

銀表面へのトリチオシアヌル酸自己組織化膜の吸着構造

—赤外およびラマン分光法による研究—

日大生産工(院) ○石塚 芽具美

日大生産工 陶 究・日秋 俊彦・小森谷 友絵・神野 英毅・大坂 直樹

1 緒言

表面や界面における分子の反応、吸着や移動などの挙動に関する知見は、基礎的な研究から工業的な応用まで幅広く需要がある。そのため、薄膜形成における分子配向や水素結合、表面金属との結合様式などを調べる基礎的な研究は将来的にも重要であり、単分子膜、さらには積層された多層膜まで幅広く研究が行われている。分子の構造においては、化学反応はもちろん、分子間の弱い結合も、構成原子の結合角や結合距離の変化に鋭敏に影響する。その構造変化を解析する手法の一つである振動分光法は、比較的破壊であり高分解能な手法である。さらに、その表面や界面における分子のモデルの検討として、分子軌道法や密度汎関数法などを用いることで、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[1]。

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の窒素にプロトンが結合した互変異性体 (Fig.1) がある[2]。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

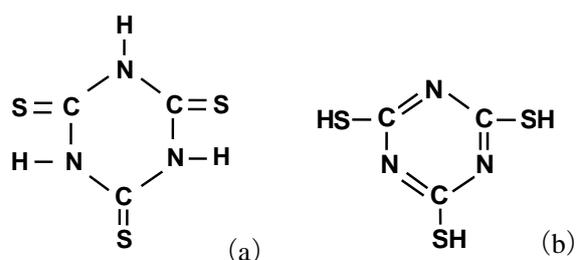


Fig.1 Optimized structures of TTCA molecule.

能しないため、金属表面に吸着する構造を明らかにすることで、チオール基が表面に突き出した薄膜が形成されるはずである。チオール基が表面に並ぶことで重金属イオンの吸着や有機分子上に金属原子の単原子膜を作成できる可能性がある。それらの可能性を探る上でも金属表面に吸着した TTCA の吸着構造と配向に関する知見を得ることが必要である。また、互変異性体のどの構造を表面でとっているかも興味もたれる。

2 実験方法および計算方法

【実験】

銅基板の片面に厚さ 1000 Å の銀を蒸着し、銀蒸着膜を作製した。この銀蒸着基板を、TTCA のメタノール溶液 (1.0 mM) に浸し、TTCA 吸着薄膜を作製した。その後、この薄膜

Adsorption Structures of Trithiocyanuric Acid Self-Assembled Monolayers on Silver Surfaces

— Study of Infrared and Raman Spectroscopy —

Megumi ISHITSUKA, Kiwamu SUE, Toshihiko HIAKI, Tomoe KOMORIYA,
Hideki KOHNO and Naoki OSAKA

をメタノールを用い洗浄して単分子吸着膜を得た。さらに、この薄膜の赤外反射吸収 (IRAS) スペクトルを測定した。バックグラウンドには銀蒸着基板を使用した。また、TTCA の KBr 錠剤中のスペクトルも測定した。

【計算】

非経験的分子軌道法による計算は次のように行った。構造最適化および基準振動数は、プログラムとして GAUSSIAN03 を使用し、計算手法は密度汎関数 (DFT) 法の BLYP および B3LYP 法で、基底関数には 6-31G* を、金属には ECP を用いて計算した。手法や関数については、様々な種類があるが最も一般的に用いられるものを孤立 TTCA 分子に用い、実験値との対応で、最適なものを金属錯体モデル計算に使用した。計算機には、株式会社 HIT (現 HPC) の HPC-P4/GLW を用いた。

3 結果および考察

Fig.2 に、TTCA の KBr 錠剤中のスペクトルと厚さ 1000 Å 銀表面上に作製した TTCA 単分子膜の IRAS スペクトルを示した。この KBr 錠剤中の TTCA のスペクトルから、TTCA 分子は Fig.1 (a) の構造をとっていることが示唆された。また、IRAS スペクトルから、TTCA 分子は Ag 表面上で Fig.1 (b) の構造をとっていることが示唆された。このスペクトル変化について、銀 TTCA 錯体による吸着モデルの計算を進めている。

孤立の状態の TTCA 分子について構造最適化と基準振動数計算を行ったところ、Fig.1 における 2 つの構造が安定であり、(b) よりも (a) の構造の方が安定であると計算された。

TTCA 銀配位モデルについても計算を行った。TTCA m 分子に銀 n 原子が配位したモデルを $m:n$ モデルと呼ぶ。1 つの SH 基の H が Ag に置換された 1:1 モデルについて計算した結果、B3LYP 法で最適化構造が得られ、CSAg の角度が 84.2° と計算された (Fig.3)。3 つの

SH 基の H が Ag に変わった 1:3 モデルについては最適化構造が得られていないが、今後も検討を進める。銀表面上における TTCA 分子の金属錯体モデル計算については、今後さらに進めていく。

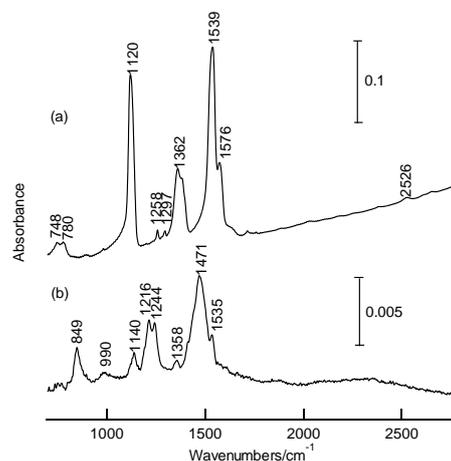


Fig.2 Infrared Absorption Spectra of TTCA.

(a) TTCA in KBr.

(b) Infrared Reflection Absorption Spectra of TTCA on Evaporated Silver Film.

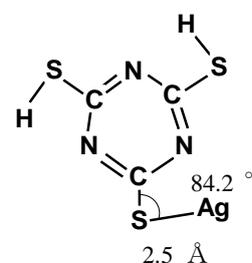


Fig.3 Optimized structure of TTCA 1:1 model.

「参考文献」

- (1) Osaka N., *Journal of Physical Chemistry*, 100, (1996), 17606
- (2) Kucharski M., *Journal of Applied Polymer Science*, 76(4), (2000), 439.