

カルボキシル末端有機単分子膜への  
アニリン—遷移金属サンドイッチクラスターのソフトランディング

(慶大理工) ○長岡修平, 池本佳織, 三井正明, 中嶋敦

**【序】** 気相中で合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, 次世代のナノ機能性材料の構成要素として大きく期待されている. 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・触媒特性を評価する研究が, 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)する手法を確立した[1,2]. さらに, 固体基板上でのクラスターの吸着形態を自在に制御する目的として, SAM基板とクラスター間で化学的相互作用(化学結合)を介した新たなクラスター担持法を提案している. そこで本研究では, 配位子としてアニリンを導入した有機金属サンドイッチクラスターをカルボキシル基で表面修飾したSAM基板へソフトランディングさせ, 担持クラスターの吸着構造・熱的安定性を評価するとともに, SAM表面とクラスター間における化学的相互作用についても詳細に検証を行った.

**【実験】** ピラニヤ試薬( $\text{H}_2\text{SO}_4\text{:H}_2\text{O}_2 = 3\text{:}1$ )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のエタノール溶液(0.5 mL, 15%(v/v)のトリフルオロ酢酸を添加)に20時間浸漬させ, カルボキシル末端有機単分子膜(COOH-SAM)を作成した. 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アニリ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質量選別したのちに $\sim 5$  eVの衝突エネルギーで200–240 Kに冷却されたCOOH-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*観測することで検証した.

**【結果と考察】** 図1に $\text{Cr}(\text{aniline})_2^+$ を200 Kに冷却したCOOH-SAM基板へ $2.0 \times 10^{14}$ 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, COOH-SAM基板へ吸着させたアニリン分子のIRASスペクトルとともに示す. 蒸着直後(200 K)のスペクトルにおいて, 1450, 1501, 1528, 1608  $\text{cm}^{-1}$ の4本のピークが観測された. そのうち1450, 1528  $\text{cm}^{-1}$ に観測された2本のピークは密度汎関数法による基準振動解析から $\text{Cr}(\text{aniline})_2$ クラスター由来の振動モードに帰属され, それぞれアニリン配位子のCH変角,  $\text{NH}_2$ はさみ振動に対応している. 一方, 1501, 1608  $\text{cm}^{-1}$ の2つのピークはCOOH-SAMに吸着したアニリン分子の振動数(1501  $\text{cm}^{-1}$ :CH変角, 1608  $\text{cm}^{-1}$ : $\text{NH}_2$ はさみ)に一致していることから, ソフトランディングの際にクラスターから解離したアニリン分子がCOOH-SAM基板上に共吸着していることが確認できる. またクラスター蒸着後に基板温度を320 Kまで昇温させたところ, 共吸着したアニリン分子のピークは消失しその熱脱離が確認されたものの,  $\text{Cr}(\text{aniline})_2$ クラスターのピークは波数, 強度ともに大きな変化を示さず, 室温以上の温度領域においても $\text{Cr}(\text{aniline})_2$ クラスターがサンドイッチ構

造を保持したまま COOH-SAM 基板上において安定に担持されていることがわかる。また IRAS スペクトルにおいて、1717, 1744  $\text{cm}^{-1}$  に負の吸収ピークが観測されている。これは COOH-SAM の C=O 伸縮振動に帰属される波数であり、クラスター蒸着とともにその吸収強度が減少していることを示している。このような負のピークはベンゼンを配位子とした  $\text{Cr}(\text{benzene})_2$  を COOH-SAM 基板へソフトランディングさせた際は顕著に観測されないことから、この C=O 伸縮に由来する負のピークは、 $\text{Cr}(\text{aniline})_2$  クラスターの  $\text{NH}_2$  基と SAM 基板の COOH 基における化学的相互作用を反映していると考えられる。

図 2 に  $\text{Cr}(\text{aniline})_2^+$  を COOH-SAM へ  $1.0 \times 10^{14}$  個ソフトランディングした際の TPD スペクトルを示した。また比較のために COOH-SAM へソフトランディングした  $\text{Cr}(\text{benzene})_2$  クラスターの TPD スペクトルを合わせて示している。 $\text{Cr}(\text{aniline})_2$  クラスターの TPD スペクトルからは 3 つの脱離ピークが観測されたことから、 $\text{Cr}(\text{aniline})_2$  が COOH-SAM 基板上で異なる 3 つの吸着形態を有していることが示唆される。そのうち 310 K のピークは COOH-SAM 上での  $\text{Cr}(\text{benzene})_2$  の脱離ピークと一致することから、 $\text{Cr}(\text{aniline})_2$  のベンゼン環  $\pi$  電子と COOH 基との相互作用により安定化した吸着状態に起因し、また 370 K のピークは  $\text{Cr}(\text{benzene})_2$  の TPD スペクトルでは観測されないことから  $\text{Cr}(\text{aniline})_2$  の  $\text{NH}_2$  基と COOH 基との間で水素結合を介した吸着状態に由来すると示唆される。

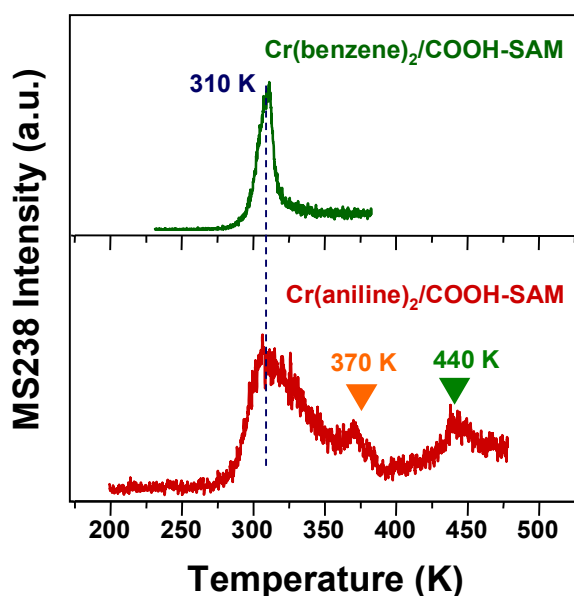


図 2 COOH-SAM にソフトランディングした  $\text{Cr}(\text{benzene})_2$ ,  $\text{Cr}(\text{aniline})_2$  の TPD スペクトル

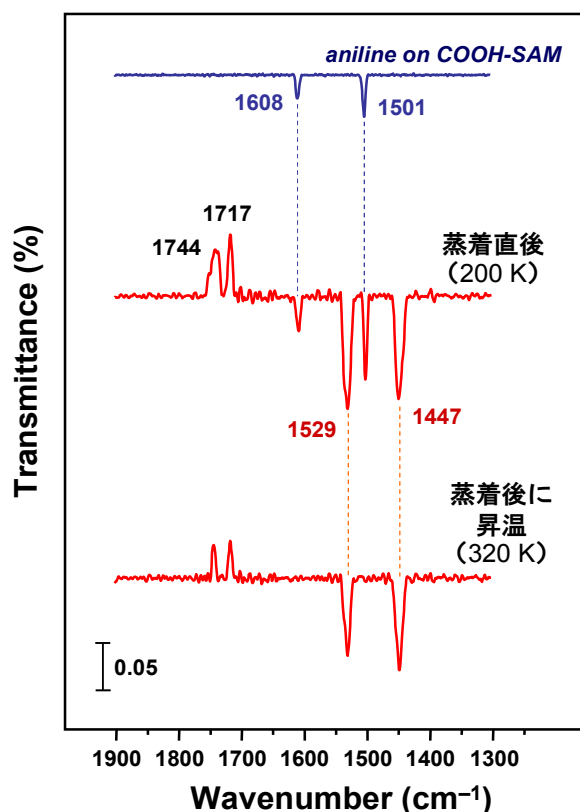


図 1 COOH-SAM にソフトランディングした  $\text{Cr}(\text{aniline})_2$  の IRAS スペクトル

一方、440 K のピークは COOH-SAM を構成するチオール分子が金表面から熱脱離する温度領域であることから、COOH-SAM との間にアミド結合を形成した  $\text{Cr}(\text{aniline})_2$  クラスターの熱脱離に起因していると考えられる。このように本研究では、気相合成した有機金属クラスターの有機配位子と SAM 基板表面の双方に化学修飾を施し、ソフトランディング法を介することでクラスターと SAM 基板間にて強固な化学結合を形成した新たなクラスター担持法の実現に成功した。

- [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).