2P139

カルボキシル末端アルカンチオール自己組織化単分子膜を利用した有機金属クラスターのソフトランディング

（慶大理工 [1]・JST-CREST[2]）○池本佳織 [1]・長岡修平 [1]・三井正明 [1]・中嶋敦 [1,2]

【序】 気相中で生成される有機金属サンドイッチクラスターは、その 1 次元構造に由来する磁気特性や光応答性を有し、次世代の光応答磁気材料としての応用が期待される。しかし、これらのクラスターを機能材料の基本単位として利用するためには、そのサンドイッチ構造を保持したまま固体表面上に固定化する必要がある。さらに、固定化したクラスターの光磁気機能を発現させるためには、その配向性や熱的安定性を制御することが重要である。当研究室ではこれまでに、気相生成したベンゼン－遷移金属クラスターをアルカンチオール自己組織化単分子膜(C_n-SAM、*n*:炭素数)へソフトランディングさせ、SAM 膜内部にクラスターをマトリクス単離する手法を確立し、担持された有機金属クラスターの熱的安定性を室温付近まで向上させることに成功してきた[1,2]。そこで本研究では、クラスターを固定化するためのマトリクスとして機能する SAM の多様性に着目し、クラスターと SAM 末端官能基間の強い相互作用を利用した新たな吸着形態の実現を図った。特に COOH 基を末端に有するアルカンチオール SAM（C_n-COOH-SAM、*n*:炭素数）基板にアニリンを配位子としてもつ有機金属クラスターをソフトランディングすることで、水素結合を介したクラスターの固定化ならびにその吸着状態や熱的安定性について検証した。

【実験】 (１)C_{16}-COOH-SAM 基板の作製：ピランハ試薬（H_2SO_4:H_2O_2 = 3:1）にて表面を化学研磨した金基板を 16 - メルカプトヘキサデカン酸(COOH-$C_{15}H_{30}$SH)のエタノール溶液（0.5 mM、15%(v/v)のトリフルオロ酢酸を添加）に 24 時間浸漬し、C_{16}-COOH-SAM を形成させた。C_{16}-COOH-SAM の形成は反射吸収型赤外分光法（IRAS）と接触角測定により確認した。
(２)ソフトランディング法：Cr(aniline)$_2^+$を気相中で生成し、5 eV の衝突エネルギーで SAM 基板(200 K)に蒸着した。クラスターの蒸着量は Cr(aniline)$_2^+$が基板上で中性化される際のトンネル電流の積分値より見積もった。また、担持したクラスターの吸着状態、熱的安定性などは反射吸収型赤外分光法(IRAS)および昇温脱離法（TPD）により検証し、IRAS スペクトルで得られたピークの帰属は密度汎関数法(DFT)の計算結果に基づいて行った。

【結果および考察】 200 K に保持した C_{16}-SAM 基板上(基板温度：200 K)に Cr(aniline)$_2^+$ を 2.0 × 10^{14} 個ソフトランディングすることによって得られた IRAS スペクトルならびに TPD スペクトルを Fig.1a と Fig.2 にそれぞれ示す。IRAS スペクトルには 1450 cm^{-1} および 1528 cm^{-1} の 2 本の吸収ピークが観測された。Fig.2 において 220 K 付近から Cr(aniline)$_2$ （m/z = 238）の脱離が確認されたことから、これら 2 本の赤外吸収ピークは、基板上で中性化した Cr(aniline)$_2$ に由来する振動モードに帰属できる。次に、同様の実験条件で測定した Cr(aniline)$_2$/C_{16}-COOH-SAM の IRAS スペクトルを Fig.1b に、C_{16}-COOH-SAM にアニリン分子を気相蒸着(PVD)した後に得た IRAS スペクトルを Fig.1c に示す。まず Fig.1b-1 と Fig.1c とを比較すると、両スペクトルにおいて同一の波数（1501、1608 cm^{-1}）にピークが観測されていることが分かる。従って、これら 2 本のピークは C_{16}-COOH-SAM 上に吸着しているアニリン

分子の振動モード（1501 cm^{-1}：CH 変角、1608 cm^{-1}: NH_2 はさみ）に帰属することができる。Fig.1b-1 においてアニリン分子由来のピークが観測されるのは、一部の $Cr(aniline)_2^+$ が蒸着の際に解離したためであると考えられる。また 1450、1528 cm^{-1} に観測された $Cr(aniline)_2$ 由来のピークは、アニリン分子で強く観測された上記のモードにそれぞれ対応していると推測され、実際、DFT 計算による $Cr(aniline)_2$ の構造最適化と基準振動の結果から、これら 2 つのピークが $Cr(aniline)_2$ におけるアニリン配位子の CH 変角、NH_2 はさみモードにそれぞれ対応していることがわかった。

以上を踏まえ Fig.1b-2, -3 の IRAS スペクトルを見ると、基板温度を 300 K まで昇温した後にも $Cr(aniline)_2$ が C_{16}-COOH-SAM 基板上に保持されていることが分かり、C_{16}-SAM の場合と比較してかなり高温領域まで $Cr(aniline)_2$ の脱離が抑制されることがわかった。さらに、Fig.1b のスペクトルでは、SAM の COOH 基の C=O 伸縮振動に由来する負のピークが観測されており、配位子としてベンゼンを有する $Cr(benzene)_2$ を C_{16}-COOH-SAM 上に蒸着した場合では、このような負ピークが顕著に観測されなかったことから、この負ピークは $Cr(aniline)_2$ の NH_2 基が COOH 基と相互作用していることを反映していると考えられる。つまり、$Cr(aniline)_2$/C_{16}-COOH-SAM の系では SAM 末端の COOH 基と $Cr(aniline)_2$ の NH_2 基に水素結合が形成されることで、それがない場合よりも高い熱的安定性が発現していると考えられる。以上のように本研究では、蒸着基板として末端に COOH 基を有する SAM を、蒸着クラスターとして配位子にアニリンをもつ $Cr(aniline)_2$ を選択しソフトランディングすることで、COOH 基と NH_2 基間の水素結合を利用した新たな有機金属クラスターの強固な非破壊固定化に初めて成功した。

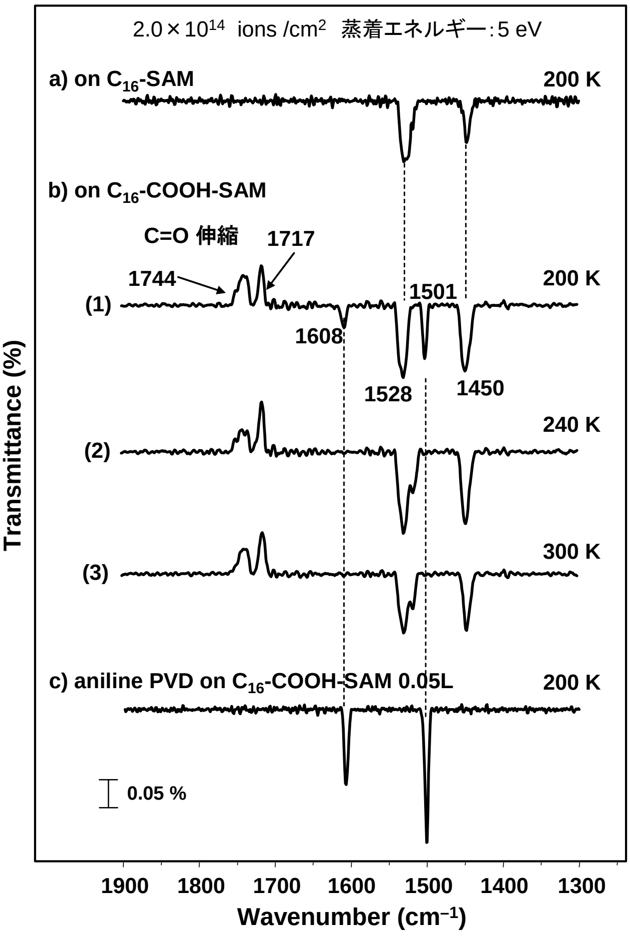

Fig.1 $Cr(aniline)_2$ およびアニリンのIRASスペクトル

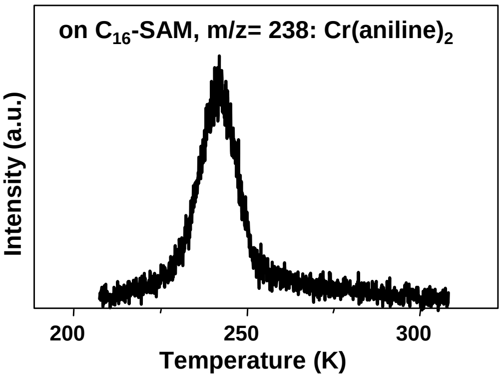

Fig.2 $Cr(aniline)_2$ のTPDスペクトル

[1] M. Mitsui et al., *J. Phys. Chem. B 110*, 2968 (2006)
[2] S. Nagaoka et al., *J. Phys. Chem. B, 110*, 16008 (2006)