

3Cp10 一次元構造を有する有機金属複合クラスターの固体表面上への サイズ選別非破壊蒸着：クラスター構造と吸着状態の解明

(慶大理工・分子研*) ○三井正明、井上健一郎、土居真吾、岡田英嗣、
長岡修平、中嶋敦、茅幸二*

【序】 クラスターはバルク物質とまったく異なる化学的・物理的性質を有し、さらにその性質がサイズによって大きく変化することが知られている。当研究室では、このようなクラスターの特性を活かした新奇な物質群の創製を目指し、気相中で生成させたクラスターをサイズ選別して固体表面上へ壊すことなく大量に堆積させる方法(ソフトランディング法)を確立してきた。^[1] これまで気相中において一次元構造を有する有機金属複合クラスターのソフトランディングに成功し、それらの固体表面上における構造や安定性について知見を得てきた。^{[1], [2]} しかしながら、表面上における有機金属クラスターの吸着状態や解離機構、またそれらとクラスター蒸着量との関係性などについて未だ不明確な点も多い。そこで本研究では、Au(111)基板およびアルカンチオールで構成される自己組織化単分子膜(SAM)上へ、有機金属クラスターを様々な条件下でソフトランディングし、各基板表面上におけるクラスターの構造、吸着状態、熱力学的安定性について詳細に検討した。

【実験】 Nd:YAG レーザー (532 nm, 100 Hz) をバナジウム(V)板に集光・照射し、生成したV原子とベンゼン(Bz)蒸気を反応させることによって、一次元多層サンドイッチ構造を有するバナジウムベンゼンクラスター正イオン: $V_n(Bz)_{n+1}^+$ を真空槽中に生成させた。生成したクラスター正イオンを八重極イオンガイドにより輸送し、四重極偏向器で正イオンビームの軌道を90度曲げることによって中性種と完全に分離した。さらに四重極質量選別器を用いて蒸着させるクラスターのみを質量選別し、液体ヘリウムで180 Kに冷却されたAu(111)表面上あるいはヘキサデカンチオール(HDT: $C_{16}H_{33}SH$)で構成される自己組織化単分子膜(HDT-SAM)上に0~40 eV程度の衝突エネルギーで蒸着した。クラスター蒸着量は、クラスター正イオンが基板上で中性化する際に基板に流れるトンネル電流量の総和から決定した。蒸着後のクラスターの構造、吸着状態、熱力学的安定性を評価するため、反射型赤外分光法(IRAS)および昇温脱離法(TPD)を適用した。本研究で使用したAu(111)基板($1 \times 1 \text{ cm}^2$)は、ピランハ溶液に浸漬することによって表面を化学的に研磨し、表面上に吸着していた不純物が除去されたことをサイクリックボルタンメトリー(CV)法によって確認した。またHDT-SAMは、ピランハ処理したAu(111)基板を2 mMのHDTエタノール溶液に2~3日浸漬することによって作成した。Au(111)基板上のHDT-SAMの形成はCV法およびIRASによって確認した。

【結果と考察】 図1(a)にAu(111)基板上に 5×10^{14} 個の $V(Bz)_2^+$ ($V(Bz)_2^+$ が100%壊れずに蒸着したと仮定した場合、約2.5 MLの量に相当)を蒸着して測定した赤外スペクトルを示す。700~1100 cm^{-1} の領域に $V(Bz)_2$ に由来する3本のピークが観測された。747 cm^{-1} のバンドはV原子を挟み込む上下のBz分子のCHが面外へ同位相で振動するモード(A_{2u})であり、957 cm^{-1} のバンドは上下のBz分子の骨格が逆位相で呼吸運動するモード(A_{2u})である。この二つの振動モードは $V(Bz)_2$ (対称性 D_{6h})の慣性主軸方向に遷移双極子モーメントが発生する。よってIRASの表面選択律から考えて、 $V_1(Bz)_2$ の主軸が基板に対して垂直な状態(以下、“立った状態”と呼ぶ)で吸着している場合に強く観測される振動モードと考えられる。一方、986 cm^{-1} のバンドはBz分子のCH面内変角振動(E_{1u})で、上下のBz分子が同位相で運動する二重縮重モードである。このモードは $V(Bz)_2$ の主軸方向と垂直な方向にその遷移双極子モーメントを持っており、 $V(Bz)_2$ の主軸が基板に対して平行な場合(以下、“寝た状態”と呼ぶ)に強く観測される振動モードと考えられる。よって、これらの振動モードの強度関

係から $V_1(Bz)_2$ の吸着状態について知見を得ることができる。 1.2×10^{14} 個の比較的低蒸着量(~ 0.6 ML)のスペクトル図1(b)では、747, 957 cm^{-1} のバンドが 986 cm^{-1} に対してかなり強く観測されていることから、Au(111)基板と直接相互作用している $V(Bz)_2$ は基板に対して“立った”吸着状態をとっていることが分かる。また 1ML を超えた高蒸着量の赤外スペクトル(図1a))では、986 cm^{-1} のピーク強度もかなり増大してくることから、 $V(Bz)_2$ の上にさらに堆積した $V(Bz)_2$ 、即ち 2 層目の $V(Bz)_2$ は“寝た”吸着状態をとっていると推測される。一方、HDT-SAM 上に 3×10^{14} 個の $V(Bz)_2^+$ (~ 1.5 ML) を蒸着して測定した赤外スペクトルでは、Au(111)の場合とは反対に 986 cm^{-1} のバンドが 747, 957 cm^{-1} のバンドに対して非常に強く観測された。また同様の傾向が低蒸着量(~ 0.5 ML)の場合においても観測された(図1(d))。この結果は、HDT-SAM と直接相互作用している $V(Bz)_2$ は“寝た”吸着状態をとりやすいことを示唆している。以上のことから、Au(111) と HDT-SAM の場合では $V(Bz)_2$ の吸着状態に大きな違いがあることが分かった。当日の発表では、蒸着量ならびに衝突エネルギーを変化させて測定した昇温脱離測定の結果と赤外スペクトルの結果を併せて、Au(111)および自己組織化単分子膜上への一次元有機金属クラスターのソフトランディングについて総括的な議論を行う。

[1] K. Judai *et al.*, Chem. Phys. Lett 334, 277 (2001)

[2] 第18回化学反応討論会(2002)要旨集 p.28

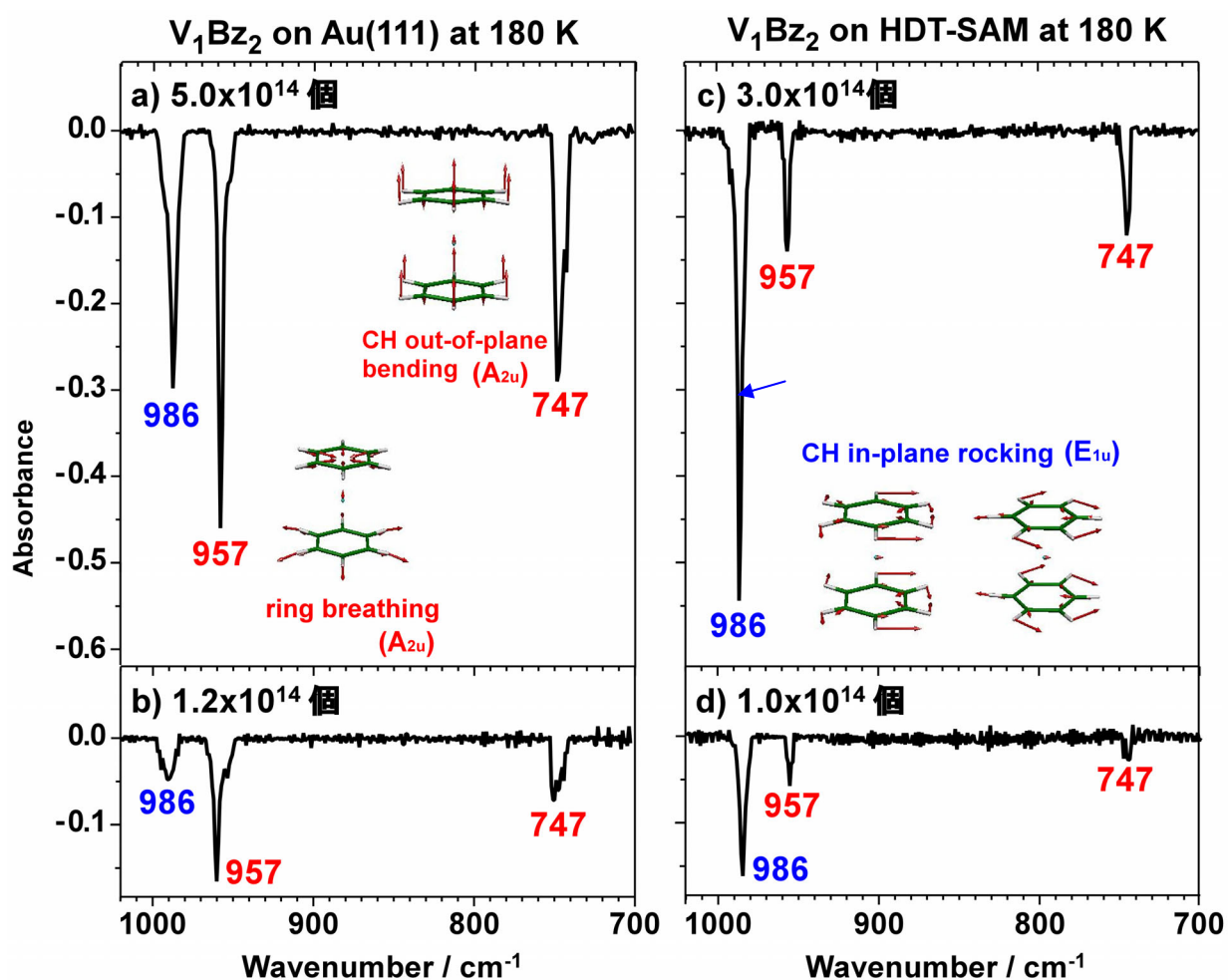


図1: V_1Bz_2 の赤外スペクトル: $V_1Bz_2^+$ を a) 5.0×10^{14} 個、b) 1.2×10^{13} 個 Au(111)上に蒸着して測定、c) 3.0×10^{14} 個、d) 1.0×10^{14} 個 HDT-SAM 上に蒸着して測定したもの。