1Pp106　Cobalt(II) 5, 10, 15, 20 Tetrakisphenyl-Porphyrin (CoTPP) 単分子膜の作製と評価

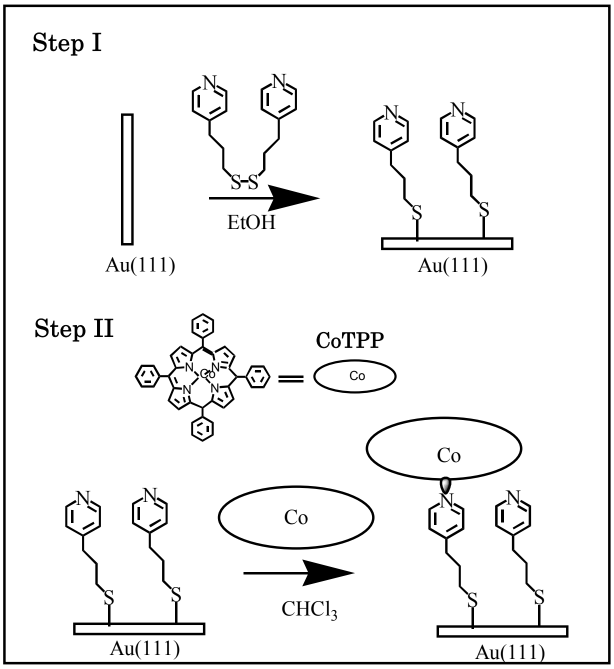
[1]新潟産大、[2]東大院総合、[3]千葉大工、○[1]A. Abdureyim、[2]増田茂、[2]青木優、[3]奥平幸司、[3]上野信雄

[1]Niigata Sangyo Univ., [2]Univ. of Tokyo, [3]Chiba Univ., ○[1]A. Abdureyim, [2]S.Masuda, [2]M. Aoki, [2]K.K.Okudaira, [2]N.Ueno

E-mail: gheni@life-eng.nsu.ac.jp

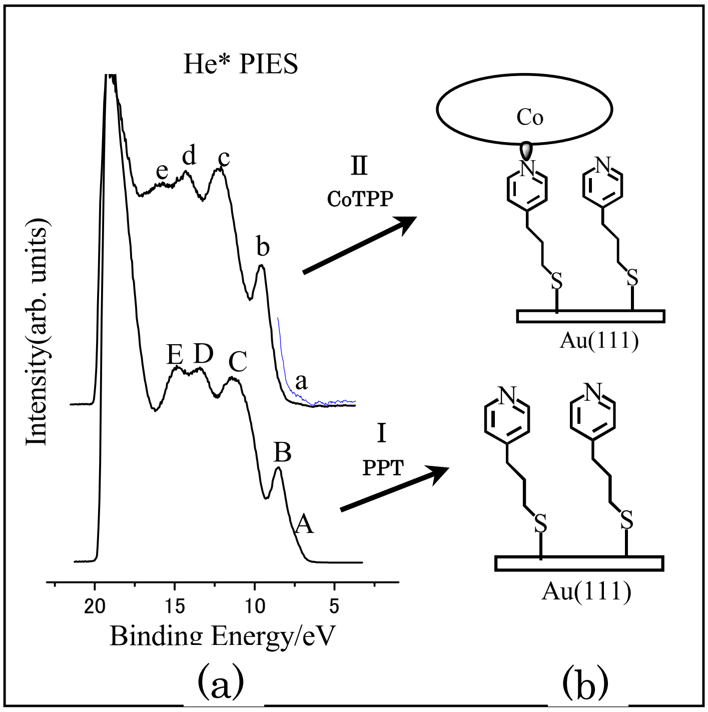
【序】有機半導体として知られる金属ポルフィリンのような機能性有機分子を用いる薄膜は、分子デバイスへの応用が期待されている。より高性能のデバイス開発を実現するためには、分子配列・配向などを制御した単分子膜の作製と評価が必要不可欠である。金属ポルフィリンの固体膜を作製する場合は、分子の集合が問題になる。分子集合を防ぎ、単分子膜を作製する試みの一つとしては、①最初は金属基板上で末端にピリジン基を持つ自己組織化単分子膜（SAMs）（チオール系またはシラン系 SAMs）を作製する②その SAMs 表面のピリジンの窒素と金属ポリフィリンの金属の反応を利用してポリフィリン分子を SAMs 上に軸配位吸着させる、と言う方法がある。このような方法で金属ポルフィリンの単分子膜を作製する研究例が幾つか報告されているが[1－2]、薄膜系の表面電子状態を調べた例はまだない。そこで本研究では、初めに Au(111) 基板表面をピリジン SAMs で修飾し、そのピリジン SAMs 上に金属ポルフィリンの単分子膜を作製することと電子分光法による評価を試みた。

【実験】基板としてマイカ上に真空蒸着法で成長させた Au(111) の配向膜を用いた。研究室で合成した Bis (4'-Pridyl-3-Propylene) Disulfide (PPT) と市販品の Cobalt (II) 5, 10, 15, 20 Tetrakisphenyl-Porphyrin (CoTPP) を試料として用いた。図-1の模式図で示した通りに、第一段階では PPT のエタノール溶液に Au（111）基板を浸漬することにより、末端にピリジン基を持つ PPT の SAMs を作製した。そして、第二段階ではその PPT SAMs を CoTPP のクロロホルム溶液で処理することにより、PPT SAMs 表面上に CoTPP 分子を軸配位吸着させ、CoTPP の単分子膜を作製した。表面最上層を選択的に観測できるペニングイオン化電子分光（PIES）を用い、膜表面最上層の電子状態を測定し、得られたスペクトルの解析に基づき、2 種類の膜における PPT と CoTPP の分子配向を評価した。実験では PIES 測定と共に補助的に紫外光電子分光（UPS）を用いた。また、PPT SAMs にある硫黄原子の結合状態や PPT SAMs 上に軸配位吸



着させた CoTTP 単分子膜における Co 原子の存在情報などを調べるために、X 線光電子分光 (XPS) の測定も行った。

【結果と考察】電子および光をプローブとして用いる電子分光の場合は、プローブである電子および光は固体内部に進入するため、表面数層に関する情報が得られるが、PIES の場合はプローブとして用いるメタステーブル原子（He*）は光や電子とは異なり、固体内部に進入しないため、表面最上層の情報が選択的に得ることができる。また、メタステーブル原子は固体表面から外側にしみだしの大きい波動関数と優先的に相互作用するので、PIES のバンド強度の解析から固体表面波動関数の空間分布に関する情報が得られ、それに基づいて分子配向が推定できる。図-2(a)では、PPT SAMs と CoTPP 単分子膜の He*(2^3S) による PIES の結果を示す。図-2(a) のスペクトルから I ではバンド A〜E、II ではバンド a〜e が観測される。I で観測される 5 つのバンド A〜E は主に PPT 分子のピリジン環部分に基づくもので、A(π)、B(n_N)、C(σ_{CH})、D(π)、E($\sigma_{CC,}$ σ_{CN}) と帰属することができる。これらの中で、B は窒素の非結合性軌道に基づいており、また、C と E にピリジン環のσ_{CH}軌道の寄与が大きい、そしてπ軌道に基づくバンド A が弱いことから、膜表面に入射したプローブの He*は主にピリジンの非結合性軌道およびピリジンのσ_{CH} 軌道と有効に相互作用していると言える。この結果から PPT 分子は Au(111)基板上に図-2(b)の下側模式図のように配向すると推定される。また、II で観測される 5 つのバンド a〜e は、a はポルフィリン環のπ軌道に、b と c はフェニル基のπ軌道に、d と e はフェニル基のσ軌道に帰属できる。フェニル基のπ軌道に由来する b と c が強調されていることから、CoTPP 分子は PPT SAMs 上に図-2(a)の上側模式図のように配向すると推定される。これらの結果を他の実験方法で得られた結果と合わせて解析し、PPT SAMs 上に CoTPP を軸配位吸着させることによって CoTPP の単分子膜が形成されていると結論することができる。講演の際には PIES の結果と合わせて UPS および XPS の結果についても報告する。



図−2 PPT SAMs (I) と CoTPP 単分子膜（Ⅱ）の PIES およびそれらの分子配向の模式図

参考文献

[1] Z. Zhang, S. Hou, Z. Zhu, Z. Liu, *Langmuir* **2000,** *16,* 537-540

[2] Z. Zhang, R. Hu, Z. Liu, *Langmuir* **2000**, *16*, 1158.