

## アルカンチオール単分子膜に接するヘキサデカン液体の構造

(神戸大院・理) ○鈴木 智子, 日浅 巧, 木村 建次郎, 大西 洋

### 【序】

自己組織化単分子膜(self assembled monolayer : SAM)は、高い配向性と安定性を持っており、また、固体表面構造の制御や機能付与が容易であることから、ナノテクノロジーやトライボロジーなどでの応用が期待されている。アルカンチオール SAM は、金表面に対して約 30 度傾いて配列しており、アルキル鎖を構成するメチレン数の偶奇で末端のメチル基の傾きが異なっている。このため、液体に対する濡れ性が偶奇で異なることが知られている(図 1) [1]。

固体に接する液体は層状に構造化され、バルク液体と異なる構造をとることが知られている。濡れ性をはじめとする様々な界面物性を理解するためには、界面液体の構造を実験的に観測することが必要である。近年、高感度化された周波数変調方式の原子間力顕微鏡(FM-AFM) [2]によって、溶液中の探針に作用する力の空間分布を精密計測することで、固液界面に形成された液体の構造を可視化することが可能となった[3,4]。

本研究では、種々のメチレン数のアルカンチオール SAM の表面形状と hexadecane が作る液体構造を FM-AFM を用いて観察し、偶奇による濡れ性の差異についての分子論的理解を深めることを目的とした。

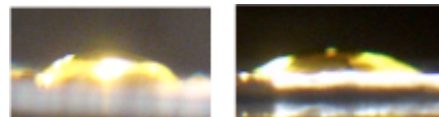


図 1 : decanethiol SAM (左) と nonanethiol SAM (右) に滴下した hexadecane 液滴(1 $\mu$ l)の側面形状。nonanethiol SAM に接する液滴がより扁平である。

### 【実験】

マイカ上に膜厚 150 nm の金薄膜を真空蒸着により作製し、1 mM のアルカンチオール(dodecanethiol、undecanethiol、decanethiol、nonanethiol)の ethanol 溶液に 24 時間浸漬し SAM を作製した。作製した SAM を ethanol でリンスし窒素でブローした後サンプルホルダに固定し、直ちに hexadecane に浸漬した。SPM9600 (島津製作所) を改良した顕微鏡装置と、背面を Al コートしたシリコンカンチレバーを用いて室温で観察した。

### 【結果と考察】

図 2 は hexadecane 中の decanethiol SAM と nonanethiol SAM の表面形状像である。輝点が 0.5 nm 間隔で現れており、六回対称に整列していることから、Au(111)面にチオール分子が $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$ 構造をとって吸着していることがわかり、これらの輝点をアルカンチオール末端のメチル基に帰属した。dodecanethiol SAM と undecanethiol SAM でも同様の形

状像が得られた。このことから、鎖長の偶奇によらず、チオール分子は $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$ 構造をとることがわかった。

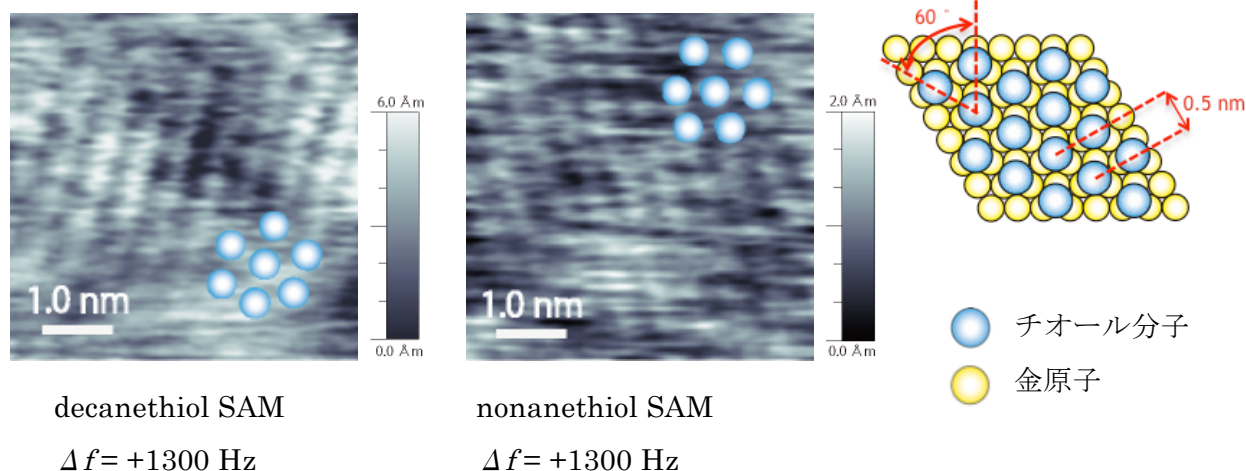


図 2 : ヘキサデカン中で観察した表面形状像

モデル図

図 3 は decanethiol SAM および dodecanethiol SAM と hexadecane との界面で測定した周波数シフトカーブである。液体分子と探針との相互作用によって探針に力がはたらくと、その強さに応じて共振周波数がシフトする。液体分子が多く存在しているところでは、その相互作用力は大きく働くので、この曲線のピーク間隔は、層状に構造化された液体の層間隔をあらわしている。decanethiol SAM と dodecanethiol SAM ではほぼ同じピーク間隔を持つ曲線が得られたことは、2つの偶数鎖長 SAM に接する hexadecane が同じように構造化されていることを示している。発表では、奇数鎖長 SAM 上の周波数シフトカーブを比較し、濡れ性との関係を考察する。

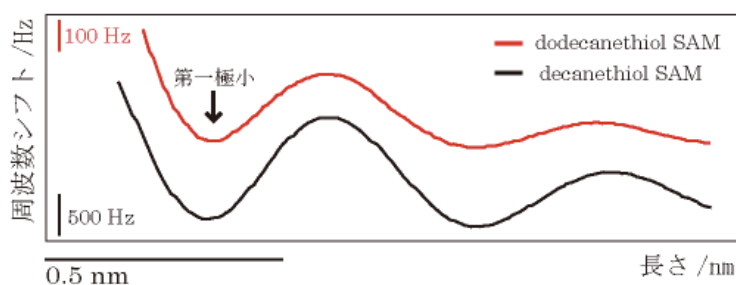


図 3 : decanethiol SAM(下)、dodecanethiol SAM(上)と hexadecane との界面で測定した周波数シフトカーブ。横軸は、カーブの第一極小値で揃えた。

【参考文献】

- [1] P. Srivastava et al. Langmuir. 21 (2005) 12171.
- [2] T. Fukuma et al., Appl. Phys. Lett. 86 (2005) 193108.
- [3] K. Kimura et al., J. Chem. Phys. 132 (2010) 194705.
- [4] T. Hiasa et al., J. Phys. Chem. C 114 (2010) 21423.