

液中ピコニュートン力学測定による液体構造計測へのアプローチ

Liquid Structured on Solid: Piconewton-Mechanics Revealed by AFM

大 西 洋

Hiroshi Onishi

神戸大学

要 旨 液体中で 10 pN オーダーの微弱力を検出する原子間力顕微鏡が誕生したことによって、固体に接する液体の構造（密度分布）を分子スケールの位置分解能で断面計測する研究が発展しつつある。断面計測を可能にした顕微鏡技術の発展を概観し、グラファイト・カルサイト（炭酸カルシウム鉱物）・親水性単分子膜に接する液体構造を計測した結果を紹介する。計測結果をギブズ自由エネルギー分布をもとに解釈する試みについても述べる。

キーワード：周波数変調原子間力顕微鏡、固液界面、液体構造、カルサイト、単分子膜

1. AFM 技術の進歩

もっとも単純な原子間力顕微鏡（AFM）は固体に接触させた探針を走査して表面の形状を記録する。この方式の AFM は nm サイズの表面形状をトレースできるが、単一原子分子を解像できない。接触した探針が表面構造を原子分子レベルで破壊するからである。この困難を回避するために、探針を固体に接触させない走査技術の開発が進んできた。探針を取り付けた板バネ（カンチレバー）を振動させて、カンチレバー振動の振幅（場合によって位相）、または共振周波数の変化をもとに探針にかかる力を計測する方式である。

これらの AFM はカンチレバーを振動させるゆえにダイナミック AFM と総称され、振動振幅の変化を利用するとき振幅変調 AFM（amplitude-modulation AFM: AM-AFM）、共振周波数の変化を利用するとき周波数変調 AFM（frequency-modulation AFM: FM-AFM）に分類できる¹⁾。ダイナミック AFM をガス中または液中で動作させると、カンチレバー振動を減衰しようとする粘性抵抗が振動共振の Q 値を引き下げて力検出感度を制限する。時系列的にみても FM-AFM による原子分解能観察は超高真空中で 1995 年に達成され^{2~4)}、一気圧ガス雰囲気中での観察を経て⁵⁾、液中計測が可能になったのはようやく 2005 年である⁶⁾。

液中で高分解能観察を実現した鍵は、山田啓文らによるカンチレバー変位の低ノイズ計測技術である⁷⁾。当該技術を実装した顕微鏡装置が科学技術振興機構による機器開発プロ

ジェクト⁸⁾の成果として上市され、日本発の先端顕微鏡技術を自由に利用できる環境が整えられたことはユーザーにとっても嬉しい。

真空を離れた環境での高感度力学計測はさまざまな種類の走査プローブ顕微鏡（SPM）に波及しつつある。たとえば、局所表面電位を計測するケルビンプローブフォース顕微鏡（KPFM）の空間分解能は媒質の粘性抵抗によってやはり劣化するが、低ノイズ化した顕微鏡装置を用いると一気圧ガス中でも直径数 nm の白金微粒子を識別できる⁹⁾。本稿では、液中動作する FM-AFM の優れた力分解能を利用して、固体と接する液体の局所的な疎密を可視化するアプローチを紹介する。

2. 構造化した界面液体

固体と接する液体の密度はもはや均一ではない。固体に侵入できない液体分子が接触面上に層状の濃淡分布を作る。この現象は「界面液体の構造化」として 1960 年代から知られている（図 1a）。しかし、液体と固体に挟まれた界面の、しかも液体側の構造を実験的に計測することは容易ではない。固体表面に存在するステップ・吸着分子などに応じて、界面液体層は面内方向にも構造をもつ（図 1b）はずだが、このような面内構造の検出はとりわけ難しい。エックス線や中性子の反射率解析¹⁰⁾、または二枚の平板に挟んだ液体を圧縮して平板間にはたらく力を計測する表面力測定¹¹⁾によって層状に構造化した液体の存在を検知し、層間隔を決めることはできる。しかし、リアルな固液界面に存在するであろう面内方向の構造を知ることができない。

固液界面で層状に構造化した液体に AFM 探針を降下させたとして、探針にかかる力は液体の局所密度に応じて変化する。探針にかかる力を探針-表面距離の関数として測定す

〒 657-8501 神戸市灘区六甲台町

TEL: 078-803-5657; FAX: 078-803-5674

E-mail: oni@kobe-u.ac.jp

2016 年 4 月 17 日受付, 2016 年 6 月 19 日受理

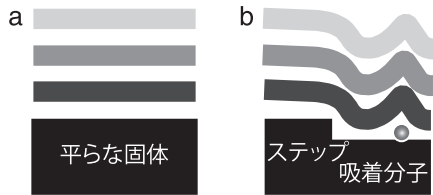


図1 固液界面で構造化した液体の局所密度分布. 密度が高い部分を濃い灰色で表示した.

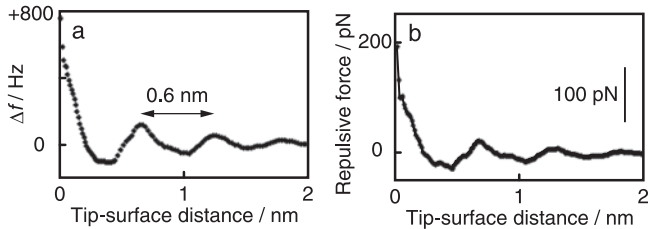


図2 液中FM-AFMの探針にかかる力. a: カンチレバー振動の共振周波数変化 (Δf) と b: 探針にかかる力を探針-表面距離に対して示した. カンチレバー: NCH-R. 振動振幅: 0.1 nm. 液中での Q 値: 5.

れば、強弱を繰り返すはずで、その周期から液体層の間隔を決定できる。一例として、ヘキサデカン ($C_{16}H_{34}$) 液体に浸漬した有機単分子膜 (金単結晶上に作製したドデカンチオール自己組織化膜) にFM-AFMの探針を近づけながら、探針にかかる力を計測した結果を図2に示す¹²⁾。

探針が周囲の液体から力を受けると、力の向きと強さに応じてカンチレバー振動の共振周波数 (f) が変化する。探針を試料から遠ざけようとする斥力であれば共振周波数変化 (Δf) は正、引力であれば負となる。図2aで探針-表面距離 = 0の近傍で Δf が急増し、探針が固体 (この場合は単分子膜) に接触しつつあるために発生した斥力を表している。探針を表面から引き離していくと Δf は増減を繰り返し、その周期は 0.6 nm であった。これはヘキサデカン液体が層構造を形成し、層間隔が 0.6 nm であることを意味している。直鎖状のヘキサデカン分子が分子軸を横倒して積層するならば 0.6 nm の層間隔は妥当な値である。

Sader と Jarvis¹³⁾ が提案した積分式を使って Δf を探針にかかる力に換算した結果 (フォースカーブ) を図2bに示す。 Δf の増減から予測したように、構造化したヘキサデカン液体は斥力と引力を交互に作りだしている。斥力極大から引力極大まで縦軸の変動幅が高々 40 pN であることに注意されたい。ここまで微弱な力変動を検出できた理由は、液中FM-AFMの力感度が 10 pN オーダーに到達したことにある。

図2の測定データは、面内座標を固定した探針を単分子膜へむかって接触する寸前まで降ろして計測した1本のフォースカーブである。探針を面内方向に移動してこの操作を繰り返せば、固体表面に垂直な断面にそった Δf の断面分布図、すなわち液体が探針におよぼす力の断面分布図を得ることができる。

グラファイト結晶をテトラデカン ($C_{14}H_{30}$) 液体に浸漬し

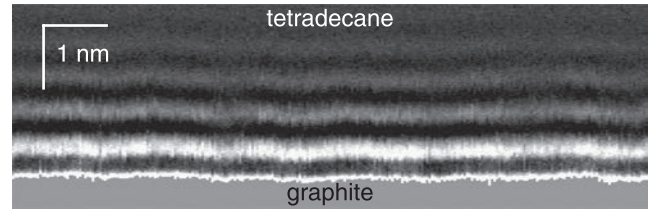


図3 Δf 断面分布図. Δf が大きな正の値をとるとき白色となるグレースケールで表示した. カンチレバー: NCH-R. 振動振幅: 0.2 nm.

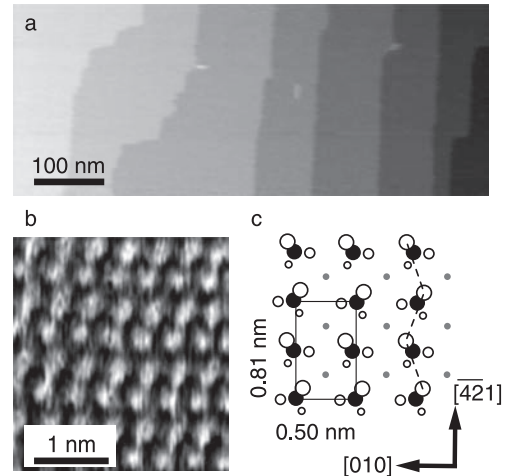


図4 KCl水溶液中で計測したカルサイト (104) 面の形状像. a: 8枚の結晶テラスを含む広域画像. b: テラスを拡大して得た原子分解能画像. カンチレバー: Tap300GD. 振動振幅: 0.4 nm. Δf 設定値: +96 Hz. 水溶液中での Q 値: 10. c: (104) 面の結晶構造. Ca^{2+} カチオンを灰色, CO_3^{2-} アニオンの炭素原子を黒, 酸素原子を白であらわした. 表面から突出した酸素原子がつくるジグザグ列を点線で、長方形の表面単位格子を実線で表示した. Adapted with permission from *Langmuir*, 29, 10744–10751 (2013). Copyright (2013) American Chemical Society.

て計測した Δf 断面分布を図3に示す¹⁴⁾。平坦なグラファイト (正確には物理吸着したテトラデカン分子に被われたグラファイト) に接したために4層にわたって構造化したテトラデカン液体の断面構造が明瞭に可視化できている。まさに図1aで想定した界面液体がつくる層状構造である。

3. カルサイト (方解石) に接する水溶液

カルサイトはセメントから鍾乳石や真珠までさまざまな場面で人間社会と深い関わりをもつ炭酸カルシウム ($CaCO_3$) 結晶である。イオン結晶であるカルサイトは Ca^{2+} カチオンと CO_3^{2-} アニオンを同数ずつ含み、図1bで想定した面内方向に不均一な組成と構造をもつ固体の典型例である。この結晶に接する水はどのように構造化するであろうか?

カルサイトは (104) 面にそって容易にへき開する。へき開した結晶片を KCl 水溶液 (濃度 0.5 mol l^{-1})^{註1)} に浸漬してFM-AFMで計測した表面形状像を図4に示す¹⁵⁾。 Δf が正の一定値をとるように探針高さをフィードバック制御しながら走査することによって、表面の物理的形状をトレースした画

像である。広域画像 a では高さ 0.4 nm のステップに区切られたテラスを識別できる。テラスを拡大観察した b には、原子サイズの凸部がジグザグに並んでいる。c に図示したように、カルサイトの (104) 結晶面は Ca^{2+} カチオンと CO_3^{2-} アニオンを含む。それぞれが三角形をとる CO_3^{2-} アニオンの分子面は (104) 切断面から互い違いに傾いているため、各アニオンを構成する酸素原子 1 個が表面から突き出る。図 b のジグザグ原子列は、このように配列した酸素原子列である。

この (104) 結晶面に接する KCl 水溶液の断面構造を計測した。[010] 方位に平行な垂直面 a と、 $[\bar{4}21]$ 方位に平行な垂直面 b にそって計測した d_f 断面分布図には、チェッカー盤のように配列した濃淡 (checkerboard-like pattern) があらわれた。カルサイト表面が Ca^{2+} カチオンと CO_3^{2-} アニオンを含む不均一な化学組成をもつことが、図 3 の層状構造と対称性の異なる液体構造があらわれた原因である。 Ca^{2+} カチオンに接する水と CO_3^{2-} アニオンに接する水は異なる構造をとることが自然だからである。

水とカルサイトの界面は自然界および人間社会にとって重要であるために多数の先行研究がある。図 5 の d_f 断面分布と直接比較しうる分子動力学シミュレーション¹⁶⁾ の結果を図 6 に引用する。カルサイトとの界面に構造化した二層の水が存在し、その上にランダムなバルク水が接続する構造が予測されている。第一層の水分子は Ca^{2+} カチオンに酸素原子を向け、第二層の水分子は CO_3^{2-} アニオンに水素原子を向けている。第一層と第二層を重ねると、チェッカー盤のような配列があらわれ、図 5 の d_f 断面分布を定性的に再現する。

もう一歩進んで、定量的な比較をおこなうために、シンク

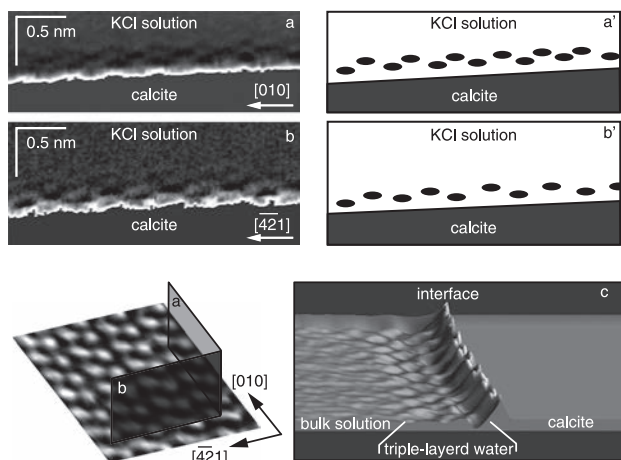


図 5 カルサイト (104) 面に接する KCl 水溶液の構造。a: [010] 方位と b: $[\bar{4}21]$ 方位に平行な垂直面にそって計測した d_f 断面分布図。カンチレバー: Tap300GD。振動振幅: 0.2 nm。チェッカー盤のように配列した d_f 分布を示すために a 断面の配列を a' に、b 断面の配列を b' にモデル的に図示する。また、a 断面と b 断面の位置関係を左下の挿入図に示す。さらに a 断面の d_f 分布を鳥瞰図形式で c に示す。界面から 3 層にわたって構造化した液体がゴルフボールのディンプルのような d_f 分布を与えている。Adapted with permission from *Langmuir*, 29, 10744–10751 (2013). Copyright (2013) American Chemical Society.

ロトン放射光を用いたエックス線 CTR 散乱 (X-ray crystal truncation rod scattering) の先行研究¹⁷⁾ を参照する。散乱強度パターンを最もよく再現する液体密度分布によると、第一層の水分子は Ca^{2+} カチオンの上で、第二層の水分子は CO_3^{2-} アニオンの上で存在確率が高い。エックス線 CTR 解析と分子動力学シミュレーションで一致した液体構造が得られている。FM-AFM が観測した d_f 断面分布の対称性は、CTR 解析の結果をもよく再現した。

エックス線 CTR 解析は定量的な電子密度分布を与える。電子密度は第一層と第二層の水分子位置で極大をとり、極大値はバルク水の 2.0 倍と 1.6 倍であった。水分子の密度は電子密度に比例するから、第一層と第二層の局所密度がそれだけ増大している。水分子を球と仮定すると、2 個の水分子は分子直径よりも近づくことはできない。ゆえに水密度には極小があらわれる (排除体積効果)。エックス線 CTR 解析から求めた電子密度の極小値は、バルク水の 0.7–0.8 倍であった。

図 5 の d_f 断面分布が液体構造の対称性を正しく再現した事実は、FM-AFM がバルク水から 20–30% 減少する密度極小を検出したことを意味している。この事例を手がかりとして、現在の FM-AFM による液体密度変化の検出限界をバルク液体密度のおよそ 10% と見積もることができる。

ここで、10% の水密度変化が探針に与える力を単純な仮定のもとで見積もってみよう。探針先端の組成と原子スケール構造を実験的に求めることはできないので、水分子一個が探針であると仮定する^{注 2)}。各座標における水分子の存在確率は $e^{-G/RT}$ に比例する。ここで G はその座標に置いた水分子のギブズ自由エネルギー、 k はボルツマン定数、 T は温度である。水の局所密度 ρ の平均値を ρ_0 、平均値からの変化分を $\Delta\rho$ とすれば、

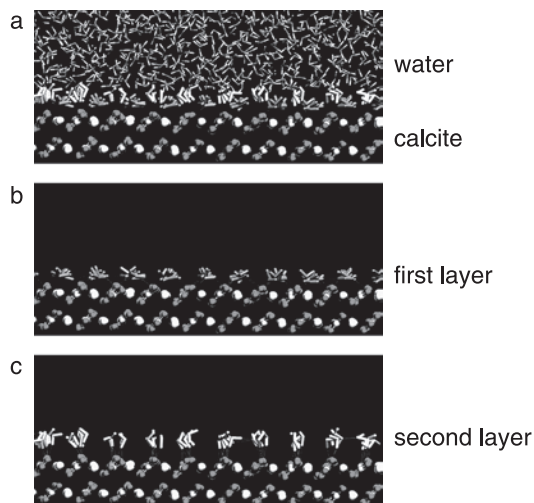


図 6 カルサイト (104) 面に接する純水の分子動力学シミュレーション。a: 構造化した水二層の上にランダムなバルク水がのった全体像。第一層と第二層を構成する水分子を抜き出して b と c にそれぞれ示した。Adapted with permission from *J. Phys. Chem. C*, 114, 5997–6010 (2010). Copyright (2010) American Chemical Society.

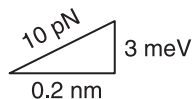


図7 10%の密度変化が一個の水分子に与える力。

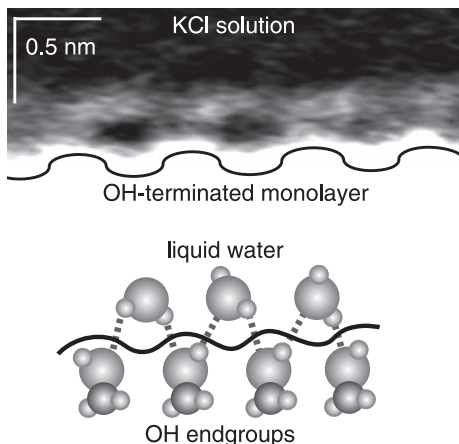


図8 水酸基で終端した単分子膜に接する KCl 水溶液の断面構造。上図: Af 断面分布。カンチレバー: NCH。振動振幅: 0.1 nm。下図: 単分子膜に水素結合した水分子の想像図。Reproduced from Ref. 23 with permission from the PCCP Owner Societies.

$$\Delta\rho/\rho_0 = e^{-\Delta G/kT}$$

となる。 ΔG は G の平均値からの変化分である^{18,19)}。この関係のもとで室温で $\Delta\rho/\rho_0 = 10\%$ だけの密度変動をつくるためには $\Delta G = 3 \text{ meV}$ が必要となる。密度極大を与える位置から密度極小を与える位置までの距離を 0.2 nm (水分子の半径程度) としよう。探針 (すなわち水分子) にかかる保存力 F は G の距離微分に等しいから $F = 3 \text{ meV}/0.2 \text{ nm} = 10 \text{ pN}$ となる (図7)。

本稿冒頭で、低ノイズ化した液中 FM-AFM の力分解能が 10 pN のオーダーに達したことを述べた。図7で見積もった $F = 10 \text{ pN}$ との符合は偶然とは思われない。10 pN は構造化した水の中で単一水分子にかかる力のオーダーをあらわしており、力分解能がこのしきい値を突破したことによって、AFM による液体断面構造の可視化が実現したと解釈すべきである。

なお、 Af 三次元分布と分子動力学シミュレーションを組みあわせて、水-カルサイト界面の液体構造をより定量的に解析した研究が最近発表された²⁰⁾。興味ある読者は参照されたい。

4. 固体表面の水酸基 (OH) に水素結合した水分子

単一水分子にかかる力を計測できる FM-AFM を利用して、水素結合を可視化した研究を最後に紹介する²¹⁾。水酸基 (OH) で終端したチオール (メルカプトウンデカノール) 単分子膜を金単結晶膜上に作成し、KCl 水溶液 (濃度 0.05 mol l^{-1}) に浸漬して FM-AFM で走査した。単分子膜上で計測した Af 断

面分布を図8上に示す。

断面分布の下端に強い白色の凸部が 0.5 nm 間隔で4個並んでいる。その輪郭を明示するために黒線を重ね描いた。強い白色は、単分子膜との接触による強い斥力をあらわしており、等間隔で並んだ白い凸部は単分子膜末端の水酸基ひとつひとつに対応する。

単分子膜末端より液体側に注目すると、隣接する2個の水酸基を結ぶようにアーチ状の明暗構造が認められる。アーチ形状から推定して、単分子膜に接する水は図8下のように表面水酸基に対してブリッジ型に水素結合していると想像できる。

5. 総括と展望

固体表面の形状を計測するツールであった AFM を構造化液体の検出に転用する最初の試みは O'Shea ら²²⁾ による 20 年前の研究に遡る。顕微鏡装置の力検出感度を向上させる幾多の努力に支えられて今日では pN オーダーの力検出が可能になり、本稿で紹介したような液体構造の画像化が可能になった。木村建次郎²³⁾ と福間剛士ら²⁴⁾ による水/マイカ界面の観察を契機として、液体構造の観察結果が次々に発表されている。本稿では筆者らによる AFM 実験の結果を主に紹介したが、さまざまな材料に接する液体の断面構造が測定され、その数は年々増加している^{注3)}。探針の存在をあらわに取り込んだ理論解析も進展している。

液中で作動する FM-AFM の開発において日本は抜きんできた技術と実績をもつ。日本発の先端計測技術をトライボロジー・触媒・電気化学など固液界面を舞台とする基礎研究と技術開発に活かしてゆきたい。本誌読者のみなさまの応援をお願いします。

注

注1) 純水を用いて同様の計測をおこなうと、固液界面から液体中に数 nm にわたって形成される電気二重層による静電気が、構造化液体に起因する力に重畳する。これを避けるために KCl 電解質を加えてデバイ長 (電気二重層の厚さに相当する) を 0.2 nm 程度まで圧縮した。濃度 0.5 mol l^{-1} の KCl は溶媒である水に対してモル比 1/100 なので、液体構造に与える影響が軽微であることを期待している。

注2) この仮定が単純すぎることは自明だが、第一近似として用いることにする。

注3) 液体分子サイズの周期で強弱を繰り返す AFM フォースカーブを観測した原著論文を収集したデータベースを <http://www.edu.kobe-u.ac.jp/sci-onishi/Outcomes/forcecurves.html> から参照できる。

文 献

- 1) たとえば、菅原康弘: 顕微鏡, 39, 185-189 (2004)
- 2) Giessibl, F.J.: *Science*, 267, 68-71 (1995)
- 3) Kitamura, S. and Iwatsuki, M.: *Jpn. J. Appl. Phys.*, 34, L145-L148 (1995)
- 4) Sugawara, Y., Ohta, M., Ueyama, H. and Morita, S.: *Science*, 270, 1646-1648 (1995)

- 5) Sasahara, A., Kitamura, S., Uetsuka, H. and Onishi, H.: *J. Phys. Chem. B*, **108**, 15735–15737 (2004)
- 6) Fukuma, T., Kobayashi, K., Matsushige, K. and Yamada, H.: *Appl. Phys. Lett.*, **86**, 193108 (2005)
- 7) Fukuma, T., Kobayashi, K., Matsushige, K. and Yamada, H.: *Rev. Sci. Instrum.*, **76**, 053704 (2005)
- 8) 産学イノベーション加速事業【先端計測分析技術・機器開発】「大気中・液中で動作する原子分解能分析顕微鏡」
- 9) Kokawa, R., Ohta, M., Sasahara, A. and Onishi, H.: *Chemistry Asian J.*, **7**, 1251–1255 (2012)
- 10) 桜井健次 (編), X線反射率法入門, 講談社サイエンティフィク, 東京 (2009)
- 11) Butt, H.-J. and Kappl, M.: *Surface and Interfacial Forces*, WILEY-VCH, Weinheim (2010)
- 12) Hiasa, T., Kimura, K. and Onishi, H.: *Coll. Surf. A*, **396**, 203–207 (2012)
- 13) Sader, J.E. and Jarvis, S.P.: *Appl. Phys. Lett.*, **84**, 1801–1803 (2004)
- 14) 粉川良平 : 神戸大学学位論文 (2015)
- 15) Imada, H., Kimura, K. and Onishi, H.: *Langmuir*, **29**, 10744–10751 (2013)
- 16) Raiteri, P., Gale, J.D., Quigley, D. and Rodger, P.M.: *J. Phys. Chem. C*, **114**, 5997–6010 (2010)
- 17) Geissbühler, P., Fenter, P., DiMasi, E., Srajer, G., Sorensen, L.B. and Sturchio, N.C.: *Surf. Sci.*, **573**, 191–203 (2004)
- 18) Watkins, M. and Reischl, B.: *J. Chem. Phys.*, **138**, 154703 (2013)
- 19) Amano, K., Suzuki, K., Fukuma, T., Takahashi, O. and Onishi, H.: *J. Chem. Phys.*, **139**, 224710 (2013)
- 20) Fukuma, T., Reischl, B., Kobayashi, N., Spijker, P., Canova, F.F., Miyazawa, K. and Foster, A.: *Phys. Rev. B*, **92**, 155412 (2015)
- 21) Hiasa, T., Kimura, K. and Onishi, H.: *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **14**, 8419–8424 (2012)
- 22) O’Shea, S.J., Welland, M.E. and Rayment, T.: *Appl. Phys. Lett.*, **60**, 2356–2358 (1992)
- 23) Kimura, K., Ido, S., Oyabu, N., Kobayashi, K., Hirata, Y., Imai, T. and Yamada, H.: *J. Chem. Phys.*, **132**, 194705 (2010)
- 24) Fukuma, T., Ueda, Y., Yoshioka, S. and Asakawa, S.: *Phys. Rev. Lett.*, **104**, 016101 (2010)