

両親媒性分子の固液界面への

吸着挙動[†]

—AFMを用いた表面間力測定法—

菅野 勉・藤井政俊・深田和宏

加藤 直・清宮 懋

東京都立大学理学部 192-03 八王子市南大沢1-1

(1996年2月21日受付, 1996年4月10日掲載決定)

Adsorbed Amphipathic Molecule Layer on Solid-liquid Interface

—Studied by Surface Force Measurement with AFM—

Tsutomu KAN-NO, Masatoshi FUJII, Kazuhiro FUKADA,
Tadashi KATO and Tsutomu SEIMIYA

Department of Chemistry, Faculty of Science,

Tokyo Metropolitan University

Minamiosawa, Hachiohji, 192-03

(Received February 21, 1996; Accepted April 10, 1996)

The interaction between a planar SiO₂ surface and a Si₃N₄ probe of AFM was measured in aqueous solutions of cationic surfactant homologues CH₃(CH₂)_{n-1}N(CH₃)₃Br ($n = 12 \sim 18$). The potential profiles changed with the surfactant concentrations. In the high concentration region, the mechanical strength of the adsorbed layer was examined by applying an excess pressure from the probe.

1. はじめに

水溶液中で固体表面へ弱く吸着した分子は、探針走査によって表面から容易に脱離または排除されてしまうため、分子が吸着したままの状態の像をAFM(原子間力顕微鏡)¹⁾によって観察することは困難である。近年、このAFMを微細な表面構造を画像化する装置としてではなく、表面間に働く力の測定装置として利用し、固体表面間における相互作用を明らかにしようとする研究が

なされている^{2~6)}。これらは、探針を試料表面で走査させるのではなく、探針-試料間の距離を変えながら探針に働く力を測定することにより、種々の媒体中における固液界面からのポテンシャルカーブを直接測定しようというものである。これによりこれまで溶液の濃度変化法、ラジオトレーサー法、吸着熱法、エリプソメーター等で測定されてきた吸着量に関するデータと相補的に表面吸着の状態をより明確にできるものと期待される。本報では、長いアルキル鎖を持つ陽イオン界面活性剤水溶液について、種々の濃度領域でポテンシャルカーブを測定することにより、界面活性剤分子の固液界面への吸着状態について相互作用の観点から得られた知見を示す。固体表面としては種々の担体やフィラーとして用途が広い酸化シリコンを取り上げた。

2. 実 験

2.1 試料

固体表面には熱酸化処理したシリコン基板を用い、測定直前にSC1 (NH₃ : H₂O₂ : H₂O = 1 : 1 : 5), SC2 (HCl : H₂O₂ : H₂O = 1 : 1 : 6) 洗浄を行い親水化・清浄化した。探針は窒化ケイ素製の物を用い、測定前に酸素プラズマ照射を行い表面酸化・清浄化した。力の絶対値を評価するためにイメージング用探針にシリカビーズを接着する^{2~4)}、分子修飾する等で表面形状や状態を規定する例が報告されているが、表面の清浄化、測定時の接着物質溶出の問題が指摘されているため、本実験では探針加工を行わなかった。吸着分子にはアルキルトリメチルアンモニウムブロマイド (CH₃(CH₂)_{n-1}N(CH₃)₃Br) ($n = 12 \sim 18$) : C_nTAB (いずれも東京化成(株)製) をアセトン溶媒からの蒸発法を用いて再結晶したものを用いた。ここでは主にC₁₈TABについての測定の結果を報告する。

2.2 力測定

AFMにはNanoScope II (Digital Instruments社製)、カンチレバーはばね定数0.58 N/mのものを用いた。力測定はAFMのモードの一つであるフォースカーブ測定モードで表面間距離の走査速度を50~150 nm/sに設定して行った。力信号の電圧出力は100~200 Hzでサンプリングした。ただし、吸着膜の力学的強度の測定では、移動距離を大きくとる必要があったために、さらに速いスピードで行った。溶液中で測定の前にあらかじめ純水 (Milli-Q Labo : pH6) 中での力測定を行い、酸化シリコン、探針の有機物による表面汚染に起因する引力⁷⁾がきわめて小さいことを確認した (Fig. 1)。次に50 mlの界面活性剤水溶液を数回に分けて流入させることにより純水と置換した後、測定を行った。有効試料サイズ30 mm²、セル容

[†] 第15回表面科学講演大会 (1995年11月28日~11月30日) にて発表

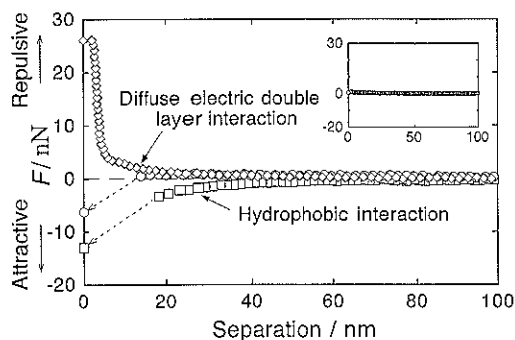


Fig. 1 Force, F , between silicon surface and silicon nitride probe of AFM immersed in $C_{18}TAB$ solution. ($\square$) 0.01, ($\circ$) 0.04, ($\diamond$) 0.32 mM. Inset shows that in pure water.

量 0.4 ml である。測定結果の再現性は、各々、別の酸化シリコン、探針を用いた実験により確認した。

3. 結果と考察

表面間に働く力の距離依存性は濃度によって異なったプロファイルを示した (Fig. 1)。面間距離 0 の位置は針圧を 30 nN 程度まで加えた際のフォースカーブの直線領域から決定した。濃度 0.01 mM では表面間距離が 40 nm で引力が検出されはじめ、18 nm でジャンプイン (カンチレバーが面間引力に降伏し、突然試料表面に吸着する現象) している。吸着量の測定より、希薄な濃度領域では吸着分子は疎にしか表面に存在しないため、各分子の疎水基が溶液側にさらされていると考えられている (Fig. 2a)⁸⁻¹⁰。したがって、遠くから観察される引力が吸着分子の長いアルキル鎖によって生じる疎水性相互作用¹¹ によるものとする、吸着モデルと矛盾しない。

濃度 0.04 mM では表面間距離が遠方より 15 nm のところまでカンチレバーはほとんど撓まない。しかし、15 nm のところで突然ジャンプインして 2 つの表面が接触する。この濃度が分子の親水基が溶液側に向けた二層目の吸着 (Fig. 2b) が起こっている濃度領域内であるとする、疎水基の水溶液への暴露量が 0.01 mM に比べ少なく、その結果疎水性相互作用による引力も減少する。さらに各表面の親水基間に静電反発も生じる。これら 2 つの相互作用が相殺するため、0.01 mM の場合より 2 つの固体表面が近い距離まで、みかけ上力が働かないのであろう。

臨界ミセル濃度 (0.30 mM) を超えた 0.32 mM では固体表面に interdigitate 層吸着が完成している (Fig. 2c) と考えられる。したがって、表面間距離が 20~5 nm での斥力は、各表面の吸着分子親水基間の静電反発によるものと思われる。実際、拡散電気二重層を仮定した場合の

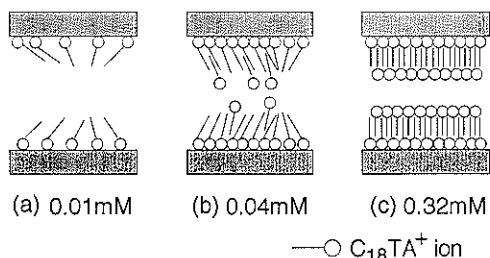


Fig. 2 Configuration of adsorbed cationic surfactant molecules⁹.

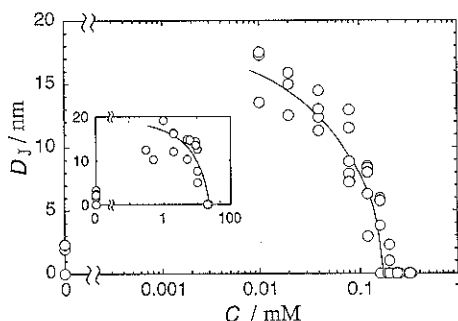


Fig. 3 Dependence of jump in distance, D_1 , on the concentration of $C_{18}TAB$. Inset shows that for $C_{12}TAB$.

デバイ長の計算¹¹ 結果は得られたカーブプロファイルと良く一致している。5 nm より近いところで急に立ち上がっている斥力は 2 つの固体表面上に吸着した分子が近接した立体障害によるものと考えられ、これについては後で再びふれる。

表面間に働く力の距離依存性について、細かく濃度依存性をとって見たものが Fig. 3 である。濃度が高くなるにしたがってジャンプイン距離 (D_1) が短くなり引力が減少している。また、一度表面同志が接触した後、再び両表面を引き離すのに必要な力 (F_{out}) は臨界ミセル濃度以下の領域では、濃度とともに増加する傾向があった。 F_{out} は一般に付着力に相当し、本実験系では吸着量に対応している。これらのことは濃度の増加にともなって疎水基の暴露量が減って行く二層目の吸着量の増加に対応していると考えられる。アルキル鎖長が 12 のものでも、濃度の絶対値はシフトしているものの、各濃度領域で表面間に働く力の距離依存性は、鎖長が 18 と同様なプロファイルを示した (Fig. 3)。したがって、力測定からも陽イオン界面活性剤分子はアルキル鎖長にかかわらず、同様の吸着様式で酸化シリコン表面に吸着しているといえる。

次に十分濃い濃度領域で固体表面に形成される inter-

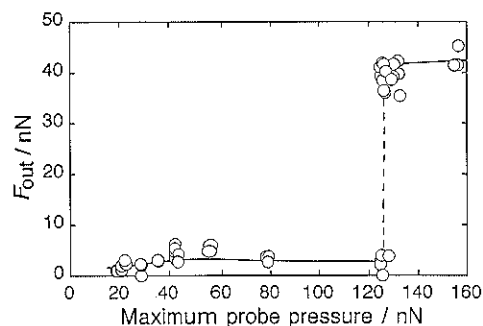


Fig. 4 Adhesion force, F_{out} , as a function of maximum probe pressure, 0.24 mM.

digitate膜 (Fig. 2c) の物性を圧縮強さの測定より調べた。酸化シリコンと探針間距離を縮め吸着膜に圧力を印加すると、膜構造が変化することが予想される。この変化は、逆に酸化シリコンと探針を引き離す際に要する力、すなわち付着力に反映されることが期待される。そこで、膜を一度ある圧力値（最大針圧）で圧縮した後の F_{out} を最大針圧を変えて測定した。

最大針圧が小さい領域では F_{out} も小さく、付着力が小さいことを示している。しかし、最大針圧が 120 nN に達すると突然 F_{out} が大きな値を示した (Fig. 4)。したがって、この針圧に相当する圧縮を受けると、吸着膜が構造変化を起こしていることがわかる。つまり、この圧力ではそれまで表面間にあった膜が圧力に抗しきれずに一部もしくは大部分が周辺に排除され、これらの表面をそ

れぞれの表面に再び分離するには、周辺に排除され凝集している分子層も分離しなければならない。このことが付着力の増大、すなわち F_{out} の急激な増大の原因となっているのであろう。

F_{out} が突然増大する最大針圧値は、吸着膜の圧縮に対する力学的強度の指標と考えることができ、吸着分子膜の物性値の一つになると期待される。

文 献

- 1) G. Binnig, C.F. Quate and Ch. Gerber: Phys. Rev. Lett. **56**, 930 (1986).
- 2) W.A. Ducker, T.J. Senden and R.M. Pashley: Nature **353**, 239 (1991).
- 3) Y.Q. Li, N.J. Tao, J. Pan, A.A. Garcia and S.M. Lindsay: Langmuir **9**, 637 (1993).
- 4) Y.I. Rabinovich and R.-H. Yoon: Langmuir **10**, 1903 (1994).
- 5) M.W. Rutland and J.L. Parker: Langmuir **10**, 1110 (1994).
- 6) T.J. Senden and C.J. Drummond: Colloids Surfaces **A94**, 29 (1995).
- 7) A.L. Weisenhorn, P. Maivald, H.-J. Butt and P.K. Hansma: Phys. Rev. **B45**, 11226 (1992).
- 8) J.F. Scamehorn, R.S. Schechter and W.H. Wade: J. Colloid Interface Sci. **85**, 463 (1982).
- 9) P. Wängnerud and B. Jönsson: Langmuir **10**, 3268 (1994).
- 10) S.B. Johnson, C.J. Drummond, P.J. Scales and S. Nishimura: Colloids Surfaces **A103**, 195 (1995).
- 11) J.N. Israelachvili: "Intermolecular & Surface Forces" (Academic Press, London, 1991).