ 付近のバンドに対応する更なるシフトの可能性、を確かめるためTTCAに銀原子が配位した錯体モデルに対するDFT法による構造最適化及び基準振動数計算を行った。Fig. 4(b)~(g)にその結果より作成した計算スペクトルを示す。銀が配位したモデルによる計算結果は、トリチオン型に銀を1個、あるいは2個配位させたモデルでは、IRASスペクトルとは大きく異なる振動数が予測される結果となった (Fig. 4(g), (f))。トリチオール型に銀を1個配位したモデルはIRASスペクトルを再現する振動数が予測された(Fig. 4(c))が、銀が2つ配位したモデルのほうがよりIRASスペクトルを再現する振動数と計算された(Fig. 4(b))。また、 $1464\text{ cm}^{-1}$ 付近のバンドの波数シフトもトリチオール型が銀表面に吸着することによるシフトとして妥当だということが示された。よって、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ことが明らかとなった。互変異性体のトリチオン型とトリチオール型の間体にあたる異性体についても銀を配位させたモデルについて計算したが、トリチオール型に銀を2個配位させたモデルに比べ、妥当な結果を示さなかった (Fig. 4(d), (e))。

### 3.2 銀表面上におけるBTTの吸着構造

Fig. 5(a)にKBr中のBTTのIRスペクトルを、Fig. 6(a)に銀蒸着表面上のBTT-SAM膜 (浸漬時間73時間) のIRASスペクトルを示す。Fig. 5(a)では、 $800\text{ cm}^{-1}$ 付近と $1117$ ,  $1413$ ,  $1557\text{ cm}^{-1}$ と $2550\text{ cm}^{-1}$ 付近にバンドが観測された。BTTが銀表面に吸着することにより、Fig. 6(a)では、 $2550\text{ cm}^{-1}$ 付近のバンドは観測されなくなった。また $1557$ ,  $1413\text{ cm}^{-1}$ のバンドは $1546$ ,  $1388\text{ cm}^{-1}$ に低波数シフトして観測され、 $800\text{ cm}^{-1}$ 付近のバンドの相対強度が逆転して観測された。 $2550\text{ cm}^{-1}$ 付近のバンドはSH伸縮振動バンドに帰属される。IRASの表面選択律では表面垂直方向に振動の遷移モーメン

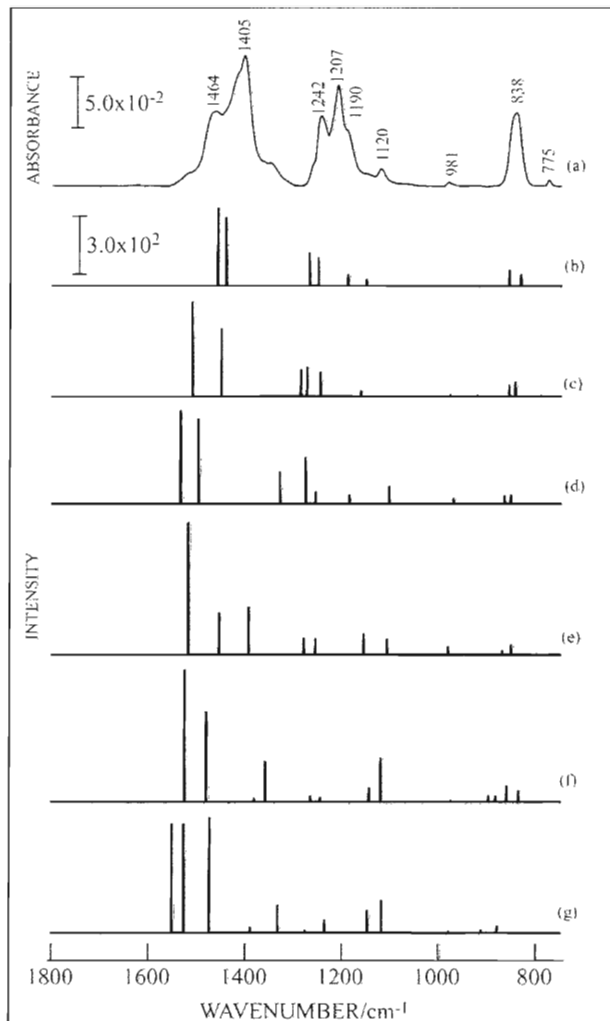


Fig. 4 IR and theoretical spectra. (a) IRAS spectrum of TTCA on evaporated silver film, (b) theoretical spectra of trithiol type TTCA-2 silver atoms complex, (c) trihiol type TTCA-1 silver atom complex, (d) intermediate TTCA-2 silver atoms complex, (e) intermediate TTCA-1 silver atom complex, (f) trithione type TTCA-2 silver atoms complex, (g) trithione type TTCA-1 silver atom complex.

トを持っている振動のみが観測されるため、観測されなくなった理由として、全ての-SH基が表面と水平になり吸着している可能性もあるが、 $1557\text{ cm}^{-1}$ 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分子平面は表面に対して立っているあるいは傾いていると考えられることから否定される。

BTTの銀表面に対する吸着構造を明らかにするためにDFT法によるBTT-銀錯体の計算をTTCAと同様に行い、その吸着構造をTTCAのものと比較検討した。計算された孤立状態のBTTの基準振動数(Fig. 5(b))はKBr中のBTTのIRスペクトルをよく再現した。そこで銀を1個あるいは2

個配位させた錯体モデルについて計算を行ったところ(Fig. 6(b) と(c)), 吸着による  $1557\text{ cm}^{-1}$  と  $1413\text{ cm}^{-1}$  のバンドの  $11\text{ cm}^{-1}$  と  $25\text{ cm}^{-1}$  の低波数シフトを, 銀を1個配位させた錯体モデルでは孤立状態のBTTの基準振動数よりも  $9\text{ cm}^{-1}$  と  $10\text{ cm}^{-1}$ , 2個配位させたモデルでは  $22\text{ cm}^{-1}$  と  $23\text{ cm}^{-1}$  の低波数シフトと計算され, 両者ともに対応した結果となった. またSH伸縮振動バンドについては, 両モデルとも振動数として計算されたが, 銀が2個配位したモデルでは銀原子で表面を仮定した場合にSH伸縮振動バンドは表面に水平となる可能性がある. しかし, 2個のSH基で吸着する場合, ベンゼン環の水素原子が立体的に障害となる可能性があるが, 錯体モデルではこれは表現しきれないことも明らかとなった.

また, 構造最適化計算の結果から, 銀-BTT錯体では, 銀は分子平面と同一の平面上には存在しないと予測される.

#### 4. まとめ

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ことが考えられた. 表面に吸着した分子構造のモデルとして, 少ない銀原子を用いた錯体モデルでもその吸着構造が明らかとなり, 金属表面に吸着したTTCAには表面垂直方向にさらに吸着部位(あるいは他の原子や分子と結合できる部位)が存在することが明らかとなった. このことが接着材として用いられる大きな要因と考えられる. 一方で, BTTにおいてはその吸着構造を錯体モデルでは表現しきれなかった. 立体障害などを表現するには表面として小さすぎることなど, 構造によっては限界があることもわかる.

#### 5. 参考文献

- 1) T. Kasahara, et al., *Surf. Sci.*, 301 (2007)1054
- 2) S. Fujii, N. et al., *J. Phys. Chem.*, 99 (1995) 6994
- 3) H. Rostkowska, et al., *J. Phys. Chem. A*, 109 (2005) 2160
- 4) M. Kucharski, et al., *J. Appl. Poly. Sci.*, 76 (2000) 439

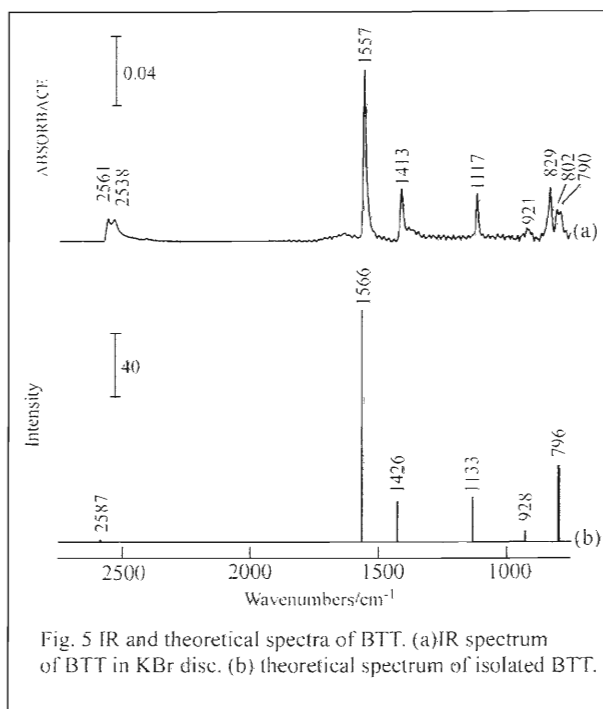


Fig. 5 IR and theoretical spectra of BTT. (a) IR spectrum of BTT in KBr disc. (b) theoretical spectrum of isolated BTT.

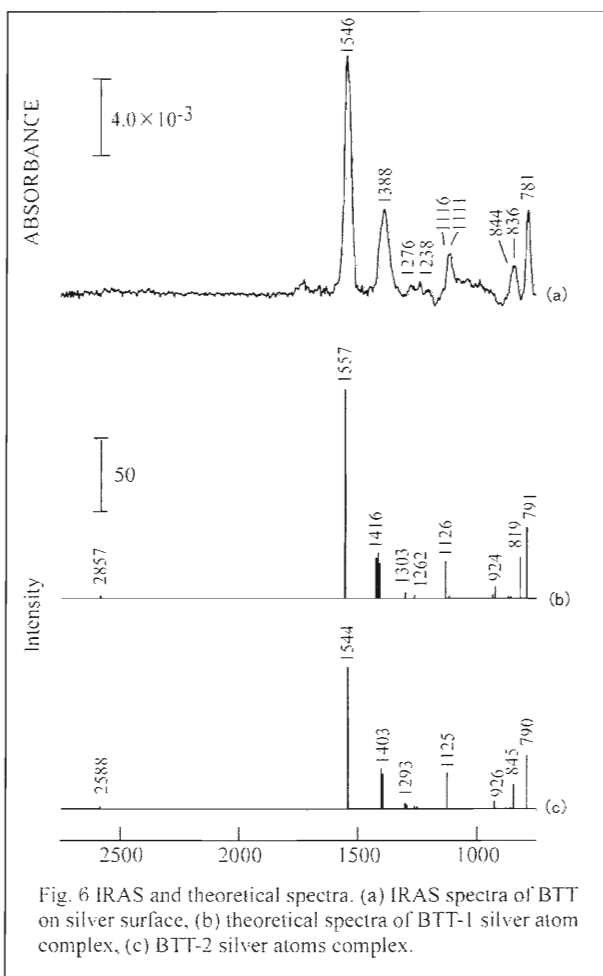


Fig. 6 IRAS and theoretical spectra. (a) IRAS spectra of BTT on silver surface, (b) theoretical spectra of BTT-1 silver atom complex, (c) BTT-2 silver atoms complex.

- 5) L. Wan, H. et al., *CHEMPHYSICHEM*, 10 (2001) 617