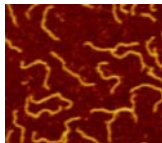


ディビジョン番号	10
ディビジョン名	分析化学

大項目	1. 分析化学
中項目	1-13. 界面分析
小項目	1-13-2. 固液界面分析

概要（200字以内）	
<p>固液界面の計測分析法は、従来の反射分光法や電子顕微鏡法に加え、表面プラズモン共鳴（SPR）と走査プローブ顕微鏡（SPM）の進歩により、新たな展開を示している。X線分光分析法や電子分光分析法も、装置の高性能化により、表面の分析法として発展している。SPRは、免疫分析や分子認識の化学反応と組み合わせられて、生体分子相互作用解析のリアルタイム分析法として普及した。一方、SPMは、原子レベルの分解能を達成し、近接場分光法とともにナノ表面分析法として発展している。</p>	<div style="border: 1px solid black; padding: 5px; text-align: center; margin-bottom: 10px;">固液界面分析</div> <ol style="list-style-type: none"> ① 反射分光法 ② X線分光分析法 ③ 電子分光分析法 ④ 表面プラズモン共鳴分析（SPR） ⑤ 走査プローブ顕微鏡（SPM） ⑥ 近接場顕微分光法（SNOM） <div style="text-align: center;">  <p>DNAのAFM像</p> </div>
現状と最前線	
<p>固液界面は測定試料として固定しやすいことや、また電気化学計測とも相性がよいことから、赤外からX線までの広いエネルギーの表面分光法や、金属粒子中の自由電子を利用する分析法、さらには走査プローブによるナノ領域の分析法など、極めて多彩な方法が開発されている。</p> <p>① 全内部反射分光法</p> <p>エバネッセント吸収スペクトルが水溶液/ガラス界面に吸着した色素分子の会合測定などに利用されている。全内部反射は、ZnSeの表面に吸着した分子の赤外吸収スペクトル分析にも利用されている。また、金属基板上の分子を高感度に測定する方法として、赤外反射吸収法が開発され、透過スペクトルと比較することで、容易に分子の配向角が得られるようになった。非金属表面では赤外外部反射分光法が用いられている。</p> <p>② X線分光分析法</p> <p>X線を利用する固体表面分析法は、線源、フィルター、検出器の進歩により、感度と分解能が向上している。比例計数管と電流計を用いて蛍光X線収量と全電子収量を測定して、同一試料の数ナノメートルの最表層と数マイクロメートルの深さのバルク情報が測定された。この方法で単一環境微粒子のバルクと表面の化学状態の違いが測定された。X線の入射角を小さくして全内部反射条件で照射し、界面の単分子層のEXAFSや原子の軌道の配向が調べられた。このような測定は、SPRING-8の偏光X線を用いて行われ、応用面での発展を続けている。</p>	

② 電子分光分析法

X線光電子分光法により観測できるのは、表面から数 nm の表層である。この表層の、Li より重い元素の分析が可能となっている。感度も 1/100 単分子層程度と高く、化学シフトから元素の酸化状態がわかる。数 μm 程度の微小領域の分析や、面方向のイメージングも可能である。単結晶試料では、光電子回折を利用した表層の構造分析も可能である。電子顕微鏡の電子線で生じるオージェ電子により、数 nm の領域の分析が可能となり、電子線を走査すると表面のイメージングができる。つまり、電子顕微鏡像と重ねて、元素分析が可能となった。

③ 表面プラズモン共鳴分析

金属薄膜表面のプラズモン波の速度とエバネッセント波の速度が一致する共鳴条件では、反射率が最小となる。金属表面に接する界面の誘電率が変化すると、共鳴条件を生じる共鳴角がシフトするので、これより高感度分析が可能となる。この方法は最近の数年間で、飛躍的に応用分野が拡大し、免疫分析やタンパク質、DNA 等の分析に利用されている。センサーチップの他に、二次元イメージング SPR センサーも販売されている。

⑤ 走査プローブ顕微鏡

最近 10 年間の STM と AFM の発達と普及は、歴史的な事象であるといつてよい。STM はその分解能を原子像が解析できるまでに向上させ、様々な分光法との組み合わせや、低温や強磁場下で測定できる装置が市販されている。質量分析法との組み合わせも行われた。AFM も、ノンコンタクトモードで表面の磁性イメージングや、化学イメージングが可能な装置が市販されている。近接場顕微分光装置が、走査プローブ顕微鏡技術とエバネッセント分光技術の発達により、市販される状況となった。しかし、SPM の現場分析法として普及については、いまだ半導体産業以外は課題が多い。高速化と使いやすさが追求されるであろう。

⑥ 固液ボルタンメトリー

金属電極表面をパルスレーザーアブレーションにより断続的に活性にすることで、ポーラログラム状のボルタモグラムが得られた。レーザーの微小化が普及の鍵である。また、水晶振動子マイクロ天秤 (QCM) の金表面での電気化学測定も進展した。

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

1) 液中 SPM の進歩、2) 固液界面反応の外場による制御、3) 固液界面溶媒分子計測法の進歩、4) 固液界面磁気計測法の開発、5) 固液界面の計算化学シミュレーションソフトの進歩

・ 10 年後までに解決・実現が望まれる課題

1) X線顕微鏡による固液界面原子イメージング、2) 固液界面の磁気分光分析法の進歩、3) 微小電気化学反応と分光分析法の結合、4) 固液ナノ界面センサーの進歩

キーワード

固液界面、走査プローブ顕微鏡、表面プラズモン共鳴、エバネッセント波、QCM

(執筆者：渡會 仁)