

## 科学研究費助成事業（科学研究費補助金）研究成果報告書

平成25年 6月 5日現在

機関番号：14301

研究種目：若手研究（A）

研究期間：2010～2012

課題番号：22686007

研究課題名（和文） 液中環境におけるナノスケール表面電荷分布計測

研究課題名（英文） Nanometer-scale surface charge mapping in liquids

研究代表者

小林 圭（KOBAYASHI KEI）

京都大学・産官学連携本部・助教

研究者番号：40335211

研究成果の概要（和文）：

周波数変調検出方式の原子間力顕微鏡（FM-AFM）を用いて、液中における試料表面の電荷分布を計測する手法を開発した。まず、液中においてカンチレバーの振動だけを励起する光熱励振系を構築し、定量的な力測定を可能とした。次に、交流電界を印加した時にカンチレバーにはたらく静電気力を解析し、従来のような交流電界印加に基づく表面電荷方法は有極性溶液中での適用が困難であることを明らかにした。一方、測定した静電気力をモデル計算と比較することで表面電荷を見積もる方法が有効であることを示した。

研究成果の概要（英文）：

A surface charge mapping technique based on frequency modulation atomic force microscopy (FM-AFM) working in liquid environments has been developed. We implemented a photothermal excitation setup for cantilever oscillation in liquids to perform quantitative force measurements. We analyzed the cantilever oscillation caused by an external modulation voltage between the tip and sample surface, and found that the conventional voltage modulation schemes for surface potential measurement cannot be applied in polar liquids. We also developed a method to estimate surface charge density by comparing measured electrostatic force with theoretically calculated force.

交付決定額

（金額単位：円）

	直接経費	間接経費	合計
2010年度	8,900,000	2,670,000	11,570,000
2011年度	6,300,000	1,890,000	8,190,000
2012年度	3,900,000	1,170,000	5,070,000
総計	19,100,000	5,730,000	24,830,000

研究分野：工学

科研費の分科・細目：応用物理学・工学基礎、薄膜・表面界面物性

キーワード：走査プローブ顕微鏡

## 1. 研究開始当初の背景

申請者らは最近、カンチレバーの液中環境において周波数変調検出方式の原子間力顕微鏡（FM-AFM）による原子・分子分解能観察を達成した。また、フォースマップ法を開発し、固液界面での水和構造を2次元/3次元空間で可視化することに成功した。一方、生体分子の表面の水和構造と並んで重要で、分子の構造や機能と密接に関わっているの

が分子表面の電荷分布であるが、液中 AFM を用いて静電気力を計測し、電荷分布を計測する技術は確立されていなかった。

## 2. 研究の目的

FM-AFM を用いて静電気力を検出して試料表面の電荷分布を計測する手法を開発するため、まずは液中における定量的な力測定

を可能とするための要素技術開発に取り組み、液中において探針にはたらく静電気力を解析し、試料表面電位を見積もる方法を開発する。また、モデル試料を対象として試料表面の電荷分布測定を行う。

### 3. 研究の方法

次の3つの研究テーマについて研究を進める。

- (1) 液中における定量的な力測定に関する要素技術としての光熱励振法の開発
- (2) 液中における静電相互作用測定系の開発
- (3) モデル試料における表面電荷計測

### 4. 研究成果

- (1) 液中における定量的な力測定に関する要素技術としての光熱励振法の開発

ダイナミックモード AFM では、カンチレバーの励振にしばしば圧電素子が用いられるが、液中ではカンチレバーの  $Q$  値が低いために、溶液セルの機械振動の誘発や、カンチレバー/ホルダー界面の振動伝達関数の影響から、スプリアス（余計な）ピークが現れる。これにより、カンチレバーの見かけ上の  $Q$  値が向上してしまい、保存力と散逸力の分離が困難となるだけでなく、それぞれの定量的計測を妨げることが明らかとなった。この影響について、理論的に解析し、実験結果と一致することを確認した。

また、カンチレバーに理想的な周波数応答特性を持たせるよう、強度変調レーザ光を用いた光熱励振系を構築した。光てこ変位検出系の赤色レーザと波長の異なる青紫色レーザ（405 nm）を強度変調し、カンチレバーに照射することで、背面が金属コートされていないカンチレバーでも 1 nm 以上の振幅が得られることを確認した。図 1 に、圧電素子および光熱励振によって液中においてカンチレバーを励振した際のカンチレバーの振幅および位相の周波数スペクトル（励振特性）を示す。スプリアスピークの影響をなくすことで、定量的な力計測が可能となることを確認した。また、背面が金属されていないカンチレバーでは、断面形状が台形型のカンチレバーにおいて、大きな励振効率が得られることを見だし、励振効率とレーザ照射位置との関係を理論的に解析し、実験結果と一致することを確認した。

一方、カンチレバーと導電性基板との間に交流電圧を印加することで、水溶液中でカンチレバーを励振することでも、理想的な周波数応答特性が得られることを見いだした。また、低周波領域では表面張力が、高周波では

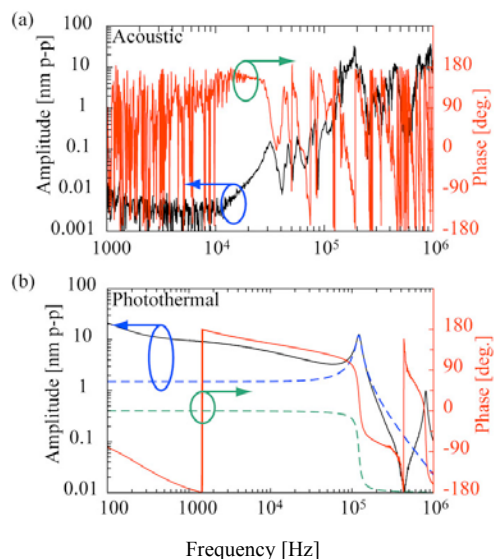


図 1: (a) 圧電素子 (b) 光熱励振による液中におけるカンチレバー励振特性

静電気力がそれぞれ支配的な励振メカニズムであることを示し、高周波で交流電圧を変調することで（図 2）、光熱励振と同様のスプリアスピークのないスペクトルを得ることができることを確認した。

一方、液中で動作する FM-AFM では、これまでは主として保存的相互作用力を計測し、表面形状や水和構造計測が行われてきた。液中での固液界面における電気二重層電荷分布を探針が乱すことで、散逸的相互作用力が生じることが予想される。これらのスプリアスピークのない励振方法を用いることで、保存力と散逸力とを分離して定量的に測定することが可能となった。

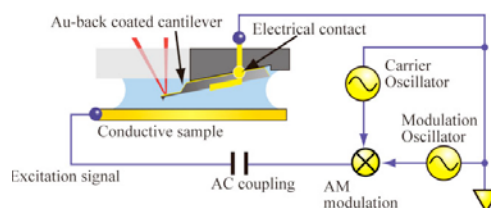


図 2: 高周波静電気力変調による液中におけるカンチレバー励振法

- (2) 液中における静電相互作用測定系の開発

従来、真空中や大気中の表面電荷計測法として用いられてきたケルビンプローブ原子間力顕微鏡 (KFM) や静電気力顕微鏡 (EFM) と同様に交流電圧を探針-試料間に印加した場合にカンチレバーの各部位に誘起される表面張力・静電気力を解析した。図 3 は、さ

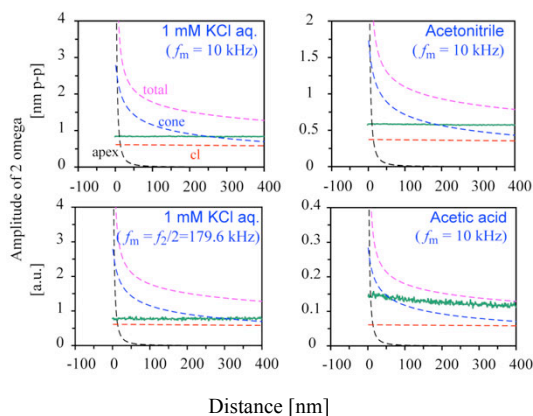


図3: さまざまな有極性溶媒中におけるカンチレバーにはたらく静電気力の探針-基板距離依存性

さまざまな有極性溶液中において、カンチレバー-基板間に交流電圧を印加した時に、カンチレバーが交流電圧の2倍の周波数で振動するが、その振幅の探針-基板距離依存性を示したものである。理論的なカーブに比べて、振幅が小さく、また基板表面に近接しても、理論通りに大きくならないことが分かった。また、カンチレバーにはたらく力が支配的となることが示された。このため、有極性溶液中でのナノスケール電荷分布計測には従来のKFMやEFMは利用できないことが分かった。

### (3) モデル試料における表面電荷計測

グラファイト基板上的の固液界面に形成された界面活性剤分子 SDS (sodium dodecyl sulfate) の自己組織化集合体近傍の3次元フォースマッピングを行った。探針を遠方から自己組織化集合体へ近づけていくと、電気二重層斥力によって探針が受ける力は徐々に増加していき、集合体内に突入すると集合体構造は壊されることが分かった。実験で得られたフォースマップとモデル計算から計算された静電気力を対応させることで、表面電荷密度分布とデバイ長分布を見積もることができ、表面電荷密度は集合体の谷部で小さいことが分かった。

### 5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文] (計 11 件)

K.-I. Umeda, K. Kobayashi, N. Oyabu, Y. Hirata, K. Matsushige and H. Yamada, “Analysis of capacitive force acting on a cantilever tip at solid/liquid interfaces”, *J. Appl. Phys.* 113, 154311 (2013), DOI: 10.1063/1.4801795, 査読

有.

A. Labuda, K. Kobayashi, K. Suzuki, H. Yamada and P. Grütter, “Monotonic damping in nanoscopic hydration experiments”, *Phys. Rev. Lett.* 110, 066102 (2013), DOI: 10.1063/1.4712286, 査読有

K.-I. Umeda, K. Kobayashi, K. Matsushige and H. Yamada, “Direct actuation of cantilever in aqueous solutions by electrostatic force using high-frequency electric fields”, *Appl. Phys. Lett.* 101, 123112 (2012), DOI: 10.1063/1.4754289, 査読有

K. Suzuki, N. Oyabu, K. Kobayashi, K. Matsushige and H. Yamada, “Atomic-Resolution Imaging of Graphite-Water Interface by Frequency Modulation Atomic Force Microscopy” *Appl. Phys. Express* 4, 125102 (2011), DOI: 10.1143/APEX.4.125102, 査読有

S. Rode, R. Stark, J. Lübke, L. Tröger, J. Schütte, K. Umeda, K. Kobayashi, H. Yamada and A. Kühnle, “Modification of a commercial atomic force microscopy for low-noise, high-resolution frequency-modulation imaging in liquid environment”, *Rev. Sci. Instrum.* 82, 073703 (2011), DOI: 10.1063/1.3606399, 査読有

A. Labuda, K. Kobayashi, D. Kiracofe, K. Suzuki, P. H. Grütter and H. Yamada, “Comparison of photothermal and piezoacoustic excitation methods for frequency and phase modulation atomic force microscopy in liquid environments”, *AIP Advances* 1, 022136 (2011), DOI: 10.1063/1.3601872, 査読有

K. Kobayashi, H. Yamada and K. Matsushige, “Reduction of frequency noise and frequency shift by phase shifting elements in frequency modulation atomic force microscopy”, *Rev. Sci. Instrum.* 82, 033708 (2011), DOI: 10.1063/1.3557416, 査読有

D. Kiracofe, K. Kobayashi, A. Labuda, A. Raman and H. Yamada, “High efficiency laser photothermal excitation of microcantilever vibrations in air and liquids”, *Rev. Sci. Instrum.* 82, 013702 (2011), DOI: 10.1063/1.3518965, 査読有

T. Hiasa, K. Kimura, H. Onishi, M. Ohta, K. Watanabe, R. Kokawa, N. Oyabu, K. Kobayashi and H. Yamada, “Aqueous Solution Structure over  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(01-12) Probed by Frequency-Modulation Atomic Force Microscopy”, *J. Phys.*

Chem. 114, 21423 (2010), DOI: 10.1021/jp1057447, 査読有

K. Suzuki, S. Kitamura, S. Tanaka, K. Kobayashi and H. Yamada, “Development of High-Resolution Imaging of Solid-Liquid Interface by Frequency Modulation Atomic Force Microscopy”, Jpn. J. Appl. Phys. 49, 08LB12 (2010), DOI: 10.1143/JJAP.49.08LB12, 査読有

K.-I. Umeda, N. Oyabu, K. Kobayashi, Y. Hirata, K. Matsushige and H. Yamada, “High-Resolution Frequency-Modulation Atomic Force Microscopy in Liquids Using Electrostatic Excitation Method”, Appl. Phys. Express 3, 065205 (2010), DOI: 10.1143/APEX.3.065205, 査読有

〔学会発表〕(計 13 件)

K. Suzuki, K. Kobayashi, K. Matsushige and H. Yamada, “Molecular-Scale Investigations of Self-Assembled Surfactant Aggregates on Graphite by Force Mapping Using FM-AFM”, 20th International Colloquium on Scanning Probe Microscopy, 2012 年 12 月 17 日, 那覇

K.-I. Umeda, Y. Hirata, N. Oyabu, K. Kobayashi and H. Yamada, “Quantitative charge density measurement of biomolecule in aqueous solutions by FM-AFM with force mapping technique”, 20th International Colloquium on Scanning Probe Microscopy, 2012 年 12 月 18 日, 那覇

鈴木一博, 大藪範昭, 小林圭, 松重和美, 山田啓文, “FM-AFM による界面活性剤分子集合体上の電気二重層力の評価”, 第 73 回応用物理学学会学術講演会, 2012 年 9 月 12 日, 愛媛大学・松山大学

梅田健一, 平田芳樹, 大藪範昭, 小林圭, 山田啓文, “液中動作周波数変調 AFM におけるエネルギー散逸一定モードを用いた電荷密度計測”, 第 73 回応用物理学学会学術講演会, 2012 年 9 月 12 日, 愛媛大学・松山大学

鈴木一博, 大藪範昭, 小林圭, 松重和美, 山田啓文, “FM-AFM による界面活性剤分子集合体上の電気二重層可視化および界面電荷分布の評価”, 第 59 回応用物理学関係連合講演会, 2012 年 3 月 17 日, 早稲田大学

伊藤史晃, 鈴木一博, 大藪範昭, 小林圭, 松重和美, 山田啓文, “3 次元フォースマッピング法によるカチオン性界面活性剤分子集合体上の電気二重層力評価”, 第 59 回応用物理

学関係連合講演会, 2012 年 3 月 17 日, 早稲田大学

梅田健一, 平田芳樹, 大藪範昭, 小林圭, 松重和美, 山田啓文, “液中動作周波数変調 AFM におけるエネルギー散逸像コントラストの起源の解明”, 第 59 回応用物理学関係連合講演会, 2012 年 3 月 17 日, 早稲田大学

K.-I. Umeda, Y. Hirata, N. Oyabu, K. Kobayashi, K. Matsushige and H. Yamada, “Quantitative study of local electric double layer force by FM-AFM in aqueous solutions”, 14th International Conference on non-contact Atomic Force Microscopy, 2011 年 9 月 17 日, Lindau, Germany

梅田健一, 平田芳樹, 大藪範昭, 小林圭, 松重和美, 山田啓文, “FM-AFM を用いた局所電荷分布計測技術の開発に向けたコロイダルプローブによる電気二重層力検出”, 第 72 回応用物理学学会学術講演会, 2011 年 9 月 1 日, 山形大学

D. Kiracofe, K. Kobayashi, A. Labuda, A. Raman and H. Yamada, “High Efficiency Laser Photothermal Excitation of Microcantilever Vibrations in Air and Liquids”, 18th International Colloquium on Scanning Probe Microscopy, 2010 年 12 月 9 日, 熱川ハイツ

K.-I. Umeda, Y. Hirata, N. Oyabu, K. Kobayashi, K. Matsushige and H. Yamada, “Force Spectroscopy Study in Liquids by Frequency Modulation AFM Toward Local Charge Mapping at Solid/liquid Interface, MRS 2010 Fall Meeting, 2010 年 10 月 29 日, Boston, USA

A. Labuda, 鈴木一博, 小林圭, 大藪範昭, P. Grütter, 山田啓文, “液中 FM-AFM における圧電励起法および光熱励振法の比較”, 第 71 回応用物理学学会学術講演会, 2010 年 9 月 17 日, 長崎大学

梅田健一, 平田芳樹, 大藪範昭, 小林圭, 松重和美, 山田啓文, “固液界面における局所電荷分布計測へ向けた静電気力の探針-試料間距離依存性に関する研究”, 2010 年 9 月 16 日, 長崎大学

〔図書〕(計 件)

〔産業財産権〕

○出願状況 (計 3 件)

名称: 原子間力顕微鏡を用いた誘電特性測定方法

発明者：粉川良平，大田昌弘，梅田健一，小林圭，山田啓文，松重和美  
権利者：株式会社島津製作所  
種類：特許  
番号：特願 2011-190981  
出願年月日：2011 年 9 月 1 日  
国内外の別：国内

名称：原子間力顕微鏡におけるカンチレバー  
励振方法及び原子間力顕微鏡  
発明者：粉川良平，大田昌弘，梅田健一，小林圭，山田啓文，松重和美  
権利者：株式会社島津製作所  
種類：特許  
番号：特願 2011-190980  
出願年月日：2011 年 9 月 1 日  
国内外の別：国内

名称：原子間力顕微鏡におけるカンチレバー  
励振方法及び原子間力顕微鏡  
発明者：粉川良平，大田昌弘，梅田健一，大  
藪範昭，小林圭，山田啓文，松重和美  
権利者：株式会社島津製作所  
種類：特許  
番号：特願 2010-128127  
出願年月日：2010 年 6 月 3 日  
国内外の別：国内

## 6. 研究組織

### (1) 研究代表者

小林 圭 (KOBAYASHI KEI)  
京都大学・産官学連携本部・助教  
研究者番号：40335211