

3次元走査型力顕微鏡とMDシミュレーションを用いた カルサイト／水界面の水和構造観察機構の解明

Imaging Mechanism of 3D Hydration Structures at a CaCO_3 -Water Interface

Investigated by Three-dimensional Scanning Force Microscopy and MD Simulation

○宮澤佳甫¹、小林成貴²、B. Reischl³、P. Spijker⁴、F. F. Canova⁵、A. Foster⁴、福岡剛士^{1,6}

(1. 金大院、2. 埼玉大、3. ヘルシンキ大、4. アールト大、5. 東北大、6. ACT-C)

○K. Miyazawa¹, N. Kobayashi², B. Reischl³, P. Spijker⁴, F. F. Canova⁵, A. Foster⁴, T. Fukuma^{1,6}

(1. Kanazawa Univ., 2. Saitama Univ., 3. Univ. of Helsinki, 4. Aalto Univ., 5. Tohoku Univ., 6. ACT-C)

E-mail: miyazawa@stu.kanazawa-u.ac.jp

近年、液中周波数変調原子間力顕微鏡 (FM-AFM) 技術は飛躍的な発展を遂げ、固液界面における3次元力分布計測[1]が可能となった。これまでに、実験で計測された力分布と理論的に計算された水和構造の特徴が比較的良く一致する例がいくつか示されており、AFMを用いた3次元水和構造計測の可能性が期待されている。しかし、水和構造の観察機構に関する重要な疑問点に対して、明確な説明が与えられていないために、本手法は幅広い分野で受け入れられてはいない。例えば、この方法では、ナノスケールの探針で固液界面の水和構造を大きく乱しながら探針にかかる力を計測するが、それにもかかわらずサブナノスケールの水和構造を観察できる理由は明確には説明されていない。この点を明らかにすることは本手法の確立に必要不可欠である。そのためには、原子レベルのMDシミュレーションと実験の詳細な比較が望まれる。しかし、これまで双方の技術的課題が未解決なために、それは実現していなかった。本研究ではこれらの課題を解決し、カルサイト／水界面における水和構造計測・シミュレーションを実現し、上記の疑問に対して初めて明確な説明を与える (Fig. 1a, 1b)。

3次元力分布像を原子レベルのMD計算で求めるためには、多数の水分子の集積的效果とし

て現れる水和力の3次元分布を求める必要があり、計算量が膨大になる。我々は傘サンプル法を用いた効率的な自由エネルギー計算法[2]を開発し、初めて完全な3次元力分布を計算することに成功した。実験側では、これまで報告されてきた電解液中ではなく、計測が非常に困難な純水中での実験が課題であった。我々は従来のカンチレバーより高い共振周波数を持つ小型カンチレバーを実用化し、力検出限界を約7倍向上させ、純水中でも明瞭な原子スケール3次元力分布像を得ることに初めて成功した。

これらの最先端シミュレーション・実験技術を統合して、3次元力分布像の詳細比較を実現し、双方に共通する特徴的コントラストを明らかにした。さらに、そのコントラストの起源を解明するために、探針を試料にアプローチする際に生じる探針先端近傍の水和構造変化を詳細に解析した (Fig. 1c)。その結果、探針先端原子直下で生じる水和構造変化や水の閉じ込めによって探針先端原子に直接作用する力が、原子スケールの力コントラストの形成に支配的に寄与することが分かった (Fig. 1d)。この結果は、ナノ探針でも水和構造をサブナノスケール分解能で計測できる根拠を初めて明確に与える、極めて重要な成果であり、本手法の理論的基盤の確立に大きく貢献する。

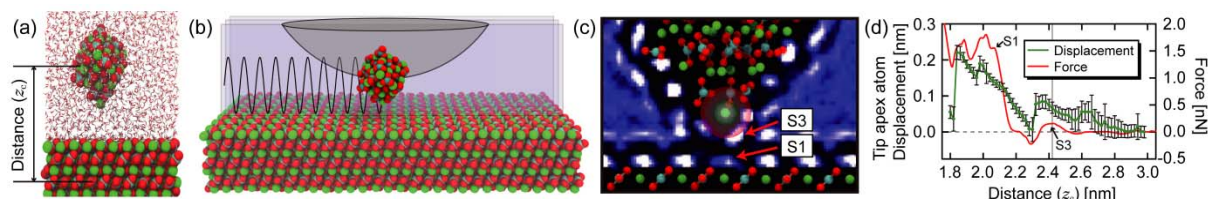


Fig. 1: Schematic illustrations of AFM (a) simulation (MD) and (b) experiment (3D-SFM). (c) Simulated water density distribution and (d) force curve and tip deformation during the tip approach to a Ca site.

[1] T. Fukuma et al., *Phys. Rev. Lett.* 104, 016101 (2010), [2] B. Reischl et al., *JCTC* 9, 600 (2013)