

令和元年6月18日現在

機関番号：13301

研究種目：若手研究(B)

研究期間：2017～2018

課題番号：17K14115

研究課題名(和文) 大気環境における潮解性物質表面の原子単位局所溶解制御

研究課題名(英文) atomically dissolution control on deliquescent material surface in air conditions

研究代表者

大江 弘晃(Ooe, Hiroaki)

金沢大学・数物科学系・博士研究員

研究者番号：20793194

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,300,000円

研究成果の概要(和文)：本研究では、低湿度(RH20%)から高湿度(RH90%)までの広い湿度範囲で動作する大気型周波数変調原子間力顕微鏡を開発した。開発装置を用いて湿度制御した大気中でKBr単結晶の(001)劈開面を観察し、微量の水が吸着した際の固体-水界面特性を解析した。RH30%-45%の低湿度では、原子フラットなKBrテラス上は1分子厚さの水膜で一様に覆われ、KBrの溶解析出はほとんど生じなかった。RH50%-60%の加湿環境では、KBr上に厚さ約3nmの水膜が形成された。3nmの水膜で覆われたKBr結晶表面に、AFM探針を用いて精密制御した力を印加すると、原子単位の結晶溶解を誘起できることを明らかにした。

研究成果の学術的意義や社会的意義

本研究では、周波数変調原子間力顕微鏡を用いて、最大で数nm程度の吸着水薄膜で覆われた固体表面の構造観察を行った。固体表面および固体-水界面の水和構造を原子・分子分解能で可視化した本研究は、大気環境での実空間高分解能表面解析技術の最先端を切り拓いている点で学術的に意義深い。本研究で得られた、極薄水膜内での探針先端で印加した力で誘起した結晶溶解についての知見は、力学的に化学反応の制御を試みるメカノケミストリー技術として走査プローブ顕微鏡法が発展する可能性を示している。また、我々の生活環境に相当する湿度が変化する大気環境での原子・分子分解能表面解析が実現した点も重要な成果である。

研究成果の概要(英文)：We developed frequency modulation atomic force microscopy which operable in the wide humidity range even in dry(RH20%) to humid(RH90%) air conditions. Using custom-build instruments, the solid-water interracial property when a small amount of water adsorbed on KBr(001) plane was analyzed with the high resolution observation. In the dry air conditions as RH30%-45%, KBr(001) cleavage plane was uniformly covered by water with the thickness of 1 or 2 molecules, and dissolution/deposition of KBr was almost stopped. In slightly humidified air as RH50%-60%, thin water film with the thickness of 3nm was formed on KBr. When the KBr crystal is covered by nano-meter water film, atomically dissolution of crystal surface can be mechanically induced by applying the precisely controlled force using the FM-AFM technique.

研究分野：表面物理

キーワード：局所的溶解析出 FM-AFM 原子分解能 大気環境 KBr 水和層

様式 C-19、F-19-1、Z-19、CK-19（共通）

1. 研究開始当初の背景

大気環境に固体を暴露すると、その表面には大気に含まれる水分子が吸着する。親水性の表面の場合、高湿度では多量に吸着した水分子によって厚さ数 nm 程度の薄い水膜（ナノ水膜）が形成されることが知られている。万能溶媒(Universal solvent)と呼称されることもあるほど多種多様な物質を溶解させる水に固体が覆われると、水-固体界面では化学反応が進行し固体原子の溶解および析出が起こる。水溶液の飽和蒸気圧が小さく潮解性を持つ物質の場合、ナノ水膜への溶解が析出よりも著しく早く、湿潤な雰囲気下では結晶が完全に溶解してしまう。このような潮解性物質の物理的・化学的特性を評価するためには、真空中や液中ではなく、大気環境での観察が求められる。

2. 研究の目的

申請者は、2015-2016 年に水晶を素材とした力センサー（qPlus センサー）を備えた周波数変調原子間力顕微鏡（FM-AFM）を用いて KBr（001）表面の無制御大気中観察を行い、試料表面近傍で探針を静止させると探針直下で KBr の溶解・析出が生じることを見出した。それに基づいて、FM-AFM を用いた易溶性物質の原子単位の溶解・析出制御が可能性に着想した。AFM 技術に基づいた探針試料間に働く相互作用力の精密制御と、温湿度制御によるナノ水膜の厚さ調整を組み合わせることで、易溶性固体-水界面での溶解および析出を操作し、大気環境で原子単位構造操作技術の構築を試みる。これを実現するために、以下の3点を主とする研究内容とする。

- ①低湿度から高湿度まで幅広い湿度で安定に動作する周波数変調原子間力顕微鏡の開発
- ②FM-AFM 計測に基づいた KBr（001）面の水吸着による固体表面状態変化の解析
- ③探針試料間相互作用力と KBr（001）面の局所的な溶解析出現象の関係の解明

3. 研究の方法

本研究では、ナノ水膜で覆われた潮解性物質表面で生じる溶解・析出現象を原子単位で解析するために、温湿度を制御した大気環境で動作する FM-AFM を構築し、KBr（001）面の高分解能 FM-AFM 計測を行う。固体表面に水分子が吸着する大気環境で高分解能表面観察を実現するためには、共振する力センサーの全振幅（2A）が水分子のサイズ以下（ $2A \leq 200 \text{ pm}$ ）の必要がある。このような微小振幅制御を実現するために、FM-AFM 用力センサーとして一般的な微細加工 Si カンチレバーではなく、高い剛性を持つ音叉型水晶振動子を応用した力センサーを用いる。一定湿度で湿度を変化させた大気環境で KBr 表面の観察像を収集・比較し、吸着水の多寡による表面・界面状態の変化を解析する。固体-水界面の周波数シフトの分布を取得し、小振幅 FM-AFM 計測における周波数シフトと力勾配の関係（ $df = -f/2k \times dF/dz$ ）、ポテンシャルと力の関係式（ $U = -F \times dz$ ）を用いて、試料表面原子のポテンシャル解析を進める。

4. 研究成果

3つの研究内容それぞれの成果について説明する。

- ①低湿度から高湿度まで幅広い湿度で安定に動作する周波数変調原子間力顕微鏡の開発
我々が構築した湿度制御大気用 FM-AFM の写真を図1に示す。計測中の環境温度を一定に保つために、FM-AFM は恒温槽（インキュベーター）内に設置した。顕微鏡本体は槽内に組んだアルミフレームからゴムリングと金属バネで吊り下げた。除振制振機構はアクティブ除振ステージと過電流ダンパーを用いた。高湿度大気中で電気回路を安定に動作させるため、音叉型水晶振動子を始とした全ての電気回路素子に、市販のフッ素系コーティング剤（フロロサーフ、フロロテクノロジー）を塗布し耐湿膜を形成した。図2に水晶振動子のコーティング過程とコーティング後の写真を示す。水晶振動子の分枝部および枝先端部にコート厚にムラが見られるが、その他の領域は一様にコート出来ている。



図1 恒温槽内に構築した FM-AFM

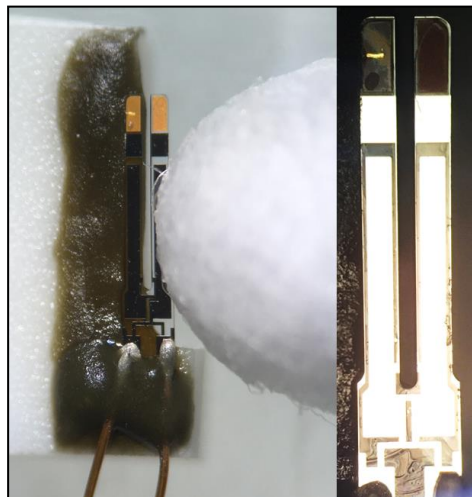


図2 水晶振動子の防湿コーティング

高湿度大気中で高分解能 FM-AFM 計測を実現するためには、力センサーの振動振幅を高精度に検出する必要がある。そのために特に重要なのは、水晶振動子の耐湿コーティングであった。図 3 に低湿度と高湿度で取得した水晶振動子の変位信号の FFT を示した。黒は低湿度中での計測、青と赤はそれぞれ耐湿処理前後の高湿度での計測であり、MP は Moisture-Proof を意味する。耐湿処理前のスペクトルから、湿度の上昇に伴うフロアノイズの増大が確認できる。耐湿処理後にはフロアノイズの増大が抑制できており、高湿度でも低湿度と同程度の高感度に変位を計測可能になった。

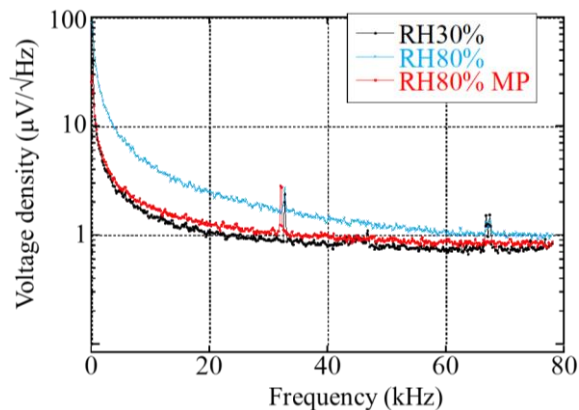


図 3 水晶振動子の変位信号の FFT スペクトル

②FM-AFM 計測に基づいた KBr(001)面の水吸着による表面状態変化の解析

自作装置を用いた湿度制御大気中で KBr(001)面の FM-AFM 計測を行った。図 4 に RH30%の乾燥大気中から RH53%に加湿を進めながら KBr(001)面の $4\ \mu\text{m} \times 4\ \mu\text{m}$ の観察像を示す。上段は探針の高速走査方向が左から右の Trace 像、下段は高速走査方向が右から左の Retrace 像である。(a)RH30%の乾燥大気中での観察では、KBr(001)面のステップテラス構造が鮮明に得られた。(b)-(d)RH35%から RH45%の加湿大気中では、ステップテラス構造に加えて、ステップ端から探針の走査方向 (Trace 像では左から右、Retrace 像では右から左) へ伸びた帯状の構造が現れた。低湿度大気中では KBr 結晶表面は、 K^+ 、 Br^- と直接水和した水分子が形成する一分子厚の硬い(固体的な)水膜で覆われることが知られている。しかし、(b)-(d)に現れた帯状構造の見かけの形状に探針の高速走査方向の依存性があるため、硬い水膜を形成する水分子ほど KBr 表面に固定されていない。また、湿度の上昇に伴い帯状構造のサイズが増大したことから、一分子厚の水膜の形成後、余剰に吸着した水の存在を反映したといえる。RH30%-45%で現れた帯状構造は、主に KBr ステップ端から生じたことから、KBr テラスを一様に覆う一分子厚の水膜の形成後、過剰に吸着した余剰水はステップエッジに蓄えられる。(b)-(d)の Trace 像と Retrace 像で帯状構造は異なる領域に現れた。これは探針によってステップエッジからテラス上に輸送された余剰水は、探針走査周期よりも短時間で消失し、走査毎に逐次形成されたことを意味する。図 4 の構造観察から、RH30%-45%の湿度では、水分子はアイランド構造としてテラス上に安定に存在しないことを明らかにした。(a)RH30%-(d)RH45%の観察像と比較して、(e)RH53%の観察像ではステップテラス構造の鮮明さが低下した。そのため、(d)45%と(e)RH53%の間の湿度で、KBr と探針試料間相互作用力の働き方が劇的に変化したことが予想できる。RH53%の観察像の z-x 断面を取得すると、走査した全領域で探針試料間に余剰水を挟み込んでいた。

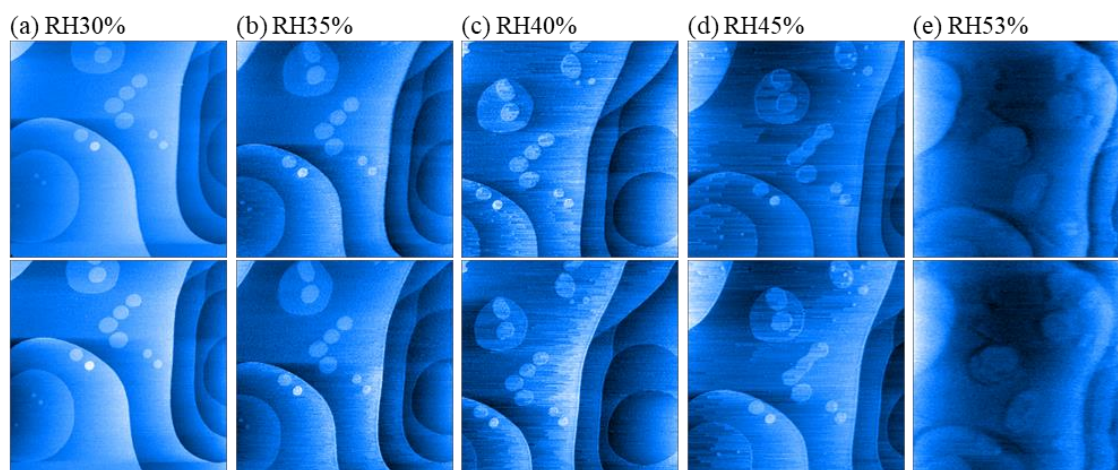


図 4 RH30%-53%で取得した KBr(001)面のほぼ同じ領域の FM-AFM 像

探針位置を KBr (001) 面と垂直に掃引した周波数シフト-距離曲線(Δf -z 曲線)から、RH50% 周辺での表面状態の変化を確認した。図 5 は RH30%-60%で取得した、KBr(001)テラス上の Δf -z 曲線。Z=0 はデータの最近接距離を意味しており、それぞれの曲線における探針試料間距離は等価ではない。RH30%-45%の計測では、 Δf は z に対して単調に変化した。一方 RH50%, 60%では、 Δf は振動的に変化した。 Δf の振動的な振る舞いは、KBr(001)面上に水和層が形成されたことを示している。図 6 は、RH60%における、KBr (001) 面から 4nm の距離まで探針位置を掃引した Δf -z 曲線である。図 6 中に赤矢印で示した距離で、探針試料間に水が架橋し、メニスカス力が生じて Δf が不連続に変化した。白矢印は KBr-水界面の水和層を反映した Δf の振動である。RH60%で KBr (001) 面と探針の間に生じた水膜の厚さは約 3 nm であった。気液界面から

水和層の間では、 Δf は振動的な振る舞いを示さなかったため、この領域の水は液体的である。複数の力センサーを用いてRH50%-60%の大気中でKBr(001)面上に生じたナノ水膜の厚さ計測を行った結果、RH50%-60%の湿度範囲では水膜厚さに湿度依存性は見られなかった。このことから、KBr-水薄膜の界面構造はRH50%-60%の湿度帯では同様の構造であると予想できる。

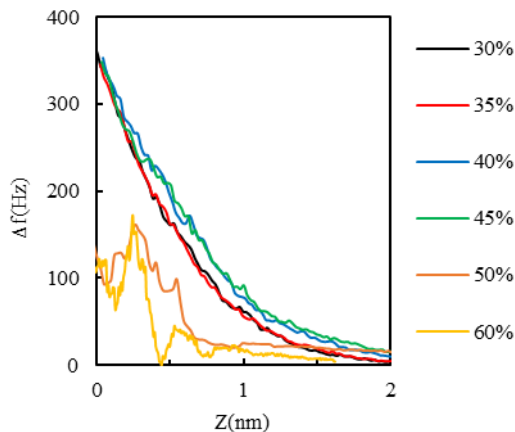


図5 RH30%-60%で取得した Δf -z 曲線

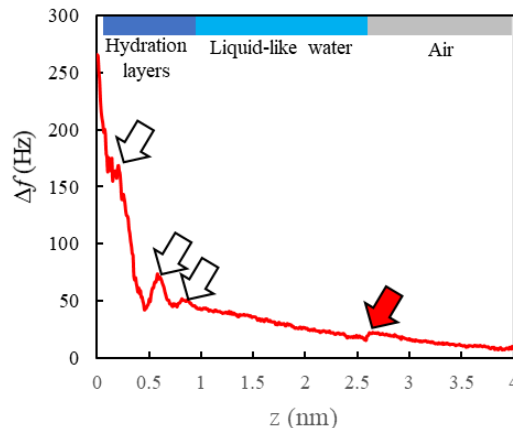


図6 RH60%で取得した Δf -z 曲線

図7に、ナノ水膜に覆われたKBr結晶の固体-水界面近傍の Δf -z計測の結果、および、 Δf -z曲線に基づいたKB(001)面と水和層のFM-AFM観察像を示す。 Δf -z曲線の $z=0$ は、最も鮮明な原子分解能観察像が得られた距離である。 Δf -z曲線に記した矢印AとBの間の距離($z \sim 0.1$ nm)では、他と比較して Δf の振動のボトム値が増大しており、KBr(001)面と水分子の境界に相当する。矢印B-Dは、観察像B-Dを取得した距離を示しており、 Δf -z曲線の水和層を反映した Δf の振動の異なるピーク位置での観察像である。KBr(001)面から約1nm離れた水和層まで分子分解能で可視化した。この結果は、ナノ水膜内では、水が多量に存在する水溶液中よりも固液界面の水和水分子に対する束縛が強い可能性を示唆している。

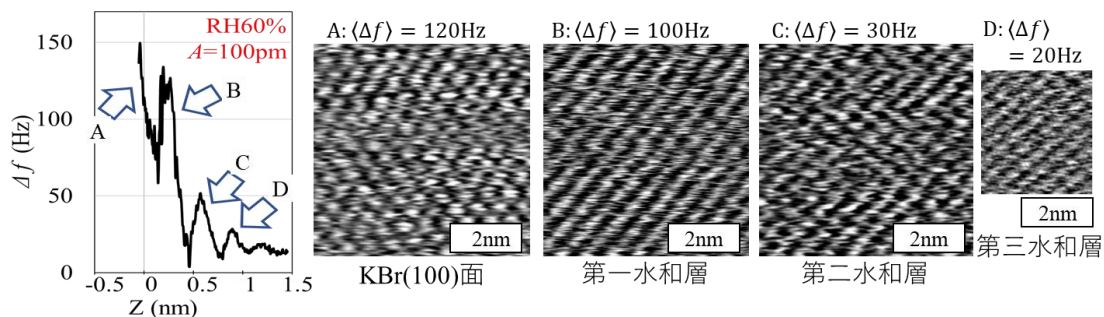


図7 KBr(001)上で取得した Δf -z曲線とKBr-吸着水界面構造の高分解能観察像

③探針試料間相互作用とKBr(001)面の局所的な溶解析出現象の關係の解明

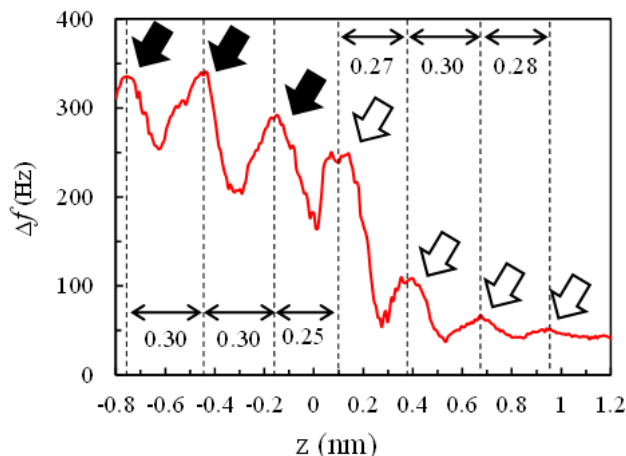


図8 RH60%でのKBr-水界面の Δf -z曲線

RH50%-60%の大気中ではKBr(001)面とAFM探針の間には、厚さ約3nmのナノ水膜が形成されている。ナノ水膜内でAFM探針をKBr結晶に強く接触させると、KBr(001)面の最表面を構成するKカチオンBrアニオンの水薄膜への溶解を誘起できた。図8は、KBr-水界面の水和層の外からKBr(001)面の三層目まで探針を侵入させた Δf -z曲線である。白矢印は水和層に由来する Δf の振動、黒矢印はKBr(001)に由来する Δf の振動であり、探針を試料に近づける計測と遠ざける計測でほぼ一致する Δf -zが得られた。この結果は探針との力学相互作用によってKBr(001)面の溶解・析出が生じたことを示している。

KBr 結晶内部での Δf の振動成分を抽出するために、図 8 の $-0.8 \text{ nm} < z < 0 \text{ nm}$ の領域で Δf - z 曲線を線形近似し、計測値 ($\Delta f_{\text{measured}}$) から単調変化する成分 ($\Delta f_{\text{linear}} + \Delta f_{\text{offset}}$) を引くことで振動的な成分 ($\Delta f_{\text{osc}} = \Delta f_{\text{measured}} - \Delta f_{\text{linear}} - \Delta f_{\text{offset}}$) を抽出した。この結果に、FM-AFM 小振幅近似 ($\Delta f = -f_0/2k \times dF/dz$) を適用して周波数シフトから力勾配 (dF/dz) を求め、 $F = dF/dz \times dz$ を用いて力勾配から力 (F)、 $U = -F \times dz$ を用いて力からポテンシャル (U) を計算した。図 9 (a) は図 8 から求めた KBr 結晶内に探針が侵入した状態での Δf_{osc} - z 曲線、(b) は (a) を一階積分して得た F - z 曲線 (黒) と二階積分して得た U - z 曲線。探針先端が KBr(001)面を越える際に働く力の極大値と、越えた後の極小値の差 ($\Delta F = F_{\text{top}} - F_{\text{bottom}}$) は $\Delta F \sim 0.7\text{-}0.8 \text{ nN}$ 。エネルギーの変化量 ($\Delta U = U_{\text{top}} - U_{\text{bottom}}$) は $\Delta U \sim 3.0\text{-}3.5 \times 10^{-20} \text{ J}$ であった。このエネルギーの変化量は、KBr 結晶が多量の水に溶解する場合の溶解熱 ($H_c = 3.3 \times 10^{-21} \text{ J}$) と同程度であった。結晶の最表面からナノ水膜への溶解であるため、バルクが多量の水に溶解する状況と単純に比較はできない。しかし、探針先端が Fig.4 の KBr(001)面を越える際に生じるの力とエネルギーのオーダーが、バルクの KBr 結晶のがバルクの水へ溶解する際に要するエネルギーである溶解熱 ($H_c = 3.3 \times 10^{-21} \text{ J/個}$) と同じオーダー程度であったことから、探針に誘起された溶解/析出を、単原子から数原子単位で検出した可能性がある。

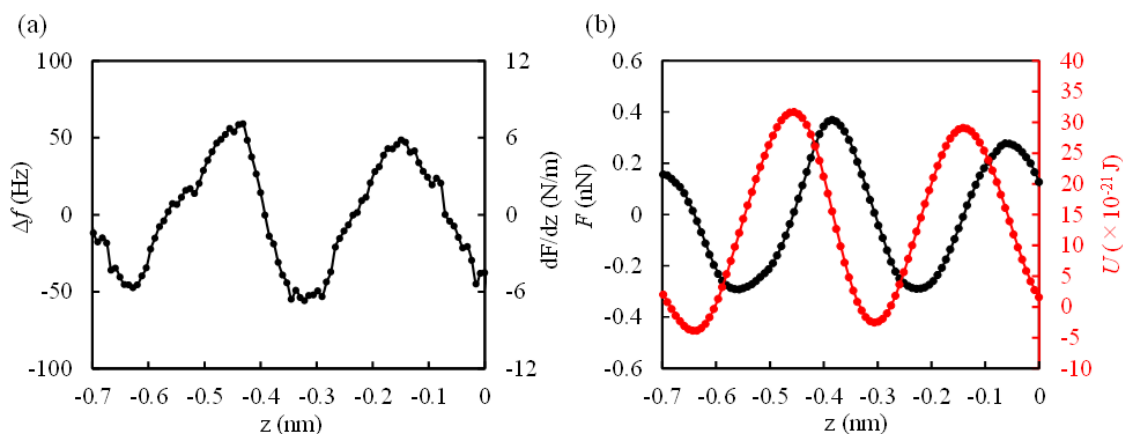


図 9 (a) KBr 結晶内の Δf_{osc} - z 曲線 (b) Δf_{osc} - z 曲線から算出した力とポテンシャル

5. 主な発表論文等

[学会発表] (計 7 件)

- ①大江弘晃、新井豊子、「加湿大気中での KBr(001)上の水膜層の観察」、第 66 回応用物理学会春季学術講演会、2019 年
- ②大江弘晃、新井豊子、「加湿大気中での吸着水/KBr(001)界面の周波数変調原子間力顕微鏡 (FM-AFM) 観察」、界面ナノ電気化学研究会第 4 回ポスター発表展、2019 年
- ③Hiroaki Ooe、Toyoko Arai、「Atomic scale analysis using frequency modulation atomic force microscopy for cleaved KBr-water interfaces formed in air with different humidities」4th International Conference on Atomically Controlled Surfaces, Interfaces and Nanostructures (ACSIN-14) in conjunction with 26th International Colloquium on Scanning Probe Microscopy (ICSPM26)、2018 年
- ④大江弘晃、新井豊子、「湿度制御した大気中での KBr 表面と吸着水分子の原子分解能構造解析」第 79 回応用物理学会秋季学術講演会、2018 年
- ⑤Toyoko Arai、Hiroaki Ooe、「Atom-resolved FM-AFM study of KBr(100) surfaces covered with a thin water film under humidified air conditions using a moisture-proofed qPlus sensor」the 21st international conference on non-contact atomic force microscopy、2018 年
- ⑥大江弘晃、新井豊子、「加湿大気中で水晶振動子力センサーを用いた原子分解能 FM-AFM 計測」、第 65 回応用物理学会学術講演会、2018 年
- ⑦大江弘晃、新井豊子「水晶振動子力センサーを用いた高湿度大気環境での FM-AFM 計測」第 78 回応用物理学会秋季学術講演会、2017 年

※科研費による研究は、研究者の自覚と責任において実施するものです。そのため、研究の実施や研究成果の公表等については、国の要請等に基づくものではなく、その研究成果に関する見解や責任は、研究者個人に帰属されます。