

3P030

## ビオローゲン型分子ワイヤーで連結した 金ナノ粒子ネットワークにおける電子輸送

( 東大院・総合<sup>1</sup>, 名大院・理<sup>2</sup>, 神奈川大・理<sup>3</sup> )

○ 尾又 清登<sup>1</sup>, 豊田 太郎<sup>1</sup>, 松下 未知雄<sup>2</sup>, 鈴木 健太郎<sup>3</sup>, 菅原 正<sup>3</sup>

## Electron transportation of gold nanoparticle network connected with viologen-type molecular wires

( The University of Tokyo<sup>1</sup>, Nagoya University<sup>2</sup>, Kanagawa University<sup>3</sup> )

○ Kiyoto Omata<sup>1</sup>, Taro Toyota<sup>1</sup>, Michio M. Matsushita<sup>2</sup>, Kentaro Suzuki<sup>3</sup>, Tadashi Sugawara<sup>3</sup>

### 【序】

単分子計測とは異なる手法として、金ナノ粒子ネットワークを用いた計測が近年注目を集めている。この計測手法は、有機分子ワイヤーを金ナノ粒子と交互に化学吸着してマイクロメートルサイズの構造体を作製し、その導電特性を計測することで、間接的に単分子の導電特性を見積もることができる、Nano-on-Micro な測定法である。

これまでに、ビオローゲンの両端にアルキルメルカプト基を有する分子ワイヤー (**C3V**) で金ナノ粒子を連結したネットワーク ( 図 1 ) において、低温部のコンダクタンスが約 1000 倍増加することを確認した<sup>1</sup>。この変化は、ナノ粒子間のトンネル電子輸送における障壁が、**C3V** の還元によって著しく減少したために起こる現象と推測される。なおこの電子輸送は、還元された **C3V** のみを用いたパーコレーション伝導と考えられる。そこで、還元前後のネットワークの分光学的測定により、ネットワーク全体の導電挙動と **C3V** の還元体への変換率との関係について知見を得ることを目指した。

### 【実験】

シリコンゴムシート ( 5 mm 厚 ) を加工し、光路、電極設置口、溶液注入口を設けた。また、電気分解による析出物が光路を遮るのを防ぐため、セル内に堰を設けた。電極には市販の白金線および銀線をそれぞれ対電極、参照電極として使用した ( 図 2 )。銀線は予め塩酸溶液中で電気分解し、表面に塩化銀を析出させ、**C3V** / 電解質溶液 ( 0.1 M n-Bu<sub>4</sub>NPF<sub>6</sub> / CH<sub>3</sub>CN ) で還元電位を校正した。

ITO 基板 ( 石英 t 0.5 mm、ITO 蒸着厚 100 nm ) を 0.34 mM **C3V** / アセトニトリル溶液およ

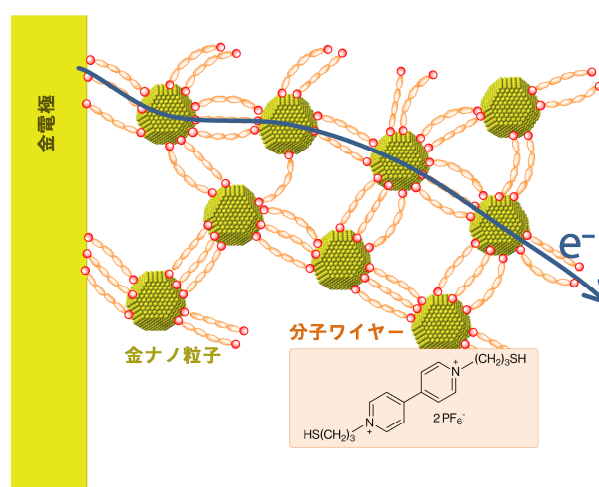


図 1. C3V で構築した金ナノ粒子ネットワークの構造 ( 模式図 )

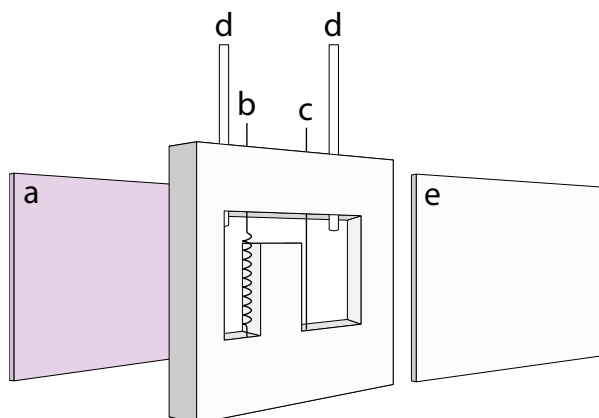


図 2. 自作の分光セル ( a: ネットワークを作製した ITO 基板、b: 白金電極、c: 銀-塩化銀電極、d: 溶液注入口、e: 石英ガラス基板 )

び 11 mM 金ナノ粒子 / トルエン溶液に交互に 5 回浸漬し、ITO 表面に金ナノ粒子ネットワークを作製した。金ナノ粒子溶液は、既報<sup>2</sup>の方法に従って調製した。

試料調製した ITO 基板を分光セルに取り付け、セル内に電解質溶液で満たし、溶液をアルゴンでバブリングした。ITO 基板に  $-0.6\text{ V vs. Ag / AgCl}$  を印加しながら、150 秒間隔でスキャンを繰り返した。

### 【結果と考察】

C3V 溶液の吸光分析において、ジカチオン種は 300–800 nm に全く吸収を示さないのに対して、カチオンラジカル種は 380 nm および 600 nm 付近に特徴的な吸収ピークを示す ( 図 3 )。一方、ITO 薄膜は 500 nm 未満の光線を大きく吸収する<sup>3</sup>。そこで今回の分析では、600 nm の吸収に着目した。

作製した銀-塩化銀電極の校正の結果、ジカチオン種の一電子還元は  $E_{1/2} = -0.4\text{ V vs. Ag / AgCl}$  で起こることが分かった。そのため、ネットワークの還元には  $-0.6\text{ V vs. Ag / AgCl}$  を印加した。

電界還元する前のスペクトルでは、極大波長 600 nm、半値幅 170 nm の吸収が観測された。これは、金ナノ粒子 ( 平均粒径 4 nm ) の表面プラズモン吸収によると考えられる。そこで電界還元中に吸収スペクトルを測定し、電界還元する前との差スペクトルを求めた。電圧印加から時間が経過するごとに 400–800 nm にわたって一様に吸光度が増加するとともに、580 nm 付近に新たな吸収ピークが出現した ( 図 4 )。全波長域にわたって一様に吸光度が増加したのは、還元による C3V の構造変化によって金ナノ粒子ネットワークの構造も変化し、ネットワーク内部での散乱が増大したためと考えられる。また、580 nm 付近に出現した吸収ピークは、C3V の還元種由来のものと考えられる。このことから、金ナノ粒子ネットワークを還元することで、ネットワーク中には C3V の還元種が生成していると考えられる。

### 【参考文献】

1. 尾又清登・豊田太郎・松下未知雄・鈴木健太郎・菅原正、日本化学会第 93 春季年会要旨集、講演番号 3PC-061 ( 2013 )
2. M. Brust, M. Walker, D. Bethell, D. J. Schiffrin, R. Whyman, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 801 ( 1994 )
3. J. N. Richardson, Z. Aguilarb, N. Kavalb, S. E. Andriaa, T. Shtoykob, C. J. Seliskarb, W. R. Heinemanb, *Electrochimica Acta*, **48**, 4291 ( 2003 )

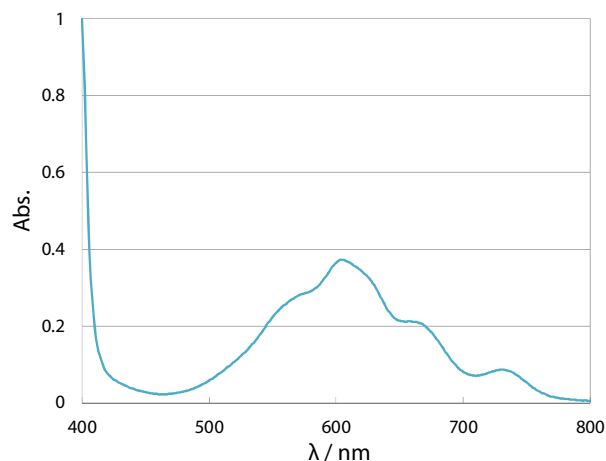


図 3. C3V カチオンラジカル種の UV / Vis 吸収スペクトル ( 0.34 mM アセトニトリル溶液 )

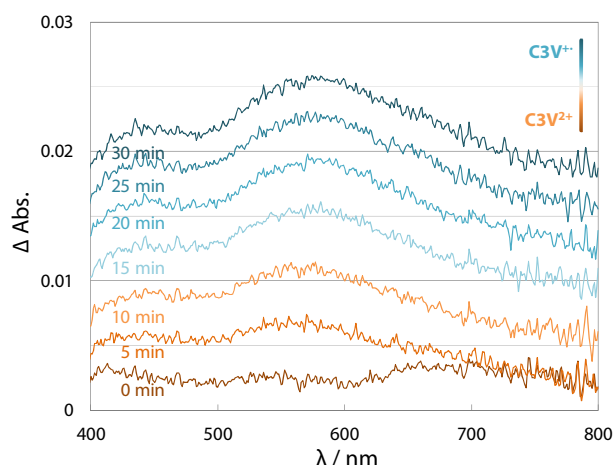


図 4. 還元に伴う金ナノ粒子ネットワークの UV / Vis 吸収スペクトルの経時変化