

界面振動分光法によるイソシアニド単分子層の構造評価

(物材機構-MANA¹、物材機構-GREEN²、北大院総合化学³)○野口秀典^{1, 2, 3}、伊藤未希雄²・池田勝佳²・魚崎 浩平^{1, 2, 3}

【はじめに】固体表面に種々の分子を配向・集積させる方法の一つである自己組織化法は、簡便に高密度・高配向な自己組織化単分子膜(Self-Assembled Monolayers:SAMs)を構築することができるため、研究・応用がさかんに行われている。SAMs の性質は、末端の官能基、主鎖の親水性などにより変化させることができ、多彩な機能を固体表面

に導入できると期待されている。このことから、電気・電子及び光機能性材料、固体表面の改質材料などの機能性材料の研究だけでなく、生体関連分野で電気化学的、及び光化学的特性を用いた生体関連物質のセンシングデバイス、タンパク質の電子伝達機能や、構造の解明などの研究が、広く行われている。このような多彩な機能性分子層の特性を理解するには、分子構造・配向を明らかにすることが必要である。そこで、本研究では分子伝導の分野において、有用な分子-金属接合を形成すると考えられているイソシアニド(NC)分子のSAMの配向を、界面選択的かつ高感度な分光法であるフェムト秒(fs-)ブロードバンド和周波発生(BB-SFG)分光を用いて評価した結果について報告する[1]。

【実験】イソシアニド分子の SAM は真空蒸着法により作成した Au, Ag, Pt, Pd 基板を 1,4-phenylenediisocyanide (PDI) や 4-methylphenylisocyanide (MPI) 等のイソシアニド分子約 10 mM の THF 溶液に Ar 雰囲気下で 48 時間浸漬して作成した。SFG 測定は、フェムト秒チタンサファイア再生増幅器(波長 790 nm, 時間幅 100 fs, 繰り返し 1 kHz, エネルギー 1.8 mJ / pulse) からの出力の一部を光パラメトリ

ック増幅/差周波発生によりフェムト秒赤外パルス光(広帯域赤外光 中心波数 2175 cm^{-1})を得、残りの光をバンドパスフィルターを通し、線幅を縮めた可視パルス光(狭帯域可視光 790nm) にそれぞれ変換した光を試料表面上に集光し、マルチチャンネル検出器 (ICCD)

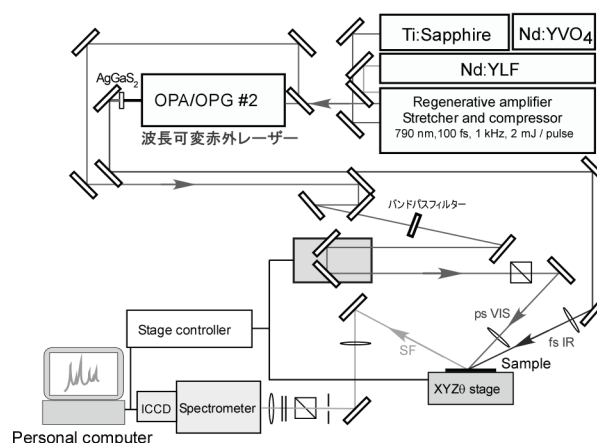
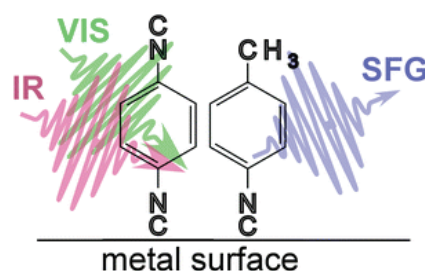


図1 フェムト秒ブロードバンド SFG システム

で検出した[1, 2]。装置の感度補正は、Au 基板からの SFG 信号を用いた。

【結果と考察】 図 2 に Au 上の(a) PDI および(b) MPI の SFG スペクトルを示す。PDI の SAM にはフリーの CN および金属に吸着した CN が存在し、伸縮振動に由来するピークは約 2120 および 2190 cm^{-1} にそれぞれ観測された。一方 MPI の SAM には金属と結合した CN のみが存在し、ピークは 2190 cm^{-1} のみに観測された。このことから 2120 および 2190 cm^{-1} のピークはそれぞれフリーおよび基板と結合した NC であることが分かった。また、MPI-SAM では、

種々の金属基板上に作成した MPI-SAM 膜の配向角を末端の CH_3 伸縮振動の対称、非対称ピークの強度比から求めた。その結果、 $\text{Pt} < \text{Pd} < \text{Ag} < \text{Au}$ の順で配向角が大きくなっていることが分かった。この結果は、各種金属とイソシアニド基との相互作用の程度を反映したものとなっており、基板との相互作用が強いほど配向角が大きくなっていることが示唆された。さらに、末端置換基の電子吸引性、電子供与性に着目し、SFG スペクトルにおよぼす効果について検討した結果についても報告する。

【参考文献】

- (1) M. Ito, H. Noguchi, K. Ikeda, K. Uosaki, *PCCP*, **12**, 3156 (2010).
- (2) H. Noguchi, M. Ito and K. Uosaki, *Chem. Lett.*, **34**, 950 (2005).

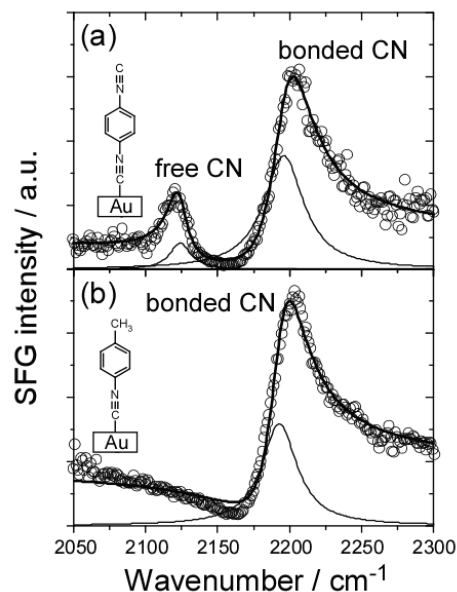


図 2 (a)PDI および(b)MPI の NC 伸縮振動領域における SFG スペクトル。