

電極表面における分子集合体の段階的自己組織化

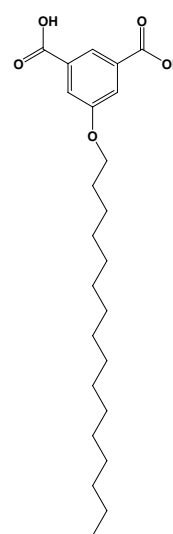
(カトリック大学ルーベン^{*}、京大院工^{**}、CREST JST^{***}、マックスプランク研究所^{****})

○古川修平^{*,**,**}、KLYMCHENKO Andrey^{*}、VAN DER AUWERAER Mark^{*}、北川進^{**,**}、MÜLLEN Klaus^{****}、DE FEYTER Steven^{*}

【序論】近年、分子の自己組織化を用いて機能化されたナノサイズ結晶表面を作ることは注目を集めている。その理由として分子の大きさ、形、置換基を変えることで、超分子相互作用(van der Waals 相互作用、水素結合、配位結合など)の強さを制御可能であり、またそのバランスにより、分子間相互作用、分子—基盤間相互作用を変化させることが可能になるからである。特に分子—基盤間相互作用を変える新たな方法として、表面上の電気化学ポテンシャルを制御可能な水系電解質を用いた電気化学界面を用いることは注目されており、電気化学走査型トンネル顕微鏡(EC-STM)を用いることで、分子レベルでそれを観測することが可能である。

一方、分子を用いて性質の違う周期的なナノパターンを構築することは挑戦的な目標であり、特に水のような極性の高い溶媒系において、親水性—疎水性を交互に配置することは非常に難しい。なぜなら置換機により、分子が表面に対し垂直に立ちあがったり、ミセル構造を構築したりと表面上に平面に整列しないからである。そこで我々は、両親媒性の直鎖状アルキル鎖を有するイソフタル酸誘導体に注目し、超分子相互作用を制御することによって金表面に親水性—疎水性を交互に配置することに成功した。また、電気化学ポテンシャルを変化させることで交互パターンが次第に分裂し、段階的な自己組織化によって構造が組みあがっていることを明らかにしたのでここに報告する(ref 1)。

【実験】単結晶金(111)基盤上にイソフタル酸誘導体(ISA16)エタノール溶液を加えた後、金表面をエタノールで2回洗浄した。その後、Home Build EC-STM (ref 2)を用いて、電気化学環境下における集合構造の変化をSTMを用いて観測した。



ISA16

【結果と考察】ISA16は金(111)/0.1 M 過塩素酸水溶液、300mV vs 標準カロメル電極(SC E)において、図1のようなラメラ集合構造を形成する。ラメラ内、ラメラ間ともにイソフタル酸部位が水素結合により相互作用し安定化されている。集合構造は金(111)面の3回対称なヘキサゴナル格子の影響を受けて成長し、集合構造ドメイン間は120度の角度を有している。STM画像の精密な解析により、アルキル鎖はラメラ内において交互配列しており、水中において非常に強い疎水性相互作用を有していることがわかる。しかしながら、アルキル鎖のラメラ構造に対する角度は様々であり、グラファイト/有機溶媒界面で見られたように、アルキル

鎖とグラファイト間の相互作用が集合構造の方向性を決定しているわけではない。その理由としてイソフタル酸と金(111)表面の $\langle 112 \rangle$ 軸との完璧な整合性が考えられる。分子内のカルボン酸の炭素原子間距離は 0.495 nm であり、金(111)表面の $\langle 112 \rangle$ 軸における最近接金間距離(0.498 nm)にほぼ完璧に一致し、この整合性により ISA16 は金(111)表面の $\langle 112 \rangle$ 軸に対して平行に並んでいる。

次に電気化学ポテンシャルを高電位側に変化させていくにつれ、ラメラ構造が分裂し(500 mV)、さらに高電位側(700 mV)では完全に無秩序構造に変化する(図2)。言い換えれば、電気化学ポテンシャルに応じてISA16は段階

的な自己組織化を見せている。その理由として、500 mV においてはカルボン酸部位の脱プロトン化が起き、水素結合の乖離と静電反発によりイソフタル酸部位の相互作用が弱まったということが考えられる。500 mV においてもアルキル鎖間の疎水性相互作用はラメラ構造を維持するくらい十分に強い。さらに高電位側に移ると、電解質の陰イオンの吸着が始まり、表面に形成した有機分子の集合構造を完全に壊し、無秩序構造へと変化する。

以上のように、本論文では超分子相互作用及び分子サイズと表面構造の整合性により、金表面上に疎水性—親水性の交互パターンを構築することに成功した。また、電気化学ポテンシャルを変えることにより、その自己組織化過程が段階的に起こっていることも明らかにした。

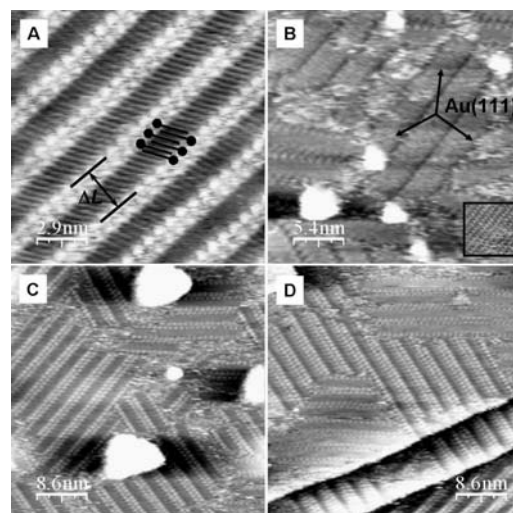


図1. ISA16 の集合構造の STM イメージ.
Ew = 300 mV vs SCE

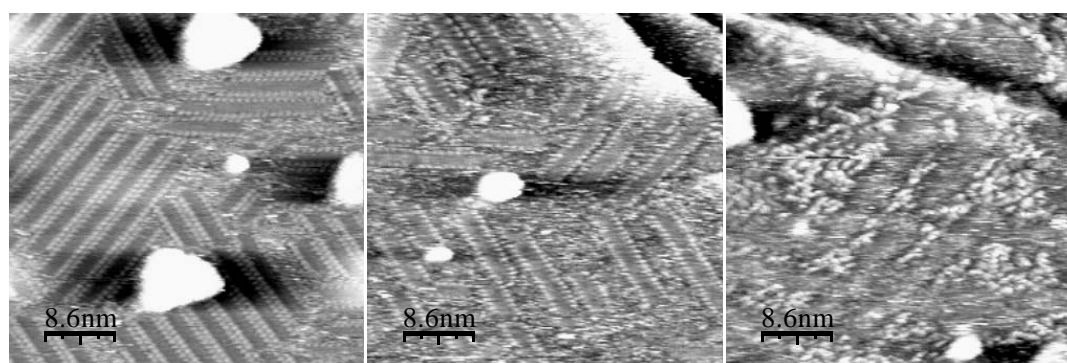


図2. ISA16 ラメラ構造の段階的的自己組織化をしめす STM イメージ図. (A) Ew = 300 mV, (B) Ew = 500 mV, (C) Ew = 700 mV vs SCE.

Ref 1: Klymchenko, A.; Furukawa, S.; Müllen, K.; Van der Auweraer, M.; De Feyter, S. *Nano Letters*, **2007**, *7*, 791-795.

Ref 2: Wilms, M.; Kruft, M.; Bermes, G.; Wandelt, K. *Rev. Sci. Instrum.* **1999**, *70*, 3641-3650.