

### 303 Electrochemical reduction of self-assembled monolayers of p-nitrothiophenol on Au(111)

○Nikolay Goutev JST, Masayuki Futamata AIST, Toshimi Shimizu AIST

The IR absorption can be enhanced up to three orders of magnitude for species adsorbed on thin metal electrodes with island structure due to the excitation of the localized surface plasmon-polariton (LSPP). The decay length of the enhancement factor is only several nanometers since the electric field of the LSPP rapidly decays away from the metal surface. The prominent enhancement factor along with the unique spatial resolution makes the surface enhanced infrared absorption (SEIRA) spectroscopy a preferred method for detection of molecular monolayers or sub-monolayers on the metal electrode/electrolyte interface. The SEIRA spectroscopy is best utilized in combination with the attenuated total reflection (ATR) technique, as the signal from the bulk solution species is almost completely suppressed in this case. Therefore, we have been developing the promising ATR-SEIRA spectroscopy with the aim to elucidate the hydration of self-assembled monolayers on Au(111) electrodes and the specific adsorption of different solution species on them.

Here we report an ATR-SEIRA spectroscopy and cyclic voltammetry study on the electrochemical reduction of monolayers of p-nitrothiophenol self-assembled from ethanol solution on Au(111) electrodes prepared by vapor deposition as a function of the pH of the supporting electrolyte and the electrode potential. The ATR-SEIRA spectra measured at different electrode potentials evidence the transformation of p-nitrothiophenol to p-aminothiophenol on the cathodic scan, which is also confirmed by a reductive wave observed in the cyclic voltammograms. The electrochemical reduction of the self-assembled monolayer is accompanied by an interesting change of its hydration. The reduction of the nitro groups to amino groups facilitates the adsorption of hydrated anions for the acidic electrolyte solutions, while for the alkaline electrolyte solutions it results in desorption of the hydroxide anions at more negative potentials. The observed experimental results can be rationalized by considering the interplay of the modified hydrogen bonding ability and partial charge of the self-assembled monolayer upon the electrochemical reduction.

ATR-SEIRA spectroscopy will be further applied to clarify the adsorption of water and different ions on self-assembled monolayers whose surface mimic the surface of the high-aspect ratio organic nanotubes as well as to study the selective adsorption of the organic nanotubes from electrolyte solution on the surface of functionalized self-assembled monolayers as a function of the pH of the electrolyte and the electrode potential.

### 304 超高速近接場光熱変換顕微鏡の構築と分子チューブ内ナノ空間化学計測

(東大院・新領域<sup>1</sup>、科技団・CREST<sup>2</sup>) ○藤浪眞紀<sup>1,2</sup>・澤田大祐<sup>1</sup>・由井宏治<sup>2</sup>・澤田嗣郎<sup>1,2</sup>

当研究グループでは光励起に伴う屈折率の変化を用いて分子の超高速ダイナミクスや超高感度分析を行う光熱変換分光法を開発してきた。本手法は非発光性の分子も計測できる汎用性の高さや、レーザー光を用いた非破壊・非接触・in situ 高感度計測が可能である点が特徴である。現在我々はこの手法をナノ空間における化学計測法へ発展させることを試みている。現在までに、光熱変換分光法のひとつである超高速過渡レンズ分光法を用いて、シクロデキストリンに閉じ込められた色素分子や、逆ミセル中ナノ空間での水分子の特異な分子挙動を見出している。今回我々は分子ナノチューブ内における分子のダイナミクスやチューブ内の溶媒環境を計測・評価するために本分光法を適用することを試みた。各種の分子チューブ内に包接された分子の存在量やダイナミクスは、一つのチューブによって異なることが予想され、その差異を明らかにするためには単一チューブに対する計測技術が必要である。走査型近接場光学顕微鏡 (SNOM) は空間分解能が 100nm 以下であり、パルスレーザーを用いて時間分解計測も可能であることから、SNOM に超高速光熱変換分光法を組み合わせることは有効な手法と考えられる。そこで我々は、光熱変換分光法を SNOM 計測法と組み合わせた装置を試作した。

装置の原理を図 1 に示す。SNOM 用光ファイバーに励起パルス光を入射し、先鋭化された先端から発生する近接場光によって分子を励起させ、熱発生による屈折率変化を引き起こす。ビームは断面方向にガウシアン強度分布をもつため、生じた屈折率変化の空間分布はレンズ様になる。ここに同軸で波長の異なるプローブ光を導入し、レンズ様の屈折率分布による光量変化を検出する。今回試料に色素粒子 (10 μm φ) を用いたところ、試作した本光学系において光熱変換信号が検出できることを確認した。今後、空間分解能の向上を目指した高度化や、励起光源を超短パルス化することで、個々の分子チューブ内に包接された無蛍光分子の時間分解測定が可能になると考えている。分子ナノチューブの内径は 10nm 程度であり、そのような制限された空間では、水の粘性や誘電率等の物性が通常と異なることが予想され、通常の水溶液中では見られない新しい分子物性や挙動が誘起・観測されることが期待される。

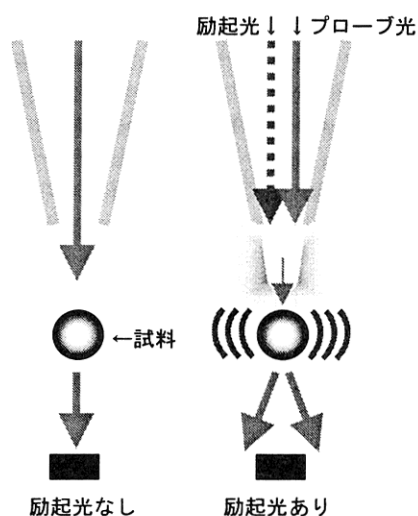


図 1 近接場光熱変換顕微鏡の原理