

## 有機金属ナノ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<sup>1</sup>・JST-CREST<sup>2</sup>)

○岡田英嗣<sup>1</sup>, 土居真吾<sup>1</sup>, 長岡修平<sup>1</sup>, 松本剛士<sup>1</sup>, 三井正明<sup>1</sup>, 中嶋 敦<sup>1,2</sup>

**【序】**バナジウム (V) 原子と  $\pi$  電子系有機配位子から成る一次元有機金属ナノクラスターは、その低次元構造に基づく新奇な光物性・磁性を有することから、ナノ機能材料への展開が期待されている<sup>1)</sup>。我々はこれまでにアルカンチオール自己組織化単分子膜 (SAM) で修飾された基板表面上に、V 原子とベンゼン分子 (Bz) から成る一次元有機金属ナノクラスター： $V_n(\text{Bz})_{n+1}$  をサイズ選別して非破壊的に集積 (ソフトランディング) することに成功し、SAM 上におけるクラスターの吸着配向性について知見を得てきた<sup>2)</sup>。本研究では、鎖長の異なる様々なアルカンチオール SAM 基板表面上に  $V_n(\text{Bz})_{n+1}$  ( $n = 1, 2$ ) をソフトランディングし、熱力学的安定性や脱離過程について詳細な検討を行った。

**【実験方法】**Nd:YAG レーザー光 (532 nm, 100 Hz) を集光してバナジウム金属ターゲットに照射し、生成した V 原子蒸気に Bz 蒸気を反応させて、一次元多層サンドイッチ構造を有する  $V_n(\text{Bz})_{n+1}$  クラスターを真空中に生成した。四重極質量選別器を用いて質量選別し、特定の組成のクラスターのみを Au(111) 表面上あるいは SAM で修飾した基板表面上に 20 eV 程度の衝突エネルギーで蒸着した。さらに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。IRAS 測定では光学系、検出器をすべて真空下に設置することにより、水分子や二酸化炭素分子のスペクトルへの影響を取り除いた。昇温脱離システムについては、発熱体を基板へ直接、圧着することにより昇温速度を 1~10 K/sec で制御できるように改良した。また、広い範囲の質量数を有する蒸着種の高感度検出を可能とするため、最大選別質量 4000 amu まで計測可能な四重極質量分析器 (ABB Extrel 製) を新たに導入し、旧システムに比べ、100 倍程度の検出感度の向上を実現した。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で表面を化学的に研磨し、表面上に吸着していた不純物を除去した。このピランハ処理した Au(111) 基板を 2 mM ヘキサデカンチオール ( $\text{C}_{16}:\text{C}_{16}\text{H}_{33}\text{SH}$ )、オクタンチオール ( $\text{C}_8:\text{C}_8\text{H}_{17}\text{SH}$ )、あるいはブタンチオール ( $\text{C}_4:\text{C}_4\text{H}_9\text{SH}$ ) のエタノール溶液に 1-2 日浸漬することによって SAM 修飾金基板を作成した。

**【結果と考察】**図 1 に各基板における  $V(\text{Bz})_2$  (蒸着量： $4.0 \times 10^{13}$  個) の TPD スペクトルを示す。この蒸着量は、 $V(\text{Bz})_2$  が 100% 壊れずに蒸着したと仮定した場合、約 0.2 ML に相当する。図 1 より SAM の鎖長が長くなるにつれ、脱離しきい温度が高温側にシフトしているのが分かる。そこで、しきい値昇温脱離法より各基板上での  $V(\text{Bz})_2$  の活性化エネルギーを求めたところ、C4 修飾金表面では 58.7 kJ/mol、C8 修飾金表面では 60.3 kJ/mol で、Au(111)での 57.6 kJ/mol とほぼ同程度であった。これに対して、C16 修飾金表面では活性化エネルギーが 124 kJ/mol と顕著に増大していることがわかった。

さらに、TPD スペクトルの形状からクラスターの脱離過程について考察を行った。一般に、

TPD スペクトルのピーク形状は脱離過程の反応次数を反映する<sup>2)</sup>。Au(111) 基板の TPD スペクトルでは、ピークとなる温度よりも高温側で脱離量が緩やかに減少しており、このピーク形状は2次脱離（衝突解離反応など）特有の形状<sup>4)</sup>である。一方、SAM 基板ではC4 からC16 へと鎖長が長くなるにつれて徐々に非対称なピーク形状へと変化することが見出された。特に C16 修飾金表面基板ではピークよりも高温側で急激に脱離量が減少する一次脱離（直接解離）を反映したピーク形状<sup>4)</sup>が観測された。

以上の結果から、SAM の鎖長が C4 ように短い場合（ $\sim 5 \text{ \AA}$ ）には、 $V(\text{Bz})_2$  クラスタ（球形を仮定した場合、直径約  $5 \text{ \AA}$ ）は Au(111) 表面上と同様に SAM 表面に弱く物理吸着しているため、基板温度の上昇とともに基板上で拡散と衝突が起こり、2 次的脱離が進行するものと推測される。一方、C16-SAM のように鎖長（ $\sim 20 \text{ \AA}$ ）がクラスタの大きさに対して十分に長い場合には、クラスタは蒸着時に SAM 内に進入することによって、強く捕捉された状態になるので、基板温度が上昇しても拡散することなく直接脱離（一次脱離）したものと考えられる。

さらに IRAS 測定の結果から C16 修飾金表面基板と Au(111)基板の場合とで  $V(\text{Bz})_2$  の吸着配向性に顕著な違いが見られた。これは  $V(\text{Bz})_2$  が SAM 内に進入することによって、その配向が制限されることを示しており、SAM 膜の利用によって、一次元構造をもつクラスタ種の配向が制御できることを示唆している。

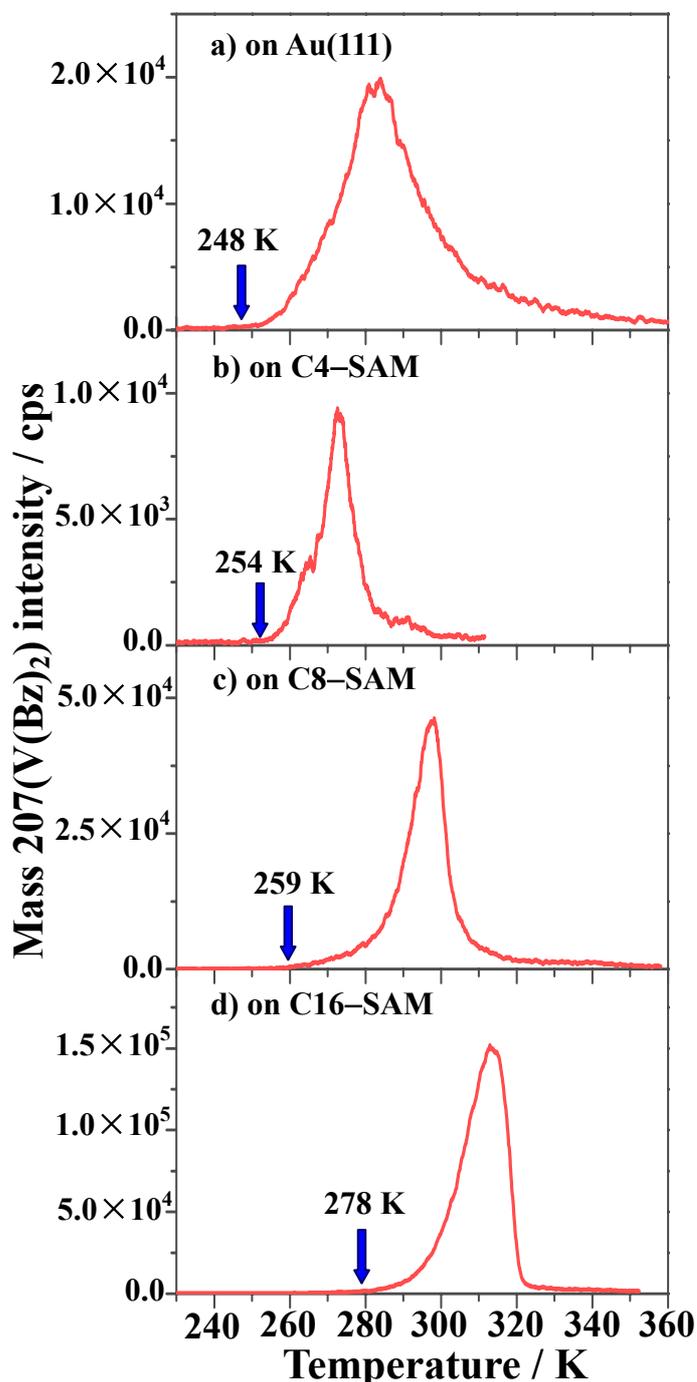


図 1 :  $V(\text{Bz})_2$  の TPD スペクトル  
矢印は各基板からの脱離しきい温度を示す

- 1) 中嶋 敦, 茅 幸二, 新しいクラスタの科学 第3章, P.45-67, 講談社(2002)
- 2) 三井 正明, 中嶋 敦, 化学工業, **55(1)**, P.7-12, 化学工業社(2004)
- 3) D. H. Parker *et al*, *Surf. Sci.*, **233**, 65(1990)
- 4) P. A. Redhead, *Vacuum*, **12**, 203 (1962)