

## FM-AFM による界面活性剤分子集合体構造の形成過程評価 (3)

## Molecular-scale investigation of formation process of surfactant assembly by FM-AFM (3)

京大工<sup>1</sup>, 京大白眉セ<sup>2</sup>, 鈴木一博<sup>1</sup>, 小林圭<sup>1,2</sup>, 山田啓文<sup>1</sup>Dept. of Electronic Sci. & Eng., Kyoto Univ.<sup>1</sup>, The Hakubi Center for Adv. Res., Kyoto Univ.<sup>2</sup>°K. Suzuki<sup>1</sup>, K. Kobayashi<sup>1,2</sup>, H. Yamada<sup>1</sup>E-mail: [suzuki@piezo.kuee.kyoto-u.ac.jp](mailto:suzuki@piezo.kuee.kyoto-u.ac.jp)

自己組織構造の形成過程は液晶の配向方向変化、界面活性剤分子のミセル形成等で見られる[1]。われわれは、液中動作可能な周波数変調原子間力顕微鏡 (FM-AFM) を用いて、界面活性剤分子 sodium dodecyl sulfate (SDS) の水溶液とグラファイト基板との界面に形成される SDS の半円筒ミセルを対象に、その破壊・再形成過程の評価を行ってきた[2-4]。今回は、FM-AFM によって測定したミセルの破壊に伴う相互作用力とカンチレバーの散逸エネルギーの変化を非平衡統計力学を用いて解析した結果について報告し、ミセルの形成過程について議論する。

Fig. 1(a)および(b)は、SDS 水溶液 (34 mM) とグラファイト基板界面で取得した 3 次元周波数シフトマップと規格化駆動振幅マップである。いずれも値が大きく (暗く) なる領域の輪郭から、SDS の半円筒ミセルが形成されていることが分かる。半円筒構造の山部の周波数シフトカーブをミセルの長軸方向に沿って平均したカーブを Fig. 1(c)に、同様に平均した散逸パワーカーブを Fig. 1(d)にそれぞれ示す。両方のカーブにおいて、距離 2 nm 付近で特徴的な変化が見られ、半円筒ミセルの破壊が始まっていることが分かる。Fig. 1(e)はスタティックモード AFM によって測定したフォースカーブであるが、距離 2 nm から 1 nm へ変化する際に斥力が減少していることが分かる。一方、Fig. 1(c)のカーブに Sader らの方法[5]を適用して計算したフォースカーブ (Fig. 1(f)の破線)は増大し、両者は定性的に一致しない。これはミセルの形成過程の緩和時間 ( $\tau$ ) を考慮していないためであるが、非平衡統計力学によればカンチレバーの振動周期と  $\tau$  が近い場合には、散逸パワー ( $P_{is}$ ) に比例した過剰周波数シフト  $P_{is}f(z)\tau/A^2k_z$  ( $f(z)$ : 共振周波数,  $A$ : 振幅,  $k_z$ : バネ定数)が生じる。ミセルの緩和時間  $\tau = 2.7$  s [6]を用いて補正した周波数シフトカーブから計算したフォースカーブが Fig. 1(f)の実線であり、Fig. 1(e)のカーブと定性的に一致していることが分かる。

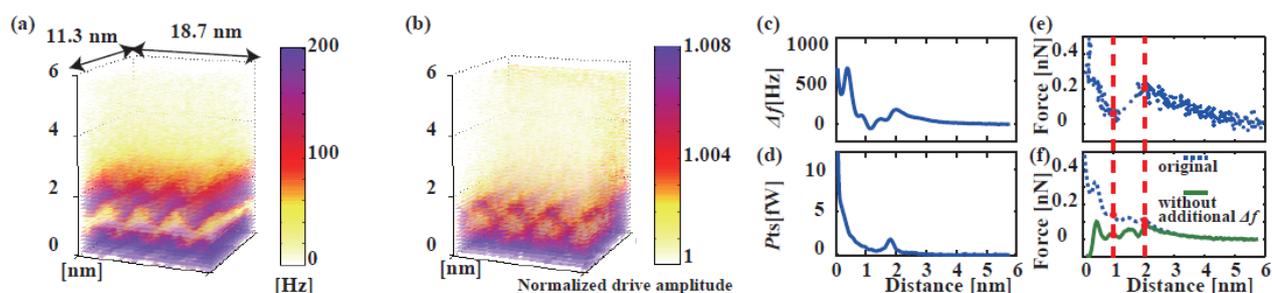


Fig. 1. (a), (b): SDS 水溶液-グラファイト界面で取得された 3 次元周波数シフトマップと 3 次元規格化駆動振幅マップ. (c), (d): 半円筒構造の山部を通る周波数シフトカーブと散逸パワーカーブ. (e): スタティックモード AFM で取得されたフォースカーブ. (f): (c)から計算したフォースカーブ(破線)と過剰周波数シフトを補正して計算したフォースカーブ(実線).

- [1] A. Patist, J. R. Kanicky, P. K. Shukla, and D. O. Shah, *J. Colloid Interf. Sci.* **245**, 1 (2002).  
 [2] K. Suzuki, K. Kobayashi, N. Oyabu, K. Matsushige, and H. Yamada, *J. Chem. Phys.* **140**, 054704 (2014).  
 [3] 鈴木, 大藪, 小林, 松重, 山田, 第 60 回応用物理学会春季学術講演会, 29p-D3-10 (2013).  
 [4] 鈴木, 小林, 山田, 第 74 回応用物理学会秋季学術講演会, 19p-D2-6 (2013).  
 [5] J. E. Sader, and S. P. Jarvis, *Appl. Phys. Lett.* **84**, 1801(2004).  
 [6] T. Nakagawa, *Colloid Polym. Sci.* **252**, 56 (1974).