

チオール基とカルボニル基を持つメチルメルカプト プロピオネートの Cu(111)清浄表面における吸着構造

(広島大・院理¹、広島大・放射光²)

○松下 和弘¹、渡部 勝己¹、和田 真一^{1,2}、田中 健一郎^{1,2}

【序】

有機マイクロデバイスや触媒材料の開発は、今日では重要な課題であり、急速な進展を示している。特に硫黄は触媒表面における害毒として知られており、硫黄を含んだ分子の表面化学は、脱硫触媒の理解という点で非常に興味深い。チオール基が金属表面で脱プロトン化を起こし、表面にチオレートを形成することが知られており、先端に特定の機能性官能基を持つ分子を用いることでセンサーや、分子エレクトロニクスとしての利用が期待されている面もある。そのため、有機分子と金属表面との相互作用やその吸着構造の理解は、化学および物理プロセスを解明する上で非常に有用である。

以前の研究でメチルメルカプトアセテート($\text{HSCH}_2\text{COOCH}_3$; MA)を研究しておりメチレン鎖をひとつ増やすことは単純な動機である。メチレン鎖が 15 個と多い分子の場合、メチレン鎖同士の相互作用により分子の末端基を最表面に向けて存在する自己組織化単分子膜となるので、メチレン鎖の数による分子構造の変化を追うことはとても興味深い。

本研究では、放射光を用いた軟 X 線吸収分光法および光電子分光法により金属との相互作用が強いチオール基とカルボニル基の両官能基を併せ持つメチルメルカプトプロピオネート($\text{HS}(\text{CH}_2)_2\text{COOCH}_3$; MP)の Cu(111)清浄表面上における吸着構造を調べた。

【実験】

実験は広島大学の軟 X 線放射光ビームライン HiSOR BL13 において超高真空下で行った。X 線光電子分光(XPS)スペクトルは半球型電子エネルギー分析器(Omicron EA125)を用いて測定し、内殻吸収端近傍微細構造(NEXAFS)スペクトルは試料電流法で入射光角度を変化させて測定した。Cu(111)清浄表面は、単結晶の Ar⁺スパッタリングとアニーリングを繰り返すことによって作製し、低速電子線回折(LEED)で表面構造を、XPS 測定で清浄度を確認した。

試料(MP)は脱気法によって精製した。MP の multilayer(多分子層)はサンプルホルダーを約 100K まで冷却したのち 50 Langmuirs ($1\text{L} = 10^{-6} \text{ Torr s}^{-1}$)吸着させることによって得た。一方、monolayer(単分子層)は multilayer を室温(300K)まで昇温させることで得た。

【結果と考察】

XPS スペクトルからは、各官能基部位の Cu 表面との相互作用の程度を見積もることが出来る。Fig.1 の C1s XPS スペクトル(monolayer)には化学環境が異なる炭素原子に由来する 4 つのピークが存在する。multilayer スペクトルも同様に 4 つのピークが観測されるが、チオール基に隣接する炭素のピークが大きくシフトする。これは物理吸着状態である multilayer と化学吸着状態で

ある monolayer において化学環境が異なることによつて起こつたシフトであると考えられる。このことから金属表面第一層では MP はチオレート状態として化学結合をしていることが分かつた。

Fig.2 の S2p XPS スペクトルにおいて $2p_{1/2}$ と $2p_{3/2}$ の二つの成分が存在し、monolayer では2組の $2p_{1/2}$ 、 $2p_{3/2}$ ピークが存在する。一組のピークは MP に含まれる硫黄のピークであり、C1s XPS スペクトルから monolayer において MP はチオレートとして結合しているという結果に対応している。もう一組のピークはサンプルホルダーを 500K アニール後にも $2p_{1/2}$ 、 $2p_{3/2}$ ピークが存在していることから Cu(111)表面に解離吸着した硫黄原子のピークである。

NEXAFS スペクトルからは偏光依存性より MP の Cu 表面に対する配向構造を見積もることが出来る。multilayer では NEXAFS スペクトルに偏光依存性は見られなかつたが、Fig.3 に示す monolayer の C K-edge NEXAFS スペクトルでは偏光依存性が現われており、特に 288.5eV、296.9eV のピークで顕著に現れていることが分かる。 $\pi^*(C=O)$ 、 $\sigma^*(C=O)$ の遷移双極子モーメントは C=O 結合軸に対してほとんど垂直、平行であり、金属表面からの配向角はそれぞれ $34 \pm 6^\circ$ 、 $40 \pm 5^\circ$ となる。カルボニル基の炭素の sp^2 混成軌道により、 $-C(C=O)-O-$ 平面が構成されるので $\pi^*(C=O)$ 、 $\sigma^*(C=O)$ の遷移双極子モーメントの方向から分子面の配向を決めることができ、 $-C(C=O)-O-$ 平面は Cu(111)に対して $56 \pm 6^\circ$ 傾いていることが判明した。またこの結果から MP は Cu(111)表面に横たわつて存在していると考えられる。

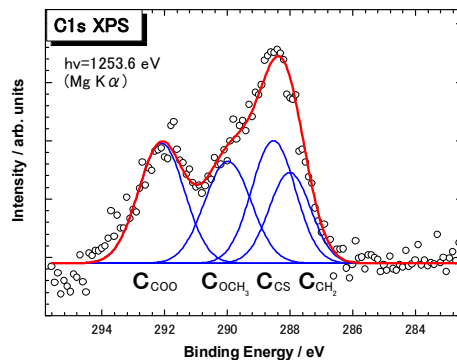


Fig.1 MP/Cu(111)monolayer の C1s XPS スペクトル

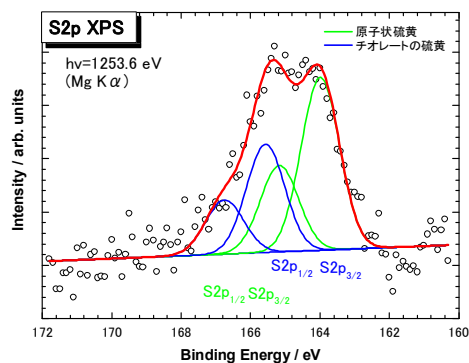


Fig.2 MP/Cu(111)monolayer の S2p XPS スペクトル

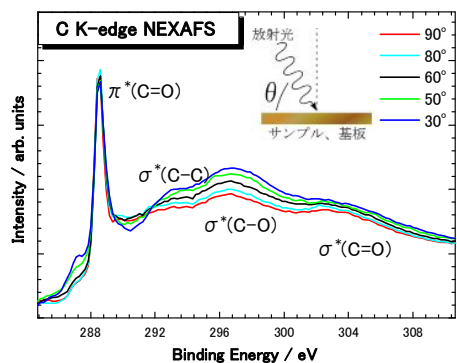


Fig.3 MP/Cu(111)monolayer の C K-edge NEXAFS スペクトル