

アルカンチオール SAM 膜の形成過程に関する理論的研究

(東大院工*、JST PRESTO**) 川本 圭一*、中嶋 隆人***、平尾 公彦*

【序】

チオール基を持つ有機分子は金基盤表面と特異的に強い結合を形成し、自発的に 2 次元に配列した単分子膜を形成する。この SAM(Self-Assembled Monolayer) と呼ばれる単分子膜は腐食・つや出し・摩擦などの表面コーティングや金属用の接着剤、触媒反応といった様々な工学的応用が期待されており、以前までに表面の機能化の機構を理解するため、清浄表面を生成しやすい Au や Ag などの金属表面と組成の単純なアルカンチオール(CH₃SH など) の組み合わせを用いた研究がしばしば行われてきた¹⁾。SAM 膜の特徴として金属表面に対して高密度で配列し、高い構造秩序と安定性を獲得する。また様々な末端置換基の導入により膜表面の物性を容易に制御することが出来る。さらに単分子膜の形成過程においては低温において吸着確率は 1 に近く、温度の上昇に伴って減少することや化学吸着の前駆段階として物理吸着が存在することなどのデータが得られている。しかし、金属表面へのアルカンチオールの吸着、単分子膜の成長過程に関して現在でも依然不明確な点が多く議論に決着が見られていない。またチオールの吸着においては、チオールがもつ S-H 結合が吸着の前後どちらの段階で解裂するのかについて複数の解釈が存在する。

本研究では Au、Ag、Cu 表面へのアルカンチオール分子の吸着における S-H 結合開裂のメカニズムを、密度汎関数法(DFT)を用いて解明する。また表面に用いた重原子が反応に及ぼす相対論効果の影響について議論する。

【計算方法】

すべての計算は、DMol³ の Kohn-Sham(KS)法により行い、アルカンチオールとしては最も単純なモデルとして CH₃SH を用いて計算を行った。交換・相関汎関数には、Becke 交換+ Lee-Yang-Parr 相関(BLYP)を用い、基底関数には、dnp 数値基底関数と相対論有効ポテンシャルを用いた。金属表面には、1 層が 3×3 の 9 原子からなる 2 層、3 層モデルである Au₁₈、Ag₁₈、Cu₁₈ および Au₂₇、Ag₂₇、Cu₂₇ のスラブにより再現した(図 1)。最近接金属原子間距離をそれぞれ 2.884 (Au)、2.889 (Ag)、2.556 (Cu) としてスラブの構造を固定し、3 次元方向に周期的境界条件を課した。吸着系の構造最適化計算は、吸着部位を固定せずに行い、遷移状態構造に関しては S-H 結合長に対する PEC(Potential Energy Curve)を計算することによって得た。

【結果】

まず吸着してからの解離を仮定して吸着サイトの固定を行わずに、金属表面の構造のみ固定して最適化を行なった結果、メタンチオールの吸着サイトはいずれの金属においても atop サイトであるこ

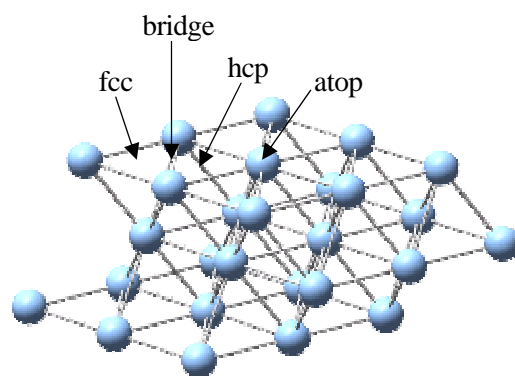


図 1. Au(111)の 3 層モデル

表 1. 3×3 2層モデル

	吸着エネルギー / kcalmol ⁻¹	S-Metal 距離 /	S-C 距離 /
Au	-7.83	2.67	1.86
Ag	-4.31	2.82	1.86
Cu	-7.72	2.47	1.87

とがわかった(図1、図3参照) これはアルカンチオレートが吸着する bri-fcc サイトとは異なっている。²⁾

また 3×3 の 2 層モデルにおける吸着エネルギーと吸着距離は表 1 に示した。吸着エネルギーは Au や Cu が小さく、S-Metal 間距離はその順にしたがって Cu<Au<Ag のように増加することがわかる。この際の S-C 結合距離あるいはチオール分子の金属表面に対する法線からの傾きには大きな違いはみられない。

さらに吸着後 S-H 結合長を固定して S-H 結合解離に対する PEC を求めたところ(図2)、遷移状態が存在し、その活性障壁は Au が

10.8、Ag が 14.5、Cu が 6.2 kcal/mol と Cu<Au<Ag の順に増加し、分子状吸着後の解離機構は Au や Ag は吸熱反応であるのに対し、Cu は発熱的であることがわかる。各々の立体構造を図 3 に示すが、解離後の構造はチオレートに関する報告と同様に bridge サイトからやや fcc サイトよりの位置に吸着する。

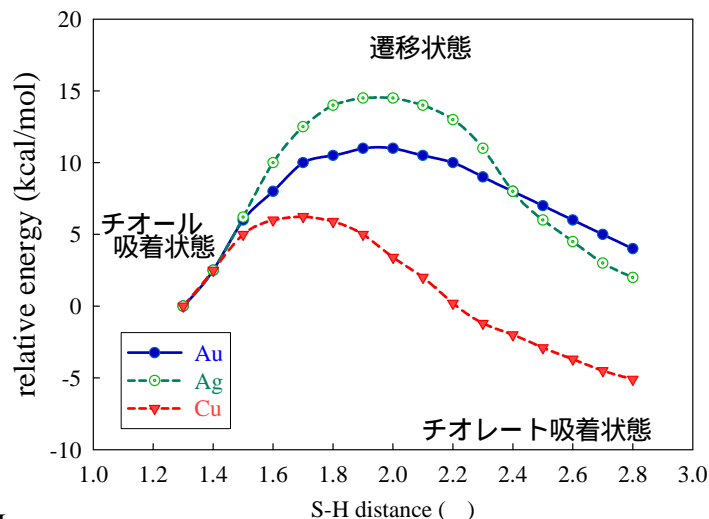


図 2. 吸着から解離までの PEC

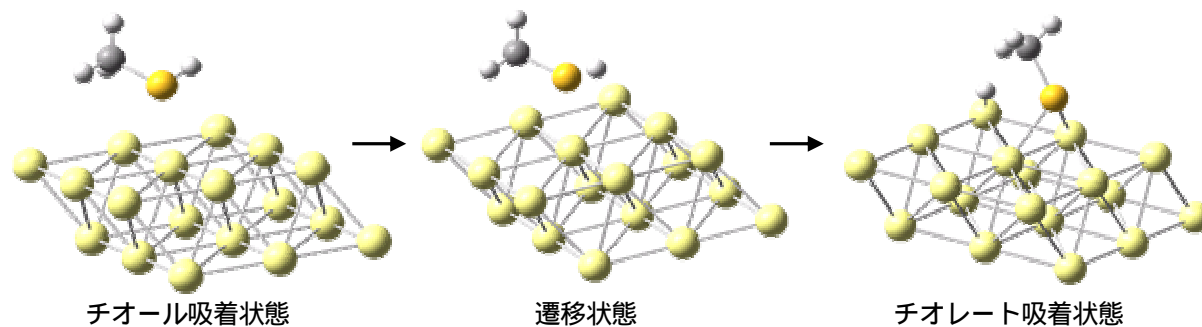


図 3. 吸着から解離までの立体構造

また相対論効果を考慮した系と考慮していないものとの構造やエネルギーの比較により、相対論効果の考慮によって各金属表面との結合距離が小さくなり (Cu<Ag<Au)、安定化されることがわかった。

さらに MO 解析によって、S-H 結合解離にしたがって、S の 3pz 軌道と金属の(n+1)s 軌道との反発的な相互作用と、S3px 軌道と金属の nd 軌道との引力的な相互作用が増大していくことが確認できる。したがって結合解離には金属の最外殻にある s 軌道及び d 軌道と S の 3p 軌道との相互作用が関わっていると考えられる。

その他の詳細な計算結果については当日報告する。

【参考文献】

- 1) Y. Yourdshahyan *et al.*, *J. Chem. Phys.* **117**, 825 (2002).
- 2) Y. Akinaga *et al.*, *J. Chem. Phys.* **114**, 8555 (2001).