

1B22

液中ダイナミックモード原子間力顕微鏡による局所溶媒和の構造解析

JST/先端計測¹, 神大院理², 京大院工³, 京大ICC⁴, 理研⁵

○木村 建次郎^{1,2}, 日浅 巧², 井戸 慎一郎³, 大藪 範昭^{1,3}, 小林 圭⁴, 今井 隆志⁵, 大西洋^{1,2}, 山田 啓文³

【序】

生体高分子における溶媒和の構造解析は、その高次立体構造の安定性や生体機能の発現過程の起源を解明する上で必要不可欠である。また電気化学においても、金属と溶液界面の溶媒和構造はセルの電気特性に大きな影響を及ぼす。一方、我々は、近年、光てこ法を用いたAFMにおいて装置に由来する雑音を低減させることで、周波数変調方式の原子間力顕微鏡(FM-AFM: Frequency Modulation Atomic Force Microscopy)を高分解能化し、水中でも結晶表面の原子/分子分解能観察を行うことに成功した[1]。

本研究では、このFM-AFMを用いて、固液界面に形成される溶媒和構造を原子/分子スケールで可視化する手法を開発し[2]、溶媒和構造と固体表面構造との相関関係について実験的/理論的に解明することを目指す。

【溶媒和構造計測】

FM-AFMの探針を固体表面(XY面)から約1.0 nm程度、高さ方向(Z方向)に上下に移動させ、その際、探針に加わる相互作用力(周波数シフト Δf)のZ座標依存性を計測する。この操作を異なるX, Y座標で繰り返すことにより(図1)、固液界面において3次元の相互作用力分布(Δf 分布)を得ることが出来る。探針に加わる力と液体分子密度との関係を以下に示す。探針を液体構造に影響を与えない微小剛体球とみなし、液体分子集団から受ける相互作用ポテンシャルが、探針と近接した液体分子数の総和に比例すると仮定した場合、探針に加わる力は近似的に密度の勾配に比例することになる。

【実験】

試料として、純水中で壁開した雲母基板を使用し、測定は1MのKCl水溶液中で行った。カンチレバーにはNanosensor製NCH(約40N/m)を使用し、探針の振動振幅は0.20 nmとした。水溶液中での共振周波数は140 kHzであり、Q値は6~10程度であった。図2に雲母の壁開面の構造モデルを示す。溶媒和構造計測は、図2の青の点線上で断面計測を行った。

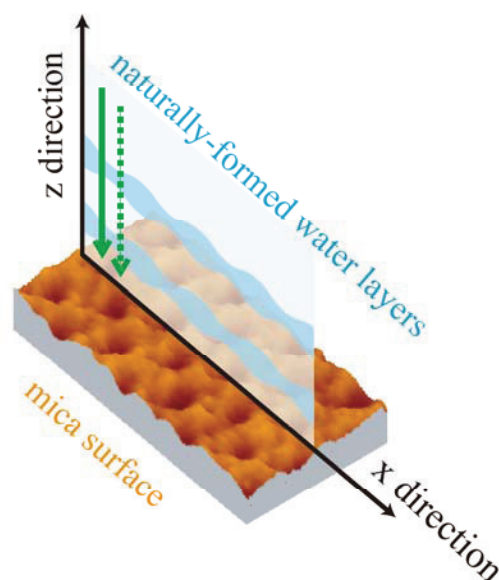


図1: 溶媒和計測の概念図

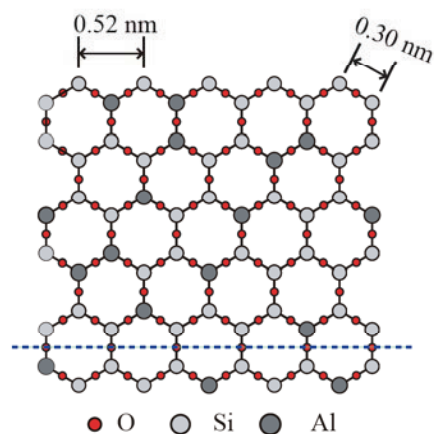


図2: 雲母壁開面の模式図

【結果と考察】

図3に溶媒和構造をZX面において観測した結果および、3D-RISM(Reference Interaction. Site Model)理論を用いて溶媒和構造を計算した結果を示す。図3(a)の実験結果において、白いコントラストは探針に加わる斥力の相互作用、黒いコントラストは引力の相互作用を示している。画像下端の白い凹凸コントラストは、雲母壁開面における原子配列の周期的な構造を示している。その上部の複雑なコントラストが、固液界面に液体分子が形成した溶媒和構造であると考えられる。例えば、固体表面の白い凹凸の凹部上部に周期的に存在する灰色のコントラストは、雲母壁開面における六角形構造中心の空孔に存在する水分子に由来すると考えられる。一方、特定の凹部では、他の凹部に比べ水分子の存在確率が低いことが相互作用力の分布から分かる。また、水分子が存在している空孔でも、その上部はすべての結晶サイトで一様ではない。雲母の壁開面は、Al原子とSi原子が3:1の割合で存在しているため、SiとAlが形成する六角形構造は、負の電荷を帯びている。この負電荷を帯びたサイトに水分子が配位しており、結果として水分子は固体表面で強く構造化されることが予想される。実験結果に表れている相互作用力分布の不均一性は、Al原子の表面での不均一な分布に由来していると考えられる。3D-RISM理論に基づく計算結果により得られた雲母壁開面の水の構造と比較しても、本実験手法で得られた結果が、水の分布に関して、定性的によく一致している様子が分かる。当日は、3D-RISM理論との詳細な比較、さらには生体高分子や金属酸化物上の溶媒和構造へ応用した結果について述べる。

【参考文献】

[1] Fukuma et al. Appl. Phys. Lett. 86, 193108-193110 (2005).

[2] K. Kimura et al., The 11th International conference on Non-Contact Atomic Force Microscopy, Sept. 2008, Madrid, Spain, Abstract booklet, p62

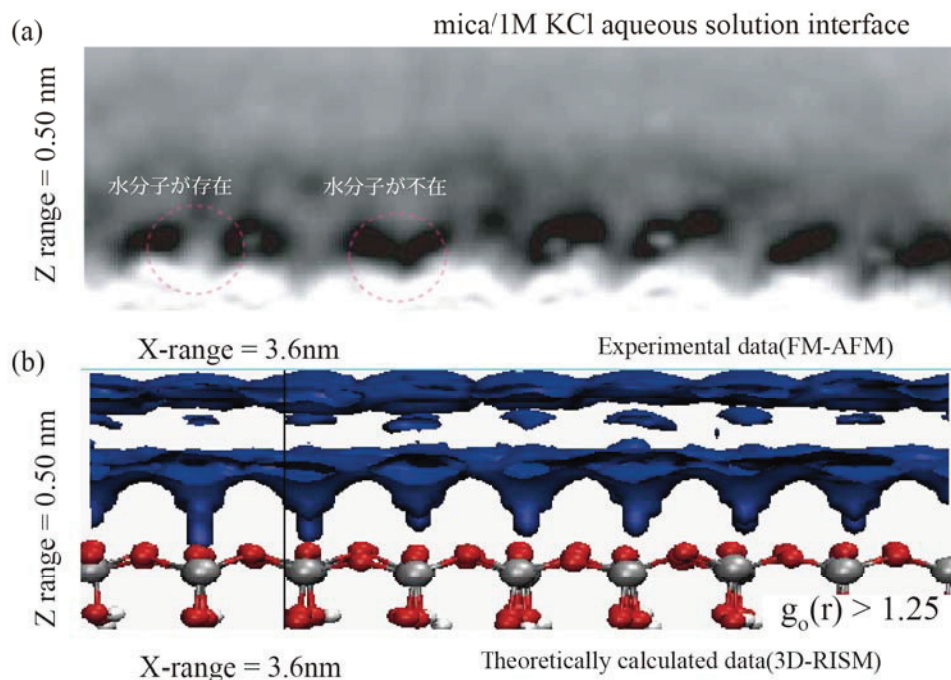


図3: (a) 雲母 /1M KCl 水溶液界面における溶媒和構造の観測結果, (b) 3D-RISM 理論による雲母表面の溶媒和構造の理論計算結果