

重水素化 SAM 修飾ナノワイヤ構造を用いた揮発性脂肪族分子の SAM 膜内挙動追跡 Tracking of Volatile Aliphatic Molecules in SAM Using Deuterated SAM-modified Nanowires

東大院工¹, 九大先導研², JST さきがけ³

○(M1)山口優¹, 細見拓郎^{1,3}, 長島一樹^{1,3}, 高橋綱己^{1,3}, 張国柱¹, 金井真樹², 柳田 剛^{1,2}

Eng., The Univ. of Tokyo¹, IMCE, Kyushu Univ.², JST PRESTO³

○Y. Yamaguchi¹, T. Hosomi^{1,3}, K. Nagashima^{1,3}, T. Takahashi^{1,3}, G. Zhang¹, M. Kanai², and T. Yanagida^{1,2}

E-mail: y-yamaguchi@g.ecc.u-tokyo.ac.jp



【背景および目的】 金属酸化物材料上に自己組織化単分子膜 (SAM) を修飾することで新たな物性や化学反応性を付与する研究が広く行われている。我々は最近、長鎖アルキル SAM を修飾したナノワイヤ状の ZnO 単結晶において、脂肪族アルデヒドが SAM 中へ取り込まれ、ZnO 表面で効率よく酸化されることを見出した。^[1] しかし、密な SAM 中に本当に分子が取り込まれているのか、どのような形で取り込まれているのか、といった点は未解明であった。これは、赤外分光法(IR)等の分光測定において、低濃度の吸着分子のアルキルバンドを SAM のアルキルバンドと区別して観測することが困難だったためである。本研究では、SAM 構成分子としてアルキル鎖が完全に重水素化されたホスホン酸を用いることで、SAM と反応分子を分光的に区別可能にし、SAM に取り込まれた分子の存在やコンフォメーション、配向性の追跡を試みた。

【実験方法】 ZnO ナノワイヤをアレイ状に成長させた Si 基板を重水素化ホスホン酸溶液に浸漬させ、ナノワイヤ表面に種々の密度で重水素化 SAM を形成させた。SAM 修飾ナノワイヤにノナナルなどの揮発性分子を加熱下で気相吸着させたのち、IR および p 偏光多角入射分解赤外分光法 (pMAIRS) を用いて SAM 中の分子状態を評価した。

【結果および考察】 pMAIRS スペクトルのアルキル領域における明確な吸収の存在から、SAM 修飾ナノワイヤへのノナナル吸着が確認された (Fig.1a)。アルキルメチレンの対称伸縮振動 $\nu_s(\text{CH}_2)$ の波数は、SAM 修飾時間 80 分までは減少して直鎖構造に近い配座となり、そこから SAM の密度の増加に従って増加して *gauche-rich* 配座を取ることが分かる (Fig. 1b)。一方で、アルキルメチレンの対称伸縮振動 $\nu_s(\text{CH}_2)$ の OP(面外)/IP(面内)吸収強度

比は、SAM 修飾時間 80 分の時に極大値を取っており、中程度の SAM 密度において吸着分子の ZnO 面に対する垂直配向性が最大となることが判明した。以上の結果から、(i)低密度 SAM 下では分子は直接 ZnO 面と作用して直鎖に準ずる配座かつ配向の小さい状態となる、(ii)中程度の密度の SAM においては SAM の隙間に取り込まれながら直線的配座かつ垂直配向性を示す、(iii)高密度 SAM において吸着分子は主に SAM 先端に存在しており *gauche-rich* かつ無配向状態となる、という描像を得ることに成功した。また、吸着温度が低い場合はノナナルがほとんど吸着されることが分かっている (Fig. 2)。これは、分子取り込み時に SAM の熱運動性が重要であることを示唆している。実際に、SAM のアルキル鎖は温度を上げるに従ってより *gauche* 化することが分かっており、SAM のこの”液体的”な振る舞いが分子取り込みを促進していると考えられる。

[1]清水将博(2019), 九州大学先導物質化学研究所修士論文。

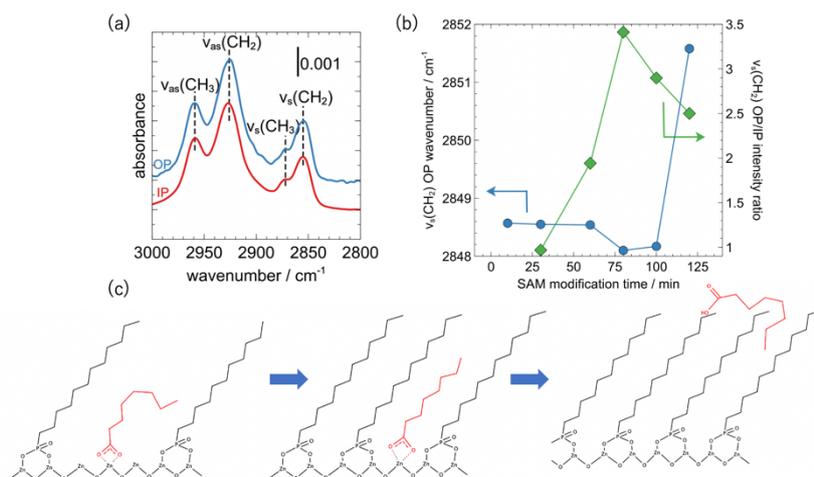


Fig. 1. SAM density and behavior of nonanal molecules

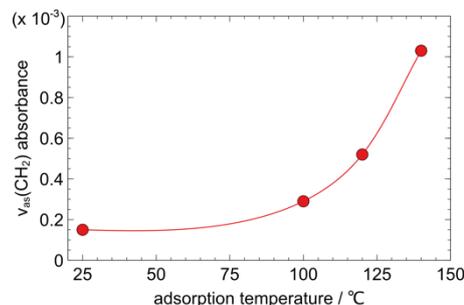


Fig. 2. Adsorption temperature and amount of adsorbing molecules