

科学研究費助成事業（科学研究費補助金）研究成果報告書

平成 24 年 7 月 31 日現在

機関番号：14501

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 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

研究成果の概要（和文）：顕微鏡探針にかかる力をカンチレバー振動の共振周波数変化として検出する FM モードの原子間力顕微鏡 (FM-AFM) を用いて pN オーダーの分解能で力を計測すると、固体表面の凹凸ばかりでなく、液体密度分布の濃淡に起因する力の変調を検出できる。本研究において金属酸化物・有機単分子膜・生体物質などさまざまな物質に接する液体構造の計測に成功した。これらの成果を世界にむけて発信し FM-AFM が界面液体の局所構造を計測するツールとなることを示しつつある。化学的に意義ある計測例を増やししながら、中性子やエックス線による相補的な構造計測と計算機シミュレーションを併用して、測定結果を定量的に解釈する方法を確立することが本研究満了後の課題となる。

研究成果の概要（英文）：Frequency-modulation atomic force microscopy (FM-AFM) is a promising tool to observe the solid topography and the liquid structure at interfaces. The cantilever with a tip is resonantly oscillated and the shift of the resonance frequency represents liquid-induced force pushing or pulling the tip. We have successfully examined a number of liquid-solid interfaces including water/mica, water/TiO₂, water/Al₂O₃, water/hydrophilic self-assembled monolayers, alkanes/hydrophobic monolayers, water/*p*-nitroaniline crystal, water/peptide nanotubes. The observed, two-dimensional distributions of tip-surface force were sensitive to the composition of the solid and liquid, while insensitive to tips of different apex radii. This suggests that the observed force distribution was not much affected by the presence of the tip above the interface.

交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2007 年度	4,400,000	0	4,400,000
2008 年度	7,400,000	0	7,400,000
2009 年度	7,500,000	0	7,500,000
2010 年度	7,700,000	0	7,700,000
2011 年度	7,800,000	0	7,800,000
総計	34,800,000	0	34,800,000

研究分野：工学

科研費の分科・細目：機械工学、機会材料・材料力学

キーワード：原子間力顕微鏡・液体構造・固液界面・埋没界面・金属酸化物・単分子膜・水素結合・親水性

1. 研究開始当初の背景
表面という特殊な環境においた物質を対象

とするサイエンスが表面科学である。1960 年代から発達した真空工学に支えられて、固体

触媒表面の組成と構造を精密に制御し、そこでおきる化学変化を追跡する研究が大いに進歩した。以来 50 年にわたって多くの先達が推し進めてきた研究が結実して Gerhard Ertl が 2007 年にノーベル化学賞を受賞した。次の半世紀を方向づける研究ベクトルはどこへ向かうだろうか？ 表面という特殊環境の研究を越えて、物質科学にとって新しいコンセプトをどこに求めることができるだろうか？

表面を研究することで、同じ物質であっても表面と内部にあるときに構造・物性・機能が異なることを我々は学んだ。テラス・ステップ・キンクで起きる化学反応が異なることを知った。分子の性質が位置によって変化することを期待し、それを実証する実験手法を編み出してきた。次のフロンティアは、場所ごとに異なる性質をもつ分子が互いに影響を及ぼしあって全体として機能を発現するメカニズムを明らかにする「有限の厚さをもつ界面」のサイエンスである。

2. 研究の目的

化学的に重要な機能を有する「有限の厚さをもつ界面」として触媒・電極・潤滑剤・界面活性剤・生体膜などをあげることができる。いずれも固体が液体と接する界面である。これらの界面における液体構造を知ることは、界面反応メカニズムの解明に不可欠である。しかし、液体と固体に挟まれた界面の、しかも液体側の構造を実験的に計測することは簡単ではない。界面液体の構造計測を可能にする新たな実験手法の確立が本研究の目的である。

3. 研究の方法

原子間力顕微鏡 (AFM) を使って液体分子が探針におよぼす力の分布図を作成すれば、分子数密度の濃淡 (図 1) が現れるかもしれない。これが本研究のコンセプトである。

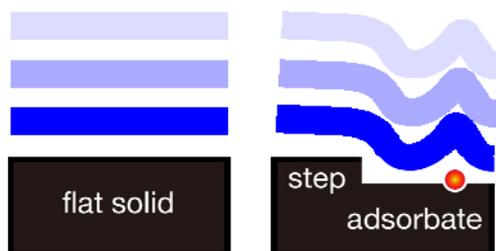


図 1 固液界面で構造化した液体
産学イノベーション加速事業【先端計測分析技術・機器開発】粉川良平チームが開発した

顕微鏡試作機の提供を受け、界面液体計測に特化した試料セルや試料前処理法を開発しつつ、分子科学的に意義の大きな界面の計測を進めた。

4. 研究成果

水溶液-金属酸化物界面の液体構造
雲母・サファイア (酸化アルミニウム)・二酸化チタンの三種類の金属酸化物に接する KCl 水溶液の構造を FM-AFM で計測した。顕微鏡探針にかかる力を探針-表面距離の関数として計測した結果をフォースカーブとよぶ。異なる面内座標で多数のフォースカーブを測定し平均することによって、構造化した水分子による層状構造を検出した。層間隔は 0.2-0.3 nm で水分子の大きさと整合している。雲母・サファイア・二酸化チタンで得た平均フォースカーブを比較したところ、親水性の高い界面ほどフォースカーブにあらわれる強弱の幅が大きかった。これは、親水性の高い界面ほど水が強く構造化することを示している (図 2)。

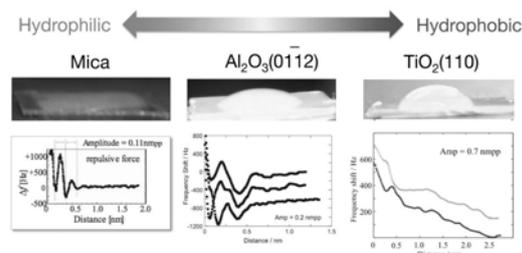


図 2 雲母・サファイア・二酸化チタンに接した水溶液中で計測したフォースカーブ

フォースカーブの縦軸はカンチレバー共振周波数のシフト量であり探針にかかる力の強弱 (正のシフトで斥力) をあらわす。各結晶に滴下した水滴の形状をあわせて示した。親水性の雲母上では液膜となり、疎水的な二酸化チタン上では液滴となっている。

(2) 有機溶媒-単分子膜界面の液体構造

液体化合物の分子構造と、界面液体構造との関連を探るために、ドデカンチオール自己組織化単分子膜に接する *n*-ドデカン・*n*-ヘキサデカン・フェニルオクタンのフォースカーブを計測した。構造化した液体層の層間間隔は、末端にフェニル基をもつフェニルオクタンが 0.63 nm、*n*-ドデカンと *n*-ヘキサデカンで 0.57 nm であった (図 3)。FM-AFM の測定精度からみてこの差は有意であり、メチル基終端した SAM 上で①直鎖アルカンが分子軸を分子膜に並行にして構造化すること②末端フェニル基が疎な分子パッキングをもたらすこ

とを示している。

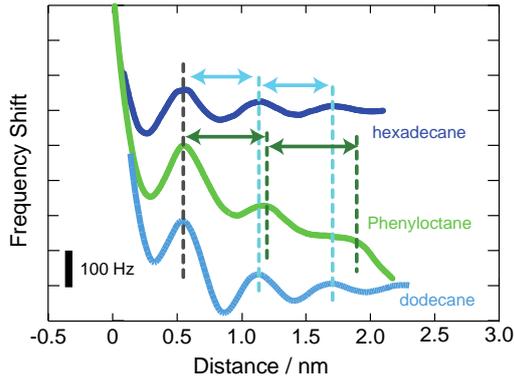


図3 ドデカンチオール単分子膜に接する *n*-ヘキサデカン・フェニルオクタン・*n*-ドデカン中で計測した周波数シフトカーブ

(3) 有機溶媒-単分子膜界面の液体構造

固体と接する液体の構造は固体表面の化学組成（官能基）に敏感であると期待できる。これを実証するためにOHまたはCOOHで終端した単分子膜に接するKCl水溶液を計測した。前者では、末端OH基にブリッジ型に水素結合する水分子に起因する力分布を検出し（図4）、後者では末端カルボン酸に一对一で水素結合する水分子をとらえた（図5）。二つの単分子膜上で観測した力分布が異なる形状であったことから、水素結合部位の有無ばかりでなく、その組成や配向が界面液体構造におよぼす影響をFM-AFMで検知できることを示した。

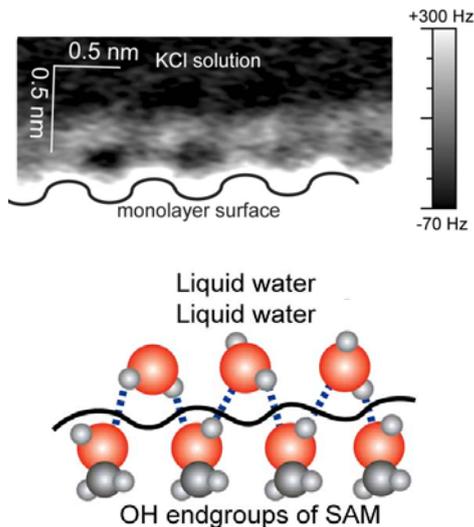
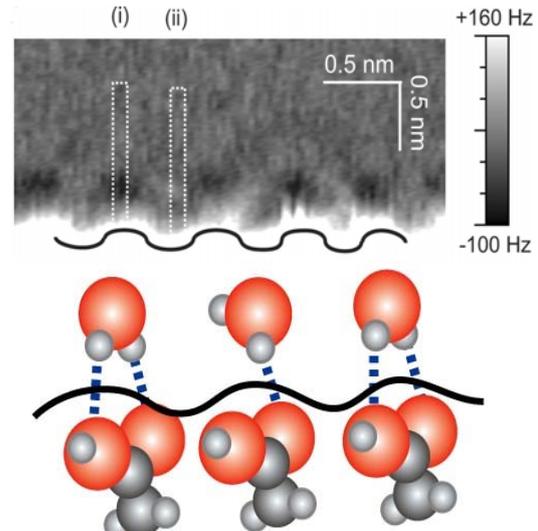


図4 OH基で終端した単分子膜に接するKCl水溶液中で計測した探針にかかる力（周波数シフト）の二次元分布（上図）と力分布から推測した界面水構造（下図）

図5 COOH基で終端した単分子膜に接するフ



タル酸緩衝溶液（pH 4）中で計測した探針にかかる力（周波数シフト）の二次元分布（上図）と力分布から推測した界面水構造（下図）

(4) 本研究の意義とこれから展望

特定領域研究として5年の期間をかけて実施した本研究は「固くて大きな針を使って小さくて柔らかい液体を触診できるはずがない」という固定観念を打破することを目的とした。本報告書を執筆した時点において、AFMを用いて界面液体構造を二次元画像として報告した論文は7報しか上梓されておらず、うち4報が本研究の成果である。分子科学的に意義のある固液界面をターゲットに選んで、実験方法論としての有用性を確立する方針にそって研究を展開したことで、当該分野を世界的に牽引することができたと自己評価している。

本研究に加えて、福間剛士（金沢大学）・山田啓文（京都大学）・福井賢一（大阪大学）・川勝英樹（東京大学）らによってバクテリオロドプシン膜・脂質二重膜・グラファイトに接する液体の構造が計測されており、FM-AFMによる力学計測が固液界面の液体構造計測法として一般性をもつことは間違いない。固体の凹凸を計測するツールであったAFMを構造化液体の検出に転用する最初の試みはO'Sheaら（ケンブリッジ大学）によって20年前になされた。AFMの力検出感度は年々向上し、福間らが粘性のある液体中でもカンチレバーの共振周波数変化を高感度検出する方法を発明するにおよんでpNオーダーの力検出が可能になり、構造化液体の二次元分布

を画像化するに至った。
次の目標は、界面反応にともなう液体構造変化を検出することである。界面電位を電気化学的に制御した実験が可能になり、さまざまな電極反応を追跡する有力なツールとなることを期待したい。液体中で作動するFM-AFMの開発において日本は抜きんてた技術力と実績を有しており、液体構造を計測しうる国産顕微鏡装置が商品化されつつある。一方で、AFMによる測定結果を定量的に解釈する方法の確立が急務である。二枚の平板に挟まれて構造化した液体を対象とする表面力計測や、マイクロメーターサイズの球体と平板に挟んだ液体を計測するコロイドプローブにおいては、液体分子の密度に比例した力が測定子に加わる。これに対して、二次元分布を画像化する先鋭な探針にかかる力は密度の空間勾配に比例するとの提案がある。探針の存在が測定結果におよぼす影響の評価も必要である。実験技術の進歩に触発されて、液体中で探針に加わる力の計算機シミュレーションが試行されつつある。実験・理論ともこれから数年のあいだに大いに発展すると期待できる研究分野である。

5. 主な発表論文等

(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 31 件)

①Hydration of Hydrophilic Thiolate Monolayers Visualized by Atomic Force Microscopy, *Physical Chemistry Chemical Physics* 14 (2012) 8419-8424, T. Hiasa, K. Kimura, H. Onishi, 査読あり.

②Two-Dimensional Distribution of Liquid Hydrocarbons Facing Alkanethiol Monolayers Visualized by Frequency Modulation Atomic Force Microscopy, *Colloids and Surfaces A* 396 (2012) 203-207, T. Hiasa, K. Kimura, H. Onishi, 査読あり

③Minitips in Frequency-Modulation Atomic Force Microscopy at Liquid-Solid Interfaces, *Japanese Journal of Applied Physics* 51 (2012) 025703 (4 pages), T. Hiasa, K. Kimura, H. Onishi, 査読あり.

④表面界面の分子科学, *Molecular Science* 5 (2011) A0045 (7 pages), 大西洋, 査読あり.

⑤Aqueous Solution Structure over α -Al₂O₃(01-12) Probed by

Frequency-Modulation Atomic Force Microscopy, *Journal of Physical Chemistry C* 114 (2010) 21423-21426

T. Hiasa, K. Kimura, H. Onishi, M. Ohta, K. Watanabe, R. Kokawa, N. Oyabu, K. Kobayashi, H. Yamada, 査読あり.

⑥A Solution-TiO₂ Interface Probed by Frequency-Modulation Atomic Force Microscopy, *Japanese Journal of Applied Physics* 48 (2009) 08JB19 (3 pages)

T. Hiasa, K. Kimura, H. Onishi, M. Ohta, K. Watanabe, R. Kokawa, N. Oyabu, K. Kobayashi, H. Yamada, 査読あり.

[学会発表] (計 141 件)

①固液界面液体のAFM計測(招待講演), 東京大学物性研究所 ISSP ワークショップ「表面・界面における輸送と変換」, 2012年7月, 千葉県, 大西洋.

②原子間力顕微鏡で界面液体を観る(招待講演), 日本顕微鏡学会第68回学術講演会, 2012年5月, 茨城県, 大西洋.

③Kelvin Probe Force Microscope Study of Modified TiO₂ Surfaces (招待講演), 2012 MRS Spring Meeting, 2012年4月, アメリカ, Hiroshi Onishi.

④界面の高次分子システムを観る-プローブ顕微鏡(招待講演), 日本化学会第92春季年会特別企画「先端ウオッチング: 高次分子システムのための分子科学: 実験と理論の挑戦」 2012年3月, 神奈川県, 大西洋.

⑤Scanning Probe Force Spectroscopy at Liquid-Solid Interfaces (招待講演), 17th International Microscopy Congress (IMC-17) 2010年9月, ブラジル, Hiroshi Onishi.

[図書] (計 2 件)

①Local Work Function of Catalysts and Photoelectrodes, *Kelvin Probe Force Microscopy* (S. Sadewasser, T. Glatzel, Eds.) pp. 201-219 (2011), H. Onishi, A. Sasahara, 分担執筆.

[その他]

ホームページ等
<http://www.edu.kobe-u.ac.jp/sci-onishi/>

6. 研究組織

(1) 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

(2) 研究分担者

①木村 建次郎 (KIMURA KENJIRO)
神戸大学・大学院理学研究科・准教授
研究者番号：10437246

②野本 知理 (NOMOTO TOMONORI)
神戸大学・自然科学系先端融合研究環分子フ
ォトサイエンス研究センター・学術研究員
研究者番号：00510520