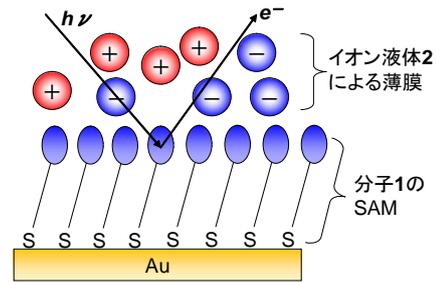


## イオン液体/電極界面に固定したフェロセン誘導体の 光電子分光による電子状態解析

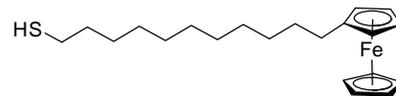
(阪大院・基礎工) ○味野純也、横田泰之、福井賢一

【緒言】電極と溶液の固液界面に生じる電気二重層は電子移動反応に大きな影響を与え、界面近傍に生じる分子やイオンの分布といった分子論的描像を得ることは、電子移動反応を解明する上で非常に重要である。これまでそのような詳細な描像を得るための測定手法は非常に限られていたが、極めて蒸気圧が低いイオン液体を用いることで、真空での表面分析手法を用いた新たなアプローチが可能である。

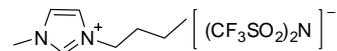
本研究は、金電極基板上に自己組織化単分子膜(SAM)法を用いてフェロセン(Fc)誘導体を固定し、これがイオン液体と界面を形成したときの微視的描像を、光電子分光測定を用いて明らかにするという試みである(図1)。光電子分光により電子状態が得られるが、とりわけ紫外光電子分光(UPS)スペクトルにおけるフェロセンの最高占有軌道(HOMO)が、イオン液体の配位によりどのように変化するかに着目し、結果を報告する。



【実験】マイカ上に蒸着した Au(111)電極基板を分子1の0.1 mM アセトン溶液に一晩浸漬させることで修飾基板(Fc-SAM)を作製した。イオン液体は2 (BMIM-TFSI)を用い、これの2 wt%メタノール溶液を調製し、修飾電極基板上にスピコート(4000 rpm, 2 min)することでイオン液体薄膜を作製した。薄膜形成の定性的な確認は、タッピングモード原子間力顕微鏡(AFM) (Veeco 社製 NanoScope IIIa)を用いて行った。光電子分光測定は KRATOS 社製 AXIS Ultra を用い、薄膜作製したサンプルの X 線光電子分光(XPS)、UPS 測定を行った。線源は、XPS 測定においては単色化した Al K<sub>α</sub>線(1486.6 eV)、UPS 測定においては He I 共鳴線(21.2 eV)を用いた。また UPS 測定においては、二次電子の立ち上がりを明瞭にするために、-5 V のバイアスを試料に印加した。



1: 11-ferrocenyl-1-undecanethiol



2: 1-butyl-3-methylimidazolium bis(trifluoromethanesulfonyl)imide

図1. 本研究の測定系模式図。

【結果と考察】図2、3に Fc-SAM、および Fc-SAM 上にイオン液体薄膜を作製した試料の AFM 測定の結果を示す。それぞれ左側は凹凸像、右側は同時に測定した位相像である。位相像を比較すると、Fc-SAM では見られなかったアイランド状のコントラストが顕著になっているのが分かる。タッピングモード AFM における位相像は、探針-試料間の粘弾性など力の質の違いが強調さ

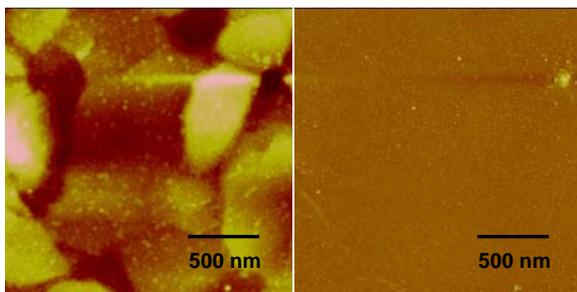


図2. Fc-SAM のタッピングモード AFM 像 (左: 凹凸像 右: 位相像)。

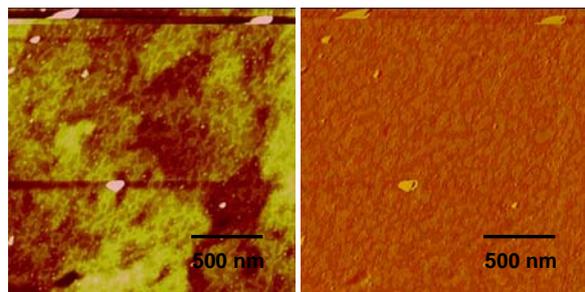


図3. Fc-SAM 上にイオン液体をスピコートした試料の AFM 像 (左: 凹凸像 右: 位相像)。

れるため、浮かび上がった明るい部分がイオン液体によるものであると定性的に確認することが出来た。この明るい部分は、対応する凹凸像においても他の部分よりわずかに高く観測されており、ラインプロファイルによる解析からイオン液体数分子層程度の厚み(数ナノメートル)を持つことが分かった。これは光電子分光における電子の平均自由行程を考慮したとき、Fc-SAM からの光電子の脱出が十分可能な厚みである。また、スピコート時の滴下液量を変えて XPS 測定を行ったところ、イオン液体由来の元素のピークが液量に応じて大きくなることから、イオン液体の担持量を制御可能なことを確認した。

図 4 に、Fc-SAM、およびその表面にイオン液体薄膜を作製したサンプルの UPS スペクトルを示す。スピコートにおける滴下量が 30  $\mu\text{l}$  (IL-on-Fc1)と 70  $\mu\text{l}$  (IL-on-Fc2)の 2 種類の試料を用いて、担持量に応じたスペクトルの変化に注目した。金のフェルミ準位(0 eV)に対して 1.3 eV における鋭いピークは、固体フェロセンの UPS と理論計算の報告を参考に、フェロセンの Fe に局在した HOMO と帰属した<sup>[1][2]</sup>。イオン液体の担持量を増やしていくにつれ、このピークがよりフェルミ準位に近い低結合エネルギー方向にシフトしていくことが分かった。この原因として光電子放出における始状態を考慮すると、HOMO の電子雲とイオン液体の、アニオンとの優先的なクーロン相互作用で HOMO が不安定化したものと考えられる。これと合わせて、二次電子の立ち上がりもほぼ同様なシフトをしていることも分かった。二次電子の立ち上がりが低結合エネルギー方向にシフトすることは仕事関数の値が大きくなることを示しているため、表面方向を向いた双極子が生じている。これらの結果を考察すれば図 7 のような微視的描像が予想され、一見すると矛盾するように思われる興味深い結果となった。この結果をより深く考察するため、光電子放出における終状態の寄与や、サイズや電荷分布が異なった他のイオン液体を用いた場合の違いについて検討を行っている。

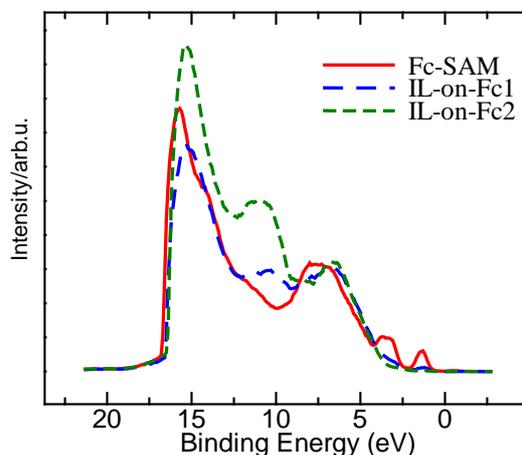


図 4. Fc-SAM およびその表面にイオン液体を担持させたサンプルの UPS スペクトル。

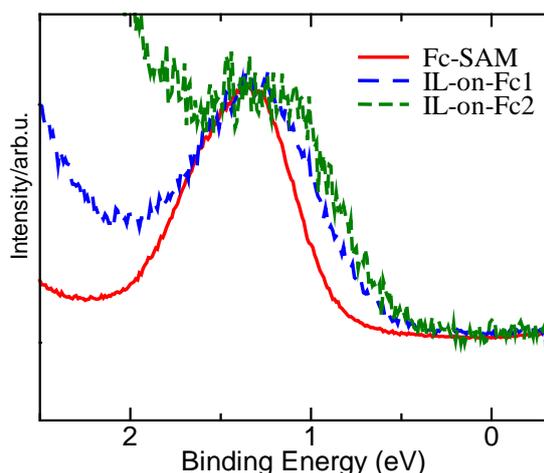


図 5. イオン液体の担持量に応じた Fc-SAM の HOMO の低結合エネルギーへのシフト。

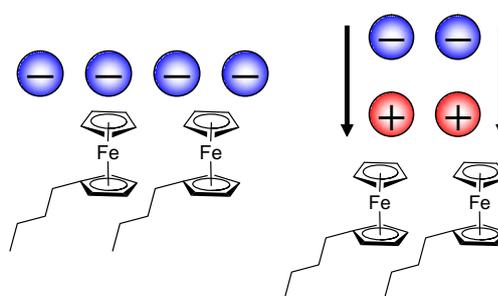


図 6. (左)HOMO のシフトにより推測されるフェロセン近傍の局所構造の模式図。(右)仕事関数の変化により推測される垂直方向の電荷分布模式図。

#### 【参考文献】

- [1] J. J. Ritsko et al., *J. Chem. Phys.*, **1977**, 67, 687
- [2] Zhen-Feng Xu et al., *J. Phys. Chem. A*, **2003**, 107, 2716