

### 3C04 アルカンチオール SAM 中に埋め込んだ電気化学活性なアイランドの電気化学 STM 測定

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

【序】Weiss らの報告以来[1]、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伝導特性に関する研究が多数報告されてきた。最近、フェロセン誘導体(分子 **3**)における負性抵抗の発現が報告され、電気化学活性な分子による分子エレクトロニクスが高い関心を集めている[2]。しかしながら、これらの研究は無極性溶媒中などで高バイアスをかけて行われているため、対象分子の意図しない O<sub>2</sub>酸化によって機能が発現していると考えられている[3]。我々は、構造と機能制御に分子の帯電効果を利用することを念頭に、電気化学環境下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きた[4]。本研究では、分子 **1** の 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 **2**)またはフェロセン(Fc)誘導体(分子 **3**)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。

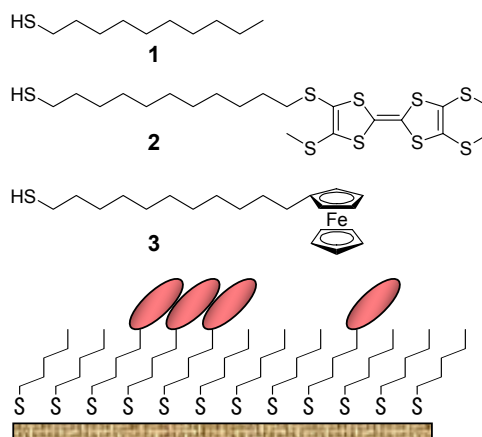


図 1. 分子の構造と SAM の模式図。

【実験】分子 **2** は既知反応の組み合わせで合成した。

分子 **1** と分子 **3** は市販のものを使用した。SAM 作製基板は、金をマイカ上に真空蒸着して作製し、使用直前にフレイムアニール処理をした。分子 **1** 及び分子 **2** または **3** の単一成分 SAM は、それぞれ 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 及び Fc 誘導体の埋め込みは Insertion 法[1]で行った。分子 **1** の単一成分 SAM を、分子 **2** または分子 **3** の 0.1 mM アセトン溶液に所定の時間浸漬させ、アセトンでリンス、N<sub>2</sub>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(Ultrapure 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<sub>x</sub>、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、(a)分子 **2** 及び(b)分子 **3** の単一成分 SAM のサイクリックボルタモグラム(CV)である。TTF 骨格に由来する二つの酸化還元波(TTF ⇌ TTF<sup>+</sup>、TTF<sup>+</sup> ⇌ TTF<sup>2+</sup>)と Fc 骨格に由来する酸化還元波(Fc ⇌ Fc<sup>+</sup>)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 と Fc 骨格が電気化学特性を保持していることが分かった。これらの CV は、ECSTM 測定において TTF 及び Fc 骨格の酸化状態を推

定する際に参照した。図中、下向きと上向きの矢印は、それぞれ ECSTM 測定を行ったサンプル電位と探針電位を示している。

図 3A は、分子 **1** SAM 中に埋め込まれた中性状態の分子 **2** の ECSTM 像 ( $E_{\text{sample}} = -0.8 \text{ V}$ ,  $E_{\text{tip}} = -0.9 \text{ V}$ ) である。丸で示した領域には輝点が観測され分子 **2** のアイランドが形成されていることが分かった。テラス上の暗い部分は、分子 **1** の単一成分 SAM でも見られる金原子一層分低くなった領域(エッチピット)である[5]。図 3D は、図 2a の下向き矢印 **D** で示したサンプル電位での像である。同様の測定をサンプル電位及び探針電位を変化させて行い、それぞれ、アイランドのサイズと見かけの高さに関するデータを得た。その結果、アイランドのサイズが大きくなると見かけの高さが高くなる(電流が流れ易くなる)傾向が得られた。これは、分子間相互作用により TTF 骨格間の伝導パスが存在することを示唆している[6]。つまり、伝導パスの増加により探針-基板間の実効的な抵抗が減少していると考えている。サイズと見かけの高さの関係は、サンプル電位と探針電位にあまり依存しないことが分かった。

次に、分子 **3** でも同様の実験を行った。図 3 i-iii は、異なるサンプル電位における分子 **3** の ECSTM 像 ( $E_{\text{tip}} = -0.9 \text{ V}$ ) である。分子 **2** の場合と異なり、見かけの高さはアイランドのサイズにあまり依存しなかった。これは、Fc 骨格間の相互作用

が TTF 骨格と比べて小さいためであると考えている。また、図から明らかのように見かけの高さはサンプル電位と探針電位に依存して大きく変化した。発表では、これらの測定結果を基に、電気化学活性な分子の電子移動メカニズムについて考察を行う予定である。

#### 【参考文献】

[1] L. A. Bumm et al., *Science*, **271**, 1705 (1996). [2] C. B. Gorman et al., *Langmuir*, **17**, 6923 (2001). [3] J. He, S. M. Lindsay, *J. Am. Chem. Soc.*, **127**, 11932 (2005). [4] Y. Yokota et al., *J. Phys. Chem. B*, **109**, 23779 (2005). [5] G. E. Poirier, *Chem. Rev.*, **97**, 1117 (1997). [6] T. Ishida et al., *J. Phys. Chem. B*, **103**, 1686 (1999).

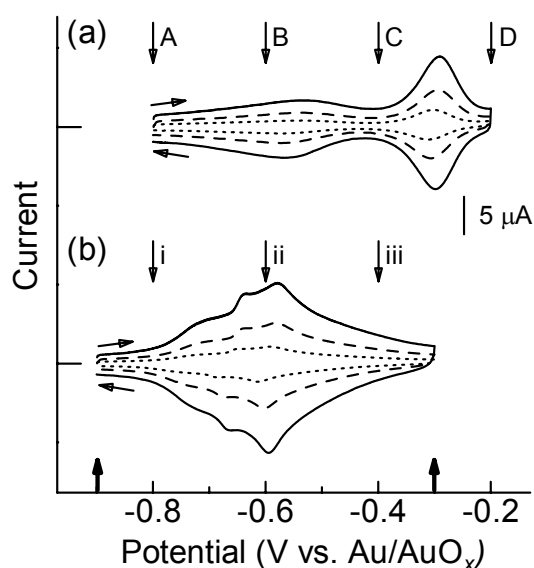


図 2. (a)分子 **2**、(b)分子 **3** の単一成分 SAM のサイクリックボルタモグラム。電解質: 0.05 M 過塩素酸。スキャン速度: 0.1 (実線)、0.05 (破線)、0.02 V/s (点線)。

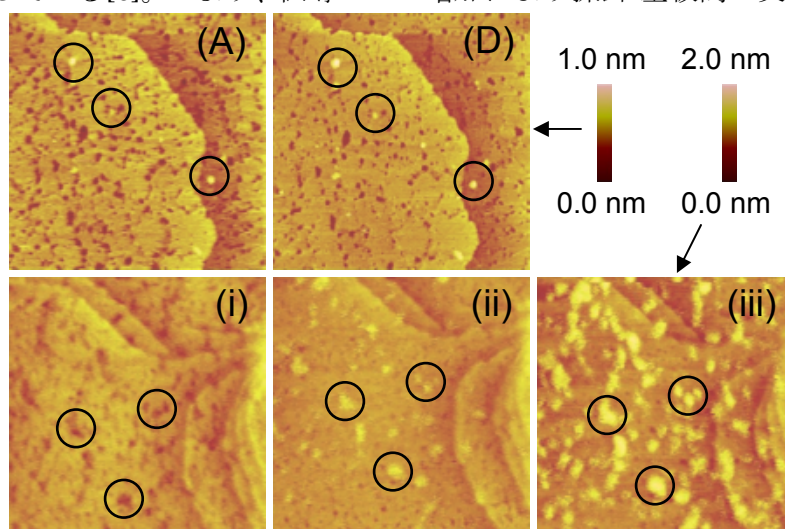


図 3.  $\text{C}_{10}\text{H}_{21}\text{SH}$  SAM に埋め込まれた分子 **2** (A and D,  $170 \times 170 \text{ nm}^2$ ,  $I_{\text{tip}} = 30 \text{ pA}$ ) 及び分子 **3** (i, ii, and iii,  $137 \times 137 \text{ nm}^2$ ,  $I_{\text{tip}} = 20 \text{ pA}$ ) の ECSTM 像。 ( $E_{\text{sample}} =$  (A)  $-0.8 \text{ V}$ , (D)  $-0.2 \text{ V}$ , (i)  $-0.8 \text{ V}$ , (ii)  $-0.6 \text{ V}$ , (iii)  $-0.4 \text{ V}$  vs.  $\text{Au}/\text{AuO}_x$ ,  $E_{\text{tip}} = -0.9 \text{ V}$  vs.  $\text{Au}/\text{AuO}_x$ .)