

4P017

## 有機分子マトリクスへソフトランディング単離された 有機金属クラスターの吸着状態と熱的安定性

(慶大理工<sup>1</sup>, JST-CREST<sup>2</sup>) 長岡修平<sup>1</sup>, 松本剛士<sup>1</sup>, 池本佳織<sup>1</sup>, 三井正明<sup>1</sup>, 中嶋敦<sup>1,2</sup>

【序】 気相中で生成される様々なクラスターは、そのサイズや組成に応じて構造や電子状態が顕著に変化し、バルク物質とは異なる新奇な性質を有することからナノ機能性材料の構成要素として期待されている。近年、これら気相クラスターの機能材料化の実現に向けて、サイズ選別したクラスターを固体表面上に非破壊的に蒸着(ソフトランディング)させた担持クラスターの光学応答性・磁気特性・触媒特性の研究が数多く報告されているが、いずれも金属クラスターを標的としている。当研究室では機能単位のナノクラスターとして、金属原子と有機分子が複合した有機金属サンドイッチクラスターのソフトランディングを試みており、有機金属サンドイッチクラスターはその一次元構造に由来した新奇な電子構造・磁気特性を示すことから、次世代の光応答磁気材料への展開が期待されている。これまでに我々は、固体基板としてアルカンチオール自己組織化単分子膜( $C_n$ -SAM,  $n$ :炭素数)を有機分子マトリクスとして利用することで、SAMの内部にクラスターを単離(ソフトランディング単離)することに成功してきた[1,2]。本研究では、(1)ソフトランディング単離されたクラスターの吸着形態と蒸着(衝突)エネルギーの関係、さらにはマトリクス単離されたクラスターのさらなる熱的安定性の向上を期待し、(2)フッ化アルカンチオール自己組織化単分子膜( $F_n$ -SAM,  $n$ :炭素数)にソフトランディングされたクラスターの熱的安定性について検証した。

【実験】 ピランハ試薬( $H_2SO_4:H_2O_2 = 3:1$ )により表面を化学研磨した金基板をオクタデカンチオール( $C_{18}H_{37}SH$ )およびヘプタデカフルオロデカンチオール( $C_8F_{17}C_2H_2SH$ )のエタノール溶液(0.5 mM)に浸漬させ、 $C_{18}$ -SAM、 $F_{10}$ -SAMを各々作成した。また、SAM基板への有機金属クラスターの蒸着は衝突エネルギーの大きく異なる2種類の蒸着方法、すなわち正イオン種のソフトランディング(衝突エネルギー: ~20 eV)および中性種の気相堆積法:PVD(衝突エネルギー: ~25 meV)にて行った。ソフトランディング法としては、レーザー蒸発させたクロム原子とベンゼンを気相中で反応させ有機金属クラスター:Cr-benzeneの正イオンを気相合成し、四重極質量選別器にてサイズ選別したのちに $Cr(benzene)_2^+$ のみを各々のSAM基板へ~20 eVの衝突エネルギーで蒸着させた。一方、 $Cr(benzene)_2$ 錯体の固体サンプルの蒸気(300 K)をSAM基板が設置された超高真空チェンバー内に導入し、各々のSAM基板へ蒸着させた。またSAM基板に担持されたクラスターの吸着形態、熱的安定性は反射吸収型赤外分光法(IRAS)および昇温脱離法(TPD)を用いて評価した。

【結果と考察】 図1に $Cr(benzene)_2$ を金基板と $C_{18}$ -SAM基板に4 L(1 L =  $10^{-6}$  Torr·s)PVD、および $C_{18}$ -SAM基板に $Cr(benzene)_2^+$ を $2 \times 10^{14}$ 個ソフトランディングした際のIRASスペクトルを示す。 $Cr(benzene)_2$ のPVDのIRASスペクトルからは $Cr(benzene)_2$ に由来した4つのピークが観測され、それぞれ $796\text{ cm}^{-1}$ (CH面外変角振動: $A_{2u}$ )、 $972\text{ cm}^{-1}$ (ベンゼン環呼吸振動: $A_{2u}$ )、 $996\text{ cm}^{-1}$ (CH面内変角振動: $E_{1u}$ )、 $1429\text{ cm}^{-1}$ (CC伸縮振動: $E_{1u}$ )に帰属される。一方、 $Cr(benzene)_2^+$ のソフトランディング後のIRASスペクトルからも972、997、 $1429\text{ cm}^{-1}$ の3つのピークが観測され、その波数が上記の $Cr(benzene)_2$ の振動モードと一致していることから、蒸着した $Cr(benzene)_2^+$ は表面上で中性化し、サンドイッチ構造を保持したまま $C_{18}$ -SAM基板上に担持されていることがわかる。またソフトランディング後のIRASのピーク強度比はPVD後のそれに比べ $E_{1u}$ の振動モードが強く観測されている。IRASの表面選択則により、ピークの相対強度比は基板上でのクラスターの吸着配向性を反映しており、 $E_{1u}$ が強く観測されたソフトランディング後のSAM基板では、クラスターが基板表面に対して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。この吸着形態はSAMマトリクス内にソフトランディング単離されたサンドイッチクラスター特有の吸着形態であり、 $C_{18}$ -SAM基板に単離された $V(\text{benzene})_2$ が同様の吸着挙動を示すことも確認されている[1,2]。一方、PVD後のIRASのピーク強度比はKBrマトリクス中で観測された $Cr(\text{benzene})_2$ 錯体のIRスペクトルに類似していることから、低エネルギー (~25 meV) で蒸着したクラスターは金およびSAM基板表面上において無配向に物理吸着していると考えられる。つまり、SAM基板によりクラスターをマトリクス単離させるためには、クラスターがSAM内部に侵入するための十分な衝突エネルギーが必要とされ、クラスターをSAM基板に高い衝突エネルギー (20 eV) で蒸着させるソフトランディング法によって初めて実現できることが明らかとなった。

図2に $Cr(\text{benzene})_2^+$ を220 Kの $F_{10}$ -SAM基板にソフトランディングした際のIRASスペクトルを示す(蒸着前の $F_{10}$ -SAMをバックグラウンドとした)。クラスターが蒸着するにつれて中性の $Cr(\text{benzene})_2$ 由来のIRピークが観測され、 $F_{10}$ -SAMに蒸着した $Cr(\text{benzene})_2^+$ も $C_{18}$ -SAM同様、中性化を伴って基板上に担持されていることが確認できる。さらにクラスター蒸着後に基板温度を徐々に昇温させた結果、320 K (~50 ) に至るまで $Cr(\text{benzene})_2$ のIRピークが確認でき、 $F_{10}$ -SAMは室温を越える高い温度領域においてもクラスターを安定に単離できるマトリクス基板であることがわかる。一方でクラスターの蒸着とともに  $1250\text{ cm}^{-1}$  付近に負の吸収ピークが検出されているが、これは $F_{10}$ -SAMのCF伸縮振動に帰属される波数領域であり、またクラスターの熱脱離後もこの負のピークが消失しない。この結果はクラスターの蒸着(ソフトランディング)に伴い、その高い衝突エネルギー (20 eV) により $F_{10}$ -SAMの秩序構造の再編成やSAMを構成するチオール分子の脱離が誘起されていることを示唆している。当日の発表ではTPDの結果と併せて、 $F_{10}$ -SAM基板上でのクラスターの吸着形態と熱的安定性について総括的な議論を行う。

[1] M. Mitsui, S. Nagaoka, T. Matsumoto, and A. Nakajima, *J. Phys. Chem. B* **110**, 2968 (2006).

[2] S. Nagaoka, T. Matsumoto, E. Okada, M. Mitsui, and A. Nakajima, *J. Phys. Chem. B* (in press).

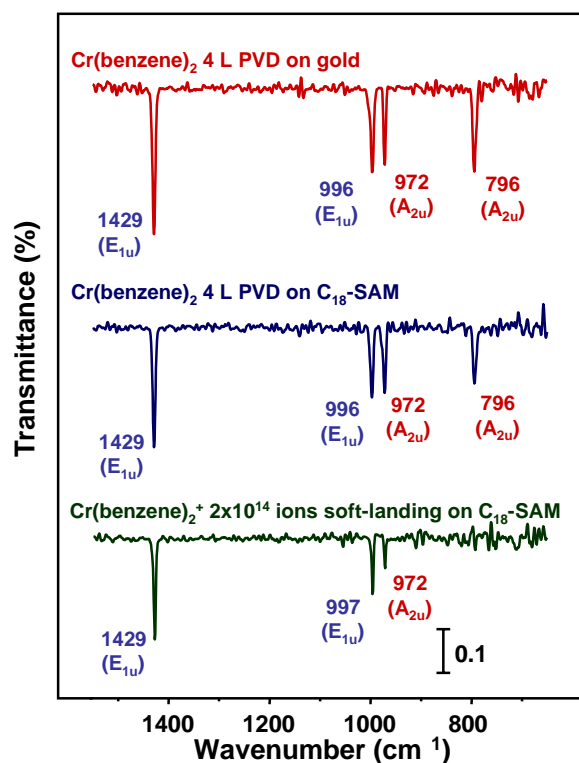


図1  $C_{18}$ -SAM基板に担持された $Cr(\text{benzene})_2$ のIRASスペクトル

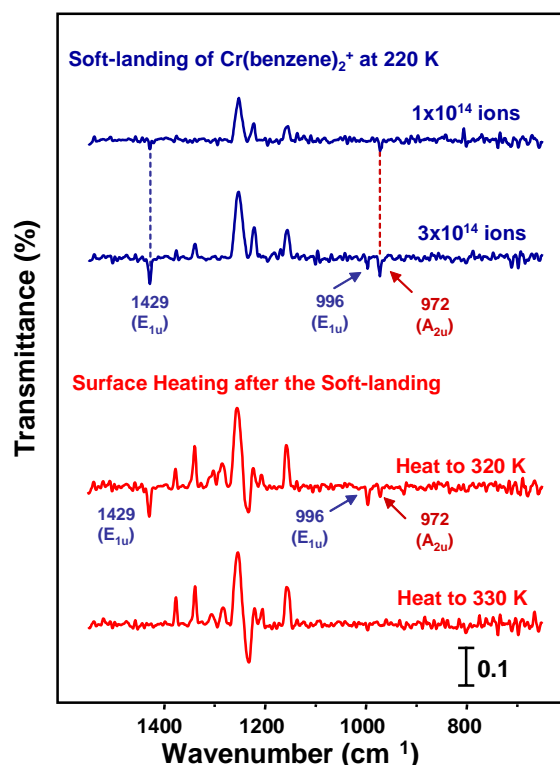


図2  $F_{10}$ -SAM基板に担持された $Cr(\text{benzene})_2$ のIRASスペクトル