

ディビジョン番号	1
ディビジョン名	物理化学

大項目	3. 凝縮系の物性と機能
中項目	3-1. 表面・界面
小項目	3-1-7. 固液界面のその場観察

#### 概要（200字以内）

電極反応、腐食、結晶成長さらに生体反応といった多くの重要なプロセスが固液界面で起きている。この20年間に走査プローブ顕微鏡およびシンクロトン放射光X線技術による表面構造の原子レベルでのその場観察法や界面選択的に電子・分子構造が決定可能な非線形分光法などが進展し、固液界面に関する理解が大幅に進んだが、依然として静的な構造に基づく議論が多い。今後は時間分解能を向上させたダイナミックな測定法の開発が必要である。

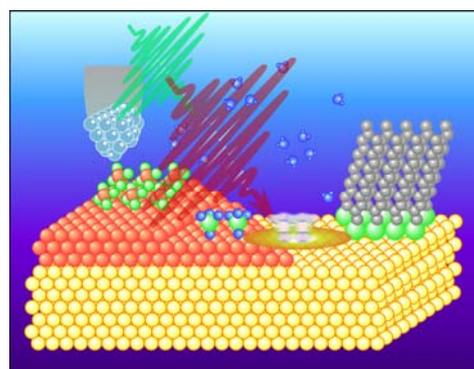


図 固液界面構造とその場測定概念図

#### 現状と最前線

電極反応、腐食、結晶成長さらに生体反応といった多くの重要なプロセスが固液界面で起きている。一般に固体表面の構造や特性はバルクのそれとは異なっているため、固液界面反応の機構を理解するためには、原子レベルで固体表面の幾何構造や電子構造を、また分子レベルで反応物、生成物、中間体、さらには界面に存在する溶媒分子の構造を、反応が実際に起きている溶液中（その場）で知り、さらにそれらが反応によってどう変化するかを追跡する必要がある。溶液の存在下では、超高真空手法の利用が不可能なため固液界面のその場計測は固気界面に比べて大きく遅れていた。しかしこの20年間に走査型プローブ顕微鏡（走査型トンネル顕微鏡、原子間力顕微鏡など）やシンクロトン放射光を利用したX線測定法による表面構造の原子レベルでのその場観察法、界面選択的に電子構造および分子構造が決定可能な非線形分光法などが大きく進展し、固液界面に関する理解が大幅に進んだ。下表に固液界面構造のその場観察に用いられる代表的手法を示した。実際の研究にはおいては対象に応じてこれらの手法を組み合わせる。しかし、これまでの研究では静的な構造に基づく議論が中心であり、今後は、固液界面反応の全貌を解明するという観点から時間分解能を向上させたダイナミックな測定法の開発が必要である。

パルスレーザー光を用いる測定は高い時間分解能を実現することの出来る極めて有力なその場測定手法となる。現在では、ピコ秒、フェムト秒の極超短時間のパルスレーザー光が

手法	対象	備考
走査型トンネル顕微鏡	表面局所構造	導電性基板のみ, 最外層の構造
原子間力顕微鏡	表面局所構造、摩擦	絶縁性基板も可、最外層の構造
表面X線散乱	界面構造	高分解能、結晶性試料のみ
X線吸収微細構造	局所構造、酸化状態、配位数	基板と表面種の組み合わせに限定
赤外反射法	界面分子の同定・構造	水による赤外吸収
表面増強ラマン	界面分子の同定・構造	対象が限定
二次高調波発生	表面对称性、表面電子構造	解析が困難
和周波発生	界面振動分光	水による赤外吸収、解析が困難
表面プラズモン共鳴	界面層の厚さ	光学係数が必要
エリブソメトリー	界面層の光学特性と厚さ	
水晶振動子マイクロ バランス	界面質量変化	粘度の効果

実験室レベルで簡単に得られ、これまでにピコ秒の赤外パルス光による電極表面吸着種の振動緩和過程の追跡や、ピコ秒の可視パルス光照射による吸着種の固液界面での動的挙動の追跡などがすでに行われている。しかしこれらは吸着種のみを対象にしており、多様な時定数をもつ反応の素過程（吸着、脱離、溶媒和、脱溶媒和など）を追跡し、反応機構を解明する段階にはいたっていない。また、これらのレーザーを利用した測定空間分解能は低く、レーザー光が照射されている比較的広い領域の平均的な情報が得られているに過ぎない。

固液界面反応を厳密に理解するためには、走査プローブ顕微鏡の持つ高い空間分解能と、パルスレーザー利用測定法の高い時間分解能との両方が同時に満足される必要がある。すでに、パルスレーザー利用測定法と光学顕微鏡との組み合わせは実現されているが、さらなる空間分解能の向上を目指して、走査プローブ顕微鏡の探針などによる増強を利用した近接場分光法へパルスレーザーを適用するなど試みも行なわれている。

固液界面計測の重要な課題に細胞表面での反応など生体反応があるが、まだまだ限られた結果しか得られていない。

#### 将来予測と方向性

- ・ 5年後までに解決・実現が望まれる課題  
固液界面に適用可能な高い時間分解能を有する測定手法の開発。  
多様な時定数をもつ反応素過程の明確化と反応機構の解明。
- ・ 10年後までに解決・実現が望まれる課題  
高空間分解能と高時間分解能両者を兼ね備えた新規測定手法の開発。  
溶液中での単一分子・単一細胞計測。

#### キーワード

走査プローブ顕微鏡、シンクロトロン放射光、表面X線散乱、非線形分光、時空間分解測定

(執筆者: 魚崎 浩平、野口 秀典)