

電気化学環境下における孤立した酸化還元活性三脚分子の電子状態評価

Electronic Assessment of Isolated Redox Active Tripod Molecules

under Electrochemical Environment

理研¹, 東大新領域², JST さきがけ³

○(D) 小林 柚子^{1,2}, Misun Hong¹, Raymond Wong¹, 横田 泰之^{1,3}, 竹谷 純一², 金 有洙¹

RIKEN¹, School of Frontier Sciences, The University of Tokyo², JST PRESTO³

°Yuzu Kobayashi^{1,2}, Misun Hong¹, Raymond Wong¹, Yasuyuki Yokota^{1,3}, Jun Takeya², Yousoo Kim¹

E-mail: yuzu.kobayashi@riken.jp

固液界面で起こる酸化還元反応の効率や選択性は近年、単原子・単分子の局所的な構造に依存することがわかってきており^[1]、単分子レベルでの酸化還元反応の観測が求められている。走査トンネル顕微鏡(STM)と電気化学(EC)測定を組み合わせた EC-STM は、これを可能にする有力な手法であるが^[2]、固液界面に孤立した酸化還元活性分子を吸着させる方法は確立されておらず、単分子測定への妨げとなっている。本研究では、三脚型分子^[3]を土台としたフェロセン(Fc)の孤立分散膜の作製法を見出し、EC-STM による Fc 単分子の酸化還元反応計測に成功したので報告する。

清浄化した Au(111)電極を Fig. 1(a)の三脚型分子 8,13-trimercaptotriptycene (Trip)とその Fc 誘導体 (Fc-Trip)のアセトン溶液に、室温で各 10 分ずつ浸漬した後、60 °C の Trip アセトン溶液に 2 時間浸漬して混合膜を作製した(分子は東工大・化生研福島研と北大院・理 鈴木研からの提供)。0.1 M HClO₄ 水溶液を電解液とした三電極系電気化学セルを用いてサイクリックボルタンメトリー(CV)測定を行った。EC-STM 測定は、上記のセルと NanoScope V(Bruker) で制御した MS-10 STM(Bruker)を用い、探針と試料の電位差を 0.3 V に保持して試料電位を変化させた。

Fig. 1(b)に作製した混合膜の CV 測定の結果を示した(点線は Trip のみの試料)。ピーク面積から吸着

量を見積もると、吸着量は 2.8×10^{-12} mol/cm² (吸着分子全体の 1%)で、半値全幅の解析から Fc-Trip 分子同士は凝集せず孤立分散していることが確認された^[4]。Fc-Trip が還元体(試料電位 0.2 V)のときの EC-STM 像((c), (e))には、Fc-Trip 単分子の輝点を確認された。一方酸化体(試料電位 0.4 V)のとき、輝点は消失し((d))、酸化還元反応に伴う単分子の輝点の変化を観測することに成功した。発表では、X 線光電子分光による吸着状態の評価、異なる手法で作製した混合膜との比較、EC-STM 測定における電子移動メカニズムについて詳細な議論を行う。

[1] J. H. K. Pfisterer et al. *Nature*, **74**, 549 (2017), [2] Y. Yokota et al., *J. Phys. Chem. C*, **111**, 7561 (2007),

[3] F. Ishiwari et al. *J. Am. Chem. Soc.*, **141**, 5995 (2019), [4] C. E. D. Chidsey et al. *J. Am. Chem. Soc.*, **112**, 4301 (1990).

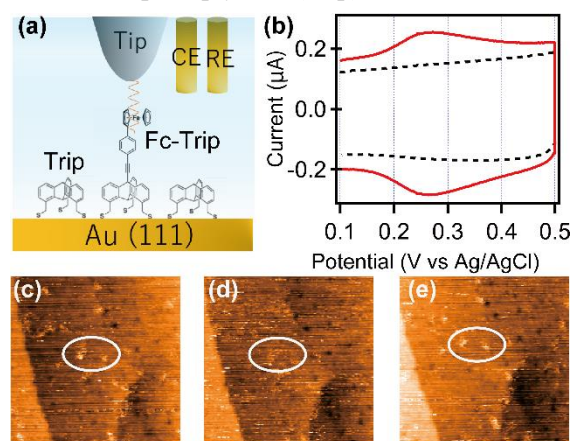


Fig. 1 (a) Schematics of the EC-STM measurement. (b) Cyclic voltammograms of Trip and Fc-Trip mixed monolayers on Au(111) with scan rate of 0.1 V/s (c)-(e) EC-STM images (90×90 nm²) obtained at (c) $E_{\text{sample}} = 0.2$ V, (d) 0.4 V, and (e) 0.2 V.