総説

吸着自己組織化

—吸着を利用した有機分子の二次元配列制御—

國武 雅司

熊本大学工学部物質生命化学科・講師

(〒860-8555 熊本県熊本市黒髪2丁目39-1)

Two-Dimensional Highly Ordered Molecular Layers
Prepared by Adsorption-Induced Self-Organization

Masashi KUNITAKE

Applied Chemistry & Biochemistry, Kumamoto University

(39-1 Kurokami 2-chome, Kumamoto-shi, Kumamoto-ken 860-8555)

Abstract: Adsorption-induced self-organization is a new concept for “wet process” techniques for preparing highly ordered molecular adlayers by spontaneous adsorption in aqueous solution. The essential step is a controlled “mild” adsorption, which makes possible rapid surface diffusion and adsorption/desorption equilibrium. To conduct “mild” adsorption, the choice of substrate and setting of electrode potential are most possible. STM visualization of highly ordered molecules provides fundamental data on intermolecular interactions.

Key words: adsorption-induced self-organization, two-dimensional supramolecular arrangement, high-resolution imaging by *in-situ* STM, “Wet process” technique

1 はじめに

有機分子の吸着構造・挙動は、古くから触媒化学・表面化学・電気化学などの様々な分野にまたがり盛んに研究が行われてきた^{1),2)}。近年、STM, AFM など走査型プローブ顕微鏡とその関連技術の発展は、吸着層の研究を大きく進歩させた²⁾。特に原子解像度という点で大きな利点を有している STM は、超高真空中や固液界面での金属・半導体の表面構造の原子スケールでの観察ばかりか、分子のありのままの姿を溶液中で観察することも可能にした。自らが合成した有機分子のありのままの姿をその場（反応場）で見たいという有機化学者の注目を集めている。しかし現在でも有機分子を高解像度で観察することは容易なことではない。HOPG, MoS₂ 上における液晶化合物、フェニルオクチル溶媒中での脂肪酸化合物、芳香族を含むチオール基を有する有機分子が金表面に形成する自己組織膜などの限られた系ないしは、MBE などの真空蒸着法で作成され高真空中で観察された系など、未だに系は限られている。溶液中での観察ということであればなおさら研究例が少ないのが現状であ

る。この理由は、有機分子の導電性の低さではなく、STM 観察に適した高配向の有機超薄膜を原子レベルで平坦な固体基板上に形成する手法が真空蒸着法を除き明確になっていなかった点が挙げられる。

有機分子の吸着構造は、基板から規制された構造としての側面が強調されてきた。しかし実際には、有機分子の吸着構造は基板からのエピタキシャルな相互作用と吸着分子間の相互作用（自己組織力）との両方の力のバランスで決定されている。有機分子と基板の吸着力と吸着の熱力学的平衡を制御することで、単なるエピタキシーではなく、分子間相互作用により自己組織化した二次元分子膜 (Fig. 1, 2) を “wet process” で作製することができることが近年明らかになってきた^{3)~8)}。これを溶液からの吸着に基づく新たな分子組織化（吸着自己組織化；Adsorption-induced self-organization）法として捉え、筆者らは研究を展開している。これにより、様々な分子を二次元結晶化させ、STM を用いて溶液中で高解像度観察を行うことが可能になった。ここではいくつかの例を挙げながら吸着自己組織化を説明したい。

Fig. 1 High Resolution STM Image and the Model of a TMPyP Adlayer on a Iodine-Modified Au(111) Surface Prepared by Adsorption-Induced Self-Organization.

Fig. 2 Highly Ordered Molecular Layers of Crystal Violet (A) and 4,4'-Bis(N-methyl-pyridinium)-p-phenylenedivinylene (B, PPV) on Iodine-Modified Au(111) Surfaces.

2 吸着自己組織化

吸着自己組織化法による二次元自己組織化膜の形成は、溶液からの自発的吸着によって行われる。従って、原理・方法はいたって簡単で、大がかりな装置等は一切必要としない。しかし実際には基板となる金属表面や単

結晶電気化学等の知識と清浄な実験条件が要求され、制御された吸着を行うための適当な吸着条件の設定が必要となる。

有機分子の基板表面への吸着挙動は簡略化して考えると、基板と分子の相互作用の強さから A から D の 4 つの状態に分類できる (Fig. 3)。A は、基板との相互作

Fig. 3 Classification of Adsorption Behaviors.

Fig. 4 Adsorption-Induced Self-Organization.

用が極端に弱い系であり、実質的に吸着が起こらないケースである。これに対し、Dは分子—基板間相互作用が非常に強い場合で分子は強く基板に固定されている。この様な系では分子は配列しておらず、ランダムに吸着している場合がほとんどである。なぜなら、吸着そのものはランダムな衝突反応であり、配列するためには吸着後の再配列が必要だからである。Bは、やや相互作用が強くなった系で分子は表面に引き寄せられるが、早い吸脱着平衡状態にあり、表面に固定されていない。BとDの間に当たるCが吸着自己組織化に当たる。Cでは、吸着後の孤立分子の側方拡散や吸脱着平衡が維持されており、分子—基板間相互作用より分子間相互作用の影響が大きく反映される。そのためFig. 4に示したように分子は吸着しながら自己組織化し二次元自己組織化膜が形成される。この条件では、孤立した分子は表面で不安定であり、自己組織化することにより初めて安定に表面に存在する。吸着自己組織化膜を作製するポイントは、Cの条件を満たす、すなわち強すぎず弱すぎない適度な吸着条件をどのようにして設定するかにある。

基板を変えれば、有機分子の吸着挙動が変化することは容易に予想される。有機分子の高解像度 STM 観察に

おいては、原子スケールで平滑な導電性基板が必要条件であり、HOPGやMoS₂などの劈開性基板や単結晶金属表面がこれに当たる。その中で、目的とする有機分子の吸着自己組織化に適した基板の選定が必要となる。HOPGやMoS₂などの劈開性基板は、液晶分子の観察などに適した基板として広く用いられており、劈開することで常にフレッシュな表面が簡単に得られるという利点がある。これに対し、単結晶金属表面を用いることで金属の種類、指数面の種類、表面修飾の有無等、様々な基板のバリエーションの中からの選択が可能となる。金属の種類と吸着の強さはほぼ凝集エネルギーに比例した傾向が見られ、吸着自己組織化が可能な適当な系を探すうえで、目安となっている。ただし、表面の平滑化・清浄化においては劈開性基板ほど容易ではなく、単結晶電気化学・表面化学の知識が必要となる。

3 ヨウ素修飾金表面での芳香族分子の吸着自己組織化

ポルフィリンなどの比較的大きな芳香族分子の吸着自己組織化に適した基板の一つとしてヨウ素を単原子層修飾した金属単結晶基板がある⁹⁾。清浄化した金属基板を

KI 水溶液に浸すだけでヨウ素原子が単分子層吸着したヨウ素修飾表面を準備することが出来る。こうした基板上に水溶液から吸着させるだけで、有機結晶ないしは Molecular Beam Epitaxy (MBE) 法で作成された分子膜に匹敵する高次配列を有する二次元有機薄膜をなんら大がかりな装置、エネルギーを必要とせずに形成することができる^{4)~7)}。Fig. 1, 2, 9 に示した STM 像はいずれもヨウ素修飾金(111) 単結晶表面に吸着自己組織化させた高配向分子膜を溶液中で STM 観察したものである。こうした高度に配向した分子膜は金(111) 表面の全域に渡って観察される。対照的に未修飾の金(111) 単結晶表面においては、Fig. 5 に示したように無配向でランダムな吸着が観察される。化学的により不活性なヨウ素修飾表面は、未修飾の金属表面に吸着させた場合と比べ、有機分子の吸着が弱められて吸着自己組織化が可能となる。Fig. 1 は、観察されたポルフィリンの一種である TMPyP の吸着自己組織化膜の STM 像である。TMPyP 分子は非常に高度に配列している。基板に対してフラットに吸着し、45 度異なった配列方向を有する 2 種類の異なった分子列が互い違いに並んだ入れ子構造を取ることではば最密充填構造を取っている。個々の分子像はピリジル基に相当する外側の 4 つのスポットとポルフィン環部分に当たる内側の 4 つのスポットから形成されており、化学構造モデルとよく一致し、分子内部の構造まで解像されていることがわかる。コバルトのような金属イオンが配位した Co-TMPyP では、中心金属イオンが明確に解像される。

Fig. 2 A, B には、他の例として同様にヨウ素修飾金(111) 表面上に形成したクリスタルバイオレット (三菱型) 及びビスピリジニウムフェニレンピニレン (3 個の

スポットからなる葉巻型構造) の高配向分子膜の STM 像を示した。どちらも分子中の個別の芳香環がスポットとして観察され、分子の形態が明確に画像化されている。このような高解像度の STM 像は分子膜中での吸着配向を含む分子の配列構造だけでなく、分子の固液界面でのコンフォメーションやドメイン境界の成り立ちも明らかにすることが可能である。

これらの STM 像は、すべて溶液中で測定されており、分子が吸着・配列する動的過程のその場観察も可能である。TMPyP の吸着の初期状態において、隣の分子と 2 つのピリジニウム環部分を揃えながら、TMPyP 分子が紐状に連なりながら動き廻っている様子が観察された (Fig. 6)。このことは、吸着自己組織化が起こる条件では、孤立した分子は表面で固定されておらず、動き廻っていることを示している。この結果から TMPyP は 4 つのピリジニウム環を有する高カチオン性分子でありながら分子間に強い引力が働いており、それが自己組織化の駆動力であることを初めて明らかにした。カウンターアニオンを分子間で共用することで引力として働くと考えられる。分子膜の成長は、被覆率の増加とともにひも状構造が束ねられ、二次元的な島上のドメインが生成し、これが成長していくという過程が観察されている。

Fig. 7 では、吸着が不十分な状態で観察された TMPyP の島状構造を示している。数十秒おきに観察すると、この TMPyP の島が動いていることがわかる。興味深いことに島は動き廻っているが、回転することなく一定の軸配列を保ちながら移動している。このことは非常に初期に観察された 1 次元的ひも構造中 (Fig. 6) で吸着した分子の向きが全く規制されていないことと対照的である。このことは、二次元的な分子膜になって初

Fig. 5 A Disordered TMPyP Adlayer onto a Bare Au(111) Surface.

Fig. 6 One-dimensionally Self-Organized TMPyP Molecules on an Iodine-Modified Au(111) Surface.

Fig. 7 Sequential STM Images of TMPyP Islands on an Iodine-Modified Au(111) Surface. Interval time was approximately 20S.

Fig. 8 Sequential STM Images of "mosaic" Structure of TMPyP Adlayers on an Iodine-Modified Au(111) Surface.

めて基板からエピタキシャル制御が働くことを示している。ヨウ素修飾金属表面に形成した吸着自己組織化膜の多くは、エピタキシャルであっても、下地の基板との単純な規則性を示さない。分子は特定の吸着サイトに固定されているのではなく、分子膜として基板ともしっかり安定な軸方向に規制されているといえる。

低濃度からの吸着では、比較的均一でドメインが大きく欠陥の少ない分子膜を生じるのに対して、表面に高濃度の分子を急速に供給すると多数の小さなドメインが寄り集まったモザイク状の構造 (Fig. 8) を生じる。このモザイク構造では、ドメインの境界の分子が動き廻り、となりのドメインとの間で最配列を繰り返している様子

が観察される。

二次元自己組織化膜は、二次元的結晶構造ともみなせる構造であり、基本的に対称性の高い分子が配列させやすい。しかし吸着自己組織化膜は対称性の高い分子からのみ得られるものではない。対称性の低い有機分子の例としてキラル分子、ピナフチルカルボン酸 (BINAC) が検討された⁷⁾。対称性の低い3次元的な構造であるにもかかわらず、BINACは高度に配列した吸着自己組織化膜を形成した。キラルな分子が高度に配列した不斉表面は、二次元不斉として注目を集めて初めている。特に興味深いことに、ラセミ体から作成された分子膜は、単独の光学異性体から作成された分子膜とは全く異なっ

Fig. 9 STM Image and the Arrangement Model of Racemic BINAC Adlayers on an Iodine-Modified Au(111) Surface.

いた。ラセミ体から形成される分子膜は、光学異性体間の分子間相互作用を如実に反映する。同じ光学異性体間でのホモ分子間相互作用が異なった光学異性体間のヘテロ分子間相互作用より強ければ、それぞれの光学異性体が個別のドメインを形成し、混在することになる。これに対し、BINACのようにヘテロ分子間相互作用が強い系では、分子の交互配列による単独ドメインが形成される (Fig. 9)。事実、BINACにおいては、ラセミ体の方が単独の光学異性体より融点が高く、バルク結晶においてもヘテロ分子間相互作用が強いことが確認されている。

4 電位制御により誘起した吸着自己組織化⁸⁾

吸着自己組織化に適した適当な吸着力の設定には、基板の選択のみならず電位の制御も大変有効である。電位を変えて電極表面の電荷量を変化させることで吸着挙動が大きく変化することは古くからよく知られている。基板の選択などと異なり、電位制御では吸着力を mV 単位で精密且つ容易に制御できる。ここでは、電位制御によって自己組織化膜を誘起した例として、Au (111) 単結晶表面でのシクロデキストリン類の吸着挙動を紹介する。シクロデキストリン (CyD) などのホスト分子は、超分子^{11)~13)}を形成するパーツとして、近年、超分子化学において注目を集めている。

Fig. 10 に例として α -CyD の吸着における電位依存性を示した。CyD 分子は、電位制御していない Au (111) 表面 (ほぼ +0.0 V vs. SCE に相当) にランダムに強く吸着する。これとは対照的に、-0.50 V よりも負の電位に走査すると、CyD が溶液中に存在しているにもかかわらず、CyD 分子が基板表面から脱離する。ちなみに Fig. 10 左の STM 像中で見られる縞状の構造は、リコンストラクションと呼ばれる金表面の再配列構造で、金 (111) 表面自身が観察されていることを意味している。一般に、中性の分子は電極が分極していない電位において最も吸着し、電極が負でないしは正に分極するにつれて、カウンターイオンが電極表面に引き寄せられるため、分子の吸着が阻害される傾向にある。この CyD の吸着・脱離の過程は基本的に可逆的である。こうした結果は、電位制御なしでは、分子-基板相互作用が強すぎるのに対して、-0.50 V よりも負の電位では弱すぎて吸着できないことを示している。そこで、この間の電位領域に分子-基板相互作用が強すぎず、分子間相互作用による自己組織化が可能になる条件が存在することになる。

このような適当な電位で吸着自己組織化させると、CyD はナノチューブ状構造を形成する。Fig. 11 は β -CyD のナノチューブ構造の高解像度 STM 像である。それぞれの β -CyD 分子はチューブ中に配列している明るいスポットとして認識できる。CyD 分子は空孔を基板に対して横に向けて、“head to head, tail to tail” 配列をとりながらナノチューブ構造を形成していると考えられる。観察されたナノチューブは、ポリマーは包接していないがポリロタキサン¹⁰⁾の CyD 配列構造¹⁰⁾と類似である。表面に濃縮されたことによりポリマーの存在なしで、CyD の一級、二級水酸基同士の水素結合を駆動力として自己組織的に会合したものと考えられる。このナノチューブ構造の形成は単純なエピタキシーではなく、分子自身の自己組織化による分子膜形成を示唆している。

α 、 γ -CyD においても、ランダム吸着・ナノチューブ形成・脱離状態を電位制御により可逆に制御できた。 α 、 β 、 γ -CyD からそれぞれ作製された自己組織化膜を比較することで、分子間相互作用に関する知見が得られる。 β 、 γ -CyD におけるナノチューブ構造を形成する電位は、 α -CyD よりやや負の電位領域であった。このことは、 β 、 γ -CyD が α -CyD よりも分子間相互作用ないしは基板-分子相互作用が大きいことを示している。ナノチューブの平均長さを比較すると、明らかに α -CyD ナノチューブは他に比べて短い。また β 、 γ -CyD ナノチューブの配列方向が様々な方向に向いているのに対して、 α -CyD ナノチューブの配列方向は、金の表面格子に対して $\sqrt{3}$ 方向にエピタキシャルに制御されていることがわ

Fig. 10 The Adsorption Behavior of α -CyD on Au(111) Surfaces Depending on Electrode Potentials.

Fig. 11 *in situ* STM Images of β -CyD "nanotubes" on Au(111) Surfaces Prepared by Potential-Controlled Adsorption.

かる。 β 、 γ -CyD ナノチューブでは、興味深いことにチューブが折れ曲がった部位も確認されている。 β 、 γ -CyD が α -CyD よりも分子間相互作用が大きく、より安定であることを意味すると考えられる。

これらの結果は、電位を制御することで、熱力学的に吸着構造を制御可能であることを証明している。実は、電位制御を切ると、CyD ナノチューブ構造は壊れてしまい、ランダム吸着の状態に戻ってしまう。このことは、

吸着自己組織化によって誘起された分子膜構造は、基板—分子間相互作用と分子間相互作用の微妙な熱力学的バランスのうえに成り立っていることを示している。精密な mV 単位の制御が可能という点でこのような電気化学的制御は非常に優れている。また吸着の平衡を動かすであろう他の条件（温度、濃度）が大きく影響することはいうまでもない。

電位を自由に変化させ得ることは、熱力学的意味あい

のみならず、吸着を速度論的に制御できる点でも重要である。電気化学的に吸着速度を制御することは、低欠陥、高均一性といった分子膜の質に直接影響する。そうした意味で、自己組織膜に限らずエピタキシャル薄膜においても、高度に配列した分子膜を形成させる手段としての電位制御ないしは電位のマネージメントは重要かつ効果的である。最近、我々は“wet process”での速度論制御の例として、気液界面単分子膜の移し取りと電気化学的置換法によるフラーレンエピタキシャル薄膜作成法を新たに提案している¹⁴⁾。

5 おわりに

吸着自己組織化は、有機分子の高解像度観察のための試料作製法というだけでなく、新しい“wet process”での分子組織化法として観点からも注目を集めている。ここで取り上げた分子は界面活性剤ではなくアルキル長鎖も持たない。しかしSTMによって浮かび上がる吸着自己組織化膜の姿は、二次元結晶構造としてのstaticな一面(表面化学)と溶液中の会合体のようにdynamicな一面(界面コロイド化学)を合わせ持っている。分子の集合特性をありのままの形で見ることで、分子間相互作用に関する多くの知見が得られる。ここではあまり触れなかったが、局所的な欠陥構造などの不規則的な構造部分からも分子間相互作用の異方性など、“見る”ことで初めて理解されることも多い。直接“見る”ことで、従来、分光的手法からのみ語られていた分子組織体や超分子の研究に新たな側面を加えることになるのではないかと期待している。

謝 辞

ここで紹介した研究は、新技術事業団板谷固液界面プロジェクト(東北大学工学部板谷謹悟教授)で行った研究と熊本大学でさらに展開した研究をもとにしました。板谷謹悟教授のご指導と当時の同僚達の惜しみないご助力に深く感謝いたします。また谷口功教授(熊本大学工学部)には、数々の装置を遠慮無くお借りすることを許可していただきました。ここに厚く謝意を表します。

(受付:2000年5月10日, 受理:2000年6月7日)

文 献

- 1) J. Lipkowski, P. N. Ross Eds., “*Adsorption of Molecules at Metal Electrodes*”, VCH Publishers, Inc., N. Y. (1992).
- 2) K. Itaya, *Prog. Surf. Sci.*, **58**, 121 (1998). ; K. Honda Eds., “*Functionality of Molecular Systems 2*”, Springer, Tokyo (1999).
- 3) 國武雅司, 大平昭博, 上村 忍, 坂田真砂代, 平山忠一, 高分子論文集, **56**, 609 (1999).
- 4) M. Kunitake, N. Batina, K. Itaya, *Langmuir*, **11**, 2337 (1995). ; M. Kunitake, U. Akiba, N. Batina, K. Itaya, *Langmuir*, **13**, 1607 (1997).
- 5) K. Ogaki, N. Batina, M. Kunitake, K. Itaya, *J. Phys. Chem.*, **100**, 7185 (1996).
- 6) N. Batina, M. Kunitake, K. Itaya, *J. Electroanal. Chem.*, **405**, 245 (1996).
- 7) M. Kunitake, S. Miyano, K. Itaya, International Conference on Electrochemistry of Ordered Interfaces, Sapporo, Japan, **1998**, PB14.
- 8) A. Ohira, T. Ishizaki, M. Sakata, M. Kunitake, I. Taniguchi, C. Hirayama, *J. Electroanal. Chem.*, **1999**, 472, 163. ; A. Ohira, T. Ishizaki, M. Sakata, I. Taniguchi, C. Hirayama, M. Kunitake, *Colloid and Surfaces, A*, **169**, 27 (2000).
- 9) T. Yamada, N. Batina, K. Itaya, *J. Phys. Chem.*, **99**, 8817 (1995). ; N. Batina, T. Yamada, K. Itaya, *Langmuir*, **11**, 4568. (1995) ; B. M. Ocko, G. M. Watson, J. Wang, *J. Phys. Chem.*, **98**, 897 (1994).
- 10) A. Harada, J. Li, M. Kamachi, *Nature*, **356**, 325 (1992). ; A. Harada, J. Li, M. Kamachi, Y. Kitagawa, Y. Katsube, *Carbohydrate Research*, **305**, 127 (1998).
- 11) J. N. Israelachvili, “*Intermolecular and surface forces*”, Academic Press, London (1985).
- 12) 國武雅司, 化学, **53**, 66 (1998).
- 13) M. Kunitake, K. Kotoo, O. Manabe, T. Muramatsu, N. Nakashima, *Chem. Lett.*, 1033 (1993). ; H. Murakami, A. Kawabuchi, K. Kotoo, M. Kunitake, N. Nakashima, *J. Am. Chem. Soc.*, **119**, 7605 (1997).
- 14) S. Uemura, A. Ohira, T. Ishizaki, M. Sakata, M. Kunitake, I. Taniguchi, C. Hirayama, *Chem. Lett.*, **279** (1999) ; Correction, 535 (1999).

[総説]

両親媒性レドックス高分子を用いた
高秩序組織体の光・電気化学機能

青木 純・宮下 徳治

東北大学反応化学研究所

(〒980-8577 宮城県仙台市青葉区片平2-1-1)

両親媒性レドックス高分子を両親媒性モノマーとレドックスモノマーとのラジカル共重合により調製し、ラングミュア-ブロッジェット(LB)法を利用して電極上に多様なヘテロ積層LB膜を作製した。LB法では、異なる機能性単分子膜の累積順序を変えることで多様な高秩序組織体を作製でき、この構造規制に基づく分子機能発現や分子機能向上について検討した。特に、高秩序組織体による光エネルギー変換機能の高効率化を目指し、フェロセン誘導体(Fc)やルテニウムビスピリジル錯体(Ru)を導入したレドックス高分子LB膜を調製した。それらのFcおよびRuLB膜からなる種々のヘテロ積層構造を電極界面上に構築し、高秩序組織体によって発現する分子機能について電気化学的及び光電気化学的手法により検討した。ヘテロ積層LB膜では、電気化学的整流特性が発現され、内膜のレドックス種の種類や酸化還元状態に対応して内膜は外膜の絶縁層として機能したり、外膜が電極との電気的接触をとるためのメディエーター層として機能しており、電極上に高秩序構造が形成されていることが明らかとなった。また、光電気化学的検討から、累積順序を変えることにより光電流のベクトル制御が行えることが分かった。さらに、RuLB膜に比べヘテロ積層LB膜では、光電流値が大きくなり、その量子収率は5.6%となった。FcLB膜の存在によって電荷分離状態がITO電極とFcLB膜とに空間的に離れることで逆電子移動反応が抑えられ、光量子収率が向上したと考えることができる。このようにLB法を用いて高秩序組織体を構築することで分子機能の発現・向上できることを明らかにした。

(連絡者: 青木 純) Vol.49, No.10, 1217 (2000)

[総説]

吸着自己組織化
—吸着を利用した有機分子の二次元配列制御—

國武 雅司

熊本大学工学部物質生命化学科・講師

(〒860-8555 熊本県熊本市黒髪2丁目39-1)

吸着自己組織化は、溶液からの自発的吸着に基づいて高配向膜を作成するための新しいコンセプトである。これは、速い表面拡散や吸脱着平衡が保たれた穏やかな吸着を設定することで可能になる。そのような穏やかな吸着を達成するために、基板の選択や電位の制御が重要となる。高配向分子膜STM観察は分子間相互作用に関する多くの基本的知見を与えてくれる。

(連絡者: 國武雅司) Vol.49, No.10, 1225 (2000)