

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 Structure Analysis of Single Molecular Wire Arrayed on Au Electrode Surface

西原 寛¹、利光史行¹、内川真愛¹、久米晶子¹、西堀英治²、青柳 忍²、
坂田 誠²、佐々木 園³、大坂恵一³、木村 滋³、高田昌樹^{3,4}

Hiroshi Nishihara¹, Shoko Kume¹, Fumiya Tshimitsu¹, Maai Uchikawa¹, Eiji Nishibori², Shinobu Aoyagi²,
Makoto Sakata², Sono Sasaki³, Keiichi Osaka³, Shigeru Kimura³, Masaki Takata^{3,4}

¹ 東大院理、² 名大院工、³ JASRI、⁴ 理研

¹School of Science, the University of Tokyo, ²School of Engineering, Nagoya University, ³JASRI, ⁴RIKEN

金単結晶表面にエチニル - あるいはフェニレン - 架橋ビステルピリジン配位子および Fe(II) イオンを用いて段階的に積層した錯体 1 次元鎖膜につき、波長 1Å, 入射角 0.1~1° にて、面外方向の X 線回折測定を行った。用いた膜の積層数は 80 層程度であり、2006A 期の実験の 4-5 倍とした。回折線は前回と同様の位置に観測され 1nm の周期を示したが、回折強度は積層数の増加に対し顕著な増大は見られなかった。これらの結果から 1 次元錯体鎖は表面に対し 40° 程度傾いていると考えられるが、積層を繰り返すと鎖の伸張方向の変化や 1 次元鎖の欠陥により周期構造が失われると予想される。

Out-of-plane X-ray diffraction of one-dimensional complex wire on Au(111) was measured. The complex wire was fabricated with stepwise complexation of iron(II) ion and ethynyl-/phenylene-bridged bisterpyridyl ligand. The complexation procedures were repeated 80 times, 4-5 times as large as the previous(2006A) experiment. Observed diffraction position was exactly same as the previous experiment, but noticeable enhancement of the diffraction was not observed. These results suggest that the complex wire leaned on the surface about 40° at the first stage of complexation, but further repetition of the procedure seems to change their growth direction or increase film roughness with coordination defect.

近年の分子の設計技術とその応答性に関する研究の発展は、各分子を一つの機能素子として実用的に用いる段階に達している。その実現には、分子の応答が可能な場に、分子レベルで画一的に制御された構造体を、マクロスケールで効率よく形成する技術の開発が不可欠である。我々は、既に金電極表面でのピ

ステルピリジン配位子を用いた 1 次元錯体ワイヤを段階的錯形成により構築し、その電子輸送特性について報告している^{1,2}。この方法により、1 次元鎖の長さや伸長方向、金表面からの分子ユニットの配列順序を電極全体にわたって均一に制御でき、上記の目的を達成することができる。

これまで、金表面上で1次元ワイヤが伸長することは電気化学的手法によって確認しているが、形成した膜の空間構造については明らかではない点が多い。錯体鎖の電子輸送特性はイオン移動や構造再配列が関与すると考えられ、錯体膜の空隙率、配向性との関連における議論が必要である。

本研究では、金単結晶表面での錯体ワイヤについて、特に1次元鎖内に積層数に応じた錯体ユニットの繰返し構造を持つことに着目し、低入射角による面外反射測定により錯体膜の周期性を検出し、膜構造に関する知見を得ることを目的とした。

実験および考察

金単結晶(8mmφ)は、機械研磨(MATEC)したものを水素炎で3時間アニール処理を行い、0.1M硫酸中でのサイクリックボルタモグラムよりAu(111)面に特有の波形を確認した。これを配位子溶液とFe(II)溶液に交互

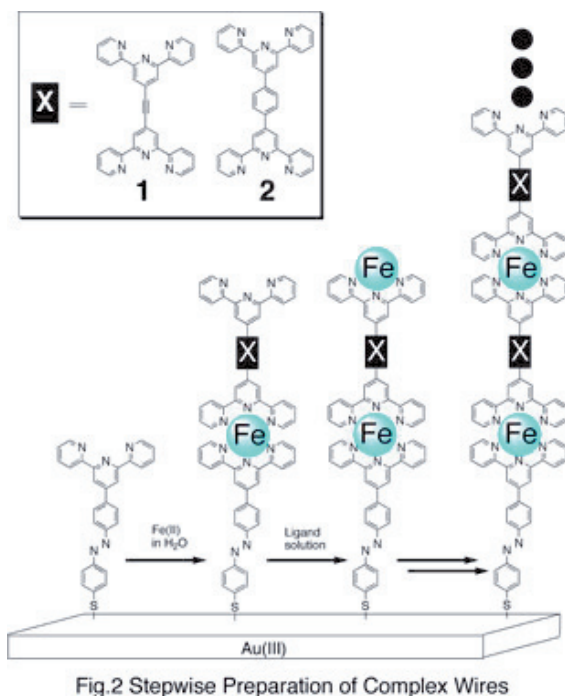


Fig. 1 段階的錯形成

浸積し(Fig.1)、積層膜を得た。回折実験はBL02B2に付属する薄膜回折用アタッチメント(位置分解能10μm以下、角度分解能0.01°)を用い、波長1.0Å、入射角0.1~1°にて行った。

フェニレン架橋配位子につき80回積層した膜についての回折データをFig.2に示す。単結晶表面に対して垂直方向に $2\theta=6.1^\circ$ の回折ピークが観測された。この回折位置は2006A期における20回積層膜でのデータと同一であり、積層膜に対して再現性を有する。また、未積層の金単結晶表面ではこの回折は見られなかった。しかし、積層数を80回に増加したことによる回折の増強は見られなかった。ある確率で、それ以上錯形成が進行しなくなるような欠陥がワイヤに生じるとすると、多積層膜の上部では密度が減少し、ワイヤの傾きと1次元方向への周期の乱れが生じるため、回折の増強に寄与しなかったと考えられる。

また、この回折から求められる積層膜の周期構造は1.0nmと、配位子の分子モデルから求まる1.4nm程度の分子長より短くなっている。これについて、表面でのデータとの比

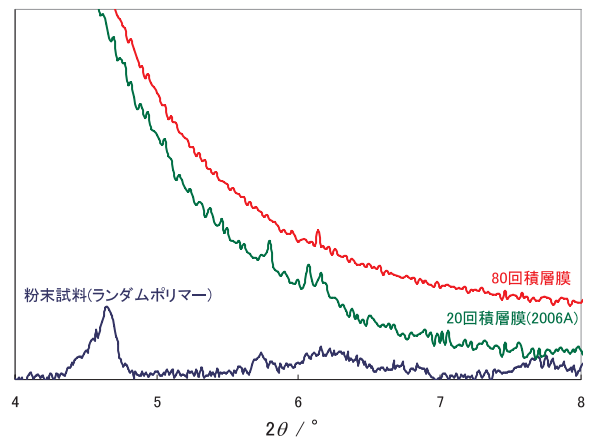


Fig. 2 金単結晶上に形成したフェニレン架橋Fe(II)錯体の回折パターン(粉末試料は波長補正を行っている。)

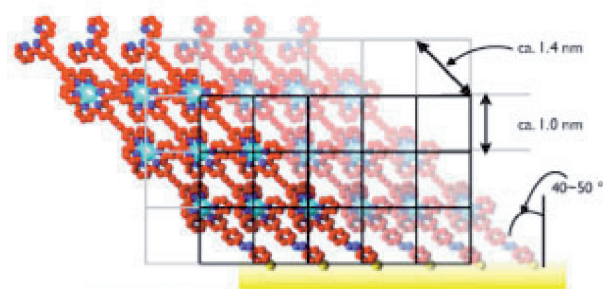


Fig.4 A Proposed Structure of Complex Wires on Au(111)

Fig. 3 Au(111) 面上の 1 次元鎖の予想される構造

較のため、溶液中で配位子と $\text{Fe}(\text{BF}_4)_2$ を混合し、数十 nm サイズの微結晶塊からなる濃青色沈殿を得た。この粉末は、 $2\theta = 4.5 \sim 5.7^\circ$ ($\lambda = 0.8\text{\AA}$) にブロードな回折を示し、Au(111) 面上のワイヤの周期構造とほぼ同じ 10~8nm の周期をもつ (Fig. 2b)。電子線回折を用いた、同じ配位子による Fe(II) 錯体ポリマーの結晶構造が報告されており³、ユニットセルの a,b の長さは隣接間ワイヤの鉄錯体同士の距離に対応する 1.0 nm 程度となっている。

表面構造は表面上の原子の配列によって規制されるが、積層数が増加すると、錯体ワイヤ間のパッキングの寄与が支配的になり、溶液中で生成したポリマーと構造が類似すると予想される。従って、錯体ワイヤは表面に対して 40° 傾くことで、隣接ワイヤとの距離を 1nm となるようにパッキングし、観測された周期を与えると考えられる (Fig. 3)。

今後の課題

1 次元鎖が傾き構造を取っているとすると、その構造は 1 次元鎖同士の横方向のパッキングの寄与が大きいと考えられ、また積層数に依存することが予想される。2007A 期に、BL13XU にて 1-20 層程度の積層条件にて In-

plane 条件での X 線回折データを収集し、積層数と横方向の規則性について調べる予定である。あわせて X 線反射率による膜厚測定、また、表面赤外分光法を用いて、分子構造および配向に関して検討する。

参考文献

- 1) Kanaizuka et al. *Chem. Lett.*, **2005**, 34 534.
- 2) Nishimori et al. *Chem. Asian. J.*, **2007**, in press.
- 3) Kolb et al. *Proc. Nat. Aca. Sci.*, **2006**, 103. 10202.