

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 28 年 6 月 6 日現在

機関番号：14501

研究種目：基盤研究(B) (一般)

研究期間：2013～2015

課題番号：25286009

研究課題名(和文) 界面液体のFM-AFM計測：固液界面における構造接続のメカニズム解明

研究課題名(英文) Interfacial Liquids Probed by Frequency-Modulation Atomic Force Microscopy

研究代表者

大西 洋(Onishi, Hiroshi)

神戸大学・理学(系)研究科(研究院)・教授

研究者番号：20213803

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 11,900,000円

研究成果の概要(和文)：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を利用して、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を展開した。グラファイト・カルサイト(炭酸カルシウム鉱物)・有機化合物結晶などに接する液体の断面構造を計測した結果を報告する。さらに、統計力学的な考察と分子動力学シミュレーションの結果をあわせて、原子間力顕微鏡によ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方法論を提案した。

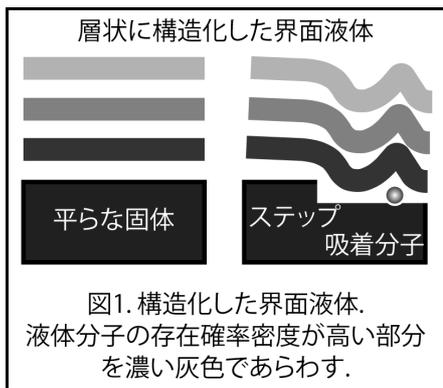
研究成果の概要(英文)：Frequency-modulation atomic force microscopy (FM-AFM) provides a promising tool to observe the solid topography and also liquid structure at liquid-solid interfaces. The cantilever with a tip is mechanically oscillated. Force pushing or pulling the tip shifts the resonance frequency of the oscillation. Microscopes with force sensitivity of 10 pN or better in water have been developed and commercialized to date. In this study, two-dimensional frequency-shift distributions observed at interfaces including water-calcite were interpreted with Gibbs free energy distribution perturbed by solid surfaces.

研究分野：界面分子科学

キーワード：固液界面 原子間力顕微鏡 力学応答 液体構造 統計力学 分子動力学シミュレーション 結晶成長
トライボロジー

1. 研究開始当初の背景

固体と液体の接触面で、固体内に侵入できない液体分子が層状に整列する現象は「界面液体の構造化」として知られている(図1左)。構造化した界面液体が電荷移動・物質移動・化学反応・摩擦・伝熱などの現象に深く関係する可能性は1960年代から指摘されてきた。しかしながら、両側を凝縮相に挟まれた埋没界面に存在し、しかも軽元素からなる流体である界面液体の構造を実験的に計測することは簡単ではない。



たとえば、図1右のように固体表面に存在する構造不均一(ステップ・吸着分子など)に応じて界面液体層は変形をこうむるはずだが、これを検知する実験法は存在しなかった。中性子線反射率や斜入射エックス線回折は、液体の垂直密度分布(面内方向の不均一を平均した密度)を与える。二枚の平板に挟んだ液体を圧縮し、平板間にはたらく力を計測して構造化液体層を検出する表面力測定も、面内方向に不均一な構造を検知できない。

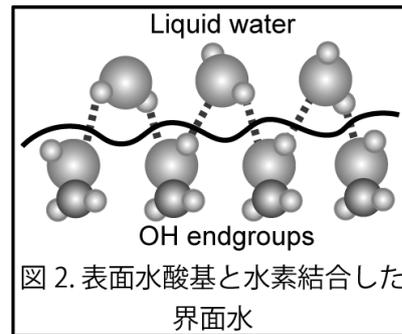
研究代表者(大西洋)は原子間力顕微鏡(AFM)で固液界面を走査し、顕微鏡探針が液体分子から受ける力の強弱分布を計測することで、不均一な界面液体を平均化せずに断面計測する可能性に着目して実験方法論の整備を進めてきた。福間剛士・山田啓文らが発明した低ノイズ計測技術をもとにして10 pNの力感度と1 nm min⁻¹の位置安定性を実現する商用顕微鏡装置を開発する産学イノベーション加速事業(代表者:粉川良平)に分担開発者として参画し、試作機の提供を受けてTiO₂・Al₂O₃・親水性単分子膜などに接する界面液体の断面構造を測定した。測定した断面図を幾度も眺めるなかで、固体と界面液体の構造接続に焦点をあてる本研究の着想をえた。

2. 研究の目的

固体表面に存在する水素結合性官能基は界面水がつくる水素結合ネットワークの起点となると考えられている。ネットワークで結びつけられた固体と液体が、固体-固体界面におけるエピタキシャル接合と類似した接続構造(図2)をつくる例をAFMによる断面計測で発見した(註)。一方、水素結合性官能基をもたない炭化水素液体は原子スケールで

平坦なグラファイトに接したときネットワーク構造をもたない単純な液体層をつくる。層内の炭化水素液体は面内方向に一様な密度分布をとるからアモルファスな固液接合とみなしてよい。固体-固体接合と薄膜成長の研究で確立されたエピタキシャル接合という概念を、固体と液体の接合に拡張することが本研究の目的である。

(註) 界面液体は流体であるから分子は並進自由度をもつ。液体分子の存在確率密度分布が固体表面構造と等しい周期性を示す接合を、固液界面のエピタキシャル接合と定義する。



3. 研究の方法

AFM 試作機4台を用いて、固体と界面液体の接続構造を断面計測した。これと並行して天野健一(研究分担者)による統計力学的考察と、Adam Foster(研究協力者)による分子動力学シミュレーションによって、界面液体の構造形成要因を解明するとともに、AFM探針の存在が界面液体構造に与える影響を定量的に評価した。

4. 研究成果

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よう。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れば、強弱を繰り返し周期から液体層の間隔を決めることができる。一例として、ヘキサデカン(C₁₆H₃₄)液体に浸漬した有機単分子膜にAFM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3に示す。

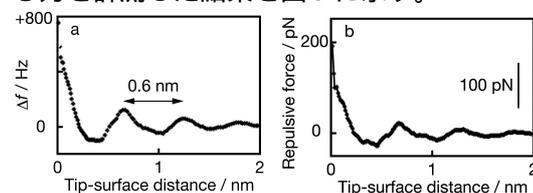


図3. 液中FM-AFMの探針にかかる力。a: カンチレバー振動の共振周波数変化(Δf)とb: 探針にかかる力を探針-表面距離に対して示した。

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 (f) は正, 引力であれば負となる。図 2a で探針-表面距離=0 近傍での f の急増は, 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。より遠方で f は探針-表面距離にしたがって増減を繰り返す, 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。

f を探針にかかる力に換算した結果 (フォースカーブ) を図 3b に示す。 f 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 3 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 f 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 ($C_{14}H_{30}$) 液体に浸漬して計測した f 断面分布を図 4 に示す。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 1 左で想定した界面液体がつくる層状構造である。

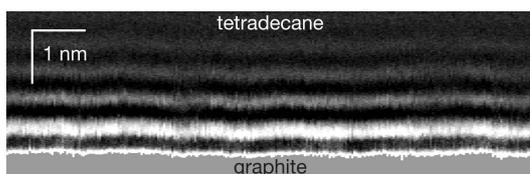


図 4. f 断面分布図。 f が大きな正の値をとるとき白色となるグレースケールで表示した。

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-} アニオンを含み, 図 1 右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}) に浸漬して AFM で計測した表面形状像を図 5 に示す。 f 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で, 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+} と CO_3^{2-} を同数含む。それぞれが三角形をとる CO_3^{2-} 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 個ずつが表面から突き出る。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。

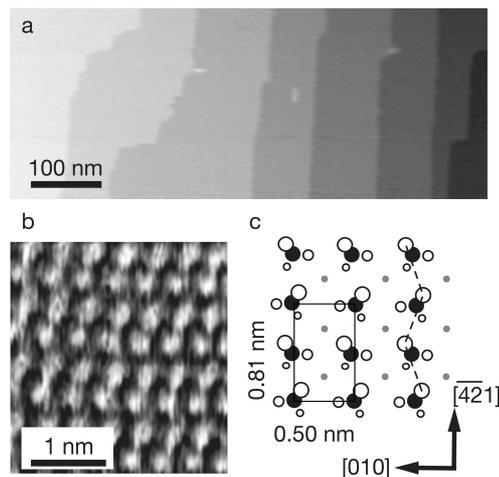


図 5. KCl 水溶液中で計測したカルサイト (104) 面の形状像。a: 8 枚の結晶テラスを含む広域画像。b: テラスを拡大して得た原子分解能画像。c: (104) 面の結晶構造。 Ca^{2+} カチオンを灰色, CO_3^{2-} アニオンの炭素原子を黒, 酸素原子を白であらわした。表面から突出した酸素原子がつくるジグザグ列を点線で, 長方形の表面単位格子を実線で表示した。Adapted with permission from Langmuir, 29, 10744-10751 (2013)。 Copyright (2013) American Chemical Society。

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, [421] 方位に平行な垂直面 b によって計測した f 断面分布 (図 6) には, サイコロの 5 の目のように配列した濃淡があらわれた。図 3 とは対称性の異なる液体構造があらわれたすなわち, カルサイトと液体水はエピタキシャルに接合した。エピタキシャル関係があらわれた原因は, カルサイト表面が Ca^{2+} と CO_3^{2-} を含む不均一な化学組成をもつことに求めることができる。 Ca^{2+} 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。

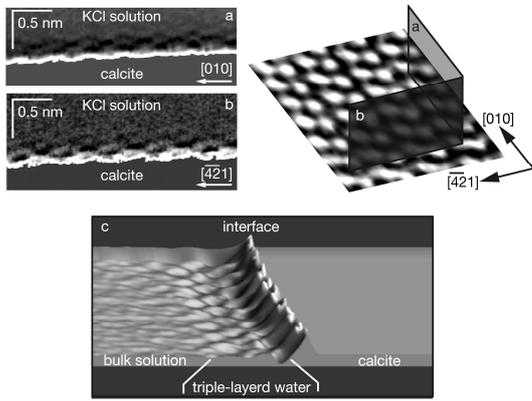


図6.カルサイト(104)面に接するKCl水溶液の構造。a: [010]方位とb: [421]方位に平行な垂直面にそって計測した f 断面分布図。断面aと断面bの位置関係を右の挿入図に示す。a断面の f 分布を鳥瞰図形式でcに示す。界面から3層にわたって構造化した液体がゴルフボールのディンプルのような f 分布を与えている。Adapted with permission from Langmuir, 29, 10744-10751 (2013)。 Copyright (2013) American Chemical Society。

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6の 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の結果を図7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+} に酸素原子を向け、第二層の水分子は CO_3^{2-} に水素原子を向けている。第一層と第二層を重ねると、サイコロの5の目の下半分があらわれ図6の f 断面分布と定性的に一致している。

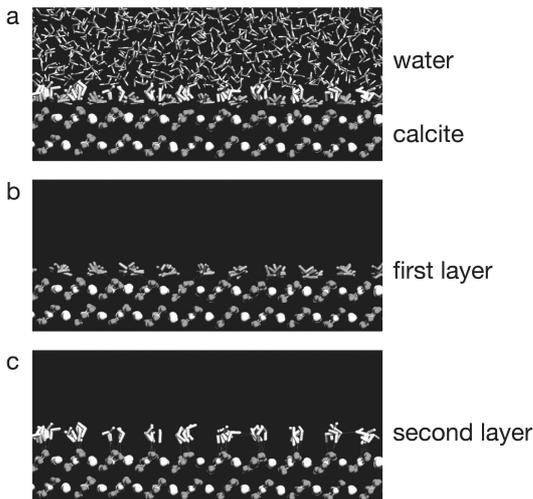


図7.カルサイト(104)面に接する純水の分子動力学シミュレーション。a: 構造化した水二層の上にランダムなバルク水がのった全体像。第一層と第二層を構成する水分子を抜き出してbとcにそれぞれ示した。Adapted with permission from J. Phys. Chem. C, 114, 5997-6010 (2010)。 Copyright (2010) American

Chemical Society。

もう一步進んで、定量的な比較をおこなうために、シンクロトロ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+} 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。AFMが観測した f 断面分布の対称性は、ここでも先行研究の結果をよく再現している。

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、水密度の局所密度は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。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6の 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、AFMがバルク水から20-30%減少した密度極小を検出したことを意味している。この比較を手がかりとして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。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。水の局所密度の平均値を ρ_0 、平均値からの変化分を $\Delta\rho$ とすれば、

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

となる。 G は G の平均値からの変化分である。この式にしたがって室温で $\Delta\rho/\rho_0=10\%$ をつくるためには $G=3 \text{ meV}$ 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8)。

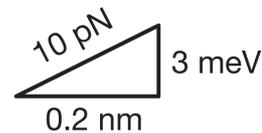


図8. 10%の密度変化が一個の水分子に与える力。

本稿冒頭で、低ノイズ化した液中AFMの分解能が10 pNのオーダーに達したことを述べた。前段落で見積もった $F=10 \text{ pN}$ との符合

は偶然ではない。10 pN は水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。

これまで述べたように(1)固液界面エピタキシャル接合の典型例としてカルサイト-水界面を発見し(2)AFM による力学計測がエピタキシャル液体の構造を可視化できる条件を明らかにしたことが、本研究の主な成果である。これをさらに発展させるために、大西洋(神戸大学)・福間剛士(金沢大学)・福井賢一(大阪大学)と Adam Foster(アールト大学)による日本-フィンランド二国間交流事業を平成 28-29 年度に実施する。

5. 主な発表論文等

[雑誌論文](計 18 件)

1. Transform Theory for Obtaining Number Density Distribution of Solvent Molecules or Colloidal Particles on a Substrate: A Theory for Atomic Force Microscopy, Physical Chemistry Chemical Physics (2016) in press, Ken-ichi Amano, Kazuya Kobayashi, Keisuke Miyazawa, Yunfeng Liang, Kota Hashimoto, Kazuhiro Fukami, Naoya Nishi, Tetsuo Sakka, Hiroshi Onishi, Takeshi Fukuma.
2. 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, 顕微鏡 (2016) in press, 大西洋.
3. The Structure of Uniaxially Stretched Isotactic Polypropylene Films: Imaging with Frequency-modulation Atomic Force Microscopy, Polymer 82 (2016) 349-355, Kiminori Uchida, Kazuki Mita, Osamu Matsuoka, Takeharu Isaki, Kenjiro Kimura, Hiroshi Onishi.
<http://dx.doi.org/10.1016/j.polymer.2015.11.033>
4. モンモリロナイト表面のカチオンの原子スケール観察, 表面科学 36 (2015) 398-402, 荒木優希, 佐藤久夫, 大西洋,
<http://doi.org/10.1380/jsssj.36.398>
5. Force Measurement Reveals Structure of a Confined Liquid: Observation of the Impenetrable Space, Surface Science 641 (2015) 242-246, Ken-ichi Amano, Eisuke Tanaka, Kazuya Kobayashi, Hiroshi Onishi, Naoya Nishi, Tetsuo Sakka,
<http://dx.doi.org/10.1016/j.susc.2015.07.021>
6. True Atomic-scale Imaging of a Spinel $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ (111) Surface in Aqueous Solution by Frequency-modulation Atomic Force Microscopy, Applied Physics Letters 105 (2014) 111606 (3 pages), Mitsunori Kitta, Masanori Kohyama, Hiroshi Onishi,
<http://dx.doi.org/10.1063/1.4896137>
7. FM-AFM でみる界面液体の組織構造, 高分子 63 (2014) 295-296, 大西洋.
8. Physical Operation of Hydrodynamic Orientation of an Azobenzene Supramolecular Assembly with Light and Sound, ChemComm 50 (2014) 5615-5618, Yasuhisa Hotta, Jin Motoyanagi, Shunsuke Suiko, Hiroshi Onishi, Daisuke Iozaki, Ryuichi Arakawa, Akihiko Tsuda,
<http://dx.doi.org/10.1039/C4CC02078B>
9. ピコニュートンの力をはかる, 化学と工業 67 (2014) 146, 大西洋,
<http://www.chemistry.or.jp/division-topics/2014/01/post-1.html>
10. Mercaptohexanol Assembled on Gold: FM-AFM Imaging in Water, Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects 441 (2014) 149-154, Takumi Hiasa, Hiroshi Onishi,
<http://dx.doi.org/10.1016/j.colsurfa.2013.09.002>
11. Understanding the Interface of Liquids with an Organic Crystal Surface from Atomistic Simulations and AFM Experiments, Journal of Physical Chemistry C 118 (2014) 2058-2066, Peter Spijker, Takumi Hiasa, Tiziana Musso, Rina Nishioka, Hiroshi Onishi, Adam Foster, <http://dx.doi.org/10.1021/jp4106647>
12. The Relationship between Local Liquid Density and Force Applied on a Tip of Atomic Force Microscope: A Theoretical Analysis for Simple Liquids, Journal of Chemical Physics 139 (2013) 224710 (7 pages), Ken-ichi Amano, Kazuhiro Suzuki, Takeshi Fukuma, Ohgi Takahashi, Hiroshi Onishi,
<http://dx.doi.org/10.1063/1.4839775>
13. Water and 2-Propanol Structured on Calcite (104) Probed by Frequency-Modulation Atomic Force Microscopy, Langmuir 29 (2013) 10744-10751, Hirotake Imada, Kenjiro Kimura, Hiroshi Onishi,
<http://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/la402090w>
14. FM-AFM で観る界面液体構造の化学, 表面科学 34 (2013) 352-357, 日浅巧, 西岡利奈, 木村建次郎, 大西洋,
<http://doi.org/10.1380/jsssj.34.352>
15. Atom-Resolved AFM Imaging of Calcite Nanoparticles in Water, Chemical Physics 419 (2013) 193-195, Hirotake Imada, Kenjiro Kimura, Hiroshi Onishi,
<http://dx.doi.org/10.1016/j.chemphys.2013.02.002>
16. Sub-Nanometer-Resolution Imaging of Peptide Nanotubes in Water Using Frequency Modulation Atomic Force Microscopy Chemical Physics 419 (2013) 74-77, Tomoki Sugihara, Itsuho Hayashi,

- Hiroshi Onishi, Kenjiro Kimura, Atsuo Tamura,
<http://dx.doi.org/10.1016/j.chemphys.2013.02.021>
17. Competitive Adsorption on Graphite Investigated Using Frequency-Modulation Atomic Force Microscopy: Interfacial Liquid Structure Controlled by Competition of Adsorbed Species, *Langmuir* 29 (2013) 5801-5805, Takumi Hiasa, Hiroshi Onishi,
<http://dx.doi.org/10.1021/la400591r>
18. 原子間力顕微鏡で界面液体を観る, 触媒 55 (2013) 105-109, 大西洋,
<http://www.shokubai.org/jnl/cgi-bin/ccotw.cgi/5502010500a>

〔学会発表〕(計 83 件)

- Liquids at Interfaces, Most Soft Materials Probed by Atomic Force Microscopy (招待講演), 9th Singapore International Chemical Conference (SICC-9), 2016年12月, Hiroshi Onishi, シンガポール(シンガポール)
- Piconewton Force Sensing in Liquids: What We Look at? (招待講演), International Conference on Scanning Probe Microscopy on Soft and Polymeric Materials 2016 (SPM-on-SPM 2016), 2016年8月, Hiroshi Onishi, 長春(中国)
- FM-AFM で界面液体を観る -炭酸カルシウムから生体忌避性単分子膜まで- (招待講演), (株)島津製作所講演会, 2016年4月14日, 大西洋, 荒木優希, 島津製作所(京都府)
- Interfacial Liquids, Most Soft Materials Probed by Atomic Force Microscopy (招待講演), Seminar at Karlsruhe Institute of Technology, 2016年3月10日, Hiroshi Onishi, カールスルーエ(ドイツ)
- Liquids at Interfaces, Most Soft Materials Probed by Atomic Force Microscopy(招待講演), Physikalisch-Chemisches Kolloquium, Institut für Physikalische Chemie, Albert-Ludwigs-Universität Freiburg, 2016年3月8日, Hiroshi Onishi, フライブルク(ドイツ)
- 走査プローブ顕微鏡(SPM)の現状と水中観察への展開(招待講演), ニューガラスフォーラム第3回評価技術研究会, 2016年1月29日, 大西洋, ニューガラスフォーラム(東京都)
- Heteroepitaxy at Liquid-Solid Interfaces (招待講演), Joint ACRITAS & MAINZ Summer School, Investigating the Solid-Liquid Interface, 2015年9月16日, Hiroshi Onishi, マインツ(ドイツ)
- Interfacial Liquids, Most Soft Materials Probed by AFM (招待講演), Atomic Structure of Nanosystems from

- First-Principles Simulations and Microscopy Experiments (AS-SIMEX 2015), 2015年6月9日, Hiroshi Onishi, ヘルシンキ(フィンランド)
9. Liquid-Solid Interfaces Probed by Frequency-Modulation AFM (招待講演), 中国科学院技工会, 2014年10月17日, Hiroshi Onishi, 北京(中国)

〔その他〕

- 日本語ホームページ
<http://www.edu.kobe-u.ac.jp/sci-onishi/>
- 英語ホームページ
<http://www.edu.kobe-u.ac.jp/sci-onishi/index-E.html>
- 中国語ホームページ
<http://www.edu.kobe-u.ac.jp/sci-onishi/index-C.html>
- 韓国語ホームページ
<http://www.edu.kobe-u.ac.jp/sci-onishi/index-K.html>

6. 研究組織

(1)研究代表者

大西 洋 (ONISHI, Hiroshi)
 神戸大学・大学院理学研究科・教授
 研究者番号: 20213803

(2)研究分担者

天野 健一 (AMANO, Ken-ichi)
 京都大学・大学院工学研究科・助教
 研究者番号: 30634191

(3)研究協力者

Adam Foster
 アールト大学(フィンランド)・応用物理学科・准教授