

4P-024

親水・疎水基を共存させた表面上の水和構造観察

(神戸大院理) 日浅 巧, 木村 建次郎, 大西 洋

Hydration over hydrophilic and hydrophobic groups coexisting on a surface

(Graduate School of Science, Kobe Univ.) Takumi Hiasa, Kenjiro Kimura, and Hiroshi Onishi

【序】

固液界面の液体分子は固体表面の影響を強く受けて構造化し、界面で発現する様々な物性・反応性に重要な寄与をしているといわれている。特に界面における水の構造は、タンパク質をはじめとする生体分子の構造安定性・生化学的機能の発現と密接に関わっているとされ、その構造形成メカニズムの解明には大きな関心が寄せられている。

本研究では固体表面官能基の種類、また表面での官能基の位置関係がこうした界面の水の構造形成にどのように関係しているのかを単一分子スケールで理解することを目指した。我々はすでに、低ノイズの変位検出系[1]を備えた最新鋭の周波数変調方式の原子間力顕微鏡 (FM-AFM) により溶液中の探針にはたらく相互作用力を探針位置の関数として精密に計測する (図1) ことで、単一の親水性官能基からなる単分子膜上に形成する水の構造を解析し、表面官能基と水分子との間の水素結合が界面での水の構造形成を支配していることを示唆する結果を得ている。[2] 本研究では、分子軸が表面に平行になるように表面に配列し水酸基とアルキル鎖がともに表面に露出することが知られているメルカプトヘキサノールの自己組織化単分子膜[3]を用い、親水基・疎水基がひとつの平面内に共存することが界面の水の構造形成におよぼす影響を議論する。

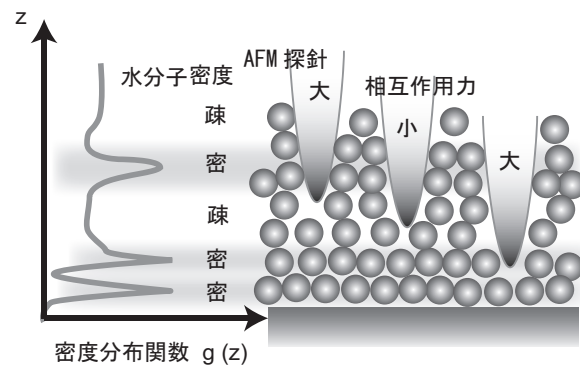


図1: 原子間力顕微鏡による液体構造計測の概念図。

【実験】

マイカ上にエピタキシャル成長させた金薄膜を 10 μM のメルカプトヘキサノール水溶液に 10 分間浸漬させることにより、自己組織化単分子膜 (SAM) を作製した。この SAM を 50 mM の KCl 水溶液中におき表面形状像および垂直断面の力 (周波数シフト) 分布像を取得した。

【結果と考察】

図2は50 mMのKCl水溶液中で取得したメルカプトヘキサノール単分子膜の表面形状像である。像には棒状の輝点が観察された。輝点の長さが1.3 nmとメルカプトヘキサノールの分子長と一致しており、表面に平行に分子が配列した単分子膜を形成していると考えられる。

さらにこの界面において、SAMの表面に対して垂直な断面で探針にはたらく力に相当する周波数シフト分布を測定した(図3(a))。図3(b)に示した周波数シフト分布像の最下部に現れている非常に明るい領域は、探針と試料表面との間の強い相互作用力を反映しており、SAMの表面の凹凸を反映している。(b)の像では白破線で囲った領域で表面に近いほうから暗い→明るい→暗いとコントラストが変化している。この力の変調は水分子の局在に対応していると考えられる。最下部の表面形状の凸部が平行配列したチオール分子を横切ることに対応するものと考え、同じチオール分子上であっても水分子が局在している箇所としていない箇所が存在することを示唆しており、水分子の局在位置が水酸基の直上に対応しているものと予想している。探針先端の状態が計測に及ぼす影響を考慮し、表面形状像・力分布像の詳細な帰属を検討する。

【参考文献】

- [1] T. Fukuma *et al.*, *Appl. Phys. Lett.* 86 (2005) 193108.
- [2] T. Hiasa *et al.*, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 14 (2012) 8419.
- [3] Y.-F. Liu *et al.*, *Nanotechnology* 19 (2008) 065609.

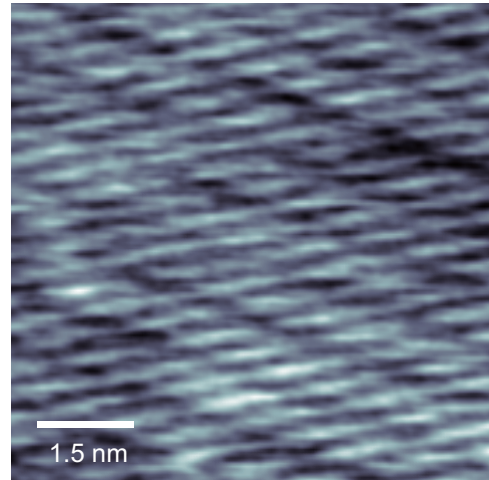


図2 : 50 mM KCl 水溶液中で取得したメルカプトヘキサノール単分子膜の表面形状像。 $A = 0.2 \text{ nm}$, $\Delta f = +900 \text{ Hz}$

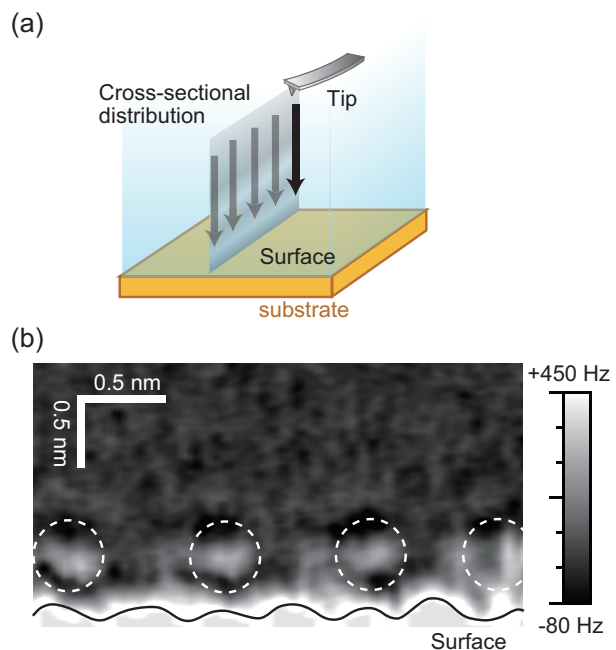


図3 : (a) 周波数シフト分布測定の概略図。

(b) 50 mM KCl 水溶液とメルカプトヘキサノール SAM との界面における周波数シフト分布。鉛直方向に周波数シフトの変調が確認できた位置(水分子の局在が示唆される位置)を破線で囲んで示している。実線は SAM 表面の形状をあらわしている。