高速 3D-SFM を用いたカルサイト溶解過程における単分子ステップ近傍の水和構造のその場観察

In-situ imaging of hydration structures near the single molecular step edges at calcite dissolution processes by high-speed 3D-SFM

金沢大 [1]，Aalto 大 [2]　°宮田 一輝 [1]，足立 康輔 [1]，宮澤　佳甫 [1]，Adam S. Foster[1,2]，福間 剛士 [1]

Kanazawa Univ. [1], Aalto Univ. [2],

°Kazuki Miyata[1], Kosuke Adachi[1], Keisuke Miyazawa[1], Adam S. Foster[1,2], Takeshi Fukuma[1]

E-mail: k-miyata@staff.kanazawa-u.ac.jp

固液界面で生じる様々な現象には水和が深く関与している。これらの現象のメカニズムを詳細に理解するために、その表面構造や水和構造が変化する様子を高い分解能でその場観察できる技術が望まれている。近年、３次元走査型力顕微鏡（3D-SFM）が開発されたことにより、サブナノメータスケールの分解能で固液界面構造を直接計測することが可能となった。これは周波数変調原子間力顕微鏡（FM-AFM）を発展させた技術であり、探針を水平方向だけでなく垂直方向にも走査しつつ、そのときに探針が受ける力を 3D で記録する。この 3D 力分布は、固液界面における水和構造の情報を反映している。しかしながら、基盤技術である FM-AFM の走査速度が遅いことから、3D-SFM の速度も 1 分／3D イメージ程度に制限されており、結晶の成長や溶解などの固液界面で生じるダイナミックな構造変化を捉えることが難しかった。

我々はこれまでに FM-AFM を構成するありとあらゆる要素を広帯域化・低遅延化することで高速 FM-AFM を開発し、1 s/frame での液中原子分解能観察に成功している。本研究では、この高速 FM-AFM と 3D-SFM を組み合わせることによって高速 3D-SFM を実現し、従来よりも 10 倍速い 5 秒／3D イメージでカルサイトの溶解過程における単分子ステップ近傍の表面・界面構造の 3D 計測を達成した。図 1(a)は高速 3D-SFM によって得られた表面構造であり、原子スケールの凹凸とともに、ステップエッジに沿って単分子（0.304 nm）以下の高さの領域が現れた（図 1(b)）。これはこれまでの高速 FM-AFM の実験でも得られた遷移領域であり、溶解過程の中間状態として生成される構造である。さらに同時に得られた 3 次元力分布にはサブナノメータスケールの水和構造が明瞭に観察された（図 2）ここで、テラス上と遷移領域上においてそれぞれ異なるコントラストパターンの水和構造が現れている。今後は MD シミュレーションと組み合わせてこれらの構造を詳細に解析し、結晶溶解メカニズムの原子レベルでの解明を目指す。

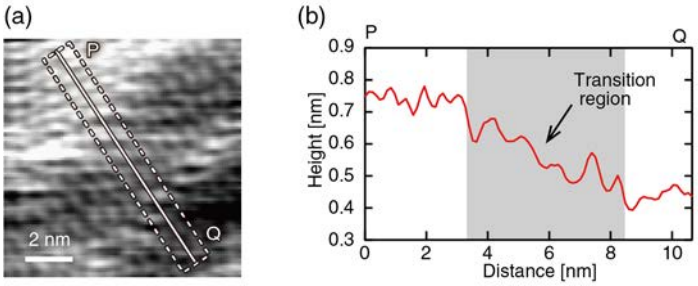

Fig. 1: (a) Height image of a cleaved calcite surface in water obtained by high-speed 3D-SFM at 5 s/3d image. (b) Averaged line profile along Line P-Q indicated in (a).

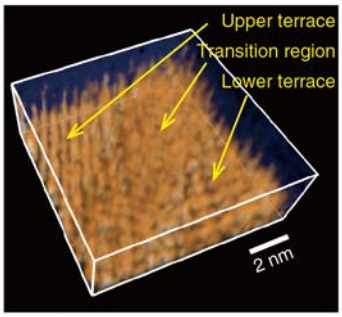

Fig. 2: 3D force image simultaneously obtained with Fig. 1.