

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 28 年 6 月 15 日現在

機関番号：12401

研究種目：若手研究(B)

研究期間：2014～2015

課題番号：26870221

研究課題名(和文) 高速液中周波数変調AFMによる原子スケールでの結晶成長メカニズムの解明

研究課題名(英文) Investigation on atomic-scale crystal growth mechanism by high-speed frequency modulation AFM in liquid

研究代表者

小林 成貴 (KOBAYASHI, Naritaka)

埼玉大学・理工学研究科・助教

研究者番号：40595998

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,000,000円

研究成果の概要(和文)：高速観察可能な液中FM-AFMを用いて、固液界面で起こる結晶成長プロセスを原子スケールで捉え、そのメカニズムを解明することを目的とし、以下の成果を得た。高速に動作する液中FM-AFMの立ち上げを行い、2sec/frameで観察できることを示した。FM-AFMによる3次元力分布計測によるイオン結晶表面上の水和構造の可視化メカニズムを、シミュレーションと比較することによって明らかにした。結晶成長プロセス観察の対象としフッ化バリウムを取り上げ、液中原子分解能観察が可能な溶液条件を明らかにした。準安定形から安定形へと相転移するアセトアミノフェンの液中原子分解能観察条件を明らかにした。

研究成果の概要(英文)：The purpose of this study is to understand atomic-scale crystal growth mechanisms from a process of crystal growth at a solid-liquid interface observed by high-speed liquid-environment FM-AFM. In this study, we have obtained the following results. (1) We built a high-speed liquid-environment FM-AFM and demonstrated that an atomic-resolution images can be imaged with 2 sec/frame. (2) We revealed that the imaging mechanism of hydration structures by 3D force distribution measurements using FM-AFM by comparing between experimental and simulated 3D force distribution images. (3) We found the suitable solution for atomic-resolution imaging of a BaF₂ crystal in liquids to observe its crystal growth process. (4) We also found the suitable solution for atomic-resolution imaging of an acetaminophen crystal (medical organic compounds) to observe its phase transition process from metastable to stable phase.

研究分野：走査型プローブ顕微鏡

キーワード：周波数変調原子間力顕微鏡 結晶成長

1. 研究開始当初の背景

食品・医薬品・工業製品など、結晶は我々の生活にとって必要不可欠なものである。より高品質・高性能な結晶を作製するためには、結晶成長メカニズムの理解が重要である。なかでも固液界面は、無機物からタンパク質を含む有機物に至るまで幅広い結晶が成長する重要な場である。液相成長のメカニズムを理解するためには、個々の原子や表面近傍に形成された水和（溶媒和）構造の挙動を知る必要がある。そのような研究の多くはシミュレーションによって行われてきたが、そこで見られた現象が実際に起こっているのかどうかについては、原子スケールでの直接観察に関する実験データの欠如により、ほとんど調べられてない。これらの様子を原子スケールで直接観察することができれば、シミュレーションとの比較だけでなく、シミュレーションでは難しい複雑な系での観察による新たな発見が期待される。

この課題を解決する技術として、周波数変調原子間力顕微鏡（FM-AFM）が挙げられる。FM-AFM は液中の表面構造を原子分解能で観察することができるだけでなく、サブナノスケールでの界面 3 次元力分布計測が可能であり、これによる固液界面に局在する水分子の分布（水和構造）を可視化することができる非常に強力なナノ計測ツールである。しかしながら、従来の FM-AFM のイメージング速度は、原子スケールの走査範囲で、約 60 sec/frame であり、成結晶長速度と比較すると非常に遅いという問題があった。代表者が研究計画時に所属していたグループでは、液中 FM-AFM のイメージング速度を改善するための技術開発を行っており、イメージング速度を 1 sec/frame へと向上させることに成功している。

2. 研究の目的

本研究では、高速液中原子分解能 FM-AFM を用いて、結晶成長や結晶表面に形成される水和構造のダイナミクスを原子スケールで捉えることで、原子レベルでの結晶成長メカニズムを明らかにすることを目的とした。

3. 研究の方法

無機・有機化合物の結晶表面で起こるプロセスを高速液中 FM-AFM を用いて捉える。

本研究では無機化合物として BaF_2 を用いる。 BaF_2 は短波長レーザー用の光学材料やシンチレーターなど多岐に亘って利用されている結晶であり、その成長メカニズムを理解することは、高品質な結晶を作製するためにも重要である。微溶性である BaF_2 結晶は、その結晶成長速度が可溶性結晶に比べて比較的遅く、結晶成長の様子をとらえやすい。また、 CaF_2 の結晶成長に関する研究に比べて、 BaF_2 に関する研究報告は少なく、同じ II 族のフッ化物ということで CaF_2 と比較すること

もできる。

有機化合物としては薬剤に用いられる有機低分子・アセトアミノフェンを用いる。アセトアミノフェンは安定形・準安定形をもつ多形結晶で、安定形から準安定形の相転移が起こることが知られている。近年、服用後すぐに溶けて吸収され、すぐに効果が現れるように、溶解度の高い準安定結晶を薬剤として実用化することが期待されているが、相転移は薬剤としての品質・保存の点で問題となる。相転移メカニズムを理解すれば、その発生原因を取り除く結晶作りの指針になる。そのため、アセトアミノフェンの相転移プロセスを高速 FM-AFM で捉え、そのメカニズムを明らかにする。

4. 研究成果

(1) 本研究の開始と同時に、代表者が現所属先へ異動することになったため、新たに液中 FM-AFM 装置の立ち上げが必要となった。これまで用いてきた液中原子分解能 FM-AFM を、市販のコントローラ（ARC2, Oxford Instruments）と市販の広帯域 PLL（HF2PLL, Zurich Instruments）で動作させることで、2 sec/frame でマイカの原子像を取れることを示した（図 1: 6 nm x 6 nm, 128 点 x 128 点）。

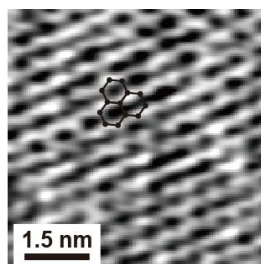


図 1 2 sec/frame で取得したマイカの原子像

(2) 液中 FM-AFM による 3 次元力分布計測で取得した CaCO_3 /水界面や CaF_2 /水界面の水和構造の画像化メカニズムを明らかにするために、実験結果と共同研究グループによって行われた 3 次元力分布シミュレーションを比較した。その結果、探針が結晶表面に近づくにつれて、探針先端の水和層と結晶表面の水和層が重なることで自由エネルギーが減少し、探針 - 試料間に引力的相互作用がはたらき、その重なりあった水分子が探針に押し込まれることで自由エネルギーが増大し、斥力相互作用が発生することがわかった。これにより力分布像に水和構造を反映するコントラストが形成されることが明らかになった。

(3) $\text{BaF}_2(111)$ 表面の液中原子分解能観察が可能な溶液条件を検討した。その結果を表 1 にまとめた。

超純水中では、 $\text{BaF}_2(111)$ 表面に形成される OH 基が、界面の Ba^{2+} や OH^- と結合してバリウムヒドロキソ錯体 (barium hydroxo complex)

表1 BaF₂(111)/水溶液中のFM-AFM観察結果

	結晶成長	表面の様子	原子像
超純水	テラスの溶解	ヒドロキシ錯体の析出 (全面)	×
酸性溶液 (pH=2)	テラスの溶解	プロトン or 水の吸着	×
KF 溶液	ステップからの溶解	ヒドロキシ錯体の析出 (一部)	○
過飽和溶液 (σ=0.1)	2次元成長	平衡状態 (~1h)	○
過飽和溶液 (σ=1)	3次元成長	清浄表面の露出 (>1h)	○

が全面に析出するために、原子分解能観察が困難であることが分かった(図2左)。そこで界面でのOH⁻濃度を減少させて錯体の形成を抑制するために、酸性溶液中で測定した。その結果、プロトンもしくは水分子の吸着を示唆するラフな構造が原子スケールで見られ、原子像は得られなかった(図2右)。

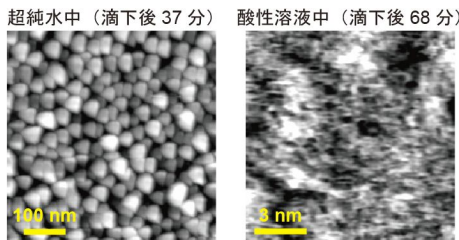


図2 超純水中および酸性溶液中のBaF₂(111)表面のFM-AFM像

どちらの溶液もテラスからの溶解が起っていた。これは最表面のFの空孔が起因していると考えられることから、KF水溶液中で観察することによって、Fの空孔が埋まり、テラスからの溶解が抑制され、その結果、清浄な表面が維持され、原子像を取得ができるのではないかと考えた。また、界面のBa²⁺濃度も減少するため、錯体の形成も抑制される。実際に実験したところ、予想通りテラスからの溶解はなく、ステップエッジから溶解する様子が見られた。それにより清浄表面が維持され、原子像を得ることができた(図3)。しかしながら、錯体が表面に点在し、ステップから溶解したイオンが再結晶化して表面に析出するため、原子分解能観察が可能な時間が制限されることが分かった。

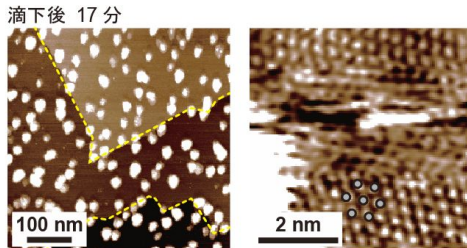


図3 KF水溶液中におけるBaF₂(111)表面のFM-AFM像

過飽和溶液中(過飽和度σ=0.1)では、表面は2次元成長を示し、成長するテラスの上で原子像が得られた(図4)。ある程度時間が経つと、溶液中のBa²⁺、F⁻イオンが結晶成長に消費され、成長できなくなったナノサイズのア일랜드が表面の至る所に存在し、凹凸が生じたため、この溶液でも原子分解能観察の時間が制限された。

さらに過飽和度をあげると(σ=1)、表面はピラミッド状に成長する3次元成長を示した(図5左)。その側面はBaF₂(111)構造を示し、

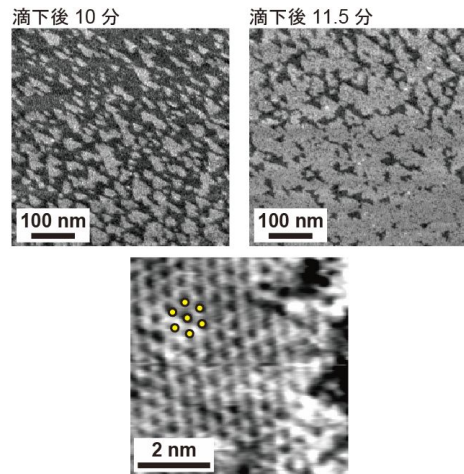


図4 過飽和溶液中(σ=0.1)で観察したBaF₂(111)表面の原子像

観察時間も1時間以上可能であることが分かった(図5右)。

以上の結果から、溶液条件によって、様々なプロセスが見られることが分かり、また、KFと過飽和溶液中で原子分解能観察が可能であることが明らかになった。

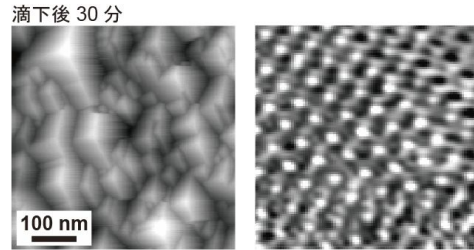


図5 過飽和溶液中(σ=1)で観察したBaF₂(111)表面の原子像

(4) 準安定形から安定形への相転移プロセスの高速FM-AFMイメージングを行うために、アセトアミノフェンの安定形・準安定形結晶の液中原子分解能観察条件を探索した。比較的溶解度の高いアセトアミノフェンは、飽和濃度より少し低い濃度の溶液に浸漬し、少しずつ溶解させながら、正常な表面を露出させることで、原子分解能観察が可能となるこ

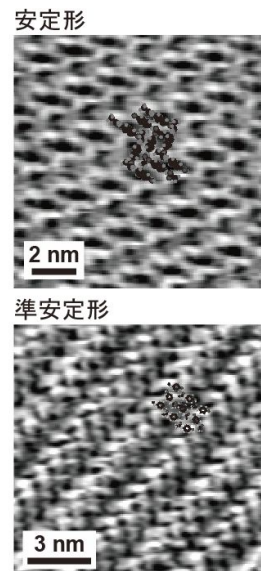


図6 アセトアミノフェンの分子分解能FM-AFM像

とがわかった。

本研究期間の多くは、高速 FM-AFM の立ち上げに費やされてしまい、結晶成長・転移プロセスの高速イメージングに十分な時間を割くことができなかったが、今後も引き続き、これらを高速 FM-AFM で捉えていくことを予定している。

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4件)

1) K. Miyazawa, N. Kobayashi, M. Watkins, A. Shluger, K. Amano and T. Fukuma, "A relationship between three-dimensional surface hydration structure and force distribution measured by atomic force microscopy" *Nanoscale*, **8**, 7334 (2016).

2) T. Matsuzaki, K. Ito, E. Kakinuma, R. Sakamoto, K. Iketaki, H. Yamamoto, M. Suganuma, N. Kobayashi, S. Nakabayashi, T. Tanii and H.Y. Yoshikawa, "Quantitative evaluation of cancer cell adhesion to self-assembled monolayer-patterned substrates by reflection interference contrast microscopy", *Journal of Physical Chemistry B*, **120**, 1221 (2016).

3) K. Honbo, S. Ogata, T. Kitagawa, T. Okamoto, N. Kobayashi, I. Sugimoto, S. Shima, A. Fukunaga, C. Takatoh and T. Fukuma, "Nanoscale corrosion behavior of polycrystalline copper fine wires in dilute NaCl solution investigated by in-situ atomic force microscopy", *Corrosion Science*, **105**, 177 (2016).

4) T. Fukuma, B. Reischl, N. Kobayashi, P. Spijker, F. Canova, K. Miyazawa and A.S. Foster, "Mechanism of atomic force microscopy imaging of three-dimensional hydration structures at a solid-liquid interface", *Physical Review B*, **92**, 155412 (2015).

[学会発表](計7件)

1) N. Kobayashi, "Atomic-resolution 2D and 3D imaging of inorganic crystals by frequency modulation atomic force microscopy in liquids", The international symposium on "Recent trends in analysis techniques for functional materials and devices", Dec. 3-4, 2015, 大阪大学吹田キャンパス(大阪府吹田市)。[招待講演]

2) R. Kawamura, D. Uehara, N. Kobayashi, S. Nakabayashi and H. Yoshikawa,

"Kinesin-driven microtubule network for mechanical cellular stimuli", iCeMS International symposium "Hierarchical dynamics in soft materials and biological matter", Sept. 23-26, 2015, 京都大学吉田キャンパス(京都府京都市)。

3) K. Miyazawa, N. Kobayashi, M. Watkins, A.L. Shluger and T. Fukuma, "Relationship between Atomic-scale 3D hydration structures and force distributions measured by FM-AFM at CaF₂-water interfaces", 18th international conference on non-contact atomic force microscopy, Sept. 7-11, 2015, Casis, France.

4) 宮澤圭甫、小林成貴、B. Reischl, P. Spijker, F.F. Canova, A.S. Foster、福間剛士、"3次元走査型力顕微鏡とMDシミュレーションを用いたカルサイト/水界面の水和構造観機構の解明"、第62回応用物理学会春季学術講演会、2015年3月11-14日、東海大学(神奈川県平塚市)。

5) 宮澤圭甫、小林成貴、M. Watkins, A.L. Shluger、福間剛士、"3次元走査型力顕微鏡を用いたCaF₂(111)/水界面の水和構造解析"、第75回応用物理学会秋季学術講演会、2014年9月17-20日、北海道大学(北海道札幌市)。

6) K. Miyazawa, N. Kobayashi, M. Watkins, A.L. Shluger and T. Fukuma, "Imaging mechanism of 3D hydration structures of CaF₂-water interfaces investigated by simulation and experiments", The 22nd International colloquium on scanning probe microscopy, Dec. 11-13, 2014, 熱川ハイツ(静岡県東伊豆町)。

7) K. Miyazawa, N. Kobayashi, M. Watkins, A.L. Shluger and T. Fukuma, "3D hydration structure of CaF₂-water interface investigated by 3D-SFM", 17th International conference on non-contact atomic force microscopy, Aug. 4-8, 2014, Tsukuba International Congress Center(茨城県つくば市)。

[図書](計0件)

6. 研究組織

(1)研究代表者

小林 成貴(KOBAYASHI, Naritaka)
埼玉大学・大学院理工学研究科・助教
研究者番号: 40595998

(2)研究分担者

なし

(3)連携研究者

なし