

研究種目：特定領域研究

研究期間：2007～2011

課題番号：19056006

研究課題名（和文）走査プローブ顕微鏡を用いた分子系高次機能の研究

研究課題名（英文）Scanning Probe Study of Highly-integrated Nanomaterials

研究代表者

大西 洋 (ONISHI HIROSHI)

神戸大学・大学院理学研究科・教授

研究者番号：20213803

研究代表者の専門分野：界面化学

科研費の分科・細目：基礎化学・物理化学

キーワード：原子間力顕微鏡・溶液構造・固液界面・電気二重層・金属酸化物・酸化チタン・親水性・溶媒和

1. 研究計画の概要

物質やエネルギーを外界からうけとり、他の形態に変換することによって、界面は多彩な機能を発揮する。電池や液晶（固体-液体界面）、生体膜や溶媒抽出（液体-液体界面）、触媒や光触媒（固体-気体界面）、ポリマー多層膜や EL 素子（固体-固体界面）などのように人の役に立つ界面は媒質に埋没した状態で動作する。埋没界面に埋め込まれた分子系が発揮する高次機能を理解することが本研究の目標である。

2. 研究の進捗状況

多数の分子が協奏的に連動して機能を発揮する高次系の典型として、固体と液体が接する界面を選択し、その分子構造を明らかにする方法論を開拓している。カンチレバーの共鳴振動数変化を検出する方式の原子間力顕微鏡（FM-AFM）を用いて、顕微鏡探針にはたらく力をピコニュートンの精度で計測し、固体表面の凹凸像ばかりでなく、固体に接する液体の微視的構造を明らかにすることを目指す。

探針にかかる力の検出感度を大きく改善した顕微鏡装置を用いて、塩化カリウム水溶液に浸漬した二酸化チタン・サファイア・マイカの単結晶面を観察した。顕微鏡探針にかかる力を探針-表面距離の関数として精密計測したところ、単調に減衰しつつ表面から 1-2 ナノメートル沖合までおおよぶ背景力に加えて、複数の極大と極小をもつ変動成分が検出された。前者を金属酸化物-水溶液界面の電気二重層が探針-水溶液界面の電気二重層と重

なることに起因する斥力に、後者を金属酸化物表面近傍で構造化された溶媒分子が探針におよぼす力に帰属した。後者の力は、探針に接触する水分子が探針にポテンシャルをおよぼすという単純なモデルのもとでは、水分子の存在確率密度分布の勾配に比例することを提案した。

二酸化チタン・サファイア・マイカ上で測定した力-距離曲線を、それらの界面で巨視的に観測される親水性の序列と比較したところ、親水性の高い界面ほど水分子が強く構造化することがわかった。有機単分子膜で修飾した固体表面と接触する有機溶媒の計測も進行中であり、FM-AFM による力学的計測が固体-液体界面の構造計測法として一般性をもつことを実証しつつある。

3. 現在までの達成度

②おおむね順調に進展している。

2007 年度から 5 年間の研究計画にしたがって、高感度顕微鏡装置を初年度に整備し、2008 年度にマイカと二酸化チタンの固液界面計測を達成した。2009 年度にはサファイア界面を計測して、親水性の異なる 3 種の金属酸化物から得た実験結果を比較することで、巨視的な親水性と微視的な界面溶液構造を関係を明らかにすることができた。研究計画にそって順調に進展している。

4. 今後の研究の推進方策

研究計画の後半となる 2010~2011 年度には、電気化学的あるいは光化学的に界面反応を進行させて、反応にともなう溶液構造の動的

変化を追跡する。(1) 有機単分子膜で金属あるいは金属酸化物表面を修飾し、これらと接する水溶液や有機溶媒の構造を FM-AFM 顕微鏡を用いて画像化する。(2) 配位能力をもつ官能基で終端した単分子膜に、遷移金属錯体を配位させて触媒活性点を構築する。このようにして化学修飾した表面を液相に浸漬し、熱あるいは光による触媒反応を進行させて顕微鏡観察する。触媒反応活性点に吸着した反応物の凹凸像と、周囲の溶液構造を同時に画像化することによって、固液界面における触媒反応のダイナミクスを明らかにする。

5. 代表的な研究成果

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文] (計 29 件)

(1) T. Hiasa, K. Kimura, H. Onishi, M. Ohta, K. Watanabe, R. Kokawa, N. Oyabu, K. Kobayashi, H. Yamada, Jpn. J. Appl. Phys. 48, 08JB19 (3 pages) (2009).

[学会発表] (計 44 件)

(1) 木村建次郎ほか、AFMで探る金属酸化物界面の溶液構造 (依頼講演)、日本化学会第 90 春季年会特別企画「固液界面の溶液構造」、2010 年 3 月 26 日、大阪府。

(2) 大西洋、固液界面の AFM 力学分光 (依頼講演)、東京大学物性研究所短期研究会、2010 年 2 月 23 日、千葉県。

(3) 木村建次郎ほか、Hydration Structures Studied by Frequency Modulation Atomic Force Microscopy and 3D Referential Interaction Site Model Theory、The 7th International Workshop on Oxide Surfaces (IWOX-VII)、2010 年 1 月 11 日、新潟県。

(4) 木村建次郎ほか、液中ダイナミックモード原子間力顕微鏡による局所溶媒和の構造解析、分子科学討論会 2009、2009 年 9 月 21 日、愛知県。

[図書] (計 3 件)

[産業財産権]

○出願状況 (計 0 件)

○取得状況 (計 0 件)

[その他]

受賞 (計 7 件)

(1) 粉川良平ほか、High-resolution Kelvin Probe Force Microscopy Study of Pt Clusters on TiO₂(110) in a N₂ Gas Environment with an Atmospheric Pressure、7th International Workshop of Metal Oxide Surfaces (IWOX-VII) ポスター賞、2010 年 1 月。

(2) 木村建次郎ほか、液中ダイナミックモード原子間力顕微鏡による局所溶媒和の構造解析、分子科学会平成 21 年度優秀講演賞、2009 年 9 月。

(3) 野本知理ほか、N3 色素吸着 TiO₂(110) 表面の 4 次ラマン応答と電子励起ダイナミクス、分子科学会平成 21 年度優秀講演賞、2009 年 9 月。

(4) 野本知理ほか、Near-surface Low-frequency Vibrations of TiO₂ (110) Observed by Fourth-order Coherent Raman Spectroscopy、日本分光学会平成 20 年度年次講演会若手講演賞、2008 年 11 月。

(5) 片岡涼美ほか、光電着法により白金を担持した二酸化チタンモデル触媒の AFM 観察、第 102 回触媒討論会「注目の発表」、2008 年 9 月。

(6) 丸山規司ほか、分光法を用いた光触媒におけるトラップ準位の検出、第 101 回触媒討論会「注目の発表」、2008 年 3 月。

(7) 笹原亮ほか、Scanning Probe Microscope Study of Dye-sensitized TiO₂(110)、17th International Photovoltaic Science and Engineering Conference (PVSEC17) Paper Award、2007 年 12 月。

研究成果を広報するホームページ URL
<http://www.edu.kobe-u.ac.jp/sci-onishi/>