

固液界面のピコニュートン力学応答

神戸大院理
大西 洋

Pico-Newton force sensing at liquid-solid interfaces

Hiroshi Onishi

Department of Chemistry, Kobe University, Japan

【Abstract】 Frequency-modulation atomic force microscopy (FM-AFM) provides a promising tool to observe the solid topography and also structured liquid 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 liquids have been developed and commercialized to date. Two-dimensional force distribution observed on water-calcite is interpreted with Gibbs free energy distribution perturbed by the calcite surface.

【原子間力顕微鏡の進歩】 もっとも単純な原子間力顕微鏡 (AFM) は探針を固体に接触させて表面を走査する。この方式では nm サイズの表面形状をトレースできるが、単一分子を解像できない。接触した探針が表面の分子サイズ構造を破壊するからである。この困難を避けるために探針を固体に接触させない走査技術が開発されてきた。探針を取り付けた板バネ (カンチレバー) を振動させながら表面に近づける方式である。探針にかかる力に応じてカンチレバー振動の振幅・周波数・位相が変化することを利用して微弱な力をはかる。山田啓文ら[1]が発明したカンチレバー変位の低ノイズ計測技術を実装して 10 pN オーダーの微弱力を液中検出できる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[2]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ったことは我々ユーザーにとって喜ばしい。本講演では、液中動作する 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。

【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化するはずだが (図 1b)、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、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によって、構造化した液体層の存在を検知し、層間隔を決めることができる。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はできない。

固液界面で構造化した液体に 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-表面距離を変えながら探針にかかる力を測定すると強弱を繰り返し、その周期から液体層の間隔を決定できる。探針を面内方向に少し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力の断面分布図、すなわち界面液体が探針におよぼす力の断面分布図を得る。一例として、テトラデカン ($C_{14}H_{30}$) 液体とグラファイトの界面で計測した力の断面分布図[3]を図 1c に示す。平坦な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層である。

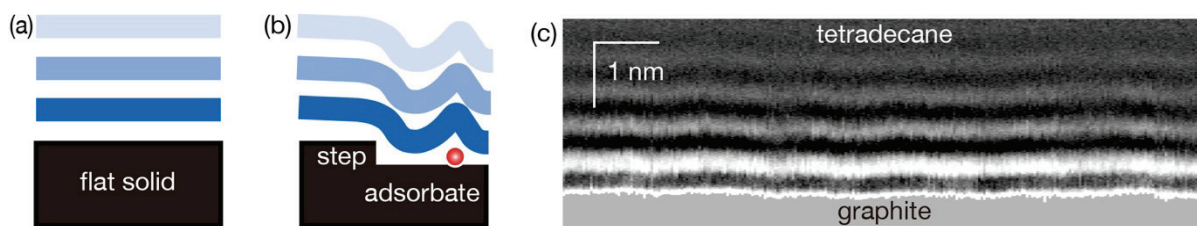


Fig. 1. Interfacial liquids. Illustrations of layered liquid on (a) flat and (b) corrugated solids. Expected local density of the liquid is presented in a gray scale. Dark (bright) color represents large (small) density. A two-dimensional distribution of force applied on a AFM tip was observed on a tetradecane-graphite interface and shown in (c). Large (small) repulsive force is presented in bright (dark) color.

【炭酸カルシウムと接する水の構造】カルサイト（炭酸カルシウム結晶）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。(104) 面にそってへき開したカルサイト結晶片を KCl 水溶液に浸漬して FM-AFM で計測した表面形状像を図 2 に示す[4]。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画像 b では原子サイズの点像がジグザグ列を作って並んでいる。c に図示したように、(104) 結晶面に存在する CO_3^{2-} アニオンの分子面は (104) 結晶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 個が表面から突きだしている。突き出した酸素原子の配列が画像 b のジグザグ列を作りだしている。

この (104) 結晶面に接する KCl 水溶液の断面構造を、テトラデカン-グラファイト界面と同じ方法で計測した。[4-2-1] 方位に垂直な断面上の力分布を d に、[010] 方位に垂直な断面上の力分布を e に示す。どちらの断面分布にも市松模様の濃淡 (checkerboard-like pattern) があらわれた。f は d と同じデータを鳥瞰図形式で描画した図である。 Ca^{2+} カチオンと CO_3^{2-} アニオンから構成されるカルサイト表面が化学的に均一でないために図 1 でみた層状構造とは対称性が異なる液体構造があらわれた。

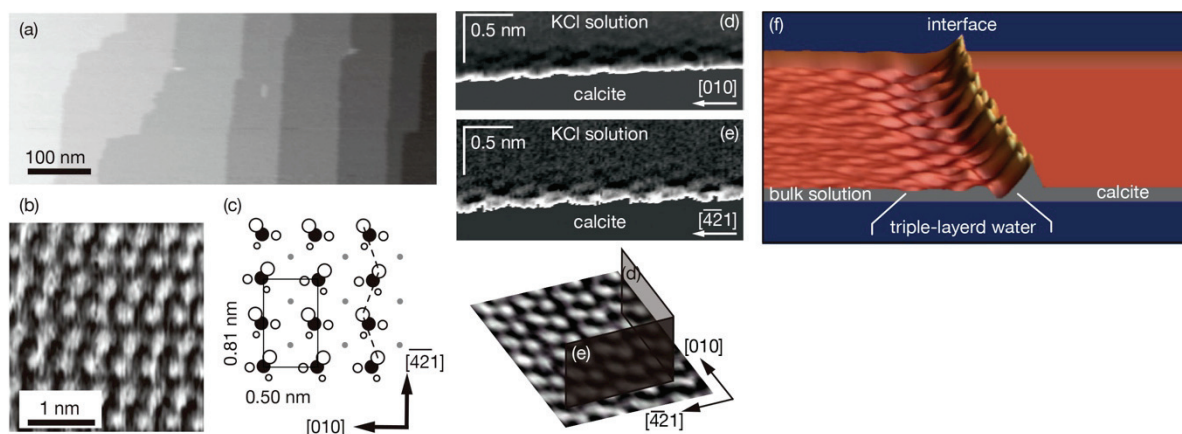


Fig. 2. Calcite (104) surface immersed in an aqueous KCl solution. (a) Topography of crystallographic terraces and steps. (b) Atomic-scale topography on a terrace. (c) Cations and anions on the (104) surface. Small gray sphere: Ca^{2+} , black sphere coordinated by white spheres: CO_3^{2-} . (d) and (e) Two-dimensional distribution of force applied on a AFM tip scanning along plane perpendicular to the [4-2-1] and [010] directions. (f) A bird's view presentation of the force distribution of (d).

【参考文献】

- [1] T. Fukuma, K. Kobayashi, K. Matsushige, H. Yamada, *Rev. Sci. Instrum.* **76**, 053704 (2005).
- [2] 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.
- [3] 粉川良平, 神戸大学学位論文 (2015).
- [4] H. Imada, K. Kimura, H. Onishi, *Langmuir* **29**, 10744 (2013).