

(東京農工大工・北里大理¹)○辻 敬太・古田 太郎・遠藤 理・尾崎 弘行・真崎 康博¹

【序論】共役アルカジイン 17,19-hexatriacontadiyne (HTDY) は、Au(111)面上で zigzag 面を下地に平行にした flat-on 配向で充填したラメラ構造からなる単分子層を形成する (図1)。この単分子層では共役三重結合が一次元的に配列しているため、配列を保った状態で金属イオンを吸着させればナノワイヤーを形成できると期待される。近年、Heらは図1と同様のラメラ構造を形成する Au(111)面上の *n*-hexadecane 単分子層が、過塩素酸水溶液中でゼロ電荷電位(pzc)付近の比較的広い電位範囲で分子配列を保つことを報告している¹⁾。本研究では、Au(111)面上の HTDY 単分子層の電気化学反応をサイクリックボルタンメトリー(CV)、赤外反射吸収分光(IRAS)、走査トンネル顕微鏡観察(STM)を用いて解析した。

【実験】Au(111)単結晶をアニールクエンチ法で処理した後、HTDY のアセトン溶液(0.2 mM)に浸し、さらに純アセトンでリンスし HTDY 単分子層を形成した。この HTDY 単分子層修飾電極を用い、0.05 M 硫酸中で CV の測定を行った。また、特定の電位において電極を取り出し、室温・超高真空中にて STM 像を得た。さらに、別途 *in-situ* IRAS により、この電気化学反応を検討した。

【結果・考察】図2に HTDY 単分子層の STM 像を示す。Au(111)面の再構成による左上から右下に向かう herringbone 模様の上におよそ 120°の角度をなして幅約 5 nm のカラムが均一に形成されていることが分かる。図3に硫酸溶液中で測定した

HTDY/Au(111)電極の CV を示す。0.50 V で溶液中に導入し、この電位以下で掃引した場合は充電電流のみが観測された (細い破線)。電位を 1.18 V まで掃引すると 0.77 V 付近に不可逆な酸化ピークが現われ (実線)、さらに掃引を繰り返すと 0.65 V 付近と 1.04 V にピークが現れる形状に落ち着いた (破線)。後者のピークは修飾されていない Au(111)電極でもみられる硫酸 (水素) イ



図1 HTDY 単分子層のパッキングモデル。

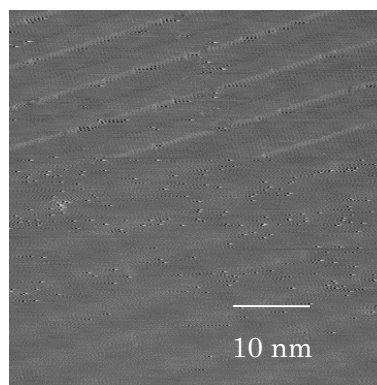
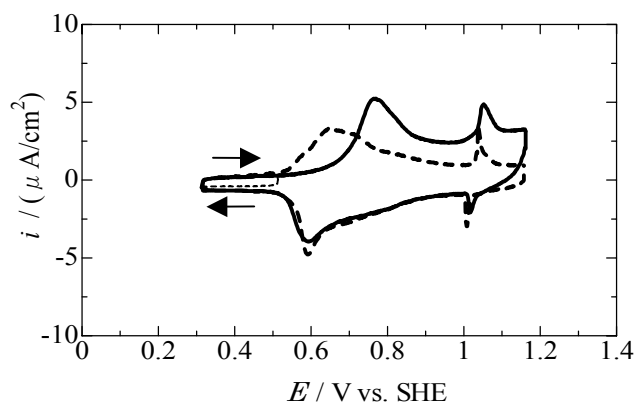


図2 Au(111)上の HTDY 単分子層の STM 像。サンプルバイアス電圧: -0.50 V、トンネル電流: 0.65 nA、サイズ: 50 nm × 50 nm。

図3 0.05 M H₂SO₄中における HTDY 修飾 Au(111)電極の CV。細い破線: 0.5 V 以下での掃引、実線: 掃引 1 周目、破線: 掃引 2 周目以降。

オンの disorder - order ($\sqrt{3} \times \sqrt{7}$ 相)構造変化に対応しているので²⁾、少なくともこのピーク電位付近においては Au 表面が露出していると考えられる。0.65 V 付近のピークは、Au(111)面の再構成や硫酸（水素）イオンの吸脱着、あるいは酸化された HTDY のなんらかの変化を反映していると思われる。参照電位を 0.32 V として測定した各 IRA スペクトルを図 4a, b に示す。図 4a で 1160 cm^{-1} 付近のバンドは硫酸（水素）イオンの SO_3 対称伸縮振動 (ν_{SO}) に、1665 cm^{-1} のバンドはカルボニル種の C=O 伸縮振動 (ν_{CO}) に帰属される。図 4b の 2906 cm^{-1} のバンドは、分子が flat-on 配向で直接下地と接するため decouple した CH_2 の伸縮振動のうち、上向きの CH 結合の伸縮 (ν_{CH}) に帰属される³⁾。 ν_{CO} が現れたことから、HTDY は不可逆な酸化過程により C=O 結合を含む化学種になっていると考えられる。 ν_{CO} の強度は電位が増すとともに増大し、同時に ν_{CH} の強度は減少している。IRAS では基板表面に垂直な双極子モーメントが変化する分子振動のみを検出するので、このことは C=O 結合を含む zigzag 面が下地に平行な配向から、アルキル鎖が基板に対して傾くような配向に変化していく様子を反映していると考えられる。一方、硫酸（水素）イオンは、そのバンドが CV のピークと同期して 0.62 V 以上で現れており、電位による波数シフトが起きているので、Au 表面に直接吸着していると考えられる⁴⁾。以上の結果から、低電位側では flat-on 配向した分子が表面をかなり覆っているが、高電位側では分子の配向変化により金表面が露出して硫酸（水素）イオンが吸着していると考えられる。酸化後 0.30 V と 0.90 V にて取り出して STM 観察を行ったところ、どちらも図 2 のようなカラム構造ではなく、金の再構成リフティングによる島と、配向変化によりできたと考えられる穴が点々と見られる像が得られた。現在、配向・配列を保つための条件を探索中である。

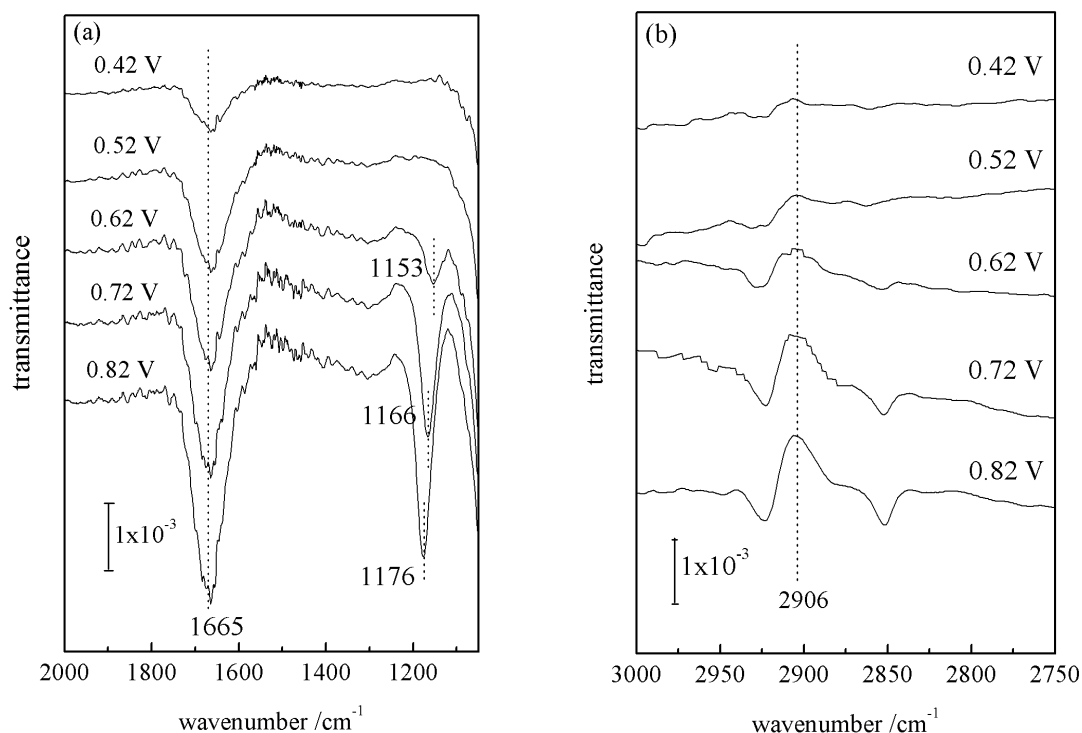


図 4 Au(111)上の HTDY 単分子層の IRA スペクトル。参照電位は 0.32 V。(a) 1100 ~ 2000 cm^{-1} (b) 2750 ~ 3000 cm^{-1} 。

謝辞 IRAS 装置を使用させていただいた慶大理工 伊藤正時教授、中村将志博士に感謝します。

参考文献

1) Y. He, T. Ye, and E. Borguet, *J. Phys. Chem.*, B 106 (2002) 11264. 2) G. J. Edens, X. Gao, and M. J. Weaver, *J. Electroanal. Chem.*, 375 (1994) 357. 3) M. Yamamoto, Y. Sakurai, Y. Hosoi, H. Ishii, K. Kajikawa, Y. Ouchi, and K. Seki, *J. Phys. Chem.*, B 104 (2000) 7376. 4) K. Ataka, and M. Osawa, *Langmuir*, 14 (1998) 951.