総合論文

還元脱離のボルタンメトリーを利用するチオール自己組織膜の 吸着状態解析

垣内 隆^{®*}, 保原 大介^{*}

Analysis of the adsorbed states of thiol-self-assembled monolayers using voltammetry of the reductive desorption

Takashi KAKIUCHI and Daisuke HOBARA^{*}

^{*}Department of Energy and Hydrocarbon Chemistry, Graduate School of Engineering, Kyoto University,
Yoshida-Honcho, Sakyo-ku, Kyoto 606-8501

(Received 30 July 2002, Accepted 10 September 2002)

Cyclic voltammetry of the reductive desorption of thiol-modified metal electrodes is shown to be a useful and convenient tool for elucidating the state of the adsorbed monolayers, such as the intermolecular interaction of adsorbed molecules, the mixing state of two-component self-assembled monolayers, and the surface diffusion of adsorbed molecules. The application of the reductive desorption to the engineering of the self-assembled monolayer in nanometer scale has also been exemplified.

Keywords : reductive desorption; self-assembled monolayer; alkanethiol; voltammetry; Au(111).

1 はじめに

固体表面のナノメートルレベルでのデザインは、近年、長足の進歩をとげている。その研究の材料として最も広く用いられているのは金表面であり、特に容易に調製できる Au(111) を用いた表面のデザインが数多くなされてきている¹⁾。金表面にチオールやジスルフィドの誘導体を載せると、Au-S 結合によって分子を固定させ、密に配列できることから、このチオール自己組織膜 (SAM) の研究が特に盛んである。しかし、分子レベルでの表面の研究は必ずしも簡単ではない。金属表面の研究では、X 線回折、低速電子回折 (LEED) や X 線光分光 (XPS) 等が有力であるが、ナノデバイスが実際に働く場は超高真空であることは少ないから、金属 | 溶液界面の研究手段も SAM 研究には欠かせない。これには、*in situ* の走査トンネル顕微鏡 (STM)、原子間力顕微鏡 (AFM) や表面に特異的な非線形分光法等があるが、より簡便にナノメータスケールでの

キャラクタリゼーションができるると便利である。電気化学的手法はこうした目的を実現する有力な手段の一つである。

SAM の電気化学的研究は、幾つかのタイプに分かれる。その主なものは、アルカンチオールの ω 末端に酸化還元活性な官能基を有する SAM の酸化還元特性を調べるもの²⁾、もう一つは、アルカンチオールなど分子内には酸化還元活性種を持たない SAM を還元することにより、金表面から酸化的あるいは還元的に脱離させる反応を調べるものである。後者の方法は Porter らによって初めて見いだされたものであり³⁾⁴⁾、金属表面に形成された SAM のキャラクタリゼーションによく用いられてきている^{5)~38)}。また、この方法はナノメートルのレベルで選択的に表面を加工作する方法としても有力である^{39)~47)}。

著者らは、これまで、Au(111) 表面に形成された SAM の還元脱離過程の電気化学を系統的に研究してきた。本論文ではそれを中心にこの分野の研究を紹介し、電気分析化学的手法が金属表面に規則的に配列した分子のナノメータスケールでの集合状態に関する分析手段として有用であ

^{*} 京都大学大学院工学研究科物質エネルギー化学専攻: 606-8501 京都府京都市左京区吉田本町

Fig. 1 Illustration of $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$ structure when alkanethiols adsorb at the three-fold hollow site on Au(111)

ることを示す。また、電気化学的な還元脱離を SAM の構築の手段として用いた例^{(39)~(47)}のうちからも幾つか紹介する。

2 チオール誘導体の自己組織膜の形成

アルカンチオールなど SH 基を有する化合物 R-SH を含む溶液に金属 M を浸すと、その表面で

の反応が起きて、チオール誘導体の単分子膜が形成される⁽⁴⁸⁾⁽⁴⁹⁾。その配列は、下地の金表面の原子の配列と、吸着したチオール分子の分子間の相互作用で決まる規則的な性質を持つので、この単分子膜を特に自己組織(化)単分子膜と呼ぶ。下地として最もよく用いられている Au(111)面に吸着したアルカンチオールは、詳細は別として、Fig. 1, Fig. 3, b に示すように、下地の金原子の間に規則的に硫黄原子が並んだ $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$ 構造をとり、アルキル鎖部分は金表面に対して垂直方向から約 30° 傾いて密に配列している (Fig. 2) と考えてよい。

チオール分子は単結晶表面のテラスの上を一様に覆うのではなく、面積が数十から数百 nm^2 程度のドメインを作る。隣り合うドメインの間には、分子の並びがやや不規則になった境界領域が存在し、また金の原子が一段低くなった窪み状のピットと呼ばれる「穴」も存在する (Fig. 3, a)。ピットの数やドメインの大きさは、SAM を作製するとき

Fig. 2 Illustration of alkanethiol SAMs adsorbed on a metal surface

Fig. 3 STM images of (a) a 1-heptanethiol SAM on Au(111) measured in a 30 mM phosphate buffer solution (pH 7.0) and (b) a 1-undecanethiol SAM on Au(111) measured in air

Fig. 4 Cyclic voltammograms for reductive desorption of self-assembled monolayers composed of alkanethiolates recorded in $0.5 \text{ mol dm}^{-3} \text{ KOH}$

Number of methylene unit is indicated by each curve. Scan rate: 20 mV s^{-1} . Curves are for annealed SAM samples except for curve 4. (From ref. 60), reproduced by permission. Copyright 2002, American Chemical Society)

の条件による。SAM がいったんできてから適切にアニール処理をすると、ドメインを大きくすることができる。

3 チオール誘導体の自己組織膜の還元脱離

アルカンチオールなどの SAM で被覆された金属電極をアルカリ性水溶液に浸して負の電圧を加えると、

の還元反応が進行し、吸着していたチオール分子は還元されるとともに脱着する³⁾⁴⁾。これが Porter らが初めて見いだした還元脱離反応で、アルカンチオール SAM のサイクリックボルタンメトリー (CV) の場合だと、この還元脱離に伴って鋭いピークが出現する (Fig. 4)。

還元ピークの出る位置はアルカンチオールのアルキル鎖 n が長くなるとともに負にシフトする。また、ピークの半値幅は n の増加とともに減少し、掃引速度が 20 mV s^{-1} では 20 mV 程度にまで狭くなる (Fig. 5)。 n が 9 より大きくなると半値幅の減少は頭打ちになる。これは SAM 中の分子間に強い引力が働いていること、脱着が相転移であることを示す。チオールの ω 末端が $-\text{COO}^-$ や $-\text{SO}_3^-$ の SAM では半値幅は更に狭くなる。一方、還元脱離のピーク電位は n の増加とともに負にシフトする。

チオール分子は吸着の初期、表面被覆率が小さいときは

Fig. 5 Dependences of full width at half maximum, FWHM, (a) and peak potential, E_p , (b) on n

Filled circles and open diamonds are from annealed SAMs and from non-annealed SAMs, respectively. Open circles are from the literature data. (From ref. 60), reproduced by permission. Copyright 2002, American Chemical Society)

表面に分子が寝た形で存在し、吸着分子の数の増加に伴って分子が立ち上がってより密な配向をとる⁵⁰⁾。還元脱離の様子から、このような分子のつまり具合の変化を知ることができる。Fig. 6 は、金基板をウンデカンチオール (UDT) の $1 \mu\text{mol dm}^{-3}$ 溶液に浸す時間を変えて測定した還元脱離のボルタモグラムである。初めは -0.6 V 付近と -1.0 V 付近にブロードなピークが現れるが、浸漬時間の増加とともに -0.6 V 付近のピークは消失していく。同時により負電位側のピークはより鋭くなり、ピーク電位も数十 mV 負にシフトする。STM 像との対比から、より正側のピークは表面に平行に吸着した分子の脱離、より負側のピークは表面から立ち上がった分子の脱着に対応すると考えられる。また、負側のピークの半値幅の減少とより負電位へのシフトは、分子のパッキングの具合がより密になっていくことを反映している。この例から、還元脱離の CV を用いることにより、分子間相互作用を間接的に検知することができることが分かる。

脱離プロセスは、幾つかの手段で確認できる⁵¹⁾。In situ STM を用いた脱離過程の直接イメージングが行われてい

Fig. 6 Change in the shape of voltammograms recorded in 0.5 mol dm^{-3} KOH for a series of SAM substrates prepared at varying time (indicated by each line) of immersion of the Au substrates in $1 \mu\text{mol dm}^{-3}$ undecanethiol in ethanol. Scan rate: 20 mV s^{-1}

る^{52)~54)}。それによれば、アルカンチオールで鎖長が短いものは、ドメインの境界部分や欠陥から徐々に脱離していくのに対して、長鎖の場合は相転移的である。脱離したあと、 RS^- は溶解度が小さいのでミセル状になって電極表面に滞留する。電位を再び正側に掃引すると、これらの分子が再酸化されてSAMが部分的に再生される。これに対し、短鎖のアルカンチオールや ω 末端が親水性のチオールは、脱離後、チオレートは溶液中に逃散し、再酸化による膜の再生はない。これらの違いは、サイクリックボルタモグラム上の再酸化挙動の差として知ることができる⁵²⁾。

3.1 還元脱離による吸着量の推定

Fig. 4のようなボルタモグラム上の還元ピークが反応(2)に対応するなら、その面積は吸着していたアルカンチオールの分子の数に比例するはずである。もしそうなら、還元脱離のボルタンメトリーはチオール分子の吸着量の推定に使える。ところが実験的に求めたボルタモグラムのピーク面積は、 $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})\text{R}30^\circ$ 構造から予想される値 $7.6 \times 10^{-10} \text{ mol cm}^{-2}$ より常に大きくなり、その程度は1.1~1.5

倍程度にもなる。蒸着とアニールを併用したり、単結晶を削りだして作った金表面の粗さ係数はせいぜい1.1前後なので、実験値は実効面積の増加では説明できない。

脱着すると二重層容量が変化するので、ファラデー電流のほかに充電電流も流れる。脱着すると二重層容量が大幅に増加することを考慮した充電電流の見積もりが、これまで行われてきた。しかし、その寄与は3.3で述べるように小さく、上述の差を説明できない。脱着前後の二重層容量の差のほかに、脱着の途中での被覆率の電位による変化率も充電電流に寄与する。これを見積もるには、脱着のより詳細なモデルが必要である。また、3で述べた還元脱離のその他の特徴も説明されなければならない。

3.2 還元脱離の理論

脱離が進行する過程は、比較的短鎖のアルカンチオールでは、STMなどでSAMの欠陥部分から徐々に反応が進行するように見え、核発生・成長モデルが適用できると考えられるが、炭素数が10以上になると、反応は非常に急激に進行する。前者の立場から、主にクロノアンペロメトリーを使った脱着過程の研究が幾つか報告されている^{29)55)~58)}。しかし、分子間相互作用や充電電流について、今のところこれらの解析から得られる情報は少ない。

還元脱離のボルタモグラムを説明するもう一つの有力なアプローチは、電極反応に吸着等温式を組み合わせるやり方である⁸⁾⁵⁹⁾⁶⁰⁾。還元脱離反応を

と考えると、電流-電圧特性が以下の形で表されるとする。

$$-\frac{i_F}{FA} = \bar{k}f(\theta) - \bar{k}_{\text{Rd}} \quad (4)$$

ここに、 i_F は還元脱離による電解電流、 F はファラデー定数、 A は電極の面積、 $\bar{k}$ と $\bar{k}_{\text{Rd}}$ は、それぞれ、脱離と吸着の速度定数である。また、 $f(\theta)$ は吸着したチオール分子の活量で、吸着係数を B 、脱離した RS^- の電極表面濃度を c_s とすると

$$f(\theta) = Bc_s \quad (5)$$

で表される。式(5)は吸着等温式にはかならない。 $f(\theta)$ に具体的な形を与えれば、式(4)から電流-電圧曲線の形を描くことができる。長鎖のアルカンチオールの狭いピーク半値幅を表すには、相転移をうまく表現する等温式を使う必要がある。Fig. 7は、格子統計に基づくBlum-Huckabyの等温式⁶¹⁾⁶²⁾を使って計算したボルタモグラムである。1) ピークの非対称な形、2) 半値幅が分子間相互

Fig. 7 Calculated voltammograms for $k_0 = 100 \text{ s}^{-1}$ at $g_2 = 1$ (curve 1), 2 (curve 2), 2.9 (curve 3), 3.1 (curve 4), 3.3 (curve 5), 3.5 (curve 6), 4.0 (curve 8), where k_0 is the standard rate constant and g_2 is the interaction parameter

(From ref. 60), reproduced by permission. Copyright 2002, American Chemical Society)

作用の増加とともに狭くなること, 3) 20 mV 以上ではそれが頭打ちになること, 4) 分子間相互作用の増加とともにピーク電位が負にシフトすること, がうまく説明できる (Fig. 8)⁶⁰⁾. これらは, いずれも核発生・成長モデルではうまくいかない. ピーク電位のシフトの理論値は実験値よりはるかに小さいが (Fig. 8), 実験値には, 脱離した RS^- の溶液中への移行 Gibbs エネルギーの n による変化が含まれているからである.

3.3 還元脱離に伴う充電電流の寄与

CV の場合, 充電電流 i_c は

$$-i_c = dq/dt = v dq/dE \quad (6)$$

で与えられる. ここで, v は掃引速度, q は電極の電荷密度, E は電極電位である. 脱着過程では二重層容量を表すのにフルムキンの 2 並列コンデンサーモデルが使えるとすると

Fig. 8 Fitting of calculated FWHM (dashed line) to experimental points (a) and the comparison of theoretical prediction of the shift of E_p (solid line) with experimental data (b)

Parameters for calculation: $k_0 = 10^4 \text{ s}^{-1}$. (From ref. 60), reproduced by permission. Copyright 2002, American Chemical Society)

$$\frac{dq}{dE} = C'\theta + C_0(1+\theta) + [(C' - C_0)\phi - C'\phi_N] \frac{d\theta}{dE} \quad (7)$$

ここで, C_0 , C' はそれぞれ $\theta = 0$, $\theta = 1$ のときの二重層容量, ϕ と ϕ_N は $\theta = 0$ 及び $\theta = 1$ のときのゼロ電荷電位, $E_{pzc,\theta=0}$ と $E_{pzc,\theta=1}$ を使って次のように定義される電位である. また, ϕ と ϕ_N は

$$\theta = E - E_{pzc,\theta=0}$$

及び

$$\theta_N = E_{pzc,\theta=1} - E_{pzc,\theta=0}$$

で定義される. 式 (7) の右辺の第 1 項と第 2 項は脱着前と脱着後の二重層容量の差だけで決まるのに対し, 第 3 項は被覆率の電位による変化率 $d\theta/dE$ が寄与する. これは脱着の鋭さ, つまり相転移の鋭さに依存するダイナミックな量である. したがって, 充電電流は二つの寄与からなる.

Fig. 9 Illustration of the contribution of charging current, i_c , to the voltammetric peak current of reductive desorption, i

Parameters for calculating i_F are the same as in Fig. 8. Inset illustrates the relative contribution of $i_{c,dynamic}$ (curve 1) and $i_{c,static}$ (curve 2). (From ref. 60), reproduced by permission. Copyright 2002, American Chemical Society)

$$i_c = i_{c,static} + i_{c,dynamic}$$

アルカンチオール脱着の場合は、脱着が相転移的に生じるため、後者の寄与が圧倒的に大きい。Fig. 9 に示す例では、充電電流の寄与はファラデー電流の半分に達する。これは実験的に見いだされた単分子膜から予想されるよりずっと大きなピーク面積をよく説明する。

3.4 二成分チオール SAM の混合状態

3.4.1 均一混合 SAM Figs. 4, 5 に示されているように、還元脱離ピークの位置はアルカンチオールの鎖長によって変化する。それでは、2 種類のアルカンチオールからなる二成分 SAM の場合、脱着ピークはどのようなだろうか。サイクリックボルタモグラムの様子は単結晶表面で分子がどのように混ざり合っているかによって変わってくる。アルキル鎖長が同じで、 ω 末端が異なる 2 種類のチオール、例えば UDT とメルカプトウンデカン酸 (MUA) は SAM 中でよく混ざり合っている。それぞれが単一成分の SAM の 0.5 M KOH 中での脱着電位は、 -1.06 と -0.91 V (vs. Ag/AgCl/satd.KCl) であるが、二成分 SAM の脱着ピー

Fig. 10 (a) Cyclic voltammograms for the reductive desorption of UDT-MUA mixed monolayers prepared at different ratios of MUA:UDT in ethanol: 1:0 (curve 1); 9:1 (curve 2); 4:1 (curve 3); 1:1 (curve 4); 1:4 (curve 5); 1:9 (curve 6); 0:1 (curve 7), (b) Cyclic voltammograms for the reductive desorption of MPA-HDT mixed monolayers prepared at different ratios of MPA:HDT in ethanol: 1:0 (curve 1); 20:1 (curve 2); 15:1 (curve 3); 10:1 (curve 4); 7:1 (curve 5); 3:1 (curve 6); 0:1 (curve 7)

Scan rate was 20 mV s^{-1} . (From ref. 36), reproduced by permission. Copyright 2001, American Chemical Society)

クは、この中間の電位に 1 本だけ出現する (Fig. 10, a)³⁶⁾。その位置は SAM 中における UDT と MUA の比率に比例して変化する³⁶⁾。この膜の STM では、また XPS との比較から、表面組成とピークのシフトはほぼ比例関係にある。つまり、均一混合膜の脱着は表面組成に対して理想的に振る舞うと考えてよい。しかし、UDT と MUA が完全に混じり合っているわけではないことに注意しなければならない。STM 像では、顕著な相分離は認められないが、ドメインの境界は分子像が不鮮明で MUA が好んで集まっているように見える³⁶⁾。

3.4.2 相分離 SAM 一方、ヘキサデカンチオール (HDT) とメルカプトプロピオン酸 (MPA) 等、 ω 末端だけでなく鎖長も大きく異なる 2 種類のチオールを混ぜると、Fig. 10, b に示すように、還元脱離のピークが -1.1 と -0.75 V 付近に 2 本出現する。それぞれの単一成分 SAM のピーク電位はそれぞれ、 -1.14 と -0.72 V である

Fig. 11 (a) STM image (200×200 nm) of a binary monolayer of MPA and HDT at the ratio of $\chi_{\text{MPA}}^s = 0.938$, (b) cross-sectional profile along the line drawn on (a), (c) a histogram of the depth of the pixels (512×512) of (a), referred to the highest pixel (Adapted from ref. 16).)

ことから, -1.1 V 付近のピークは MPA が主成分のドメインの脱離, -0.75 V 付近のピークは HDT が主成分のドメインの脱離に対応している, つまり, HDT と MPA が SAM 中で相分離していて, 別々の電位で脱着することを示唆する¹⁶⁾. 混合膜を STM で観察すると, たしかに, Fig. 11 に示すように表面には高さの異なる 2 種類のドメインが存在している¹⁶⁾. 言い換えると, 還元脱離の CV は,

Fig. 12 Cyclic voltammograms for the reductive desorption of binary SAMs composed of MPOH and TDT. The SAMs were formed from solutions whose total thiol concentrations were a) 10^{-6} mol dm $^{-3}$, b) 10^{-4} mol dm $^{-3}$, and c) 10^{-2} mol dm $^{-3}$. The ratios of MPOH and TDT in the solutions were (a) 1:1, (b) 3:1, and (c) 7:1, respectively. (From ref. 33), reproduced by permission. Copyright 2001, Elsevier Science, B.V.)

ナノメートルレベルでの分子の集合状態を検知している。

3・4・3 相の大きさ 均一に混じると 1 本のピーク, 相分離すると 2 本のピークということになると, その境目があるのか, あるならどのあたりか, という疑問がわいてくる. 還元脱離ピークが 1 本しか出ない均一混合系の SAM も 3・4・1 で述べたように, ドメインの境界に MUA が数分子集まっている気配濃厚である. これからすると, 多少は集まっても独立の還元脱離ピークにはならならしい. したがって, 二次元で単独のドメインだと主張できるには, どの程度の大きさが必要か, 分子は何個ぐらい集まらねばならないかが, 興味深い問題として浮かび上がってくる. Fig. 12 はテトラデカンチオール (TDT) とメルカプトプロパノール (MPOH) 二成分 SAM の還元脱離のボルタモグラムで, チオールの総濃度が $1 \mu\text{mol dm}^{-3}$, 0.1 mmol dm^{-3} , 10 mmol dm^{-3} から作成したものを比較している. これらをよく見ると, 2 本のピークの間に小さな盛り上がりが見られる. これは, 両端のピークに帰属できない, つまり二次元でのバルク相として振る舞うだけ十分な大きさを持っていない, 中途半端な混合領域の脱着に

Fig. 13 Dependence of the peak potential, E_p , of the voltammograms of MESA-ODT SAMs on the mole fraction of MESA at the surface, $\chi_{\text{surf}}^{\text{MESA}}$. (○: MESA-rich domains, ●: ODT-rich domains). (Adapted from ref. 25).)

よるものだと考えられる。これを手掛かりに、サイクリックボルタモグラムとSTM像を解析することにより、どちらのドメインにも帰属できないドメインの大きさを推定することができる。TDT-MPOHでは、TDT主体のドメインとMPOH主体のドメインのいずれかに属するためには、 15 nm^2 程度、つまり50分子ぐらい同種の分子が集まらなければならないということが分かってきた。HDT-MPAの相分離系でも同様の値が得られている¹⁶⁾。

3・4・4 ドメインへの相互溶解度 相分離している場合でもドメインの組成は単一ではない。Fig. 12の例では、TDTドメインにMPOHが、またMPOHドメインにはTDTが溶解していると考えられるが、その程度を見積もることは難しい。相分離して生じる2本のピークの電位は、単一成分の場合のピーク電位からやや動くことに注目すると、相互溶解度を見積もることができる。元々相互に混じり合う系UDTとMUAなどの二成分系では、ピーク電位のシフトは表面組成の変化に対応している (Fig. 10) ことから、相分離系のピーク電位のシフトも相互溶解度の程度を表していると見ることができる。オクタデカンチオール (ODT)-メルカプトエタンスルホン酸 (MESA) 二成分系の場合のピーク電位のシフトを Fig. 13 に示す²⁵⁾。これより、モルパーセントで表した相互溶解度は、MESA in ODTが5.7%、ODT in MESAが14%、また、HDT-MPA二成分系だとMPA in HDTとHDT in MPAが、それぞれ10%と21%である。相分離してドメインを形成しているSAMでも相互溶解度は意外と大きいことが分かる。また、ドメインのサイズが大きいほど、相互溶解度は

小さくなる³³⁾。Fig. 12のTDT-MPOH二成分系だと、 $1 \mu\text{mol dm}^{-3}$ (曲線 a)、 $100 \mu\text{mol dm}^{-3}$ (曲線 b)、 10 mmol dm^{-3} (曲線 c) とSAMを作るときのチオール濃度が高いほど、ドメインのサイズが小さくなり、MPOH in TDTはこの順に11, 53, 85%、またTDT in MPOHは7.8, 12, 14%と増加する。相分離したときの相の大きさは、用いるチオール溶液の濃度、溶媒の種類、浸漬時間、温度その他で変わる。結晶成長の場合と同じで希薄な溶液からSAMを生成させると、より大きなドメインができる。また、ドメインの形は下地の金の原子配列に影響される³³⁾。

3・4・5 SAM中のチオール分子と溶存するチオール分子との交換反応 金属表面に吸着したチオールは、酸化還元や加熱により脱着するだけでなく、チオールを溶かす溶媒中にSAMを入れると溶脱する。その溶液が別種のチオールを含んでいると交換反応が起きる。この交換反応過程を還元脱離を利用して追跡することができる。Fig. 14は、Au(111)面上に形成したHDTのSAMを、 1 mmol dm^{-3} メルカプトドデカン酸 (MDDA) のエタノール溶液に浸した後、取り出して還元脱離ピークの位置を調べたものである²⁷⁾。基板を浸漬する時間とともにHDTのピークが減少し、それとともにより正の電位に新しいピークが成長してくる。これは、交換反応がランダムではなく、相分離を伴いながら、つまりあるドメインについて、ある場所から徐々にHDTからMDDAへの交換が生じていることを意味する。この交換反応の時定数は 31°C で $9.1 \times 10^{-3} \text{ h}^{-1}$ であった。完全に交換してしまうには2週間程度かかる。興味深いことに、この逆、すなわちMDDAのSAMをHDTで置換する反応はずっと遅い。MDDAのSAMでは水素結合のネットワークで分子が安定化されていて、交換反応を妨げているようである²⁷⁾。

3・5 SAM中のチオール分子の選択的置換

3・4・2で述べたように、相分離した二成分膜は二つの還元脱離ピークを与える。したがって、SAMを付けた基板の電位を適当に保持することによって、片方の種類のチオールからなるドメインのみを選択的に脱離させることができる⁴⁰⁾。Fig. 15にその例を示す。まずMPAとHDTの相分離膜を作り (Fig. 15, a)、そのあとMPAのみを選択的に脱離させる (Fig. 15, b)。その基板を一度洗浄した後、MPAを含むエタノール溶液に浸漬すると、再び二成分チオール膜ができる (Fig. 15, c) 溶液に別の種類のチオールを入れておけば、もとMPAドメインであったところが新しいチオール分子のドメインに置き換わる。例えばMPAをMUAに置き換えると、Fig. 15, dのボルタモグラムが得られ、右側のピークのシフトから確かに置き換えられていることが確認できる。

この置換プロセスは、STMでも確認されている⁴²⁾。ド

Fig. 14 Linear-scan voltammograms for reductive desorption of HDT self-assembled monolayers after immersed in 1 mmol dm^{-3} MDDA ethanol solution at 31°C

Time of immersion: 0 (curve 1), 24 (curve 2), 48 (curve 3), 72 (curve 4), 96 (curve 5), 124 (curve 6), 144 (curve 7), 168 (curve 8), 219 (curve 9), and 336 (curve 10) h. (From ref. 27), reproduced by permission. Copyright 2001, American Chemical Society)

Fig. 15 Cyclic voltammograms for the reductive desorption of various SAMs in 0.5 M KOH solution: (a) original phase-separated binary SAM of MPA and HDT where the surface mole fraction of MPA is 0.49; (b) SAM after the selective desorption of MPA; (c) regenerated binary SAM of MPA and HDT; (d) binary SAM of MUA and HDT after the selective replacement of MPA with MUA

Initial potential: -0.2 V ; Scan rate: 20 mV s^{-1} ; Electrode area: 0.5 cm^2 . (Adapted from ref. 40).)

メインの大きさは数十 nm^2 程度であるので、ナノメートル程度の領域の組成をコントロールするのに有用である。後述のように SAM 表面のドメイン間に一定のスペースを保って酵素を固定したり⁴⁵⁾、オリゴヌクレオチドをある程度粗に並べたりするのに使われている⁴⁷⁾。

3・6 二成分チオール SAM のぬれ

SAM のぬれ特性は重要である。アルカンチオール SAM の水に対する接触角 θ は大きく、表面をぬらさないのに対して、 ω -末端が $-\text{COOH}$ や $-\text{OH}$ だと水は表面に広がる。

二成分 SAM ではどうか。成分 A と B からなる二成分系のぬれでは、次の Cassie の式が使えると考えられている。

$$\cos \theta = (1 - f_A) \cos \theta_B + f_A \cos \theta_A \quad (8)$$

ここで f_A は表面における A の分率、 θ_A と θ_B は表面がそれぞれ A のみ、B のみで覆われているときの接触角である。しかし、ナノメートルスケールで相分離があると、実際にはそうとは限らない。3・5 で述べたように選択的置換を利用すると、本来なら相分離しない二成分膜を分離させた非平衡な分布を持つ SAM を作るができる。これを利用して相分離のスケールが接触角に与える影響を調べた⁴¹⁾。

Fig. 16, a) は、相分離した HDT-MPA の二成分膜と相分離しない MUA-UDT 二成分膜の接触角を調べたものである。後者の二成分膜では $\cos \theta$ は Cassie の式に従って変化するが、HDT-MPA では、Cassie の式から大きくはずれた。表面に MPA がかなりあっても、接触角は HDT のドメインで決まっているらしい。

本来相分離しない UDT と MUA に 3・5 の方法を使って相分離させた SAM の接触角を測定したところ、均一に混合した UDT-MUA 膜と同じく Cassie の式が当てはまるという結果を得た (Fig. 16, b)。したがって、HDT-MPA で見られた Cassie の式からの大きなずれは、背の高さの異なった二成分膜がドメイン構造をなしていることによるらしい。

3・7 SAM 中のチオール分子の表面拡散

二成分チオール膜の選択的置換は、吸着したチオール分子の表面拡散の研究にも有用である。3・4・1 で述べたように、UDT と MUA の二成分 SAM は相分離しない。そこで、3・6 と同様に UDT と MPA の相分離二成分膜を作った後、MPA ドメインの部分を MUA に置き換える。Fig. 17, a はこうして作った相分離した UDT-MUA SAM の CV である。こうして作った複数の基板を 60℃ の水に浸して相互拡散していく様子を、1 枚ずつ時間をおいて取り出し、還元脱離の CV を記録した (Fig. 17, b, c, d)⁴⁴⁾。時間が経つに従って 2 本のピークは徐々に近づいて、335 時間後には 1 本になっていた。この結果から、チオール分子の SAM 中での拡散係数は、60℃ では $10^{-18} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ のオーダーであることが分かった⁴⁴⁾。

3・8 SAM 表面の解離特性と対イオン結合性

ω 末端が $-\text{COO}^-$ や $-\text{SO}_3^-$ のチオールの還元脱離ピークは非常に鋭く、MPA のように短鎖のものでも 20 mV 以下になる⁵¹⁾。これは、分子間に強い引力が働いていることを意味するが、直感的には不思議である。還元脱離を行うア

Fig. 16 Advancing contact angle of water, $\cos \theta$, plotted against the mole fraction of MUA, $\chi_{\text{surf}}^{\text{MUA}}$, for (a) phase-separated binary SAMs of HDT and MPA (■) and homogeneously mixed binary SAMs of UDT and MUA (○), (b) homogeneously mixed (○) and phase-separated (●) binary SAMs of UDT and MUA

The solid line represents the prediction from the Cassie equation. (Adapted from ref. 41).)

ルカリ性水溶液では、これらのチオールは負に帯電しているはずだからである。Au-SR-COOH の見掛けの pK がアルカリ側に大きくシフトすることが知られている。例えば MPA の SAM の pK は 9 程度である⁶³⁾。この大きなシフトは、解離した基の静電反発を考慮してある程度説明できる。しかし、解離が進むに従って事情は変わってくる。

溶液中に存在する対イオンである陽イオンが負に帯電した SAM 表面と強い相互作用をして、Au-SR-COO⁻ とおしの分子間相互作用を緩和するようになる。こうなると、Au-SR-COOH はむしろ解離しやすくなる。対イオンが、Au-SR-COO⁻ の間に規則的に配列して二次元イオン結晶を作ると、逆に SAM 間には強い分子間引力が働く。これ

Fig. 17 Cyclic voltammograms for the reductive desorption of artificially prepared phase-separated binary SAMs of UDT and MUA measured at 20 mV s^{-1} in 0.5 mol dm^{-3} KOH solution

The SAM-adsorbed gold substrate was annealed at 60°C in pure water for 0 (a), 186 (b), 212 (c), and 355 h (d). The surface mole fraction of UDT is ca. 0.5, the initial potential is -0.2 V , and the electrode area is 0.5 cm^2 . (Adapted from ref. 44).)

が Au-S-R-COO^- や Au-S-R-SO_3^- のチオールの還元脱離ピークの半値幅が小さくなる理由である⁶⁴⁾.

式(1), (2) から分かるように, 還元脱離は pH に依存する. ω 末端に $-\text{COOH}$ を持つ SAM では, 更にその解離特性によっても還元脱離の電位が影響を受ける. これを利用して末端- COOH の SAM の解離特性を調べた例が報告されている⁶⁵⁾.

SAM 上での静電相互作用が還元脱離挙動に大きく影響を与えるなら, 末端が $-\text{COOH}$ あるいは $-\text{SO}_3^-$ と $-\text{NH}_2$ のチオールを混合するとどうなるだろうか. $\text{Au}(111)$ 上での末端 $-\text{NH}_2$ の SAM の pK は 5 程度であることが分かっている⁶³⁾. 末端が $-\text{COOH}$ あるいは $-\text{SO}_3^-$ と $-\text{NH}_2$ チオールからなる混合 SAM 膜は, 単一の鋭い還元脱離ピークを与える. ピークの半値幅は 20 mV 以下である. ピーク電位

Fig. 18 Dependence of the peak width at half-maximum of the voltammetric peaks of the AET-MESA binary SAMs on the solution composition (χ_{MESA}^s)

は, SAM を調製するために用いたエタノール溶液中でのこれら 2 種のチオールの組成比の広い範囲にわたって一定である. 一方, 脱離ピークの半値幅は, Fig. 18 の MESA とアミノエタンチオールの例が示すように, SAM の調製に用いた二成分チオールのエタノール溶液の組成によらず一定である⁶⁶⁾. これらの事実は, $\text{Au}(111)$ 上で末端が $-\text{COO}^-$ あるいは $-\text{SO}_3^-$ と $-\text{NH}_3^+$ が強い静電相互作用で安定化されて存在していることを示唆する⁶⁶⁾. 還元脱離を行う 0.5 mol dm^{-3} KOH 等の強いアルカリ性水溶液中でも, SAM 中のアミノ基は $-\text{NH}_3^+$ の形であると考えられる.

3.9 SAM 表面における化学反応追跡

SAM 表面における化学反応は, SAM の性質の改変を行ったり特定の分子を固定したりするのに重要であり, 幾つか研究例がある^{67)~74)}. 還元脱離は, これまでにも述べてきたように, 末端の官能基の性質にも敏感であるので, 反応前後の SAM 末端の性質の差による脱離挙動を利用して, 反応過程を追跡することができる⁷⁴⁾. Fig. 19 は MPOH からなる SAM を, 1 mol dm^{-3} イソシアン酸ブチルエステルと 0.2 mol dm^{-3} トリエチルアミンを含むトルエン溶液に浸し, 還元脱離ピークの時間変化を見たものである. 反応によって SAM 表面にウレタン結合を介してブチル基が導入されると, その部分の還元脱離ピークはより負電位のシフトするはずである. Fig. 19 の結果は, SAM 表面で確かに化学反応が進行していることを示している.

3.10 機能性分子の固定化の鋳型としての二成分 SAM

これまでの例から, 二成分チオール SAM の表面組成や相状態を, ある程度コントロールできることが分かる. 著者らは, これまでこれを利用して, シトクローム c のドメイン選択的な吸着, 西洋ワサビペルオキシダーゼの特定のドメイン上への吸着や配置などを試み, 前者については電

Fig. 19 Reaction-time dependence of the peak potential for the reductive desorption of SAMs

Toluene solutions containing 1 mol dm^{-3} isocyanic acid n-butyl ester and 0.2 mol dm^{-3} triethylamine were reacted with MPOH SAMs on Au(111) at room temperature.

気化学的な活性⁷⁵⁾, 後者については酵素活性が保持された状態で⁴⁵⁾⁷⁶⁾, ドメイン特異的にタンパク質の固定化ができることを確認している。

4 結 論

電気分析化学の手法は, これまでは主として被験物質の濃度, 平衡電位, 反応速度などを得る手段として用いられてきた. この方向の行き着く先は, 単分子の検出ということになるであろう. 実際こうした研究も行われている. しかし上記の例は, それとは全く別の方向の, 電流-電圧測定というだれにでも手軽にできる方法を用いて行いたいわば古典的な研究である. しかし, 還元脱離の CV は, 電気分析化学の手法が物質の集合状態, まとまった分子集団の性質を研究するのに有用であることを示しているという点で, 興味深い.

STM や振動分光法などと比べると, 得られる物理量は間接的ではあるが, ドメインの大きさ, 状態, それが発揮する巨視的性質を調べることができるという強みがある. 還元脱離の理論のいっそうの発展が, 間接的なシグナルをより明りょうな物理的描像にする鍵であると思われる.

本論文で述べた研究は, 文部省科学研究費補助金 (奨励研究 (A) 課題番号 12750731 (保原大介); 特定領域研究 (A) (2) 課題番号 11118235 (垣内 隆)) の助成を得ている.

文 献

1) A. Ulman: "An Introduction to Ultrathin Organic Films from Langmuir-Blodgett to Self-Assembly", (1991),

(Academic Press, San Diego).
 2) H. O. Finklea: "Electroanalytical Chemistry", Edited by A. J. Bard, I. Rubinstein, Vol. 19, p. 109 (1996), (Marcel Dekker, New York).
 3) C. A. Widrig, C. Chung, M. D. Porter: *J. Electroanal. Chem.*, **310**, 335 (1991).
 4) M. M. Walczak, D. D. Popenoe, R. S. Deinhammer, B. D. Lamp, C. Chung, M. D. Porter: *Langmuir*, **7**, 2687 (1991).
 5) D. Weisshaar, M. M. Walczak, M. D. Porter: *Langmuir*, **9**, 323 (1993).
 6) M. T. Rojas, R. Königer, J. F. Stoddart, A. E. Kaifer: *J. Am. Chem. Soc.*, **117**, 336 (1995).
 7) W. R. Everett, T. L. Welch, L. Reed, I. Fritsch-Faules: *Anal. Chem.*, **67**, 292 (1995).
 8) J. J. Calvente, Z. Kováčová, M. D. Sanchez, R. Andreu, W. R. Fawcett: *Langmuir*, **12**, 5696 (1996).
 9) D.-F. Yang, C. P. Wilde, M. Morin: *Langmuir*, **12**, 6570 (1996).
 10) C.-J. Zhong, M. D. Porter: *J. Electroanal. Chem.*, **425**, 147 (1997).
 11) C.-J. Zhong, J. Zak, M. D. Porter: *J. Electroanal. Chem.*, **421**, 9 (1997).
 12) D.-F. Yang, C. P. Wilde, M. Morin: *Langmuir*, **13**, 243 (1997).
 13) D.-F. Yang, H. Al-Maznai, M. Morin: *J. Phys. Chem. B*, **101**, 1158 (1997).
 14) M. Nishizawa, T. Sunagawa, H. Yoneyama: *J. Electroanal. Chem.*, **436**, 213 (1997).
 15) H. Zhang, H. Xia, H. Li, Z. Liu: *Chem. Lett.*, **1997**, 721.
 16) D. Hobara, M. Ota, S. Imabayashi, K. Niki, T. Kakiuchi: *J. Electroanal. Chem.*, **444**, 113 (1998).
 17) J. S. Peanasky, R. L. McCarley: *Langmuir*, **14**, 113 (1998).
 18) D. Oyamatsu, M. Nishizawa, S. Kuwabata, H. Yoneyama: *Langmuir*, **14**, 3298 (1998).
 19) D. Oyamatsu, S. Kuwabata, H. Yoneyama: *J. Electroanal. Chem.*, **473**, 59 (1999).
 20) H. Azehara, S. Yoshimoto, H. Hokari, U. Akiba, I. Taniguchi, M. Fujihira: *Electrochemistry*, **67**, 1227 (1999).
 21) H. Azehara, S. Yoshimoto, H. Hokari, U. Akiba, I. Taniguchi, M. Fujihira: *J. Electroanal. Chem.*, **473**, 68 (1999).
 22) S. Yoshimoto, M. Yoshida, S. Kobayashi, S. Nozute, T. Miyawaki, Y. Hashimoto, I. Taniguchi: *J. Electroanal. Chem.*, **473**, 85 (1999).
 23) K. Nishiyama, T. T. Kie, I. Taniguchi: *Chem. Lett.*, **1999**, 753.
 24) M. Byloos, H. Al-Maznai, M. Morin: *J. Phys. Chem. B*, **103**, 6554 (1999).
 25) D. Hobara, K. Ueda, S. Imabayashi, M. Yamamoto, T. Kakiuchi: *Electrochemistry*, **67**, 1218 (1999).
 26) N. Kanayama, H. Kitano: *Langmuir*, **16**, 577 (2000).
 27) T. Kakiuchi, K. Sato, M. Iida, D. Hobara, S. Imabayashi, K. Niki: *Langmuir*, **16**, 7238 (2000).
 28) Q. Chi, J. Zhang, J. U. Nielsen, E. P. Friis, I. Chorkendorff, G. W. Canters, J. E. T. Andersen, J. Ulstrup: *J. Am. Chem. Soc.*, **122**, 4047 (2000).
 29) N. Mohtat, M. Byloos, M. Soucy, S. Morin, M. Morin: *J. Electroanal. Chem.*, **484**, 120 (2000).
 30) J. Zhang, Q. Chi, J. U. Nielsen, E. P. Friis, J. E. T. Andersen, J. Ulstrup: *Langmuir*, **16**, 7229 (2000).

- 31) S.-S. Wong M. D. Porter: *J. Electroanal. Chem.*, **485**, 135 (2000).
- 32) T. Kawaguchi, H. Yasuda, K. Shimazu, M. C. Porter: *Langmuir*, **16**, 9830 (2000).
- 33) D. Hobara T. Kakiuchi: *Electrochem. Commun.*, **3**, 154 (2001).
- 34) H. Munakata, S. Kuwabata, Y. Ohko, H. Yoneyama: *J. Electroanal. Chem.*, **496**, 29 (2001).
- 35) T. Sawaguchi, Y. Sato, F. Mizutani: *J. Electroanal. Chem.*, **496**, 50 (2001).
- 36) T. Kakiuchi, M. Iida, N. Gon, D. Hobara, S. Imabayashi, K. Niki: *Langmuir*, **17**, 1599 (2001).
- 37) K. Shimazu, T. Kawaguchi, T. Isomura: *J. Am. Chem. Soc.*, **124**, 652 (2002).
- 38) R. Madueño, T. Pineda, J. M. Sevilla, M. Blázquez: *Langmuir*, **18**, 3903 (2002).
- 39) D. Weisshaar, B. D. Lamp, M. D. Porter: *J. Am. Chem. Soc.*, **114**, 5860 (1992).
- 40) S. Imabayashi, D. Hobara, T. Kakiuchi, W. Knoll: *Langmuir*, **13**, 4502 (1997).
- 41) S. Imabayashi, N. Gon, T. Sasaki, D. Hobara, T. Kakiuchi: *Langmuir*, **14**, 2348 (1998).
- 42) D. Hobara, T. Sasaki, S. Imabayashi, T. Kakiuchi: *Langmuir*, **15**, 5073 (1999).
- 43) D. Oyamatsu, H. Kanemoto, S. Kuwabata, H. Yoneyama: *J. Electroanal. Chem.*, **497**, 97 (2001).
- 44) S. Imabayashi, D. Hobara, T. Kakiuchi: *Langmuir*, **17**, 2560 (2001).
- 45) D. Hobara, Y. Uno, T. Kakiuchi: *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **3**, 3437 (2001).
- 46) D. Hobara, Y. Yamamura, T. Sasaki, T. Kakiuchi: *Electrochemistry*, **68**, 202 (2001).
- 47) M. Satjapipat, R. Sanedrin, F. Zhou: *Langmuir*, **17**, 7637 (2001).
- 48) W. Paik, S. Eu, K. Lee, S. Chon, M. Kim: *Langmuir*, **116**, 10198 (2000).
- 49) S. Chon W. Paik: *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **3**, 3405 (2001).
- 50) G. E. Poirier: *Chem. Rev.*, **97**, 1117 (1997).
- 51) S. Imabayashi, M. Iida, D. Hobara, Z. Q. Feng, K. Niki, T. Kakiuchi: *J. Electroanal. Chem.*, **428**, 33 (1997).
- 52) D. Hobara, K. Miyake, S. Imabayashi, K. Niki, T. Kakiuchi: *Langmuir*, **13**, 3590 (1998).
- 53) D. Hobara, M. Yamamoto, T. Kakiuchi: *Chem. Lett.*, **2001**, 374.
- 54) H. Wano K. Uosaki: *Langmuir*, **17**, 8224 (2001).
- 55) D. F. Yang M. Morin: *J. Electroanal. Chem.*, **429**, 1 (1997).
- 56) D.-F. Yang M. Morin: *J. Electroanal. Chem.*, **441**, 173 (1998).
- 57) I. A. Vinokurov, M. Morin, J. Kankare: *J. Phys. Chem. B*, **104**, 5970 (2000).
- 58) W. H. Mulder, J. J. Calvente, R. Andreu: *Langmuir*, **17**, 3273 (2001).
- 59) J. J. Calvente, Z. Kováčová, R. Andreu, W. R. Fawcett: *J. Chem. Soc., Faraday Trans.*, **92**, 3701 (1996).
- 60) T. Kakiuchi, H. Usui, D. Hobara, M. Yamamoto: *Langmuir*, **18**, 5231 (2002).
- 61) L. Blum D. A. Huckaby: *J. Chem. Phys.*, **94**, 6887 (1991).
- 62) L. Blum, D. A. Huckaby, M. Legault: *Electrochim. Acta*, **41**, 2207 (1996).
- 63) T. Kakiuchi, M. Iida, S. Imabayashi, K. Niki: *Langmuir*, **16**, 5397 (2000).
- 64) manuscript in preparation.
- 65) H. Munakata S. Kuwabata: *Chem. Commun.*, **2001**, 1338.
- 66) manuscript in preparation.
- 67) H. V. Ryswyk, E. D. Turtle, R. Watson-Clark, T. A. Tanzer, T. K. Herman, P. Y. Chong, P. J. Waller, A. L. T. C. E. Wagner: *Langmuir*, **12**, 6143 (1996).
- 68) L. Yan, C. Marzolin, A. Terfort, G. M. Whitesides: *Langmuir*, **13**, 6704 (1997).
- 69) Schönherr, V. Chechik, C. J. M. Stirling, G. J. Vancso: *J. Am. Chem. Soc.*, **122**, 3679 (2000).
- 70) M. N. Yousaf, E. W. L. Chan, M. Mrksich: *Angew. Chem. Int. Ed.*, **39**, 1943 (2000).
- 71) E. W. L. Chan, M. N. Yousaf, M. Mrksich: *J. Phys. Chem. A*, **104**, 9315 (2000).
- 72) B. Vaidya, J. Chen, M. C. Porter, R. J. Angelici: *Langmuir*, **17**, 6569 (2001).
- 73) Y. Kwon M. Mrksich: *J. Am. Chem. Soc.*, **124**, 806 (2002).
- 74) manuscript in preparation.
- 75) D. Hobara, S. Imabayashi, T. Kakiuchi: *Nano Lett.*, **2**, 1021 (2002).
- 76) 保原大介, 鵜野雄介, 垣内 隆: 分析化学 (*Bunseki Kagaku*), **51**, 455 (2002).

要 旨

金属表面に形成されたチオール誘導体自己組織単分子膜 (SAM) の還元的脱離のサイクリックボルタンメトリーの研究例を紹介した。還元脱離過程は, SAM の状態を分析するのに有効である。SAM 中の分子間相互作用, 二成分系の相挙動などの構造的な情報だけでなく, 吸着した分子の溶液中の分子との置換反応速度, 吸着した分子の表面拡散速度, SAM 表面での化学反応の速度などについての情報を比較的容易に得ることができることを例示した。