

1P-09 金表面におけるベンジルメルカプタン 誘導体自己組織化单分子膜の反射吸収 FTIR 分光法を用いた分子配向解析

かわかみたかひろ にし なおや ほばらだいすけ やまもとまさひろ かきうち たかし
(京大院工)○川上敬寛、西 直哉、保原大介、山本雅博、垣内 隆

【緒言】 芳香環骨格を持つチオールを用いて金表面に形成した自己組織化单分子膜(SAM)はアルカンチオールの SAM に比較して電子伝導度が高く、スイッチ素子など分子デバイスへの応用が期待されている。その電気的性質はチオールの配向に依存して変化することが報告されている。本研究では芳香環骨格を持つチオールへ導入した置換基の位置が金表面での分子配向に及ぼす影響を調べた。ベンゼン環にメチル置換基を導入した benzylmercaptan の SAM を金(111)面上に作製し、反射吸収赤外分光法を用いて分子配向を求めた。サイクリックボルタモグラム (CV) を用いてチオールの還元的脱離のピークを測定し、ピーク電位や形状の置換基位置依存性を調べた。

【実験】 チオールには benzylmercaptan(BM)、オルト、メタ、パラ位にそれぞれメチル基を導入した BM(o-BM、m-BM、p-BM)を用いた。チオールの 1 mM エタノール溶液に金基板を約 24 時間浸漬して SAM を作製した。金基板は、マイカを薄く劈開して得た表面に 580°C、 5×10^{-6} Torr で金を 200 nm 真空蒸着して作製した。金基板は SAM 形成前に大気中 530°C で 8 時間アニール処理を行った後に純水中へクエンチした。反射吸収赤外分光測定は窒素雰囲気下で偏光変調装置を用い入射角 85° で行った。サイクリックボルタシメトリー (CV) は、参照極に飽和 KCl 水溶液/AgCl/Ag 電極を用い 0.5 M 水酸化カリウム水溶液中で行った。チオール分子と金(I)チオレートとについて B3LYP/6-311+G** (金は SDD) レベルの ab-initio 計算を行った。

【結果】 1200-1600 cm⁻¹ の範囲にみられる反射吸収赤外分光スペクトルのピークの強度チオール液膜の透過スペクトルで規格化し、ab-initio 計算で求めた金(I)チオレート分子における遷移双極子モーメントの向きと比較して配向を求めた。チオールのベンジル基の長軸方向が表面法線方向となす傾き角をθ、ベンゼン環の面が金表面に対し垂直な配向からの回転角をφで定義する。BM で(θ, ϕ)=(20°, 25°)、o-BM で(45°, 45°)または(45°, 75°)、m-BM で(50°, 45°)または(65°, 60°)、p-BM では(30°, 30°)であった。CV における還元的脱離ピークの総電荷量は BM で $83 \pm 3 \mu\text{C cm}^{-2}$ であった。この値は金(111)面上においてチオールが($\sqrt{3} \times \sqrt{3}$)-R30° 構造で吸着した時に充電電流を無視した場合に予想される値 $73 \mu\text{C cm}^{-2}$ とほぼ一致した。P-BM もこれに近い総電荷量 ($82 \pm 11 \mu\text{C cm}^{-2}$) であったが、大きく傾いて配向すると結論された o-BM($74 \pm 4 \mu\text{C cm}^{-2}$)及び m-BM($68 \pm 14 \mu\text{C cm}^{-2}$)で電荷量は低い値をとった。