

銀表面へのトリチオシアヌル酸の吸着

日大生産工 ○大坂 直樹
東洋大学 石塚 芽具美

1 まえがき

単分子膜や多層膜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は薄膜デバイス開発において重要であり、研究も幅広く行われている。例えば、太陽光の効率的な利用として有機薄膜による太陽電池の作成や、人工光合成など高効率なエネルギー変換と高速度なエネルギー移動デバイスが作成されれば、大きなエネルギー開発へと繋がるテーマである。一方で、実際の有機薄膜については商品化への道が大きく進み、基礎的な部分における知見が疎かになりがちであり、大学という研究の場において明らかにすることも大事である。薄膜の構造においては表面と吸着分子の結合はもちろん、薄膜構成分子間の弱い相互作用も、分子内の結合角や結合距離の変化に鋭敏に影響し、分子配列や分子間距離などエネルギー伝達デバイス開発においては熟慮すべき点である。

自己組織化単分子膜は、基板となる表面元素に対し吸着力のある分子を分散させた溶液に、その基板を浸漬することで分子が自発的に表面一層にのみ強く吸着することで単分子膜を作成する方法である。勘弁でありLB膜のように作成に大きな装置を必要としない手法である。溶液にもちいる溶媒は吸着せず、不純物も特定の表面に対し吸着活性の弱いものは吸着しないため、目的分子だけを吸着できると考えてきた。しかし、不純物として目的分子と類似した構造をもつ分子が混在する溶液を用いたこの作成法では、目的分子の吸着が妨げられる場合もあることが明らかとなったため、安定な自己組織化単分子膜の作成を議論するために、より詳細な検討をすることが必要となった。本報告では、トリチオシアヌル酸を目的分子とし類似した分子による影

響や、目的分子自身の溶液中における構造について赤外反射吸収法 (IRAS法) や密度班関数法を用いて行っている研究について、現在までの経過と今後の展望について報告する。

2 実験方法および測定方法

[SAM膜の作製]

実験に用いる分子は、トリチオシアヌル酸 (以下TCA) であり、Wako純薬社製のものをそのまま用いた。溶媒としてはメタノールを選択し、1mMのTCA/メタノール溶液を調製した。基板となる表面は、銅板を鏡面研磨し、中性洗剤や有機溶媒を用い超音波洗浄した後、高真空化で銀を約100nm蒸着した。この基板を銀蒸着膜として用いた。作成した銀蒸着膜基板を上記の溶液に4日間浸した後、メタノールのみで緩やかに洗浄することで、ファンデルワールス力などで積層している上層の分子膜を除くことで、自己組織化単分子膜を作成した。

[赤外スペクトル測定] IRASスペクトルのIRバンドの帰属のため、*o*-MBAなど、それぞれのチオール分子を0.25%の重量パーセント濃度でKBr錠剤を作成し、赤外透過スペクトルを測定した。さまざまなモル濃度の溶液を用いて作成したSAM膜についてIRASスペクトルを測定した。バックグラウンドにはサンプルのついていない銀蒸着基板を用いた。IRASスペクトル測定には、ブルカー・オプティクス社製FT-IR (IFS-125HRおよびIFS-66v/S) を用いた。赤外光の入射角は80°とし、分解能は4 cm⁻¹、検知器は液体窒素冷却型MCT検知器 (IRAS測定) を、DTGS (KBr錠剤法) を用いた。積算回数はIRAS測定では1000回、KBr錠剤測定では500回とした。

The Adsorption Process of Trithiocyanuric Acid on Silver Surface

Naoki OSAKA, Megumi Ishitsuka

[密度汎関数法] 密度汎関数法による構造最適化および基準振動数計算も併せて行った。計算プログラムにはGAUSSIAN03を用い、C, H, O, N原子には6-311++G**基底関数を、またAg原子には有効内核電荷(ECP)を用いた。計算はB3LYPレベルで行った。得られた基準振動数にはスケールファクターを用いて補正を行っている。[6]

4 実験結果および検討

結晶状態におけるTCAは分子内の水素原子が環を構成する窒素原子に結合した構造をとっているが、自己組織化単分子膜として銀表面に吸着した分子は水素原子が分子内でプロトトランスファーし、窒素から水素が外れた構造で吸着することが明らかとなっている(Fig.1参照)。

この吸着膜は非常に安定であり、場合によっては銀蒸着膜を銅基板から剥がしてしまう結果もある。しかし、溶液に少量のベンゼントリチオール分子(以下BTT Fig.2参照)を混在させることでTCAの自己組織化単分子膜は形成されなくなることも明らかとなった。この原因については、BTTとの相互作用が考えられるが明らかではなく、他の分子を用いて同様な実験を行い、詳細を検討する必要がある。対象としたチオール分子は、カルボキシル基をもつ*o*-Mercapto- benzoic Acid (以下MBA), *m*-MBA, *p*-MBA, アミノ基をもつ5,6-Diamino-2,4- Pyrimidine-dithiol(以下DAPDT), 2,4-Diamino-6-Dimercapto-pyrimidine(以下2,4-DA6PT), 4,5-Diamino-2-Dimercapto-pyrimidine (以下 4,5-DA2PT)である。

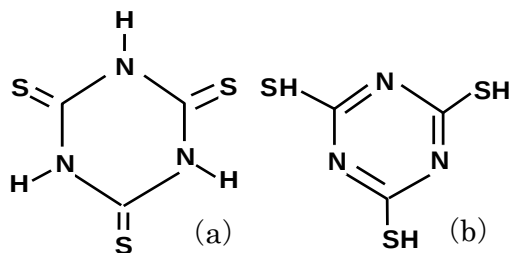


Fig.1 TCA の分子構造

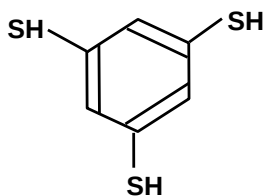


Fig.2 BTT の分子構造

また、メタノール溶液中でTCA分子内の水素原子が環にある窒素に結合しているのか、環に結合した硫黄に結合しているのかを明らかにすることは重要であり、重水素メタノールなどを用いた実験をおこなっている。それらについて、のまとめを報告する。

「参考文献」

- [1] Osaka N., et al, *J. Mol. Struct.*, 921, (2009), 144.
- [2] Ishitsuka M., et al, *J. Mol. Struct.*, 1002, (2011) 179.
- [3] 石塚芽具美ら, 第2回分子科学討論会2008 福岡, 3P091(2008)
- [4] 石塚芽具美ら, 第3回分子科学討論会2009 名古屋, 2P073(2009)
- [5] 石塚芽具美ら, 日本化学会第90春季年会, 1C5-43(2010)
- [6] H. Matsuura, H. Yoshida, *Handbook Vibr. Spectrosc.* 3 (2001) S4203.