

固体-液体界面での水分子分布の直接可視化に成功

概要

液体と固体が接する固液界面は、結晶成長や触媒反応といった現象が生起する特徴的な場所です。生物の体内でも分子の特異結合・吸着といった種々の生化学過程を引き起こす場として極めて重要な役割を担っています。例えば電池の電極反応では、固体の電極と液体の電解質が接する界面である固液電極界面に形成される電気二重層内で進みます。また、生体適合性材料の表面にタンパク質がどのよう

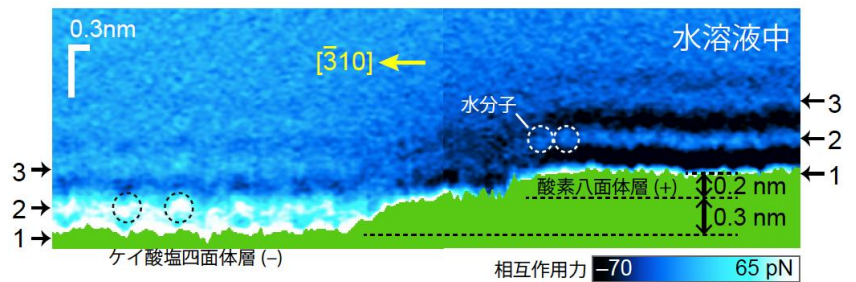
に吸着し影響を受けるかは、材料とタンパク質の界面に形成される水和殻／水和構造(*1)に強く関連しています。このように極めて広範な研究分野において、固体-液体界面での帯電状態と水和構造やイオン吸着との関係を理解することが、表面化学反応や生体機能発現の分子レベル的理解へと直接つながると考えられていますが、これまでの実験・理論のどちらの面においても、依然十分な理解は得られていませんでした。

京都大学大学院工学研究科の山田啓文教授、小林圭准教授、梅田健一研究員（現東京大学）らの研究グループは、フィンランド Aalto 大学の Adam Foster 教授らと共同して、液体の中でも動作する原子間力顕微鏡 (AFM) を用いて、結晶試料の表面で水分子がどのように分布しているのか可視化することに成功しました。加えて、結晶の帯電によってその分布が異なることを発見しました。論文は 12 月 13 日付の *Nature Communications* に掲載されました。

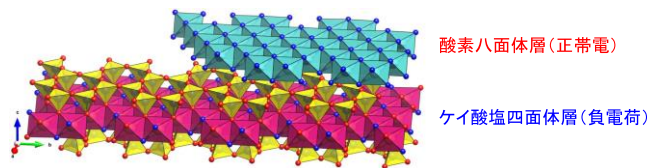
研究手法・成果

今回の研究では、クリノクロアと呼ばれる層状ケイ酸塩鉱物結晶(*2)の一種と水溶液との境界に着目しました。この結晶は正電荷をもつ酸素八面体層と、負電荷をもつケイ酸塩四面体層が交互に積層した特徴的な構造をもつため、異なる電荷を持つ表面における水分子の分布の違いを可視化するのに適したモデル試料となっています。

本研究では、原子間力顕微鏡 (AFM) による 3 次元フォースマップ法(*3)を用い、クリノクロア表面の水和構造可視化に成功しました。図 1 の左右それぞれの四面体／八面体領域において、表面上の相互作用力の強弱は層状に変化しており（青色の明暗層）、これは界面に複数の層状水和殻が存在することを示しています。八面体領域（右部）がやや暗い背景をもつのは、負帯電のシリコン AFM 探針と正帯電八面体領域との間に電気二重層引力がはたらくためです。逆に、四面体領域（左部）では背景がやや明るい斥力として観測され、この



(図 1) 今回可視化に成功した水和構造。左の領域は負に帯電したケイ酸塩四面体層、および右の領域は正に帯電した酸素八面体層の表面水和構造。両端の数字は各領域での水和層の位置。破線丸部は水分子一つが占める領域を示す。



(図 2) クリノクロアの表面構造。水色の部分が正に帯電し、黄色とピンクの層が負に帯電している。

領域が負の電荷をもつことが確認されます。

波及効果、今後の予定

本研究によって、界面の水和構造とそれと同時にたらく電気二重層力を分子レベルで可視化する新たな手法が確立されました。今後、固液界面における物理・化学現象を利用した種々のデバイスの開発や、生体分子の機能解明を理論的、実験的に進めていく上で、強固な基盤が確立したといえるでしょう。

研究プロジェクトについて

本研究は日本学術振興会 科学研究費補助金（課題名：複合機能プローブシステムによるバイオ・ナノ材料の分子スケール機能可視化、原子間力顕微鏡を用いた固液界面における構造ゆらぎと水和構造との相関に関する研究）の支援を受けました。

<論文タイトルと著者>

タイトル：Atomic-resolution three-dimensional hydration structures on a heterogeneously charged surface

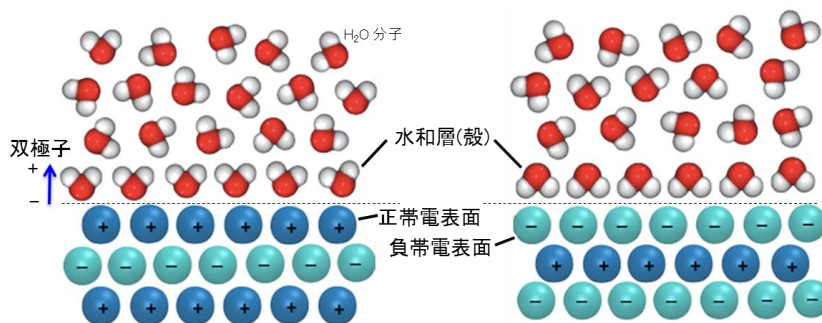
著者：Kenichi Umeda, Lidija Zivanovic, Kei Kobayashi, Juha Ritala, Hiroaki Kominami, Peter Spijker, Adam S. Foster, and Hirofumi Yamada

掲載誌：Nature Communications

<用語の補足説明>

*1 水和殻／水和構造：

固体表面では水分子と固体表面との相互作用や水分子間の相互作用のために、溶液密度分布はその分子サイズに対応する振動構造を示し、水和殻／水和構造を形成する。水和構造は、生体分子の構造安定化や生体機能発現と強く関連し、また表面への他の分子の接近を阻害するなど、さまざまな役割を担っている。



*2 クリノクローア：層状ケイ酸塩鉱物結晶の一種で、ブルーサイト様層(Mg,Fe)₂Al(OH)₆ (=酸素八面体層)、とタルク様層(Mg,Fe)₃(Si₃Al)O₁₀(OH)₂ (=ケイ酸塩四面体層)が相互に積層した構造をもつ。各層を構成するMgやSi原子がFe、Alに置換されているため、酸素八面体層は正に、ケイ酸塩四面体層は負にそれぞれ帯電している。結合力の弱い部分に沿って割ると、正に帯電する領域と負帯電の層が同じ表面に表れる。

*3 原子間力顕微鏡 (AFM) による 3 次元フォースマップ
法： 原子間力顕微鏡は、探針を試料に接近させ、試料との間にはたらく力を計測することで物質の表面の構造・状態を観察する仕組みの顕微鏡。今回のフォースマップ測定では、この近接相互作用力を探針の振動の周波数の変化として捉えている。この測定を、観察したい領域の表面上の全ての 3 次元空間で行うことで、試料表面上の相互作用力の 3 次元分布を求めることができる。この実験では、試料-水界面近傍の水分子分布を捉えた。

