

周波数変調原子間力顕微鏡によるナノ水膜/マイカ界面の特性評価

Interface between a nm-thick water film and a mica surface characterized by FM-AFM

金大院自然¹, 北陸先端大² °新井豊子¹, 飯田明日香¹, 佐藤昂平¹, 富取正彦²

Kanazawa Univ.¹, JAIST², °Toyoko Arai¹, Asuka Iida¹, Kohei Sato¹, Masahiko Tomitori²

E-mail: arai@staff.kanazawa-u.ac.jp

近年、周波数変調原子間力顕微鏡 (FM-AFM) の進歩により、超高真空中のみならず、液体中、大気中でも固体表面の原子分解能観察が達成された。大気中の固体表面には、温度・湿度や表面特性に応じて水膜が形成される。我々は、大気中・高湿度環境で親水性固体表面に極薄水膜を形成し、その水膜/固体界面で原子分解能 FM-AFM 観察を達成した^{1,2}。水中動作の FM-AFM と異なり、AFM カンチレバー端の探針先端のみが水膜に浸る。カンチレバー本体は大気中にあり、カンチレバーの Q 値は数百を維持するので、高分解能が期待できる。但し、安定動作には、探針先端が水膜から脱しないように、カンチレバーの振動全振幅を水膜厚以下に保つ必要がある。今回、FM-AFM (島津製作所、SPM-8000FM プロトタイプ機) を用いて、大気中劈開したマイカをそのまま高湿度環境に置くことで形成した極薄水膜/マイカ界面を観察した。探針を大気中から水膜に接近・接触させるときのカンチレバーの共振周波数変化(Δf)-距離(d)曲線を調べ、その特性から水膜の厚みを約 2 nm と見積もった。極薄水膜中で探針をマイカ表面に接近させて FM-AFM 像を観察したところ、水中動作 AFM で観察される水/マイカ界面の水和構造³とほぼ同様な第 1、第 2 水和層の周期構造が観察された。その上層では、第 1 水和層のハニカム周期構造に類似した第 3 水和層の周期構造が観察された。この構造は水中 FM-AFM では観察され難く、極薄水膜中で水和構造が緻密・強固であることを示唆する。第 1 水和層よりも探針をマイカ表面に近づけると、マイカのハニカム構造のキャビティ位置に、差が明瞭な 2 種類のドット構造が観察された (Fig. 1)。これらは、劈開によりマイカ表面のキャビティに 1/2 の確率で残存する K^+ イオン (明るい輝点) と水分子 (暗い輝点) に対応すると考えられる。純水中観察では、 K^+ は水中に溶出し、5 mM の K^+ イオンを含む水溶液では全てのキャビティに K^+ が配置する⁴。2 nm 厚の水膜では、溶液濃度は高濃度 1.8 M に換算され、 K^+ は水膜中にほとんど溶出せずに表面に残存すると考えられる。詳細を議論する。

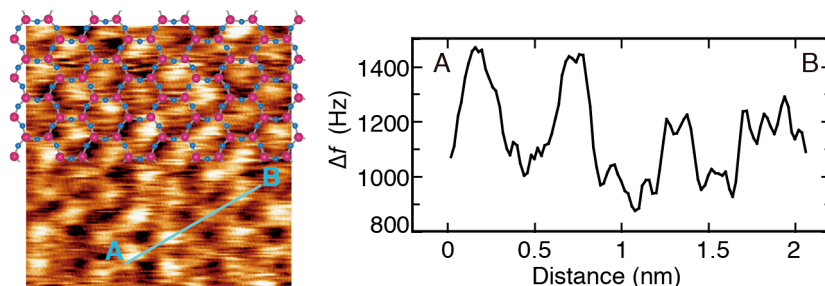


Fig. 1(a) FM-AFM (Δf) images on mica surface covered with a thin water film. **(b)** Δf cross-sectional profile along the line between points A and B. FM-AFM imaging was conducted in quasi-constant-height mode under weak feedback operation at $\langle \Delta f \rangle = 1044$ Hz. The scan size was 3.5 nm $\times$ 3.5 nm. The resonant frequency, spring constant, and oscillation amplitude of the cantilever were 311 kHz, 37 N/m, and 0.5 nm, respectively.

1. T. Arai *et al.*, *Langmuir* **31**, 3876 (2015).
2. T. Arai *et al.*, *Sci. Reports*, **7**, 4054 (2017).
3. K. Kobayashi *et al.*, *J. Chem. Phys.* **138**, 184704 (2013).
4. M. Ricci *et al.*, *Nat. Commun.* **5**, 4400 (2014).