

溶液と気相で作製した
3-メルカプトプロピオン酸薄膜の分子配向

アブドゲニィ アブドレヒミ

2017年1月

新潟産業大学経済学部紀要 第48号別刷

BULLETIN OF NIIGATA SANGYO UNIVERSITY
FACULTY OF ECONOMICS

No.48 January 2017

溶液と気相で作製した 3-メルカプトプロピオン酸 薄膜の分子配向

Orientation of 3-Mercaptopropionic Acid Film Prepared in Liquid and Gas Phase

アブドゲニィ アブドレヒミ

Abuduaini ABDUREYIM

要旨

Au(111)基板上に3-Mercaptopropionic Acid (MPA) 分子の自己組織化膜を作製し、この膜をペニングイオン化電子分光 (PIES) および紫外光電子分光 (UPS) によって評価した。測定結果と分子軌道計算結果を合わせてスペクトルの帰属を行い、自己組織化膜における分子の配向や薄膜の構造などに関する知見を得ることができた。溶液と気相式の二種類方法で作製したMPA自己組織化膜では、MPA分子はランダムな配向を取った多分子層膜を形成する。気相式で作製した膜は溶液で作製した膜よりももっとランダムな配向を取った多分子層膜を形成する。

キーワード ペニングイオン化電子分光 (PIES)
紫外光電子分光 (UPS)
有機薄膜、分子軌道計算
極性カルボキシル基、3-メルカプトプロピオン酸
溶液式薄膜、気相式薄膜

1. はじめに

アルカンチオールおよびハロゲン化アルカンチオールが金基板上に形成する自己組織化単分子膜 (SAM) の表面最上層の電子状態およびその構造をPIESとUPSによって測定する方法や測定結果に基づいて膜の構造と分子配向を評価できたことを以前紹介している^[1]。アルカンチオールおよびハロゲン化アルカンチオールSAMでは、それぞれ膜表面最外層にメチル基およびハロゲン原子(Br)が存在し、分子自身はメチル基とハロゲン原子を上側にして、アルキル鎖を基板に対して立てて配向していることが確認できている。また、薄膜の熱による安定性、高温での脱離課程などに関する情報も得ている。本研究では構造的に以前の分子群と異なる分子について、異なる条件での薄膜作製やPIESとUPSの測定、さらに分子軌道計算などの

結果を報告する。試料としては、末端にカルボキシル基を持つ、3-メルカプトプロピオン酸を取りあげる。

有機分子中のカルボキシル基 (-COOH) のような極性基は化学反応を起こすために有用な官能基である。このような置換基を持つ有機チオール化合物は金基板上に自己組織化単分子層膜を形成すると共に、カルボキシル基、アミノ基を持つ化合物と水素結合し、水素結合による二量体を作り、安定な構造を形成する^[2, 3]。このようなSAMを反応場にし、その末端に存在するカルボキシル基をチオニルクロライドと反応させ、チオエステル結合により積層膜を形成することができる^[4]。 ω -官能基化ジアセチレン系のSAMでは積層膜形成だけでなく、照射による層内での重合反応を起こし、熱に対して安定なポリマ膜形成も可能である^[5]。こうした点から見れば、極性基を表面に出して配

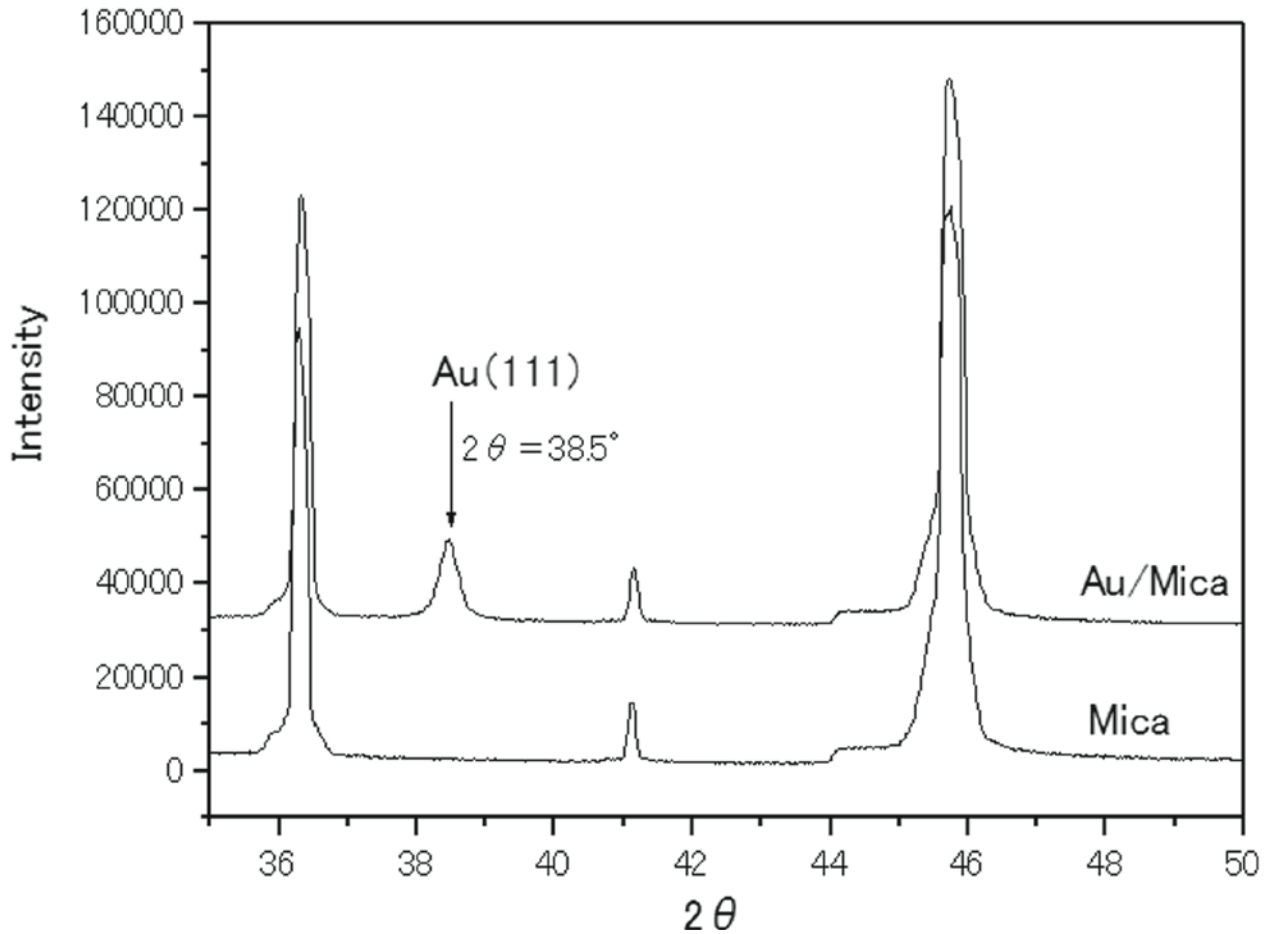


図-1 Au(111) /Mica のX線回折パターン

向するSAMは、実用化に発展させる上で、重要な有機薄膜系である。これまでに、このようなSAMの研究は主にFTIR^[2-5]を用いて行われており、膜表面最上層の化学種およびその電子状態を直接調べた例はない。

そこで、筆者が属したグループでは末端にカルボキシルを持つ3-メルカプトプロピオン酸試料を用いて、Au(111)基板上に極性膜を作製し、PIESとUPSの特徴を活かして、表面最上層の電子状態を測定し、分子配向および膜の構造を評価することを試みた。今回膜構造を評価するに当たって、PIESとUPSの結果を分子軌道計算結果と合わせて議論する。3-メルカプトプロピオン酸については、溶液で作製した膜と大気中で飽和蒸気に曝して作製した膜（以下気相式作製と呼ぶ）のスペクトルを比較して考察する。

2. 実験

本研究で用いた基板はAu/Micaである。この基板は大気中に劈開したマイカを、 $\sim 10^{-7}$ torrの真空中に入れ、約300°Cで一晩加熱してきれいにし、金を100~200nm蒸着して作製した。このようにして作製した基板ではX線回折実験で、Au(111)面から反射される回折パターンは $2\theta = 38.5^\circ$ 付近にはっきり現れ、金の配向性膜ができていることを示す（図-1を参照）^[6]。

試料3-メルカプトプロピオン酸（分子式：HS-CH₂CH₂COOH、3-Mercaptopropionic acid以下MPAと略す）は東京化成工業株式会社から購入した。さらに精製は行っていない。測定に用いた膜は二種類薄膜作製方法で作製した。

①試料の1 mMの水溶液を調整し、基板をその

溶液に1時間浸漬した。その後基板を溶液から取り出し、純水、そしてエタノールで10分間ずつ濯いだ。最後に基盤を取り出し大気中で乾燥させ、測定用した。

- ②基板を試料の飽和蒸気に20分ぐらい曝した（小さい瓶に試料を少し入れ、それを大きな瓶の中に固定しておく。小さい瓶の蓋を開けてから、大きな瓶の中に2～3分窒素を流した後、基板がある基板台を大きな瓶のどこかにおいて、大きな瓶の蓋を閉め、20分ぐらい待つ）。その基板を取り出し、測定用した。

このように処理した基板をマニピュレーターの先端部に固定し、超高真空中に入れ測定用した。試料室の真空度が 10^{-8} torrに近づいた段階で、試料を測定室に導入し、ペニングイオン化電子分光（Penning Ionization Electron Spectroscopy：PIES）、紫外光電子分光（Ultraviolet Photoelectron Spectroscopy：UPS）の測定を行った。測定方法などの詳細について既に詳しく紹介している^[1]。実験装置の測定室の真空度は $\sim 10^{-9}$ torrである。今回紹介するスペクトル測定は室温でのみ行っている。

分子軌道計算はMOPAC MNDOで行った。この計算の際にはChem 3Dにより最適化した原子座標を使用し、分子軌道計算プログラムMOPAC 6を用いた。またDOSの曲線を求める際には、分子全体と分子のある特定部分を選択したものについて、0.3eVの半値幅でGaussian broadeningを行った。実験で測定した結果と分子軌道計算の結果を合わせて測定したスペクトルの帰属を行った。

3. 結果と考察

図-2の下の半分に、3-メルカプトピロン酸（MPA）の分子軌道計算(MOPAC MNDO、分子起動計算で得たイオン化エネルギーをガウシアンブロードニングしたもの)結果と上半分に気相(大気中)で作製した自己組織化膜のHe*(2³S) PIESとHe I UPSの結果を比較して示す。また、図-3に、分子軌道計算(MOPAC MNDO、分子起動計算で得たイオン化エネルギーをガウシアンブロードニングしたもの)結果と溶液中で作製した自己組織化膜のHe*(2³S) PIESとHe I UPSの結果を比較して示す。

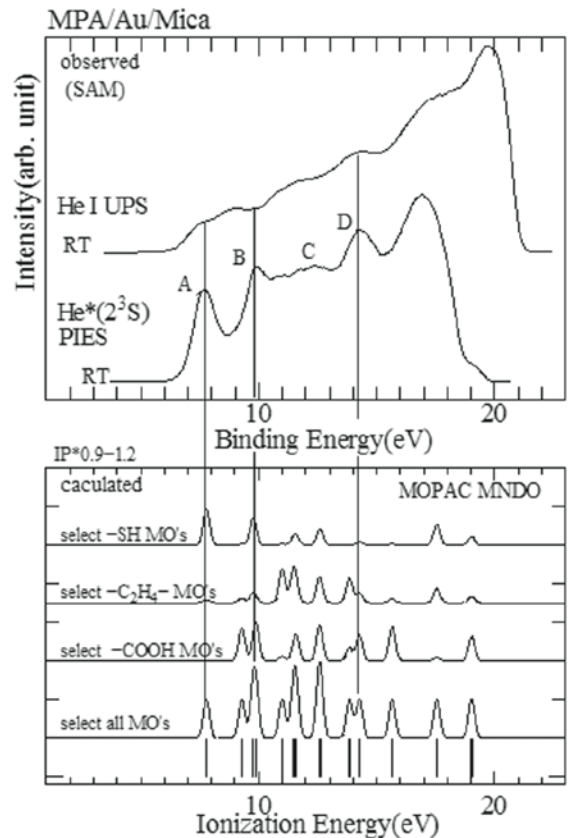


図-2 気相で蒸着したMPA膜の測定結果と分子軌道計算(MOPAC MNDO)で得たDOSの比較

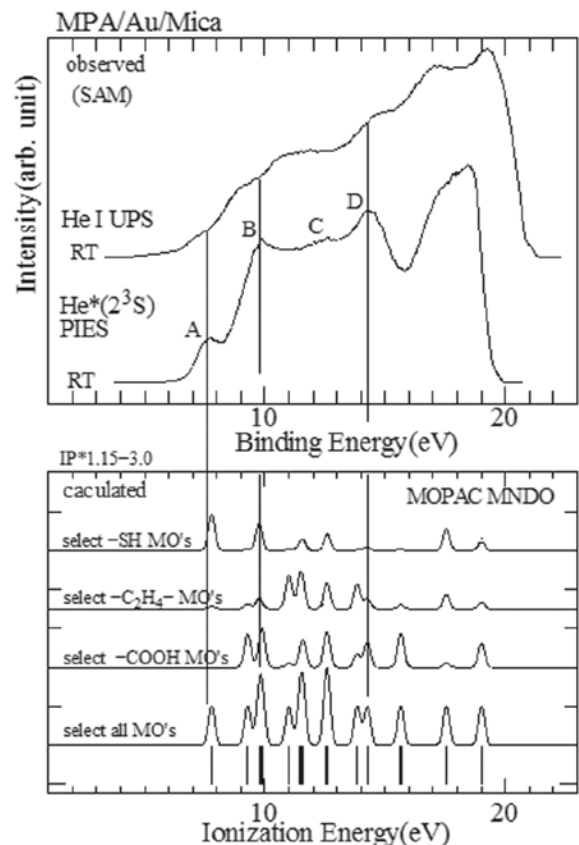


図-3 溶液中で蒸着したMPA膜の測定結果と分子軌道計算(MOPAC MNDO)で得たDOSの比較

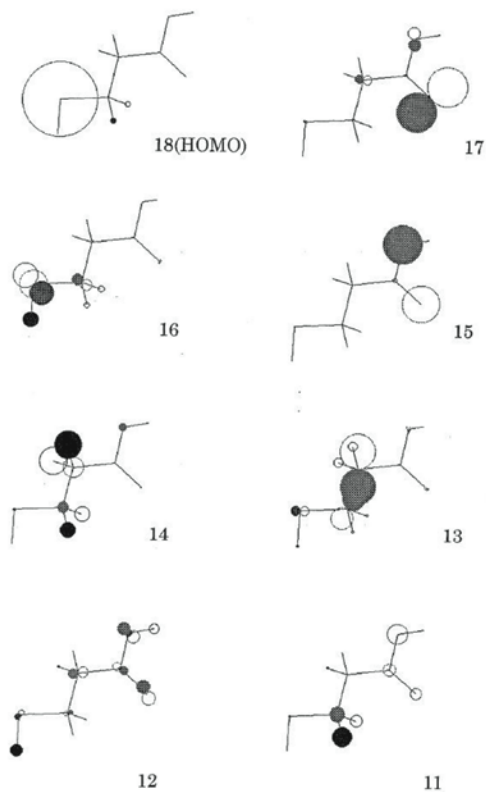


図-4 MPA分子軌道の原子軌道成分図 (その1)

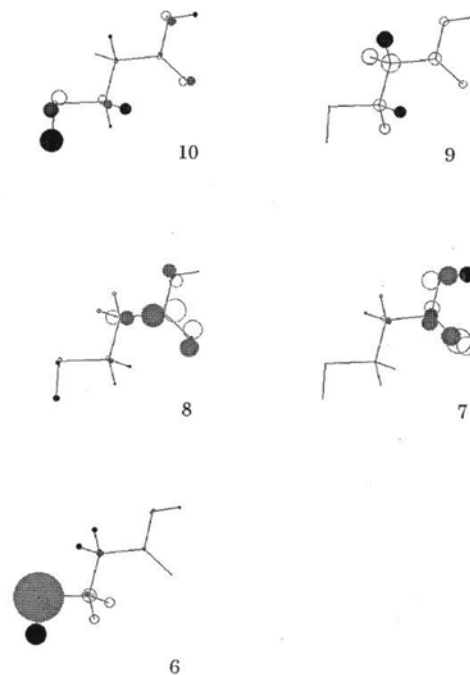


図-5 MPA分子軌道の原子軌道成分図 (その2)

表-1 MPA分子の計算したイオン化エネルギーおよびそれらに対応する分子軌道の特徴

MO No.	IPcald./eV*	MO character
18(HOMO)	9.98	n _s
17	11.65	n _o
16	12.18	σ _{cs}
15	12.34	n _o , π _{co}
14	13.55	π _{CH₂}
13	14.09	σ _{cc}
12	14.20	σ _{cc} , σ _{CH}
11	15.30	π _{co}
10	15.33	σ _{SH}
9	16.71	π _{ccoo}
8	17.18	σ _{co}
7	18.73	σ _{co} , σ _{OH}
6	20.84	S 3s, C 2s

*分子軌道計算MOPAC MNDOの結果に基づく。

図-4に分子軌道計算結果に基づく代表的にMOのAO成分を示す。計算で得たイオン化エネルギー

とそれらに対応するMOの特徴を、表-1に示す。

図-2と図-3からわかる通りに、計算結果で

示されているガウシアンブロードニングピークと実験で得たスペクトルピークをお互い対応させることができる。

この二種類の自己組織化膜のいずれの場合でも、主に図の上半分ローマ字で示されているA, B, C, Dの四つバンドは強調されている。MO計算の結果によれば（図-4、表-1を参照）、バンドAは n_s に、バンドBは n_o, σ_{cs} に（二つのバンドがほとんど重なる）、バンドCは π_{co}, σ_{sh} に（二つのバンドがほとんど重なる）、バンドDは π_{cco} と σ_{co} に基づく。これらのバンドがPIESで強くなる理由はそれらを由来する原子軌道AOはPIESでターゲットとして使用する He^* と有効に相互作用しているからで他の自己組織化膜と同じような観点から説明できる^[7]。

バンドAは硫黄の非結合性軌道 n_s に関係しており、この軌道は分子の外側に大きく広がる硫黄の3p AO であるために He^* と有効に相互作用し、PIESでは強いバンドを与える。

バンドBは n_o と σ_{cs} に関係しているが、 n_o は酸素の電気陰性度が大きいためにPIESで与える強度は硫黄の n_s に比べてそれほど強くはならない。バンドBの場合は n_o よりも、硫黄の3s, 3p AOを含む σ_{cs} が He^* とCS結合方向で強く相互作用し、強いバンドを与える。

バンドCは π_{co}, σ_{sh} に関係しており、 π_{co} 軌道は普通の σ 軌道に比べて分子の外側に広がっており、また、 σ_{sh} は空間的広がりが大きな硫黄の3s, 3p AOを含むため He^* と有効に相互作用する。

バンドDは π_{cco} と σ_{co} に関係しているバンドであり、 π_{cco} 軌道は普通の σ 軌道に比べて分子の外側に広がっているため、また、 σ_{co} はCO結合方向で大きな分布持っているため He^* と相互作用するのは容易である。そのためPIESで強いバンドを与える。

次に、分子配向について考える。MPA分子は他のチオール系自己組織化膜と同じように、Au-S結合によって単分子層膜を形成すれば、PIESの測定ではカルボキシル基の特徴（ $n_o, \pi_{co}, \sigma_{co}$ ）が現れることが期待される。また、硫黄の非結合性軌道（ n_s ）およびAu-S-結合に強く関与する軌道（ σ_{sh} ）に基づくバンドは見えないはずである。しかし、図-2と図-3を見ると、カルボキシル基だけでなく、分子全体のバンドはほとんど現れ

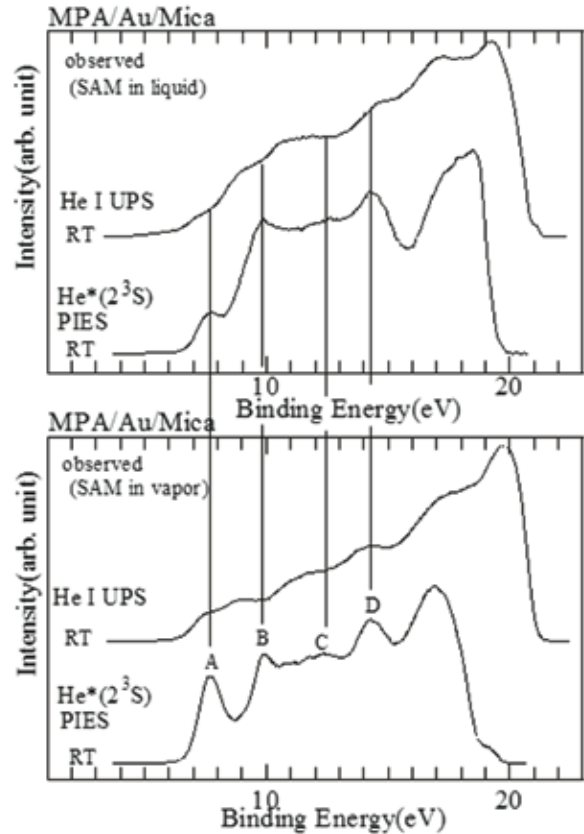


図-6 溶液蒸着および気相蒸着MPA膜のPIESとUPS

ていることがわかる。このようなスペクトル特徴はランダムな配向した気相のスペクトルで現れるものであり、本実験で作製した膜はランダムな多分子層膜であることが予想される。

図-6に二種類の膜作製方法の溶液と気相式作製で作製した膜の実験結果を比較して示す。この二種類の膜のスペクトルでは相対バンド強度が若干違っているが、各バンド位置は一致している。気相で作製した膜の場合はスペクトルのバンド構造が溶液で作製したものよりもはっきりしている。特にバンドBとCの間にある σ バンドもはっきり見えている。このことから気相で作製した膜は溶液で作製した膜よりもランダムな配向しているといえる。アルカンチール系薄膜では配向性膜が出来ているのはアルキル鎖の相互作用が働いたため^[7]、MPA分子がランダムな配向を取るのには分子に長いアルキル鎖が含まれていないことと、そのためにアルキル鎖間で生じる相互作用が割に小さいこと、また極性カルボキシル基が何らかの形で分子配向に影響を与えているのではないかと考えている。

4. 結 論

Au(111)基板上にMPA分子の自己組織化膜を作製し、この膜についてPIESおよびUPSの測定を行った。分子軌道計算法MOPAC MNDOで分子軌道を計算し、さらにカルボキシル基を有する分子の気相でのPIESとUPS測定も行い、それらの測定結果と計算結果に基づいて膜の評価を行った。溶液と気相式の二種類の方法で作製したMPA自己組織化膜では、MPA分子は気体状態に近い、ランダムな配向をとった多分子層膜を形成する。気相で作製した膜と溶液で作製した膜を比較すると、気相で作製したほうが溶液で作製した膜よりも分子の配向はもっとランダムな配向をとった多分子層膜を形成する。アルカンチール系薄膜では配向性膜が出来ているのはアルキル鎖の相互作用が働いたため、MPA分子がランダムな配向をするのは分子に長いアルキル鎖が含まれていないことと、極性カルボキシル基が何らかの形で影響を与えているのではないかと考えている。

5. 参考文献

- [1] Abuduaini Abdureyim, 新潟産業大学経済学部紀要,第46号.
- [2] L. Sun, L. J. Kepley, and R. M. Crooks, *Langmuir*, 8, 2101(1992).
- [3] L. Sun, R. M. Crooks, A. J. Ricco, *Langmuir*, 9, 1775(1993).
- [4] R. V. Duel, R. M. Corn, *Anal. Chem.*, 64, 337(1992).
- [5] T. Kim, R. M. Crooks, M. Tsen, L. Sun, *J. Am. Chem. Soc.*,119.189 (1997).
- [6] Swanson, Tatge, *Natl. Bur. Stand. (U.S), Circ. 539*, 1 33 (1953).
- [7] A. Abdureyim. 学位論文,1999年, 千葉大学
- [8] A. Ulman, *An Introduction to Ultrathin Organic Films From Langmuir-Blodgett to Self-Assembly*, Academic Press, San Diego, (1991).

Orientation of 3-Mercaptopropionic Acid Film Prepared in Liquid and Gas Phase

Abuduaini ABDUREYIM

2017年 1月

新潟産業大学経済学部紀要 第48号別刷

BULLETIN OF NIIGATA SANGYO UNIVERSITY
FACULTY OF ECONOMICS

No.48 January 2017