

2C06 アルカンチオール SAM 中に埋め込んだ TTF 誘導体の STM 像における電極電位依存性

(東工大院理工¹、理研フロンティア²、東工大院総合理工³) ○横田 泰之^{1,2}、宮崎 章¹、福井 賢一¹、榎 敏明¹、原 正彦^{2,3}

【序】近年、分子エレクトロニクスの実現に向けた機能性表面の構築が活発に研究されている。なかでも、走査トンネル顕微鏡(STM)と自己組織化単分子膜(SAM)の技術を利用した単一分子レベルの研究は高い関心を集めている。SAMは、高密度・高配向な膜を作製可能であり、また、種々の手法によってパターン形成が可能であることが特徴として挙げられる。これを利用して、アルカンチオール SAM 中に埋め込まれた機能性分子の伝導特性[1]及びそのスイッチング動作[2][3]等が報告されている。我々は、機能制御に分子の帯電効果を利用することを念頭に、電気化学的環境における酸化還元活性な機能性分子の振る舞いについて研究を行っている。本研究では、デカンチオール($C_{10}H_{21}SH$) SAM 中に埋め込まれたテトラチアフルバレン(TTF)誘導体(分子1)のアイランドを作製し(図1)、サイズと電極電位に依存した伝導特性について電気化学 STM (ECSTM)を用いて検討を行ったので、その結果を報告する。

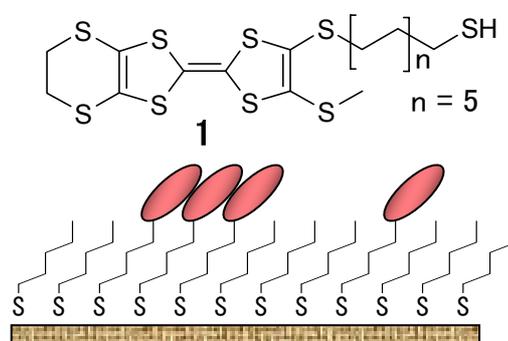


図1. TTF 誘導体の分子構造と SAM の模式図。

【実験】TTF 置換アルカンチオール(分子1)は既知反応の組み合わせで合成し、カラムクロマトグラフィーで精製した。SAM 作製基板は、金をマイカ上に真空蒸着して作製し、使用直前にフレームアニール処理をした。 $C_{10}H_{21}SH$ 及び分子1の単一成分 SAM は、それぞれの 1 mM エタノール溶液、0.1 mM アセトン溶液に一晩浸漬させて形成させた。TTF 誘導体の埋め込みは Insertion 法[1]で行った。 $C_{10}H_{21}SH$ SAM を分子1の 0.1 mM アセトン溶液に 40 分間浸漬させ、アセトンでリンス、 N_2 フローで乾燥させた。

電解質溶液は、超純水で 0.05 M に希釈した過塩素酸(Ultrapur grade、Cica-Merck 製)水溶液を使用した。ECSTM 装置は、Veeco 社製のコントローラー NanoScope IV と、Molecular Imaging 社製の STM ユニット PicoSPM とバイポテンシオスタット PicoStat を用いた。STM 探針は、アピエゾンワックスでコーティングした Pt-Ir (80:20)製のものを使用した。参照電極は Au/AuO_x、対極は白金線を用いた。サイクリックボルタメトリー(CV)測定は、ECSTM セルを用いて行った。

【結果と考察】図2は、分子1の単一成分 SAM のサイクリックボルタモグラム(CV)である。電子ドナー性の高い TTF 骨格に由来する二つの酸化還元波(TTF ⇌ TTF⁺、TTF⁺ ⇌ TTF²⁺)が確認され、また、それぞれのピーク電流値がスキャン速度に比例することから、基板上で TTF 骨格が電気化学特性を保持している事が分かった。この CV は、ECSTM 測定において TTF 骨格の酸化状態を推定する際に参照した。図中、縦方向の矢印は ECSTM 測定を

行った電位を示している。

図 3a は、 $C_{10}H_{21}SH$ SAM 中に埋め込まれた分子 1 の ECSTM 像 ($E_{\text{sample}} = -0.8$ V) である。 $C_{10}H_{21}SH$ の単一成分 SAM でも見られる金原子一層分の穴(エッチピット)、ドメインバウンダリー、ディスオーダー領域が確認された[4]。点線で示した領域には、単一成分 SAM では見られなかった高さ約 0.3 nm の輝点を確認された。これは、Insertion 法により分子 1 のアイランドが形成されたものと考えられる。この電位では、TTF 骨格は中性状態にあると考えられる。次に、TTF 骨格

が+2 価になっていると推測される電位 ($E_{\text{sample}} = -0.2$ V) に変化させた時の ECSTM 像を図 3d に示す。点線で示した領域のほかに、新たに実線円内にもアイランドが生じた。また、新たに生じたアイランドのサイズは、点線内のアイランドより小さいことが分かる。サンプル電位を -0.8 V に戻すと、再び図 3a と同様な像が得られアイランドが消失したことから、アイランドの明滅が電位操作に対して可逆であることが分かった。この小さなアイランドの挙動は、TTF 骨格が電荷を得ることによって誘起される配向変化によると考えている。すなわち、中性状態で横たわっていた TTF 骨格が、酸化によって水溶液中に突き出た配向を取るという挙動である。大きなアイランドで明滅現象が現れないのは、TTF 骨格間の相互作用によって配向が保たれているためと考えられる。一方、 -0.6 V 及び -0.4 V (TTF 骨格は中性あるいは+1 価) に電位を変化させた時には、大きなアイランドが常に明るく観測されるのに対して、小さなアイランドは一定電位でも明滅を繰り返した(図 3b、3c)。後者に関しては、個々の分子の酸化状態が不確定

なこと、+1 価では水溶液中への指向性が十分ではないこと等が原因であると思われる。現在、明滅現象の詳細を検討中である。

- 【参考文献】 [1] L. A. Bumm et al., *Science*, **271** (1996) 1705.
[2] Z. J. Donhauser et al., *Science*, **292** (2001) 2303.
[3] R. A. Wassel et al., *Nano Lett.*, **3** (2003) 1617.
[4] G. E. Poirier, *Chem. Rev.*, **97** (1997) 1117.

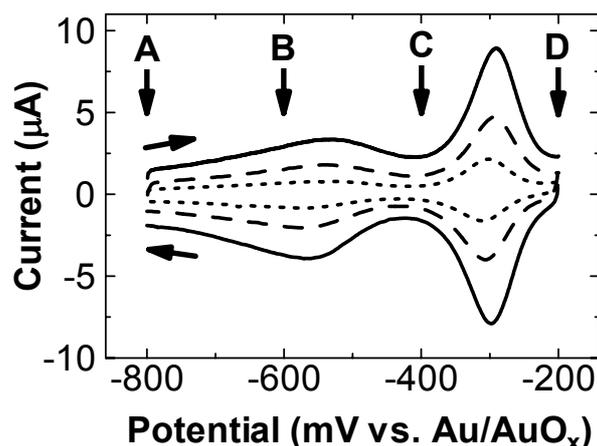


図 2. 分子 1 の単一成分 SAM のサイクリックボルタモグラム。電解質: 0.05 M 過塩素酸。スキャン速度: 100 (実線)、50 (破線)、20 mV/s (点線)。

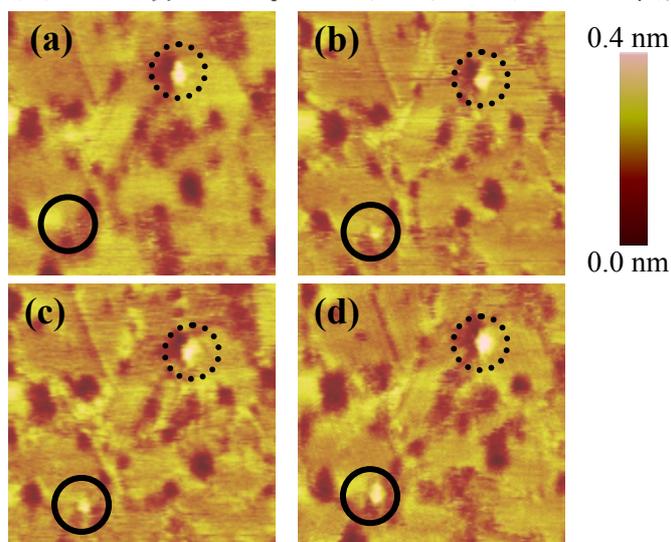


図 3. $C_{10}H_{21}SH$ SAM に埋め込まれた分子 1 アイランドの ECSTM 像。(35×35 nm², $E_{\text{sample}} =$ (a) -0.8 V, (b) -0.6 V, (c) -0.4 V, (d) -0.2 V vs. Au/AuO_x, $E_{\text{tip}} = -0.3$ V vs. Au/AuO_x, $I_{\text{tip}} = 30$ pA)。

なこと、+1 価では水溶液中への指向性が十分ではないこと等が原因であると思われる。現在、明滅現象の詳細を検討中である。