

固液界面

アルカンチオール自己組織化単分子層形成時の Au(111)基板表面構造の表面X線散乱法によるその場追跡

(お茶大院人間文化[†]・北大院理[‡]) ○近藤敏啓[†]・市川玲奈[†]・福満仁志[‡]・高草木達[‡]・魚崎浩平[‡]

【緒言】 金基板上に構築されるアルカンチオール自己組織化単分子層 (SAM) は高密度・高配向性をもち幅広い分野で活発に研究されているが、SAM をセンサや電池などへ応用していくためには、その形成過程や基板との相互作用を nm レベルで解析する必要がある。SAM の配列構造についてはこれまで主に走査型トンネル顕微鏡 (STM) を用いて調べられてきたが、STM では試料の最表面の構造観察しかできず、基板との相互作用等については不明であった。すでに我々は、界面の三次元構造を 0.01 nm オーダーで解析可能な放射光利用表面X線散乱 (SXS) 法を用い、SAM 形成時に Au(111)基板表面は $(\sqrt{3}\times 23)$ 再配列構造から (1×1) 構造へとリフトすることを見いだしている。今回は、SXS 法のうちの表面X線回折 (SXRD) 法を利用し、SAM 形成過程における Au(111)基板の構造変化を詳細に検討し、ヘキサチオール SAM 吸着量と Au(111)- $(\sqrt{3}\times 23)$ 再配列構造との関係について検討した結果を報告する。

【実験】 アニール/クエンチした Au(111)基板/エタノール界面の構造を、SAM 吸着前後でその場 SXRD 測定し、その後 0.1 M KOH 水溶液中で SAM を還元脱離させて吸着量を見積もった。SAM 形成には、Au(111)基板をヘキサチオールの 1, 5, 10 μM エタノール溶液に数秒〜数十分浸漬させた。SXRD 測定は PF BL-4C にて、SXS 用電気化学セルを六軸回折計に装着し、入射X線エネルギー 11.271 keV で行った。

【結果と考察】 図 1 にヘキサチオール SAM 吸着前後の SXRD プロファイルを示す。SAM 吸着前(a)は $q_r = 0$ に (1×1) 構造に由来する回折ピークと $q_r = 0.038$ に $(\sqrt{3}\times 23)$ 再配列構造に由来する回折ピークが観測された。SAM の吸着量が増すにつれ、 $q_r = 0.038$ のピーク強度が減少、 $q_r = 0$ のピーク強度が増加し (b)、SAM が飽和吸着後は $q_r = 0.038$ のピークが消失した (c)。SAM 吸着前の $q_r = 0.038$ のピーク積分強度を A_0 、吸着後を A とし、 $(\sqrt{3}\times 23)$ 再配列構造の減少率を $1 - A/A_0$ とすると、減少率とヘキサチオール SAM 吸着量との関係は、吸着率が 0.4 程度まではほとんど $(\sqrt{3}\times 23)$ 再配列構造が残っており減少率は 0 であったのに対し、吸着率が 0.5 を越えると減少率が指数関数的に増加する傾向がみられた。チオール分子が吸着した部位が (1×1) 構造へとリフトすると考えると、吸着量と減少率は比例関係となるはずであり、この結果は SAM 吸着初期は弱い結合状態であるため、最表面金原子配列は (1×1) 構造へとリフトせず $(\sqrt{3}\times 23)$ 再配列構造が残っていたものと考察される。

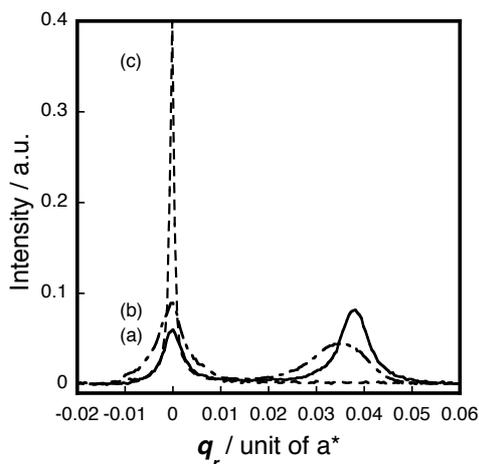


図 1 (a) SAM 形成前、(b) SAM 形成途中、(c) SAM 飽和吸着後の Au(111) 表面の SXRD プロファイル。