

4B06

原子間力顕微鏡による固液界面の溶液構造の検討

(神戸大院理¹, (株)島津製作所², JST/先端計測³, 京大院工⁴, 京大 ICC⁵)

○日浅 巧¹, 木村 建次郎¹, 大西 洋¹, 粉川 良平^{1,2,3}, 大田 昌弘², 渡邊 一之²,
山崎 将嗣², 大藪 範昭^{3,4}, 小林 圭⁵, 山田 啓文⁴

【序】

固体と溶液との界面は不均一触媒反応に限らず、電池などのデバイスの設計やバイオ・医療材料としての応用といったように様々な機能をもつ化学反応場である。固液界面には固体表面と強く相互作用して「溶媒和」した分子が存在し、界面で発現する物性や反応性に重要な寄与をしているといわれている。こうした界面に形成する溶液の構造が固体表面の幾何学的構造や性質とどのように関わっているのかを理解することは固液界面現象の解明に重要である。

しかしながら、固液界面について、固体表面と水和水分子がつくる液体構造を同時に原子・分子スケールで観測する手法はこれまでなかった。近年、探針を振動させることによって共振周波数の変化から力を検出する形式の原子間力顕微鏡 (FM-AFM) において変位検出系のノイズ低減が達成された[1]ことにより、粘性抵抗の高い液中環境においても単一原子・分子

スケールでの高感度な計測が実現された。こうした高感度の力検出技術を応用し、溶液中で探針にはたらく力を探針-固体表面間距離の関数として精密に計測することにより、分子の存在確率分布を実験的に決定する手法が提案されている[2]。すでに、雲母[3]や酸化チタン[4]といった金属酸化物と水溶液の界面では探針に働く相互作用力分布と水分子の存在確率分布とが対応することが分かっている。本研究では、こうした手法を用いた計測を非水溶媒系に拡張し、溶媒種の違いがもたらす界面で形成する溶液構造の差異について議論した。

【実験】

我々は金薄膜上に作製したアルカンチオール自己組織化単分子膜(self assembled monolayer: SAM)を観察試料として用いた。マイカ上にエピタキシャル成長させた金薄膜を 1 mM 1-dodecanethiol エタノール溶液に 24 時間浸漬させることにより 1-dodecanethiol SAM を作製した。この SAM を種々の有機溶媒中におき溶液中で顕微鏡観察を行った。

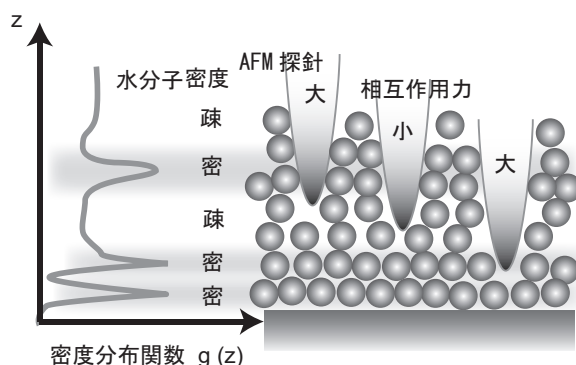


図 1: 原子間力顕微鏡による溶液構造計測の概念図。

【結果と考察】

n-dodecane 中における 1-dodecanethiol SAM の表面形状を図 2 に示す。ここには周期的に輝点が観察されている。格子の周期および角度から、これらの輝点は $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$ 構造をとっている dodecanethiol 分子のメチル末端に帰属できる。

この 1-dodecanethiol SAM と *n*-dodecane, *n*-hexadecane, phenyloctane の 3 種の有機溶媒との界面でそれぞれ測定した周波数シフト（探針-表面間相互作用力に対応する）の距離依存曲線を図 3 に示す。各々の曲線には相互作用力のピークが観察された。分子動力学計算により求められた界面での溶媒密度分布[5]と相互作用力曲線を比較したところよい相関が得られたことから、ピークは固液界面で構造化された溶媒分子に由来する変調であると考えられる。また、それぞれのピーク間隔を計測すると直鎖アルカンである *n*-dodecane と *n*-hexadecane では同一であったのに対し、phenyloctane ではピーク間隔が直鎖アルカンに比べ広く現れていることがわかった。これは、直鎖アルカンに比べ立体的にかさ高い phenyloctane 分子が表面に粗にパッキングするためであると考えられる。

【参考文献】

- [1] T. Fukuma *et al.*, Appl. Phys. Lett. 86 (2005) 193108.
- [2] K. Kimura *et al.*, Ext. Abst. International Conference on NC-AFM 2008 p.62.
- [3] K. Kimura *et al.*, J. Phys. Chem. 132 (2010) 194705.
- [4] T. Hiasa *et al.*, Jpn. J. Appl. Phys. 48 (2009) 08JB19.
- [5] P. Srivastava *et al.*: Langmuir 21 (2005) 12171.

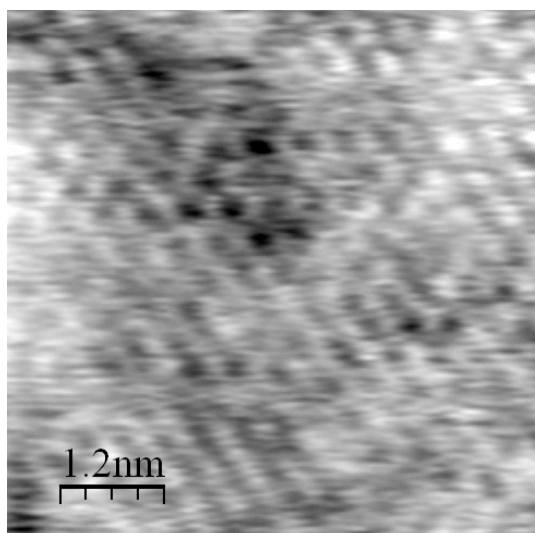


図 2 : *n*-dodecane 中で測定した dodecanethiol SAM の表面形状像

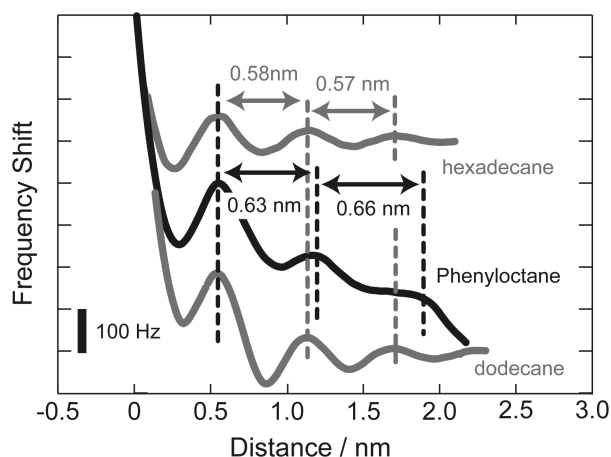


図 3 : dodecanethiol SAM 上で測定した周波数シフト距離曲線。