

シアノターフェニル SAM 膜の紫外・赤外二重共鳴和周波分光

(広大 QuLiS¹・広大院理²・セイコーエプソン³・神戸大理⁴)○永原哲彦¹, 相田美砂子^{1,2}, 福島 均³, 大西 洋⁴, 石橋孝章^{1,2}

【序】

シアノターフェニル基のついたアルキル鎖 2 本をジスルフィド結合によって連結した分子 (図 1 : LC3-12-dimer, LC3-12-dimer) の SAM 膜は、大きな誘電異方性と液晶分子類似の構造から電場によって分子の配向方向の動的制御が可能で、新規な有機分子デバイスとしての提案がなされている^{1,2}。これまで STM/STS や分子シミュレーションなどで、dimer では

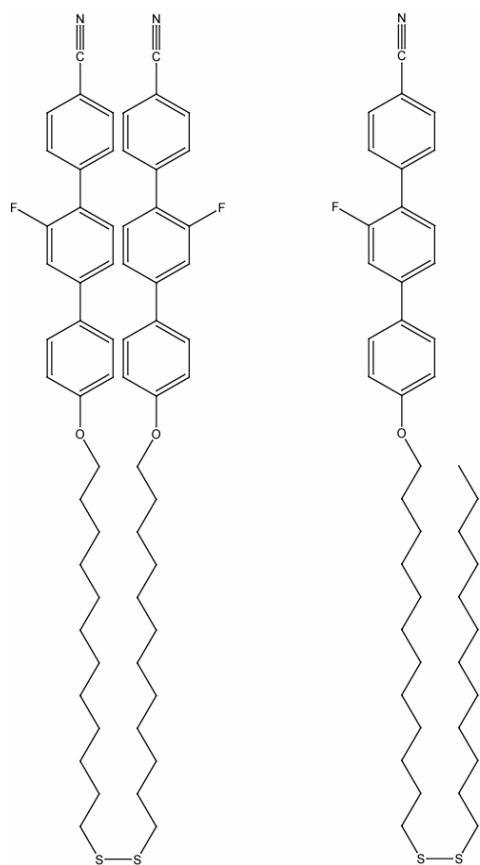


図 1

LC3-12-dimer

LC3-12-monomer

monomer に比べてターフェニル基のパッキングが密で自由体積が少ないと考えられている²。また和周波 (SFG) 分光はこのような表面分子の配向を研究することのできる強力な手法であるが、monomer SAM ではシアノ基の振動共鳴 SFG によってターフェニル骨格の基板に対する配向角が 28 度であることが既に報告されている³。

本研究では、電子振動二重共鳴 SFG 分光³を用いて、これら 2 種類の分子の SAM 膜の SFG スペクトルを測定し、膜構造の違いを検討した。

【実験】

清浄な金基板を 0.1 mM CH₂Cl₂ 溶液に 12 時間以上浸漬したのち溶媒で洗浄し、試料とした。

二重共鳴 SFG 測定では、表面種に対し赤外共鳴な広帯域赤外光 (~200 cm⁻¹ FWHM, ~3 μJ) と同時に和周波が電子共鳴となるように (図 2) 狭帯域紫外光 (334 nm, ~5 ps, 0.1 μJ) を試料に照射した。発生した和周波光はポリクロメータ/CCD でマルチチャンネル検出した。赤外光はフェムト秒基本波励起 OPA シグナルーアイドラーの差周波発生、紫外光はピコ秒 2 倍波励起 OPA シグナ

ルの第 2 次高調波発生によって得た³。

【結果と考察】

この膜の SFG 測定を行った結果、既報のシアノ基のバンド (2234 cm⁻¹)³に加えてターフェニルの軸に平行な芳香族性 C=C 振動バンドの信号 (1607, 1490 cm⁻¹) が新たに観測された (図 3)。この 1607 cm⁻¹ のバンドの強度はリファレンスに用いている GaAs(110) 基板の SFG 信号と同程度で非常に強い。

monomer と dimer の信号強度を比較した結果、いずれのバンドの信号強度も monomer の方

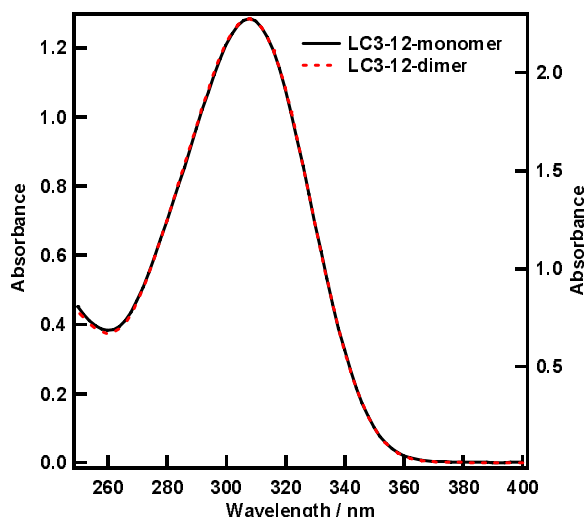


図2 CH₂Cl₂中 (0.4 mM) の吸収スペクトル

えられるが、電子共鳴効果がないため SFG 信号は非常に微弱 (1607 cm⁻¹のバンドの 1/1000 以下) で、再現性のあるスペクトルが得られていない。(1)の可能性を確かめるために、今後 IRRAS 測定を行い、被覆率に違いがあるか検討する予定である。

が dimer のそれと比べて大きいことが分かった。もし SAM 膜の分子密度が同じであれば、dimer ではシアノターフェニル基の数密度は 2 倍大きくなる。従ってこの結果の説明として以下のことが考えられる。(1) monomer の被覆率が dimer のそれと比べて非常に大きい。(2) 両サンプルでのシアノターフェニル基の基板に対する配向角や配向度が異なっている。これは配向角が 0 度に近く、配向度が高い方が強い SFG 強度を与えると考えられるからである。

被覆率を評価するにはアルキル鎖の CH 伸縮領域 (~2900 cm⁻¹) での測定が有効と考

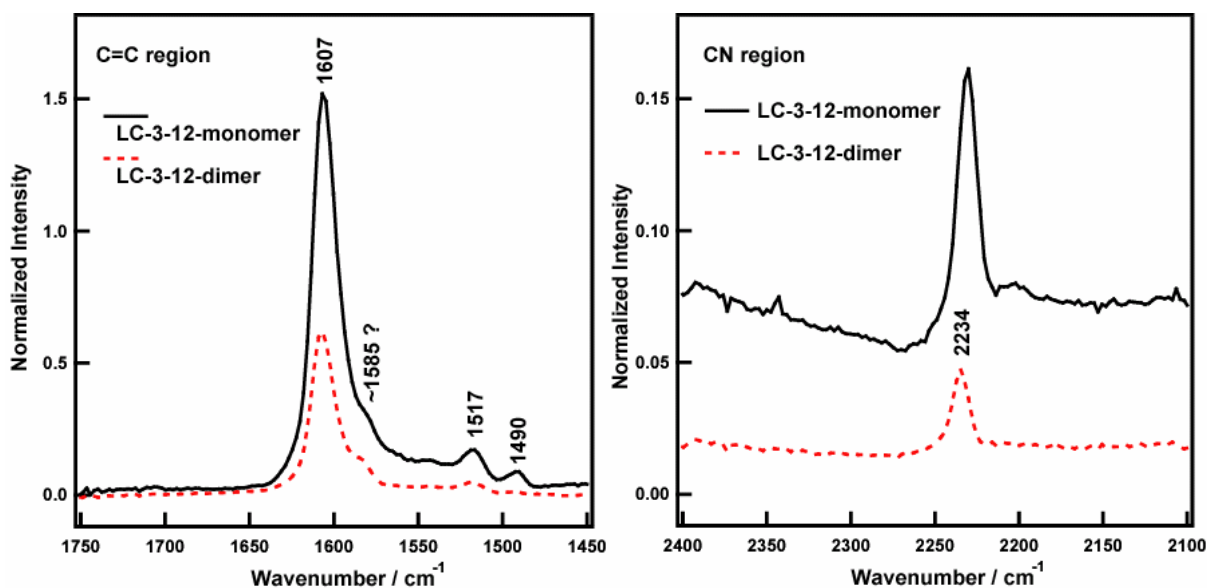


図3 C=C, CN 領域の SFG スペクトル (偏光 ppp)。強度は GaAs(110)の信号で規格化。

【引用文献】

1. H. Fukushima, T. Tamaki, *J. Phys. Chem. B* **106**, 7142 (2002).
2. T. Ishida, H. Fukushima, T. Tamaki, H. Tokumoto, *Jpn. J. Apply. Phys.* **42**, 5342 (2003).
3. H.-L. Zhang, S.D. Evans, K. Critchley, H. Fukushima, T. Tamaki, *J. Chem. Phys.* **122**, 224707 (2005)
4. T. Ishibashi, H. Onishi, *Appl. Phys. Lett.* **81**, 1338 (2002); T. Ishibashi, H. Onishi, *Appl. Spectrosc.* **81**, 1338 (2002); T. Maeda, T. Nagahara, M. Aida, T. Ishibashi, 日本分光学会 2006 春季講演会.