

2P062

周波数変調方式原子間力顕微鏡を用いた *p*-ニトロアニリン-液体界面の観察

(神戸大院・理) ○西岡利奈, 日浅巧, 木村建次郎, 大西洋

[序論]

固体と液体の界面における構造解析は、液相からの結晶成長・溶解過程のメカニズムの基礎理解に有効である。本研究では水溶液と *p*-ニトロアニリン結晶の界面を対象として、結晶表面の官能基が界面の液体構造にもたらす影響を明らかにすることを目指した。*p*-ニトロアニリンは再結晶が容易であり、平坦な面が得られやすい結晶である。近年、原子間力顕微鏡 (AFM) における変位検出系のノイズが低減され、周波数変調方式の AFM (FM-AFM) を用いて液体中でも原子分子分解能観察が可能となった[1]。また溶液中で探針に加わる力の空間分布を精密に測定することにより、固体表面との界面に形成された液体構造を単一分子スケールで可視化できることが示されている[2]。本研究では高感度な FM-AFM の測定技術を応用し、液体中で *p*-ニトロアニリンの結晶の表面構造を観察した。さらに、結晶表面と水の飽和溶液との界面に形成された水の構造を計測した。

[実験]

p-ニトロアニリン粉末 (東京化成工業, >98.0 %) をエタノールで再結晶し、結晶を約 5 mm 角の大きさまで成長させた。SPM9600 (島津製作所) を改良した原子間力顕微鏡を用いて、作成した結晶の表面形状を観察し、さらに結晶表面と液体の界面に形成された水の構造を計測した。測定は純水を結晶上に滴下し結晶を溶かすことによってできた飽和水溶液中で行った。探針には背面を金でコートしたシリコン単結晶カンチレバーを用いた。

[結果]

水溶液中で *p*-ニトロアニリンの結晶の表面構造を FM-AFM を用いて観察した。表面形状観察では広域で平坦なテラスとステップが確認できた (図 1)。テラス上の凹凸は 0.5 nm 以下であり、原子レベルで平坦な面であることがわかった。また平坦な面を拡大していくと個々の分子に対応する凹凸像を得ることができた (図 2)。図 2 に見える個々の輝点が *p*-ニトロアニリンのベンゼン環に対応していると考えられ、その間隔は 0.6 nm で、X 線結晶構造

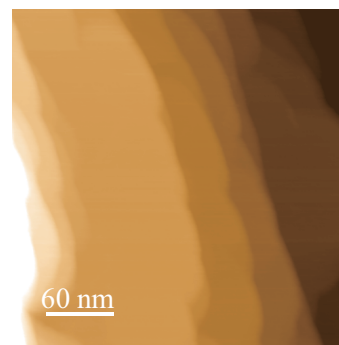


図 1. *p*-ニトロアニリン結晶の飽和水溶液中での表面形状像。

$\Delta f = +50 \text{ Hz}$

解析による(101)面の b 軸方向の分子の間隔[3]と一致している。また 1.2 nm ごとに周期的な明暗のパターンがあり、これは p -ニトロアニリン分子間の水素結合部分でベンゼン環の位置に対して高くなっているところと低くなっているところが交互にあるために、二分子で1組のユニットとして観察されていると考えられる (図 3)。

次に結晶表面と飽和水溶液の界面において垂直断面に沿って探針に加わる力の分布を計測した (図 4)。像中の最も下部の非常に明るいコントラストの部分には p -ニトロアニリン結晶表面の形状を反映した周期的な凹凸が現れている。図 4(a)での凹部と凹部の間隔は 1.2 nm、図 4(b)では 0.6 nm であり、表面形状と比較すると(a)は黄色の矢印上の断面を、(b)では青色の矢印上の断面を測定していると考えられる。溶液側では結晶表面の凸部と凹部の上に力の変調がみられた。この力の変調は水分子の密度分布に対応しており[2]、 p -ニトロアニリン結晶の極性基の上の位置に水分子が局在していることを示している。

[参考文献]

- [1] T. Fukuma et al., Appl. Phys. Lett. 86, 193108 (2005).
- [2] K. Kimura et al., J. Chem. Phys. 132, 194705 (2010).
- [3] S. C. Abrahams and J. M. Robertson, Acta Cryst. 1, 252 (1948).

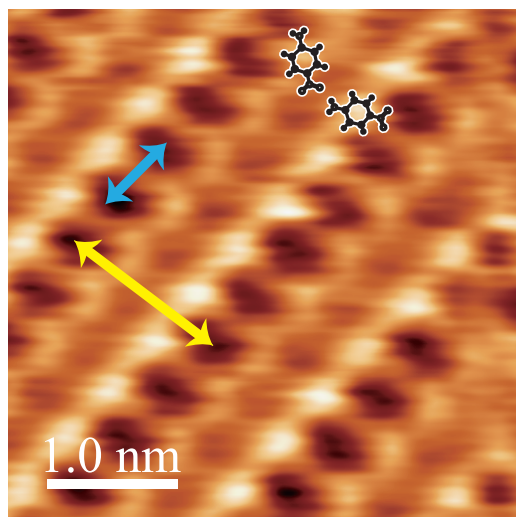


図 2. 平坦なテラス上を拡大した図。

$\Delta f = +200$ Hz

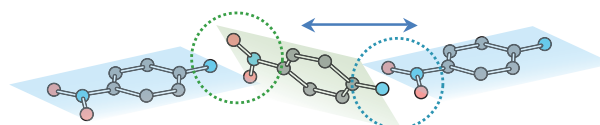


図 3. p -ニトロアニリン結晶のモデル図。図の矢印は(101)面の方向を示している。

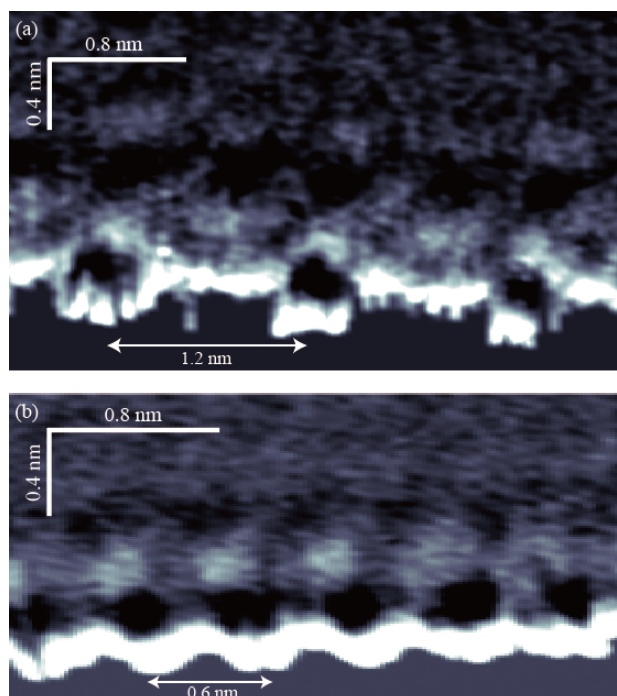


図 4. p -ニトロアニリン結晶と飽和水溶液の界面における針に作用する力の垂直断面分布。(a)と(b)は異なる断面で測定した。