

3B07

長鎖アルカンチオール自己組織化単分子膜への 有機金属クラスターのソフトランディング単離

(慶大理工¹, JST-CREST²) ○長岡修平¹, 松本剛士¹, 三井正明¹, 中嶋敦^{1,2}

【序】 気相中でのみ生成可能な有機金属多層サンドイッチクラスター: $V_n(\text{benzene})_{n+1}$ は、サイズに依存した光磁気特性を有することから、ナノスケールの光応答磁気材料への応用が期待されている。このような気相クラスターを機能材料へと結実させるためには、ソフトランディング法によって気相クラスターを固体表面上へ非破壊蒸着させるとともに、表面上でのクラスターの吸着形態や熱脱離過程に関する詳細な研究を通して、担持クラスターの配向・配列の制御、そして熱的安定性の向上を実現していくことが重要な課題である。本研究では、固体基板としてアルカンチオール ($C_nH_{2n+1}SH$) からなる自己組織化単分子膜 (C_n -SAM) を利用し、ソフトランディング法によって SAM 基板へ担持されたクラスターの吸着形態、吸着配向性、熱的安定性について、反射吸収型赤外分光法 (IRAS) および昇温脱離法 (TPD) によって評価した。

【実験】 SAM 基板は、ピランハ溶液にて表面を化学研磨した金基板をチオール分子のエタノール溶液 (0.5 mM) に浸漬させて作成した。アルキル鎖の長さが異なる複数の SAM 基板 (C_4 ~ C_{22} -SAM) を用意し、SAM の形成は接触角および IRAS 測定によって確認した。一方、有機金属クラスター正イオン: $V_n(\text{benzene})_{n+1}^+$ は気相中で合成し、四重極質量選別器にてサイズ選別したのちに $V(\text{benzene})_2^+$ のみを SAM 基板へ 20 eV の衝突エネルギーでソフトランディングした。クラスターの蒸着量は、 $V(\text{benzene})_2^+$ が基板上で中性化される際に基板に流れるトンネル電流量の積分値から求めた。また SAM 基板上でのクラスターの熱的安定性は TPD にてその熱脱離過程を観測することで評価し、担持クラスターの構造や吸着形態においては IRAS にて *in-situ* 観測することにより検証した。

【結果と考察】 図 1 に各 SAM 基板へ $V(\text{benzene})_2$ を 4×10^{13} 個 (約 0.2 ML) 蒸着させたのちの TPD スペクトルを示す。 $V(\text{benzene})_2$ の脱離を示すピークの脱離温度が SAM の鎖長が長くなるにつれて高温側へシフトしていることから、鎖長の長い SAM ではクラスターの熱的安定性が向上していることがわかる。またクラスターの脱離過程を反映している TPD スペクトルのピーク形状が、SAM の鎖長に応じて対称形 (C_4 -SAM) から非対称形 (C_{16} , C_{22} -SAM) へと変化していることから、担持クラスターの吸着形態、そして脱離過程が SAM の鎖長によって大きく変化していることが示唆される。そこで TPD スペクトルをアレニウスの式を用いて速度論的に解析し、担持クラスターの脱離の活性化エネルギー (吸着熱) と反応次数を定量的に算出することで、その吸着形態と脱離過程の詳細な検証をおこなった。担持クラスターの吸着熱は SAM の鎖長とともに著しく増加しており、 C_{22} -SAM では C_4 -SAM の 2 倍程度の吸着熱 (C_{22} -SAM: ~140 kJ/mol, C_4 -SAM: ~70 kJ/mol) が得られた。また反応次数の解析からクラスターの脱離過程を推測した結果、 C_4 -SAM ではクラスターが SAM 基板表面上を熱拡散しながら脱離 (2 次脱離) しているのに対し、鎖長の長い C_{16} , C_{22} -SAM ではクラスターが基板表面上を熱拡散することなく直接脱離 (1 次脱離) していることが示唆された。また C_8 -SAM では反応次数が ~1.5 次となったことから、上記の二つの脱離過程が競合した複雑な脱離反応となっていると推測され

る。以上の結果から、鎖長の短いC₄-SAMではSAM表面付近にクラスターが弱く物理吸着していると考えられる。一方、鎖長の長いC₁₆、C₂₂-SAMではクラスターは蒸着時にSAM膜内へ進入し、その結果SAM膜内で強く捕捉され、熱的安定性や吸着熱が著しく向上したと考察できる。

このようなSAMの鎖長の伴った担持クラスターの吸着形態の変化はIRAS測定からも示唆された。図2に各鎖長のSAM基板にV(benzene)₂を2×10¹⁴個(約1ML)蒸着後に観測した赤外吸収スペクトルを示す。各SAM基板において、サンドイッチ構造を有するV(benzene)₂に由来した4つのピーク(A_{2u}:747, 956 cm⁻¹, E_{1u}:988, 1418 cm⁻¹)が観測されているが、SAMの鎖長に伴って観測された4つのピーク強度比が顕著に変化していることがわかる。IRASの表面選択則から、A_{2u}の振動モード(747, 956 cm⁻¹)が強く観測されているC₄-SAMでは担持クラスターは基板表面に対しベンゼン環を水平に、そしてE_{1u}の振動モード(988, 1418 cm⁻¹)が強く観測されているC₁₆、C₂₂-SAMではベンゼン環を垂直にした形態で吸着していることを示している。またC₈-SAMではA_{2u}とE_{1u}の二つの振動モードが共に強く観測されていることから、上記の二つの吸着形態が共存していると考えられる。

このように、長鎖アルカンチオールSAMを蒸着基板として気相クラスターをソフトランディングさせることで、クラスターをSAM膜内で捕捉することができ、担持クラスターの熱的安定性を大幅に向上することが可能となった。さらにSAMの膜内に捕捉されたクラスターは、SAMとの相互作用によって配向を揃えて担持されることも確認されたことから、長鎖SAMを利用することで、配向制御の伴った気相クラスターの単離が実現できることを本研究によって明らかにした。

[1]. M.U. Kislyuk *et al.*, Kinet. Catal. **36**, 89 (1995)

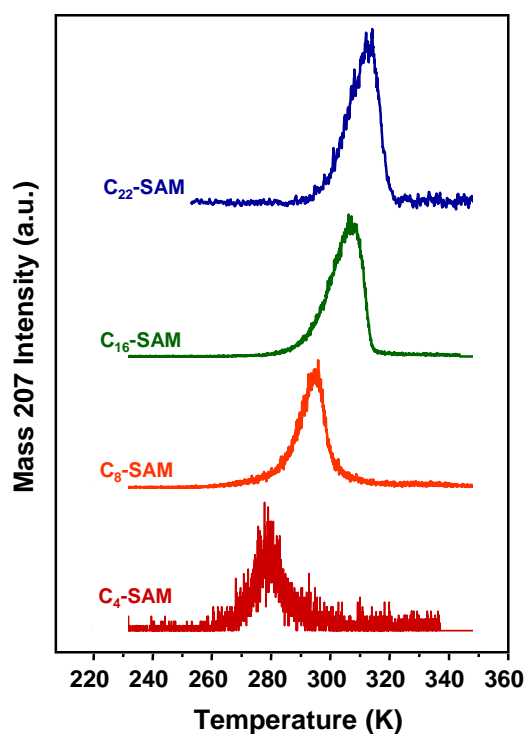


図1 SAM基板に蒸着したV(benzene)₂のTPDスペクトル

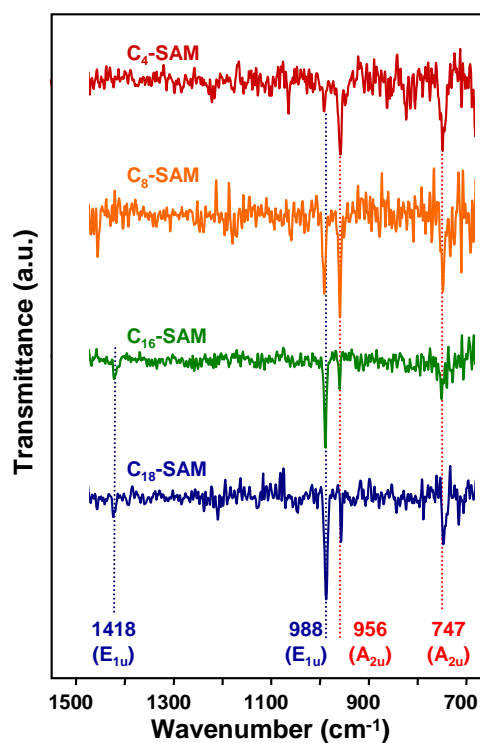


図2 SAM基板に蒸着したV(benzene)₂の赤外吸収スペクトル