

## 1D02

### 原子間力顕微鏡によるアルカンチオール単分子膜上の液体構造の解析

(神戸大院理) ○日浅 巧, 木村 建次郎, 大西 洋

#### 【序】

固液界面にある液体分子は固体表面の影響を強く受けて構造化し、界面で発現する物性や反応性に重要な寄与をしているといわれている。固液界面における現象の分子論的メカニズムを明らかにするためには、界面に形成する液体の構造が、固体表面や液体分子の化学的性質や幾何学的構造と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が必要である。

近年、探針を機械的に振動させ、その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、真空・大気中に限らず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と、固液界面での相互作用力の空間分布が液体分子の密度分布に対応することがわかってきている。[2, 3] 本研究では、この液体構造計測手法を応用し、末端にカルボキシル基をもつアルキルチオール自己組織化単分子膜上に形成する、水やアルコールといった様々な液体の構造を計測し比較することで、界面に形成する液体構造を決定する要因について議論する。

#### 【実験】

マイカ上にエピタキシャル成長させた金薄膜を  $10 \mu\text{M}$  の mercaptoundecanoic acid エタノール溶液に 24 時間浸漬させることにより、カルボキシル基で終端された自己組織化単分子膜 (COOH-SAM) を作製した。この COOH-SAM を  $50 \text{ mM}$  の KCl 水溶液または種々のアルコール中におき顕微鏡観察を行った。

#### 【結果と考察】

COOH-SAM と KCl 水溶液の界面で探針にはたらく力に相当する周波数シフトの分布を測定した(図 2 (a))。この分布は COOH-SAM の表面に対して垂直な断面で取得したものである。(図 2 (b))。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 の表面の凹凸が現れている。この凹凸の周期は表面形状観察により確認された格子の周期に一致している。(a) の像では表面のふくらん

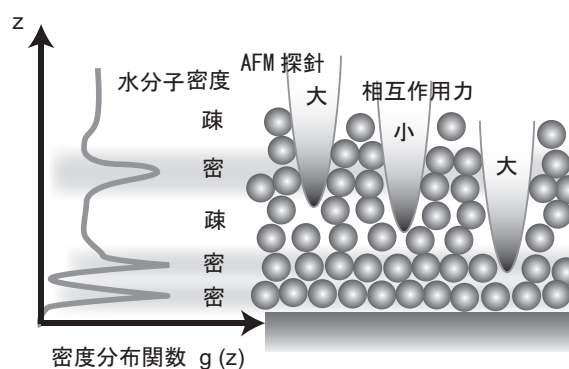


図 1: 原子間力顕微鏡による液体構造計測の概念図。

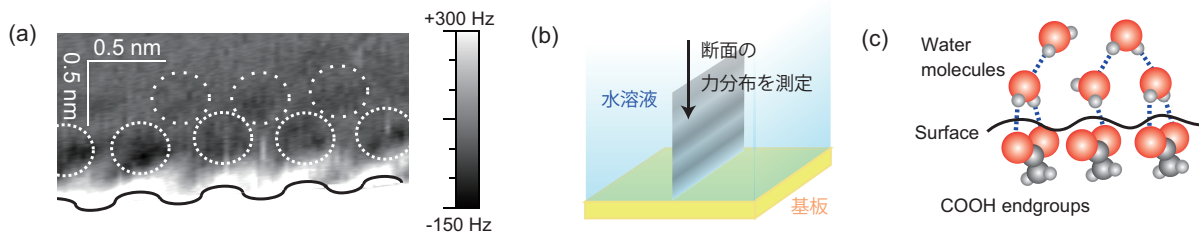


図2 : (a) 50 mM KCl 水溶液と COOH-SAM との界面における周波数シフト分布。SAM の表面に対し垂直な断面で測定した。鉛直方向に周波数シフトの変調が確認できた位置 (水分子の局在が示唆される位置) を破線で囲んで示している。実線は SAM 表面の形状をあらわしている。 (b) 周波数シフト分布測定の様式図。 (c) 界面のモデル図。

だ部分の鉛直上方ではコントラストが表面に近いほうから暗い→明るい→暗いと変化している。過去の研究[2,3]よりこの力の変調は溶媒分子の局在に対応しており、チオール分子の直上に水分子が局在していると考えられる(図 2 (c))。この結果は SAM 末端のカルボキシル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している。

図 3 は COOH-SAM と 1-octanol、さらにその構造異性体である 2-octanol、2-methyl-2-heptanol の 3 種類のアルコールとの界面で測定した周波数シフト分布像である。1 級アルコールである 1-octanol では溶媒分子が凹凸の直上にのみ局在しているのに対して、2 級、3 級と水酸基まわりのアルキル鎖による立体障害が大きくなるにつれ、特定の水平面位置に局在することなく層状の構造を形成する傾向が観察された。層状の液体構造はメチル末端 SAM と直鎖アルカンのような、無極性分子からなる界面で顕著にみられたことから [4]、この結果はアルコールにおいても構造形成には水素結合が重要な寄与をしており、水酸基まわりの立体障害が官能基間の相互作用を弱めていることをあらわしていると考えている。

#### 【引用文献】

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

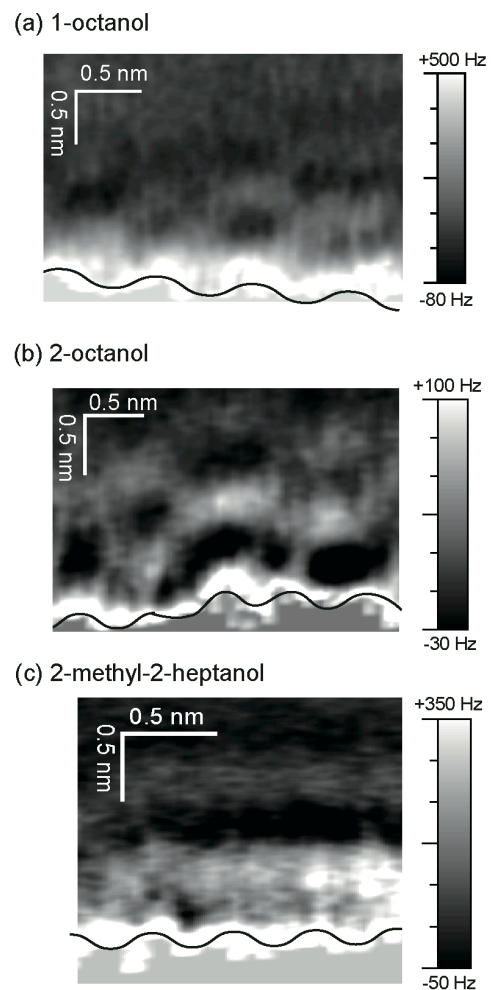


図 3 : COOH-SAM 上で測定した各種アルコール中の周波数シフトの垂直断面分布。実線は SAM 表面の形状をあらわしている。