

1P057

金ナノロッド上に吸着したオクタンチオール分子の昇温脱離過程

(理研揺律機能\*、産総研ナノシステム\*\*、東工大院総合理工\*\*\*)

伊藤 英輔\*、武仲 能子\*\*、伊藤 裕美\*、原 正彦\*\*\*

Thermal desorption process of octanethiols adsorbed on Au nanorods

(RIKEN\*, AIST\*\*, TITech\*\*\*)

Eisuke Ito\*, Yoshiko Takenaka\*\*, Hiromi Ito\*, Masahiko Hara\*\*\*

**【序】** 昇温脱離分析法(TDS)は吸着分子の吸着状態を調べる有用な手法で、我々はこれまでに金(111)上の様々なチオール自己組織化単分子膜(SAM)の昇温脱離過程を調べてきた[1]。アルカンチオール SAM の昇温脱離過程は、初めに二つの分子が結合(二量化)してジスルフィドで脱離し、その後個々の分子が基板との結合を切る分子脱離が起こると考えられているが、そのメカニズムは良く理解されていない。昨年の本討論会では Au(111)と多結晶金上のオクタンチオール SAM の TDS スペクトルを比較し、前者の二量化反応の温度が基板の構造に依存することを報告した[1(c)]。本研究では、金ナノ構造体の上に吸着したオクタンチオール分子の昇温脱離過程を調べた。TDS の研究は薄膜や単結晶基板上の SAM についての報告しかなく、ナノ構造体上の SAM の研究例はない。ナノ構造体として、粒径 2-4 nm 程度の球状金ナノ粒子と一次元上の金ナノロッドの 2 種類を用いた。ナノロッドは長軸方向には(100)/(110)面の結晶面が出ている。これらの金表面へのオクタンチオールの吸着は X 線光電子分光法(XPS)にて評価した。

**【実験】** 球状ナノ粒子の粒径は 2~4 nm でオクタンチオール修飾されたものをアルドリッチより 2%トルエン分散液の状態で購入した。測定試料は、分散液を 10 倍に希釈し、基板へ滴下して作製した。金ナノロッドはシード法により合成し、基板へ展開した[2]。ナノロッドを吸着させた基板をオクタンチオールの 1 mM エタノール溶液に浸し、表面修飾させた。ナノロッドのサイズは走査型電子顕微鏡(SEM)で確認したところ、長軸方向の平均長は約 840 nm であった。基板は XPS 測定には ITO 基板、SEM には Si 基板、TDS 測定にはマイカ基板を用いた。また比較のために、多結晶金基板の上に作製したオクタンチオール SAM を作製した。

XPS 測定は角度分解型 XPS 装置 (ThetaProbe; サーマフィッシャーサイエンティフィック社)にておこなった。光電子の取り込み角は 23° ~ 83° で、Al  $K_{\alpha}$  単色光源を励起源とした。TDS 測定は昇温脱離分析装置 (WA-1000S; 電子科学株式会社)にておこなった。試料加熱前の真空度は  $2 \times 10^{-9}$  Torr 以下で、昇温レートは 1 K/s とした。

**【結果と考察】** 金基板上の SAM の脱離スペクトル(図 1)では、主に 3 種類のフラグメントが観測されることが知られている[1]。試料を加熱していくと、まず分子が二量化したジスルフィド(質量数 290)の脱離が観測される。この脱離反応は分子が高密度に配列した構造か

ら効率よく起こる。この脱離反応により分子密度が下がった後で、1つの分子と基板との結合を切断されることによる脱離がおり、スルフィド(145)とチオール(146)の2種類が検出される。

図2に金ナノ粒子上に吸着したオクタンチオールのTDSスペクトルを示す。図1のスペクトルと異なる脱離ピークが観測された。このことはナノ粒子上のオクタンチオールの吸着状態は金薄膜上に吸着した場合と異なることを示唆しており、ナノ粒子の方がより熱的に安定である。ナノ粒子では3種類の質量スペクトルとも約460 Kと同じ温度にピークを持つ。4 nm程度のナノ粒子の融解・分解温度は500-540 Kとの報告[3]があり、金の表面融解とともに分子脱離が起こっている可能性が考えられる。

図3にナノロッドのTDSスペクトルを示す。ナノロッドのTDSスペクトルは比較的ブロードな構造で、脱離温度はサンプルによって20度以上変化したため、正確な脱離温度を決定できなかった。図1および2のTDSスペクトルと異なる形状に見えるが、脱離温度ピークは両者の構造と対応していると思われる。これは、ナノロッドには平坦な面とナノ粒子に近い表面構造をもつ面があり、両者の脱離を併せ持っていることが考えられる。平坦な面は主にナノロッドの長軸に沿った面であり、(100)および(110)面の結晶面からの脱離と帰属される。多結晶金(および(111)単結晶)基板とほぼ同じ温度で脱離ピークが観測されることから、アルカンチオールの熱脱離は結晶面には大きく依存しないことを示している。ナノ構造体の表面はナノロッドの先端面や副生成物によるものと考えられる。

以上から、ナノ構造体に吸着したアルカンチオール分子は熱脱離過程が金薄膜上に吸着したときと異なり、分子の吸着状態や吸着力も異なっていることが考えられる。

### 参考文献

- [1] (a) E. Ito, et al., Chem. Phys. Lett. **462** (2008) 209. (b) T. Hayashi et al., J. Phys. Chem. C **43** (2009) 18795. (c)伊藤英輔、他、第5回分子科学討論会(2011)、1P-058.
- [2] Y. Takenaka & H. Kitahara, Chem. Phys. Lett. **467** (2009) 327.
- [3] T. Kao et.al, Nanotechnology **17** (2006) 1416.

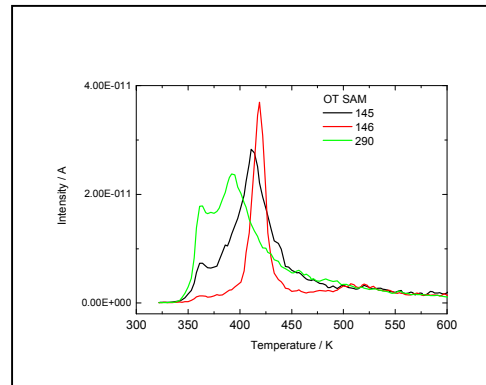


図1 Au 薄膜上 SAM の TDS スペクトル

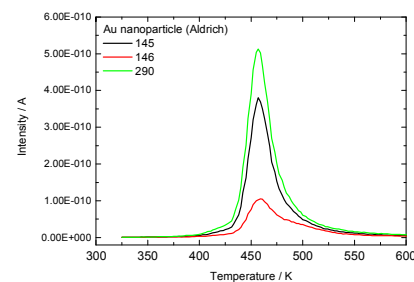


図2 Au ナノ粒子の TDS スペクトル

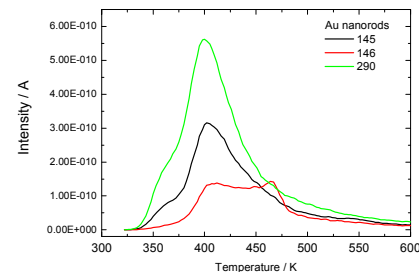


図3 Au ナノロッドの TDS スペクトル