

## 電子アクセプターと錯形成したフェロセン単分子膜の 光電子分光による電子状態評価

(阪大院・基礎工<sup>1</sup>, 南フロリダ大<sup>2</sup>)

○味野純也<sup>1</sup>, 横田泰之<sup>1</sup>, 今西哲士<sup>1</sup>, Matthäus Wolak<sup>2</sup>, Rudy Schlaf<sup>2</sup>, 福井賢一<sup>1</sup>

【緒言】 固液界面において進行する酸化還元反応の描像を得るために、サイクリックボルタムメトリーなどの電気化学的手法を用いた解析が古くからなされてきた。しかしながらそのような測定手法は、参照電極を基準にした電極電位と電流値などのパラメーターから議論を行うため、酸化還元反応を理解するために重要な電子状態の情報を直接的に得ることはできない。そこで我々は、0 価 $\leftrightarrow$ +1 価で可逆的な Redox を起こすフェロセン誘導体 (分子 **1**) の自己組織化単分子膜 (Fc-SAM) を作製し、電子受容性の強い分子である TCNQ (分子 **2**)、およびその誘導体である TCNQ-F4 (分子 **3**) を用いることで分子 **1** の酸化状態を意図的に変化させ、光電子分光測定による電子状態評価を行ったので、その詳細について報告する。

【実験】 フェロセン誘導体を酸化させるにあたり、どの分子がフェロセン誘導体の酸化に適しているかを紫外可視吸収(UV-Vis)スペクトルにより検討を行った。フェロセン誘導体分子 **1** と、分子 **2**、あるいは分子 **3** を総和の濃度が 0.1 mM となるように混ぜ合わせ、10 種類のモル混合比のアセトニトリル溶液を調製し、これらの UV-Vis スペクトルを測定した。

Fc-SAM は、マイカ上に蒸着された Au(111) 基板を分子 **1** の 0.1 mM アセトニトリル溶液に一晩浸漬させることで作製した。さらにこれを分子 **3** の 1.0 mM アセトニトリル溶液に 3 時間浸漬させることで、分子の酸化を試みた。光電子分光測定は SPECS 社製、あるいは KRATOS 社製の装置を用い、X 線光電子分光(XPS)、紫外光電子分光(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 $\alpha$  線(1486.6 eV)、UPS 測定においては He I 共鳴線(21.2 eV)を用い、二次電子の立ち上がりを明瞭にするために、-15 V のバイアスを試料に印加した。

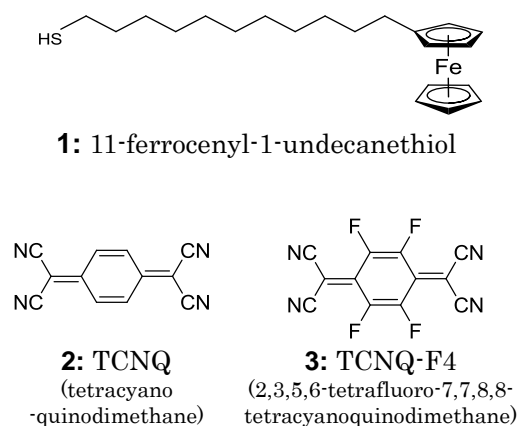


図 1. 本研究で用いた分子。

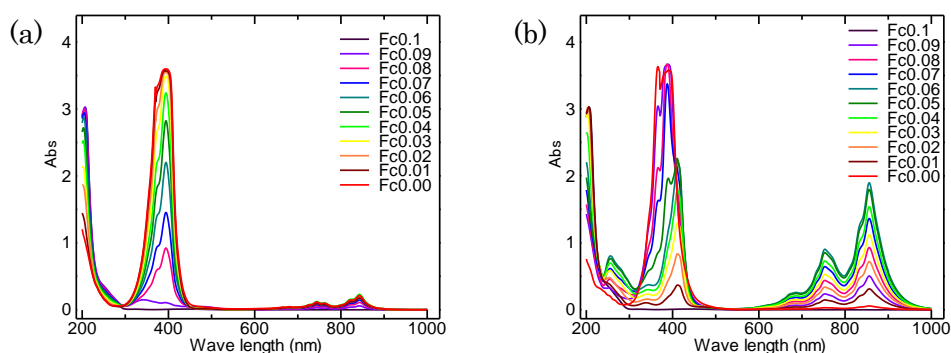


図 2. (a) 分子 **1** と分子 **2** 混合溶液の UV-Vis スペクトル。(b) 分子 **1** と分子 **3** 混合溶液の UV-Vis スペクトル。混合溶液の総和濃度は 0.1 mM とし、分子 **1** のモル濃度(単位は mM)をグラフ中右上に示す。

【結果と考察】図 2 (a) に、分子 1 と分子 2 の混合溶液の UV-Vis スペクトルを示す。300～450 nm に見える吸収は中性の分子 2 の  $\pi$ - $\pi^*$ 遷移に由来するピークであり<sup>[1][2]</sup>、この吸収強度は分子 2 の調製時の濃度に応じて大きくなっていることが分かる。650 nm から 900 nm の範囲に観測される吸収は TCNQ<sup>•-</sup>アニオンラジカル由来のピークであり<sup>[1][2]</sup>、わずかに吸収が見られるだけである。つまり分子 1 と分子 2 はほとんど相互作用が見られない。一方で、電子受容性の分子を分子 3 にしたとき(図 2 (b))、650 nm から 900 nm の範囲で見られる TCNQ-F4<sup>•-</sup>アニオンラジカル由来の吸収<sup>[3]</sup>が大きく見られ、モル混合比がおよそ 1 : 1 となったときに吸収の極大が観測されることが分かった。このことから、分子 2 よりも電子親和力がおよそ 2.4 eV 大きい分子 3<sup>[3]</sup>を用いた場合、分子 1 と分子 3 は 1 : 1 で電荷移動錯体を形成することが分かった。

以上の結果を基に、Fc-SAM を分子 3 溶液に浸漬させることで、真空中においても錯形成した状態を維持できると仮定し、光電子分光測定による電子状態解析を行った。図 3 に、Fe 2p 領域の XPS スペクトルを示す。およそ 708 eV と 721 eV に現れているピークが中性の Fc-SAM に由来するピークであるが<sup>[4]</sup>、これらのピークは分子 3 溶液に浸漬することで、約 1.6 eV 高結合エネルギー側にシフトすることが分かった。これは Fc 基の酸化による化学シフトと考えられ、Fc-SAM は分子 3 との相互作用により酸化状態を維持していることがこの結果より示唆される。また、ピークの高結合エネルギー側の裾は、終状態の異なる状態によるものと考えられる<sup>[5]</sup>。

次に UPS スペクトルにおける二次電子の立ち上がりを図 4 に示す。分子 3 溶液に浸漬させたものは大きく低結合エネルギー側へシフトし、すなわち仕事関数が Fc-SAM と比べて約 0.6 eV 大きくなっていることも分かった。このことは、Fc-SAM と分子 3 が表面垂直方向にイオンペアを形成し、下向きに双極子が生じていることを示唆している。

分子 2 を用いて同様の測定を行った場合は、XPS、UPS とも、Fc-SAM と何ら変化の無いスペクトルが得られた。このことから、溶液の UV-Vis 測定で観測された、分子 2 と分子 3 の錯形成能の違いが、Fc-SAM との錯形成でも同様であることが分かった。

今後は、溶液への浸漬時間や溶液の濃度といったパラメータの調節により錯形成部位の被覆度を制御しながら、Fc 基の最高占有軌道を含めたより詳細な電子状態の解析を行っていく予定である。本研究は、最先端・次世代研究開発支援プログラムの助成を受けたものである。

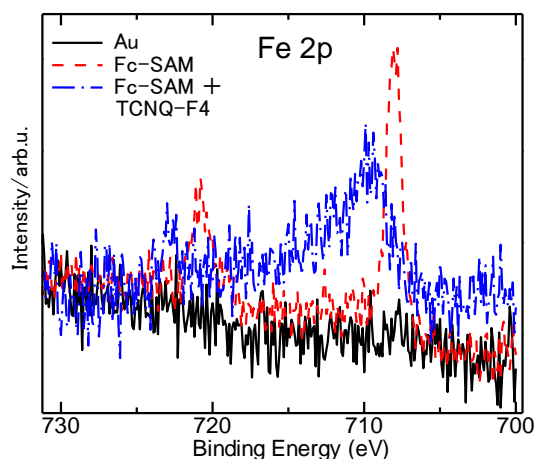


図 3. Fe 2p 領域における各試料の XPS スペクトル。Fc-SAM(赤線)を TCNQ-F4 溶液に浸漬することで(青線)、ピークが約 1.6 eV 高結合エネルギー側へシフト(青線)している。

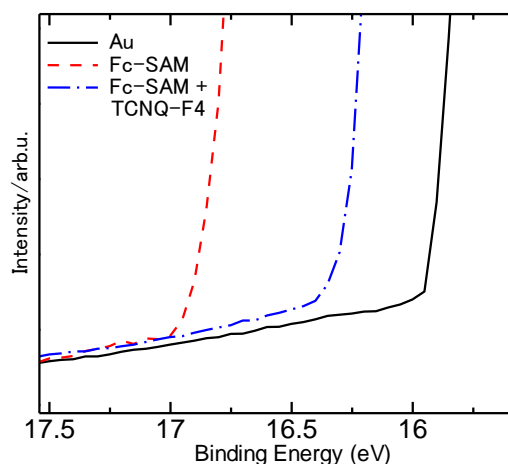


図 4. UPS スペクトルにおける二次電子の立ち上がり領域。Fc-SAM(赤線)を TCNQ-F4 溶液に浸漬することで(青線)、二次電子の立ち上がりは約 0.6 eV 低結合エネルギー側へシフトしている。

#### 【参考文献】

- [1] H. T. Jonkman et al., *Chem. Phys. Lett.* **15**, 496 (1972).
- [2] D. L. Jeanmaire et al., *J. Am. Chem. Soc.* **98**, 4029 (1976).
- [3] R. Yuge et al., *Jpn. J. Appl. Phys.* **41**, 7462 (2002).
- [4] K. Shimazu et al., *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **67**, 863 (1994).
- [5] B. W. Veal et al., *Phys. Rev. B.* **31**, 5399 (1985).