

## 2A1a

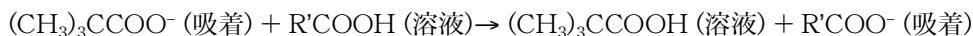
# 単結晶二酸化チタン上の有機単分子膜の 作製と評価

(広島大院理・J R 東海\*・神戸大理\*\*)

○石橋孝章・上塚洋\*・Chi Lun Pang\*\*・大西洋\*\*

はじめに 我々は、ルチル型二酸化チタン単結晶 (110)面上に有機単分子膜を作製する新しい手法の検討を行っている。我々の手法は、溶液中での反応を利用するため、蒸気圧が無いような分子量の大きな分子に適用可能である点に特徴がある。赤外可視和周波発生分光法 (SFG) と走査型トンネル電子顕微鏡 (STM) で評価した結果、作製した有機膜は原子レベルでの平坦性を保った基板上に面外方向に秩序のある膜として形成されていることがわかった。

実験 超高真空下で作製したルチル  $\text{TiO}_2$  (110)(1×1)面をピバル酸 ( $(\text{CH}_3)_3\text{CCOOH}$ ) ガスに曝露し、ピバル酸イオンによる(2×1)単分子層を作製した。カルボキシル基を持つ有機酸 ( $\text{R}'\text{COOH}$ ) の溶液に、この表面を浸漬することで、次式に示す交換反応による有機単分子膜の作製を試みた。



溶液から取出した表面は、溶媒で洗浄し乾燥させた。作製した有機単分子膜は、SFG と STM で評価した。有機酸としてレチノイック酸 (図1) を、溶媒はアセトンを使用した。

結果と考察 レチノイック酸イオンを吸着させた表面の SFG スペクトルを図2に示す。測定に使用した可視プローブの波長は、480 nm である。スペクトルには、振動非共鳴バックグラウンド上に 1581  $\text{cm}^{-1}$  と 1406  $\text{cm}^{-1}$  に強いレチノイック酸と同じ骨格を持つレチナールの溶液中での共鳴ラマンスペクトルとの比較から、1581  $\text{cm}^{-1}$  バンドは C=C 二重結合伸縮振動に帰属した。1406  $\text{cm}^{-1}$  バンドは、二酸化チタン上に吸着した COO 基の対称伸縮振動によると帰属した。SFG の選択率によれば、ランダムな配向を持つ分子層は SFG 信号を与えない。色素分子由来の強い SFG 信号が得られていることは、作製した色素薄膜の構造に秩序があることを示している。さらに、作製した膜を STM によって観察したところ、原子レベルで平坦なテラス上にレチノイック酸イオンと思われる粒子が観測された。しかし、粒子の配置に面内の秩序は観測されなかった。これは、レチノイック酸イオンが隣接するカルボン酸イオンの吸着サイトの間隔より大きいためであると考えられる。

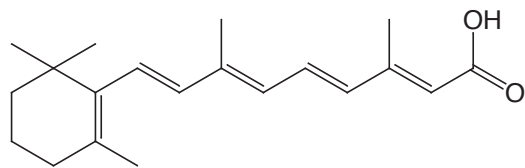


図1. レチノイック酸

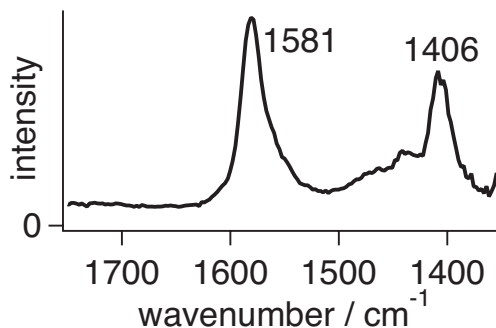


図2.  $\text{TiO}_2$  (110) 面上のレチノイック酸イオンの SFG スペクトル  
可視プローブ波長 480 nm