

固体表面上における一次元有機金属クラスターの安定性に及ぼす有機配位子の効果

(慶大理工¹、分子研²) ○土居真吾¹、井上健一郎¹、岡田英嗣¹、

長岡修平¹、三井正明¹、中嶋敦¹、茅幸二²

【序】有機金属複合クラスターは、気相中において興味深い電子物性・磁性を有していることが近年明らかになってきている。このようなクラスターの特性を活かした素子や材料への展開を考えた場合、それらを固体表面上に非破壊的に大量に堆積しその物性を評価することが必要となる。我々はこれまで、バナジウム(V)原子とベンゼン(Bz)分子で構成される一次元多層サンドイッチクラスター $V_n(\text{Bz})_{n+1}$ ($n=1,2$)を数十 K 程度に冷却された固体表面上に非破壊的に大量に堆積することに成功した。しかしながら、基板表面に堆積された $V_n(\text{Bz})_{n+1}$ は基板の温度が ~ 250 K 以上になると容易に解離してしまい、固体表面上で安定に存在することができなくなる。そこで本研究では、いくつかのベンゼン誘導体を有機配位子として用いることにより、固体表面上での有機金属クラスターの安定性を高めることを試みた。

【実験方法】Nd:YAG レーザー光(532 nm)をバナジウム試料に照射し、生成した V 原子と有機分子の蒸気を反応させ、有機金属クラスターを生成した。目的とするクラスター正イオンのみを四重極質量選別器によってサイズ選別し、基板上に ~ 20 eV の衝突エネルギーで蒸着した。基板には、金基板にヘキサデカンチオール(HDT)の自己組織化単分子膜(SAM)を構築したものをを用いた。蒸着時の基板温度は 180 K に保った。蒸着された有機金属複合クラスターが気相中と同様の一次元サンドイッチ構造を保持しているか分光学的に検証するため、反射型赤外吸収分光法(IRAS)を適用した。また昇温脱離分光法(TPD)によって基板表面からの脱離種を観測し、有機金属クラスターの SAM 上における熱力学的安定性や解離機構について調べた。TPD スペクトルの測定では基板の昇温速度は 10 K/min. とした。また本研究では有機配位子として、ベンゼン(Bz)、トルエン(Tol)、メシチレン(Mes)、1,3,5-トリイソプロピルベンゼン(TIPB)を用いた。

【結果と考察】気相中で生成させた有機金属クラスター： $V(\text{Bz})_2$ 、 $V(\text{Tol})_2$ 、 $V(\text{Mes})_2$ および $V(\text{TIPB})_2$ を、それぞれ SAM 上にソフトランディングし、赤外スペクトルの観測を行った。観測された赤外スペクトルから SAM 上においても各クラスターは一次元サンドイッチ構造を保持していることが確認された。次に、ある一定量のクラスターを SAM 上に蒸着し、各クラスターについて TPD スペクトルの測定を行なった。どのクラスターの場合にも主要な脱離種として有機配位子が観測された。図 1 に、有機配位子の TPD スペクトルを示す。この有機配位子の脱離は蒸着したクラスターがこの温度領域において解離したことを示している。また、有機配位子に比べ V^+ は非常に弱くしか観測されない。もし、吸着しているクラスターがそのまま基板から脱離して、TPD 測定における電子衝撃イオン化の段階で解離したのであれば、V 原子と有機配位子のうち、イオン化エネルギーの小さい V 原子がイオンとして検出され、有機配位子の正イオンはほとんど観測されないはずである。ところが実際には、有機

配位子の方が 10 倍以上も強く観測された。このことから、蒸着されたほとんどのクラスターが表面上から脱離する前に表面上で解離し、その結果、有機配位子のみが基板表面から脱離している可能性が高い。

図 1 に示した TPD スペクトルの各クラスターの脱離ピークの値を比較すると $V(\text{Bz})_2$ 、 $V(\text{Tol})_2$ 、 $V(\text{Mes})_2$ では、メチル基の導入に伴って徐々に脱離温度が上昇する様子が見られた。ところがより嵩高いイソプロピル基を有機配位子に導入した $V(\text{TIPB})_2$ では、劇的な脱離温度の上昇が見られ、基板からの脱離しきい温度が 370 K 程度にまで達した。これは、 $V(\text{TIPB})_2$ が固体表面上において、他のクラスターに比べて熱的な安定性が格段に高いことを示している。その要因として、1) 配位子である TIPB の立体的な嵩高さによって表面と相互作用するサイトが増え、 $V(\text{TIPB})_2$ の表面上での移動に対するエネルギー障壁が増大したこと、2) V 原子が上下のベンゼン環によって挟みこまれているとともに嵩高い置換基によって周囲をほとんど覆われた(図 2)ことにより、クラスターに含まれる V 原子の反応性が著しく低下したことが考えられる。

本研究において SAM 上にソフトランディングした一次元有機金属サンドイッチクラスターは、気相中において金属原子-有機配位子間の結合エネルギーがいずれも数 eV 程度あり、気相中における安定性にあまり大きな違いはないと考えられる。しかしながら、表面上におけるクラスターの熱的・化学的安定性には、大きな違いが現れることが明らかになった。以上の結果は、適切な有機配位子を選択することによって、一次元有機金属クラスターの基板表面上における安定性を制御できることを示している。

参考文献

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

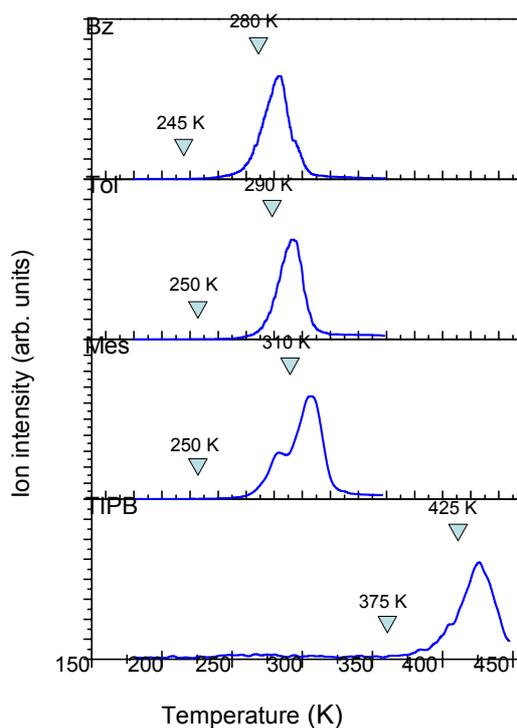


図1: 有機配位子のTPDスペクトル

それぞれ、 $V(\text{Bz})_2$ 、 $V(\text{Tol})_2$ 、 $V(\text{Mes})_2$ 、 $V(\text{TIPB})_2$ を蒸着したときに得られる脱離種Bz、Tol、Mes、TIPBのTPDスペクトル

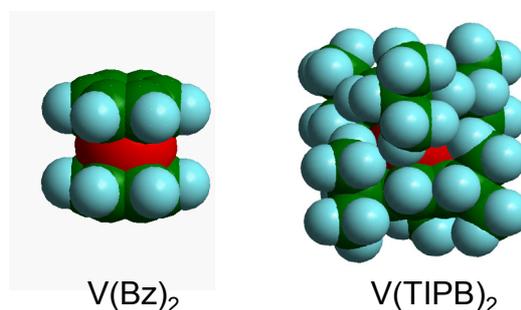


図2: 推定分子構造