



# Structural chemistry at solid-liquid interfaces investigated by atomic force microscopy

Hiasa, Takumi

---

(Degree)

博士 (理学)

(Date of Degree)

2012-09-25

(Date of Publication)

2013-03-26

(Resource Type)

doctoral thesis

(Report Number)

甲5642

(URL)

<https://hdl.handle.net/20.500.14094/D1005642>

※ 当コンテンツは神戸大学の学術成果です。無断複製・不正使用等を禁じます。著作権法で認められている範囲内で、適切にご利用ください。



(別紙様式 3)

## 論文内容の要旨

氏 名 日 浅 巧

専 攻 化 学

論文題目 (外国語の場合は、その和訳を併記すること。)

Structural chemistry at solid-liquid interfaces investigated by atomic force microscopy

(原子間力顕微鏡による固液界面の構造化学に関する研究)

指導教員 大 西 洋

固液界面は、液相中での多くの触媒反応・電極反応、また、表面の濡れ・潤滑、粒子の溶解・分散、タンパク質の安定性や酵素の基質特異性といった物性発現に代表されるように、産業上重要な機能を有し、また学術的にも非常に興味深い反応場である。こうした固液界面に存在する液体分子は、バルク液体とは異なった性質を示すことが知られており固液界面での機能発現・物性発現に重要な寄与をしているといわれている。界面の機能発現メカニズムを理解し、こうした機能を制御し積極的に利用するためには、界面に形成する液体構造の理解、特に固体表面の幾何学的構造や化学的性質が、表面に接触する液体の性質や界面で形成する構造にどのように影響しているかを理解することが必要不可欠である。しかしながら、固液界面を構成する固体表面と液体構造を同時に原子・分子スケールの空間分解能で観測する分析法はごくわずかであり、高い周期性を有する一部の固体表面に対して大規模放射光施設を利用する回折法で解析がなされているのみである。

近年、こうした固液界面を、簡便にかつ汎用的にナノスケールで解析可能な分析法として原子間力顕微鏡(AFM)が注目されている。近年、探針を振動させることによって力を検出する周波数変調方式のAFM (FM-AFM) において変位検出系のノイズ低減が達成され、粘性抵抗の高い液中環境においても原子分解能計測が実現した。この力検出技術を生かし、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ことによって、雲母に接する水溶液の微視的構造の計測が達成されている。

申請者は、こうした最新鋭のAFM技術を応用し、固液界面における液体の構造を固体表面の構造とともに解析した。はじめに、AFMによる局所液体構造計測の計測原理について考察し、またその汎用性を実証した。探針に加わる力変調の起源を、高エネルギーX線散乱などで得られた界面液体の密度分布と比較することにより考察し、また先端径の異なる探針を用いた実験により、顕微鏡探針が測定におよぼす影響を評価した。また本研究で得られた計測原理に関する知見を応用し、原子間力顕微鏡による界面液体の構造解析法のさらなる定量性を確立し汎用的な計測手法として発展させていく上で今後解決していくべき課題についても議論した。つぎに、界面液体の構造形成要因を分子論的な観点から考察した。表面に接触する液体の構造形成におよぼす各々の影響を分離するために、表面の化学組成とナノ構造を制御できる自己組織化単分子膜を利用し、この膜上に水、アルコール等の液体がつくる構造を計測した。官能基、分子のサイズ・立体構造を独立に変化させた際の界面液体構造の変化を比較することで構造形成要因について議論した。さらに、ナノスケールの界面液体の構造計測手法の実材料解析への応用可能性について検討した。金属酸化物結晶上の濡れと界面での微視的な水の構造との関係性やポリマー材料表面のin-situ評価を例にあげ、考察した。

本研究では、こうした一連の実験により、界面液体がつくる構造を分子スケールで可視化したとともに、固体・液体の化学的性質に由来する液体構造の差異を高感度化改造

AFM で有意に観測できることを実証した。また、分子間の相互作用が界面液体のナノスケールの構造形成を支配していることを見だし、界面の化学組成、液体種の分子構造、活性基まわりの立体構造が構造形成に強く影響していることを明らかにした。さらに、こうした分子論に基づいた固液界面の構造化学の新たな基礎的知見に加え、界面のナノスケールの局所構造が酸化物の濡れや高分子表面といった実用的な系の解析にも重要であることを示した。

本学位論文は、こうした申請者の博士課程在籍中の固液界面の構造化学に関する一連の研究成果を編纂したものであり、以下の8章の章立てで構成している。以下に、各章の概要について述べる。

## 1・2章 本研究の背景と原子間力顕微鏡の原理と装置についての概説

1章では、先に述べた本研究の背景と目的・意義について詳述し、界面液体構造を理解することの重要性とその液体構造を解析する新たな計測法の必要性について述べた。

2章では本研究で用いたAFMの測定原理と装置について、装置開発の歴史的な側面を含め概説した。さらに、液中環境において原子スケールでの高精度測定を実現するためのノイズ低減技術について詳述し、界面液体構造計測に必要な、相互作用力の空間分布の測定方法についても解説した。

## 3章 顕微鏡探針に加わる力の解釈と界面液体構造との関係性の理解

雲母・水界面で提案されていた、探針への相互作用力分布計測による界面液体構造計測の汎用性を実証するため、X線CTR散乱や分子動力学計算により平均的な水分子密度分布が実測されている、TiO<sub>2</sub>やAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>と水溶液の界面において力分布を計測した。実測した力分布とこれらの平均的な水分子密度分布と比較することにより、探針に加わる力はおおよそ界面の液体の密度の勾配に比例するという関係性を見だし、界面近傍で検出した特徴的な力変調が表面に局在した水分子との相互作用力をとらえたものであると結論できた。また、顕微鏡探針が測定におよぼす影響についても検討を行い、探針先端の数原子のみがこの力検出に寄与し、探針のマクロな形状は測定に影響を及ぼさないということを明らかにした。これらの結果は、原子間力顕微鏡による界面液体構造計測の汎用性を示すものであり、今後、本手法を定量的な計測手法として発展させていく上で重要な知見であると考えている。

## 4・5章 自己組織化単分子膜上の界面液体構造の解析

4、5章では界面液体の構造形成に、固体表面や液体分子の化学的性質や幾何学的構造がどのように影響しているのかについて議論した。本研究では、これら各々の寄与を分離して理解するために、種々の末端官能基をもつアルキルチオールSAMと水、アルコール等の種々の液体との界面で、液体構造を実測、比較することで考察した。

末端にOH基/COOH基をもつSAM上と水溶液の界面では、水分子の局在に由来する力変調は、OH末端SAMではSAMを構成するチオール分子の間に、COOH末端SAMでは分子の直上に現れた。これらの結果から、極性分子間の界面では、水素結合のような異方性のある相互作用が界面液体の構造形成を支配しており、同じ親水性表面でも表面官能基の構造の違いを反映して水分子の吸着構造がナノスケールで異なることを明らかにした。

こうした極性分子間の界面では、水平面内の特定のサイトに液体が局在した一方で、末端にメチル基をもつSAMと炭化水素液体との界面では、水平面方向に均質な層状の液体構造が観測された。これは、特定のサイトへの局在が水素結合のような化学種に特徴的な相互作用によるものであることを示唆する結果である。また、その層間隔は直鎖の炭化水素では鎖長に関わらず一定であったのに対し、芳香環をもつphenyloctaneでは直鎖の炭化水素に比べ広い層間隔がみられ、液体分子自身の立体的なかさ高さが構造形成に起因していることも確認できた。

さらに、COOH末端SAMとアルコールとの界面において、1級アルコールでは水の界面構造と似た局在的な液体構造が観察されたのに対して、アルキル鎖による立体障害が大きな3級アルコールでは、無極性分子の界面に特徴的な層状構造が観察された。また、2級アルコールやHOPGとdecanolとの界面ではこれら両方の特徴が混在した構造が観測された。これらの結果は、アルコールの構造形成がアルキル鎖間のファンデルワールス相互作用と末端官能基の水素結合との2つの競合する相互作用に起因しており、その優劣が液体構造を決定していることを示唆している。

これら一連の成果は、平均的な液体構造を測定する既存の手法にはない、ナノスケールの空間分解能で界面液体の構造を決定したAFMならではの知見である。本研究で得られたナノスケールの解析情報は、界面物性や反応活性の制御やタンパク分子の安定性・酵素の基質特異性などの界面現象のメカニズム解明に重要な知見であり、分子論に立脚した固液界面化学の発展に大きく貢献するものであると考えている。

## 6章 酸化物表面の濡れの微視的解析

6章では、水に対する濡れの異なる、雲母・酸化チタン・ $\alpha$ -アルミナといった金属酸化物結晶表面上に形成する水の構造を取り上げ、固液界面で発現するマクロな物性に対して、ナノスケールの界面液体の構造がどのような相関関係にあるのかについて議論した。これらの表面と水溶液と界面における水の構造を測定したところ、表面の濡れ性が高いものほど、広範囲にわたって水分子が界面で構造形成する傾向が観察された。これは界面の微視的な水和構造の差異が表面の濡れ性と密接に関わっていることを示唆するものである。さらに酸化チタン界面では、紫外線照射により水和層の多層形成が促進される様子が観察され、これは従来の分光学的な実験により予想された表面水酸基の誘起によるものと帰属でき、光誘起親水化現象についても界面の微視的な液体構造の観

点から議論することができた。これらの結果は、顕微鏡観察によって微視的な液体構造を観察・解析することにより、マクロに現れる酸化物表面の機能を分子論的に理解できる可能性を示唆するものである。

#### 7章 実用材料表面の解析への応用

7章では、侵襲性の有機溶媒中でのポリエチレンフィルム表面の解析例を取り上げた。フィルム表面の結晶化領域と非晶領域とが明瞭に観察され、さらにラメラ内部の分子鎖の折りたたみ構造をも分子スケールで可視化することに成功した。こうした微細構造の *in-situ* 観察は稀な実験例であり、AFM による構造解析技術の実用性・汎用性を示せたものと考えている。

#### 8章 研究の総括と今後の展望

8章では1-7章での研究成果を総括し、今後の研究の展望について述べた。

氏名	日浅 巧		
論文 題目	Structural chemistry at solid-liquid interfaces investigated by atomic force microscopy (原子間力顕微鏡による固液界面の構造化学に関する研究)		
審査 委員	区 分	職 名	氏 名
	主 査	教授	大西 洋
	副 査	教授	鏑木基成
	副 査	教授	和田昭英
	副 査	教授	福井賢一
	副 査	准教授	木村建次郎

## 要 旨

本件は理学研究科化学専攻にとって初めての博士後期課程早期修了審査である。研究科規則第32条に定める「優れた研究業績をあげた者」の基準について、化学専攻では教授懇談会および専攻会議において審議を重ねた結果、平成24年4月13日に開催した専攻会議において「自立した研究者又は高度に専門的な業務従事者としての十分な能力を有し、学位授与者の平均を十分に上回る業績をあげた学生に対して、その能力や業績に基づき、動機や教育的効果も勘案して総合的に判断する」と決定した。

申請者(日浅巧氏)がこの基準に照らして博士後期課程を早期修了に足る能力と業績を有するかどうかを慎重に審査し、かつ審査過程を可能な限り透明にするために、論文内容に深く関係する固液界面の分子科学を専門とする福井賢一教授(大阪大学基礎工学研究科)を学外審査員に委嘱し、化学専攻教員4名をあわせて5名からなる審査委員会を組織した。平成24年8月8日15時から審査委員全員の出席のもとで、日浅氏による学位論文発表会を開催して100分にわたって論文内容の発表とそれに対する質疑をおこなった。試問終了後ただちに審査委員会を開催して以下の諸項目について各委員の心証を意見交換し、可否を判断するための無記名投票を実施した。

## 項目(1) 研究を立案する能力

博士前期課程における金属酸化物と水の界面を対象とした研究においては、指導教員が二酸化チタンと酸化アルミニウムを測定対象に指定して研究をスタートさせた。日浅氏は測定の対象とする結晶面の選択については指示を待たずに、測定が成功した場合に比較対象となる界面エックス線回折あるいは計算機シミュレーションの結果が公表されている結晶面を自ら検索して、これを対象とすることを提案かつ実行して2報の投稿論文に結実させた。博士後期課程においては、界面の化学組成をできる限り人為制御することが研究を進展させる鍵になると自ら判断して、研究室が保有する装置を使って調製できる $\omega$ -置換チオール単分子膜を対象とした研究計画を立案し、置換基組成・液体組成・顕微鏡探針形状を系統的に変化させた実験の結果を比較することで、顕微鏡探針に界面液体構造を反映した力が確かに加わっているらしいと周囲を納得させるだけの成果をあげた。その成果は4報の投稿論文として公表された。さらに日浅氏の測定技術に注目した企業3社との共同研究においても、測定可能でしかも先方の興味を満たす対象物質を提案し計測を実行してきた。これらの事実にもとづいて、日浅氏が十分に優れた研究立案能力を有すると判断した。

氏名 日浅 巧

## 項目(2) 研究成果の意義

日浅氏は原子間力顕微鏡の探針にかかる力を10 pN程度の高い精度で計測することによって、固液界面に存在する厚さ数nmの界面液体の構造情報を取得しうることを系統的な実験によって示した。このような実験は極めて難度が高く、実施しうる研究者は世界中に10名程度しか存在しない。「固くて大きな顕微鏡探針を使って柔らかくて小さな液体分子に起因する力を計測できるはずがない」という既製観念を覆すべく、自らの立案で表面組成(OH終端単分子膜・COOH終端単分子膜・二酸化チタン・酸化アルミニウム)・液体組成(水・一級アルコール・二級アルコール・三級アルコール)・顕微鏡探針形状(曲率半径25nmおよび250nm)を系統的に変化させた研究を展開し、液体構造を定性的に反映した力分布を確かに測定できることを明らかにした。化学的に重要であるにもかかわらず構造計測手段が限られている固液界面の分子論的研究を進展させる契機となる成果である。これまで応用物理学の範疇で散発的におこなわれてきた同種の計測を基礎として、化学者が得意とする系統的な研究を展開した意義は大きい。当該研究分野がまったくの勃興期にあるために、実験結果を主として定性的かつ現象論的に解釈せざるをえなかったことはやむをえない。このような認識のもとで、検討委員会は申請者の研究成果が十分に優れた意義をもつと判定した。

## 項目(3) 学位論文の内容

論文審査に先立って化学専攻内に組織した早期修了検討委員会は3月末に申請者が提出した学位論文草稿を検討した際に、化学専攻が求める早期修了基準を真に満たす学位論文であるかどうかについて、本審査委員会が重ねて審査するよう意見を付した。本委員会は当該意見を尊重し、学位論文内容を慎重に精査し、測定原理と結果解釈の基礎となる原子間力顕微鏡の力学、固液界面における電気二重層形成の分子論などについて数式を用いて定量的取扱いがなされていることを確認した。論文全体の構成と各章個別の記述においても、草稿に比べて広範かつ緻密に作成されており、学位授与者の平均を十分に上回る内容に達していると判断した。

## 【結論】

以上のような認識にもとづいて本委員会は、日浅氏が提出した学位論文が理学研究科が定める早期修了基準、および化学専攻が定める早期修了基準とともに満たしており、固液界面化学の新しい実験方法論を開拓した成果として学位授与にふさわしい内容であると全員一致で判定した。