

水素結合による自己組織化単分子膜上のヘテロ分子膜形成

¹阪大院理, ²東大物性研

○加藤浩之¹, 吉本真也², 上田顕², 山本達², 森初果², 吉信淳², 松田巖²

Formation of hydrogen-bonding hetero-molecular-layers on the self-assembled monolayer

○H.S. Kato¹, S. Yoshimoto², A. Ueda², S. Yamamoto², H. Mori², J. Yoshinobu², I. Matsuda²

¹ Department of Chemistry, Graduate School of Science, Osaka University, Japan

² The Institute for Solid State Physics (ISSP), The University of Tokyo, Japan

【Abstract】 The formation of hydrogen-bonding molecular layers on the imidazole-terminated alkanethiolate self-assembled monolayer (Im-SAM) on Au(111) has been investigated by means of infrared reflection absorption spectroscopy (IRAS), atomic force microscopy (AFM), and X-ray photoelectron spectroscopy (XPS). In this study, we report the catechol-fused tetrathiafulvalene-derivative (Cat-DSMe-TTF) molecules adsorbed on Im-SAM. The strong hydrogen-bonds with Im-SAM are specified by the frequency shift of O-H stretching modes detected by IRAS. The grained molecular layer is clarified by AFM images. The coverage and electronic states of Cat-DSMe-TTF are examined by XPS. The characteristics of the adsorption state for Cat-DSMe-TTF on Im-SAM is discussed.

【序】 分子間の水素結合は、分子凝集体の多様性に深く関与し、生体分子をはじめ様々な機能の発現に寄与している。特に近年、分子性有機結晶内でも、水素結合沿いに生じたプロトン移動に起因して、導電特性が著しく改変されることが報告され[1,2], 物質科学における注目が高まっている。そこで当研究では、水素結合によるヘテロ分子膜を固体表面上に作製することによって、2次元分子膜中におけるプロトン移動と物性制御の実現を目指す。今回の発表では、イミダゾール終端アルカンチオレート自己組織化単分子膜 (Im-SAM) 上に、カテコール部位を持つテトラチアフルバレン誘導体 (Cat-DSMe-TTF) の分子膜形成 (Fig. 1) に成功したので、その膜の構造や特徴について報告する。

【実験】 分子膜は2段階の浸漬で作製した。まず、清浄化した Au 基板 (Au(111)単結晶, または、雲母基板上的 Au 蒸着膜) を、イミダゾール終端ウンデカンチオール (Im-(CH₂)₁₁-SH) を含むエタノール溶液 (1 mM) に 20 時間以上浸漬し、飽和 Im-SAM を作製した。その後、Cat-DSMe-TTF 分子を吸着するため、クロロホルム溶液 (1mM) に 20 時間以上浸漬し、ヘテロ分子膜を製膜した。作製した分子膜の分子配向、表面形状、被覆量と電子状態は、それぞれ、赤外反射吸収分光 (IRAS), 原子間力顕微鏡 (AFM), X 線光電子分光 (XPS) を用いて調べた。

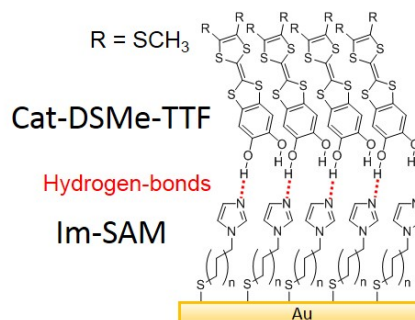


Fig. 1. Schematic chemical structure of the hydrogen-bonding Cat-DSMe-TTF layers on imidazole-terminated alkanethiolate self-assembled monolayer on Au.

【結果・考察】 IRAS 測定の結果を Fig. 2 に示す. Im-SAM 上の Cat-DSMe-TTF 吸着膜のスペクトル (赤色) には, Im-SAM に特徴的なアルキレンの2つの CH_2 伸縮振動モード ($2853, 2920 \text{ cm}^{-1}$) にくわえ, 粉状 Cat-DSMe-TTF 分子で観測された振動モードの多くが, そのままの振動数で観測されている. その中で, 吸収が強い $1275, 1484 \text{ cm}^{-1}$ のピークは, カテコール部位の C-O 伸縮振動とカップルしたモードに帰属され, IRAS における励起選択則から, 分子が Im-SAM 表面に立って吸着していることが示唆される. 表面吸着による最も特徴的な変化は, カテコール部位の O-H 伸縮振動モードのシフトである. 粉状 Cat-DSMe-TTF では, 水素結合した OH 基が 3360 cm^{-1} にピークを持つブロードな分布 (黒色) を示すのに対し, Im-SAM 表面に吸着した場合は, 大きくレッドシフトして 3140 cm^{-1} にピークを持つブロードな分布となっている. このことは, カテコール部位の OH 基とイミダゾール基が, 強い水素結合で結ばれていることを明確に示している.

分子膜の表面形状を測定した AFM 像を Fig. 3 に示す. Im-SAM では, Au 基板のテラスとステップを反映した構造が見られる (Fig. 3a). 一方, Im-SAM に吸着した Cat-DSMe-TTF 膜は, 直径が $10\text{-}20 \text{ nm}$ の粒状の構造となっている (Fig. 3b). この原因として, Cat-DSMe-TTF が水素結合を作って Im-SAM に立って吸着しようとする一方で, 分子軸から張り出している SCH_3 基が, 立体障害を与えて2次元配列を阻害している可能性が考えられる.

Fig. 4 に Im-SAM とこれに吸着した Cat-DSMe-TTF の XPS 測定結果を示す. Im-SAM において, N 1s スペクトル (Fig. 4a) には, イミダゾール基のアミノ窒素 (399.4 eV) とイミノ窒素 (401.1 eV) からなる信号が観測されている. これに Cat-DSMe-TTF が吸着した場合, 信号強度は被覆効果によってやや減少するものの, スペクトル形状は変わらず, Im-SAM への H^+ 移動は起こっていないと考えられる. 一方, Im-SAM の S 2p スペクトル (Fig. 4b) には, Au-S 結合の硫黄に起因する 162.2 eV のピーク ($2p_{3/2}$: 162.2 eV と $2p_{1/2}$: 163.4 eV の成分) が観測された. これに Cat-DSMe-TTF が吸着した分子膜では, TTF 誘導体に特徴的な 163.8 eV のピークが現れた. 今回の発表では, 以上の結果を基に, 作製したヘテロ分子膜の形成様式と吸着分子状態について議論する.

【参考文献】

- [1] T. Isono *et al.* *Nat. Commun.* **4**, 1344. (2013)
 [2] A. Ueda *et al.* *J. Am. Chem. Soc.* **136**, 12184 (2014)

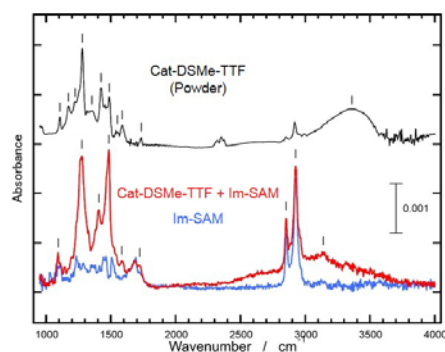


Fig. 2. IRAS results for Im-SAM (blue) and Cat-DSMe-TTF adsorbed on Im-SAM (red), in comparison with the spectrum for the Cat-DSMe-TTF powder (black).

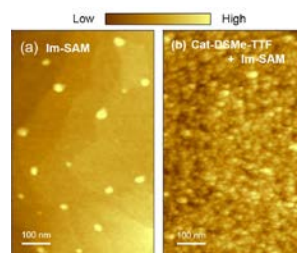


Fig. 3. Topographic images for Im-SAM (a) and Cat-DSMe-TTF adsorbed on Im-SAM (b) measured by AFM in tapping mode.

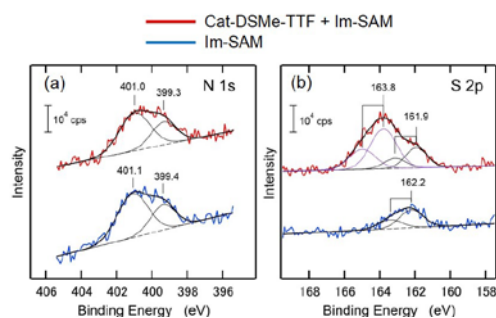


Fig. 4. N 1s (a) and S 2p (b) XPS results for Im-SAM (blue) and Cat-DSMe-TTF adsorbed on Im-SAM (red).