

原子間力顕微鏡を用いた固液界面における溶液構造の研究

化学専攻 物性物理化学分野 D1 日浅 巧

実験原理

周波数変調方式原子間力顕微鏡 (FM-AFM)

原子間力顕微鏡 (Atomic Force Microscopy: AFM)

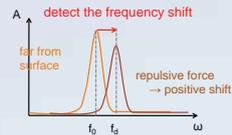
探針と試料間に働く力を検出し、表面の凹凸を走査する顕微鏡。



From NIST's homepage; Credit: Greg Kuebler

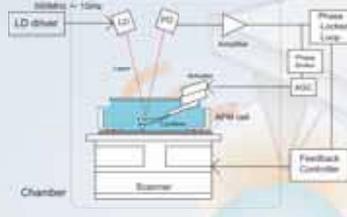
周波数変調検出 (Frequency modulation detection)

カンチレバーを自動共振させ、その共振周波数の変化から、探針と測定試料間に働く相互作用力を検出する。



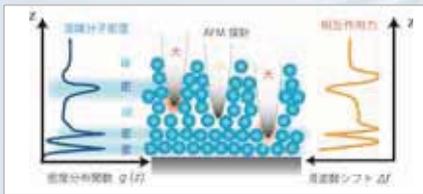
装置構成

カンチレバーの変位検出に用いるLDを高周波(~1 GHz)で変調させ、液中環境においても原子分解能計測が可能な水準までノイズを低減させた装置構成である。



T. Fukuma, K. Kobayashi, K. Matsushige, H. Yamada, Appl. Phys. Lett. 86, 193108 (2005)

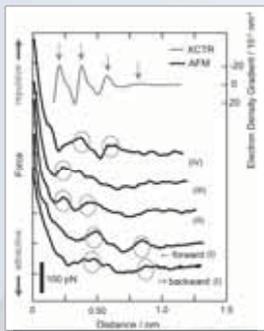
AFMによる固液界面の溶液構造計測



溶液中の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計測する。

AFMの探針先端に働く相互作用力が溶媒分子の密度分布に対応している。

酸化水一水溶液界面での溶液構造計測



α -Al₂O₃(01-12)と電解質水溶液との界面で測定した相互作用力の距離依存性曲線

観測された力のピークはX線CTR散乱により求められた水分子の密度分布の勾配と一致。

J. G. Catalano et al. : Langmuir 22 (2006) 4668

相互作用力曲線がアルミナ面内の取得場所によって異なる形状を示すことから、水分子分布のサイト依存性を示唆。

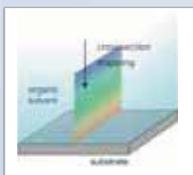
T. Hiasa et al. : J. phys. Chem. C in press.

界面に水和した水分子を直接検出することに成功

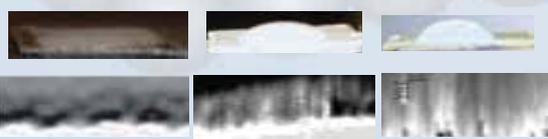
表面の濡れと溶液構造

金属酸化物表面の濡れ性と溶液構造計測

垂直断面における相互作用力の2次元分布計測

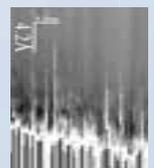
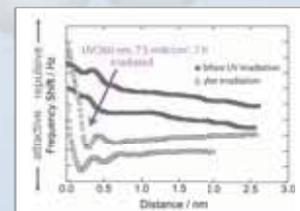


高親水性 ← アルミナ(01 $\bar{1}$ 2) → 低酸化チタン(110)



濡れの良い表面ほど固液界面で明瞭な構造形成がみられる

酸化チタン光誘起超親水性と溶液構造

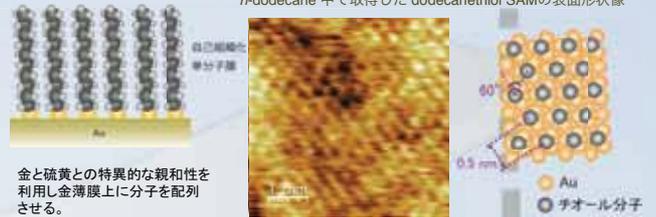


照射後は明瞭な水和構造形成を確認

有機界面での溶液構造計測

アルカンチオール自己組織化単分子膜 (Self Assembled Monolayer: SAM)

n-dodecane 中で取得した dodecanethiol SAMの表面形状像

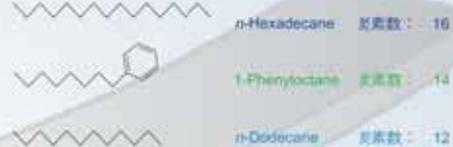


金と硫黄との特異的な親和性を利用して金薄膜上に分子を配列させる。

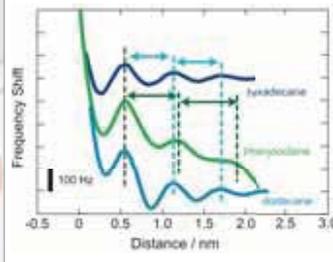
有機溶媒中(反応環境下)での分子分解能計測のモデル実験に成功

溶媒種の違いによる溶液構造比較

炭素数・立体的なかさ高さの異なる下のような3種の有機溶媒で周波数シフトカーブを測定し、差異を比較する。



周波数シフトカーブ50本の平均の比較



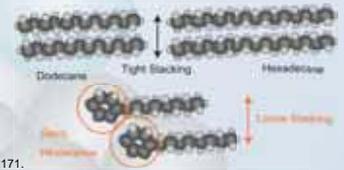
ピーク間隔 [nm]

	first to second	second to third
hexadecane	0.57	0.56
phenyl-octane	0.63	0.66
dodecane	0.58	0.57

分子の立体的な構造が界面での構造形成に影響していることを示唆

実験結果は分子の立体形状から、分子がSAM表面に寝ている(平行配向している)と考えれば上手く説明がつく。

理論計算による予測とも一致



P. Srivastava et al. : Langmuir 21 (2005) 12171.

溶媒種による溶液構造の差異の識別に成功

謝辞

本研究は以下の方々の協力のもと行われたものです。(敬称略)
 大西洋・木村建次郎(神戸大学大学院理学研究科) 山田啓文・大藪範昭(京都大学大学院工学研究科) 小林圭(京都大学産官学連携センター) 粉川良平・大田昌弘・渡邊一之・山崎将嗣(島津製作所)
 また、本研究は科研費(特別研究員奨励費)の支援を受け行われたものです。