

銀表面における Mercaptobenzoic Acid 異性体の吸着構造 — 振動分光法および DFT 法による研究 —

日大生産工 ○大坂直樹 陶究 日秋俊彦 小森谷友絵 神野英毅
日大生産工 (院) 石塚芽具美

1 緒言

現在の薄膜技術の進歩や製品化の流れは非常に速いものであり、年内には、有機 EL ディスプレイも商品化される発表が行われたばかりである。過去には蛍光・燐光を発する無機錯体なども、光スイッチングやデバイスなどで広く応用されてきたが、近年では有機分子を用いた薄膜技術が注目を浴びており、発展を続けるものと考えられる。特に視覚的に訴える液晶や有機 EL ディスプレイなどは重要な産業であるが、一方で、未だ機構が十分に解明されていない現象も多く、表面や界面における有機分子の挙動は増々重要となってくる。2007 年のノーベル化学賞も、固体表面の化学反応過程に関する研究として、ゲルハルト・エルトゥル博士が受賞している。近年の固体表面化学の成果としては燃料電池の開発やナノテクノロジーまで多くの分野に広がっている。

研究の将来的な目的は半導体や絶縁体表面の上に、微量な金属元素をスパッタし、その金属に吸着活性の強い官能基を持つ蛍光あるいは燐光物質である有機分子⁽¹⁾を規則的に配列させ、光や電気的なエネルギーを与えることでエネルギーや電荷の伝達がどのような速度で行われるかを明らかとし、より高速な伝達を行える単分子膜を固体表面上に作成することで

ある。規則的に配列した有機分子の代表例は光合成反応中心であり、高効率かつ高速度なエネルギー伝達を可能としている系である。光合成ほどの効率はなくとも、より高い機能を持つ有機薄膜を形成する可能性が期待される。

今回はその分子配列・配向の基本となる、表面に吸着する層として、ベンゼン環にチオール基(-SH)とカルボキシル基(-COOH)が結合した Mercaptobenzoic Acid (以下 MBA) の 3 種の異性体を対象とする。-SH 基は銀や金の貴金属に吸着力が強いことで知られた官能基であり、さらに他の分子と結合するための-COOH 基を有する分子である。3 種の異性体を Fig.1 に示す。

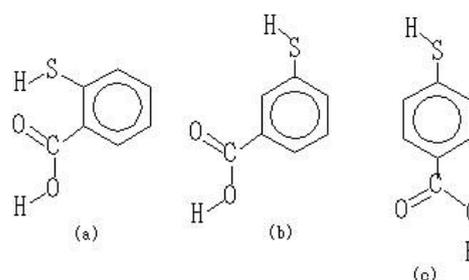


Fig.1 Structure of Mercaptobenzoic Acid isomers.
(a) *o*-Mercaptobenzoic Acid
(b) *m*-Mercaptobenzoic Acid
(c) *p*-Mercaptobenzoic Acid

同じ官能基を持つ分子でも、表面への吸着構造と、その後の反応性は大きく異なると考えられ、目的分子である蛍光や燐光性を持つ分子との結合を考えるにあたり、吸着様式を明らかにす

Adsorption Structures of Self-Assembled Mercaptobenzoic Acids Monolayers on Silver Surfaces

— Study of Infrared and Raman Spectroscopy —

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

ることは重要となる。

2 実験および計算方法

【実験】

銅基板に厚さ 1000 Å の銀を蒸着し、銀蒸着膜を作製した。この銀蒸着表面を市販の *o*-MBA のエタノール溶液 (1.0 mM) に浸し、MBA の自己組織化膜を作成した。溶液から取り出した後、エタノールを用い洗浄して単分子吸着膜とした。*m*-MBA、*p*-MBA についても同様な方法で自己組織化単分子膜を作成した。ラマン散乱測定には顕微ラマン散乱測定装置 (日本分光) を用いた。励起波長はアルゴンイオンレーザーの 514.5nm の発振線を、検知器には CCD 検知器を用いた。

【計算】

非経験的分子軌道法による構造最適化および基準振動数計算は、GAUSSIAN03 を使用し、密度汎関数 (DFT) 法の B3LYP 法で、基底関数には非金属元素には 6-31G* および 6-31++G* を、金属元素には ECP を用いた。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 *o*-MBA のラマン散乱スペクトルを示す。スペクトルには 2500cm^{-1} 付近に観測されるはずの SH 伸縮振動バンドがまったく観測されなかった。このことから、多くの -SH 基を持つ分子と同様に *o*-MBA も、水素原子が解離した硫黄原子を介して銀表面に吸着していることが考えられる。しかし一方で、ラマンスペクトルでは 1750cm^{-1} 付近に観測される -COOH 基の C=O 伸縮振動バンドや、 3000cm^{-1} 付近に観測される OH 伸縮振動バンドが観測されず、吸着構造の決定にはいたっておらず、発表では赤外スペクトルを用いた結果についても合わせて報告する。

構造最適化計算を *o*-MBA、*m*-MBA、*p*-MBA について行った。全て平面が安定構造と計算さ

れた。また、*o*-MBA、*m*-MBA については SH と OH の向きで 8 種類の平面構造が、*p*-MBA では 4 種類の構造が考えられる。構造最適化計算により、Fig. 1 の構造がそれぞれの異性体の安定構造であることが、明らかとなった。この安定構造について、銀表面への単純吸着モデルとして、それぞれ銀を 1 つ配位させた、銀-MBA 錯体モデルを考え、計算を行った。*o*-MBA では、-SH 基の水素を銀に置換した初期構造について、銀をカルボキシル基から遠ざけて計算を行ったところ、最適化構造では -COOH の酸素との距離も硫黄との距離とが 2.33 と 2.41 Å と計算され、銀がどちらも結合を作っている結果となった。このことから、*o*-MBA は銀表面に吸着する際に -SH 基だけでなく -COOH 基も同時に、さらには表面上の同じ銀原子に吸着する可能性が示唆された。*m*-MBA、*p*-MBA の計算結果や測定結果については、発表において報告する。

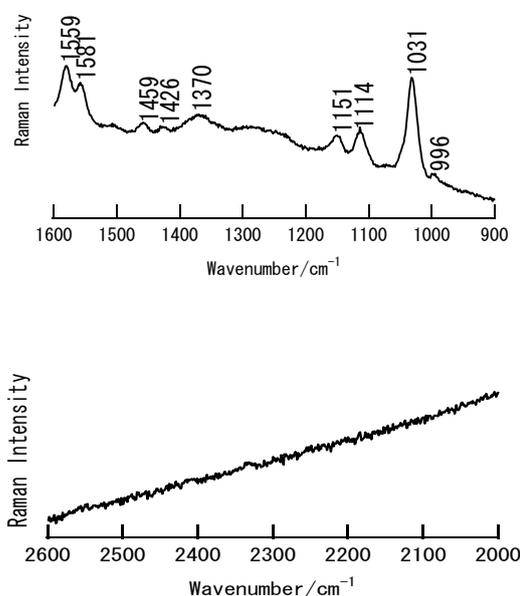


Fig.2 Raman spectra of *o*-MBA on silver film.

[参考文献]

- (1) T. Yoshizawa et. al, *J. Phys. Chem., B*, 108, (2004) 19132