

## 1D21

### 有機分子マトリクス基板を利用した有機金属サンドイッチクラスターのソフトランディング単離

(慶大院理工<sup>†</sup>, JST-CREST<sup>‡</sup>)      ○長岡修平<sup>†</sup>, 池本佳織<sup>†</sup>, 三井正明<sup>†</sup>, 中嶋敦<sup>†,‡</sup>

**【序】** 気相中で生成される様々なクラスターは、そのサイズや組成に応じて幾何構造や電子状態が顕著に変化し、バルク物質とは異なる新奇な性質を有することからナノ機能性材料の構成要素として期待されている。近年、これら気相クラスターを機能単位としたナノ構造体の創製に向けて、サイズ選別したクラスターを固体表面上に非破壊的に蒸着(ソフトランディング)させ、表面に担持されたクラスターの光学応答性・磁気特性・触媒特性の研究が、クラスター科学と表面科学の複合領域の最先端として盛んに行われている。当研究室では気相中にて新奇な電子構造・磁気特性を有する有機金属サンドイッチクラスターのソフトランディングを試みており、これまでに、固体基板として有機分子の自己組織化単分子膜(SAM)をマトリクス基板として利用することで、SAMの膜内部にクラスターを単離(ソフトランディング単離)することに成功してきた[1,2]。さらに、SAM基板とクラスター間における物理的・化学的相互作用の基礎的理解を深めることで、マトリクス単離されたクラスターの吸着配向性や熱的安定性を自在に制御する試みを現在行なっている。本発表では、アルカンチオールSAM( $C_n$ -SAM,  $n$ :炭素数)ならびにフルオロアルカンチオールSAM( $F_n$ -SAM,  $n$ :炭素数)からなる有機分子マトリクス基板へソフトランディング単離された有機金属サンドイッチクラスター: $M_n(\text{benzene})_{n+1}$  ( $M = \text{Ti, V, Cr}$ )について、その吸着状態、吸着配向性、ならびに熱的安定性についての総括的な議論をおこなう。

**【実験】** SAM基板は、ピランハ試薬( $\text{H}_2\text{SO}_4:\text{H}_2\text{O}_2 = 3:1$ )にて表面を化学研磨した金基板をチオール分子のエタノール溶液(0.5 mM)に浸漬させて作成した。有機金属クラスター正イオンはレーザー蒸発させた金属原子とベンゼン蒸気を気相中で反応させて合成し、四重極質量選別器にてサイズ選別したのちに10~20 eVの衝突エネルギーで~200 Kに冷却されたSAM基板へソフトランディングした。クラスターの蒸着量は、クラスターイオンが基板上で中性化される際に基板に流れるトンネル電流の積分値から見積もった。またソフトランディング単離されたクラスターの熱的安定性は昇温脱離法(TPD)にてその熱脱離過程を観測することで評価し、クラスターの構造や吸着形態に関しては赤外反射吸収分光法(IRAS)により*in-situ*観測することにより検証した。

**【結果と考察】** 図1に $\text{V}(\text{benzene})_2^+$ を $C_{18}$ -SAM、 $F_{10}$ -SAMにそれぞれ $2.0 \times 10^{14}$ 個ソフトランディングした後のIRASスペクトル(蒸着前のSAM基板をバックグラウンドとした)をArマトリクス中の $\text{V}(\text{benzene})_2$ の赤外吸収スペクトル[3]とともに示す。両SAM基板において、 $\text{V}(\text{benzene})_2$ に由来する4つのピーク( $A_{2u}$ :747, 956  $\text{cm}^{-1}$ ,  $E_{1u}$ :988, 1418  $\text{cm}^{-1}$ )が観測されており、クラスターが気相での構造を保持したままSAMマトリクスに単離されていることが確認できる。一方、ピークの相対強度比に着目すると、 $C_{18}$ -SAMでは $E_{1u}$ の振動モード(988, 1418  $\text{cm}^{-1}$ )が強く観測されているのに対し、 $F_{10}$ -SAMでは $E_{1u}$ (988  $\text{cm}^{-1}$ )と $A_{2u}$ (956  $\text{cm}^{-1}$ )が同程度の強度で観測されている。IRASの表面選択則より、ピークの相対強度比はSAM基板にマトリクス単離されたクラスターの配向性を反映していることから、両SAM基板間において単離クラスターの配向性が変化していることがわかる。 $C_{18}$ -SAMではクラスターは自身の分子軸を基板法線方向から大きく傾けた形態で単離されているが、 $F_{10}$ -SAMでは反対に、分子軸を法線方向に近づけた配向で単離されていると考えられる。また、IRASスペクトルから $F_{10}$ -SAMでは1250  $\text{cm}^{-1}$ 付近に負の吸収ピークが検出されているが、これは $F_{10}$ -SAMのCF伸縮振動に帰属される波数領域であり、同様に $C_{18}$ -SAMにおいても2800  $\text{cm}^{-1}$ 付近にCH伸縮振動に由来する負のピークが観測されている。これらはクラスターの衝突によるSAM基板

からのチオール分子の脱離、あるいはクラスターがSAMマトリクス内に単離されることによるSAMの秩序構造の再構成が誘起されていることを示唆している。

図2にCr(benzene)<sub>2</sub><sup>+</sup>をC<sub>18</sub>-SAMへソフトランディング単離した際のTPDスペクトルを示した。また比較のためにCr(benzene)<sub>2</sub>錯体を気相堆積法(PVD)によってC<sub>18</sub>-SAMの表面上に物理吸着させた際に得られるTPDスペクトルと合わせて示した。PVDにてSAM表面に物理吸着したCr(benzene)<sub>2</sub>は265 Kに脱離ピーク温度をもち、ブロードなピーク形状(熱拡散を伴った脱離)を示している。これに対し、ソフトランディング単離されたCr(benzene)<sub>2</sub>ではシャープな1次脱離のピーク形状(直接脱離)が観測され、さらに脱離ピーク温度が310 Kと著しく高温側へシフトしており、SAMマトリクス内に単離されることでクラスターの熱的

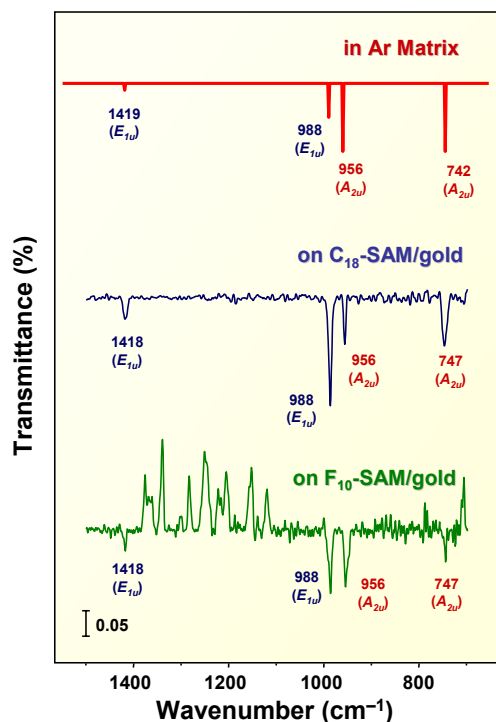


図1. V(benzene)<sub>2</sub>クラスターのIRASスペクトル

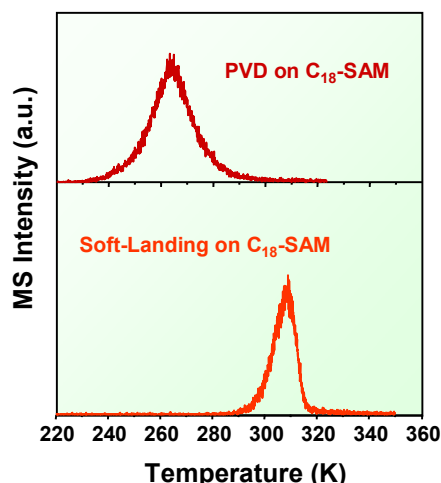


図2. Cr(benzene)<sub>2</sub>クラスターのTPDスペクトル

安定性が著しく向上していることがわかる。また、TPDスペクトルをアレニウス式を用いて速度論的に解析し、SAMにマトリクス単離されたクラスターの脱離の活性化エネルギー( $E_d$ )を算出した結果、化学吸着( $E_d > 100$  kJ/mol)に匹敵する高い活性化エネルギーが得られた。また図3に示すように、その値はC<sub>n</sub>-SAMのアルキル鎖の鎖長とともに単調に増加しており、さらにその傾きはアルカン分子の融解エンタルピーの鎖長依存性と極めてよく一致している。従って、この高い活性化エネルギーはSAMマトリクスの融解エンタルピーを反映していると考えられ、SAMの融解を経て単離クラスターは熱脱離をしていると推測される。このように有機分子マトリクス基板を用いたソフトランディング単離法は、気相でのクラスターの構造を保持したままクラスターを基板上に室温以上まで安定に補足できる手法であることが明らかとなった。

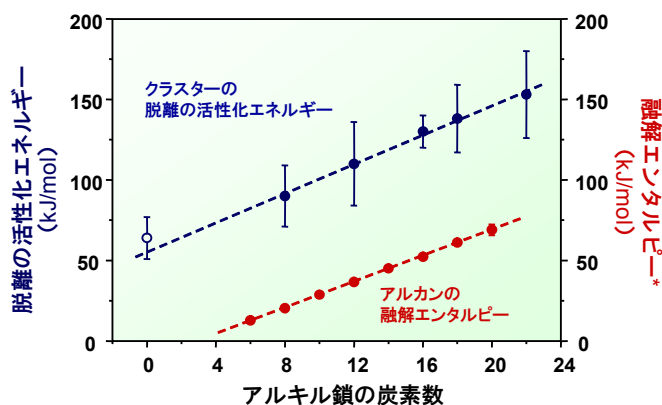


図3. V(benzene)<sub>2</sub>クラスターの脱離の活性化エネルギーとアルカンの融解エンタルピーの鎖長依存性

- [1] S. Nagaoka, T. Matsumoto, E. Okada, M. Mitsui, A. Nakajima, *J. Phys. Chem. B* **110**, 16008 (2006).
- [2] S. Nagaoka, T. Matsumoto, K. Ikemoto, M. Mitsui, A. Nakajima, *J. Am. Chem. Soc.* **129**, 1528 (2007).
- [3] J.T. Lyon, L. Andrews, *J. Phys. Chem. A* **109**, 431 (2005).