

## 化学修飾自己組織化単分子膜への有機金属ナノクラスタの ソフトランディング

(慶大・理工<sup>1</sup>, JST-ERATO<sup>2</sup>, 慶應義塾基礎科学・基盤工学インスティテュート<sup>3</sup>)

平田 直之<sup>1</sup>, 菅 彰一郎<sup>1</sup>, 野口 裕司<sup>1</sup>, ○中嶋 敦<sup>1,2,3</sup>

### Soft-landing of organometallic nanoclusters onto chemically modified self-assembled monolayers

(Faculty of Sci. & Tech., Keio Univ.<sup>1</sup>, JST-ERATO<sup>2</sup>, KiPAS<sup>3</sup>)

Naoyuki Hirata<sup>1</sup>, Shoichiro Suga<sup>1</sup>, Yuji, Noguchi<sup>1</sup>, ○Atsushi Nakajima<sup>1,2,3</sup>

**【序】** 気相中で生成される様々な有機金属ナノクラスタは、その特異的な構造に由来する磁気特性や光学応答性を示すことが知られている。これらクラスタを機能単位としたナノデバイス応用に際しては、サイズ選別したクラスタの配向を精密に制御し、固体表面上に担持することが極めて重要である。これまで当研究室では、固体基板として有機分子の自己組織化単分子膜 (SAM) を用い、ソフトランディング法によるクラスタの非破壊蒸着を確立させ、さらに SAM の化学変換によってクラスタの吸着形態が変化することを見出してきた[1,2]。本研究では、末端基に化学変換を施したカルボキシ基 (COOH-)、メチルエステル基 (COOMe-)、エチルエステル基 (COOEt-) 末端の SAM それぞれにクロム-ベンゼンサンドイッチクラスタ ( $\text{Cr}(\text{Bz})_2$ ) をソフトランディングさせ、 $\text{Cr}(\text{Bz})_2$  の吸着形態を反射型赤外吸収スペクトル (IRAS) と昇温脱離分光法 (TPD) により評価し、化学修飾された末端基の立体効果を明らかにした。

**【実験】** SAM 基板は、金(111)単結晶基板をピランハ試薬 ( $\text{H}_2\text{SO}_4:\text{H}_2\text{O}_2 = 3:1$ ) にて化学研磨したのち、16-メルカプトヘキサデカン酸の溶液 (~0.5 mM, 15%(v/v)) のトリフルオロ酢酸を添加し、20 時間浸漬させることで作成した。このとき、COOH-, COOMe-, COOEt-SAM はそれぞれ、アセトン、メタノール、エタノールの溶媒選択により作り分けた。20 時間の浸漬後、基板は溶媒、およびアンモニア水と溶媒の混合溶液で洗浄して乾燥させたのち、クラスタ蒸着チャンバーに導入した。 $\text{Cr}(\text{Bz})_2$  正イオンはレーザー蒸発させた Cr 原子とベンゼン蒸気を気相中で反応させて合成し、四重極質量選別器を用いてサイズ選別したのち 20 eV の衝突エネルギーで 180-200 K に冷却された SAM 基板へソフトランディングした。 $\text{Cr}(\text{Bz})_2$  の蒸着量は、 $\text{Cr}(\text{Bz})_2$  正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。蒸着後は IRAS と TPD を測定し、SAM の末端基による  $\text{Cr}(\text{Bz})_2$  の吸着形態および熱的安定性の違いを検証した。

**【結果と考察】** 図 1 に  $\text{Cr}(\text{Bz})_2$  を (a) COOH-, (b) COOMe-, (c) COOEt-SAM に  $2.0 \times 10^{14}$  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) を示す。いずれの SAM 基板においても、 $\text{Cr}(\text{Bz})_2$  に由来する 3 つのピーク ( $A_{2u}$ :  $972 \text{ cm}^{-1}$ ,  $E_{1u}$ :  $996, 1428 \text{ cm}^{-1}$ ) が観測されており、クラスタが非破壊的に蒸着されていることが確かめられた。一方、ピークの相対強度比に着目すると、図 1 (a) では  $A_{2u}$ 、(b) では  $E_{1u}$  の振動モードが強く観測され、(c) ではその中間に近い状態となっている。IRAS の表面選択則により、ピークの相対強度比

は SAM 基板に吸着された  $\text{Cr}(\text{Bz})_2$  の配向を反映していることから、末端基を変えると  $\text{Cr}(\text{Bz})_2$  の配向が変化することがわかる。COOH-SAM(図 1(a))では、 $\text{Cr}(\text{Bz})_2$  は分子軸が基板法線方向に近い配向を示唆しており、この吸着形態は  $\text{Cr}(\text{Bz})_2$  のベンゼン環  $\pi$  電子と末端のカルボキシ基との OH- $\pi$  相互作用に起因している[2]。一方、COOMe-SAM(図 1(b))では  $\text{Cr}(\text{Bz})_2$  は分子軸が基板法線方向から大きく傾いた配向であり、これは膜内部に侵入した吸着形態と考えられ、アルカンチオール ( $\text{C}_n$ ) SAM の内部にソフトランディングされた結果[1]に類似している。また、COOEt-SAM(図 1(c))においては、 $\text{Cr}(\text{Bz})_2$  は無配向に吸着していることを示唆している。これは末端基の立体構造が大きいため膜内部への侵入が妨げられたためと考えられる。さらに、図 1 (a)~(c)では  $1700\sim 1750\text{ cm}^{-1}$ 、(b)、(c)では  $1150\sim 1300\text{ cm}^{-1}$  付近に負の吸収ピークが検出された。これらはそれぞれ末端基の C=O 伸縮振動とエステルバンドに帰属される波数領域であり、 $\text{Cr}(\text{Bz})_2$  の衝突により末端基の一部が脱離したことを反映していると考えられる。

図 2 に  $\text{Cr}(\text{Bz})_2$  を (a) COOH-, (b) COOMe-, (c) COOEt-SAM それぞれに  $4.0 \times 10^{13}$  個をソフトランディングした際の TPD スペクトルを示す。(a)、(b)では 260, 320~330 K の 2 本、(c)では 260 K の 1 本の脱離ピークが観測されたことから、 $\text{Cr}(\text{Bz})_2$  は COOH-, COOMe-SAM では 2 種類、COOEt-SAM では 1 種類の吸着形態を有していることがわかった。

このうち 260 K のピークは、 $\text{Cr}(\text{Bz})_2$  を気相堆積法 (PVD) によって  $\text{C}_{18}$ -SAM に物理吸着させた際の

脱離温度領域[1]であることから、膜上に吸着された  $\text{Cr}(\text{Bz})_2$  の脱離に起因している。したがって  $\text{Cr}(\text{Bz})_2$  は、いずれの SAM においても膜上に吸着された成分が存在し、特に COOEt-SAM ではほとんどがその成分と考えられる。一方、COOH-, COOMe-SAM で観測された 320~330 K のピークは、 $\text{Cr}(\text{Bz})_2$  が一層強く吸着された状態、すなわち SAM 膜内部からの脱離成分と考えられる。

以上から本研究では、SAM 末端の化学変換により  $\text{Cr}(\text{Bz})_2$  の吸着形態が変化し、特に立体効果の大きい COOEt-SAM では  $\text{Cr}(\text{Bz})_2$  の膜内部への侵入が顕著に妨げられることを見出した。

## 【文献】

- [1] S. Nagaoka, K. Ikemoto, T. Matsumoto, M. Mitsui, and A. Nakajima, *J. Phys. Chem. C* **112**, 6891 (2008).  
 [2] K. Ikemoto, S. Nagaoka, T. Matsumoto, M. Mitsui, and A. Nakajima, *J. Phys. Chem. C* **113**, 4476 (2009).

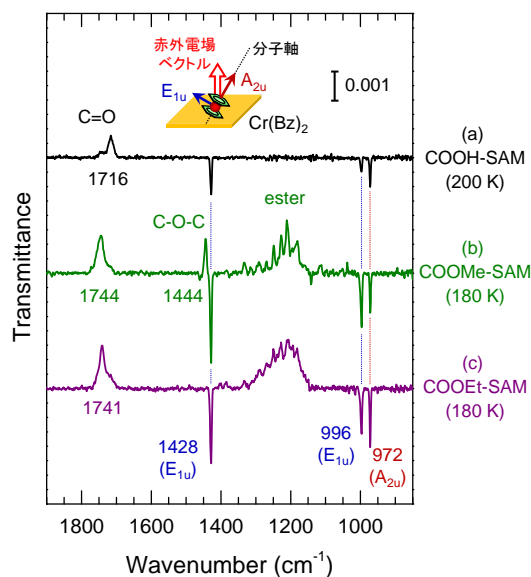


図 1 (a) COOH-, (b) COOMe-, (c) COOEt-SAM 基板に蒸着した  $\text{Cr}(\text{Bz})_2$  の IRAS スペクトル

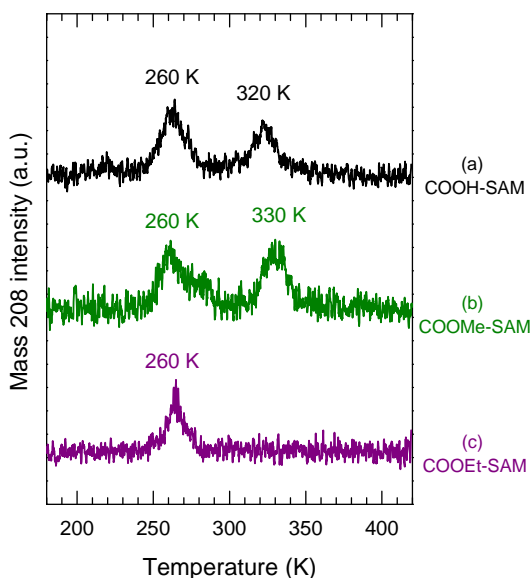


図 2 (a) COOH-, (b) COOMe-, (c) COOEt-SAM 基板に蒸着した  $\text{Cr}(\text{Bz})_2$  の TPD スペクトル