

## 金電極上に自在に配列制御された一次元共役鎖の X線による構造解析

### X-ray Structure Analysis of 1D Conjugated Chain Complex Wires Arrayed on Au(111) Electrode Surface

西原 寛<sup>a</sup>、村田昌樹<sup>a</sup>、長谷川雄大<sup>a</sup>、近藤美欧<sup>a</sup>、利光史行<sup>a</sup>、  
高田昌樹<sup>b</sup>、木村 滋<sup>b</sup>、佐々木 園<sup>b</sup>、大坂恵一<sup>b</sup>、坂田 誠<sup>c</sup>、西堀英治<sup>c</sup>、青柳 忍<sup>c</sup>  
Nishihara Hiroshi<sup>a</sup>, Murata Masaki<sup>a</sup>, Hasegawa Yuta<sup>a</sup>, Kondo Mio<sup>a</sup>, Toshimitsu Fumiuyki<sup>a</sup>,  
Takata Masaki<sup>b</sup>, Kimura Shigeru<sup>b</sup>, Osaka Keiichi<sup>b</sup>, Sakata Makoto<sup>c</sup>, Nishibori Eiji<sup>c</sup>, Aoyagi Shinobu<sup>c</sup>

<sup>a</sup>東京大学、<sup>b</sup>(財)高輝度光科学研究センター、<sup>c</sup>名古屋大学

<sup>a</sup>The Univ. of Tokyo, <sup>b</sup>JASRI, <sup>c</sup>Nagoya Univ.

金単結晶(111)表面上への段階的な積層により得られた、一次元共役鎖錯体の自己集合膜について、詳細な構造解析を表面薄膜回折の手法を用いて行った。これにより、一次元共役鎖錯体の作る薄膜の表面モルフォロジーに関して、いくつかの予備的な知見を得ることができた。これらを元に、今後の表面薄膜の精密な構造解析についての課題について検討した。

X-ray surface diffraction was measured on conjugated complex wires arrayed on Au(111) surface. Preliminary data were obtained and suggest that single molecular wires are aligned in a ordered manner in the out-of-plane direction. The strategy to measure in-plane alignment and packing was discussed.

#### 背景と研究目的

近年、半導体や電極表面上に作成された自己集合膜は、その組成、構造、結合様式などに起因する、種々の発光特性・磁気特性・電気化学的特性を示すことが明らかにされてきた。当研究室では、機能性部位をもつ共役系で架橋されたビステルピリジン配位子と種々の金属イオンを用いて、金電極上で1次元錯体鎖構造を逐次的に形成させ、界面ポテンシャル場の制御された多積層型錯体薄膜の作製に成功している<sup>1) 2)</sup> (fig. 1)。さらに我々は、同様の手法を用いることによって、様々な機

能性部位を有するビステルピリジン配位子から形成される界面錯体集積体群の構築を目指

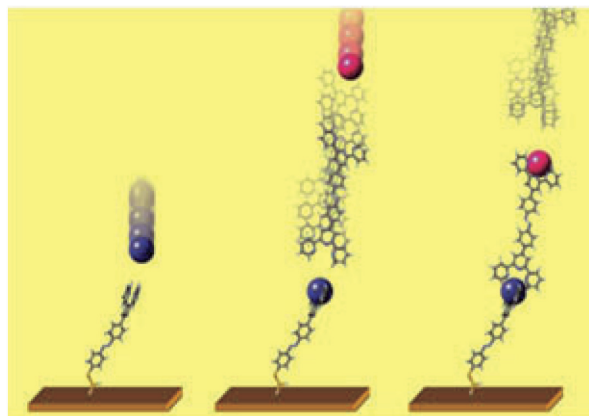


Fig. 1 Interfacial Bottom-up Synthesis of Linear Polymer Complexes

す。その系統的機能評価にあたって、まず自己集合膜の配向性およびパッキングに着目した。表面に作製された薄膜の構造解析としては、STM (Scanning Tunneling Microscope)、AFM (Atomic Force Microscope) などの像観察や、電気化学的手法、そして XPS (X-ray Photoelectron Spectroscopy) や放射光を用いた X 線表面薄膜回折が知られているが、本系のように、段階的に多積層した金属錯体の X 線回折による構造解析の例はあまり知られていない。本研究では、アセチレン、またはフェニレンで二つのテルピリジンを架橋したもっともシンプルなビステルピリジン配位子 1、2 と Fe(II) イオンを用いた界面錯体集積体について、放射光を用いた粉末回折法および微小角入射 X 線回折を用いた測定をおこなう。これにより得られる電極表面に対する 1 次元鎖の距離および配列、一次元共役架橋鎖間の相互作用に関する知見を用いて膜自身の電気化学特性等の物性との関係を探り、さらに様々な機能性架橋配位子設計の戦略的指針を得ることができると思う。

## 実験方法

(111) 面を研磨した円板状金単結晶 ( $\phi$  8xT3) に配位子のクロロホルム溶液と金属イオン水溶液に交互に浸漬し、金単結晶 (111) 表面上に Fe(II) イオンについて 20 層の金属錯体型自己集合膜を作製した (fig. 2)。配位子長は 1 で 1.3nm、2 で 1.4nm であり、界面錯体集積体の膜厚は約 20nm になることが予想されている。なお、全ての浸漬操作は Fe(II) イオン水溶液への浸漬で終端としている。SPring-8 での測定は、ビームライン BL02B2 を用いた。本実験で用いる非常に薄い自己集合

膜からの回折強度を最適な波長の X 線を用いて測定できるからである。また、同ビームラインに付属する薄膜回折用アタッチメント (fig. 3) は位置分解能 10  $\mu\text{m}$  以下、角度分解能 0.01° 以下の性能を持っており、本実験で要求される精度を持つ。金単結晶は、薄膜回折用アタッチメントに固定され、基板表面すれすれに X 線を入射させ、イメージングプレートに回折像を記録した。X 線を試料表面

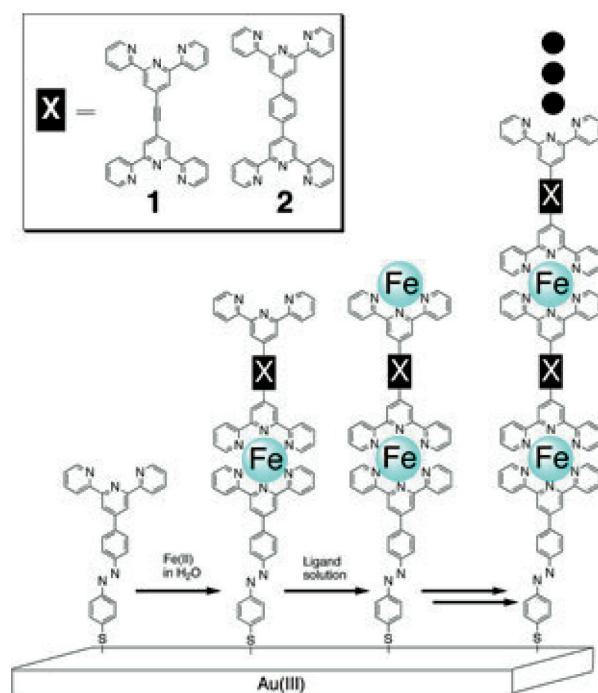


Fig. 2 Stepwise Preparation of Complex Wires

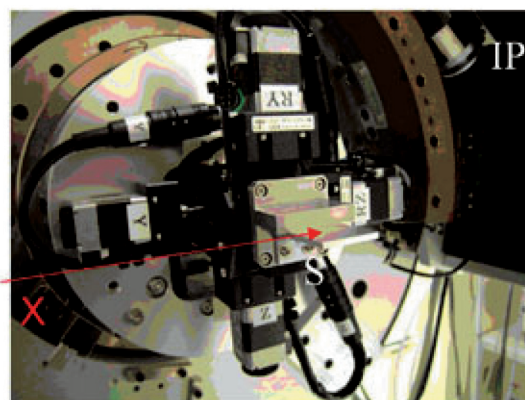


Fig. 3 BL02B2 大型デバイ-シェラカメラに取り付けられた薄膜回折測定用アタッチメント, X: 入射 X 線, S: 試料および試料ホルダ, IP: イメージングプレート

すれすれに入射させるための半割（センタリング）作業および回折像の測定は、すべてコンピュータで自動化されている。イメージングプレートに記録された金、および自己集合膜による回折強度分布から、基板に対する薄膜の配向性を解析した。また、2005A 期に BL02B2 において測定された、溶液中にて配位子 1 と Fe(II) イオンを混合することで作製したポリマー鎖錯体の粉末 X 線回折のデータ（詳細な構造は未決定）を併せて考察することにより、金（111）表面でのポリマー鎖錯体のパッキングの規則性等について検討した。

### 結果および考察

今回の測定では、金基板に由来するピーク、および試料表面からの全反射が強く、イメージングプレートの飽和時間が短くなるため、薄膜の精密な構造決定に必要な十分な反射を得ることはできなかった。しかし、予備的なデータとして、低角側（ $2\theta = 6^\circ$ ）に粉末 X 線回折により得られたポリマー鎖錯体のものと対応する二本のピークをもつことが確認された。これは金電極表面上で錯体ポリマー鎖が縦方向に規則正しく配列した構造をとっていることを支持する。また、主に観測される Fe(II) イオンによる錯体の構造の周期は、約 1.3nm の長さを持つ配位子によって規定されと考えられ、粉末のデータからも支持されているが、実際に薄膜の測定で得られたデータからは、1、2 の両錯体において～1nm と短いことがわかった。これは表面上の錯体鎖が垂直方向から約 40～50° ほど傾いて配列していることを示唆する（fig. 4）。回折ピークの方法は金単結晶に対する放射光の面内入射方向によらないものであるため、錯体鎖の縦方

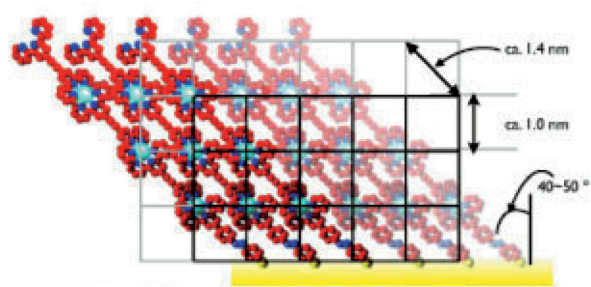


Fig. 4 A Proposed Structure of Complex Wires on Au (111)

向の配列が基板の配向性に依存していないことも示唆される。これらの知見に対してさらなる解析を行うためには、今回のデータの再現性を取るとともに、さらに積層数を増やした膜や分子長の異なる配位子を用いた多積層膜の回折データとの比較を取ること、測定方法ではデータの精度を上げるために複数枚のイメージングプレートを用いた同一試料からの反射を積算すること、また積極的に面内の 2 次元配列を規則化できる配位子を用いて、より構造の規定された膜を用いることなどが必要であることがわかった。これらは次期 2006B 期での構造解析の足がかりとなると期待される。

### 今後の課題

金単結晶上に積層された金属錯体型自己集合膜からの回折は、下地となる金単結晶に比べ～ $10^{-4}$  程度と弱く、イメージングプレートの飽和時間内に満足な反射を得ることができなかった。また、再現性を十分に取ったとはいえない。今後、回折強度を上げるため自己集合膜の積層数をふやす、複数のイメージングプレートを用いた反射の積算などを次期 2006B 期の測定において行う予定である。

## 参考文献

- 1) K. Kanaizuka, M. Murata, Y. Nishimori, I. Mori, K. Nishio, H. Masuda, and H. Nishihara, *Chem. Lett.*, **2005**, 34 (4) 534-535.
- 2) 金井塚勝彦, 村田昌樹, 西原 寛, 機能材料, **2005**, 25 (9), 5-12.

## キーワード

・粉末 X 線回折：多数の結晶の集合と考えられる粉末試料の X 線回折を測定することにより、構造解析を行うこと。