

一次元有機金属クラスターの自己組織化単分子膜上 へのソフトランディングと吸着状態の解明

(慶大理工, 分子研*) ○井上 健一郎, 土居 真吾, 岡田 英嗣, 長岡 修平,
三井 正明, 中嶋 敦, 茅 幸二*

【序】我々はこれまでにアルカンチオールで構成される自己組織化単分子膜 (SAM: Self-Assembled Monolayer) 上に、気相中で一次元サンドイッチ構造を有するバナジウム (V) とベンゼン (Bz) の複合クラスターVBz₂を壊すことなく蒸着できることを明らかにしてきた。しかし、その吸着状態や基板の温度上昇に伴うクラスターの解離機構などについては依然として不明な点が多い。本研究では SAM 表面上でベンゼン重水素置換体 (C₆D₆) を有機配位子とした一次元有機金属クラスターV(C₆D₆)₂の吸着状態が、蒸着量によってどのように変化するかを調べ、さらに昇温脱離法によって SAM 表面上での V(C₆D₆)₂の解離機構について考察した。

【方法】〔基板の調製〕平滑なガラス板 (10 mm×10 mm) にチタンを厚さ 500 Å、金を 1000 Å真空蒸着した基板 (表面積の 90%以上が(111)面; 田中貴金属) をピランハ溶液 (濃硫酸: 過酸化水素 = 3 : 1) におよそ 10 分間浸漬して表面上の有機不純物を取り除いた後、純水で十分に洗浄した (以後、金 (111) 基板)。次いで金表面をエタノールですすぎ、2~3 日間 30℃の恒温槽中でヘキサデカンチオール (HDT: Hexadecanethiol) の 2 mM エタノール溶液に浸漬することで HDT の SAM を金基板上に作製した (以後 HDT SAM 基板)。HDT SAM の形成はサイクリックボルタンメトリ (CV) 及び IRAS から確認した。

レーザー蒸発法によって生成させた V(C₆D₆)₂⁺を 0~40 eV の衝突エネルギーで HDT SAM 基板へと蒸着した。分析には反射型赤外吸収分光法 (IRAS: Infrared Reflection Absorption Spectroscopy) と昇温脱離法 (TPD: Temperature Programmed Desorption) を用いた。

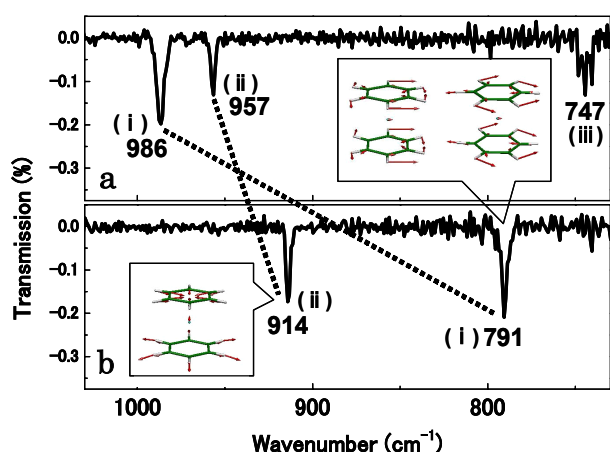


図 1: a)VBz₂ b)V(C₆D₆)₂を HDT SAM へ蒸着したときの赤外吸収スペクトル

【結果と考察】HDT SAM 基板 (基板温度 180 K) へ VBz₂、V(C₆D₆)₂ を蒸着したときの赤外吸収スペクトルをそれぞれ図 1 a,b に示す。図 1 a に観測されている 986, 957, 747 cm⁻¹ のピークは、それぞれ (i) 面内 CH 変角振動、(ii) ベンゼン環の呼吸振動、(iii) 面外 CH 変角振動に帰属されている¹。M.Spoliti ら²によると、気相中のベンゼン分子の面内 CH 変角振動は 1037 cm⁻¹、C₆D₆ では 813 cm⁻¹ に観測されており、D 置換によりその振動数は大幅に低下している。この振動周波数の低下率

¹ K.Judai, K.Sera, S.Amatsutsumi, K.Yagi, T.Yasuike, S.Yabushita, A.Nakajima and K.Kaya, *Chem.Phys.Lett.*, **334**, 277 (2001)

² M.Spoliti, S.Nunziante Cesaro and V.Grosso *Spectrochimica Acta*, **32A**, 145-147 (1976)

813/1037=0.784 を VBz₂ の面内 CH 変角振動の 986 cm⁻¹ に掛けると 773 cm⁻¹ となり、V(C₆D₆)₂ ではこの振動モードは 773 cm⁻¹ 付近に現れると予想される。同様に V(C₆D₆)₂ の面外 CD 変角振動についてその波数を見積もると 560 cm⁻¹ となる。またベンゼン環の呼吸振動については D 置換による振動周波数の低下は CH が関与するモードに比べて小さいと予想される。よって、V(C₆D₆)₂ の赤外スペクトル (図 1 b) で観測されている 791、914 cm⁻¹ のバンドはそれぞれ V(C₆D₆)₂ の面内 CD 変角振動、重ベンゼン環の呼吸振動に帰属された。560 cm⁻¹ 付近に現れることが予想される面外 CD 変角振動については、検出器の赤外光感度の問題から観測することはできなかった。IRAS における表面選択則から、振動モード(i)と(ii)の相対的な吸収強度は、慣性主軸を表面に垂直にして吸着しているクラスターと平行にして吸着しているクラスターの量を反映している。図 1 より、VBz₂ と V(C₆D₆)₂ で振動モード(i)と(ii)の強度比関係が良く対応していることがわかる。

次に TPD の結果について以下に述べる。VBz₂ では、Bz の娘イオンである C₄H₃⁺ (質量 51) が生成するため V⁺ (質量 51) の脱離量を正確に評価できなかったが、C₆D₆ を用いたことで蒸着した V(C₆D₆)₂ から生成する V⁺ のみに由来する信号を観測することが可能になった。その結果を図 2 に示す。脱離種として C₆D₆⁺ が V⁺, V(C₆D₆)₁⁺, V(C₆D₆)₂⁺ に比べて非常に強く観測された。

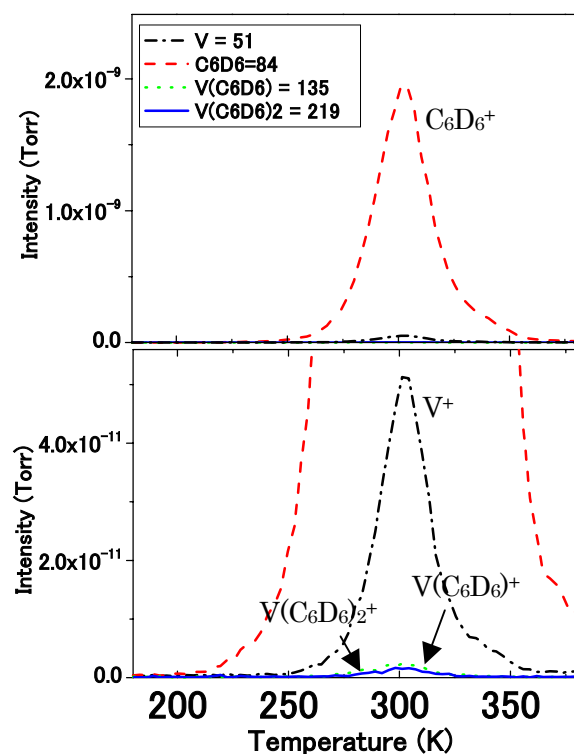
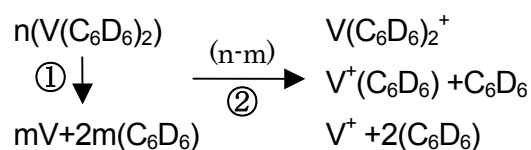


図 2: V(C₆D₆)₂ を HDT SAM へ蒸着したときの昇温脱離スペクトル

表面上の V(C₆D₆)₂ が TPD によって検出されるまでの一連の過程として、次に二つの過程が考えられる。①表面上で V(C₆D₆)₂ が V 原子と C₆D₆



分子に解離し、それらが表面から脱離してイオン化され検出される、②表面から V(C₆D₆)₂ が脱離して電子衝撃イオン化により解離した親イオンと娘イオンが検出される。先述したように C₆D₆⁺ が V⁺, V(C₆D₆)₁⁺, V(C₆D₆)₂⁺ に比べ 10 倍以上強く観測ことから、①の過程が 250K 付近から主として起っていると推測される。気相中における VBz₂ の結合エネルギーは 3 eV 程度あり、この温度範囲では VBz₂ が表面上で単分子的に解離するとは考えにくい。よって V(C₆D₆)₂ 間の会合反応などによって V 原子が凝集することによって V-C₆D₆ 間の結合が著しく弱まり、C₆D₆ が解離・脱離する

などの機構を考えることができる。しかしながら、図 2 からわかるように①と②という異なる過程から生成した解離生成物 C₆D₆⁺ と V⁺, V(C₆D₆)⁺, V(C₆D₆)₂⁺ が基板の温度変化に対してまったく同じ挙動を示しており、表面上におけるクラスターの解離機構ならび TPD で脱離種が検出されるまでの過程について更に理解を深めるためには、基板昇温前のクラスターの表面上における吸着状態を明らかにしながら、基板温度上昇に伴うクラスターの挙動を追跡する必要があり、現在、蒸着量や基板の温度条件を様々に変化させて IRAS と TPD 測定を行っている。