

液固界面に形成された 10,12-pentacosadiyn-1-ol 単分子層の AFM 観察

本研究では、10,12-pentacosadiyn-1-ol (PCDYol; Fig. 1) のグラファイト基板での表面凝固について、原子間力顕微鏡 (AFM) その場観察により調べました。PCDYol クロロホルム溶液 (濃度 10 mM) をグラファイト基板上にスピンドルコートすると、厚さ 30 nm 以上の PCDYol 薄膜が形成されます。このことは、No. 36 研究紹介 8 においても述べました。

このサンプルを Fig. 2 のように AFM ステージ上で加熱したところ、PCDYol 薄膜が 3 次元結晶と同様に 59 °C で融解しました。つづいてサンプル温度を 60 °C に保ちながら、PCDYol 溶融体内に AFM チップを差し込み、溶融体／グラファイト界面でスキャンを行いました。すると、グラファイト表面上にピッチ 6.8 nm をもつ 2 次元結晶が観察されました。すなわち、表面凝固によりバルクの融点 59 °C を越えて、parallel 配列 (前項研究紹介 Fig. 2 (b)) をもつ 2 次元結晶が形成されることがわかりました。

ところで、なぜ 2 次元結晶 (安定構造 parallel 配列) の融点が 3 次元バルクのものより高くなるのでしょうか。これは、Fig. 4 のようなギブスエネルギー曲線の模式図を用いて説明できます。簡単のために、固液界面で生成した 2 次元結晶が融解すれば、それはもはや 2 次元液体ではなくバルク液体になると考えます。また、今回の実験結果から、2 次元結晶の融点が 3 次元バルクのものより高いことを考慮します。すると、2 次元固相のギブスエネルギー曲線が 3 次元のものより下に位置する関係図が描けます。結果として、2 次元結晶 (安定構造 parallel 配列) が 3 次元のものよりも熱力学的に安定であることが導かれます。

No. 19 研究紹介 12 において、グラファイト基板上でアルカン分子の表面凝固が誘起されることが、すでに報告されています。今回用いた分子 PCDYol は、ジアセチレン基および水酸基をもたらします。したがって、この現象が複数の官能基をもつ直鎖分子についても起こる場合があることを示しています。

散乱や回折現象を測定の主体とした研究において、厚い溶融体に覆われた 2 次元結晶の挙動を観察するためには、様々な工夫と規模の大きな装置が必要とされました。しかし、今回のように、AFM のみの簡便な手法により液固界面で表面凝固した 2 次元結晶の観察が可能であることが明らかとなりました。AFM はチップとサンプルの間に働くファンデルワールス力を検知して結像する顕微鏡です。近年、他の相互作用を利用した顕微鏡がつぎつぎと開発されており、その局所領域での構造・物性評価への応用範囲が著しく広がっています。

(高城大輔)

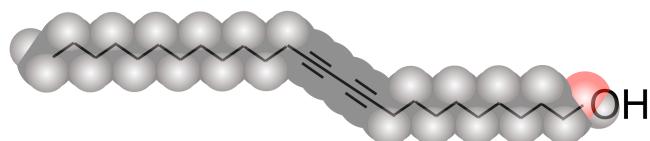


Fig. 1. Molecular structure of PCDYol.

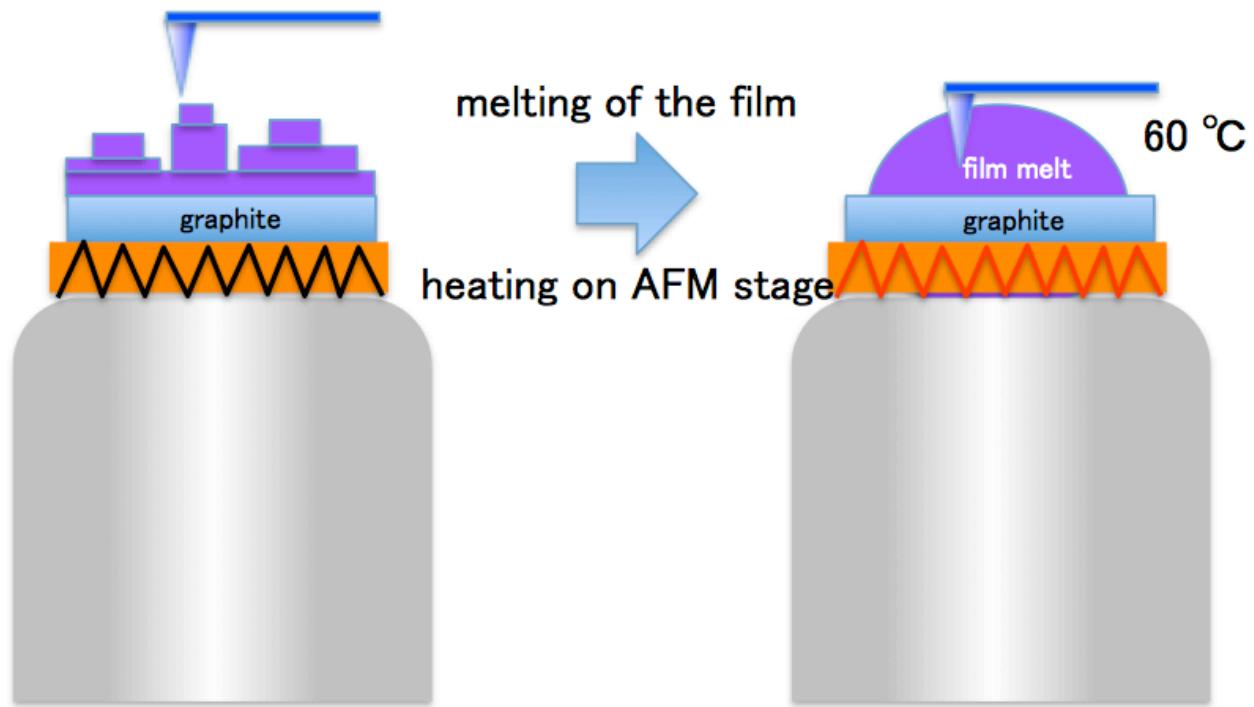


Fig. 2. Schematic illustration of the AFM observation at the PCDYol melt/graphite interface at 60 °C.

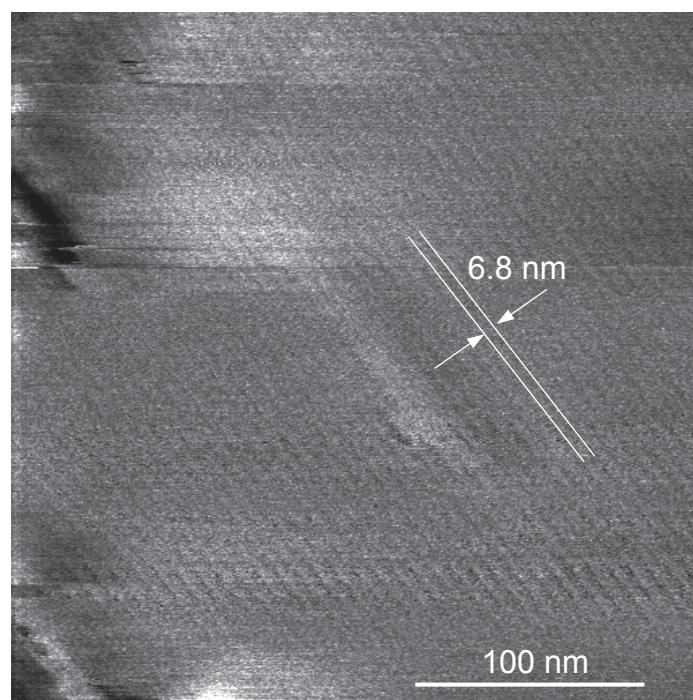


Fig. 3. AFM phase image of the monomolecular layer obtained by scanning the PCDYol melt/graphite interface at 60 °C. The stripe spacing 6.8 nm of the parallel arrangement is observed as suggested by white lines.

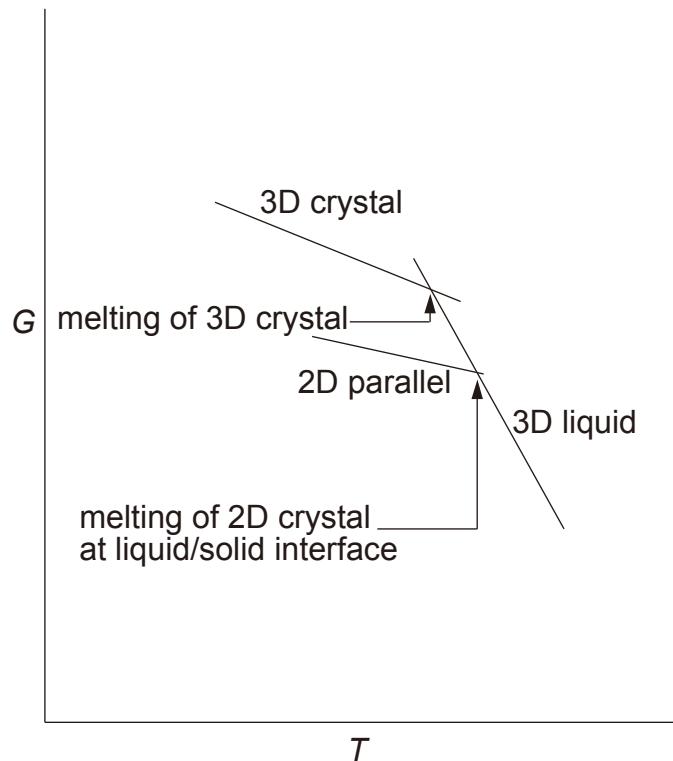


Fig. 4. Schematic diagram of Gibbs energy against temperature to understand the phase behavior for PCDYol 2D and 3D crystal phases on the graphite.