

周波数変調AFMによる固液界面における  
静電相互作用力の解明および  
その表面電荷分布計測への応用

梅田 健一

2012年

# 目次

第 1 章	序論	1
1.1	研究背景	1
1.1.1	ナノテクノロジーの固液界面系への応用	1
1.1.2	走査プローブ顕微鏡	4
1.1.3	走査プローブ顕微鏡の固液界面系への応用	4
1.2	研究目的	5
1.3	本論文の構成	7
第 2 章	固液界面に関する理論	9
2.1	基本的概念	9
2.2	液中環境下における電位	11
2.2.1	電気二重層	11
2.2.2	拡散と酸化還元反応	15
2.2.3	Randles の等価回路	15
2.2.4	Potentiostat	17
2.3	緩和現象	18
2.3.1	誘電分散・誘電緩和	18
2.3.2	Debye-Falkenhagen 効果	22
2.4	液中環境下において働く相互作用力	23
2.4.1	概要	23
2.4.2	Lifshitz-van der Waals 力	24
2.4.3	電気二重層力と静電気力	30
2.4.4	Pauli 斥力	32
2.4.5	溶媒和力	33
2.5	本章のまとめ	33
第 3 章	固液界面における局所静電相互作用力計測へ向けた高分解能 FM-AFM の開発	34
3.1	基本的概念	34
3.2	原子間力顕微鏡 (AFM)	36
3.2.1	Static-mode AFM	37

3.2.2	Dynamic-mode AFM	39
3.2.3	カンチレバーの励振方法	47
3.2.4	Kelvin Probe Force 顕微鏡	51
3.3	AFM による液中環境下における表面電荷分布計測	53
3.3.1	表面力測定装置 (SFA)	53
3.3.2	液中環境下における AFM の進展	54
3.3.3	FM-AFM の液中環境下への応用	55
3.3.4	電荷分布計測への応用	62
3.4	本研究で使用する装置	65
3.5	本章のまとめ	68
第 4 章	探針-試料間に働く静電相互作用力の計測および理論的解析	69
4.1	研究背景と目的	69
4.2	静電励振の起源	70
4.2.1	概要	70
4.2.2	表面張力	72
4.2.3	誘起静電気力 (Maxwell 応力)	79
4.3	カンチレバーと試料間の静電容量密度	93
4.4	本章のまとめ	95
第 5 章	振幅変調法を用いた誘電分散測定手法の開発	97
5.1	研究背景と目的	97
5.2	AM 検出法を用いた局所的誘起静電気力計測手法の開発	97
5.2.1	AM 検出法の原理	97
5.2.2	実験と理論の比較	100
5.3	FM 検出法を用いた局所的誘起静電気力計測手法の開発	107
5.3.1	FM 検出法の原理	107
5.3.2	実験と理論の比較	109
5.4	局所誘電分散測定	114
5.5	本章のまとめ	118
第 6 章	周波数シフトマップ法の高分解能表面電荷分布計測への応用	119
6.1	研究背景と目的	119
6.2	周波数シフトによる DLVO 力検出に関する理論	120
6.3	コロイダルプローブを用いた DLVO 力検出	122
6.3.1	実験方法	122
6.3.2	電気二重層力検出	125
6.3.3	スクイーズ効果の理論的考察	130
6.4	電気二重層力計測に最適な実験条件の理論的予測	135
6.4.1	液中環境下における FM-AFM 測定に最適なカンチレバー	135
6.4.2	電気二重層力計測に最適な振動振幅値	139

6.5	生体分子試料上における局所電荷密度計測 . . . . .	142
6.5.1	概要 . . . . .	142
6.5.2	試料作製方法 . . . . .	144
6.5.3	DNA 分子上における電荷密度計測 . . . . .	145
6.6	本章のまとめ . . . . .	150
第 7 章	結論と今後の展望 . . . . .	151
7.1	総括 . . . . .	151
7.2	今後の研究課題 . . . . .	154
付録 A	超高真空中および水溶液中における絶縁基板上での有機分子の高分解 能評価 . . . . .	158
A.1	派遣先における研究内容 . . . . .	158
A.2	実験的手法 . . . . .	159
A.3	実験結果と考察 . . . . .	161
付録 B	静電励振法のイメージングへの応用 . . . . .	164
B.1	静電励振法の装置構成 . . . . .	164
B.2	静電励振法による高分解能イメージング . . . . .	167
付録 C	RF-AM 変調静電励振法によるイメージング . . . . .	170
C.1	光熱励振法の問題点 . . . . .	170
C.2	RF-AM 変調静電励振法によるカンチレバーの励振 . . . . .	170
C.3	RF-AM 変調静電励振法の性能評価 . . . . .	173
C.4	RF-AM 変調静電励振法による液中 FM-AFM 観察 . . . . .	176
参考文献	. . . . .	178
研究業績	. . . . .	190
謝辞	. . . . .	194

# 一般記号

$A$	振動振幅 (V, m) 表面積 ( $\text{m}^2$ )
$A_H$	Hamaker 定数 (J)
$A_{H,\nu=0}$	ゼロ振動数の Hamaker 定数 (J)
$A_{H,\nu>0}$	非ゼロ振動数の Hamaker 定数 (J)
$c$	光速 ( $\text{m sec}^{-1}$ )
$C$	静電容量 (F)
$C_{ts}$	探針-試料間静電容量 (F)
$d$	2つの表面間の距離 (m)
$D$	拡散係数 ( $\text{m}^2 \text{sec}^{-1}$ )
$e$	電気素量 (C)
$e$	Napier 数 (-)
$E$	エネルギー (J) 電場 ( $\text{V m}^{-1}$ ) 電極電位 (V)
$E_{cl}$	カンチレバーのヤング率 ( $\text{kg m}^{-2}$ )
$f$	周波数 (Hz)
$f_0$	カンチレバーの共振周波数 (Hz)
$f_{cr}$	搬送波周波数 (Hz)
$f_m$	変調波周波数 (Hz)
$\Delta f$	カンチレバーの共振周波数シフト (Hz)
$F$	相互作用力 (N) Faraday 定数 ( $\text{C mol}^{-1}$ )
$F_{ts}$	探針-試料間相互作用力 (N)
$F_{esf}$	探針-試料間に働く静電気力 (N)
$F_{ext}$	カンチレバーに働く外力 (N)
$G$	2つの平面間に働く単位面積当たりの相互作用エネルギー ( $\text{J m}^{-2}$ )
$G_{cl}$	カンチレバーの応答関数 ( $\text{m N}^{-1}$ )
$h$	Planch 定数 (J sec) カンチレバーの探針の高さ (m)
$\hbar$	Dirack 定数 (J sec)
$I$	電流 (A)

---

$I_z$	カンチレバーのポアソン比 (-)
$i$	虚数単位 (-)
$k_B$	Boltzmann 定数 ( $J K^{-1}$ )
$k_z$	カンチレバーのばね定数 ( $N m^{-1}$ )
$l$	カンチレバーの長さ (m)
$m$	質量 (kg)
$m_e$	電子の質量 (kg)
$n$	屈折率 (-)
$n_\infty$	バルク溶液におけるイオン濃度 ( $mol m^{-3}$ , M)
$N_A$	Avogadro 定数 (-)
$P$	圧力 (Pa)
	分極
$Q$	Q 値 (-)
	CPE の定数 ( $\Omega^{-1}$ )
$R$	電気抵抗 ( $\Omega$ )
	気体定数 ( $m^2 kg sec^{-2} K^{-1} mol^{-1}$ )
$R_{apex}$	カンチレバーの探針の曲率半径 (m)
$Re$	Reynolds 数 (-)
$r$	2 個の原子間の距離 (m)
	半径 (m)
$t$	時間 (sec)
	カンチレバーの厚さ (m)
$T$	温度 (K)
$U$	相互作用自由エネルギー (J)
$V$	電圧 (V)
$V_{DC}$	直流電圧 (V)
$V_{AC}$	交流電圧 ( $V_{p-p}$ )
$w$	カンチレバーの幅 (m)
$z$	探針-試料間距離 (m)
	イオンの価数 (-)
$Z$	インピーダンス ( $\Omega$ )
$Z_{CPE}$	Constant Phase Element ( $\Omega$ )
$Z_W$	有限拡散の Warburg インピーダンス ( $\Omega$ )
$Z_{W,\infty}$	無限拡散の Warburg インピーダンス ( $\Omega$ )
$\alpha$	分極率 ( $C^2 m^2 J^{-1}$ )
$\gamma$	摩擦項 ( $kg sec^{-1}$ )
$\epsilon_{LJ}$	Lennard-Jones ポテンシャルの凝集エネルギー (-)
$\epsilon_0$	真空の誘電率 ( $C^2 m^2 J^{-1}$ )
$\epsilon_r$	比誘電率 (-)
$\eta$	粘度 (Pa)
$\theta$	角度 (rad, °)

---

	偏角 (rad, °)
$\theta_{\text{cone}}$	カンチレバーの探針の開口角 (rad, °)
$\theta_{\text{lever}}$	カンチレバーの傾き角 (rad, °)
$\kappa_{\text{D}}$	Debye 長さの逆数 ( $\text{m}^{-1}$ )
$\mu$	透磁率 ( $\text{H m}^{-1}$ )
	双極子モーメント (C m)
$\nu$	振動数 (Hz)
$\pi$	円周率 (-)
$\rho$	密度 ( $\text{kg m}^{-3}$ )
	バルク溶液電荷密度 ( $\text{C m}^{-2}$ )
$\rho_{\text{R}}$	電気抵抗率 ( $\Omega \text{ m}$ )
$\sigma$	表面電荷密度 ( $\text{C m}^{-2}$ )
$\tau$	緩和時間 (sec)
$\phi$	位相角 (rad, °)
$\chi$	電気感受率 (-)
$\varphi$	偏角 (rad, °)
$\psi$	電位 (V)
$\omega$	角周波数 ( $\text{rad sec}^{-1}$ )
$\omega_0$	カンチレバーの共振角周波数 ( $\text{rad sec}^{-1}$ )
$\omega_{\text{cr}}$	搬送波角周波数 ( $\text{rad sec}^{-1}$ )
$\omega_{\text{m}}$	変調波角周波数 ( $\text{rad sec}^{-1}$ )
$\omega_{\text{D}}$	Debye-Falkenhagen 角周波数 ( $\text{rad sec}^{-1}$ )

# 第 1 章

## 序論

### 1.1 研究背景

#### 1.1.1 ナノテクノロジーの固液界面系への応用

近年の半導体技術の急速な発展により、高度情報化社会が形成され、人々の生活スタイルが大きく様変わりしてきている。このような発展の背景には、フォトリソグラフィ、電子リソグラフィを始めとする微細構造作製技術が急速に発展し、微細構造を有する電子回路・デバイスの作製が可能になったことがある。そのスケールは Moore の法則<sup>1)</sup> で言われるように指数関数的に減少しており、今日では産業レベルで sub- $\mu\text{m}$  scale、基礎研究レベルで数 nm scale にまで微細化が進んで来ている。これまで top-down 的に巨視的な素材を加工することで nm scale でのデバイスが開発されてきたが、この方法では更なる微細構造加工は困難となってきた。そのような中で自己組織化技術などの bottom-up 的に原子・分子から nm scale での微細構造加工を行うための技術の模索が続いている。また、bottom-up 的に作製したデバイスを評価するための手法が必要となってくるが、原子・分子スケールでは不確定性原理を始めとする量子力学的な現象が現れるため、構造評価技術の確立には多くの課題があり、研究が続けられている。以上のような、sub- $\mu\text{m}$  scale および nm scale での微細構造を作製・制御・評価する技術はナノテクノロジーと呼ばれる。

上記で述べた技術のほとんどが大気・真空中において用いられている技術である。一方で、水溶液に代表される極性溶媒中では、大気・真空中では見られない特異な現象を見ることができる。極性溶媒中において、固体表面の電荷は電解質や双極子モーメントをもった溶媒分子により中和遮蔽され、nm scale の厚さをもった電気二重層 (Electric Double Layer) と呼ばれる微細な分極構造を形成する。そのため固体表面からの電場はこの空間内に制限される。図 1.1 に電気二重層の概要図を示す。このように溶液中において電極間に印加した電圧は全て電気二重層内にかかるため、 $10^9 \text{ V m}^{-1}$  という大きな電場が固液界面には印加されることとなる。この大きな電場は固体と液体の間での電子移動を促進する。また電解質を含む溶液中では真電荷の周りに電気二重層を形成し、電荷を安定に保たれるために、固体表面および溶液内に溶解した酸化還元物質の可逆的な酸化還元反応 (Redox reaction) が可能となる。こうした固液界面で起きる現象



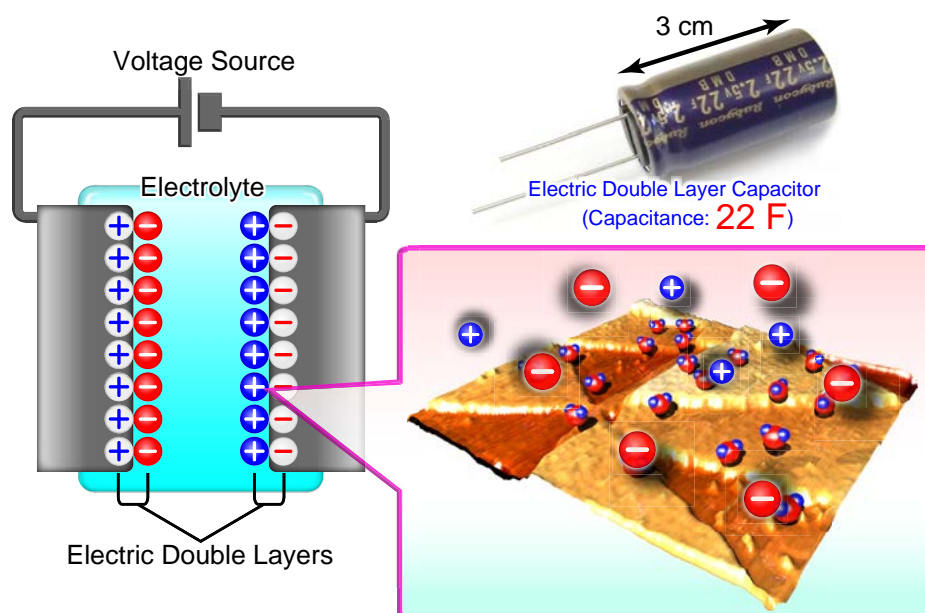


図 1.1 電気二重層の概要図. ただしこの図では電気二重層を一層として図示している.

は nm scale あるいは sub-nano scale で起きており, 古くから電気化学の分野において bottom-up 的にデバイスを開発する手法として電析 (Electrodeposition) が注目され研究されてきた. また電気二重層は nm scale の厚さをもったキャパシタ構造であり, 一般的な電子回路中において広く用いられているアルミ電解コンデンサの 1 万倍以上の静電容量密度もった電気二重層キャパシタが近年注目されてきている. こうした電気二重層の特異な性質がもたらす影響は電気化学の分野に限ったことではなく, 生物学, コロイド化学などにおいても大きな影響をもたらしている. 動物の 5 感に見られるような極めて高感度な信号変換回路, 脳内における信号伝達, さらには抗原・抗体反応や酵素反応などは, アミノ酸を構成要素とするタンパク質や DNA 分子などの生体分子およびこれらの集合体の高度な機能発現によるものである. 自然界において, こうした機能発現は極めて高度で且つ多種多様な生態系を形成する上で欠かせない存在であるが, 電気二重層はこれらの分子の機能発現においても重要な役割を担っている. タンパク質は溶液中において存在し, 溶液中においてのみ生理活性を示す. これはタンパク質のフォールディング (3 次元的な折りたたみ構造) がその分子構造だけでなく, 静電相互作用力を介して, 分子上の電荷分布およびその表面電荷を中和する形で形成される電気二重層によって決定するためである. また抗原・抗体反応や酵素反応などの生物学的化学反応は鍵の役目をする分子と鍵穴の役目をする分子が結合するために起きるためであるが, その排他的な反応もまた電気二重層を介した静電的な相互作用力によって決定される. 高度な生体機能の一例を図 1.2 に示す. 例えば, 人工的に作られたモーターのエネルギー変換効率は 10% 以下であるのに対し, 人体の筋肉繊維内にあるモータータンパク質である myosin-V のエネルギー変換効率は 50% 程度であることが分かっている.\*<sup>1)</sup> このような優れた生体機能発現メカニズムを理解し, 産業に応用するこ

\*<sup>1)</sup> 人工的に作られたモーターでの電氣的エネルギーのほとんどは熱エネルギーとして消費される. その

## 1.1 研究背景

### An example of highly-developed biofunctions

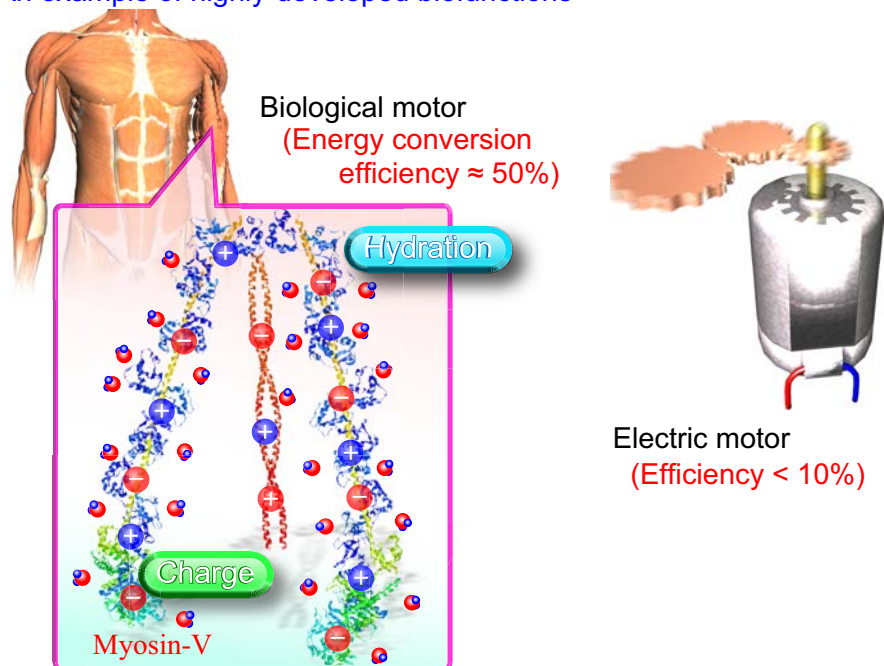


図 1.2 高度な生体機能の一例.

とで、高機能且つ省エネルギーのデバイスや不治の病を治療するための新規医薬品の開発などが期待される。こうした高度な機能発現を応用した例として DNA チップや Micro-TAS (Micro-Total Analysis Systems:  $\mu$ -TAS) など、バイオセンシングデバイスが開発されてきており、最新医療で用いられている。

以上で述べたように電気二重層や酸化還元反応は数 nm 以下で起きる現象であるため、測定する手段が限られるとともに、多体問題を含む現象であるため理論的にも予測することが難しく、Marcus 理論の実験的検証や生体分子の機能発現の詳細なメカニズムなど未だ明らかになっていない現象が多い。これまで固液界面系の研究のためには、古典的手法である電気化学セットアップや、X 線回折 (X-ray diffraction: XRD) や中性子線回折などの光学的手法が用いられてきた。これらの手法はいずれも試料表面上の巨視的な物性情報を測定するためのものである。このため電極表面における原子・分子スケールでの電気二重層の微細構造や生体分子上における電荷分布などを解析することができない。一方で、このような問題を解決するため、ナノテクノロジーにおいてデバイス評価のために用いられてきた計測手法が固液界面系の研究に応用されてきている。その先駆けとなったものが次節で説明する走査プローブ顕微鏡 (Scanning Probe Microscopy: SPM) である。

---

ため、マイクロモーターなど小さなモーターであれば 10% 程度の変換効率を実現できるが、一般的に用いられる大きさのモーターでは 1% 程度の変換効率しかない。

### 1.1.2 走査プローブ顕微鏡

昨今の科学技術の急速な進展に伴い, nm scale での微細構造作製技術, 構造・物性計測技術などを扱う, ナノテクノロジーもまた進展してきている. 自然界における超微細構造の計測あるいは, 人工的に作製されたナノ構造デバイスの評価のために, 光学顕微鏡や電子顕微鏡を始めとして様々な顕微鏡が開発されてきた. その中でも走査プローブ顕微鏡は, 原子・分子スケールという極めて高い空間分解能で, 試料表面構造計測および物性計測を可能とする手法である. 走査プローブ顕微鏡の発明は, 1981年 Binnig と Rohrer による走査トンネル顕微鏡 (Scanning Tunneling Microscopy: STM) であった.<sup>2)</sup> これは nm scale で尖った針 (探針) を用いて, 探針先端一原子と試料表面一原子の間に流れる極微量なトンネル電流を検出し, 試料表面構造計測を行うものである. 今日では, SPM の発明から 30 年の年月が経っており, その間に様々な進歩があった. STM は導電性の試料のみを測定対象にするのに対し, 1986 年に Binnig, Quate, Gerber によって開発された原子間力顕微鏡 (Atomic Force Microscopy: AFM)<sup>3)</sup> は非導電性の試料であっても, 原子・分子スケールでの構造評価が可能であり, 幅広い材料の表面構造・物性評価に用いられてきた. 更に, 探針-試料間に働く相互作用力を探針の共振特性の変化により検出する dynamic-mode AFM が開発され, より微弱な力により試料表面観察が可能となった. 特に共振周波数シフトを用いて構造計測を行う周波数変調 AFM (Frequency modulation AFM: FM-AFM) と呼ばれる手法は, 1995 年の超高真空中における Si(111)7×7 表面の真の原子分解能観察<sup>4,5)</sup> を始めとして, これまで金属や半導体, 有機分子など, 様々な試料表面上において原子・分子分解能像が観察されてきた. また, 探針-試料間に変調信号を含む交流電圧を印加し, 探針-試料間に働く誘起静電気力の変調信号を用いて, 探針-試料間の接触電位差を計測する Kelvin Probe Force 顕微鏡 (Kelvin Probe Force Microscopy: KPFM) が開発され,<sup>6,7)</sup> 試料表面の nm scale での局所表面電位計測が可能となった.

### 1.1.3 走査プローブ顕微鏡の固液界面系への応用

このように大気・真空中においては, 著しい発展を見せてきた SPM であるが, 液中環境下への応用に関しては, SPM の黎明期においてはその有用性が理解されず, それほど多くの研究がなされて来なかった. 固液界面系における最初の SPM は電気化学 (Electrochemical: EC)-STM<sup>8,9)</sup> であり, 電極表面上における電気化学反応プロセスを *in-situ* で且つ原子スケールで可視化できる手法として研究がなされてきている. EC-STM は探針-試料間に流れる電流を検出するという特性上, 導電性を有する試料しか構造観察することができないという欠点があったが, その後 AFM の液中環境下への応用<sup>10)</sup> を始めとして, EC-AFM,<sup>11,12)</sup> 走査型電気化学顕微鏡 (Scanning Electrochemical Microscopy: SECM),<sup>13-15)</sup> 走査型イオンコンダクタンス顕微鏡 (Scanning Ion-Conductance Microscopy: SICM),<sup>16-19)</sup> 走査型振動電極システム (Scanning Vibrating Reference Electrode Technique: SVET)<sup>20-22)</sup> などは試料の導電性の有無に拘わらず, 測定可能である SPM として開発された. こうした液中動作 SPM の

## 1.2 研究目的

---

中でも AFM はもっとも高い空間分解能で表面構造計測で行うことが可能である手法であり、もっとも多くの研究がなされてきている。液中環境下においては、電子顕微鏡や XRD では観察が困難である生きた状態の生体分子の実空間計測が可能であるということから、多くの液中動作 AFM を用いた研究がなされるようになった。

上記で述べたように、液中環境下においては溶媒分子やイオンが固体表面電荷を中和遮蔽するようにして電気二重層と呼ばれる分極構造を形成する。電気化学の分野で重要となる酸化還元反応の速度は固体表面の電位および電荷密度により決定されるため、電気二重層の構造は固体表面上の酸化還元活性状態を含有したものとなる。また生体分子の機能発現や安定性なども生体分子間および官能基間の静電相互作用を通して大きく関連した現象であり、表面電位や表面電荷密度そして分子上に形成された局所的な電気二重層の構造は重要な役割を担う。細胞膜上のラフト構造における情報ネットワーク構造やタンパク質のフォールディングメカニズムなど未だ明らかとなっていない生体機能を解明するための鍵となると言われている。そのため、局所電気化学反応機構や生体機能発現機構を解明する上で電極や生体試料表面の構造を明らかにするだけでなく、電気二重層の nm scale で構造計測を行うこともまた重要課題である。電気二重層は縦方向に nm scale の厚さをもつとともに、横方向にも同様に試料表面の電荷分布を反映させるようにして nm scale で分布するため、XRD や中性子線回折などの光学的手法では、縦方向に関する情報は得られるが横方向に関する情報は完全に平均化されており、nm scale での局所的な情報を得ることができない。そこで SPM を用いた電気二重層の構造計測が盛んに行われるようになった。これまで EC-STM<sup>23)</sup> や static-mode AFM<sup>24)</sup> を用いて電気二重層の構造計測が行われてきた。しかしながら、いずれも局所性は  $\mu\text{m}$  scale 程度のものであり、原子・分子スケールと比べると桁違いに大きなスケールでの測定であった。

近年の AFM 技術の発展により、FM-AFM は真空中だけでなく液中環境下においても、試料表面の真の原子・分子像が得られるようになった。<sup>25,26)</sup> FM-AFM はこれまでの液中動作 AFM と比べて極めて高い力感度により表面構造計測が可能であり、微弱な力によっても変形しうる脆弱な生体試料をサブ分子スケールで可視化することにも成功してきている。<sup>27)</sup> 更に上記で述べた電気二重層の 2 つの層の内、最内層に位置する水和構造を原子・分子スケールで可視化できることも明らかとなっている。<sup>28)</sup> FM-AFM の液中環境下への応用はまさに液中動作 SPM だけでなく、固液界面における計測装置における革命とも言えるべき出来事であり、これまでの常識が一新されつつある。液中動作 FM-AFM は開発されてから長い年月が経っておらず、装置原理が完全に理解されていないとともに、どのような試料対象および物理現象を明らかにできるか、といったことが未だ明らかではないフロンティアの多い測定装置である。この新しい測定装置の動作原理を理解することで更に多くの試料表面における物性情報が得られるものと期待される。

## 1.2 研究目的

これまで大気・真空中においては AFM を用いて、表面構造計測とともに表面電位計測、粘弾性測定、誘電率・誘電分散測定などといった試料表面物性計測が行われてきた。

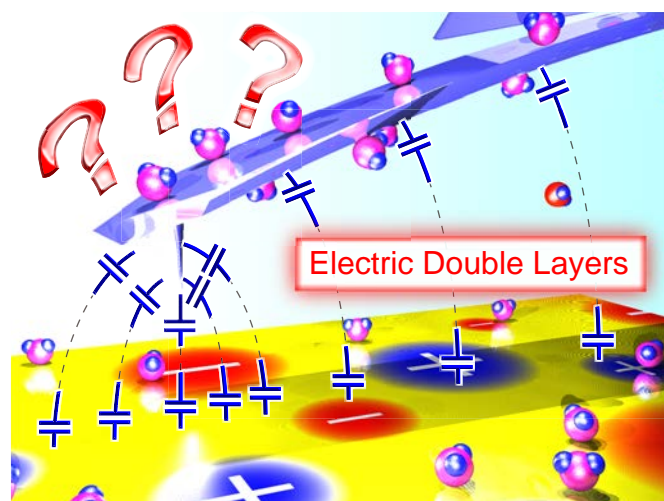


図 1.3 本研究の背景にある問題点の概要図. 探針と試料表面上に形成される電気二重層がキャパシタとして機能するため, 試料表面電荷は表面近傍に遮蔽されてしまい, 表面電荷による静電気力を計測することができない.

先行研究により, 液中環境下においては試料表面を原子・分子スケールで構造計測が可能であることや 3 次元的な水和構造を可視化できるということが明らかとなっている. 本研究の目的は, これまで大気・真空中において多くの研究がなされてきた AFM に関する知見を下に, 液中環境下における FM-AFM 技術を, 大気・真空中と同様の測定が可能ないように拡張し進化させることである. 本論文では, 液中環境下における nm scale での表面電荷密度・表面電位計測手法開発を主な研究目的として, 大気・超高真空中と液中環境下における測定がいかに異なるかということを実験的・理論的に検証していく. 大気・超高真空中においては KPFM と呼ばれる表面電位計測手法が確立しており, 原子・分子スケールでの表面電位計測が可能となっている.<sup>\*2)</sup> 一方で, 液中環境下においては探針表面と試料表面に存在する電気二重層により同様の測定が困難となる. 図 1.3 に本研究の背景にある問題点の概要図を示す. このように電気二重層により表面電荷および電場が遮蔽されてしまうため, 探針が試料表面からの電場を直接検出できず, これまで一般的に用いられてきた KPFM の原理を直接的に応用することができない. そのため液中環境下における表面電位計測には決定打となる手法が未だ確立しておらず, KPFM のように市販装置に組み込まれるほどまでに完成された手法が存在しない. 液中動作 AFM を用いて, 探針-試料間に交流電圧を印加した際, どのような現象が起きるかということの詳細に議論した上で, そのバックグラウンドにある物理現象を解き明かしていく. そしてそれらの議論により得た知見を下に, 液中環境下における原子・分子スケールでの静電気力計測手法および局所電荷密度計測手法の開発を行う.

\*2) 原子像とともに得られる表面電位像は, 試料表面の Madelung 定数を単純に反映したものではない, ということが分かってきているが,<sup>29)</sup> nm scale での表面電位計測技術が確立していることは事実である.

### 1.3 本論文の構成

本論文は7つの章から構成される。図 1.4 に論文構成のフローチャートを示す。

第1章では、はじめに本研究の背景としてナノテクノロジーおよびその固液界面系への応用について概要を説明し、液中環境下における nm scale での局所構造計測並びに電荷分布計測の必要性について述べた。

第2章では、固液界面における物理および化学の基礎理論の説明を行う。本研究は、固液界面において起こる未知の現象に迫ることを一つの目的としており、既に明らかとなっている固液界面の理論を把握しておくことは必要不可欠である。特に AFM 測定の基本原則でもある、物質間に働く相互作用力、特に液中環境下における相互作用力の基礎原理に関して説明する。

第3章では、SPM の基本原則を説明する。特に本研究において中心的な役割を担う FM-AFM の原理並びに、液中環境下への応用に関して問題となる点、改善策について説明する。更に本研究で局所電荷分布計測に向けて開発を行った計測用装置の構成に関して説明する。また液中動作 FM-AFM を用いた固液界面での局所電荷分布計測に関して、既に明らかとなっていることや問題点に関して説明する。

第4章では、探針-試料間に交流電圧を印加した際に働く静電相互作用力の実験および解析結果について述べる。従来、大気・真空中では探針となる導電性金属コートカンチレバーと、導電性の金属試料との間に変調信号を含む交流電圧を印加し、試料表面における nm scale での局所表面電位計測が行われてきた。一方で、極性溶媒の一種である水溶液中で同様の測定を行った場合、探針と試料表面両方に存在する電気二重層の影響により、カンチレバーに働く静電相互作用力は複雑なものとなる。この現象に関して、極性・非極性溶媒中での実験結果の比較を行いながら深く議論を行う。

第5章では、第4章で述べた静電変調による励振原理に関する知見を元にして、数 MHz 以上の高周波の交流電圧を振幅変調した電圧を探針-試料間に印加することによる、高周波領域における誘起静電気力計測手法に関して述べる。この測定手法により拡散二重層、バルク溶液の配向分極容量、吸着層の配向分極容量といった溶液中の容量成分の誘電緩和周波数を見積もることが可能であることを示す。また FM 検出法を用いることにより探針先端に働く誘起静電気力のみを高感度に検出することが可能であることを示す。

第6章では、探針と試料表面に存在する拡散二重層の重なりにより生じる電気二重層力を用いた局所電荷分布計測に関して述べる。最初に、周波数シフトによる電気二重層力検出に関して理論的な考察を行った上で、従来 static-mode AFM により用いられてきたコロイダルプローブに FM-AFM を組み合わせることにより、定量的な試料表面における電荷密度計測が可能であることを示す。そして、通常の探針を用いて、生体試料表面上において周波数シフトマップ像の取得を行い、分子スケールでの局所電荷密度計測を行った実験結果について説明する。

第7章では、本研究をまとめた上で、今後の課題について述べる。

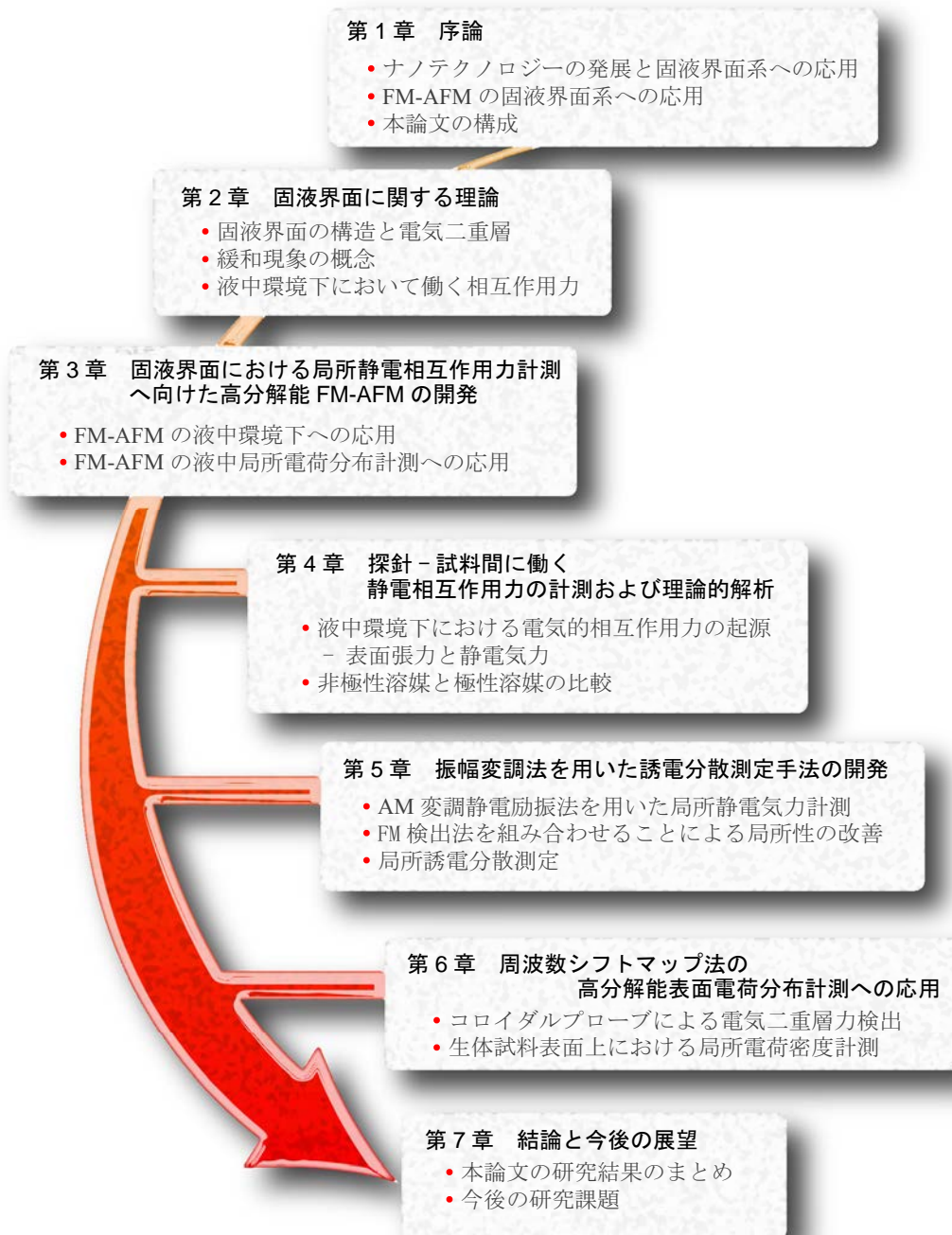


図 1.4 本論文の構成.

## 第 2 章

# 固液界面に関する理論

本研究では, 主に極性溶媒の一種である水溶液中で測定を行っており, 本章では水溶液中での固液界面の理論に関して詳述する.

### 2.1 基本的概念

固液界面の理論は, 古くは 1800 年 Volta によって研究が始められ, これまで電気化学, 生物学, 化学などの分野で研究されてきた. 電気化学の分野では電極表面上における電気化学反応を扱うために, 電解質溶液のことを“液体”, 吸着物を含まないバルク固体のことを“固体”と呼ぶ. また, 固体表面に固定された生体分子や有機分子などの吸着物表面で起きる現象も, 固液界面で用いられる原理の多くを適用することが可能である.

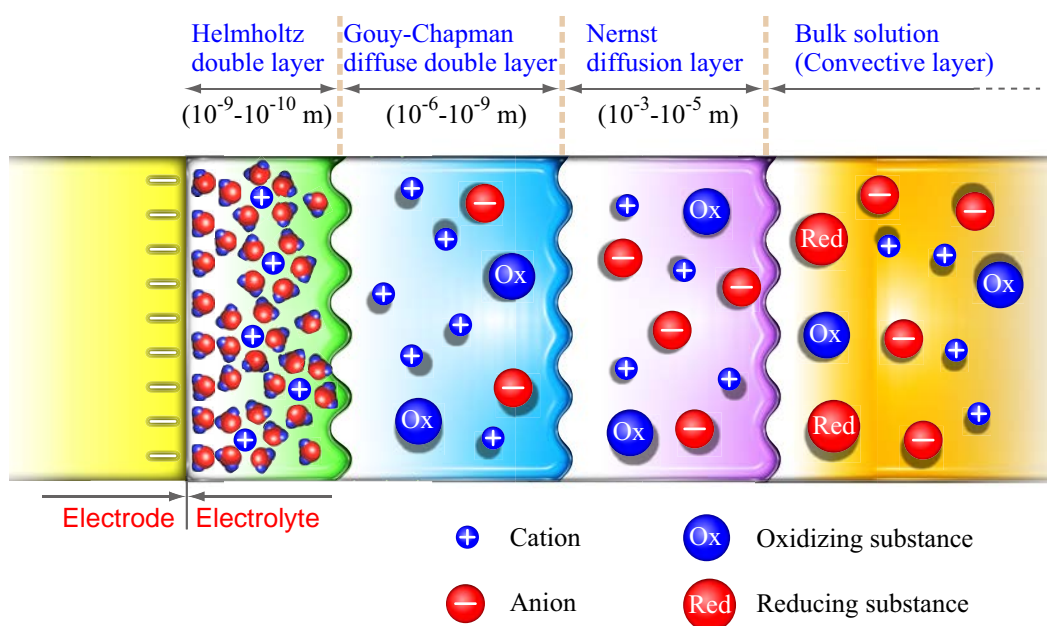


図 2.1 水溶液中における固体表面上における構造の模式図.



図 2.1 に固液界面において形成される構造の模式図を示す。固体表面は導電性の有無、電気化学反応の有無に拘わらず、正または負に帯電している。帯電する理由は系によって異なり、固体と液体の仕事関数の違いや、溶媒分子及びイオンの吸着、電気化学反応により引き起こされる。帯電した表面上ではその電荷を打ち消すために、双極子モーメントをもった溶媒分子による分極が起こるとともに、この電位の符号と反対符号のイオンが電解質溶液から固体表面に引き寄せられ、同じ符号のイオンは電極から引き離される電荷分離という現象により、電気二重層 (Electric Double Layer: EDL) と呼ばれる微細構造が形成される。電気二重層は歴史的に様々なモデルが考案されてきているが、電気化学の分野では Grahame モデル<sup>30)</sup> がもっとも一般的に使用されるため、以下ではこのモデルを中心に説明する。電気二重層はその名が示すとおり、吸着層 (Helmholtz double layer) および、拡散二重層 (Gouy-Chapman diffuse double layer) の二つの層から成る。<sup>\*1)</sup> 吸着層とは、表面の電荷を打ち消すかたちで、溶媒分子およびイオンの吸着によって形成され、約 1 nm という極めて微細な構造をもつ。また、共有結合的にイオンが表面に吸着する特異吸着もあり、複雑な構造となっている。<sup>\*2)</sup> 拡散二重層は、吸着層では中和しきれなかった電荷を中和するために、表面電位 (後で述べるように、正確には Stern 電位) と反対符号のイオン種が固体表面に引き寄せられることにより形成される層であり、熱運動による拡散と釣り合った状態で固定されるため、1 nm–1  $\mu\text{m}$  ほどの厚みをもった構造となる。電解質強度の増加とともに単位体積当たりの電荷の数が増えるため、拡散二重層は薄くなる。固体表面が電極であり、電解質溶液に酸化還元活性種 (Redox-active substance) を含む場合には、更に拡散層 (Nernst diffusion layer) が形成される。電極を酸化還元活性種が酸化状態となる電位に合わせた場合に、還元物質の濃度が減少するため、電極表面では酸化物質量が還元物質量に比べてバイアスがかかった状態となる。この還元物質濃度の減少を補う形で還元物質が電極表面に拡散現象により集まってくるため、このような名称で呼ばれる。それよりも外側では、イオン、酸化還元活性種ともに同程度含まれているバルク溶液となる。電気化学反応を扱う場合には、バルク溶液は対流層 (Convection layer) とも呼ばれる。

拡散層は  $\mu\text{m}$  scale で比較的大きなスケールの現象であるため、古典的な電気化学的測定法を用いて古くから研究がなされており、拡散層の形成過程などに関して多くの機構が明らかとなっている。電気二重層は nm scale の微細な構造であり、測定するための手法が限られてくるため、未だ完全には解明されていない現象であり、多くの研究者によって研究が続けられている。本研究でも主に電気二重層を主に取り扱う。

\*1) あくまで古典的な描像に基づいたモデルであり、実際に吸着層と拡散二重層が明確に分かれているわけではない。

\*2) 吸着層と呼ばれるが、どの程度のタイムスケールでの吸着現象なのかは、MD 計算、RISM 理論、NMR など計算方法、実験方法によって得られる結果が異なり、完全に固体表面に固定されているという説があれば、バルク溶液と同様に  $10^{-10}$  秒オーダーで動いている説まであり、現在でも詳細は明らかではない。

## 2.2 液中環境下における電位

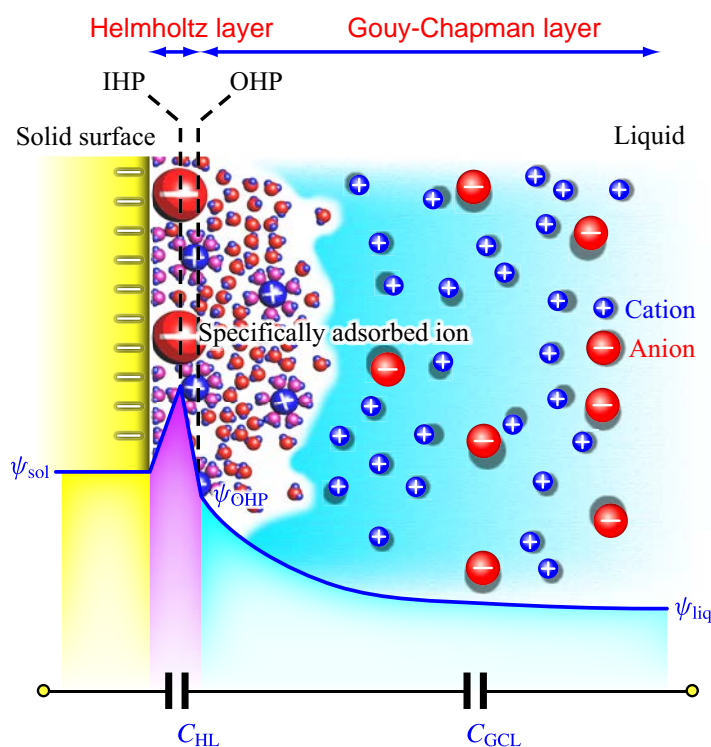


図 2.2 電気二重層の模式図 (Grahame モデル).

## 2.2 液中環境下における電位

### 2.2.1 電気二重層

本章の冒頭で電気二重層の概要について説明したが、本節ではより詳細に解説を行う。図 2.2 に Grahame モデルによる電気二重層の模式図および電位分布を示す。冒頭でも説明した通り、電気二重層は吸着層 (Helmholtz double layer) および、拡散二重層 (Gouy-Chapman diffuse double layer) の二つの層から成る。

#### 吸着層

吸着層 (Helmholtz double layer)<sup>\*3)</sup> は、固体表面の電荷を打ち消そうとして反対符号の電荷をもったイオン (カウンターイオン) による吸着および溶媒分子の配向分極 (水和構造) によって形成される。<sup>32)</sup> また、水分子よりも大きなイオン半径をもつイオンの周りには水和構造が形成されないため (疎水性イオンと呼ぶ)、直接固体表面に吸着

<sup>\*3)</sup> 電気化学の分野では“Helmholtz 層”あるいは“Stern 層”という言い方が一般的であるが、<sup>31)</sup> 物理学の分野では人名を冠した現象名を使用しない傾向があるため、本論文において日本語表記では“吸着層”という言い方で統一して用いる。

することが可能であり、これを特異吸着 (Specific adsorption) と呼ぶ。<sup>\*4)</sup> 特異吸着するイオンの中心面を内部 Helmholtz 面 (Inner Helmholtz Plane: IHP) と呼び、その外側にあるカウンターイオンの吸着層の中心面を外部 Helmholtz 面 (Outer Helmholtz Plane: OHP) と呼ぶ。吸着層の厚みは 1 nm 程度であると見積もられている。

古典的電気化学の分野では、原子・分子スケールでの微視的な水和構造の形成や特異吸着を扱うのが困難であるため、固体表面と反対符号の電荷が一定の距離を隔てて向かい合った平行平板コンデンサモデルとして扱う。この Helmholtz モデルを示す。この場合の静電容量は、次式で表される。

$$C_{\text{HL}} = \frac{\varepsilon_0 \varepsilon_{\text{r,HL}}}{d} \quad (2.1)$$

ここで、 $d$  は吸着層の厚み、 $\varepsilon_0$  は真空の誘電率、 $\varepsilon_{\text{r,HL}}$  は吸着層内における比誘電率を表す。吸着層内の誘電率は、溶媒分子が表面に束縛されており動きにくくなっているため、バルク水溶液の誘電率よりも低い値をもつ。この現象を誘電飽和 (Dielectric saturation) と呼ぶ。バルク水の比誘電率は約 80 であるのに対して、吸着層内における平均的な比誘電率は 10 程度だと見積もられており、氷の比誘電率約 4.2 よりも大きいことから、完全に束縛されていないと言える。

また、古典的には、吸着層内の誘電率は次式の Booth 理論によって表されると考えられている。<sup>33)</sup>

$$\varepsilon(E) = n^2 + \frac{\alpha \pi N_0 (n^2 + 2)}{E} L \left[ \frac{\beta \mu_v (n^2 + 2) E}{k_B T} \right] \quad (2.2)$$

ここで  $E$ ,  $n$ ,  $\mu_v$ ,  $L$  はそれぞれ、吸着層内の電場、屈折率、双極子モーメント、Langevin 関数を表す。 $\alpha$  および  $\beta$  は定数を表す。このように電場の増加とともに吸着層内の誘電率は減少するため、より電場の大きな最内層の水和層において誘電率は減少することが分かる。また、経験的には巨視的な誘電率は、次式に示すシグモイド関数で表される。<sup>34,35)</sup>

$$\varepsilon(r) = A + \frac{B}{1 + C \exp(-Dr)} \quad (2.3)$$

ここで、 $A$ ,  $B$ ,  $C$  および  $D$  はフィッティングパラメータであり、 $r$  は固体表面からの距離を表す。吸着層内の原子・分子スケールでの微視的な描像は実験的だけでなく理論的にも、完全に解明することは難しく、3D-RISM, MD 計算などの計算手法によって予測が行われているが、いずれの計算方法を用いても、ある仮定をいれなければ解けないため、確かなことは明らかとなっていない。

### 拡散二重層

拡散二重層 (Gouy-Chapman diffuse double layer) は、上述した吸着層の外側にあり、吸着層で中和しきれなかった電荷を打ち消そうとしてカウンターイオンが固体表面に集まって来ることにより形成される。この層はイオンの拡散現象によるものであり、イ

<sup>\*4)</sup> イオン種の固体表面への van der Waals 力による物理吸着のことを非特異吸着と呼び、その他の化学吸着や静電相互作用力などによる吸着を特異吸着と呼ぶ

## 2.2 液中環境下における電位

オンが熱運動により拡散して表面から離れて行こうとする力と静電的に引き寄せられる力で釣り合った形で形成される。弱電解質溶液中では、Gouy-Chapman の理論<sup>36-38)</sup>を用いて、ほとんどの現象を説明することができる。拡散二重層は吸着層と比べると 1 nm–1 μm 程度と厚く、理論的にも実験的にも理解がなされている現象である。

以下では Gouy-Chapman 理論に基づいて拡散二重層について説明する。この理論では、イオン相関相互作用を無視し、イオンを点電荷として扱う平均場近似の一種である。そのため、この理論は弱電解質溶液においては良い結果を与えるが、高電解質溶液、高分子電解質など大きなイオンを含む溶液、大きな表面電位をもつ固体を含む溶液、では正確な解を与えない。<sup>39,40)</sup> この理論は Debye-Hückel 理論<sup>41)</sup> と呼ばれるものと本質的には同じものであるが、Gouy-Chapman の理論は固体表面における拡散二重層を記述する理論であるのに対し、Debye-Hückel 理論はバルク溶液も含めたイオンの拡散過程を予測する理論である。

古典的電磁気学より、静電場はスカラー場であるため Poisson 方程式により記述され、電荷をもったイオンの挙動もこの方程式により支配される。固体表面の垂直な軸を  $x$  軸とした 1 次元モデルの場合には次式となる。

$$\nabla_x^2 \psi(x) = -\frac{\rho(x)}{\varepsilon_0 \varepsilon_r} \quad (2.4)$$

ここで、 $\psi(x)$  は、 $\psi_{\text{liq}}$  を基準 ( $\psi(\infty) = \psi_{\text{liq}} = 0$ ) とした電位、 $\rho(x)$  は電荷密度を表す。電解質溶液中ではイオンは熱運動により拡散移動しており、電荷密度  $\rho(x)$  は次式で表される Boltzmann 方程式により記述される。

$$\rho(x) = \sum_i n_{\infty,i} z_i e \exp\left[-\frac{z_i e \psi(x)}{k_B T}\right] \quad (2.5)$$

ここで、 $n_{\infty,i}$  および  $z_i$  は、それぞれイオン種  $i$  の単位体積当たりの個数および電荷数を表す。これら 2 つの式を合わせることで次式に示される非線形 Poisson-Boltzmann 方程式 (P-B equation) となる。

$$\frac{d^2 \psi_x}{dx^2} = -\frac{1}{\varepsilon_0 \varepsilon_r} \sum_i n_{\infty,i} z_i e \exp\left(-\frac{z_i e \psi_x}{k_B T}\right) \quad (2.6)$$

Gouy-Chapmann 理論ではこの P-B 方程式を基に定式化されており、この式を解くことで、拡散二重層内の電場、イオン密度そして 2.4.3 節で説明する電気二重層力を求めることができる。この理論に基づいて導出される式のうち、本論文を理解するために必要なもののみを説明する。

KCl 水溶液のような 1-1 対称電解質溶液の場合には、次式で表される。

$$\frac{d^2 \psi(x)}{dx^2} = -\sqrt{\frac{8k_B T n_{\infty}}{\varepsilon_0 \varepsilon_r}} \sinh\left[-\frac{ze\psi(x)}{k_B T}\right] \quad (2.7)$$

極性媒質中における固体の表面電位  $\psi_0$  と表面電荷密度  $\sigma_0$  の関係は次式に示す

Grahame の式で表される.<sup>42)</sup>

$$\sigma_0 = \kappa_D \varepsilon_0 \varepsilon_r \sinh \left[ \frac{z_i e \psi_0}{2k_B T} \right] \approx \kappa_D \varepsilon_0 \varepsilon_r \psi_0 \quad (2.8)$$

ここでいう表面電位とは、吸着層内に向かって拡散二重層の電位を外挿したときの、固体表面上での仮想の電位のことを指す。従って、Stern 電位よりも少し大きな値となる。拡散二重層の静電容量は Grahame の式を電位で微分することにより得られ、次式によって表される。

$$C_{GL} = \frac{d\sigma}{d\psi} = \kappa_D \varepsilon_0 \varepsilon_r \cosh \left[ \frac{z_i e \psi_0}{2k_B T} \right] \approx \kappa_D \varepsilon_0 \varepsilon_r \quad (2.9)$$

この 2 つの式の最後の近似は、 $\psi_0 \ll 25 \text{ mV}$  の時に成り立つ。ここで、 $\kappa_D$  は Debye 長さ (Debye length) と呼ばれる拡散二重層の厚さの逆数に相当するものであり、次式で表される。

$$\kappa_D = \left( \frac{\sum_i z_i^2 e^2 n_{\infty}}{\varepsilon_0 \varepsilon_r k_B T} \right)^{1/2} \quad (2.10)$$

すなわち拡散二重層は、巨視的には厚み  $\kappa_D^{-1}$  のコンデンサとして振る舞うことを意味する。更に、電位の距離依存性は次式により表される。

$$\psi(x) = \frac{2k_B T}{e} \ln \left[ \frac{1 + \gamma \exp(-\kappa_D x)}{1 - \gamma \exp(-\kappa_D x)} \right] \quad (2.11)$$

ここで、 $\gamma$  は次式で表される。

$$\gamma = \tanh \left( \frac{e \psi_0}{4k_B T} \right) \approx \tanh \left( \frac{ze\sigma_0}{4k_B T \kappa_D \varepsilon_0 \varepsilon_r} \right) \quad (2.12)$$

#### 液中環境下における表面電位

図 2.2 において、 $\psi_{\text{sol}} - \psi_{\text{liq}} \equiv \psi_0$  (固体と液体の内部電位差 (Galvani 電位差)) が溶液中での固体の表面電位に相当し、絶対電極電位とも呼ばれる。 $\psi_{\text{OHP}} - \psi_{\text{liq}}$  は Stern 電位と呼ばれる。これらの値を実測する測定法は現在のところ存在しない。これに対して、ゼータ電位 (Zeta potential) あるいは界面動電電位 (Electrokinetic potential) と呼ばれる OHP より少し固体表面から離れた“すべり面 (Slip plane)” と呼ばれる位置における電位は、電気浸透や電気泳動などの方法により実測することが可能である。そのため、Stern 電位はゼータ電位からおおよその値を見積もることが可能である。また Stern 電位は電気化学セットアップを用いて制御することも可能である。論文や書籍などにおいて、拡散二重層のみを問題するような場合には、OHP から吸着層内に向かって拡散二重層の電位を外挿したときの、固体表面上での仮想の電位のことを指し、Stern 電位と表面電位がほとんど同義に扱われることも多い。本論文において“表面電位計測”とい

## 2.2 液中環境下における電位

う言葉を多く用いるが, Galvani 電位差が物理原理的に測定不可能であるという理由により, 本来の意味である表面電位ではなく Stern 電位という意味で用いている.

$\psi_{\text{OHP}} - \psi_{\text{liq}} = 0$  となる電位あるいは pH を電荷ゼロ点 (Potential of Zero Charge: PZC) あるいは等電点 (Isoelectric point: IEP) と呼び,<sup>\*5)</sup> 溶液中における固体表面の帯電状態の特異点を表す. 電気二重層の構造は固体表面の帯電状態を反映したものであり, 電極表面で起こる電気化学反応の速度や生体分子の機能発現などと深く関わっている.

### 2.2.2 拡散と酸化還元反応

本論文では, 電気化学反応すなわち酸化還元反応 (Redox reaction) を中心的に扱わないが, 等価回路を理解するために Nernst の式のみを説明する. 酸化還元反応は, 固液界面すなわち吸着層において起こる現象であり, 電極と溶液との間の電子の授受を伴う. そのため酸化還元種の濃度の比によって電極電位が決定される. また, 反応物質はバルク溶液から拡散過程により運ばれてくる. 酸化還元反応は次式のような形で表される.



ここで, Ox, Red および  $z$  はそれぞれ, 酸化体, 還元体, 電子数を表す. この時, 電極電位  $E$  は次式に示す Nernst 式によって決定される.

$$E = E^{\circ} + \frac{RT}{nF} \ln \frac{a_{\text{Ox}}}{a_{\text{Red}}} \quad (2.14)$$

ここで,  $E^{\circ}$  は電極の平衡電位,  $a$  はイオンの活量係数を表す. 電極電位を平衡電位以外の電位にした場合に, 平衡電位に電極電位をシフトさせるようにして, 酸化種あるいは還元種が電極表面に拡散過程により移動し, 酸化・還元反応が行われる. すなわち, 次節で示す説明する電荷移動抵抗と拡散による抵抗は直列に繋がることとなる.

### 2.2.3 Randles の等価回路

固液界面で起こる現象を完全に理解するために, 固液界面の等価回路を理解することは必要不可欠である. 極性溶媒, 特に水系溶媒中における等価回路は Randles の等価回路 (Randles' equivalent circuit)<sup>43-45)</sup> と呼ばれるものが, 電気化学の分野では一般的に用いられる. 等価回路と呼ばれるように実際には, 電極表面のラフネスや表面吸着物など様々なファクターの影響を受けるため, 電子回路として表すことができないが, あくまで電気化学反応を扱う上で巨視的に見た場合に, 実験結果をよく説明できるという意味で用いられている. 図 2.3 に Randles の等価回路を示す. 界面成分として, 固液界面において存在する電気二重層容量  $C_{\text{EDL}}$  に電荷移動抵抗 (Charge transfer resistance)  $R_{\text{CT}}$  と拡散現象による Warburg インピーダンス (Warburg impedance)  $Z_{\text{W}}$  が並列に接続し

\*5) 厳密には IEP はイオンによる特異吸着がない電極系のみを指し, PZC は特異吸着を含めて全ての系において, 表面電位がゼロとなる電位を指す.

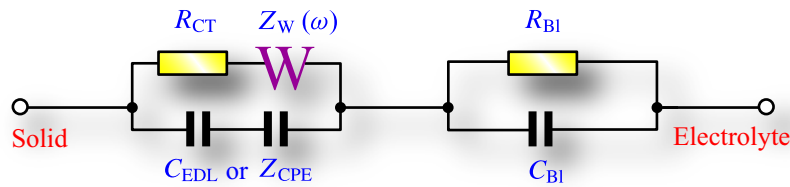


図 2.3 Randles の等価回路.

た等価回路となる。電気二重層容量の充放電によって流れる電流のことを非 Faraday 電流と呼び、これに対して漏れ電流に相当する電荷移動抵抗によって流れる電流、すなわち酸化還元電流のことを Faraday 電流と呼ぶ。これら界面成分に、バルク溶液抵抗  $R_{BI}$  およびバルク溶液容量  $C_{BI}$  の並列回路が直列に繋がったものとして固液界面の等価回路は表される。

### 電気二重層容量

上述したように、吸着層および拡散二重層は巨視的には単純な平行平板コンデンサで近似することができる。2つの層は直列に接続されているため、等価回路的には電気二重層全体の静電容量は次式で表される。

$$C_{EDL} = \frac{C_{HL}C_{GL}}{C_{HL} + C_{GL}} \quad (2.15)$$

一方で、実際には電気二重層容量は電極表面のラフネスの影響を受けるため、電極表面上で分布定数回路となり、純粋なコンデンサとは異なった挙動をとる。経験的にこの挙動は次式で示される一定位相素子 (Constant Phase Element: CPE) と呼ばれる疑似的電子回路素子として表すことができる。

$$Z_{CPE} = \frac{1}{Q(i\omega)^\alpha} \quad (2.16)$$

ここで  $Q$  は CPE の係数を表し、コンデンサの容量に相当する変数である。 $\alpha$  は純粋なコンデンサからずれを表すパラメータで、電極表面のラフネスが小さく平坦であるほど  $\alpha$  は 1 に近く純粋なコンデンサとして機能し、ラフネスが大きくポーラス形状に近くなるほど 0.5 に近付き、コンデンサとは異なった挙動となる。あくまでこの事実は経験的に知られていることであり、どういった表面形状であれば  $\alpha$  がどのような値になるかといった理論的な裏付けは、現在でも行われていない。<sup>46-48)</sup> また 2.3.2 節で説明するように、吸着層および拡散二重層は誘電緩和周波数より高い周波数において、溶媒分子やイオンが印加した電圧に追従できなくなり、コンデンサとしての機能を失う。そのため実際には上式は周波数依存性をもったものとなる。

### Warburg インピーダンスと電荷移動抵抗

固液界面において定常的に電荷移動反応を引き起こすためには、その元となる酸化還元物質や拡散現象により運ばれてこなければならない。この拡散による抵抗成分のこと

## 2.2 液中環境下における電位

を Warburg インピーダンスと呼ぶ。<sup>45,49,50</sup> 実空間において Warburg インピーダンスは Nernst の拡散層に相当し、その厚みは  $1\ \mu\text{m}$ – $1\ \text{mm}$  程度となる。そのため、電極が酸化還元物質の供給源である対向電極の拡散層内に入っている場合と入っていない場合を分けて考え、それぞれ有限拡散と無限拡散と呼ぶ。有限拡散のインピーダンス  $Z_W(\omega)$  および無限拡散のインピーダンス  $Z_{W,\infty}(\omega)$  はそれぞれ次式により表される。

$$Z_W(\omega) = \frac{Z_W(0)}{\sqrt{is}} \tanh \sqrt{is}, \quad s = \frac{\omega}{D} \left(\frac{d}{2}\right)^2 \quad (2.17)$$

$$Z_{W,\infty}(\omega) = \frac{A_W}{(i\omega)^{0.5}} \quad (2.18)$$

ここで、 $A_W$  は無限拡散の Warburg インピーダンスの定数、 $d$  は電極間距離、 $D$  は拡散係数を表す。物理的には、拡散層は電気二重層に対して直列に繋がっているが、拡散現象および電荷移動と電気二重層の充放電は並列した現象であり、また電荷移動現象が拡散律速で起きるものであるために、このような等価回路となる。

### バルク溶液抵抗と静電容量

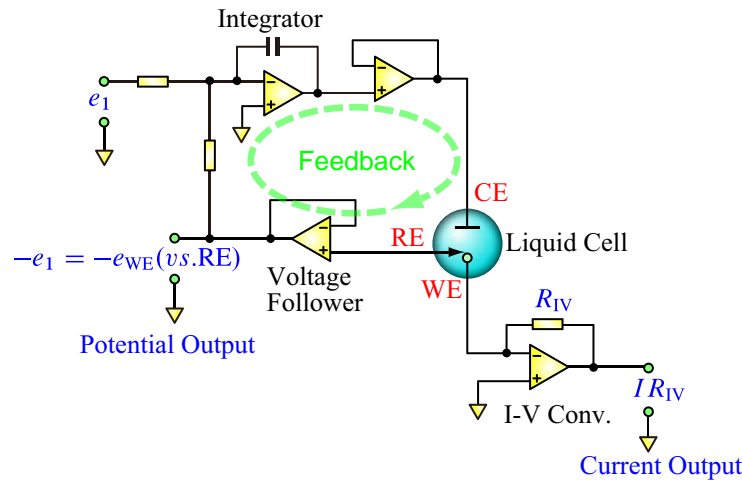
大気・真空中においては、低電圧においては完全な絶縁体とみなせるバルク部位であるが、水溶液中においてはイオン伝導による漏れ電流のために、抵抗器が並列に繋がった等価回路となる。また静電容量も真空中のおよそ 80 倍と大きく、小さな電圧を印加するだけでも大きな電流が流れる媒質であると言える。また、2.3.2 節で説明するが低い周波数帯では、このような純粋な抵抗器とコンデンサとして表すことができるが、周波数が高くなりイオンの周りの拡散二重層が電場に追従できなくなると、抵抗器はコンデンサのように周波数とともにインピーダンスが低下するようになることが知られる。

## 2.2.4 Potentiostat

上記で述べた通り、水溶液中においては、固体表面と溶液の仕事関数の違いや特異吸着のために電気二重層が形成され、電極間に印加した電圧のほとんどは電気二重層内で降下する。そのため、電極表面の電位を制御するためには 3 電極系 (**Three Electrode System**) およびポテンショスタット (**Potentiostat**) などの電気化学セットアップが必須となる。<sup>51)\*6</sup> 図 2.4 に Potentiostat の基本的電子回路図を示す。このように溶液内に作用電極 (**Working Electrode: WE**)、対電極 (**Counter Electrode: CE**)、参照電極 (**Reference Electrode: RE**) の 3 本の電極を挿入する。電流電圧変換器 (**I-V Converter**) と接続した作用電極を、電位を制御したい試料電極として用い、試料に流れる電流を検出する。この時、作用電極は I-V 変換器の入力端子に繋がっているため、バーチャルショートで GND と接続されており、電子回路側から見た基準電位となる。これとは別に高入力インピーダンスの Voltage Follower と接続した参照電極で溶液の基準となる電位を検出し、作用電極が設定した電位になるように対電極に、電圧をフィードバックする。参

\*6) 1942 年に Hickling によって Potentiostat は開発された。<sup>52)</sup>



図 2.4 Potentiostat の基本的電子回路図.<sup>51)</sup>

照電極は溶液系での基準電位となるため、電極電位が時間とともに変化しない電極を用いる必要があり、銀-塩化銀 (Ag/AgCl) 電極や飽和カロメル電極 (Saturated Calomel Electrode: SCE) などが主に用いられる。対電極には、電気化学的に不活性な電極を用いる必要があり、白金電極が主に用いられる。

溶液系からみて、作用電極の電位を掃引し、作用電極に流れる電流をプロットする測定手法をサイクリックボルタンメトリー (Cyclic Voltammetry: CV) と呼び、この測定により得られるプロット図のことをサイクリックボルタモグラムと呼ぶ。作用電極が 2 つあるいは 3 つ使用可能である potentiostat のことをそれぞれ、bipotentiostat および tripotentiostat と呼ぶ。

また、電極を開回路とした状態を電子回路ではフロート (float) と呼ぶが、溶液系では電流が流れない状態になるだけで、電極電位がフロートになるわけではないため、自然電位 (Spontaneous potential) と呼ばれる。

## 2.3 緩和現象

巨視的な物体, nm scale の微小な構造物, 量子力学的現象など, あらゆる物質・現象は固有の周波数を持ち, その周波数以上では外乱により影響を受けなくなる。本章では, 本研究に深く関わりのある, 誘電率の周波数分散の起源である誘電緩和および, イオン拡散の緩和現象である Debye-Falkenhagen 効果について述べる。なお, 第 3 章で述べるカンチレバーの機械的な固有周波数である共振現象も一種の緩和現象であると言える。

### 2.3.1 誘電分散・誘電緩和

誘電体 (絶縁体) はもちろんのこと, 金属, 半導体を始めとする固体, そして液体, 気体など, あらゆる物質は外部電場に応答し, 原子・分子に双極子が誘起されることにより, 電荷を蓄積する能力を持ち, 外部電場による物質の応答を誘電分極 (Dielectric

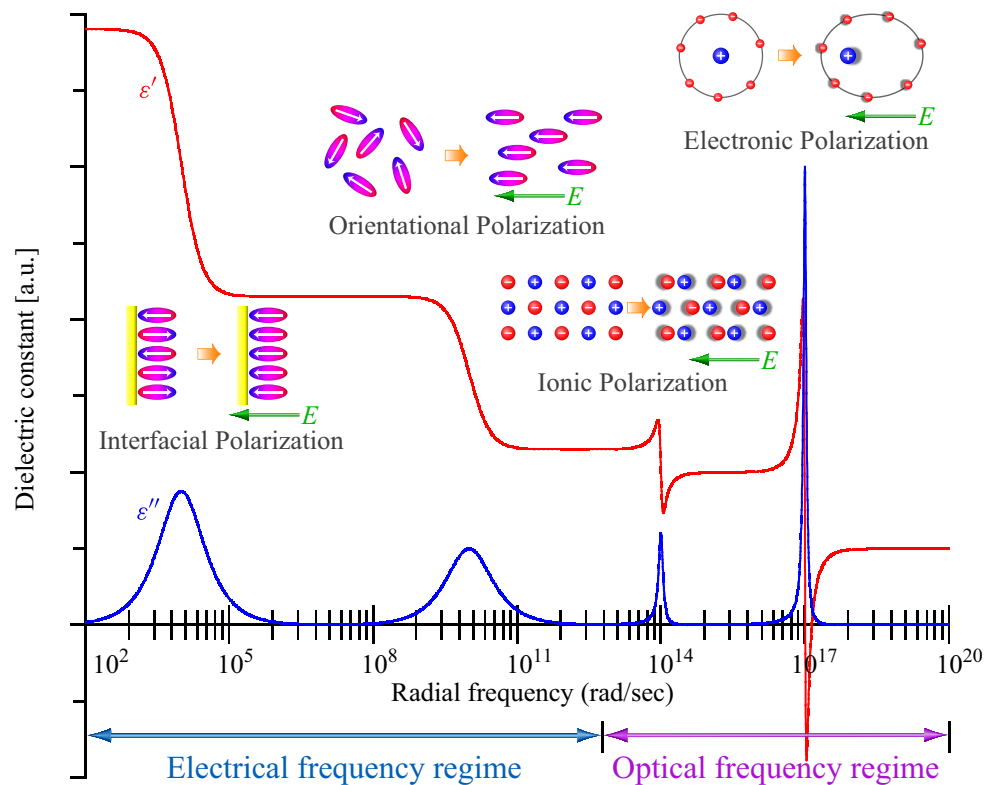


図 2.5 誘電緩和の模式図.

polarization) と呼ぶ。誘電率 (Dielectric constant) は、外部電場と物質内に蓄えられる電荷および、それによって与えられる力との関係を示す係数である。誘電分極は固有の周波数を持ち、その周波数以上では外部電場に応答せず、定常状態となる。この現象を誘電緩和 (Dielectric relaxation) と呼ぶ。通常、物質は複数の誘電分極機構を持っており、それぞれの誘電緩和周波数が異なるために、誘電率は周波数分散をもつ。誘電分極は、大きく分けて以下の 2 つの機構に分けられる。

変位分極 電子分極, イオン分極, など

配向分極 配向分極, 界面分極, など

それぞれの機構の中に、電子分極 (Electronic polarization), イオン分極 (Ionic polarization), 配向分極 (Orientational polarization), 界面分極 (Interfacial polarization), などが含まれる。図 2.5 に、これらの誘電緩和機構による誘電率の周波数分散特性の模式図を示す。界面分極 < 配向分極 < イオン分極 < 電子分極 という順番で、誘電緩和周波数が高くなり、速い外部電場 (電磁波) にも応答する。低い周波数帯では、全ての誘電分極現象が外部電場 (電磁波) に対して応答するが、周波数の増大とともに応答しなくなるため徐々に誘電率は減少していく。

このように物質の誘電率は、真空の誘電率に全ての変位分極  $\varepsilon_{\text{dis}}$  と配向分極  $\varepsilon_{\text{or}}$  の足し合わせたものとなり、次式によって表される。

$$\varepsilon(\omega) = 1 + \sum_i \varepsilon_{\text{or},i}(\omega) + \sum_j \varepsilon_{\text{dis},j}(\omega) \quad (2.19)$$

次に、変位分極および配向分極の原理に関して説明する。

### 変位分極

変位分極には、電子分極とイオン分極が含まれる。電子分極とは電場を印加したときに、原子を構成している原子核をとりまく電子雲が変形することによって生じる。量子力学的には、電子波動関数に励起状態の成分が混じると表現されるが、古典的には正負の電荷の中心がわずかにずれて双極子モメントが発生すると理解される。一方で、イオン分極は、典型的には NaCl などのイオン結晶内で、 $\text{Na}^+$  と  $\text{Cl}^-$  の正負のイオンが相対的に変位することによって生じる分極であるが、どんな結晶や分子でも同種の原子だけで構成されているものでないかぎり、多かれ少なかれ原子の周りの電荷分布は正または負に偏っている。従って、結晶における格子振動や分子における分子振動によって原子が相対的に変位すると、相対変位の対称性によっては、正負の電荷の中心がずれる場合がある。正負の中心がずれると、結晶や分子に分極が発生する。

変位分極の応答は調和振動子によって近似され、次式の運動方程式により表される。

$$m_e \left( \frac{d^2x}{dt^2} + \gamma \frac{dx}{dt} + \omega_e^2 x \right) = q_e E \quad (2.20)$$

ここで、 $m_e$ 、 $\omega_e$ 、 $x$  および  $q_e$  はそれぞれ、電子雲あるいはイオンの質量の質量、固有角振動数、変位、電荷を表す。この運動方程式を解くことにより、次式に示す変位分極の誘電率の周波数分散特性の式が求まる。

$$\varepsilon_{\text{dis}}(\omega) = \frac{\varepsilon_{\text{dis}}(0)}{\omega_0^2 - \omega^2 + i\gamma\omega} = \varepsilon'_{\text{dis}}(\omega) - i\varepsilon''_{\text{dis}}(\omega) \quad (2.21a)$$

$$\varepsilon'_{\text{dis}}(\omega) = \frac{\varepsilon_{\text{dis}}(0)(\omega_0^2 - \omega^2)}{(\omega_0^2 - \omega^2)^2 + \gamma^2\omega^2} \quad (2.21b)$$

$$\varepsilon''_{\text{dis}}(\omega) = \frac{\varepsilon_{\text{dis}}(0)\gamma\omega}{(\omega_0^2 - \omega^2)^2 + \gamma^2\omega^2} \quad (2.21c)$$

このように実部の誘電率は誘電緩和周波数で極大値をもつことが分かる。

### 配向分極

変位分極は、極性・非極性分子に拘わらず存在する分極であるのに対し、配向分極は極性分子のみに存在する分極である。永久双極子をもつ極性分子は、電場がゼロのときは、各分子の双極子は熱ゆらぎによって空間的にランダムな方向を向いており、全体としては分極がゼロの状態にある。この分子に電場を印加すると、電場に平行な双極

### 2.3 緩和現象

子の方がエネルギー的に得をするので、平均として電場に平行な双極子の数が増加する。従って、トータルとして分極が発生することになる。このように、極性分子の永久双極子が電場の方向に平均として整列することによって発生する分極を配向分極という。配向分極は変位分極と異なり、電場を印加したときに瞬時に応答するのではなく、ある時間  $\tau$  秒程度の遅れを伴って、配向をする。遅れの程度は、分子の慣性モーメントやまわりの環境の分子レベルでの粘性等に依存する。

配向分極の応答は、次式の運動方程式により表される。

$$\tau \frac{dP_{\text{or}}}{dt} + P_{\text{or}} = \varepsilon_0 \chi_{\text{or}} E(t) \quad (2.22)$$

ここで、 $P_{\text{or}}$  は誘電分極、 $\chi_{\text{or}}$  は電気感受率を表す。このように上記で述べた調和振動子モデルの加速度項のないものである。この運動方程式を解くことにより、次式に示す配向分極の誘電率の周波数分散特性の式が求まる。

$$\varepsilon_{\text{or}}(\omega) = \frac{\varepsilon_{\text{or}}(0)}{1 + i\omega\tau} = \varepsilon'_{\text{or}}(\omega) - i\varepsilon''_{\text{or}}(\omega) \quad (2.23a)$$

$$\varepsilon'_{\text{or}}(\omega) = \frac{\varepsilon_{\text{or}}(0)}{1 + \omega^2\tau^2} \quad (2.23b)$$

$$\varepsilon''_{\text{or}}(\omega) = \frac{\varepsilon_{\text{or}}(0)\omega\tau}{1 + \omega^2\tau^2} \quad (2.23c)$$

このように実部の誘電率は誘電緩和周波数以上で減少していくことが分かる。

このような緩和特性のことを一般的に Debye 型の単緩和と呼び、誘電緩和に限らず様々な現象に見られる特性である。通常系では緩和が一つ（他の緩和との速度差が大きく実質一つとみなせる）系ばかりではなく、次式に示すように緩和時間の異なるいくつかの Debye 型緩和に重み付けをして足し合わせる必要がある。

$$a^*(\omega) = \sum_i \frac{a_i(0)}{1 + i\omega\tau_i} \quad (2.24)$$

この式は緩和時間の異なる緩和の場合には適用可能である。しかしながら、実際には緩和時間が近かったり、複数の緩和過程がある程度の幅をもって重なっていたりするため、容易に緩和過程が分離できずに解析できない事が多い。そのため、以下のような Debye 型の緩和の式を拡張した式が多く用いられる。

Cole-Cole 型緩和

$$a^*(\omega) = \frac{a(0)}{1 + (i\omega\tau)^\alpha} \quad (0 < \alpha \leq 1) \quad (2.25)$$

Davidson-Cole 型緩和

$$a^*(\omega) = \frac{a(0)}{(1 + i\omega\tau)^\beta} \quad (0 < \beta \leq 1) \quad (2.26)$$

Harvriiliak-Negami 型緩和

$$a^*(\omega) = \frac{a(0)}{[1 + (i\omega\tau)^\alpha]^\beta} \quad (0 < \alpha, \beta \leq 1) \quad (2.27)$$

ただし、これらの式から対応するような物理モデルや緩和の分布が分かるわけではなく、フィッティングから緩和の分布の広さなどの情報が得られるだけである。

### 2.3.2 Debye-Falkenhagen 効果

Debye-Hückel 理論によれば、イオン伝導に引き起こす力は次式によって表される。<sup>53)</sup>

$$F_{\text{ion}} = F_{\text{Coulomb}} + F_{\text{viscous}} + F_{\text{Electrophoretic}} + F_{\text{screening}} \quad (2.28)$$

ここで、 $F_{\text{ion}}$ ,  $F_{\text{Coulomb}}$ ,  $F_{\text{viscous}}$ ,  $F_{\text{Electrophoretic}}$ ,  $F_{\text{screening}}$  はそれぞれ、イオンに働く、トータル力、クーロン力、粘性力、電気泳動力、クーロン遮蔽力を示し、次式で表される。

$$F_{\text{Coulomb}} = q_{\text{ion}} E \quad (2.29)$$

$$F_{\text{viscous}} = -6\pi\eta a_{\text{ion}} u \quad (2.30)$$

$$F_{\text{Electrophoretic}} = -a\kappa_D (q_{\text{ion}} E) \quad (2.31)$$

$$F_{\text{screening}} = -\frac{q_{\text{ion}}^2 \kappa_D}{6\varepsilon_0 \varepsilon_r k_B T} (q_{\text{ion}} E) \quad (2.32)$$

式 (2.28) の中で、拡散二重層によるクーロン遮蔽力は、イオン雰囲気緩和効果によって引き起こされる現象であるため、高速の交流電場のもとでは追従・応答できなくなるため、誘電摩擦抵抗は周波数の増加とともに減少することが予想される。この現象は 1928 年に Debye と Falkenhagen によって予測されたため、Debye-Falkenhagen (D-F) 効果 (**Debye-Falkenhagen effect**) と呼ぶ。<sup>54,55)</sup> Debye らの理論によれば、バルク溶液抵抗は次式で表される緩和特性をもつ。

$$Z_{\text{DF}}(\omega) = Z_{\text{DF}}(0) \frac{1 + \sqrt{q}}{1 + \sqrt{q \left(1 - i \frac{\omega}{\omega_D}\right)}} \quad (2.33)$$

ここで、1-1 対称電解質溶液の場合には、 $\omega_D$  および  $q$  はそれぞれ次式で表される。

$$\omega_D = (D_+ + D_-) q \kappa_D^2 \quad (2.34)$$

$$q = \frac{z_+ D_+ - z_- D_-}{(z_+ - z_-) (D_+ + D_-)} \quad (2.35)$$

$\omega_D$  は Debye-Falkenhagen (D-F) 周波数と呼ばれ、D-F 効果による緩和過程のカットオフ周波数に相当するものである。この式は上記で説明した変位分極や配向分極に現れるいずれの緩和特性とも異なっているように見えるが、拡散現象であるために平方根がかかっているだけで、現象の本質は Debye 型緩和である。式 (2.34) において、Debye 長さが係数としてかかっていることから分かる通り、Debye 長さが短いほど拡散二重層が薄く、交流電圧に対して高速に応答することを意味する。

また、拡散定数は次式の Einstein の関係式によりイオンの移動度の関係づけられる。<sup>56,57)</sup>

$$D_i = \frac{u_i RT}{z_i F} = \frac{RT}{z_i^2 F^2 n_{\infty} \rho_R} \quad (2.36)$$

## 2.4 液中環境下において働く相互作用力

ここで  $u$  はイオンの移動度,  $\rho_R$  はバルク溶液の電気抵抗率,  $R$  は気体定数を表す. 式 (2.34) にこの式を代入し, 式変形を行うと D-F 周波数は, 次式に示されるバルク溶液の RC の並列回路のカットオフ周波数と同じであることが分かる.

$$\omega_c = \frac{1}{R_{Bl}C_{Bl}} = \frac{1}{\varepsilon_0\varepsilon_r\rho_R} = \omega_D \quad (2.37)$$

この事実は, D-F 効果の本質は拡散二重層の誘電緩和現象であるとともに, 電気二重層およびバルク溶液中においてイオン伝導度が消滅し, 溶媒分子の配向分極のみに支配されるようになる現象であることが分かる.

一方で, 後に Chandra らによって, Debye らが提出した論文には電気泳動力による効果は含まれておらず, 正確ではないという指摘がされており, 改良した式が提出されている.<sup>58,59)</sup> しかしながら, Chandra らによって提出された式も完全ではなく, 実験的にも理論的にも完全には明らかにはなっていない現象である.

D-F 効果に類似した現象として Wien 効果があり, これは拡散二重層内の電場を超える電場を電極間に加えることにより電圧に比例してバルク溶液抵抗が減少する現象である.<sup>60-63)</sup> 本研究において露わにこの効果が現れる実験結果がないため説明を行わない.

## 2.4 液中環境下において働く相互作用力

### 2.4.1 概要

物質と物質を近接した際に働く相互作用力には, 共有結合力 (化学結合力), 静電気力 (Maxwell 応力), van der Waals 力, 疎水的相互作用, 水素結合力, 溶媒和力, Pauli 斥力, 重力, など様々なものが存在する.<sup>64)</sup> 一般に, 相互作用力には加算則が成り立ち, これらの力の和として物質には力が働く. AFM 計測においては, 近距離相互作用と長距離相互作用に分類することが重要となる.

#### 近距離相互作用

通常, 原子間距離 (0.1 nm) 程度の非常に小さい距離で働く力で, 高分解能観察のために用いられる相互作用力. 超高真空中では化学結合力, 水溶液中においては Pauli 斥力が主に用いられる.

#### 長距離相互作用

10 nm 以上の長距離から 0.2 nm といった原子間距離程度まで作用する相互作用力で, 高分解能観察の妨げとなる. 超高真空中では van der Waals 力, 液中においては電気二重層力がこれに当たる.

以下では, 液中環境下において重要となる van der Waals 力, Pauli 斥力, 電気二重層力, Maxwell 応力, 溶媒和力について説明する.

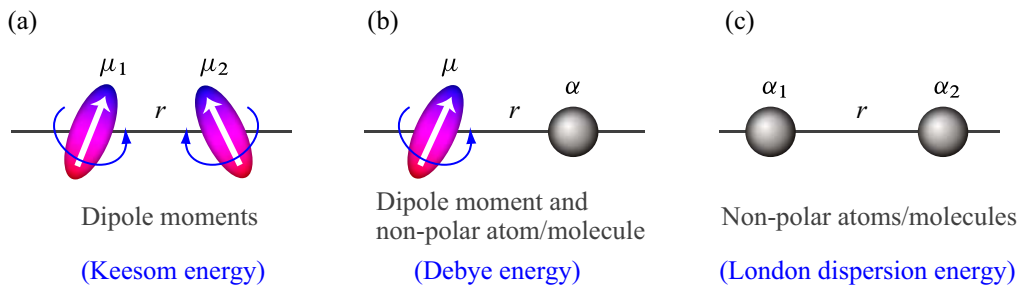


図 2.6 van der Waals 力の模式図. (a) Keesom エネルギー. (b) Debye エネルギー. (c) London 分散エネルギー.

## 2.4.2 Lifshitz-van der Waals 力

### van der Waals 力の一般論

電荷あるいは双極子モーメントをもつ原子・分子の間には古典的電磁気学から予想される通り、クーロン力が働く。一方で、電荷的に中性で且つ双極子モーメントをもたない原子・分子の間であっても、量子論的に生じる一時的な電気双極子間の引力によって弱い分子間力が生じる。この現象は、van der Waals が実在気体の状態方程式を定式化した際に導入された凝縮力であり、それ故、彼の名を冠して van der Waals 力 (**van der Waals force**) と呼ばれる。van der Waals 力は広義には、以下の 3 つが含まれる。

- 誘起相互作用 (Debye 相互作用)<sup>65)</sup> 双極子–誘起双極子相互作用
- 配向相互作用 (Keesom 相互作用)<sup>66)</sup> 双極子–双極子相互作用
- 分散相互作用 (London 分散相互作用)<sup>67)</sup> 誘起双極子–誘起双極子相互作用

図 2.6 にこれら 3 種の相互作用力の模式図を示す。このように van der Waals 力は、真電荷を含まない双極子モーメントや中性の無極性の原子や分子の間に働く力である。この力は次式に示すように Keesom 相互作用エネルギー  $U_{or}$ 、Debye 相互作用エネルギー  $U_{ind}$ 、London 分散相互作用エネルギー  $U_{disp}$  の総和によって表される。

$$U_{vdw}(r) = U_{or}(r) + U_{ind}(r) + U_{disp}(r) = -\frac{C_{or} + C_{ind} + C_{disp}}{r^6} \quad (2.38)$$

ここで、 $U_{or}$  および  $U_{ind}$  はそれぞれ次式で表される。

$$U_{or}(r) = -\frac{\mu_1^2 \mu_2^2}{3k_B T (4\pi\epsilon_0)^2 r^6} \quad (2.39)$$

$$U_{ind}(r) = -\frac{\mu_1^2 \alpha_2 + \mu_2^2 \alpha_1}{(4\pi\epsilon_0)^2 r^6} \quad (2.40)$$

$U_{disp}$  は 2 個の同一な原子・分子間の場合には London の有名な次式で表される。

$$U_{disp}(r) = -\frac{3}{4} \frac{\alpha^2 h\nu}{(4\pi\epsilon_0)^2 r^6} \quad (2.41)$$

## 2.4 液中環境下において働く相互作用力

2 個の異種原子間の相互作用エネルギーの場合には、次式で表される。

$$U_{\text{disp}}(r) = -\frac{3}{2} \frac{\alpha_1 \alpha_2}{(4\pi\epsilon_0)^2 r^6} \frac{h\nu_1\nu_2}{(\nu_1 + \nu_2)} \quad (2.42)$$

このように van der Waals 相互作用エネルギーは 3 種の相互作用によって構成されるが、いずれも逆 6 乗則の距離依存性をもつことが分かる。

### London-van der Waals 力

上記で説明した 3 種の相互作用の中でも、分散相互作用が支配的になる場合が多く、分散相互作用のみを含んだ London の式 (2.41) によって van der Waals 力は記述されることが多い。1930 年、London によって van der Waals 分散力の起源が明らかとなった。<sup>68)</sup> 希ガス原子のような電荷的に中性で且つ双極子モーメントが殆ど無い無極性な原子・分子であっても、原子・分子内の電子分布が、定常的に対称で無極性な状態であっても、瞬間的には非対称な分布となる場合があり、これによって生じる電気双極子 (双極子モーメント) が、同様にしてできた周りの分子の電気双極子同士と相互作用する。London は量子力学的摂動論を用い、中性原子間での瞬間双極子-誘起双極子相互作用とみなして、2 個の Bohr 原子間をモデルにして、上記の機構で分散力が働くことを示したので電子の量子論的挙動により自発的分極を起こすことに基づく分散力を London 分散力<sup>\*7)</sup>と呼ぶ。量子論的には量子化された場の零点エネルギー (量子揺らぎ) による相互作用である。

### Hamaker 定数

London の式は、原子・分子間に働く力を記述するものであったが、これは Hamaker 定数を導入することにより、容易に任意の形状をもった巨視的物体間に働く力に拡張することができる。<sup>69)</sup> このために以下に示す 2 つの仮定を行う。

- 相互作用が非遅延的である (Non-retarded)
- 相互作用が加算的である (Additive)

van der Waals 分散相互作用は、主に可視光及び紫外光領域の電磁波により引き起こされる力であり、光速という有限の速度で伝搬する現象である。そのため、物質間の距離が数 nm を超えると遅延効果により相互作用が急激に減少するが、一つ目の仮定は、この効果を見捨てるというものである。二つ目の仮定は、van der Waals 力は本質的には多体問題を含んでおり、重力や Coulomb 力とは異なり、それぞれの力は独立して働くものではないが、これを次式に示すように原子・分子対ごとに可算できるものとして扱うというものである。

$$U_{\text{total}} = \frac{1}{2} \sum_{i=0}^N \sum_{j=0(\neq i)}^N U_{ij}(r_{ij}) \quad (2.43)$$

<sup>\*7)</sup> これは、分散に関与する力という意味ではなく、分極率の振動数依存特性を分散特性とよぶことにちなむ名称である。



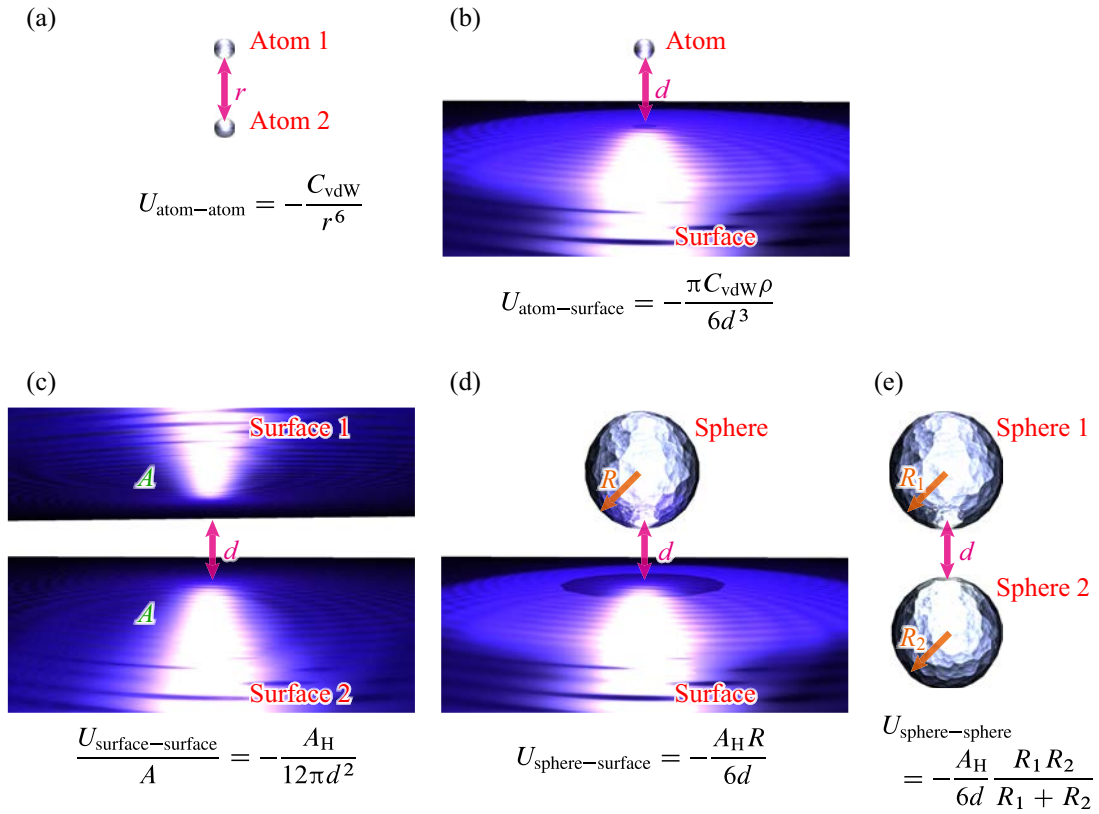


図 2.7 Hamaker の総和法の模式図. (a) 原子-原子間, (b) 原子-半無限平面間, (c) 半無限平面-半無限平面間, (d) 球-半無限平面間, (e) 球-球間, を表す.

すなわち, 原子の分極率は他の原子との相互作用により変化するものであるが, これを無視し一つの原子の相互作用を足し合わせることができるものとする.

以上の仮定を行った上で, Hamaker 定数を次式で定義する.

$$A_H = \pi^2 C_{\text{vdW}} \rho_1 \rho_2 \quad (2.44)$$

ここで,  $C_{\text{vdW}}$  は原子-原子対における相互作用係数,  $\rho$  は分極率を表す. この Hamaker 定数を求めることができれば, 次に示す Hamaker の総和法により任意の形状の物質間に働く van der Waals 相互作用エネルギーを求めることができる.

図 2.7 に, いくつかの形状の Hamaker の総和法の模式図を示す. 原子-原子間に働く van der Waals 相互作用エネルギーは, 式 (2.43) を積分することにより, 原子-表面間および表面-表面間の相互作用エネルギーが求まる. これらは厳密に正しい式である. 表面-表面間の相互作用エネルギーを出発点として, 一般的に次式に示す Derjaguin 近似 (Derjaguin approximation)<sup>70)</sup> を用いて球-平面間や球-球間などの任意の形状をもった物体間の相互作用力およびエネルギーが求められる.

$$F_{\text{sphere-plane}}(d) = 2\pi R_{\text{sphere}} G_{\text{planes}}(d) \quad (2.45)$$

この近似式は,  $R_{\text{sphere}} \gg d$  と球の大きさが物体間の距離に比べて大きい場合に成り立つ. このように原子-原子間であれば相互作用の距離依存性が逆 7 乗則であったものが,

## 2.4 液中環境下において働く相互作用力

より巨視的な形状になることで、指数が減少することが分かる。この中でも、本研究では探針先端に形状に近い球と、試料表面としての半無限平面間の相互作用の式を用いることとなる。

このように London の理論および Hamaker 定数の導入によって、真空中における物質間の van der Waals 力を理論的に予測可能になった。しかしながら、上記で 2 つ仮定をしておりこれらの現象を記述することができない。また、その他にも 2 つの大きな問題を含んでいる。すなわち、London の理論は真空中で存在する物体間の理論であり、本研究で用いている水溶液中など媒質中での、物体の実効分極率が変化する効果を考慮に入れていない。更に、複数のイオン化エネルギーをもつ物体間の相互作用を扱うことができない。これらの問題を解決するためには場の量子論が必要であり、次に説明する Lifshitz 理論が必要となる。

### Lifshitz-van der Waals 力

上記で述べたように量子論に基づいて導出された van der Waals 相互作用力は、多体効果を含んでいないために、第 3 の原子・分子から受ける相互作用や物質間に存在する媒質による余剰分極効果を考慮に入れていない。1956 年、この問題を解決するために Lifshitz らによって Lifshitz 理論 (Lifshitz theory)<sup>71,72)</sup> が考案された。<sup>\*8)</sup> Lifshitz は、London の方法とは異なり、原子一つ一つを区別されたものではなく、連続体の理論として扱うことにより、この問題を克服した。これにより加算性の問題を避けることができる。この理論は場の量子論を元に導出された理論であり元論文は極めて難解であるが、この理論を用いれば今のところ原子スケールと比べると巨視的な系においては、完全に van der Waals 力を記述することができると考えられている。この理論は、London の理論では取り扱うことのできない、複数のイオン化周波数をもつ物質間の力及び媒質中における力も取り扱うことが可能である。また、Lifshitz 理論を用いれば、Keesom 相互作用、Debye 相互作用、London 分散相互作用を一つの式で表現することができる。van der Waals 相互作用は光速で伝搬するため、物質間距離が数 nm を超えたあたりで、遅延効果が生じる。遅延効果はゼロ振動数項である Keesom 相互作用、Debye 相互作用に作用せず、London 分散相互作用のみに作用する。

遅延効果を含む完全な Lifshitz 理論の一般式を次に示す。距離  $d$  離れた二つの半無限平板 1 と 2 に間に生じる単位面積当たりの電気力学的自由エネルギー  $G_{\text{ret}}(d, T)$  は次式で表される。

$$G_{\text{ret}}(d, T) = \frac{k_B T}{8\pi^2 d^2} \sum_{n=0}^{\infty}{}' \int_{r_n}^{\infty} dx x \ln \left[ (1 - \Delta_{1m}^{\text{TE}} \Delta_{2m}^{\text{TE}} e^{-x}) (1 - \Delta_{1m}^{\text{TM}} \Delta_{2m}^{\text{TM}} e^{-x}) \right] \quad (2.46)$$

ここで、 $\sum_{n=0}^{\infty}{}'$  は  $n = 0$  の項に  $1/2$  を掛けることを意味する。式 (2.46) における変数は

<sup>\*8)</sup> Lifshitz 理論の詳細は Mahanty によるもの<sup>73)</sup> や Parsegian によるもの<sup>74)</sup> がある。

次式によって表される.

$$\Delta_{im}^{\text{TE}} = \frac{s_i \varepsilon_m(i\nu) - s_m \varepsilon_i(i\nu)}{s_i \varepsilon_m(i\nu) + s_m \varepsilon_i(i\nu)}, \quad \Delta_{im}^{\text{TM}} = \frac{s_i \mu_m(i\nu) - s_m \mu_i(i\nu)}{s_i \mu_m(i\nu) + s_m \mu_i(i\nu)}$$

$$s_i = \sqrt{p^2 - 1 + \left[ \frac{\varepsilon_i(i\nu) \mu_i(i\nu)}{\varepsilon_m(i\nu) \mu_m(i\nu)} \right]}, \quad s_m = p \quad (2.47)$$

ここで, 式 (2.47) における変数は次式によって表される.

$$p = x/r_n, \quad r_n = \left[ \frac{2d \sqrt{\varepsilon_m(i\nu) \mu_m(i\nu)}}{c} \right] \nu_n \quad (2.48)$$

ここで,  $r_n$  は電磁波の遅延度を表すパラメータである. 振動数  $\nu_n$ <sup>\*9)</sup> は量子化されており次式により表される.

$$\nu_n = \frac{2\pi k_B T}{h} n \quad (n = 0, 1, 2, \dots) \quad (2.49)$$

一見, 式 (2.46) は Hamaker の総和法の球-無限平面間の式と同じ形をしているように見えるが, 級数の中にも平面間距離  $d$  を含むため, Hamaker 定数が平面間の距離によって変化することを意味する.

熱的励起エネルギー  $k_B T$  が光子エネルギー  $h\nu$  よりも小さい場合には, 熱的な電荷の揺らぎがなくなり, 不確定性原理によるゼロ点エネルギーのみが残る.<sup>\*10)</sup> ゼロ温度極限により, 単位面積当たりの電気力学的自由エネルギー  $G_{\text{ret}}(d, T \rightarrow 0)$  は次式となる.

$$G_{\text{ret}}(d, T \rightarrow 0) = \frac{h}{(4\pi)^2 d^2} \int_0^\infty d\nu \int_{r_n}^\infty dx x \ln \left[ (1 - \Delta_{1m}^{\text{TE}} \Delta_{2m}^{\text{TE}} e^{-x}) (1 - \Delta_{1m}^{\text{TM}} \Delta_{2m}^{\text{TM}} e^{-x}) \right] \quad (2.50)$$

ここで, 物質間の距離  $d \gg$  全吸収波長という関係が成り立つとき, 遅延的な効果のみによって相互作用が支配される. また, 一部の金属を除いてほとんどの物質の比透磁率は 1 であるという条件により, 次式となる.

$$G_{\text{ret}}(d \rightarrow \infty, T \rightarrow 0) = \frac{hc}{(4\pi)^2 \varepsilon_m d^3} \overline{\Delta}_{1m}^{\text{TE}} \overline{\Delta}_{2m}^{\text{TE}} \quad (2.51)$$

$$\overline{\Delta}_{im}^{\text{TE}} = \frac{\sqrt{\varepsilon_i} - \sqrt{\varepsilon_m}}{\sqrt{\varepsilon_i} + \sqrt{\varepsilon_m}} = \frac{n_i - n_m}{n_i + n_m} \quad (2.52)$$

<sup>\*9)</sup> 周波数  $f$  と振動数  $\nu$  は全く同じ物理量であるが, 慣例として“周波数”は電気振動(電磁波や振動電流)のような電気工学・電波工学または音響工学などで用いられる工学用語であるのに対し, 力学的運動など自然科学(理学)における物理現象には“振動数”が用いられる.

<sup>\*10)</sup> 物質の電子分極の誘電緩和周波数はおよそ  $10^{15}$  Hz であり,  $T = h\nu/k_B$  を計算すると,  $T \approx 48000$  K となり,  $T \ll 48000$  K であれば, 低温における近似が使えることが分かる.

## 2.4 液中環境下において働く相互作用力

ここで、可視光領域においては、 $\varepsilon_i = n_i^2$  のように誘電率は屈折率の 2 乗になるという条件による近似が可能となる。上式により、距離の増大とともに非遅延的相互作用から遅延的相互作用に移り、相互作用の距離依存性が逆 2 乗から逆 3 乗に変化することが分かる。また、Hamaker 定数自体も距離とともに漸次減少し、 $d = 10 \text{ nm}$  に達すると遅延のないときの半分以下になることもある。すなわち、遅延的な相互作用は非遅延的な相互作用と比べて、表面近傍で速く減衰することを意味する。特に媒質中においては真空中と比べて光速度が小さいため、遅延効果がより近距離から影響しはじめ、効果が顕著に表れやすい。

更に、真空中において二つの半無限平板が理想的な導電性の金属である場合には、有名な Casimir 効果<sup>75,76)</sup> である次式となる。

$$G_{\text{Casimir}}(d, T \rightarrow 0) = -\frac{\hbar c \pi^2}{720 d^3} \quad (2.53)$$

この式は Lifshitz が van der Waals 力の理論を発表するよりも前の 1948 年に、Casimir 及び Polder によって予言されたために、Casimir-Polder 力とも呼ばれる。この力は根源的には、van der Waals 力と同じはずであるが、van der Waals 力は極めて近距離でしか働かないのに対し、Casimir-Polder 力は完全に遠距離力であるため、全く別の力のように観察され、別の名称と呼ばれる。

ゼロ温度極限において、平面間距離が小さく遅延効果を見捨てることとすると、非遅延 Lifshitz 理論である次式が得られる。

$$G_{\text{non-ret}}(d \rightarrow 0, T \rightarrow 0) = -\frac{\hbar}{16\pi^2 d^2} \int_0^\infty d\nu \sum_0^\infty \frac{(\Delta'_{1m}{}^{\text{TE}} \Delta'_{2m}{}^{\text{TE}})^n}{n^3} \quad (2.54)$$

$$\Delta'_{im}{}^{\text{TE}} = \frac{\varepsilon_m(i\nu) - \varepsilon_i(i\nu)}{\varepsilon_m(i\nu) + \varepsilon_i(i\nu)} \quad (2.55)$$

更に、2 次以上の高次項は 5% 以上の寄与することがほとんどないため、これらの項を見捨てることと次式が得られる。

$$G_{\text{non-ret}}(d \rightarrow 0, T \rightarrow 0) \approx -\frac{\hbar}{16\pi^2 d^2} \int_0^\infty d\nu \Delta'_{1m}{}^{\text{TE}} \Delta'_{2m}{}^{\text{TE}} \quad (2.56)$$

また、ほとんどの媒質・物質の組み合わせにおいて、van der Waals 力は常に引力相互作用として働くが、斥力相互作用として働くこともある。<sup>\*11)</sup>

次に、単位面積当たりのエネルギーを Hamaker の総和法によって表す。このとき、配向及び誘起相互作用によるゼロ振動数成分  $A_{H,\nu=0}$  (Keesom および Debye 相互作用)

\*11)  $\varepsilon_1(i\nu) > \varepsilon_m(i\nu) > \varepsilon_2(i\nu)$  という条件が成立するとき、この力は斥力となることが Lifshitz らによって予言された。<sup>72)</sup> この予測は 2009 年、Munday らによってコロイダルプローブを用いた AFM による実験により実証された。<sup>77)</sup>

及び、分散相互作用による成分  $A_{H,\nu>0}$  に分かれる。

$$A_H = A_{H,\nu=0} + A_{H,\nu>0} \quad (2.57)$$

$$A_{H,\nu=0} \approx \frac{3}{4} k_B T \left[ \frac{\varepsilon_1(0) - \varepsilon_3(0)}{\varepsilon_1(0) + \varepsilon_3(0)} \right] \left[ \frac{\varepsilon_2(0) - \varepsilon_3(0)}{\varepsilon_2(0) + \varepsilon_3(0)} \right] \quad (2.58)$$

$$A_{H,\nu>0} \approx \frac{3h}{4\pi} \int_{\nu_1}^{\infty} d\nu \left[ \frac{\varepsilon_1(i\nu) - \varepsilon_3(i\nu)}{\varepsilon_1(i\nu) + \varepsilon_3(i\nu)} \right] \left[ \frac{\varepsilon_2(i\nu) - \varepsilon_3(i\nu)}{\varepsilon_2(i\nu) + \varepsilon_3(i\nu)} \right] \quad (2.59)$$

ここで第 1 吸収振動数は、25°C において式 (2.49) より、 $\nu_1 = 3.9 \times 10^{13}$  Hz となり、外殻電子の励起エネルギーと同程度である。

Lifshitz 理論は媒質中における表面間に働く力を予測する理論であるが、1963 年に McLachlan によって媒質中における分子間に働く力を予測する理論が提出された。<sup>78,79)</sup> McLachlan が提出したものは、Lifshitz 理論から導出したものではないが、Lifshitz 理論にある近似を行うことによって導出できるため、Lifshitz 理論は McLachlan の式も内包していると言える。

#### 電解質溶液中における van der Waals 力

Lifshitz 理論により水溶液中も含む媒質中における van der Waals 力を扱うことが可能である。真空中では Hamaker 定数は  $10^{-19}$  程度であるが、水中では  $10^{-20}$  程度とおよそ一桁小さな値となり、van der Waals 力は水中の方が小さくなる。また、電解質水溶液中においては、ゼロ振動数項が電解質による遮蔽効果を受けるために、次式に示すような形となる。<sup>73)</sup>

$$A_H = A_{H,\nu=0} \exp(-2\kappa_D d) + A_{H,\nu>0} \quad (2.60)$$

ここで電解質による遮蔽効果の距離依存性が指数関数になる理由は次節で説明する。ここで、指数関数の中に 2 という係数が含まれているのは、伝搬する電磁波が往路と復路で両方とも遮蔽効果を受け、減衰するためである。

### 2.4.3 電気二重層力と静電気力

本節では、電解質溶液中における表面間に働く静電相互作用力について説明する。電解質水溶液中において帯電した表面間が近付いた際に働く静電相互作用力には電気二重層力と静電気力 (Maxwell 応力) がある。電気二重層力は 2 つの固体表面の拡散二重層が重なることで、局所的な同種イオンの濃度が増加するために、エントロピー増大の法則に従って、濃度の増加を減少させようとして働く浸透圧力であり、常に斥力相互作用として働く。<sup>\*12)</sup> 静電気力は、真空中と同じく 2 つ固体の表面電位が異なる場合に常に働く電磁気学的な力であり、常に引力相互作用として働く。

<sup>\*12)</sup> P-B 方程式では、同じ電位をもつ固体表面の間には斥力的な静電相互作用力の解しか存在しない。しかしながら、実験的には長距離的な引力相互作用力が検出されたという報告もある。<sup>80,81)</sup> この現象は、平均場近似では現れないイオンの閉じ込め効果によるものであると考えられている。<sup>82,83)</sup>

## 2.4 液中環境下において働く相互作用力

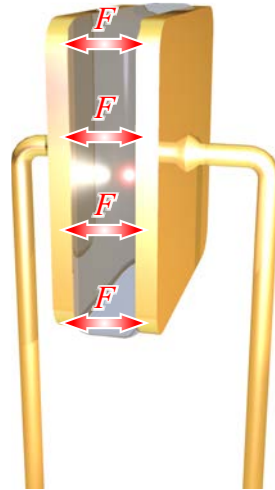


図 2.8 平行平板の模式図.

電解質溶液中における 2 つの平面間に働く単位面積当たりの静電相互作用力  $P(d)$  は次式で表される.

$$P(d) = -\frac{\varepsilon_0 \varepsilon_r}{2} \left[ \frac{d\psi(d)}{dd} \right]^2 + 2nk_B T \left[ \cosh \left( \frac{e\psi(d)}{k_B T} \right) - 1 \right] \quad (2.61)$$

ここで,  $\psi(d)$  は平面間の中心位置における電位を表す. この式は厳密には数値的にしか解くことができない.<sup>\*13)</sup> また, そのために境界条件をそれぞれの平面に対して独立して決める必要がある. 境界条件には大きく分けて以下の 2 つがある.

1. 一定表面電荷 (Constant Charge: CC) — Dirichlet 条件
2. 一定表面電位 (Constant Potential: CP) — Neumann 条件

CC 条件とは, 2 つの表面が近付いた際に, カウンターイオンの吸着による電荷の中和がなく, 電荷密度が変化しない条件である. これは絶縁体などで電荷が表面にトラップされたケースが当てはまる. CP 条件とは, 2 つの表面が近付いた際に, カウンターイオンの吸着による電荷の中和が起こり, 表面電位が変化しない条件である. これは, potentiostat を用いて電位を制御した状態で表面を近づけたケースが当てはまる. これらは極端なケースであり, 実際にはこれらの中にあることがほとんどである.

拡散二重層の重なりが小さく, 表面電位が  $\psi_0 \ll 25 \text{ mV}$  と小さい場合には解析的な近似解が存在し, Linear P-B expression と呼ばれる次式で表される.<sup>87,88)</sup>

$$P_{CC,CP} = \frac{n_\infty z^2 e^2}{k_B T} \left[ \frac{2\psi_1 \psi_2 \cosh \kappa_D d \pm \psi_1^2 \pm \psi_2^2}{\sinh^2 \kappa_D d} \right] \quad (2.62)$$

ここで複号は正のとき CC 条件, 負のとき CP 条件を表す. また, 2 つの表面の電位の足し合わせる近似を行う Linear Superposition Approximation (LSA) は常に CC と CP の

<sup>\*13)</sup> 2 つの表面の電位が同じ場合,<sup>84)</sup> 異なる場合.<sup>85,86)</sup>

間に解をもつため一般的によく用いられる。<sup>89)</sup>

$$P_{\text{LSA}} = 64n_{\infty}k_{\text{B}}T\gamma_1\gamma_2 \exp(-\kappa_{\text{D}}d) \quad (2.63)$$

ここで、 $\gamma_i$  は式 (2.12) に示されたものである。これらの式は半無限平面間の力であるが、AFM 探針の場合には式 (2.63) を  $z$  について積分し、単位面積当たりのエネルギーに変換した後に、球-平面間の Derjaguin 近似 (式 (2.45)) により得られる次式が一般的に用いられる。

$$F_{\text{LSA}}(d) = \left( \frac{128\pi R_{\text{sphere}}n_{\infty}k_{\text{B}}T\gamma_1\gamma_2}{\kappa_{\text{D}}} \right) e^{-\kappa_{\text{D}}d} \quad (2.64)$$

上記で述べた EDL 力と van der Waals 力を合わせたものを、Derjaguin と Landau および Verwey と Overbeek の名前にちなんで DLVO 理論あるいは DLVO 力と呼び、次式で表される。<sup>90,91)</sup>

$$F_{\text{DLVO}}(d) = F_{\text{vdW}}(d) + F_{\text{EDL}}(d) \quad (2.65)$$

#### 2.4.4 Pauli 斥力

原子・分子をお互いの電子雲が重なり合う程度にまで近接すると、Pauli の排他原理による斥力相互作用が働く。この斥力相互作用を Pauli 斥力と呼ぶ。Pauli 斥力には、van der Waals 力のように理論的に導出された距離依存性を表す式が存在しないが、定性的には、剛体球ポテンシャル、べき指数則ポテンシャル、または指数関数ポテンシャルによって表現される。

剛体球ポテンシャルを用いた Pauli 斥力は次式で表される。

$$U(r) = + \left( \frac{\sigma}{r} \right)^n, n = \infty \quad (2.66)$$

ここで、 $\sigma$  は van der Waals 半径の 2 倍に近い値である。この式は  $r = \sigma$  を境界として、 $U(r)$  がステップ関数的に不連続に 0 から  $\infty$  まで増加するため、剛体球斥力をうまく表しているといえる。

また、べき指数則ポテンシャルは次式で表される。

$$U(r) = + \left( \frac{\sigma}{r} \right)^n, (n = 9-16) \quad (2.67)$$

指数関数ポテンシャルは次式で表される。

$$U(r) = +ce^{-r/\sigma_0} \quad (2.68)$$

べき指数則ポテンシャルはほとんど理論的根拠をもっていないが、指数関数ポテンシャルには若干の理論的正当性がある。数学的な便利さのために、これらのポテンシャルが用いられることが多い。

べき指数則ポテンシャルおよび指数関数ポテンシャルは、van der Waals 力や化学結合力など引力相互作用と併せて、それぞれ次式に示す Lennard-Jones 型の 6-12 ポテン

## 2.5 本章のまとめ

---

シャル<sup>92)</sup> および Morse ポテンシャル<sup>93)</sup> と呼ばれる式で用いられることが多い。

$$U_{\text{LJ}}(r) = \frac{A}{r^{12}} - \frac{B}{r^6} = 4\epsilon_{\text{LJ}} \left[ \left( \frac{\sigma}{r} \right)^{12} - \left( \frac{\sigma}{r} \right)^6 \right] \quad (2.69)$$

$$U_{\text{Morse}}(r) = U_{\text{Morse}}(0) [\exp(-2ar) - \exp(-ar)] \quad (2.70)$$

ここで、 $r$ ,  $\epsilon_{\text{LJ}}$ ,  $\sigma$  はそれぞれ原子間距離、凝集エネルギー、平衡状態における原子間距離を表す。Morse ポテンシャルの第 2 項は化学結合力を表しており、Morse ポテンシャルは、平衡距離にある化学結合した原子間に働く相互作用力を記述するのに適している。Lennard-Jones 型の 6-12 ポテンシャルは、平衡距離にない 2 つの原子の近づけた際に原子間に働く相互作用力を記述するのに適しており、AFM の原理にも用いられる。

### 2.4.5 溶媒和力

溶媒和力とは 2 つの表面が近接した際に、その間に溶媒分子が挟み込まれ、それにより相互作用力が振動する力であり、振動力とも呼ばれる。第 1 近似では、次式に示す指数関数的に減衰する  $\cos$  関数で記述できる。<sup>94,95)</sup>

$$P(d) \approx -k_{\text{B}} T n_{\infty} \cos \left( \frac{2\pi d}{\sigma} \right) \exp \left( -\frac{d}{\sigma} \right) \quad (2.71)$$

液体-液体間または液体-表面間に静電相互作用力などの引力相互作用が存在しない場合でも、第 3 章で述べる SFA などのように、溶媒分子と比べて大きな剛体壁を用いた場合には、振動力は現れる。そのため、液体-表面間の引力相互作用を測定するためには、SPM 探針のような尖った針を用いて、溶媒和力を計測する必要がある。

## 2.5 本章のまとめ

本章では、固液界面の基礎原理に関して説明した。液中環境、特に極性溶媒中においては、極性溶媒分子および電解質イオンによる電気二重層の形成や、イオン伝導などの現象が現れるため、真空中とは大きく異なった物理を見ることができる。固体の表面電荷を遮蔽する形で形成される電気二重層は拡散二重層および吸着層の 2 つから構成される。外側に位置する拡散二重層のほとんどの物理現象は非線形 Poisson-Boltzmann 方程式による予測可能であるが、内側に位置する吸着層内に働く電場や相互作用力といった物理現象はこのようにテクノロジーの発達した今日でさえ未開拓の分野であると言える。電気二重層は等価回路的にも複雑な分布定数回路となるため、その扱いは困難であるが巨視的には Randles の等価回路と呼ばれる比較的簡単なモデルによって表される。また、AFM 測定では探針と試料の間に働く相互作用力を理解することが必要不可欠であり、液中環境下において重要となる van der Waals 力、電気二重層力、Pauli 斥力および溶媒和力に関して説明した。本論文を理解するためにはこれら固液界面における基礎原理を理解することが必要不可欠である。



## 第 3 章

# 固液界面における局所静電相互作用力計測へ向けた高分解能 FM-AFM の開発

本章では, 本研究において中心的な役目を担う走査プローブ顕微鏡, 特に原子間力顕微鏡の動作原理ならびに液中環境下における測定のための装置構成に関して説明する.

### 3.1 基本的概念

図 3.1 に, 走査プローブ顕微鏡 (Scanning Probe Microscopy: SPM)<sup>\*1)</sup> の概念図を示す. このように, SPM は nm scale で小さな曲率半径を有する探針或いはそれに相当する尖った探針 (Probe Tip) を用いて, 物質の表面 (Sample Surface) をラスタ走査することで表面形状を拡大観察する顕微鏡の 1 種である.

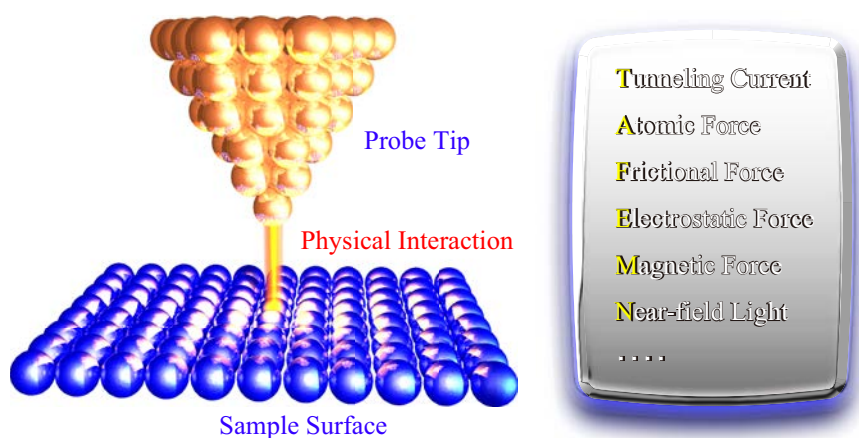


図 3.1 SPM の概念図および探針-試料間距離制御のために用いられる様々な相互作用.

\*1) “走査型プローブ顕微鏡” と呼ばれることも多いが, “走査型” ではないプローブ顕微鏡は存在しないため, 厳密には “走査プローブ顕微鏡” が正しい用法である.

### 3.1 基本的概念

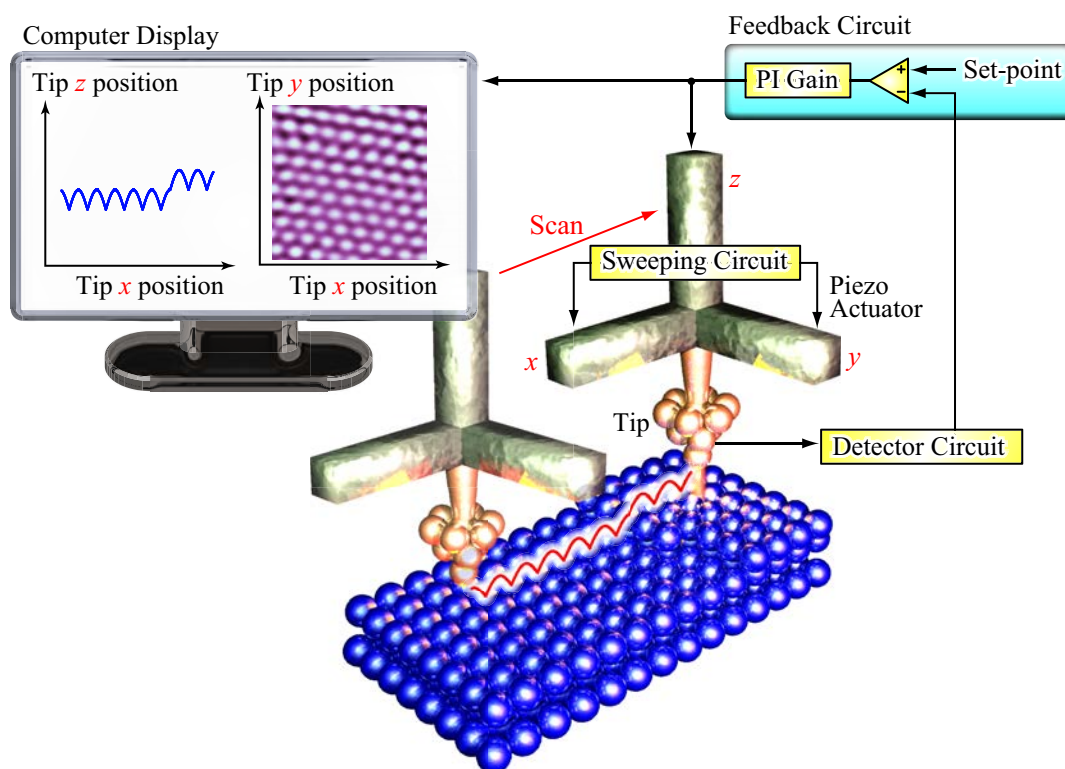


図 3.2 SPM の基本的な装置構成とその動作イメージ。

ラスタ走査するためには、探針-試料間の距離を一定に保つ必要があるが、そのためにトンネル電流 (Tunneling Current)、相互作用力 (Interaction Force)、近接場光 (Near-Field Light) など様々な物理現象が用いられる。試料の内部を 3 次元で可視化できるものもあるが、そのほとんどは試料表面及びその近傍のみを 3 次元で可視化するためのものである。また、探針を試料表面上で静止させてあるパラメータを操作することでスペクトロスコピー的な測定も可能である。図 3.2 に SPM の基本的な装置構成を示す。SPM は大きく分けて次に示す 3 つの部位で構成される。

1. 探針-試料間に働く相互作用を検出するための検出回路 (Detector Circuit)
2. 探針を走査するための走査回路 (Sweeping Circuit)
3. 探針を制御するためのフィードバック回路及び制御装置 (Feedback Circuit)

SPM には非常に多くの種類があるが、探針-試料間距離制御のために何の物理的相互作用を用いるかで分類される。すなわち、トンネル電流、力、近接場光、磁気、といったものが挙げられ、ある物理量を一定に保つようにフィードバックをかけて表面を走査し表面形状像を得る (Constant interaction)。或いはある表面形状像を取得しながら別の物理量をマッピングすることで表面にある物性量を評価することができる。一般的には、探針で試料表面を走査及び探針-試料間の距離を制御するために、圧電アクチュエータ (ピエゾ素子) の圧電効果が用いられ、そのピエゾ素子にかけた電圧を読み取ることで探針-試料間の 3 次元での相対的な位置を知ることができる。また、このフィードバック

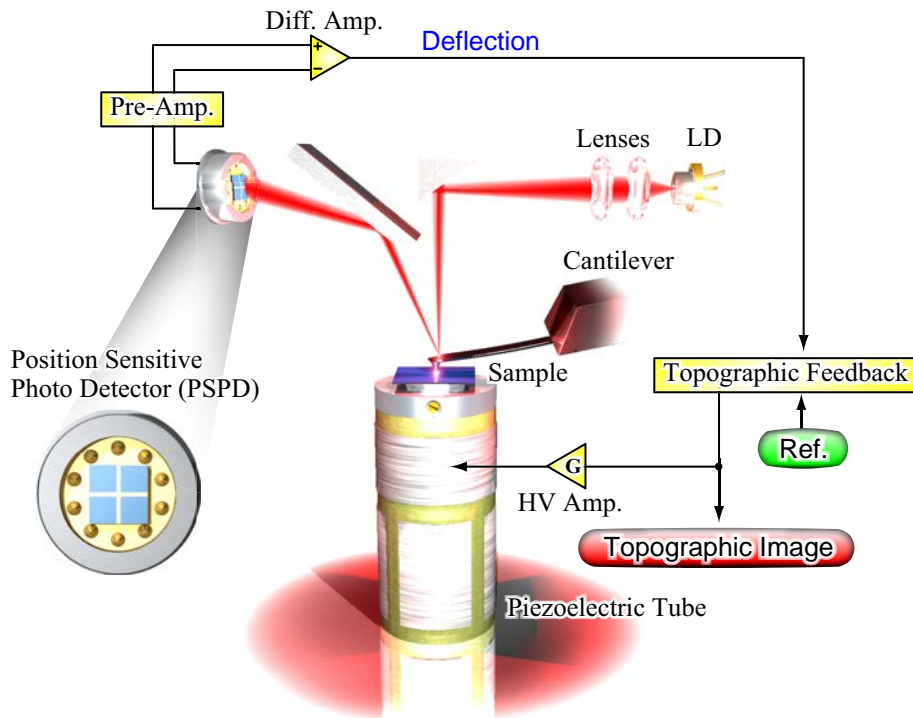


図 3.3 Static-mode AFM の装置構成模式図.

をきかなくして、物理量の変化をマッピングすることも可能であり (**Constant height**), この方法は非常に平坦な表面のみに対象は限られるが  $z$  ピエゾを伸縮する必要がないため、非常に高速な走査が可能となる。

## 3.2 原子間力顕微鏡 (AFM)

原子間力顕微鏡 (**Atomic Force Microscopy: AFM**) は, STM を発明した Binnig とともに Quate, Gerber らによって 1986 年に開発された.<sup>3)</sup> STM の測定対象は導電性物質のみに限られ, 絶縁体表面に測定することはできないという欠点があり, この欠点が補うべく発明されたのが AFM である. AFM では nm scale で尖った探針を用いて探針先端の原子と試料表面の原子との間に働く原子間力・相互作用力を用いて探針-試料間距離制御を行い試料表面構造計測を行う。

大きく分けて AFM には, 静的モード (**Static-mode**) と動的モード (**Dynamic-mode**) が存在する. これらの違いは後述するカンチレバーと呼ばれる探針を励振するかどうかという違いであり, 前者はカンチレバーの変位信号 (**DC deflection**) を用いて探針-試料間制御を行うのに対し, 後者はカンチレバーの共振特性の変化を用いて探針-試料間制御を行う. これらの手法に関して以下で説明する。

## 3.2.1 Static-mode AFM

Static-mode AFM は最初に開発された AFM の基礎原理に用いられるとともに、全ての AFM の基礎となるモードである。図 3.3 に static-mode の装置構成模式図を示す。このように static-mode AFM は、カンチレバー (Cantilever) と呼ばれる  $\mu\text{m}$  scale の大きさの梁構造をもった探針を用いて、試料表面をなぞり、試料表面の構造計測を行う手法である。カンチレバーを励振することなく静止させた状態で、試料に接触させ、探針-試料間に働く相互作用力をカンチレバーの変位 (DC deflection) を用いて検出する手法である。Static-mode は、後述する dynamic-mode と対比するために使われる用語であり、contact-mode AFM<sup>\*2)</sup> という呼び方も一般的に用いられる。後述する方法により、カンチレバーの変位を検出し、エラー信号として用いることにより表面構造計測を行う。AFM の基礎技術と言えるカンチレバーと変位検出系に関して以下で説明する。

## カンチレバー

AFM では試料表面の構造計測を行うため、相互作用力を検出するが、発明当時から様々な方法が考案されてきた。その中でも半導体プロセス技術の MEMS (Micro Electro Mechanical Systems) 技術により、安価で大量生産が容易であるという理由により、カンチレバー (Cantilever) と呼ばれるシリコンや窒化シリコンが主材の薄膜からなる片持ち梁構造をもった探針が一般的に用いられる。図 3.4 に、Nanosensors<sup>\*3)</sup> のカンチレバーの、集束イオンビーム (Focused Ion Beam: FIB, SII Nano Technology SMI2050MS) による 2 次電子像を示す。このようにチップ (Chip) と呼ばれる mm scale の母体の端に、 $\mu\text{m}$  scale の梁構造を有するカンチレバーはついであり、更にそのカンチレバーの先に探針 (Tip) と呼ばれる、nm scale で鋭く尖った針を有するものである。AFM では探針先端と試料に働く相互作用力をカンチレバーの変位により検出し、試料表面の表面形状像を取得する。カンチレバーは等価的にばねと同じ振る舞いをし、カンチレバーの硬さはばね定数  $k_z$  (単位:  $\text{N m}^{-1}$ ) によって表され、フックの法則 ( $F_{\text{ts}} = k_z z$ ) によりレバーの変位より相互作用力を求めることができる。カンチレバーのばね定数  $k_z$  および機械的共振周波数  $f_0$  は、カンチレバーの構造 (幅:  $w$ , 長さ:  $l$ , 厚さ:  $t$ , 探針の高さ:  $h$ ) および材質 (ヤング率:  $E_{\text{cl}}$ , ポアソン比:  $I_z$ , 密度:  $\rho$ ) によって次式により決定される。

$$k_z = \frac{3E_{\text{cl}}I_z}{l^3} = \frac{E_{\text{cl}}}{4} \frac{wt^3}{l^3} \quad (3.1)$$

$$f_0 = \frac{\omega_0}{2\pi} = \frac{0.56}{l^2} \sqrt{\frac{E_{\text{cl}}I_z}{\rho_{\text{cl}}S}} = 0.162 \frac{t}{l^2} \sqrt{\frac{E_{\text{cl}}}{12\rho_{\text{cl}}}} \quad (3.2)$$

\*2) Static-mode は、探針-試料間距離を一定に保ち形状像を取得するモードだけでなく、後述する force-mapping 技術等、カンチレバーを励振させないで測定するモードを全て含むのに対し、contact-mode AFM は、前者のみを含む狭義の意味での static-mode を表し、本論文では区別して用いる。

\*3) Nanosensors は社名ではなく、Nanoworld 社のブランド名である。

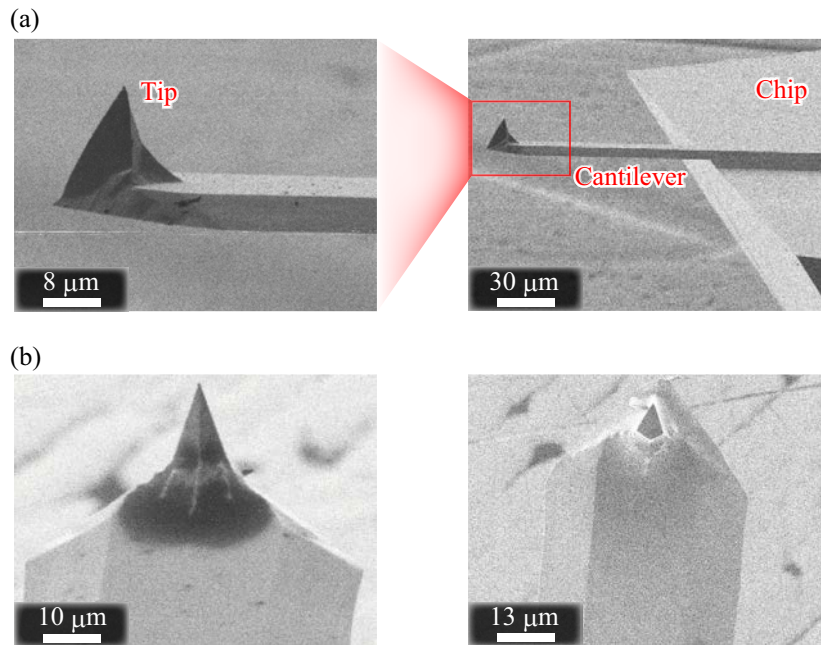


図 3.4 カンチレバー (Nanosensors PPP-NCHPt,  $k_z = 42$  N/m) の FIB による 2 次電子像. (a) side view および (b) bottom view を示す.

上式はカンチレバーの寸法のみにより決定されるものであり、探針の重さを考慮に入れていないが、この効果を考慮に入れると次式となる。

$$f_{0,\text{tip}} = \frac{\sqrt{3}}{2\pi} \sqrt{\frac{E_{\text{cl}}wt^3}{\rho_{\text{cl}}(\pi h^3l^3 + 2.832wtl^4)}} \quad (3.3)$$

後に述べるように、カンチレバーのばね定数が低く、共振周波数が高いほど、雑音強度が低く、力検出感度の高いレバーであると言える。

#### カンチレバー変位検出法

カンチレバーの変位を検出するための手法として AFM の発明以来、トンネル電流検出法<sup>3)</sup>、レーザー光干渉方式<sup>96)</sup>、光てこ方式 (Optical Beam Deflection: OBD)<sup>97)</sup>、自己検出法 (Self-sensitive detection)<sup>98,99)</sup> など様々な検出法が開発されてきた。その中でも、カンチレバーの背面で反射されるレーザー光の角度変化から変位を検出する光てこ方式は高感度かつ、安価であり、簡便な装置構成を有するという理由により、汎用的な AFM 装置では広く用いられている方式である。本研究において用いられている装置でもこの方式を採用しており、以下で概要を述べる。

光てこ方式では、図 3.3 に示すように、レーザーダイオード (Laser Diode: LD) からのレーザー光は、フォーカスレンズで収束されカンチレバーの背面に照射される。そしてカンチレバーの背面からの反射光を四分割されたフォトダイオード (Position Sensitive Photo Detector: PSPD) で検出する。光てこ法で検出される信号はカンチレバーから反

### 3.2 原子間力顕微鏡 (AFM)

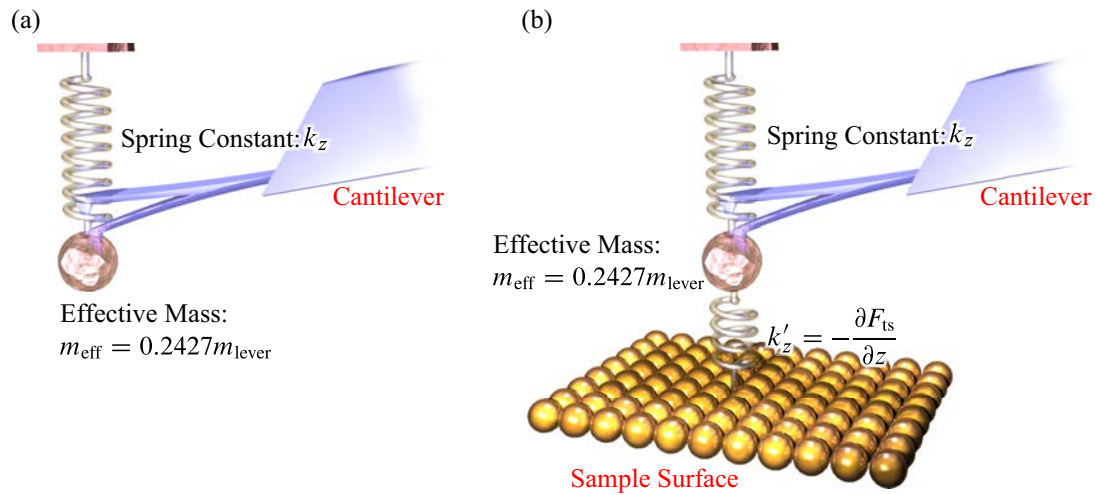


図 3.5 (a) 探針-試料間相互作用のある場合と (b) ない場合における, カンチレバーの調和振動子 (SHO) モデル.

射されるレーザー光の角度であり, 次式で表される.

$$\Delta a \approx 2\Delta\theta s = 3\frac{s}{l}\Delta z \quad (3.4)$$

ここで,  $\Delta a$ ,  $\Delta\theta$ ,  $s$  はそれぞれ, PSPD 上でのレーザースポットの変位, カンチレバー背面から反射されたレーザー光の角度, カンチレバーから PSPD までの距離を表している. 一般的にはカンチレバーの変位が数百倍程度に拡大される. 検出された光電流は I-V 変換器により電圧信号に変換される. 上 2 つの PD からの出力の合計を  $v_A$ , 下 2 つからの出力の合計を  $v_B$  として検出し, 差動増幅器により  $\Delta v_{A-B} = v_A - v_B$  に変換されたものが信号となり, 次式により表される.

$$\Delta v_{A-B} = \eta\alpha P \xi_{\text{PD}} R_{\text{IV}} \frac{3s}{la} \Delta z \quad (3.5)$$

ここで,  $\eta$ ,  $\alpha$ ,  $P$ ,  $\xi_{\text{PD}}$ ,  $R_{\text{IV}}$  はそれぞれ, PSPD の変換効率, レーザー光の減衰係数, レーザー光の出力, カンチレバーの共振周波数での PSPD の利得, I-V 変換器の抵抗値を表している. 光てこ法では, カンチレバーの変位変化をレーザーの角度変化として検出するために, 実際のカンチレバーの変位量を知るためには校正が必要となる.<sup>100)\*4)</sup> また, PSPD は縦方向の信号だけでなく横方向の信号も使うことも可能であり, 摩擦力顕微鏡 (**Lateral Force Microscopy: LFM**) と呼ばれる試料表面の粘弾性測定を行う手法もある.

#### 3.2.2 Dynamic-mode AFM

Contact-mode AFM は横方向への力も強く, 試料へ与えるダメージも大きいため, カンチレバーを振動させながら, カンチレバーの共振特性の変化から探針-試料間に

\*4) 干渉計を使った検出法では校正は不要である.

働く相互作用力を検出する dynamic-mode AFM (**Dynamic Force Microscopy: DFM** と呼ばれる) が開発された. Dynamic-mode AFM は, static-mode AFM とは異なりカンチレバーを励振させた状態でカンチレバーの共振特性により試料表面の構造計測を行う. そのため, 試料と探針が接触する時間が static-mode AFM と比較して短くなるために, 柔らかく傷つきやすい有機材料や生体試料の観察や物性評価に適している. Dynamic-mode AFM には, AM-AFM, FM-AFM, PM-AFM, Exc-AFM など, 共振特性をどのように検出するかによって異なる呼び方がされる. 以下では, 一般的に広く用いられている AM-AFM と FM-AFM に関して説明する.

Dynamic-mode AFM は, 探針-試料間の相互作用によって生じるカンチレバーの共振周波数の変化を利用して探針-試料間の距離制御を行う. 図 3.5(a) にカンチレバーを調和振動子とした模式図を示す. このようにカンチレバーの運動方程式は調和振動子 (**Simple Harmonic Oscillator: SHO**) 近似により次式で表される.

$$m^* \frac{d^2 z}{dt^2} + \gamma \frac{dz}{dt} + k_z z = F_{\text{ext}} \cos \omega t \quad (3.6)$$

より実用的には次式が用いられる.

$$m^* \frac{d^2 z}{dt^2} + \frac{m^* \omega_0}{Q} \frac{dz}{dt} + m^* \omega_0^2 z = F_{\text{ext}} \cos \omega t \quad (3.7)$$

ここで,  $m^*$ ,  $Q$ ,  $\omega_0$ ,  $F_{\text{ext}}$  はそれぞれ, カンチレバーの実効質量, 機械的  $Q$  値, 共振角周波数, 外力を表す. カンチレバーが定常状態にあるときに, カンチレバーの振動位相  $A_{\text{cl}}$  は  $|A_{\text{cl}}| \cos(\omega t + \phi_{\text{cl}})$  という形の解をもつことを仮定して解くと次式のように求まる.

$$A_{\text{cl}} = G_{\text{cl}} F_{\text{ext}} = |A_{\text{cl}}| \cos(\omega t + \phi_{\text{cl}}) \quad (3.8)$$

ここで,  $G_{\text{cl},0}$  はカンチレバーの応答関数 (**Transfer function**) であり, 次式で表される.

$$G_{\text{cl}} = \frac{Q}{Q[1 - (\omega/\omega_0)^2] + i(\omega/\omega_0)} \frac{1}{k_z} = |G_{\text{cl}}| \cos(\omega t + \phi_{\text{cl}}) \quad (3.9a)$$

$$|G_{\text{cl}}| = \frac{Q}{\sqrt{Q^2 (1 - \omega^2/\omega_0^2)^2 + \omega^2/\omega_0^2}} \frac{1}{k_z} \quad (3.9b)$$

$$\phi_{\text{cl}} = \tan^{-1} \left[ \frac{-\omega/\omega_0}{Q (1 - \omega^2/\omega_0^2)} \right] \quad (3.9c)$$

図 3.6(a) および 3.6(b) にそれぞれ, 大気中における典型的な値 ( $f_0 = 300$  kHz,  $Q = 400$ ) および水中における典型的な値 ( $f_0 = 150$  kHz,  $Q = 7$ ) を上式に代入しプロットしたものを示す. 共振周波数において振幅値が最大となり, 位相が  $-90^\circ$  になることが分かる.

次に, 相互作用  $F_{\text{ts}}$  が働いているときの, カンチレバーの共振周波数変化を考える. 自由振動状態におけるカンチレバーの共振周波数  $f_0$  は以下のように与えられる.

$$f_0 = \frac{\omega_0}{2\pi} = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{k_z}{0.2427 m_{\text{lever}}}} = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{k_z}{m^*}} \quad (3.10)$$

### 3.2 原子間力顕微鏡 (AFM)

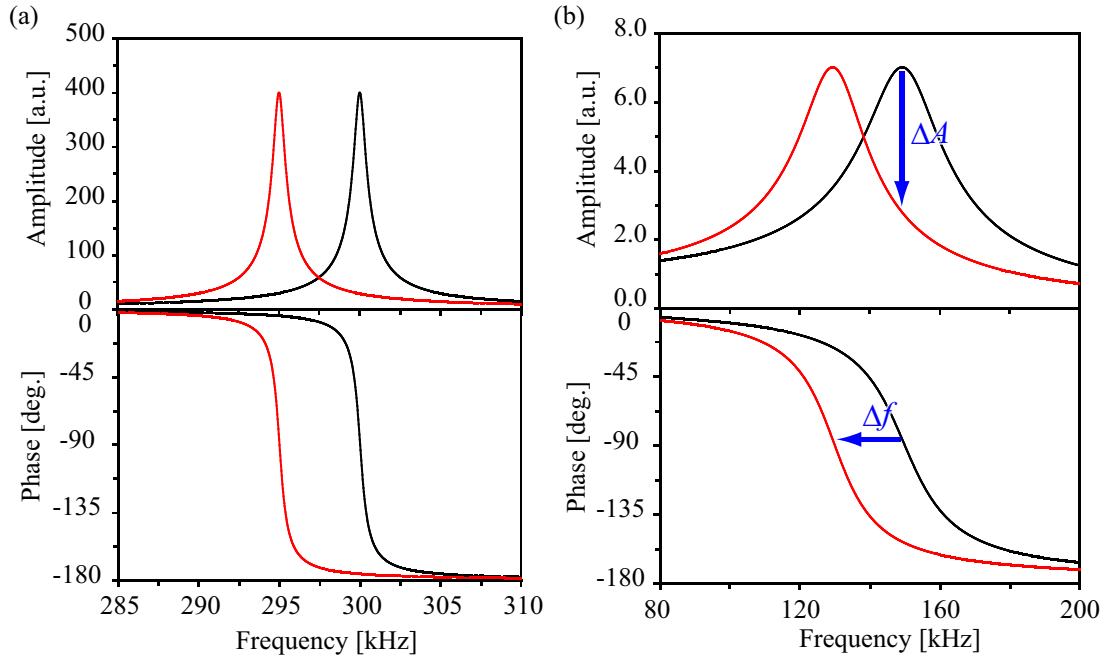


図 3.6 (a) 大気中 ( $f_0 = 300$  kHz,  $Q = 400$ ), (b) 水中 ( $f_0 = 150$  kHz,  $Q = 7$ ) におけるカンチレバーの典型的な共振特性. AM, FM 検出法における周波数シフトの検出の仕方を同時に示す.

ここで  $m_{\text{lever}}$  はカンチレバーの寸法と密度から決まるカンチレバーの重さであり, これに補正係数 0.2427 を掛けたものが実効質量となる. また, 液中環境下においては次式で表される.

$$f_{0,\text{liq}} = \frac{\omega_{0,\text{liq}}}{2\pi} = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{k_z}{0.2427m_{\text{lever}} + m_{\text{liq}}}} = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{k_z}{m^*}} \quad (3.11)$$

このように液中環境下では, 流体力学的効果による補正効果 (Added-mass effect)<sup>101,102</sup> が加わるために実効質量は増加したものとなる. 探針-試料間に働く相互作用力の距離微分  $\partial F_{\text{ts}}/\partial z$  により図 3.5(b) に示すモデルで表すことができ, 等価的なばね定数が変化する. これにより共振周波数は以下のように変化する.

$$\Delta f = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{k_z - \partial F_{\text{ts}}/\partial z}{m^*}} - f_0 \approx -\frac{f_0}{2k_z} \frac{\partial F_{\text{ts}}}{\partial z} \quad (3.12)$$

最後の近似は  $k_z \gg \partial F_{\text{ts}}/\partial z$  である場合に成り立つ. この式より,  $\partial F_{\text{ts}}/\partial z$  が正および負であるときにそれぞれ, 共振周波数は負および正にシフトすることが分かる. 図 3.6(a) および 3.6(b) にそれぞれ, 大気中および液中における  $40 \text{ N m}^{-1}$  程度のばね定数をもつカンチレバーの, 典型的な共振特性および負の周波数シフトがあるときの共振特性の変化を示す. このように共振周波数の変化を検出する方法には振幅変調 (Amplitude Modulation: AM) 検出法と常に共振周波数で振動させながら共振周波数の値を検出する周波数変調 (Frequency Modulation: FM) 検出法がある.



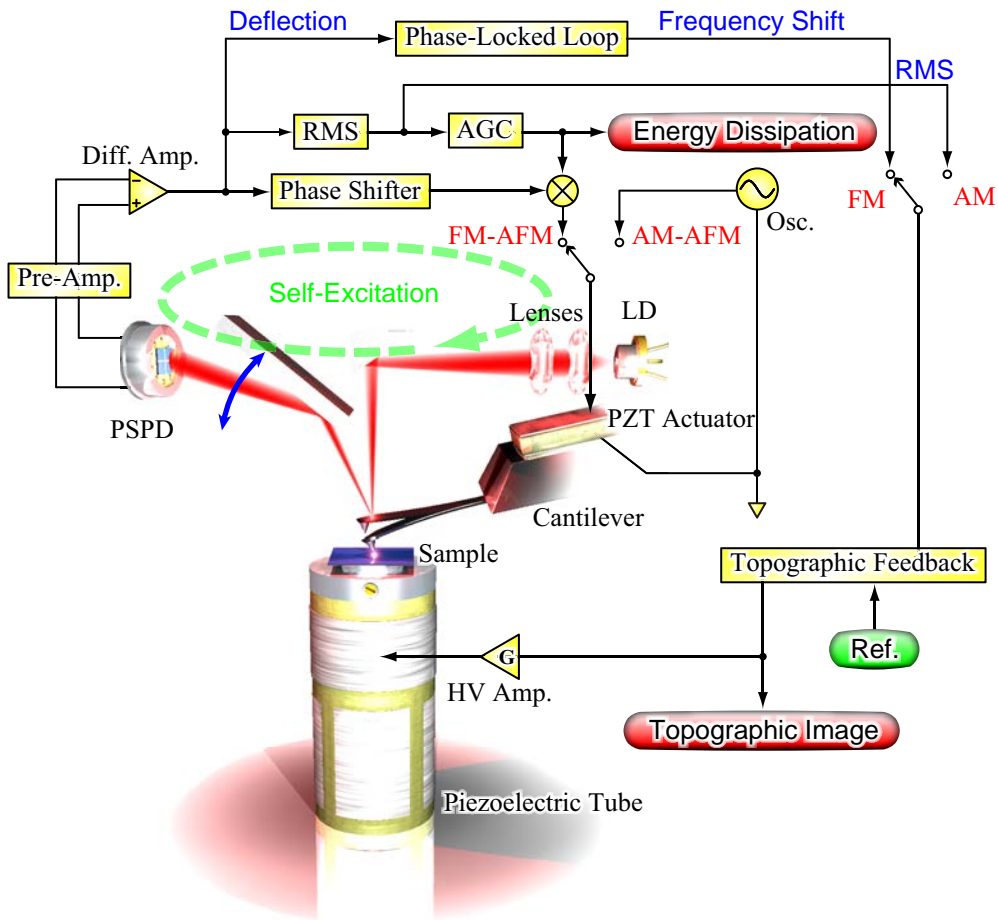


図 3.7 Dynamic-mode AFM (AM-AFM および FM-AFM) の装置構成.

### AM 検出法

AM 検出法は、1987 年に Martin らによって開発された。<sup>96)</sup> 断続的に探針が試料として接触するために、tapping-mode あるいは intermittent-contact mode と呼ばれることもある。この検出法では、励振周波数を一定にした状態でカンチレバーの励振を行い、探針-試料間相互作用によるカンチレバーの振動振幅の減少を検出して探針-試料間距離制御を行う。図 3.7 に AM および FM 検出法の典型的な装置構成を示す。このように AM 検出法では、RMS-DC 変換器によりカンチレバーの振動振幅の変化を検出し、カンチレバーの共振特性の変化として探針-試料間距離制御に用いる。また Lock-in Amplifier を用いることにより振動振幅の減少とともに位相特性の変化も検出でき、これにより試料表面の粘弾性測定や試料内部の構造なども可視化できるようになる。また、AM 検出法では超高真空中のような機械的 Q 値が 1 万を超える環境下ではカンチレバーの振動振幅の応答速度が遅いため、現実的な走査速度でイメージングすることができない。そのため一般的には、Q 値制御法 (Q-control),<sup>103-106)</sup> を用いて、実効的な Q 値が抑えた状態で測定は行われる。Q 値制御法では、共振周波数付近で動作するカンチレバーの変位信号の位相を、位相シフターを用いて  $-90^\circ$  シフトして帰還制御するこ

## 3.2 原子間力顕微鏡 (AFM)

とで、等価的に機械的 Q 値を変化させることができる。<sup>\*5)</sup> この方式では次に説明する FM 検出法と比べると探針-試料間距離制御が難しく true-atomic resolution と呼ばれる探針先端一原子による試料表面計測が困難となる。一方で、AM 検出法にも大きな利点が存在する。FM 検出法で用いられる自励発振ループの帯域は 1 kHz 程度に制限されるのに対し、AM 検出法ではこのような制限がないために高速走査が可能であり、ビデオレートでの試料表面構造計測が可能となっている。<sup>107-113)</sup>

AM 検出法の液中環境下への応用は、1994 年に Hasma らによって行われた。<sup>114)</sup> 液中環境下においてはカンチレバーの機械的 Q 値が 10 以下となるために、力検出感度は著しく落ちるが、その一方でカンチレバーの共振特性の応答速度の向上が見込める。液中においても Q 値制御により Q 値を増加させ、力検出感度を向上させる試みは行われているが、<sup>105, 106, 115, 116)</sup> 次に述べる FM 検出法は、カンチレバー力学共振系を含む発振系が Q 値制御系の特殊な場合に相当していることから、Q 値制御法と同様な或いはそれ以上の効果をもつことが期待される。

### FM 検出法

FM 検出法は、1991 年に Albrecht らによって開発された。<sup>117)</sup> 超高真空中においてはほとんど探針と試料が接触せずに探針走査が可能であることから非接触 AFM (Non-Contact AFM: NC-AFM) と呼ばれることもある。FM 検出法は、AM 検出法と比べると電子回路が複雑となり、また探針-試料間距離制御も操作者に熟練した技術が必要となる。この方式では、変位検出器により検出したカンチレバーの振動位相信号を位相シフター (Phase shifter) により  $-270^\circ$  シフトさせて、常に  $\phi_{cl} = -90^\circ$  の位相で励振する自励発振ループ (Self-oscillation loop) が用いられる。これによりカンチレバーは常に共振周波数で励振されることになる。また、電子回路に遅れなどが発振ループ内に加わるため、位相シフターにより遅らせる位相は装置ごとによって異なる。この状態で位相同期回路 (Phase-Locked Loop: PLL) により探針-試料が相互作用していない状態からの共振周波数のシフトを検出して、探針-試料間距離制御を行う。この手法は機械的 Q 値が 1 万以上と高い超高真空中では極めて感度の高い力検出が可能であり、Si(7×7) を始めとして、true-atomic resolution での試料表面構造計測が可能となっている。<sup>4, 5)</sup> また、周波数シフトは探針-試料間に働く弾性的な保存力によるものであるが、探針-試料間相互作用力のエネルギー散逸量も同時に見積もることができる。そのためには、振動振幅を一定に保つために Automatic Gain Controller (AGC) 回路が用いられ、これによりカンチレバーが振動する一周の間失われるエネルギー散逸量を計測することができる。FM-AFM の液中環境下への応用は 3.3.3 節で詳しく述べる。

### フォースと周波数シフトの相互変換

探針-試料間に働く相互作用力からカンチレバーの共振周波数シフトへの変換式は、Hamilton-Jacobi 法を用いる方法<sup>118-120)</sup> や、最小作用の原理 (Least action principle) を利用した方法<sup>121)</sup> により導出される。探針-試料間相互作用の保存力  $F_{ts, con}$  から周波数

<sup>\*5)</sup> 振動位相特性を  $-90^\circ$  シフトして帰還させることは、微分することに相当し、運動方程式の摩擦項を変化させることと等価である

シフト  $\Delta f$  を直接的に計算する方法として次式が用いられる.

$$\Delta f(z) = \frac{\Delta\omega(z)}{2\pi} = -\frac{f_0}{\pi A_0 k_z} \int_{-1}^1 du F_{ts,con} [z + a(1+u)] \frac{u}{\sqrt{1-u^2}} \quad (3.13)$$

ここで  $A_0$  はカンチレバーの振動振幅を表す. この式は  $A_0$  が相互作用力のポテンシャルの遮蔽長さより小さく微小振幅近似できる場合には, Taylor 展開を行った後に 2 次以上の項を無視できるため式 (3.12) と一致する.

検出されたカンチレバーの共振周波数シフトから, 探針-試料間に働く相互作用力を求めるためには, 式 (3.13) を数値的に逆計算するという方法もあるが,<sup>121,122)</sup> 一般的には Sader らによって与えられている解析解が用いられる.<sup>123)</sup> 次式に Sader らが導出した周波数シフトから保存力  $F_{ts,con}(z)$  への変換式を示す.

$$F_{ts,con}(z) = 2k_z \int_z^\infty dz' \left[ \left( 1 + \frac{A_0^{1/2}}{8\sqrt{\pi(z'-z)}} \right) \Omega(z') - \frac{A_0^{3/2}}{\sqrt{2(z'-z)}} \frac{d\Omega(z')}{dz'} \right] \quad (3.14)$$

ここで,  $\Omega(z) = \Delta\omega(z)/\omega_0 = \Delta f(z)/f_0$  である. このように FM-AFM において検出される周波数シフトと探針-試料間相互作用力は相互に可逆的に変換が可能となっている.<sup>\*6)</sup>

### エネルギー散逸

探針-試料間に相互作用力  $F_{ts}$  が働くときの運動方程式は, 式 (3.7) で示される. ここに  $z = A \cos \omega_0 t$  および  $F_{ext} = F_{ext,0} \sin \omega_0 t$  を代入し, 両辺に  $\sin \omega_0 t$  をかけて, 1 周期積分を行う.  $\omega - \omega_0$  は十分小さいものとして計算しエネルギーを求めた後に, 両辺に  $\omega_0/2\pi$  をかけることで, 単位時間当たりのエネルギー損失 (エネルギー散逸)  $P_{dis}$  は次式と求められる.

$$P_{dis} = \frac{\omega_0 A_0 (\alpha_{exc} V_{exc})}{2} = P_0 + P_{ts} \quad (3.15)$$

ここで,  $V_{exc}$  は励振電圧,  $\alpha_{exc}$  は励振効率 (単位:  $NV^{-1}$ ) を表す.  $P_0$  は真空中ではカンチレバーの内部損失, 液中では流体力学的効果によるエネルギー損失,  $P_{ts}$  は探針-試料間相互作用力の散逸からくるエネルギー損失を表し, それぞれ次式で表される.

$$P_0 = \frac{1}{2} \gamma (\omega_0 A_0)^2 = \frac{\omega_0 k_z A_0^2}{2Q} \quad (3.16)$$

$$P_{ts} = \frac{A_0 \omega_0^2}{2\pi} \int_0^{2\pi/\omega_0} dt F_{ts}(z_0 + A_0 \cos \omega_0 t) \sin \omega_0 t \quad (3.17)$$

$P_{ts}$  は探針-試料間に働く様々な物性現象に起因するものであることが分かっており, 大気・真空中においては次に示すような様々な要因が報告されている.

\*6) 実際には探針-試料間距離の変化に大きく応答する力のみが周波数シフトとして検出されるため, 探針-試料間距離依存性のほとんどないフォースは不可逆変換となる.

### 3.2 原子間力顕微鏡 (AFM)

- 表面原子の熱揺らぎによる摩擦力<sup>124)</sup>
- 探針および試料表面原子の不可逆的な変化<sup>125)</sup>
- 探針が振動することにより探針-試料間に変位電流が外部回路から流れることによる発熱<sup>126)</sup>
- 探針を近づけたとき探針先端の原子が試料表面に移動し、遠ざけたときに戻る過程において生じるエネルギー損失 (ヒステリシス損)<sup>127)</sup>
- 共鳴曲線の不連続な飛びによって振動振幅の不連続な減少が起こり、減衰効果を生じる際の損失<sup>128)</sup>
- 探針-試料間相互作用力の非線形性と電子回路のカップリング<sup>129)</sup>

実験的には次式を用いて、探針-試料間相互作用がない状態での励振電圧  $V_{\text{exc},0}$  と、探針-試料間相互作用がある状態での励振電圧  $V_{\text{exc}}$  の比より、エネルギー散逸量を見積もることができる。<sup>130)</sup>

$$P_{\text{ts}} = P_{\text{dis}} - P_0 = P_0 \left( \frac{V_{\text{exc}}}{V_{\text{exc},0}} - 1 \right) \quad (3.18)$$

AM-AFM の場合には位相像および振動振幅像を数値解析することにより、damping 係数 ( $\gamma$ ) を計算することができる。<sup>131)</sup>

液中環境下においては、流体力学効果のためにカンチレバーの機械的 Q 値が大きく減少するために  $P_0$  が増大し、超高真空中と比べるとエネルギー散逸の検出感度は大きく低下する。そのため、エネルギー散逸の起源に関して以下のような要因が報告されているが、未だ議論が続いておりはっきりしたことは分かっていない。

- スクイーズフィルム減衰効果<sup>132-135)</sup>
- 探針が試料表面のカウンターイオンを排除したことによる散逸<sup>131, 136)</sup>
- 試料表面の粘弾性<sup>137)</sup>
- 試料表面の表面電荷密度の違い<sup>138)</sup>

#### 探針-試料間相互作用力

AFM では、探針-試料間に働く相互作用力を用いて表面構造計測を行うが、2.4 節で説明したように相互作用力には様々な種類がある。ここでは一般論として Lennard-Jones 型の (6-12) ポテンシャルを用いて、AFM で用いられる相互作用力について説明する。無極性の中性原子間に生じる Lennard-Jones 型のポテンシャル  $U_{\text{LJ,atom-atom}}$  は、式 (2.69) で表される。図 3.8 に原子-表面間および放物面近似による探針-試料間に働く相互作用力の計算のための模式図を示す。幾何学的に計算することにより、次式に示す原子-表面間の相互作用エネルギーの距離依存性  $U_{\text{LJ,atom-surface}}(d)$  が求まる。

$$U_{\text{atom-surface}}(d) = 4\epsilon_{\text{LJ}}\rho\sigma^3 \left[ \frac{1}{45} \left( \frac{\sigma}{d} \right)^9 - \frac{1}{6} \left( \frac{\sigma}{d} \right)^3 \right] \quad (3.19)$$

ここで、 $d$ ,  $\rho$ ,  $\sigma$  はそれぞれ、原子-表面間距離、原子密度、平衡状態における原子間距離を表す。この式を拡張することにより、次式に示す放物面により近似した探針-表面間

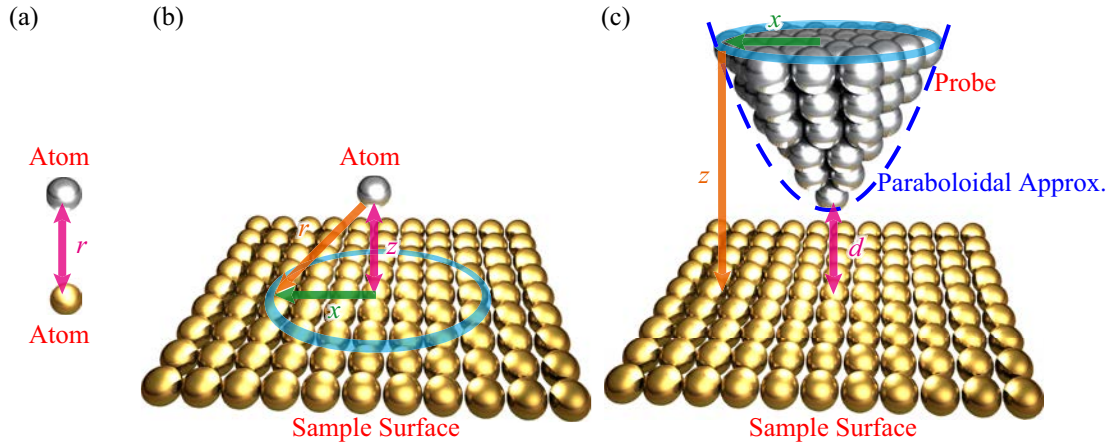


図 3.8 相互作用の関係. (a) 原子-原子. (b) 原子-試料 (原子面). (c) 探針-試料 (原子面).

の相互作用エネルギーの距離依存性  $U_{\text{LJ,ts}}(z)$  が求まる.

$$U_{\text{LJ,ts}}(z) = \frac{2}{3}\pi^2 R_{\text{sphere}} \epsilon_{\text{LJ}} \rho^2 \sigma^5 \left[ \frac{1}{250} \left(\frac{\sigma}{z}\right)^7 - \frac{1}{6} \left(\frac{\sigma}{z}\right) \right] \quad (3.20)$$

ここで,  $R_{\text{sphere}}$  は先端曲率半径を表す. この式を微分することにより, 次式に示す探針-表面間の相互作用エネルギーの距離依存性  $F_{\text{LJ,ts}}(d)$  が求まる.

$$F_{\text{LJ,ts}}(z) = -\frac{\partial U_{\text{LJ,ts}}}{\partial d} = \frac{2}{3}\pi^2 R_{\text{sphere}} \epsilon_{\text{LJ}} \rho^2 \sigma^4 \left[ \frac{1}{30} \left(\frac{\sigma}{z}\right)^8 - \frac{1}{6} \left(\frac{\sigma}{z}\right)^2 \right] \quad (3.21)$$

Lennard-Jones 型のポテンシャルでは化学結合力を含んでいないが, 引力項において van der Waals 力と化学結合力が含まれているものとして考える.<sup>\*7)</sup> 図 3.9(a) に, 典型値として  $\epsilon_{\text{LJ}} = 0.01 \text{ eV}$ ,  $\sigma = 0.25 \text{ nm}$ ,  $\rho = 5.0 \times 10^{28} \text{ m}^{-3}$ ,  $R_{\text{sphere}} = 10 \text{ nm}$  を用いて, 式 (3.21) をプロットした結果を示す. Contact-mode では主に斥力領域, FM 検出法では引力領域において動作する. AM 検出法は通常大振幅で動作するため, 斥力および引力両方の領域において動作する. このように真空中においては引力領域が大きいので, 引力領域での動作が可能であるが, 2.4.2 節で説明したように液中環境下では, 溶媒分子の影響により Hamaker 定数が小さく, またゼロ振動数の分散力が電解質により遮蔽を受ける. 更に, 化学結合力も遮蔽効果を受けるため, 引力相互作用力は真空中と比べると減少する. この効果を取り入れるために遮蔽効果  $\alpha$  を引力項に乗算したものを次式に示す.

$$F_{\text{ts,liq}}(z) = \frac{2}{3}\pi^2 R_{\text{sphere}} \epsilon_{\text{LJ}} \rho^2 \sigma^4 \left[ \frac{1}{30} \left(\frac{\sigma}{z}\right)^8 - \frac{1}{6} \alpha \left(\frac{\sigma}{z}\right)^2 \right] \quad (3.22)$$

図 3.9(b) に, 上式を用いて  $\alpha = 0.27$  によりプロットした結果を示す. このように引力領域が小さくなるため, FM 検出法であっても引力領域での動作が難しくなる. また, 溶

\*7) 真空中においても, 化学結合力が発生しない有機分子上などでは, ダングリングボンドが表面に存在する半導体表面などと比べると, 高分解能観察が難しい.<sup>139)</sup>

## 3.2 原子間力顕微鏡 (AFM)

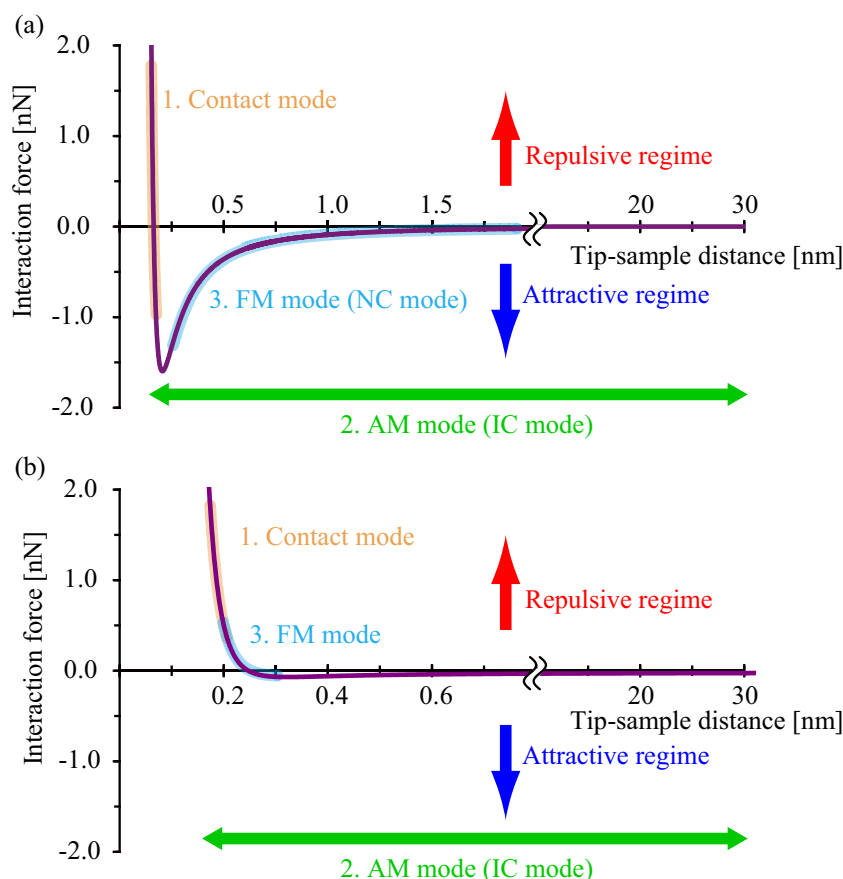


図 3.9 (a) 超高真空中, (b) 水溶液中において探針-試料間に働く Lennard-Jones 型の相互作用力の距離依存性.

媒分子による立体障害力による斥力が含まれるため, 更に引力領域でのイメージングは難しくなる. このため, 引力領域でのイメージングは斥力領域と比べて分解能は著しく低下してしまうため, 一般的に斥力領域において行われる.

### 3.2.3 カンチレバーの励振方法

Dynamic-mode AFM ではカンチレバーを励振することにより振動させる必要があるが, 以下のようなものが提案されている.

- ピエゾ励振<sup>140, 141)</sup>
- 磁気励振<sup>141-144)</sup>
- 光熱励振<sup>145-148)</sup>
- ピエゾ素子を用いた自己検出系<sup>149-152)</sup>
- 超音波励振<sup>153)</sup>
- ローレンツ力励振<sup>154)</sup>

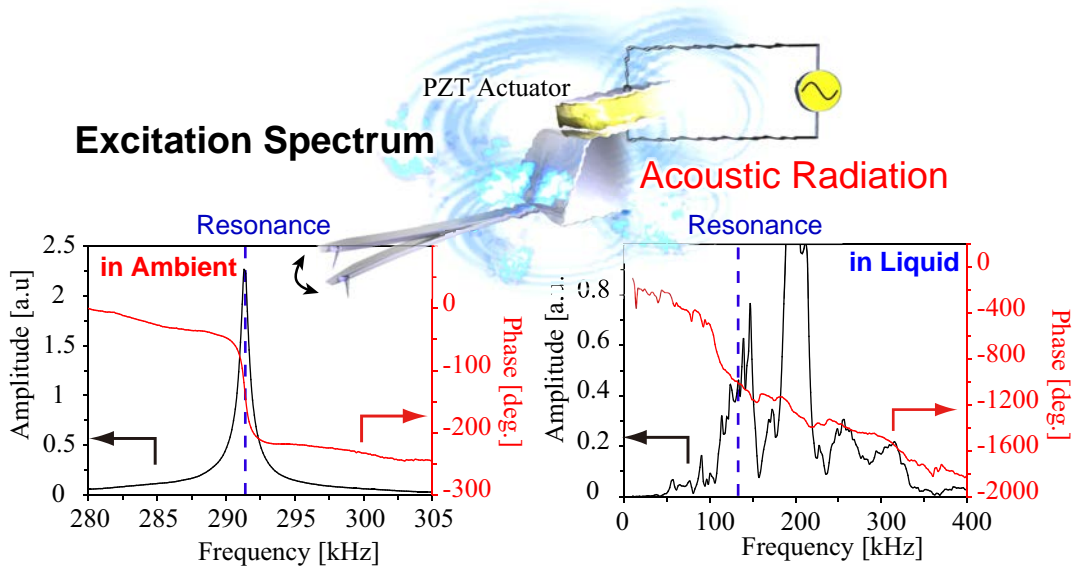


図 3.10 ピエゾ (圧電) 素子を用いたカンチレバーの励振の模式図および大気中・水中において取得した励振スペクトル。

- 静電気力励振<sup>155,156)\*8)</sup>

このように様々な駆動力を用いた励振方法が提案されている。その他, AFM のカンチレバーを用いない Tuning-Fork と呼ばれる自己検出法もある。<sup>157,158)</sup> 市販されている AFM においては, 作りが簡便であるという理由から piezoelectric 励振法がもっとも一般的に用いられている。

### piezoelectric 励振法

図 3.10 に piezoelectric 励振法の模式図, 大気中および純水中において piezoelectric 励振法により得られたカンチレバーの励振スペクトルを示す。このように piezoelectric 励振では, カンチレバーの背面もしくはカンチレバーホルダーに piezoelectric (圧電) 素子を設置し, これらを挟み込む形で取り付けられた 2 枚の電極に交流電圧を印加することで piezoelectric 素子を揺らし, その振動によりカンチレバーを励振する手法である。<sup>\*9)</sup> 大気・真空中においては機械的 Q 値が高いために問題にならなかったが, 液中環境下においては, 機械的 Q 値が 10 以下と極端に低くなるために, カンチレバーの intrinsic な共振周波数以外に現れるスプリアス共振ピーク (Forest of peaks)<sup>146)</sup> の問題が発生する。これは液中においてカンチレバーがその intrinsic な共振以外の周波数においても容易に励振されるために, 励振スペクトルが piezoelectric 素子の共振特性とカンチレバーの共振特性を乗算した複雑なものとなる。<sup>159)</sup> 特に piezoelectric がカンチレバーに直接ついており, その接触面を液中に入れて励振

\*8) 静電気力励振は大気中および非極性溶媒中における報告のみある

\*9) piezoelectric 励振法と acoustic 励振法は, 広義には同じ手法を表すが, 前者が piezoelectric 素子を用いた励振全てを意味するのに対し, 後者は piezoelectric がカンチレバーから比較的遠い位置にあり, piezoelectric 素子による直接的な励振ではなく, 音波を介した間接的な励振によってカンチレバーが駆動を行う手法を意味する。

### 3.2 原子間力顕微鏡 (AFM)

させた場合, スプリアス成分を出しやすいと言われる. また, ピエゾ励振であってもスプリアスの出にくいカンチレバーホルダーも開発されているが,<sup>160-162)</sup> 完全にスプリアスを無くすことは難しい.

このスプリアス共振ピークは, dynamic-mode AFM において問題となり, 特に FM 検出法の AFM (FM-AFM) において, 次のような問題が発生する.

1. 自励発振周波数が不安定となる
2. 保存力と散逸力のカップリング
3. 相互作用力検出の定量性が失われる

1つ目の問題は, 自励発振系では位相遅れが  $\phi_{cl} = -90^\circ$  となる周波数で励振しようとするために, 形状像取得のためのフィードバックループが発振した際などに, 発振周波数が近くにある別の  $\phi_{cl} = -90^\circ$  となるスプリアス共振ピークに移ってしまうということである. 通常, BPF によりスプリアス共振ピークを抑えた状態で測定を行うが, 共振ピークが近い場合には完全に抑制しきれないためにこのような問題が起こる.

2つ目と3つ目の問題は, スプリアス共振ピークは intrinsic なカンチレバーの応答特性に等価的に BPF 特性を乗算したものとして表されることから起きる. FM-AFM を用いた測定で保存力と散逸力を完全にデカップルして検出するためには, 常に共振周波数 ( $\phi_{cl} = -90^\circ$ ) で励振が行われるという条件が満たされなければならない.<sup>163,164)</sup> しかしながら, ピエゾ励振法におけるスプリアス共振ピークおよび BPF により, 次式に示すように実効的な Q 値を増大してしまう.

$$Q_{\text{total}} = Q_0 + Q_{\text{BPF}} + Q_{\text{sp}} \quad (3.23)$$

ここで,  $Q_{\text{total}}$ ,  $Q_0$ ,  $Q_{\text{BPF}}$ ,  $Q_{\text{sp}}$  はそれぞれ, 検出される実効的な Q 値, カンチレバーの intrinsic な機械的 Q 値, BPF の Q 値, スプリアス共振ピークによる Q 値を表す. 次式に示すように検出される周波数シフト  $\Delta f_{\text{measured}}$  は実効的な Q 値によって補正される.<sup>165)</sup>

$$\Delta f_{\text{measured}} = \frac{Q_0}{Q_{\text{total}}} \Delta f \quad (3.24)$$

例えば, 典型的な値として  $Q_0 = 6$ ,  $Q_{\text{BPF}} = 1$ ,  $Q_{\text{sp}} = 20$  を用いると,  $\Delta f = +100$  Hz は  $\Delta f_{\text{measured}} = +22$  Hz として検出されることになる. すなわち, 液中環境下においてはピエゾ励振を用いた場合, 検出される周波数シフトは間引きされて検出されることになる. ただし周波数雑音も同様に減少するために S/N 比はほとんど変わらない.<sup>\*10)</sup> 更に共振周波数をトラックし続けることができないため, 保存力と散逸力がカップリングするという現象も起こる.<sup>166)</sup> このスプリアスの問題を解決するために, いくつかの研究グループは液中動作 dynamic-mode AFM において磁気励振法, 光熱励振法を用いてカンチレバーの励振を行っている.

\*10) Q 値の増加により検出器雑音は減少しないため, S/N 比はその分悪くなる



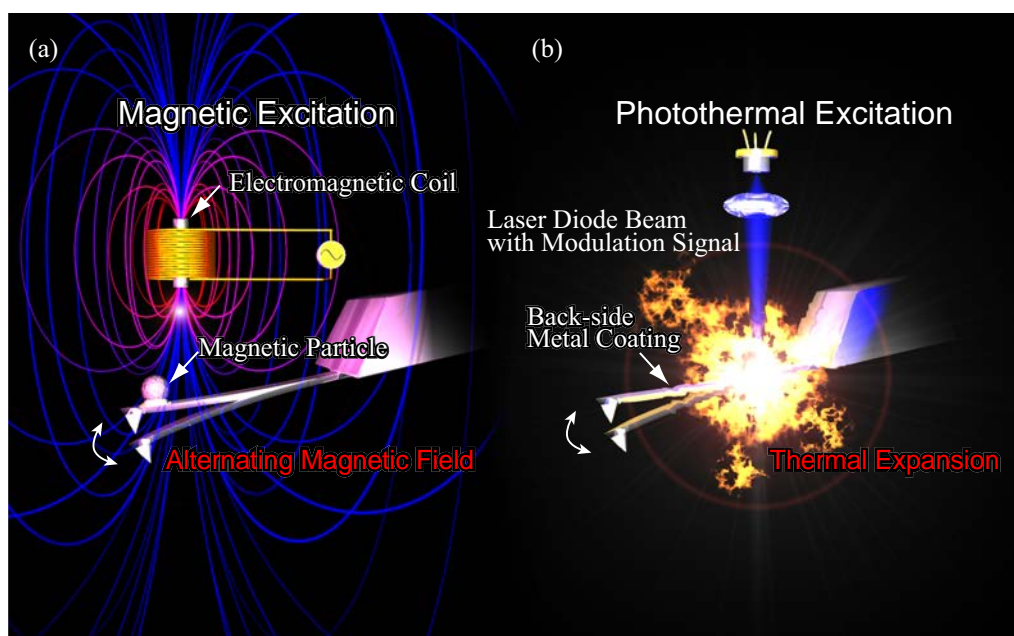


図 3.11 (a) 磁気励振法, (b) 光熱励振法の模式図.

### 磁気励振法

磁気励振法 (Magnetic excitation) は Agilent Technology 社により開発された特許技術であり, MAC (Magnetic AC) mode あるいは MAD (Magnetic Actuated Drive) mode と呼ばれることもある.<sup>167,168)</sup> 図 3.11(a) に磁気励振法の模式図を示す. このように磁気励振法では, ネオジウムなどの磁性体を微粒子の状態ではエポキシ樹脂などの接着剤を用いてカンチレバーの背面に固定するか, 磁気コートによりカンチレバー背面に塗布するかし, カンチレバーの上部あるいは試料下部に設置された電磁コイルによる交流磁場により, カンチレバー先端のみを直接励振するというものである.<sup>169,170)\*11)</sup> 従って, 液中で励振させた際にカンチレバーや液体用セルを共振させることがないために, 比較的スプリング成分は出にくく, また低振幅モードであっても共振ピークがつかないと言われる. しかし, これにも欠点はいくつか存在し, 液中において磁性体がコンタミとしてサンプルに降り注ぐというリスク,<sup>141,149)</sup> 特に強酸・強アルカリ溶液中においては磁性体を固定するための接着剤が溶けてしまうために, 全く使用できないといった問題もある. 更に, ばね定数の大きなカンチレバーでは大振幅での励振が困難であるといった問題もある. 大きな磁気パーティクルを用いることで励振効率を稼ぐことは可能であるが, その場合カンチレバーの共振周波数が小さくなってしまふ. また, 大きな電磁コイルを用いるという方法では, コイルから発せられる熱が問題になる可能性があり, 熱ドリフトとトレードオフとなる.

\*11) Agilent Technology 社の特許技術 MAC コートでは, 磁性体をコーティング剤でレバー全体に塗布するが, 磁気力モーメントがカンチレバーの全体に対して働く. そのため, レバーにトルクが生ずることになり, 高ばね定数カンチレバーにおいてはスプリングピークを完全になくすことが困難となる.

#### 光熱励振法

こういった問題があり、本研究では光熱励振法を用いて、カンチレバーの励振を行っている。光熱励振法 (Photothermal excitation) は、2011 年時には未だ市販されておらず、研究室内で開発する必要がある。図 3.11(b) に光熱励振法の模式図を示す。光熱励振法では、光でこ法のためのレーザー光とは別に変調信号を含む励振用のレーザー光をカンチレバーの根元に照射し、レバーの励振を行う。<sup>\*12)</sup> 励振原理はいくつか提唱されており、<sup>171,172)</sup> 背面金属コートカンチレバーの場合には、金属コートと母材との熱膨張率の違いによる熱弾性 (Thermo-Elastic: TE) 波が支配的となる。金属コート無しシリコンカンチレバーの場合には、正孔と電子の対生成による電氣的な力である電子的歪み (Electronic Deformation: ED) 効果が支配的となる。TE 波による駆動力の方が ED 効果と比べて実験的に 5 倍程度大きい値が得られ、背面金属コートカンチレバーの方が金属コート無しのカンチレバーと比べて励振効率が高い。金属コートの種類によって熱膨張率が異なるために励振効率も異なる。<sup>\*13)</sup> また、光熱励振法の特徴として、レーザースポットの当てる位置によりカンチレバーの高次共振モードを選択的に励振できるということがある。

#### 3.2.4 Kelvin Probe Force 顕微鏡

本研究において、大気・真空中において行われてきた AFM の派生技術の一つである Kelvin Probe Force 顕微鏡 (Kelvin Probe Force Microscopy: KPFM) を液中動作 AFM に応用するという一つの目標としており、KPFM の動作原理を理解することは必要不可欠である。KPFM は、1991 年に Nonnenmacher らによって開発された。<sup>6)</sup> 古くから巨視的な系の表面電位測定に用いられてきた Kelvin Probe 法 (振動容量法) を、dynamic-mode AFM に組み合わせることによって局所的な表面電位分布測定を行う手法である。図 3.12 に KPFM の原理の模式図を示す。仕事関数がそれぞれ  $\phi_t$ ,  $\phi_s$  の金属的な探針と平坦な導電性基板からなる 2 導体系を考える。探針と試料の導通をとっていない状態では、図 3.12(a) に示すように、真空準位が揃うが 2 つの Fermi 準位は揃っていない状態となる。ここで、探針と試料の電位を同一にした場合、図 3.12(b) に示すように、2 つの Fermi 準位は一致し、探針-試料間には接触電位差 (Contact Potential Difference: CPD) あるいは表面電位差 (Surface Potential Difference)  $V_{\text{CPD}} = (\phi_s - \phi_t)/e$  が生じ、それによって探針-試料間には DC 的な静電気力が発生する。1 次元モデルにおける静電気力 (Maxwell 応力)  $F_{\text{esf}}$  は次式で表される。<sup>\*14)</sup>

$$F_{\text{esf}} = \frac{1}{2} \frac{\partial C_{\text{ts}}}{\partial z} V^2 \quad (3.25)$$

\*12) レーザーの色は青色である必要はないが変位検出用のレーザー光とデカップルするために、異なった色を用いる必要がある。

\*13) 金コートの方が白金コートよりも励振効率が良い。

\*14)  $F_{\text{esf}} = -\frac{1}{2} \frac{\partial C_{\text{ts}}}{\partial z} V^2$  としている論文や書籍も多いが、 $\frac{\partial C_{\text{ts}}}{\partial z}$  が負の値をもつため、引力的な相互作用を負にした場合には、式の前に負符号をつけない形が正しい。

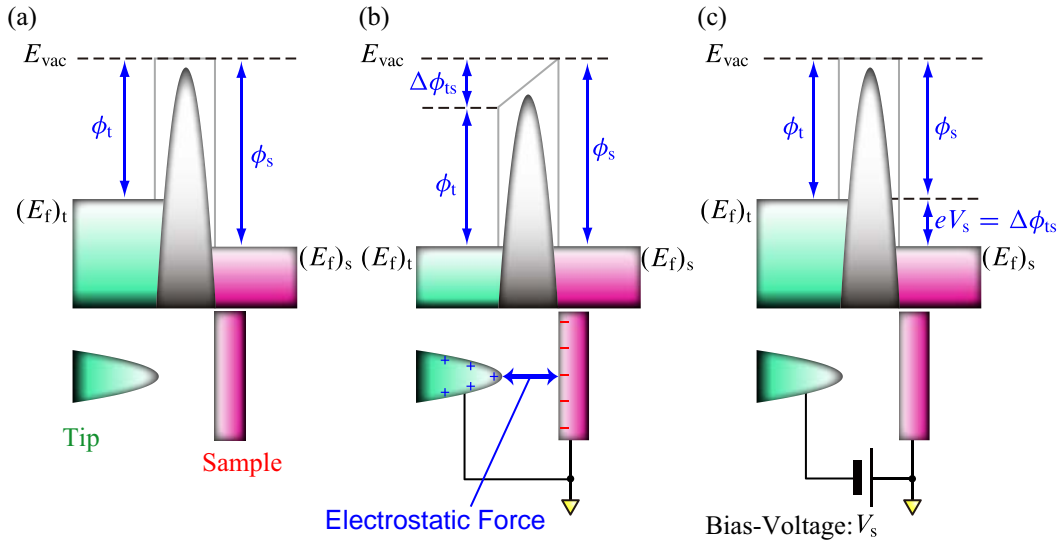


図 3.12 KPFM における探針と試料のエネルギーダイアグラム. (a) 探針と試料が絶縁されている状態. (b) 探針と試料が接地されている状態. (c) 真空準位が等しくなるように試料に外部電圧  $V_s$  を加えた状態.

次式に示す外部印加電圧  $V_m$  を探針–試料間に印加する.

$$V_m = V_{DC} + V_{AC} \cos \omega_m t \quad (3.26)$$

このとき,  $V_{DC}$  に対して  $V_{CPD}$  が加算されたものが, 正味の直流電圧となる. そのため探針–試料間に誘起される静電気力は次式で表される.

$$F_{esf} = \frac{1}{2} \frac{\partial C_{ts}}{\partial z} \left[ (V_{DC} + V_{CPD})^2 + \frac{1}{2} V_{AC}^2 + 2(V_{DC} + V_{CPD}) V_{AC} \cos \omega_m t + \frac{1}{2} V_{AC}^2 \cos 2\omega_m t \right] \quad (3.27)$$

ここで, フィードバック回路を用いて,  $\cos \omega_m t$  の振動成分がゼロになるように  $V_{DC}$  を制御すると  $-V_{DC} = V_{CPD}$  となる. この状態では図 3.12(c) に示すように, 探針–試料間の表面電位差が打ち消された状態となる. 形状像を取得しながら,  $-V_{DC}$  をマッピングすることにより試料表面の表面電位差をマッピングすることが可能となる.

図 3.13 に KPFM の装置構成の模式図を示す. 誘起静電気力を AM 検出するか, FM 検出するかで測定手法が分類され, それぞれ AM-KPFM および FM-KPFM と呼ばれる. いずれの手法においても, 探針–試料間に交流電圧  $V_{AC} \cos \omega_m t$  を印加し, それによってカンチレバーに誘起される静電気力成分を Lock-in Amplifier により検出し,  $A \cos \omega_m t$  成分がゼロになるようにフィードバック回路を用いて,  $V_{DC}$  を印加する. これによって探針–試料間の表面電位差をマッピングするだけでなく, 静電気力による DC 的な背景力を抑制することができるため, 形状像の高分解能化に繋がる. AM-KPFM の利点として, FM-KPFM と比べて小さな印加電圧により動作可能であり, S/N 比も FM-KPFM のものと比べて高い. また FM-KPFM では, 変調周波数が PLL の帯域に制限されるた

### 3.3 AFM による液中環境下における表面電荷分布計測

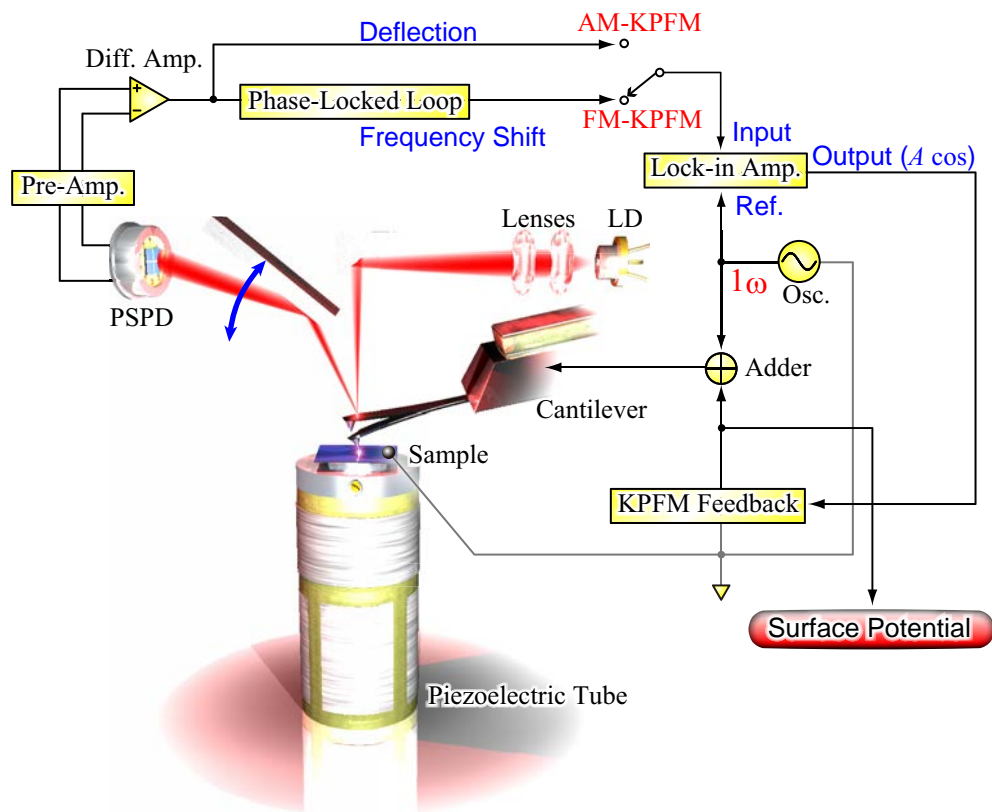


図 3.13 AM-KPFM および FM-KPFM の基本的装置構成模式図.

めに 1 kHz 以下の周波数帯しか用いることができない。一方で、AM-KPFM では変調周波数を自由に設定することが可能であり、off-resonance (1 次共振モード以下の周波数、通常 1 kHz 程度が用いられる) にするか、2 次共振モードにするかによって、それぞれ off-resonance AM-KPFM あるいは 2 次共振 AM-KPFM と呼ばれる。<sup>\*15)</sup> しながら、第 5 章で述べるように、FM-KPFM では探針先端のみが受ける誘起静電気力を検出するのに対し、AM-KPFM ではカンチレバー全体が受ける誘起静電気力を検出して表面電位計測を行うため、定量性では AM-KPFM の方が劣る<sup>173,174)</sup>。

## 3.3 AFM による液中環境下における表面電荷分布計測

### 3.3.1 表面力測定装置 (SFA)

2.4 節で述べたように、液中で近接する物体間には様々な相互作用力が働く。これらの相互作用力を理論的に予測し、実験的に実証することが古くから行われてきた。もっとも古くは、浸透圧ストレス法 (Osmotic stress method)<sup>175-177)</sup> を用いて研究は行われてきた。1976 年に Israelachvili らによって表面力測定 (**Surface force apparatus: SFA**) が

\*15) 実験的には 2 次共振 AM-KPFM は off-resonance AM-KPFM と比べて、高い S/N 比は得られるが定量性に劣る結果が得られる。

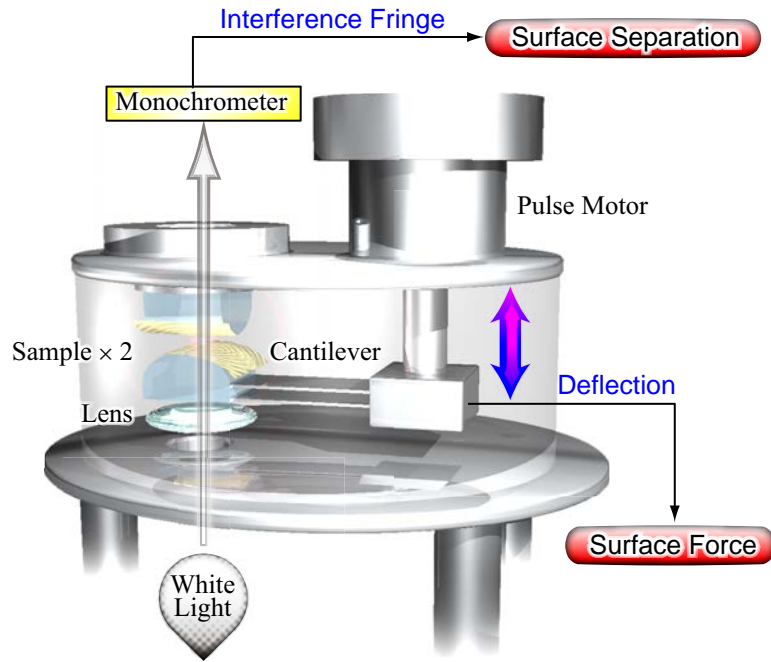


図 3.14 SFA の装置構成.

開発され,<sup>178)</sup> 電気二重層力計測,<sup>179)</sup> 非極性溶媒中における溶媒和構造計測,<sup>180)</sup> 水系溶媒中における水和構造計測<sup>181)</sup> などが行われ, 液中環境下において働く相互作用力に関して様々な実験的な知見をもたらした.

図 3.14 に SFA の装置構成模式図を示す. このように 2 枚の劈開した白雲母 (muscovite mica) 基板を, 交差させる形で湾曲したガラス面に張り付けることで湾曲させた状態に対向させ, 溶液中に設置する. これらを Pulse motor を用いて接近させ, ばねばかりを用いて基板間に働く相互作用力を計測する. 基板間の距離は, 白色光を 2 つの試料を貫通する形で透過させ, Monochrometer を用いて干渉パターンにより計測する. この SFA は非常に大きな曲率半径 (50–100  $\mu\text{m}$ ) をもつばねばかりによる力の測定手法であるため, 試料の局所的な力の計測は不可能であるとともに, 透明で且つ原子強度で平坦な表面をもつ muscovite mica 基板のみに試料が限定されるという欠点がある. この手法は曲率半径が AFM で用いられるカンチレバーと比べて桁違いに大きく, 試料表面を nm scale で走査できないという点で異なるが, static-mode AFM に原型であると言える.

### 3.3.2 液中環境下における AFM の進展

液中環境下における AFM 測定の報告は, 1987 年の Hansma らによる contact-mode による測定<sup>10)</sup>, 1994 年の Hansma らおよび Putman らによる AM 検出法による測定<sup>114,182)</sup> が最初である. 電気二重層の測定は 1991 年に Ducker らによって<sup>24)</sup>, 電気化学セットアップを用いた測定は 1991 年に Manne らによって<sup>11)</sup>, 初めて報告されている. また, 溶媒和構造計測に関しては, 1994 年に O'shea らによる OMCTS 中での測定,<sup>183)</sup>

### 3.3 AFM による液中環境下における表面電荷分布計測

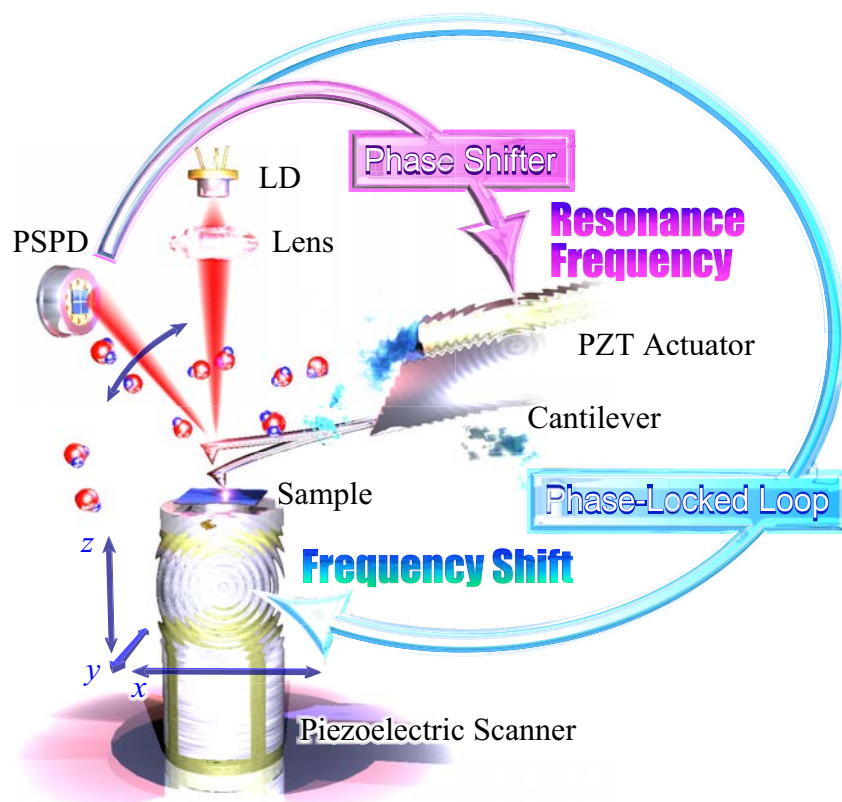


図 3.15 液中環境下における周波数変調型 AFM 模式図。

1995 年の Cleveland らによる水中でイオン結晶の疎水劈開面上での測定などの報告が最初である。<sup>184)</sup> また, dynamic-mode を用いた溶媒構造計測の報告に 2000 年の Jarvis らによる測定がある。<sup>185)</sup> この頃は AM 検出法に Q 値制御法や磁気励振法などを組み合わせて, 柔らかい生体試料測定に関する報告例が多い。<sup>105, 106, 115, 116, 143)</sup> FM 検出法を用いた測定は, 2001 年の Jarvis らの報告<sup>186)</sup> を始めとして, その後 Ikai らや Tokumoto らの報告<sup>140, 187, 188)</sup> によって, FM 検出法を用いることで AM 検出法と比べてより微弱な力で計測が可能であることが明らかになってきた。その後 Fukuma らによって, 変位検出系への改良が行われ, 2005 年に原子・分子分解能での試料観察が達成された。<sup>25, 26, 189, 190)</sup>

#### 3.3.3 FM-AFM の液中環境下への応用

液中環境下に FM-AFM に応用する上での問題点

図 3.15 に液中環境下における FM-AFM の概念図を示す。このように液中環境下における FM-AFM は超高真空中で行われてきたものと本質的に違いはない。しかしながら, FM-AFM は超高真空中においては極めて高い Q 値環境のために探針-試料間に働く微弱な力を高感度に検出し, 試料表面の高分解能観察することが可能であるのに対し, 液中環境下, 特に水溶液中への応用を行うに当たり, 2 つの障害が生じる。

1. 流体力学効果によるカンチレバーの機械的 Q 値の減少
2. 極性溶媒分子による相互作用力ポテンシャルの遮蔽

これらの問題は、完全に独立した事象であるが、FM-AFM を液中環境下に応用するに当たり、深く関連した問題となる。これらの問題に関して以下で説明する。

流体力学効果によるカンチレバーの機械的 Q 値の減少

流体中においてはカンチレバーの運動は液体の抵抗により阻害される。そのため、カンチレバーの共振周波数および機械的 Q 値は大きく減少する。この現象を Sader らは流体力学関数 (**Hydrodynamic function**)  $\Gamma$  と呼ばれる無次元の複素数を導入することにより解析的な理論式を導いた。<sup>134,191)</sup> 次式により流体中における共振角周波数  $\omega_{0,\text{liq}}$  および、流体中における機械的 Q 値  $Q_{\text{liq}}$  は表される。

$$\omega_{0,\text{liq}} = \frac{1}{\sqrt{1 + (\pi\rho_{\text{liq}}w/4\rho_{\text{cl}}t)\Gamma_r}}\omega_0 \quad (3.28)$$

$$Q_{\text{liq}} = \frac{(4\rho_{\text{cl}}t/\pi\rho_{\text{liq}}w) + \Gamma_r}{\Gamma_i} \quad (3.29)$$

ここで、 $\Gamma_r$  および  $\Gamma_i$  はそれぞれ流体力学関数の実数項と虚数項を表す。この関数は Reynolds 数を変数とした第 3 種変形ベッセル関数で表されるため、複雑な式で表される。一方で Maali らによって厳密解をフィッティングすることにより、次式で示す簡単な式が与えられている。<sup>101)</sup>

$$\Gamma_r = a_1 + \frac{a_2}{\sqrt{2\text{Re}}} = 1.0553 + \frac{3.7997}{\sqrt{2\text{Re}}} \quad (3.30)$$

$$\Gamma_i = \frac{b_1}{\sqrt{2\text{Re}}} + \frac{b_2}{2\text{Re}} = \frac{3.8018}{\sqrt{2\text{Re}}} + \frac{2.7364}{2\text{Re}} \quad (3.31)$$

ここで、Re は Reynolds 数であり次式で表される。

$$\text{Re} = \frac{\rho_{\text{liq}}\omega w^2}{4\eta} \quad (3.32)$$

典型値として PPP-NCH のパラメータおよび式 (3.2) より計算される共振周波数 ( $f_0 = \omega_0/2\pi = 340 \text{ kHz}$ ) および水の密度  $\rho_{\text{liq}} = 997 \text{ kg m}^{-3}$ 、粘性抵抗  $\eta = 9 \text{ Pa sec}$  を代入すると、 $f_{0,\text{liq}} = \omega_{0,\text{liq}}/2\pi = 170 \text{ kHz}$  および  $Q_{\text{liq}} = 9$  と求まる。このように共振周波数は真空中のもの比べると約半分になり、機械的 Q 値は 10 以下になることが分かる。

また、スクイズ効果 (**Squeeze effect**)<sup>102)</sup> と呼ばれる現象により更にカンチレバーの機械的 Q 値は減少する。流体中において、媒質中において近接する 2 つの固体表面の間には動かそうとする方向とは逆向きに速度に比例した流体力学的力が働く。これはカンチレバーの運動方程式の damping 係数を減少する方向に働くため、カンチレバーの機械的 Q 値は減少する。これをスクイズ効果と呼ぶ。おおよそカンチレバーの幅

### 3.3 AFM による液中環境下における表面電荷分布計測

( $w = 50 \mu\text{m}$ ) よりもカンチレバーを近づけた辺りでこの効果は現れる. そのため液中動作 FM-AFM に用いるカンチレバーは探針高さが高いほど有利となる.

次に説明するように, これらの影響によってカンチレバーの機械的  $Q$  値が減少することにより周波数雑音が大きく増加するために液中動作が困難となる.

#### 極性溶媒分子による相互作用力の遮蔽

2.4.2 節で説明したように, van der Waals 力は水溶液中において真空中と比べると 1 桁程度小さくなる. また, 化学結合力や静電気力といった引力相互作用も極性溶媒中では遮蔽効果を受けるため, 探針-試料間に働く相互作用力は小さくなる. そのため, 引力領域におけるイメージングは難しいため, 分解能を上げるために Pauli 斥力領域でイメージングする必要がある. Pauli 斥力領域は探針が試料に近づくにつれて急峻に増加するため, 高感度に検出するために低振幅動作が必須となる. しかしながら, 振幅を抑えるに従って, 検出される信号値が減少するために信号強度が大幅に減少することとなる. そのため, S/N 比を下げずに試料表面での相互作用力を検出するためには, 変位検出器からの出力される信号の雑音強度を抑えることが重要となる.

#### 変位検出器系における雑音と周波数雑音

上記で述べたように流体力学効果による機械的  $Q$  値の低減および低振幅動作の必要性から, FM 検出器である PLL において検出される周波数雑音密度を議論する必要がある. PLL において検出される全周波数雑音密度  $N_{\text{FM,total}}$  は次式によって表される.

$$N_{\text{FM,total}} = \sqrt{N_{\text{FM,th}}^2 + N_{\text{FM,ds}}^2 + N_{\text{FM,osc}}^2} \quad (3.33)$$

ここで  $N_{\text{FM,th}}$ ,  $N_{\text{FM,ds}}$ ,  $N_{\text{FM,osc}}$  はそれぞれ, 熱振動雑音密度, 検出器雑音密度, 発信器雑音密度を表し, 次式で与えられる.

$$N_{\text{FM,th}} = \sqrt{\frac{f_0 k_B T}{\pi k_z Q A_0^2}} \quad (3.34a)$$

$$N_{\text{FM,ds}} = \sqrt{\frac{2N_{z,\text{ds}}^2}{A_0^2} f_m^2} \quad (3.34b)$$

$$N_{\text{FM,osc}} = \sqrt{\frac{f_0^2}{2Q^2 A_0^2} N_{z,\text{ds}}^2} \quad (3.34c)$$

ここで,  $N_{z,\text{ds}}$  は変位検出器系における総雑音密度を表し,  $f_m$  はスペクトル内での測定する周波数を表す. 熱振動雑音とは, カンチレバーが熱的にランダムにブラウン運動することによる雑音であり, 測定計の温度を下げる以外に減少させることができない. 検出器雑音とは, カンチレバーの変位検出器内における雑音であり, 変調周波数の 2 乗に比例して増大する. 発信器雑音とは, 自励発振ループ内における雑音であり,  $Q$  値の 2 乗に反比例して減少する. 超高真空中においては, カンチレバーの機械的  $Q$  値が高いために熱振動雑音と検出器雑音が支配的であるが, 液中環境下においては機械的  $Q$  値が



低いために、発信器雑音が無視できないほどに増大する。これらの雑音を低減するためには、変位検出器系から来る雑音密度  $N_{z,ds}$  を低減する必要がある。<sup>189,190)</sup>

光てこ法を用いた変位検出器系から来る雑音密度  $N_{z,ds}$  は、レーザーの強度雑音による変位雑音密度  $N_{z,LD}$ 、PSPD からの変位雑音密度  $N_{z,PD}$ 、I-V 変換器などの電子回路から来る変位雑音密度  $N_{z,amp}$  の自乗和平方根 (Root Sum Square: RSS) となり、次式により表される。

$$N_{z,ds} = \sqrt{N_{z,LD}^2 + N_{z,PD}^2 + N_{z,amp}^2} \quad (3.35)$$

カンチレバーの雑音スペクトルを測定した際には、熱振動雑音  $N_{z,th}$  との足し合わせとして検出されるため、変位検出器系において検出される総雑音密度  $N_{z,total}$  は次式で表される。

$$N_{z,total} = \sqrt{N_{z,th}^2 + N_{z,ds}^2} \quad (3.36)$$

ここで、 $N_{z,th}$  は次式により表される。<sup>117)</sup>

$$N_{z,th} = \sqrt{\frac{2k_B T}{\pi f_0 k_z Q} \frac{1}{[1 - (f/f_0)^2]^2 + [1 - f/(f_0 Q)]^2}} \quad (3.37)$$

熱振動雑音は周波数依存性をもつが、変位検出器系から来る雑音は利得雑音や干渉雑音を除いて基本的に白色雑音である。

レーザーの強度雑音による変位雑音には次のようなものがある。

- 量子雑音 (Quantum noise)
- モードホップ雑音 (Mode hop noise)
- 戻り光・光干渉雑音 (Coherent noise)

量子雑音は、キャリア注入揺らぎおよび反転準位からの自然放出光に由来し、レーザー光の発振出力強度の増加に伴って減少するため、十分大きな電流で駆動することにより抑えることができる。また、LD の利得を高めるために複数の縦モードが存在できるようにしており、モードからモードへ移るときに大きな雑音を伴う。温度変化などにより自発的なモード変化から来る雑音をモードホップ雑音と呼び、LD から照射されたレーザー光が外部反射面によりはね返って、LD 内に戻ることにより引き起こされるモード変化から来る雑音を戻り光・光干渉雑音と呼ぶ。この雑音は LD をマルチモード化することにより抑えることが可能であるが、マルチモード LD や Super Luminescent Diode (SLD) といったものは、シングルモード LD と比べると大きな出力強度をもつものが入手しづらいといった問題があるため、本研究ではシングルモード LD を用いて 300–500 MHz 程度の高周波変調駆動を行い、擬似的にマルチモード化し干渉雑音を低減している。<sup>192–194)</sup>

PSPD からの変位雑音は、主にショット雑音 (Shot noise) である。ショット雑音とは粒子数の統計的変動によるものであり、PSPD において入射されるレーザー光の強度が

### 3.3 AFM による液中環境下における表面電荷分布計測

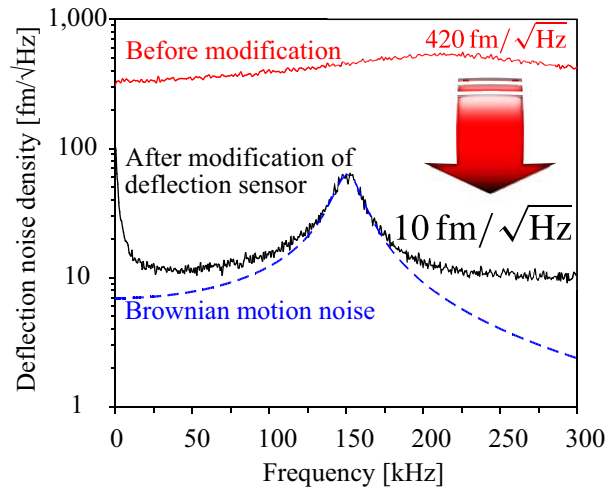


図 3.16 水溶液中におけるカンチレバーの雑音と位置検出器の雑音低減.

小さい場合に問題となる. ショット雑音は次式により表される.

$$N_{z,PD} = \frac{la}{3s} \sqrt{\frac{2e}{\eta\alpha P}} \quad (3.38)$$

この式からも分かる通り, ショット雑音はレーザー光の出力強度  $P$  を大きくすることにより抑えることができる.

電子回路から来る変位雑音には次のようなものがある.

- ジョンソン雑音 (Johnson noise)
- 利得雑音 (Gain noise)

ジョンソン雑音<sup>195)</sup>とは, 抵抗器内の電子の不規則な熱振動によって生じる雑音であり, I-V 変換器内の帰還抵抗器の抵抗値を大きくした場合に問題となる. ジョンソン雑音は次式により表される.

$$N_{z,amp} = \frac{la}{3s} \frac{1}{\eta\alpha P \xi_{PD}} \sqrt{\frac{4k_B T N_{PD}}{R_{IV}}} \quad (3.39)$$

ここで,  $N_{PD}$  はフォトダイオードの数を表す. この式からも分かる通り, ジョンソン雑音は I-V 変換器の帰還抵抗  $R_{IV}$  を小さくし, 利得を小さくすることにより抑えることができる. また, 利得雑音とは OP アンプ回路において利得の大きさに見合った帰還容量を用いなかった場合に, 発振に近い状態になるために生じる雑音で, 利得が減少し始める周波数帯より少し低周波領域において雑音密度が増大する. 利得雑音は帰還容量を大きくすることで抑えることができるが, それによって回路の帯域が抑えられてしまうため, 利得を小さくすることにより抑える必要がある.

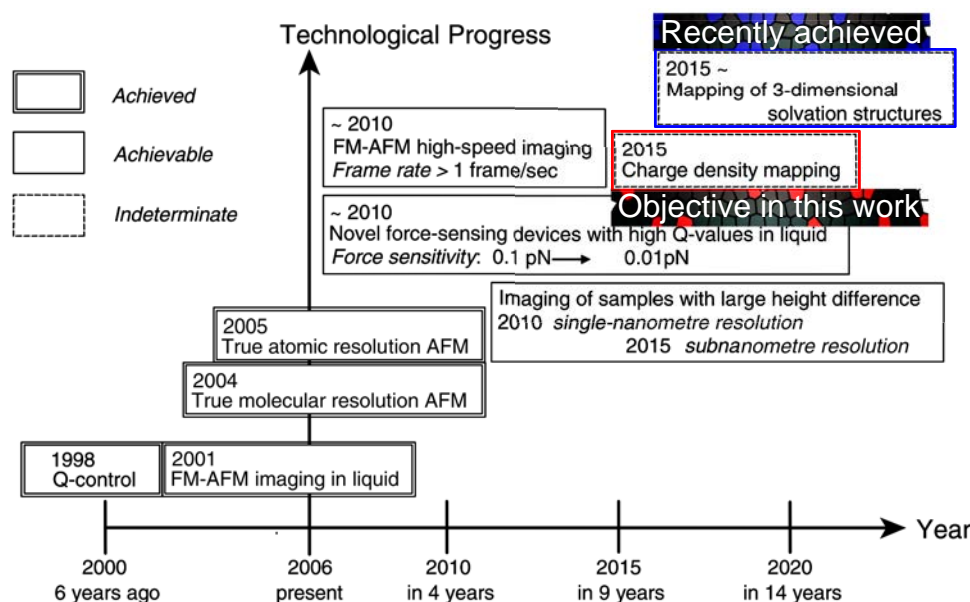


図 3.17 2007 年に Nanotechnology 誌において掲載された日本における液中 AFM 技術のロードマップ.<sup>214)</sup>

#### 変位検出器系における雑音密度の改善

修士課程において、市販の AFM 装置に上記で述べたように変位検出器系に改良を加えることで雑音密度を低減させた。図 3.16 に、改良を行った FM-AFM 装置の、変位検出器改良前と後の周波数スペクトルを示す。赤実線は変位検出器系の改良前の雑音スペクトルを示し、黒実線は改良後の雑音スペクトルを示す。このように改良前のスペクトルにおいてはカンチレバーの熱振動雑音(青破線曲線)がフロア雑音に隠れて見えませんが、改良後のスペクトルでは明瞭に観察されていることが分かる。

#### 液中環境下における FM-AFM の今後の進展

この超低雑音、低振幅動作の FM-AFM はその後、muscovite mica 上に分散させた生体試料<sup>196-198)</sup> や、モデル脂質二重膜<sup>27,170,199,200)</sup> などの高分解能観察に応用されている。また、酸化物半導体である TiO<sub>2</sub> や Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 表面<sup>201,202)</sup> や無機鉱物の一種である calcite,<sup>203)</sup> 酵素の一種であるリゾチーム,<sup>204)</sup> ポリマーの一種である polypropylene<sup>205)</sup>, 金属の一種であるグラファイト表面<sup>206)</sup> などの高分解能イメージングに関する報告がなされている。更には、水溶液中だけでなくイオン液体中においても測定がなされており、イオン液体が剛直な溶媒和構造を形成するという報告もなされている。<sup>207)</sup> 帯電した表面と電解質の相互作用を議論した報告もある。<sup>208)</sup> また、装置構成の改良を試みたものとして、Ando らの開発した高速 AFM<sup>107-109)</sup> のコンセプトを取り入れることで、更なる高分解能化を測った FM-AFM<sup>209)</sup> や、PM 検出法を用いた例<sup>210)</sup> などがある。液中動作 FM-AFM を用いて試料表面の表面電位計測を試みている報告もある。<sup>211-213)</sup>

図 3.17 に、2007 年に Yamada によって報告されている液中 AFM におけるロード

### 3.3 AFM による液中環境下における表面電荷分布計測

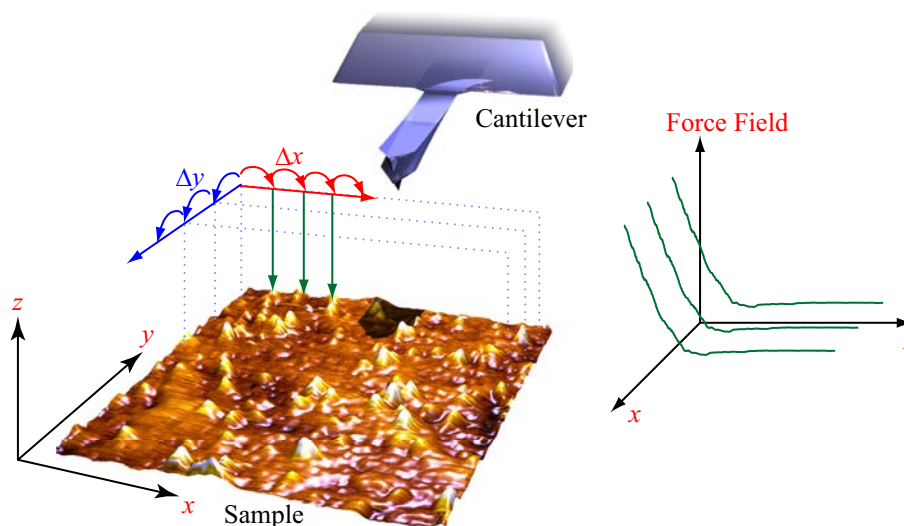


図 3.18 Force-mapping 技術の模式図.

マップを示す。<sup>214)</sup> 2011 年時点において、高速 FM-AFM イメージング、高 Q カンチレバーおよび大きなアスペクト比をもった構造物の nm イメージングは未だ実現していない。<sup>\*16)</sup> 一方で、Fukuma らによって muscovite mica 表面において FM-AFM を用いた 3 次元水和構造計測は既に報告されており、実現可能となっている。<sup>28,216)</sup> 3 次元水和構造計測のために force-mapping 技術を用いて行われる。図 3.18 に、force-mapping 技術の模式図を示す。この手法では、通常の形状像取得とは異なり、z 方向にフォースカーブを取得し、探針-試料間距離制御のために用いる信号 (FM-AFM の場合にはカンチレバーの共振周波数シフト) があるリミット値を超えたら一度探針を引き上げ、x 軸方向の隣の点に移り、再度フォースカーブを取得するということを繰り返し、試料表面全体においてフォースカーブを取得するというものである。<sup>\*17)</sup>

Fukuma らの報告より以前に、本研究室においても 3D force-mapping 技術および 3D 水和構造計測の開発を行い、muscovite mica 上だけでなくは可能となっている。<sup>218)</sup> 図 3.19 に、本研究室において FM-AFM を用いて周波数シフトマップ測定を行った muscovite mica 上での原子スケールでの 3 次元水和構造計測の実験結果を示す。このように通常の形状像取得とは異なり、任意の断面における周波数シフト像が得ることができる。Muscovite mica の最表面においては、最表面の原子が解像されているが、その上にもおよそ 0.3 nm 周期で、同様の原子像が取得できていることが分かる。これは 2.4.5 節で述べた溶媒和力によるものであるが、原子スケールで水分子と mica 表面の相互作用力が異なり、探針で水分子を押し退けるために必要な相互作用力が異なるために、このような像が取得可能となっている。また、図中において 3 層の水和構造があるように表示しているが、実際には水和層が何層あるかということは、理論計算の種類

\*16) カンチレバーの先端だけを液中につけることで高い Q 値を実現可能であるという報告もあるが、<sup>215)</sup> カンチレバー全体が液体中に入っていないため、検出器系から見た機械的 Q 値と実際の液体中での Q 値は別であると考えられるため、これも高 Q カンチレバーを実現できたとは言えない。

\*17) 超高真空中においては表面原子種ごとに異なる化学結合力による force field を識別し、試料表面の原子種識別を行ったという報告例がある。<sup>217)</sup>

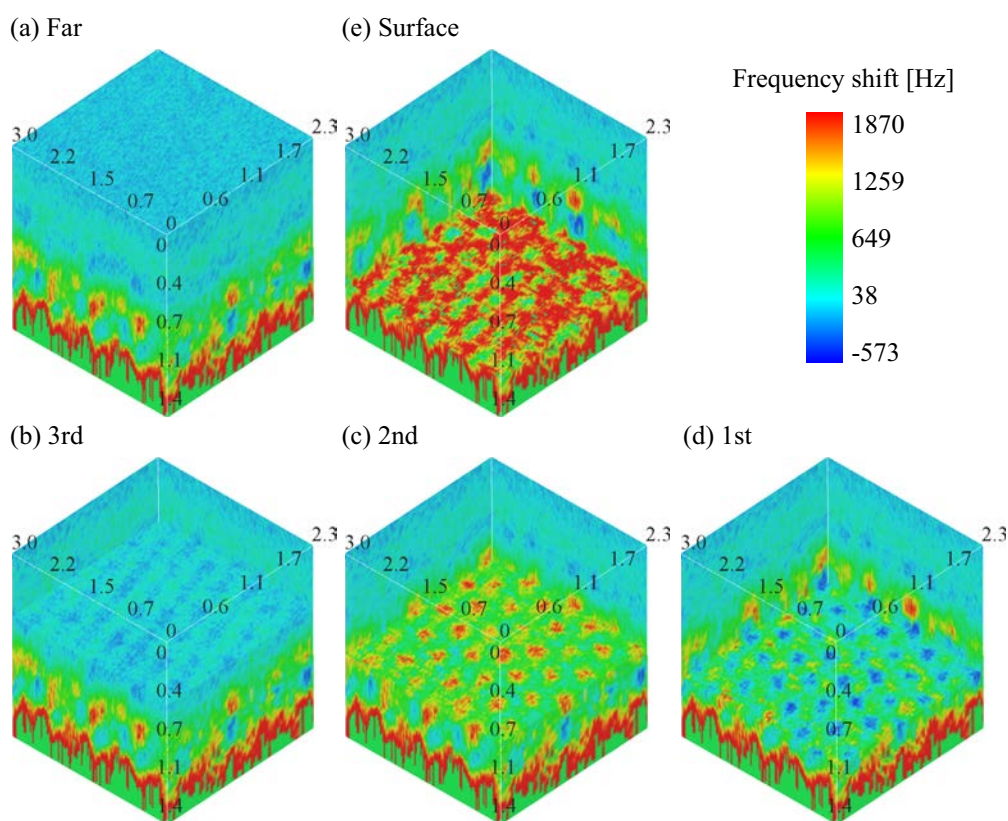


図 3.19 Force-mapping 技術により可視化を行った muscovite mica 表面上に形成された 3 次元水和構造.

(MD あるいは 3D-RISM) によっても異なり, 確かなことは分かっていない. 表面原子だと思われているものが水和構造であり, 更に最内層に表面がある可能性も指摘されている.

### 3.3.4 電荷分布計測への応用

修士課程において, 液中動作 FM-AFM の更なる発展として, 液中 FM-AFM に電気化学セットアップを組み合わせることにより, 電気化学環境下への応用を行った. 以下では, 修士課程の研究において得られた知見および問題点に関して説明する.

これまで生体試料観察などに用いられた液中 FM-AFM では, 試料および探針の電位は自然電位のままで測定を行うものであった. そのため, 探針・試料ともに表面電荷密度が制御されておらず, どの程度測定に静電相互作用力が働いているか知ることは困難であった. 図 3.20 に電気化学 FM-AFM (EC-FM-AFM) の装置模式図を示す. 一般的な AFM の装置構成ではピエゾチューブの上に試料を固定して, スキャンを行う sample-scan 型であるために大きな試料を用いることができず, 液体用セルや 3 電極系もコンパクトなものに限るという制限がある. 本装置では, tip-scan 型のものを用いており, 様々な形状の試料を計測可能であるという電気化学測定に特化したものとなっている.

### 3.3 AFM による液中環境下における表面電荷分布計測

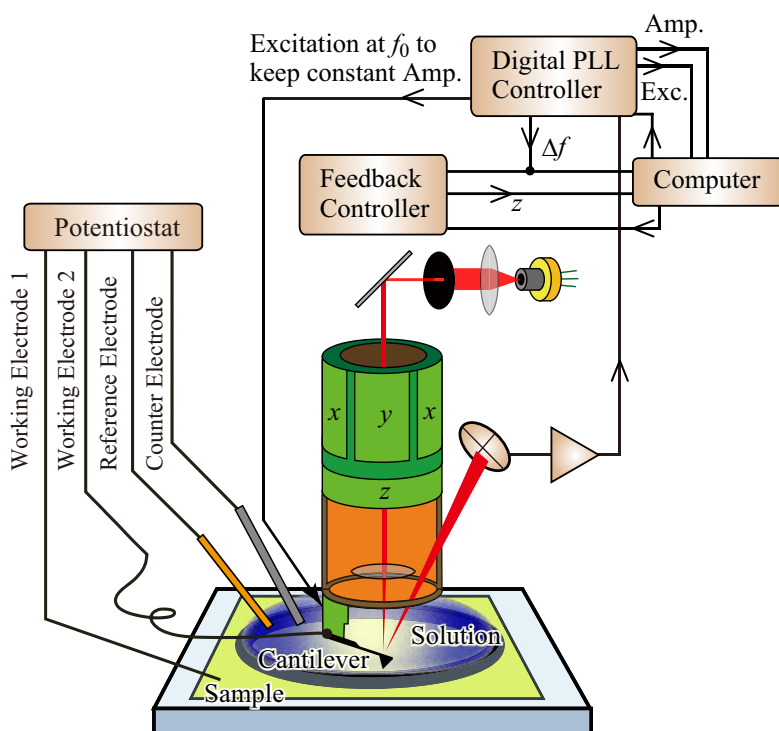


図 3.20 電気化学周波数変調型 AFM (EC-FM-AFM) の模式図.

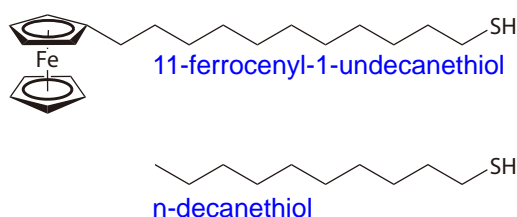


図 3.21 11-ferrocenyl-1-undecanethiol 分子および n-decanethiol 分子の構造式.

測定対象にはモデル電荷分布試料として、レドックス活性な ferrocene 分子がアイランド構造を形成した試料表面を用いた。図 3.21 に本装置の測定対象として用いた ferrocenyl 基を末端にもつチオール分子 (11-ferrocenyl-1-undecanethiol) および、そのアイランド構造形成のために用いたチオール分子 (n-decanethiol) の構造式を示す。溶媒には、ferrocenyl 基を可逆的に酸化還元反応することが可能であることが知られる 0.1 M 過塩素酸水溶液を用いた。図 3.22(a) および 3.22(b) に ferrocenyl 基が還元状態 ( $V_s = -0.8$  V vs. Au/AuO<sub>x</sub>), 酸化状態 ( $V_s = -0.4$  V vs. Au/AuO<sub>x</sub>) において測定した表面形状像を示す。ここで白く見えている輝点が、11-ferrocenyl-1-undecanethiol がアイランド構造を形成したものである。この部位を 2 つの像で比較すると還元状態と比べて酸化状態の方が大きく明るく観察されていることが分かる。それぞれのイメージで同一箇所のアイランドのラインプロファイルを取得したものを図 3.22(c) に示す。このように還元状態 (青線) と比べて酸化状態 (赤線) の方が、高さが 0.8 nm 程度大きくなっていることが分かる。この現象の理由を示す模式図を図 3.23 に示す。SAMs 上

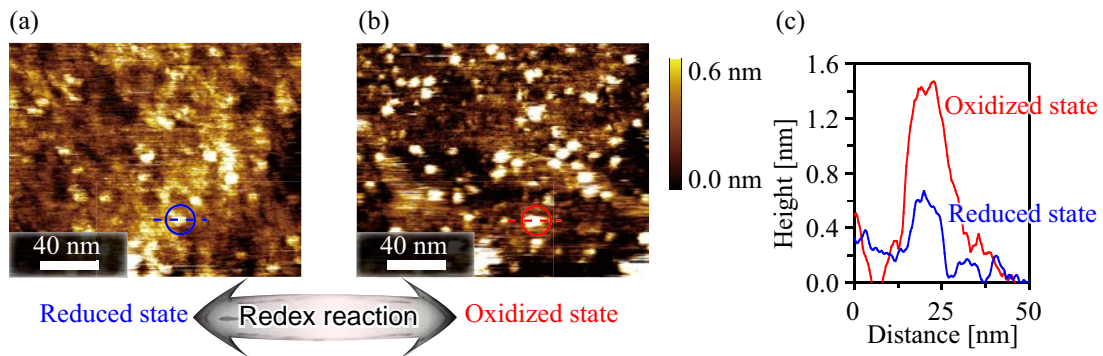


図 3.22 EC-FM-AFM を用いて取得した 11-ferrocenyl-1-undecanethiol がアイランド構造を形成した SAMs 試料表面の表面形状像. (a) ferrocenyl 基が還元状態の電位, (b) 酸化状態の電位になるように設定して取得した. (c) (a) および (b) の像においてラインで示している位置におけるラインプロファイル.

に固定された ferrocene 分子は酸化されることにより正電荷を帯び、疎水性アニオンである過塩素酸アニオンと 1:1 でイオンペアを作ることが過去の報告より明らかとなっている。<sup>219–222</sup> 測定されたアイランドの高さ変化の統計をとり平均値を求めたところ  $0.44 \pm 0.20$  nm となり、過塩素酸アニオンの直径 0.53 nm だと極めて近い値であることが分かった。その他、議論を行ったところ、このアイランド構造の変化は ferrocenyl 基と過塩素酸アニオンがイオン層 (Ionic layer) 形成したものであると結論した。

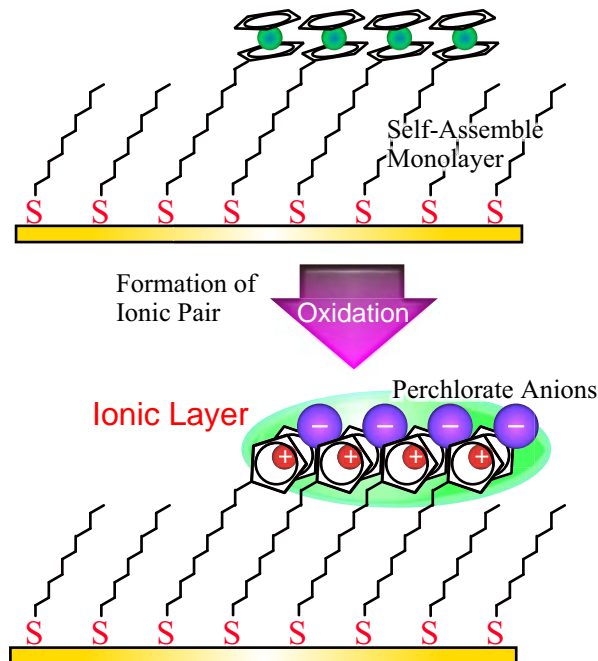


図 3.23 Ferrocenyl 基の集合体と過塩素酸アニオンによるイオンペアリング (イオン層) の形成.

この結果は、表面電荷によって吸着層の構造が影響を受けることを nm scale で可視化できたことを意味している。これまで AFM を用いて行われてきた表面電位計測は

### 3.4 本研究で使用する装置

OHP 上の電位によるものであり、拡散二重層内の電荷密度を議論するものがほとんどであった。この結果は FM-AFM を用いて吸着層内の構造を測定することにより、分子スケールでの局所的な電場および電荷分布計測が可能であることを示している。しかしながら、この結果では電荷の有無を識別することは可能であるが、表面電荷密度や表面電位の絶対的な大きさや極性といった情報を得ることは困難であるということが明らかとなった。

最後に、液中動作 AFM による表面電位・電荷分布計測の、本質的な問題について述べる。液中動作 AFM を用いた nm scale での表面電位・電荷分布計測を行うためには、数多くの技術的な課題があり、そのいくつかを本研究において解決することになるが、解決不可能であると分かっている問題もある。それが、探針と試料表面における電荷の再構成である。<sup>223)</sup> すなわち、AFM の原理上、尖った針を試料表面に近付ける必要があるが、このとき探針表面と試料表面に形成された電気二重層が混合することになるため、試料表面の電気二重層は混合する前の状態と後の状態で、大きく変化する。これは AFM の分野において、“探針効果 (Tip effect)” と呼ばれる現象であるが、物理現象を変えない限りは、この効果無くすることはできない。従って、真の表面電位・電荷分布計測を実現するためには走査型近接場光学顕微鏡 (Scanning Near-field Optical Microscopy: SNOM) のように電磁波を探針として用いた上で、探針と試料の電気二重層が混合しない位置において、非接触の状態を試料表面電位計測を行う必要があるかも知れない。

### 3.4 本研究で使用する装置

本研究では、JST 先端計測機器のプロジェクトにおいて開発を行っている島津製作所製 SPM-9600 をベースとした改良型の AFM を用いている。図 3.24 に、その装置の外観を示す。図 3.24(a), 3.24(b), 3.24(c), 3.24(d) はそれぞれ、測定中心部である AFM Head, 制御用電子回路, Field-Programmable Gate Array (FPGA) および PCI eXtensions for Instrumentation (PXI), PLL 回路を示している。プリアンプ, 差動増幅器, BPF, PLL 回路, potentiostat, 光熱励振法ドライバーなどは自身で作製を行った。PLL には Kobayashi らが報告している VCXO を用いた基準周波数のドリフトを抑えた analog-PLL<sup>224)</sup> をベースとして、digital 制御 VCO の採用などにより液中動作に最適化したものを用いている。また、本装置の大きな特徴の一つとして光熱励振法が挙げられる。これにより dynamic-mode AFM を用いて、定量的な探針-試料間相互作用力測定を可能としている。また、原子スケールでの構造計測のためには、熱的ドリフトを抑えることが必要不可欠であり、超高真空中では Atom Tracking<sup>217,225,226)</sup> と呼ばれる手法が用いられる。これは真空中における熱的ドリフトが線形であるという性質を利用して、予めドリフト速度を見積もった後にフィードフォワード制御によりドリフト補正する手法である。一方で液中環境下においては熱的ドリフトが非線形的な性質を示すために、この手法を用いることは困難となる。そのため本装置では、AFM ヘッドやピエゾチューブなどの測定系全体を、ペルチェ方式による温度可変のインキュベータ (Mitsubishi Electric Engineering Company Ltd. CN-40A) 内に設置することにより、装置全体を熱的平衡状態におき、熱的ドリフトを低減している。

探針走査信号の出力や  $z$  フィードバックなどは研究室内において開発を行った



### 第3章 固液界面における局所静電相互作用力計測へ向けた高分解能 FM-AFM の開発

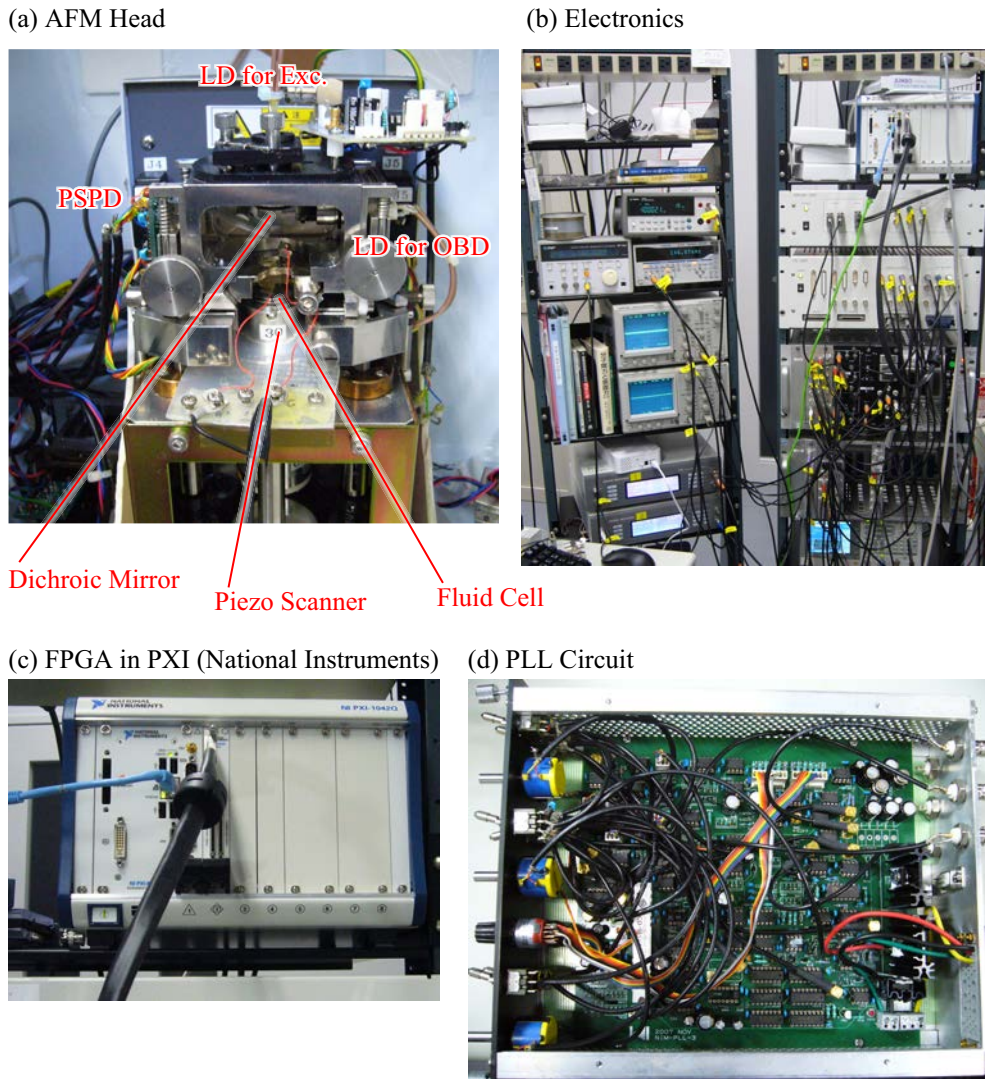


図 3.24 本研究において用いている計測用装置の外観。

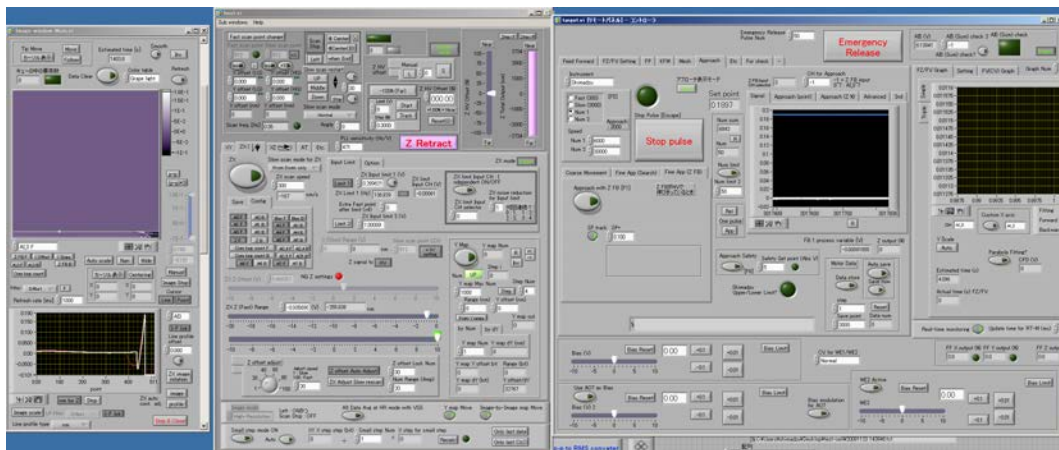


図 3.25 プロジェクト内で開発を行っている制御用プログラム Alpha の外観。

### 3.4 本研究で使用する装置

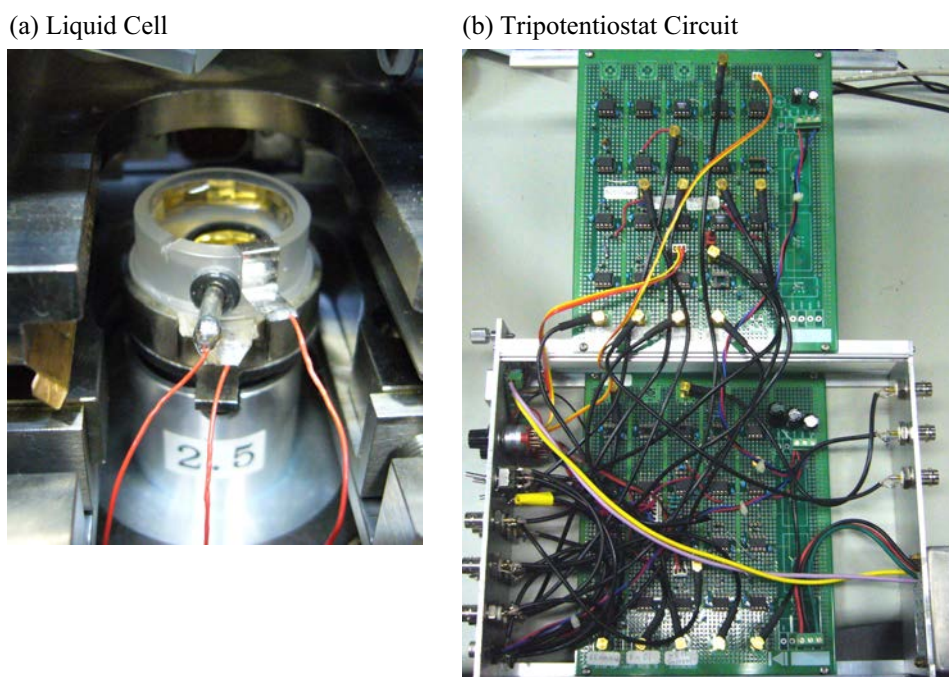


図 3.26 開発を行っている電気化学セットアップの外観. (a) 液体用セルおよび 3 電極系. (b) ポテンショスタット.

LabVIEW プログラム (Alpha) を用いて National Instruments 社の PXI を制御することにより行った. 図 3.25 に制御用プログラム Alpha の外観を示す. このプログラムには市販されている AFM に付属しているほとんど全ての機能が備わっている. このプログラムの特徴として, 上記で述べたように force-mapping 技術を有することや試料傾き補正が可能であることや, KPFM フィードバックが組み込まれていること, サイクリックボルタンメトリーや過渡応答特性測定など, 基本的な電気化学測定も可能であることなどがある. 更にプログラムの細部に渡って, 設定を自由に変更できるようになっており, 計測用装置の内部パラメータの多くを制御可能となっている.

本装置はプロジェクトにより開発したものであるが, 同じプロジェクト内で用いられている他の装置との違いとして電気化学セットアップがある. 図 3.26(a) および 3.26(b) にそれぞれ, 4 電極系のための液体用セルおよび tripotentiostat の外観を示す.<sup>\*18)</sup> このように液体用セルや電子回路などは全て自作で行っている. 対電極として白金電極, 参照電極として Ag/AgCl 電極および Ag QRE (疑似電極, Quasi Reference Electrode) を設置可能であるようにした. Tripotentiostat は市販のものとは異なりフィードバックパラメータを可変できるようになっており, 高周波領域での Cole-Cole プロット測定も可能としている.

\*18) 本研究において, bipotentiostat ではなく tripotentiostat にした理由は, ナノギャップ電極上での静電気力計測など行うことを考慮に入れたためである. また, potentiostat を用いた AFM による実験は数多く行っているが, 本論文にはその一部の実験結果しか収録していない.

### 3.5 本章のまとめ

本章では, SPM の中でも AFM の基礎原理および応用技術に関して説明した. AFM は SPM に限らずあらゆる顕微鏡の中でもトップクラスの空間分解能をもつとともに, 測定環境や試料表面物性を選ばないという利点をもっている. 本研究では AFM の中でも特に空間分解能の高い FM-AFM を用いるため, この手法に関して現在知られている装置原理や液中環境下への応用, そして液中電荷分布計測への応用に関して説明した. 大気・真空中においては KPFM と呼ばれる手法により nm scale での表面電位・電荷分布計測が可能となっているが, 液中環境下においては未だ決定的と言える手法は存在しない. FM-AFM に電気化学セットアップを組み合わせた EC-FM-AFM を用いることで, nm scale での電荷計測に一步踏み出すことができたが, 定量的な測定には至っていない. 更に FM-AFM を用いて原子スケールでの吸着層内での 3 次元溶媒和力計測が可能となってきており, 原子・分子スケールでの電荷分布計測への可能性を大きく秘めていると言える.

## 第 4 章

# 探針-試料間に働く静電相互作用力の計測および理論的解析

### 4.1 研究背景と目的

近年, 水系溶媒中において dynamic-mode AFM を用いて生体試料を中心として高分解能構造計測が可能となってきているが,<sup>110,168,227)</sup> 更なる応用としてそれらの上での電荷密度計測や局所表面電位計測が強く求められている. 大気・超高真空中においては, 3.2.4 節で述べた KPFM<sup>6,7)</sup> あるいはバイアスフィードバックを用いない Electric Force Microscopy (EFM)<sup>228,229)</sup> や Scanning Maxwell Stress Microscopy (SMM)<sup>230)</sup> により nm scale での表面電位・静電気力計測が可能となっている. これらの手法では探針-試料間に変調信号を含む交流電圧を印加しそれによってカンチレバーに誘起される静電気力を検出することで行われ, 一般的に大気・真空中のみで行われている. 一方で, 極性溶媒中ではカウンターイオンが探針と試料両方の表面において電気二重層 (EDL) を形成し, 表面電荷を遮蔽するために, 探針-試料間に働く静電相互作用力は真空中と比べると単純ではなくなる. 櫛形電極などの MEMS デバイスにおいては EDL が低周波における動作を妨害するという報告がなされている.<sup>231,232)</sup> 一方で, AFM で用いられるカンチレバーに交流電圧を印加することにより誘起される静電気力<sup>\*1)</sup> に関しては少数の報告しかなされていない.<sup>156,233-236)</sup> また近年, Fukuma らによって FM-AFM を用いたオープンループによる表面電位計測に関する報告がなされている.<sup>211,213)</sup> これは液中環境下において, 高速な試料表面の電位変化に対してイオンが追従できないため, KPFM で用いられるバイアスフィードバックを用いずに, 数値計算により表面電位を算出する方法である.<sup>237)\*2)</sup> しかしながら, 本章で説明するように, 探針-試料間に働く静電気力に局所性が全く見られないために, この手法を用いても nm scale での表面電位計測は困難である.

液中環境下において, 表面電位は試料表面と溶媒の仕事関数の違いだけでなく, 電解

\*1) 本論文では DC 的な静電気力と AC 的な静電気力を区別するために交流電圧印加による AC 的な静電気力のことを“誘起静電気力”と区別して用いる.

\*2) EFM では単純に静電気力の大きさを議論するだけあるのに対し, この測定法では表面電位が求められる.

質強度, pH, 特異吸着など周りの環境の様々な影響を受けるために, 大気・真空中とは異なる値をもつ. 電極表面上での電気化学反応は表面電位に依存して起きるため, 電気化学反応の活性サイトをマッピングし, 電気化学反応メカニズムを解明する上で, 液中環境下における *in-situ* での nm scale 表面電位計測手法は強力なツールになると考えられる. また, 究極的には生理学的環境下における生体分子の sub-molecular scale での電荷分布計測手法の開発が望まれる.

本章では, 様々な媒質中においてカンチレバーに交流電圧を印加した際に誘起される静電気力に関して, 探針-試料間距離依存性や変調周波数依存性について議論し, 実験・理論的に比較および考察を行う.

## 4.2 静電励振の起源

### 4.2.1 概要

大気・真空中において, 対向する2つの電極間に電圧を印加すると, 2つの電極の間には誘起静電気力(電磁気学的には Maxwell 応力と呼ぶ)が働き, 電極は引きつけ合う. 一方で, 第2章で説明したように, 極性溶媒中では双極子モーメントをもった溶媒分子やイオンが固体の表面電荷を遮蔽しようとして電気二重層を形成する. そのため極性溶媒中で電極間に電圧を印加するとそのほとんどは電気二重層内にかかることとなり, 誘起静電気力だけでなく表面張力現象を引き起こすこととなる.<sup>\*3)</sup> 図4.1に水溶液中において導電性金属コートカンチレバーと導電性試料との間に, 交流電圧を印加した際の静電励振メカニズムの模式図を示す.

このように, 水溶液中では以下に示す2つの駆動力によってカンチレバーは静電的に励振される.

1. 表面張力 (Surface Stress)
2. 誘起静電気力 (Electrostatic Force) ・ Maxwell 応力 (Maxwell Stress)

表面張力は, カンチレバー全体の表面エネルギー変化により働く力であり, カンチレバーと対向電極間の距離に拘わらず, 大きな駆動力をもつ. 図4.2に, 等価回路による静電励振の原理を示す. 表面張力はカンチレバー表面における拡散二重層における電荷密度の変化により引き起こされる力である. そのため, この力は高速な電場応答には追従できず, 低周波領域でのみ働き, 変調周波数を高くするに従いその駆動力は減少していく. 一方で, 誘起静電気力は, 図4.2においてバルク溶液容量に印加された電圧によって探針と試料との間に働く力である. そのため探針の先端が試料表面に近づくにつれ急峻に増加する. これらの現象は等価回路的には直列であるが, 実験的には並列的にカンチレバーに働く力である. このことは2つの理由が考えられる. 一つは表面張力はカンチレバー全体に働く力であるのに対し, 誘起静電気力は試料にもっとも近い探針部位に働く力であるため, 実際には並列回路となるためである. もう一つの理由は, 2.2.3 節

<sup>\*3)</sup> 電気化学の分野では“界面張力”と呼ばれる現象であるが, 物理学の分野においては一般的に“表面張力”という名称が用いられるため, 本論文では表面張力で統一して呼称する.

4.2 静電励振の起源

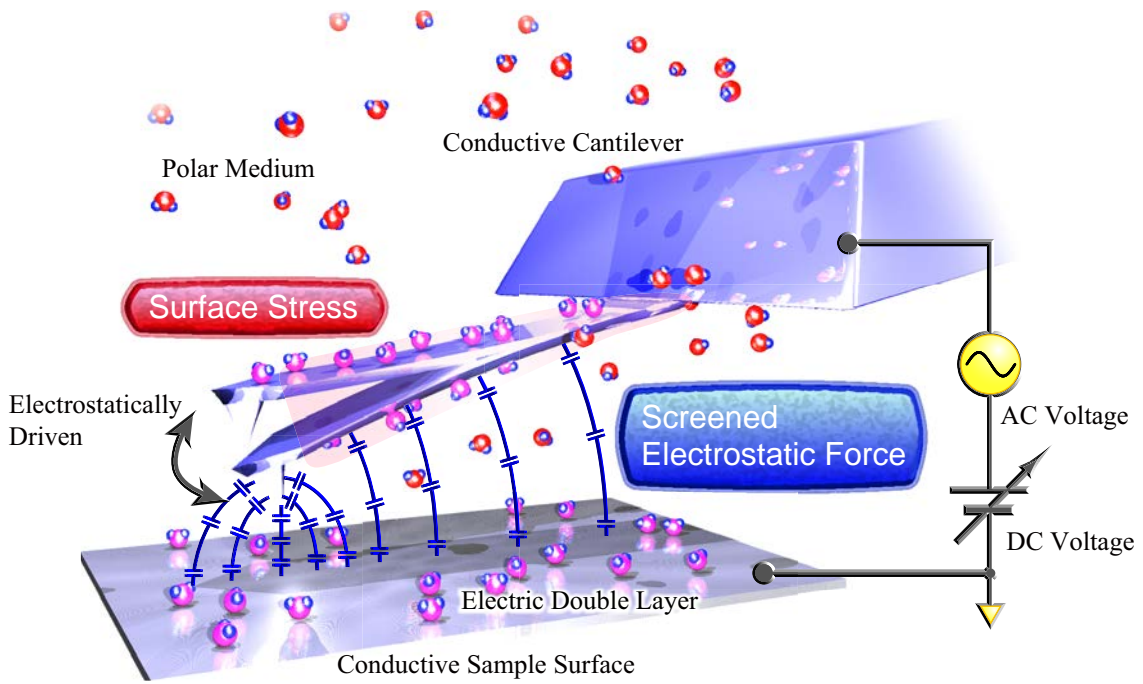


図 4.1 液中環境下において導電性金属コートカンチレバーおよび導電性試料との間に交流電圧および直流電圧を印加することによって引き起こされる静電励振原理の模式図.

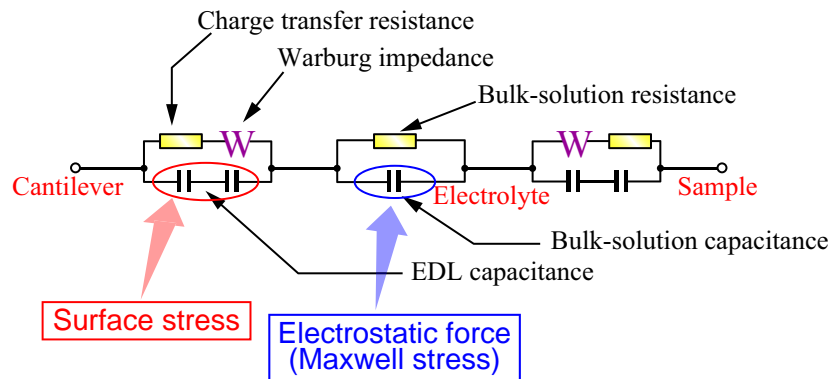


図 4.2 Randles の等価回路を元にした導電性金属コートカンチレバーおよび導電性試料の極性溶媒中における等価回路の模式図.

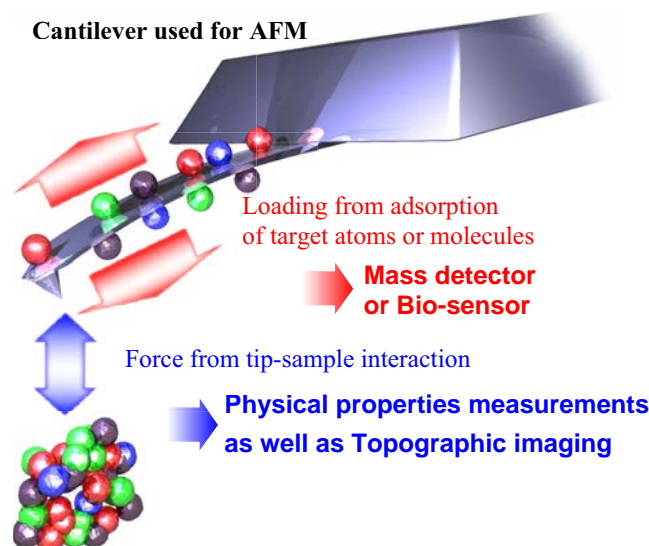


図 4.3 カンチレバーの2種類の使用方法.

で説明したように電気二重層容量が純粋なコンデンサとして挙動を示さないため、表面張力もまたカンチレバー表面の構造や状態を反映したものとなり、位相が理想的なものとならないためである。また、図 4.2 には示していないが、拡散二重層内で発生した電場によっても静電気力が誘起される。しかしながら、その緩和特性は表面張力と同様になることが予想されるため、2つの駆動力を区別して測定することが困難となる。そのため、本論文ではバルク溶液に誘起される静電気力を主に扱う。

図 4.3 に、AFM で用いられるカンチレバーの2種類の使用方法を示す。カンチレバーは、試料表面の構造・物性計測用に作られたものであり、nm scale で尖った針を有する。そのため、一般的には試料表面の表面形状像や物性測定を行うために用いられる。一方で、探針先端は高分解能観察に適したように鋭い形状をもっているのに対し、カンチレバー自体も高感度力検出を行うために最適な形状をもっている。このカンチレバーに働く力を検出することで、 $\mu\text{m}$  scale の超微細センサーに応用することが可能であり、DNA を始めとする生体分子のバイオセンシングやカンチレバー表面に吸着した分子の種識別などに関して研究が進められている。<sup>238-240</sup> また、レドックス活性な分子をカンチレバー表面に固定し、酸化還元反応を起こすことにより大きな駆動力が得られるという報告もある。<sup>241,242</sup> 一方で、静電励振原理に関してはほとんどまだ研究がなされておらず、原理を解明することで新しい物性計測技術の開発だけでなく、高感度かつ微細構造を有するセンサーの開発への応用も期待される。以下では、水溶液中での表面張力および誘起静電気力の原理に関して説明する。

#### 4.2.2 表面張力

本節では表面張力現象に関して説明する。過去に報告されている液中環境下における AFM を用いた試料表面における電荷分布・表面電位計測は、自然電位にあるカンチレバーおよび同じく自然電位にある試料<sup>24,243-251</sup> あるいは電気化学セットアップによ

## 4.2 静電励振の起源

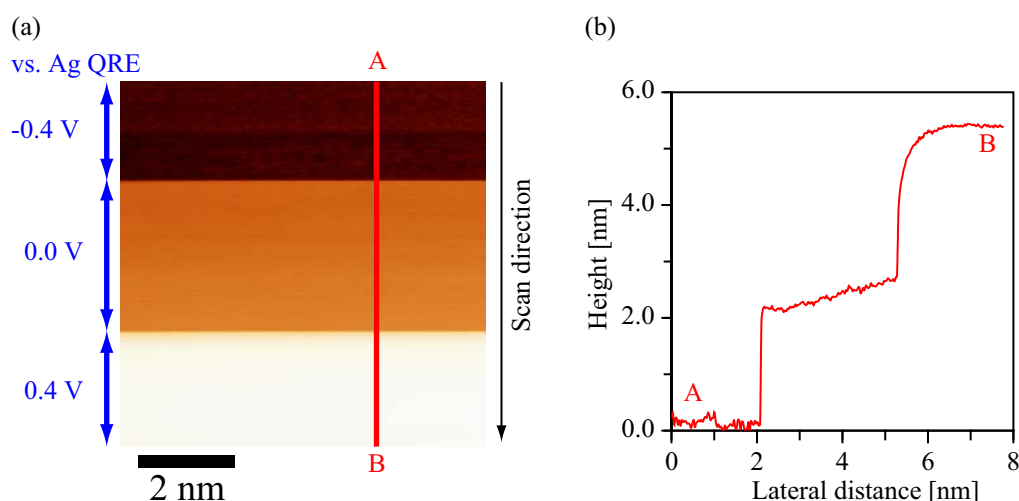


図 4.4 (a) 3 電極系を用いて、両面白金コートカンチレバーの電位をステップ関数的に変化したときの表面形状像の変化. (b) 形状像に対応するラインプロファイル.

り電位が制御された試料表面<sup>86,252–255)</sup> の間に働く電気二重層力 (EDL) 計測によるものである。一方で、大気・真空中と同様に定量的に試料表面電荷を検出するためにはカンチレバーの電位も制御する必要がある。<sup>256–259)</sup> ここで問題となるのが、表面張力現象である。

図 4.4 に、100 mM KCl 水溶液中で、FM-AFM を用いて原子スケールで平坦な白雲母 (muscovite mica) 試料表面の形状像を取得した実験結果を示す。両面白金コートカンチレバー (Nanosensors PPP-NCHPt,  $k_z = 42 \text{ N m}^{-1}$ ) を用い、3 電極系によりカンチレバーの電位を上から順に  $-0.4 \text{ V}$ ,  $0 \text{ V}$ ,  $+0.4 \text{ V}$  vs. Ag QRE と変化させながら、試料表面の形状像を取得したものである。<sup>\*4)</sup> このようにカンチレバーの電位を変化させた位置で、表面形状像がステップ関数的に 2 nm 程度変化していることが分かる。これはカンチレバー全体の表面電位が変化したことにより、カンチレバー全体と KCl 水溶液との界面の表面エネルギーが変化し、カンチレバーの変位信号が変化したためである。この現象は、既に 1995 年に Butt らによって研究がなされており、<sup>260)</sup> 電気化学的な知見を用いて現象を説明できることが分かっている。

次に背面金コートカンチレバー (Nanosensors PPP-NCSTAuD,  $k_z = 7.4 \text{ N m}^{-1}$ ) の金コートを作用電極として用いて、100 mM KCl 水溶液中において 3 電極系により電位を掃引しながら、カンチレバーの変位信号を測定した結果を示す。図 4.5 に、参照電極として Ag QRE を用いて、 $-1.2 \text{ V}$  から  $+0.1 \text{ V}$  まで掃引し、カンチレバーの変位信号および、カンチレバー全体 (白金製のホルダーも含む) に流れる電流値を測定した結果を示す。掃引速度は  $0.2 \text{ V sec}^{-1}$  である。このように  $-0.8 \text{ V}$  を極大値とした 2 次曲線に近い

\*4) 電極の電位を精度良く制御するためには、参照電極として銀-塩化銀 (Ag/AgCl) 電極や飽和カロメル電極 (SCE) が用いられるが、EC-AFM では液体用セルを軽量化する必要性や長時間の測定で液の組成が変化するという問題を防ぐために、Ag QRE や、強酸溶液中においては Au/AuO<sub>x</sub> QRE 電極系が一般的に用いられる。



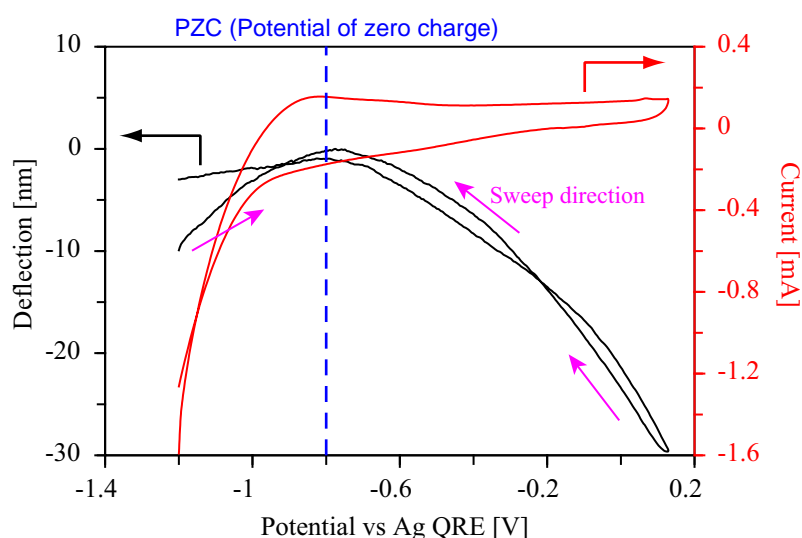


図 4.5 背面金コートカンチレバーの金コートを作用電極として, 3 電極系により電位を変化させたことによるカンチレバーの変位信号の変化および, それによって流れる電流値.

結果が得られていることが分かる.  $-0.8\text{ V}$  は金表面の電荷ゼロ点 (PZC)<sup>\*5)</sup> に相当し, この電位において金表面と水との接触界面の表面エネルギーが最大となる. 一方で, このカンチレバーは背面のみに金コートが施されているために, 電位変化によりカンチレバー上面での表面張力  $\sigma_{\text{upper}}$  と下面での表面張力  $\sigma_{\text{lower}}$  の差分値  $\Delta\sigma = \sigma_{\text{upper}} - \sigma_{\text{lower}}$  が変化することによりカンチレバーは変位する. すなわち, カンチレバー背面にコートされた金表面と水との接触面積を減少させようとカンチレバーが上向きに反り上がるために変位信号が増加して観察される. カンチレバー背面と前面の間の表面張力の差分値のことを一般的に表面張力と呼ぶ. 表面張力  $\Delta\sigma$  とカンチレバーの先端における変位  $\Delta z$  は次式により関連づけられる.<sup>261)</sup>

$$\Delta\sigma = \frac{4}{3(1-\nu)} \frac{l}{wt} k_z \Delta z \quad (4.1)$$

また, 背面金属コートカンチレバーだけでなく, 両面白金コートカンチレバーにおいても同様の 2 次曲線が観察される. この場合, カンチレバーの上面と下面の間での表面張力の差に変化が見られないはずであるが, 恐らく白金表面の帯電状態が指数面によって異なるといった理由により, 背面金コートと同様に表面張力現象が見られる.

電気化学測定では, サイクリックボルタンメトリーとともに, 過渡応答特性および, 複素インピーダンス測定がよく用いられる. まず過渡応答特性の実験結果について述べる. 図 4.6 に, 背面金コートカンチレバー (PPP-NCSTAuD) と  $1\text{ mm}$  ほど離れた位置にある対向電極との間の直流電圧を図 4.6(a) に示すようにステップ関数的に  $-100\text{ mV}$  から  $+100\text{ mV}$  まで変化した時の, カンチレバーの変位信号の過渡応答特性を

\*5) 固体表面の等電点には pH と電気化学的電位という意味で 2 種類存在する. 酸化物や無機物など絶縁体表面の場合には pH の電荷ゼロ点, 金属など導電体表面の場合には電位の電荷ゼロ点の意味で使われることが多い.

## 4.2 静電励振の起源

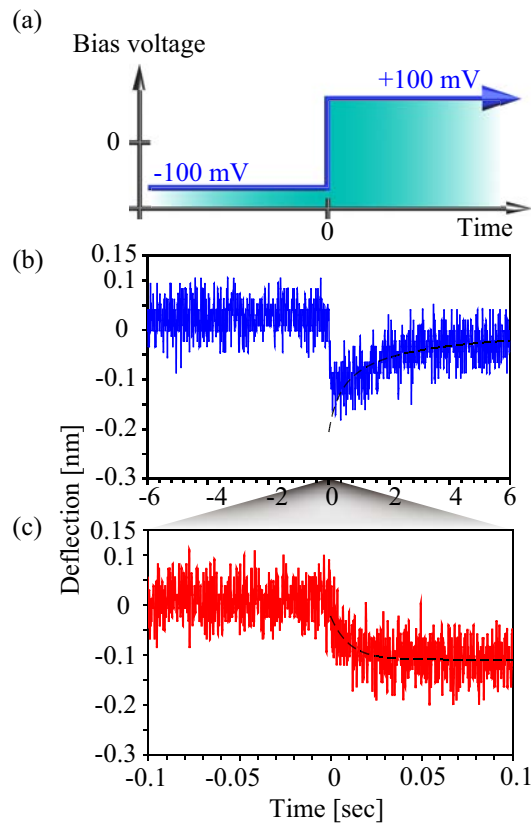


図 4.6 背面金コートカンチレバーと対向電極間の直流電圧をステップ関数的に変化させたときのカンチレバーの変位信号の過渡応答特性. (a) 直流電圧の変化. (b) 大きなタイムスケールでのカンチレバーの変位信号の過渡応答特性. (c) 小さなタイムスケールでのカンチレバーの変位信号の過渡応答特性. これらは別々に取得した実験結果である.

測定した結果を示す. 図 4.6(b) は, 電位を変化させた後に 6 秒間測定したものであり, 図 4.6(c) は 0.1 秒間測定したものである. このように, 電位変化後のカンチレバーの変位信号の変化の緩和現象には 2 つの過程から成ることが分かる. この過程は Butt らによって研究がなされており, カンチレバー表面全体において引き起こされる以下の現象によるものであることが分かっている.

1. 電荷移動 (時定数  $\tau_{CT} \approx 0.01 \text{ sec}$ )
2. イオンの拡散過程 (時定数  $\tau_{DP} \approx 0.3 \text{ sec}$ )

これらはそれぞれ Randles の等価回路の電荷移動抵抗および Warburg インピーダンスに対応しており, 並列してカンチレバーに働く力である. 電気化学の知見により, 次式を用いて上記の過渡応答特性をフィッティング可能であることが分かっている.

$$\Delta z(t) = C_{CT} \exp\left(-\frac{t}{\tau_{CT}}\right) + \frac{C_{DP}}{\sqrt{t + \tau_{DP}}} \quad (4.2)$$

ここで,  $C_{CT}$  および  $C_{DP}$  はそれぞれ, 電荷移動現象およびイオンの拡散過程における係数であり, フィッティングパラメータである. ここで注意すべきことは, 表面張力とは

電荷移動抵抗および Warburg インピーダンスに流れる電流により引き起こされるものではなく、あくまで拡散二重層の充放電により引き起こされる現象であるということである。すなわち、図 4.2 に示すようにカンチレバー表面では、拡散二重層容量と電荷移動抵抗および Warburg インピーダンスによる RC の並列回路が形成されており、これらの静電容量およびインピーダンスにより 2 つの時定数が決定される。これらの 2 つの時定数が拡散二重層の帯電状態の変化および表面張力の緩和過程を決定する。また、等価回路では電荷移動抵抗と Warburg インピーダンスは直列で接続されているため、式 (4.2) もまた直列的な形で書くべきであるかも知れないが、電荷移動とイオンの拡散過程の時定数がオーダーで異なることや、電極表面上の場所によって指数面が異なり等価回路が異なるため、2 つの緩和過程が独立して観察されるといった理由により、慣用的にこのような形で表現される。

図 4.6(b), 4.6(c) において、上記のフィッティング式による結果を黒破線として同時に載せており、実験により得られた結果をよく再現していることが分かる。ここから分かることは、カンチレバーに働く表面張力現象とは、カンチレバーの電位が変化することにより、カンチレバー表面全体に形成された拡散二重層の充放電が起き、それにより帯電状態が変化するとともに表面エネルギーが変化することにより引き起こされるものであるということである。その際にカンチレバー上面と下面で表面種が異なっていたり、同じ原子種であっても指数面が異なるなどの理由により、上面と下面での表面張力のバランスが崩れることによりカンチレバーに張力が誘起されるものであるということである。従って、この過渡応答特性はカンチレバー表面全体の電気二重層の帯電状態を反映したものであると言える。

過渡応答特性は時定数の異なる現象を分けて計測し、それぞれの現象のタイムスケールを測定することが可能であるが、より現象を理解するためにはカンチレバーの応答特性の複素インピーダンス測定を行う必要がある。カンチレバーの応答特性スペクトルは励振スペクトルと呼ばれる。以下では静電励振スペクトルの結果に関して説明する。図 4.7 に、誘起静電気力計測のための装置構成の模式図を示す。このように両面白金コートカンチレバーと多結晶白金基板との間に変調信号を含む交流電圧を印加し、それによる変位信号内における変調信号を Lock-in Amplifier により検出する。

測定は両面白金コートカンチレバー (Nanosensors PPP-NCHAu,  $k_z = 42 \text{ N m}^{-1}$ ) を用いて行った。カンチレバーのばね定数は Sader らが提唱している方法<sup>262)</sup> を用いて、 $28 \text{ N m}^{-1}$  と求めた。Sader らが提唱している方法とは、カンチレバーの機械的 Q 値の比較的高い大気中において、カンチレバーの機械的 Q 値  $Q_{\text{air}}$  および共振角周波数  $\omega_0$  を測定し、次式を用いてばね定数を求めるというものである。

$$k_z = 0.1906 \rho_{\text{air}} w^2 l Q_{\text{air}} \Gamma_i(\omega_0) \omega_0^2 \quad (4.3)$$

Thermal 法<sup>263)</sup> と Sader 法により得られるばね定数を比較したところ、Sader 法を用いることでおよそ  $\pm 10\%$  程度の誤差でカンチレバーのばね定数を求められることが分かった。<sup>\*6)</sup>

<sup>\*6)</sup> Nanosensors のデータシートにはカンチレバーの寸法から式 (3.1) を用いて求めたばね定数を掲載されているが、カンチレバーの厚さが正確に求まらないため、大きな誤差を含んだものなる。

## 4.2 静電励振の起源

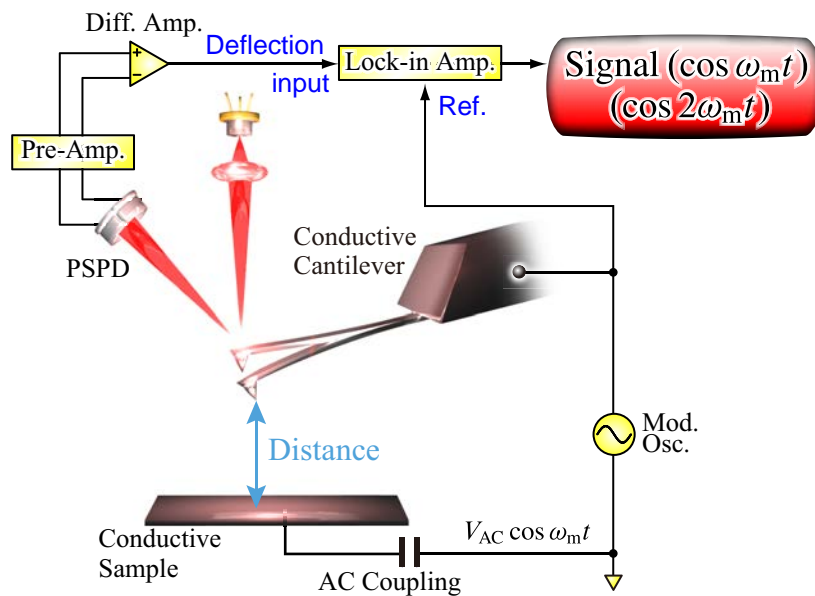


図 4.7 交流電圧によりカンチレバーに誘起される静電気力を測定するための装置構成の模式図. 静電変調したカンチレバーの変位信号を Lock-in Amplifier により検出する.

図 4.8(a) に、大気中において、近接した状態にある白金対向電極との間に交流電圧を印加し、レバーの変位信号における  $1\omega_m$  の変調成分を Lock-in Amplifier (AMETEK 7280) により検出した実験結果を示す. 黒実線に振動振幅の実験曲線を示し、青破線に次式を用いたフィッティング曲線を示している.

$$A_{cl} = G_{cl} F_{esf} \quad (4.4)$$

図中でフィッティングパラメータとして、 $f_0 = 283.2 \text{ kHz}$ ,  $Q = 478$ ,  $F_{esf} = 0.364 \text{ nN}$  を用いている. このように大気中においては、カンチレバーの振動振幅の実験曲線フィッティング曲線はよく一致していることが分かる. また、赤実線に示すカンチレバーの位相曲線が数  $10 \text{ kHz}$  近辺で大きく減少しているのは、レバーの変位検出系の遅れのためであり、このため応答関数との比較を行っていない(この遅れのほとんどは差動増幅器および加算器から来るものであり、<sup>148)</sup> 本質的な問題ではない).

図 4.8(b) に、純水中において、大気中と同じカンチレバーを用いて同様の測定を行った実験結果を示す. このように大気中で得られる静電励振スペクトルとは全く異なった結果が得られていることが分かる. すなわち、純水中では低周波領域において大きな立ち上がりが見られ、スペクトル全体が平坦でないことが分かる. また、 $90 \text{ kHz}$  の周波数で振動振幅が大きく減少しており、位相曲線も大きく変動していることが分かる. こ

\*8)  $z$  軸において探針が試料から離れる方向を正方向と取ると、正の直流電圧を探針-試料間に印加することにより探針は負の方向に引き寄せられることとなる. すなわち誘起静電気力の  $1\omega_m$  成分は  $V_{DC}$  が正の時に常に逆位相となり、 $2\omega_m$  成分は  $V_{DC}$  に拘わらず逆位相となる. このため、ほとんどの静電励振スペクトルはカンチレバー応答関数の逆位相になってしまう. そのため実験結果の判読性を高めるために、位相を反転させた状態で測定を行っている.

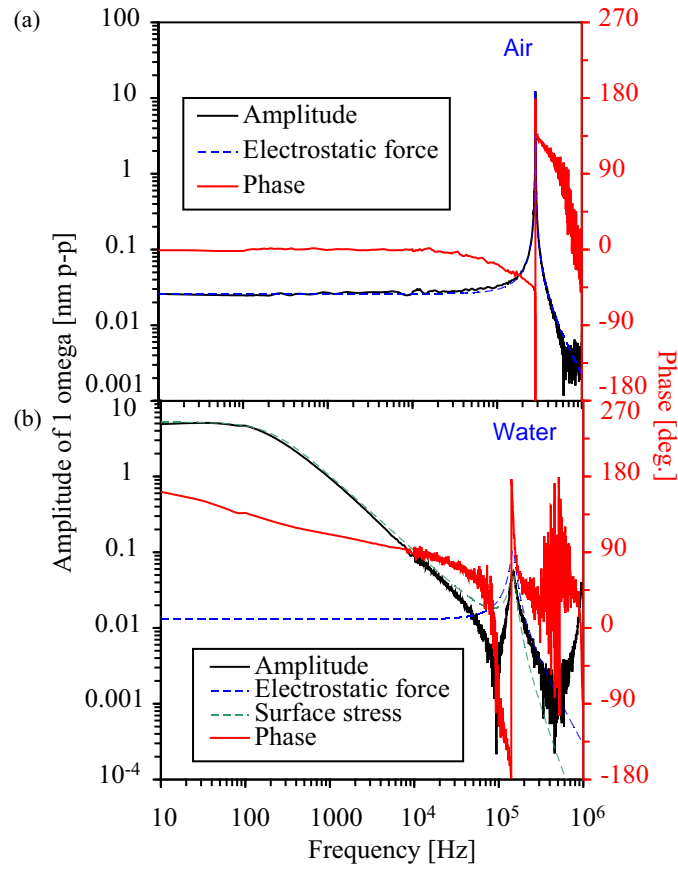


図 4.8 (a) 大気中, (b) 純水中においてカンチレバーと試料の間に交流電圧を印加することによって得られた静電変調励振スペクトル. 実線は実験曲線を示し, 破線はフィッティング曲線を示す. いずれも位相を反転した状態で測定を行った.\*8)

の変動は 2 種類の異なる振動位相特性をもった駆動力が存在することを示しており, この周波数の前後で支配的となる駆動力が変化していることを示している. これと同様の静電励振スペクトルは Hirata らによって報告されているが, 詳細な議論は行われていない.<sup>233)</sup> 低周波領域における大きな立ち上がりは上記で述べた表面張力によるものであるが, 反共振により高周波領域では表面張力以外の駆動力が存在することが分かる. これは次節で詳細に述べる誘起静電気力によるものである. すなわち, 表面張力と誘起静電気力が並列してカンチレバーを駆動していることを表している. なお, 450 kHz の周波数でも反共振が見られるが, これはカンチレバーの 1 次共振モードと 2 次共振モードの振動が相殺し合っているためである.

次に実験により得られたスペクトルの理論的解析について説明する. 実験より得られたスペクトルは次式に示すように表面張力と誘起静電気力の足し合わせで表される.

$$A_{cl}(\omega) = G_{cl} [F_{ss}(\omega) + F_{esf}] \quad (4.5)$$

ここで表面張力  $F_{ss}(\omega)$  は, 次式に示す Cole-Cole 型緩和によりフィッティング可能で

## 4.2 静電励振の起源

あることが明らかとなった。

$$F_{ss}(\omega) = \frac{F_{ss,0}}{1 + [i(\omega/\omega_c)]^\alpha} \quad (4.6)$$

ここで  $\alpha$  は 0.5–1.0 の値をもつ。図 4.8(b) において、 $F_{ss}(\omega)$  のフィッティング結果を緑破線に示し、 $F_{esf}$  のフィッティング結果を青破線に示している。フィッティングパラメータとして、 $f_0 = 147.7 \text{ kHz}$ 、 $Q = 8$ 、 $F_{ss,0} = 72.8 \text{ nN}$ 、 $f_c = \omega_c/2\pi = 200 \text{ Hz}$ 、 $\alpha = 1.0$  および  $F_{esf} = 0.182 \text{ nN}$  を用いている。

表面張力がこのような多重緩和特性を示す理由として、2つの起源が考えられる。1つ目の起源は、式 (4.2) のラプラス変換の形から予想されるように、電荷移動現象と拡散現象はそれぞれ  $\alpha = 1.0$  および  $\alpha = 0.5$  の緩和特性を示す。表面張力は、これらの2つの現象が複合して起きる現象であるために、それらの中間の値をとるというものである。2つ目の起源は、Randles の等価回路から予想されるように電気二重層容量が純粋なコンデンサとしては機能せずに CPE として働くということである。そのため、緩和の落ち方が CPE に依存しているとも考えられる。実際には固液界面の等価回路は Randles によるような単純なものではなく複雑な分布定数回路になっているため、これら2つの起源が複合していると考えべきである。図 4.8(b) に示すように、比較的大きな印加電圧を用いた場合には、 $\alpha = 1.0$  に近い緩和特性が得られることが多く、また、まれにはあるが電荷移動現象と拡散現象の間で反共振しており、分離されて観察されているようなスペクトルも得られることがあった。このように表面張力の緩和特性は表面状態や構造などが複雑に関与しており、測定ごとに異なった結果が得られるため、式 (4.6) のフィッティング式で表されるということに留めておく。

### 4.2.3 誘起静電気力 (Maxwell 応力)

誘起静電気力の大気中と水中の比較

4.2.2 節で表面張力に対して誘起静電気力が並列的に働くと概説したが、液中環境下で検出される誘起静電気力の特性に関して本節で詳説する。静電気力は電磁気学的には Maxwell 応力という呼び方が正しいが、あまり一般的に用いられないため本論文では静電気力という言い方を統一して用いる。静電気力は、帯電した物質同士の間働く引力あるいは斥力であり、電磁気学の基本法則より予想される現象の一つである。<sup>264)</sup> 液中環境下の場合には、第 2 章で説明したように斥力的な静電相互作用は電気二重層力として生じるため、静電気力は常に引力相互作用となる。また、交流電圧を印加した際に生じる力もまた常に引力相互作用となる。3次元の場合には静電気力は Maxwell 応力テンソルによって表現される。AFM で用いられる探針–試料間に働く静電気力を考えると、1次元モデルを用いてカンチレバー全体で面積分した方が理解が容易であるため、この方法が一般的に用いられる。1次元の場合の探針–試料間に働く静電気力は式 (3.25) で表される。式 (3.26) を式 (3.25) に代入し整理すると次式が得られる。

$$F_{esf} = \frac{1}{2} \frac{\partial C_{ts}}{\partial z} \left( V_{DC}^2 + \frac{1}{2} V_{AC}^2 + 2V_{DC} V_{AC} \cos \omega_m t + \frac{1}{2} V_{AC}^2 \cos 2\omega_m t \right) \quad (4.7)$$

この式は KPFM の原理で説明したものと同一であるが、液中環境下においては探針-試料間の表面電位差による直流電圧  $V_{CPD}$  が電気二重層により遮蔽され、どの程度の電圧が印加されているか分からないため、一般化して  $V_{DC}$  としている。この式の第1項と第2項は DC 的な誘起静電気力を表す。第3項は  $1\omega_m$  成分と呼ばれ、 $V_{DC}$  および  $V_{AC}$  に比例した力となる。第4項は  $2\omega_m$  成分と呼ばれ、 $V_{AC}$  の2乗に比例した力となる。

以上は AM-KPFM で用いられる AM 検出方式によるものの原理であるが、FM-KPFM で用いられる FM 検出方式では、これらの誘起静電気力を周波数シフトの変化として検出する。微小振幅時に成り立つ相互作用力の共振周波数シフトへの変換式 (3.12) に、式 (4.7) を代入すれば、次式が得られる。

$$\Delta f_{esf} = -\frac{f_0}{4k_z} \frac{\partial^2 C_{ts}}{\partial z^2} \left( V_{DC}^2 + \frac{1}{2} V_{AC}^2 + 2V_{DC}V_{AC} \cos \omega_m t + \frac{1}{2} V_{AC}^2 \cos 2\omega_m t \right) \quad (4.8)$$

このように基本的に符号などは直接的な誘起静電気力と同じであるであることが分かる。4.2.2 節での議論によれば、数十 kHz 以上の周波数の交流電圧を印加すれば表面張力はほとんど緩和しており、誘起静電気力を検出可能であることが明らかとなった。そのため、図 4.8 の測定で用いた両面金コートカンチレバー (PPP-NCHAu) を用いて、30 kHz の変調信号を含む交流電圧を印加し、カンチレバーに誘起される静電気力の大気中と純水中における比較を行った。実験は探針と試料が nm scale で近接した状態で行った。図 4.9(a) に、大気中において変調周波数  $f_m = \omega_m/2\pi = 30$  kHz の交流電圧  $V_{AC} = 2.83$  V<sub>p-p</sub> を印加しながら、それによってカンチレバーに誘起される静電気力の  $1\omega_m$  成分の振幅および位相曲線の探針-試料間の直流電圧  $V_{DC}$  依存性を示す。このように式 (4.7) から予想されるように  $V_{DC}$  に比例して振幅曲線は増大しており、また位相曲線は探針と試料の表面電位差  $V_{CPD} \approx 0$  V においては反転していることが分かる。図 4.9(b) に、純水中において測定した誘起静電気力の  $1\omega_m$  成分の振動振幅および位相曲線の直流電圧  $V_{DC}$  依存性を示す。このように振幅曲線は  $V_{DC}$  に依存して変化していることが分かるがヒステリシスが見られるとともに大気中のように線形ではないことが分かる。また、位相曲線においては  $V_{DC}$  依存性が全く見られないことが分かる。また、これらの結果には再現性が見られないことから、表面張力による寄生振動が大きいと考えられる。図 4.9(c) に、図 4.9(a) に示す実験結果と同時に取得した誘起静電気力の  $2\omega_m$  成分の振幅および位相曲線を示す。このように式 (4.7) から予想されるように  $V_{DC}$  に依存性を示さず、一定値になることが分かる。図 4.9(d) に、図 4.9(b) に示す実験結果と同時に取得した誘起静電気力の  $2\omega_m$  成分の振幅および位相曲線を示す。振幅曲線に多少の変動は見られるが、ほとんど一定値であることが分かる。このことから変調周波数 30 kHz において  $2\omega_m$  成分で検出される力のほとんどは誘起静電気力によるものであると考えられる。図 4.9(e) に、大気中においてカンチレバーを機械的に 2.0 nm<sub>p-p</sub> の振幅で励振させた状態で FM 検出器 (PLL) により検出したカンチレバーの共振周波数シフトの  $V_{DC}$  依存性を示す。式 (4.8) の第1項から予想されるように2次曲線を描くことが分かる。第5章で説明するように FM 検出を行う利点としてカンチレバー全体が受ける誘起静電気力を検出せず、探針先端のみが受ける誘起静電気力を検出することが可能であることがある。図 4.9(f) に、純水中においてカンチレバーを機械的に 0.5 nm<sub>p-p</sub> の振幅で励振させた状態で FM 検出器 (PLL) により検出したカンチレバーの共振周波数

## 4.2 静電励振の起源

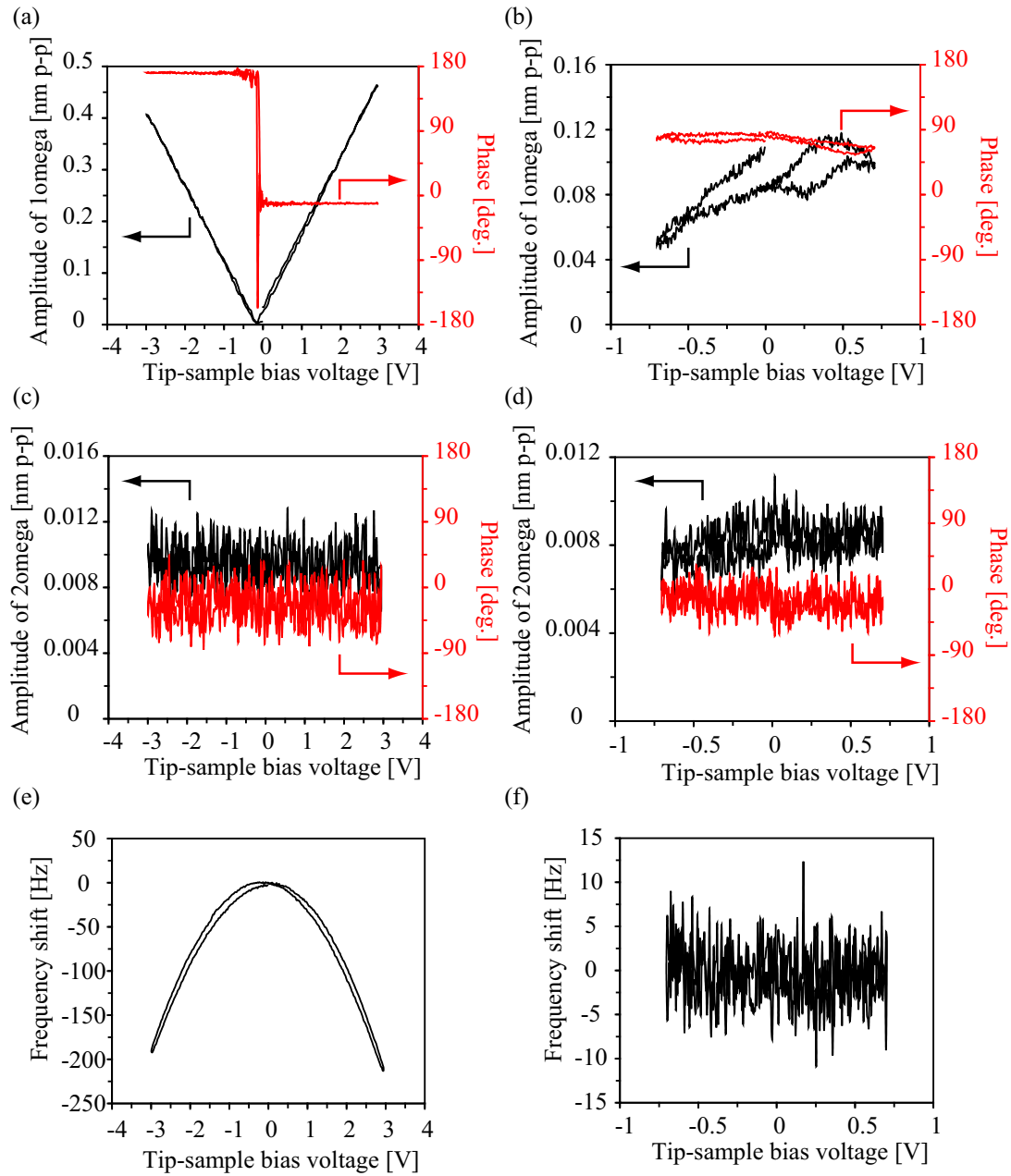


図 4.9 大気中において測定した (a) 誘起静電気力の  $1\omega_m$  成分の振幅位相の直流電圧依存性. (c) 誘起静電気力の  $2\omega_m$  成分の振幅位相の直流電圧依存性. (e) カンチレバーの共振周波数シフトの直流電圧依存性. (b), (d), (f) は純水中において測定した結果を示す. いずれも位相を反転した状態で測定を行った.



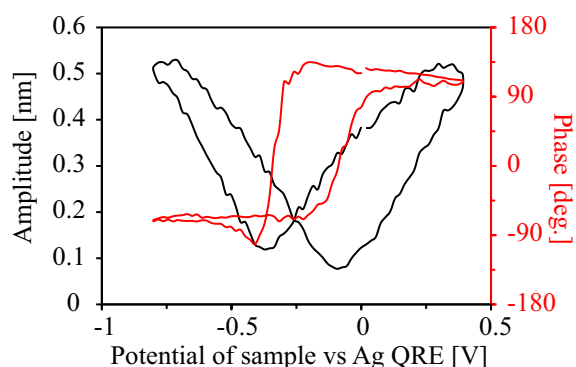


図 4.10 純水中において測定した誘起静電気力の  $1\omega_m$  成分の振幅位相特性の試料電位依存性. この結果は位相を反転せずに測定を行った.

シフトの  $V_{DC}$  依存性を示す. このように大気中とは異なり  $V_{DC}$  依存性を示さないことが分かる. このことは, 図 4.9(b) において得られた結果は, 探針-試料間に誘起される静電気力ではなく, 表面張力によるものであると結論した.

この実験以外にも振動振幅や探針-試料間距離, 変調周波数, カンチレバーの金属コートの種類などのパラメータを変えて実験を行ったが再現性のある結果は得られていない. 一方で, 純水中での測定において, 振動振幅曲線が 2 次曲線のように極小値をもつ形状になる結果が得られることもまれにあった. 図 4.10 に, 純水中において探針が試料に接触する直前の位置において, 30 kHz の変調周波数で静電的に励振させた状態で試料の電位を電気化学セットアップを用いて掃引し, それによる誘起静電気力の  $1\omega_m$  成分の振動位相成分の変化を測定した結果を示す. 実験では両面白金コートカンチレバー (Nanosensors PPP-ContPt,  $k_z = 0.2 \text{ N m}^{-1}$ ) および多結晶白金基板を用いた. このように若干のヒステリシスはあるが,  $-0.5$  から  $0.0 \text{ V}$  の間付近で振動振幅が大きく減少していることが分かる. また振動振幅が減少する電位において位相特性も大きく変化していることが分かる. しかしながら, このような結果はまれにしか得られないため, 試料表面の帯電状態の変化を測定しているのではなく, カンチレバーが表面張力によって変位することにより探針-試料間距離が変化し, それにより探針-試料間相互作用力が 2 次曲線に近い形で変化したために観察されたと考えられる.

静電気力は 2 つの金属間の距離の減少とともにおよそ逆 2 乗則に従って増加する. そのため, 交流電圧を印加することによりカンチレバーに働く力の探針-試料間距離依存性を調ることで, その力が表面張力と誘起静電気力, どちらの駆動力によるものか知ることができると考えられる. 実験は上記の測定で用いたカンチレバー (PPP-NCHAu) を用いて行った. 図 4.11(a) に, 大気中において変調周波数  $f_m = 30 \text{ kHz}$  の交流電圧  $V_{AC} = 2.82 \text{ V}_{p-p}$  に直流電圧  $V_{DC} = 1 \text{ V}$  を重畳した電圧を印加しながら, それによってカンチレバーに誘起される静電気力の  $1\omega_m$  成分と  $2\omega_m$  成分の探針-試料間距離依存性を示す. このように, 探針が試料に接近するとともに nm scale で  $1\omega_m$  成分と  $2\omega_m$  成分ともに急峻に増加していることが分かる. このことは大気・真空中において nm scale での局所表面電位・電荷計測が可能である理由となっている. 図 4.11(b) に, 純水中において変調周波数  $f_m = 30 \text{ kHz}$  の交流電圧  $V_{AC} = 2.82 \text{ V}_{p-p}$  を印加しながら, それに

## 4.2 静電励振の起源

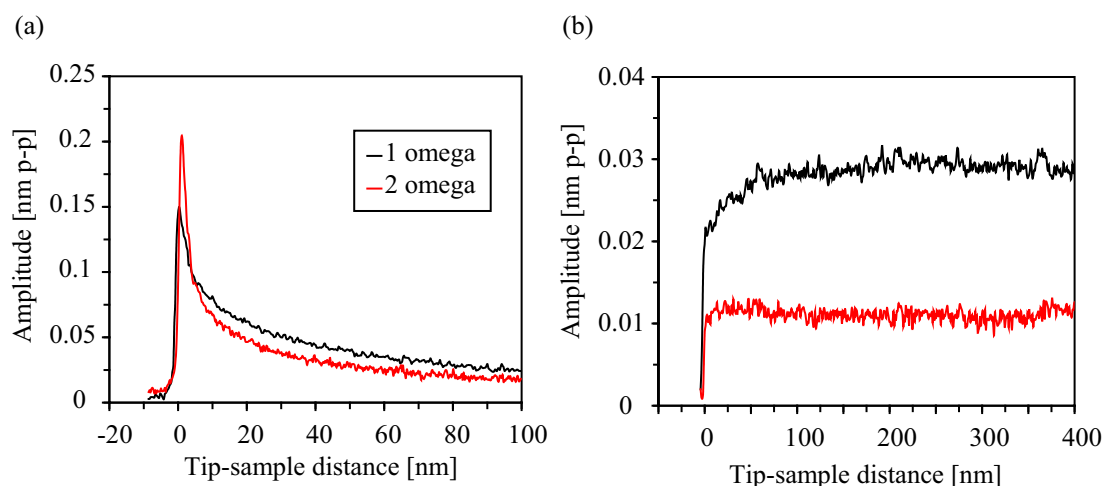


図 4.11 (a) 大気中, (b) 純水中において測定した誘起静電気力の  $1\omega_m$  成分と  $2\omega_m$  成分の探針-試料間距離依存性.

よってカンチレバーに誘起される静電気力の  $1\omega_m$  成分および  $2\omega_m$  成分の探針-試料間距離依存性を示す. このように大気中とは異なり, 探針が試料に接近するとともに急峻に増加するような傾向が  $1\omega_m$  成分および  $2\omega_m$  成分ともに見られないことが分かる. 従って, 純水中においては試料表面における局所的な誘起静電気力を検出することができないことを指し示している. 一方で,  $2\omega_m$  成分の距離依存性はほとんど平坦であるが,  $1\omega_m$  成分は探針が試料に接触する直前で大きく減少していることが分かる. これは  $1\omega_m$  成分においては, 表面張力に対して誘起静電気力が逆位相となって検出されているためであると考えられる. 誘起静電気力の  $1\omega_m$  成分の探針-試料間依存性には再現性が見られず, 実験ごとに変化する傾向が見られるが, 誘起静電気力が検出される結果が得られることもあった. 図 4.12 に, 図 4.11(b) と同じ実験条件により  $1\omega_m$  成分の検出を行った実験結果を示す. 黒および赤実線はそれぞれ, 振幅および位相曲線を示している. このように振幅曲線は, 探針が試料に接触する直前で大きく減少した後に, 再度増加していることが分かる. また, 振幅が大きく減少する位置において位相が  $180^\circ$  変化しており, 逆位相になっていることが分かる. このことから表面張力に対して静電気力が逆位相でカンチレバーに働いていることが分かる.

### カンチレバーと試料間に働く静電気力の理論式

上記で述べたように純水中においては大気中とは大きく異なり, 再現性良く局所的な誘起静電気力を検出できないことが明らかとなった. この原因を探るために, まずカンチレバーに誘起される静電気力に関する理論式に関して説明する. カンチレバーと試料との間に誘起される静電気力の解析的な式は, Hudlet らと Colchelo らによって与えられているものを用いる.<sup>265,266</sup> 彼らの解析によれば, カンチレバーを次に示す 3 つの部位に分割したモデルを用いる.

- 探針先端 — 半球 (Apex)

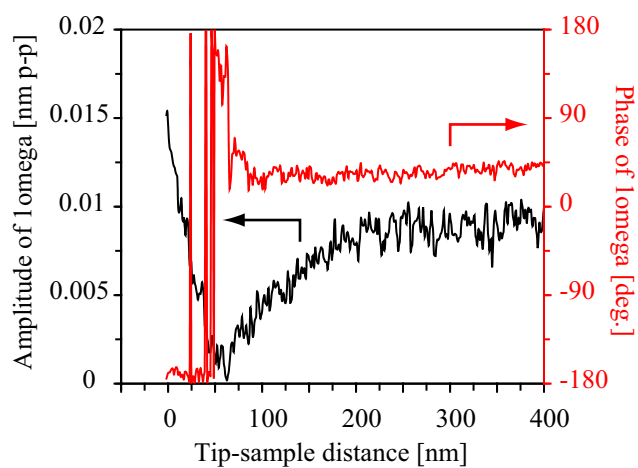


図 4.12 図 4.11(b) と同じ条件において測定した実験結果において探針-試料間距離依存性が見られる結果. 位相を反転した状態で測定を行った.

- 探針の側面 — 円錐 (Cone)
- カンチレバーの平板部位 — 傾斜した平板 (Lever)

図 4.13(a) に, カンチレバーを分割するためのモデル図を示す.

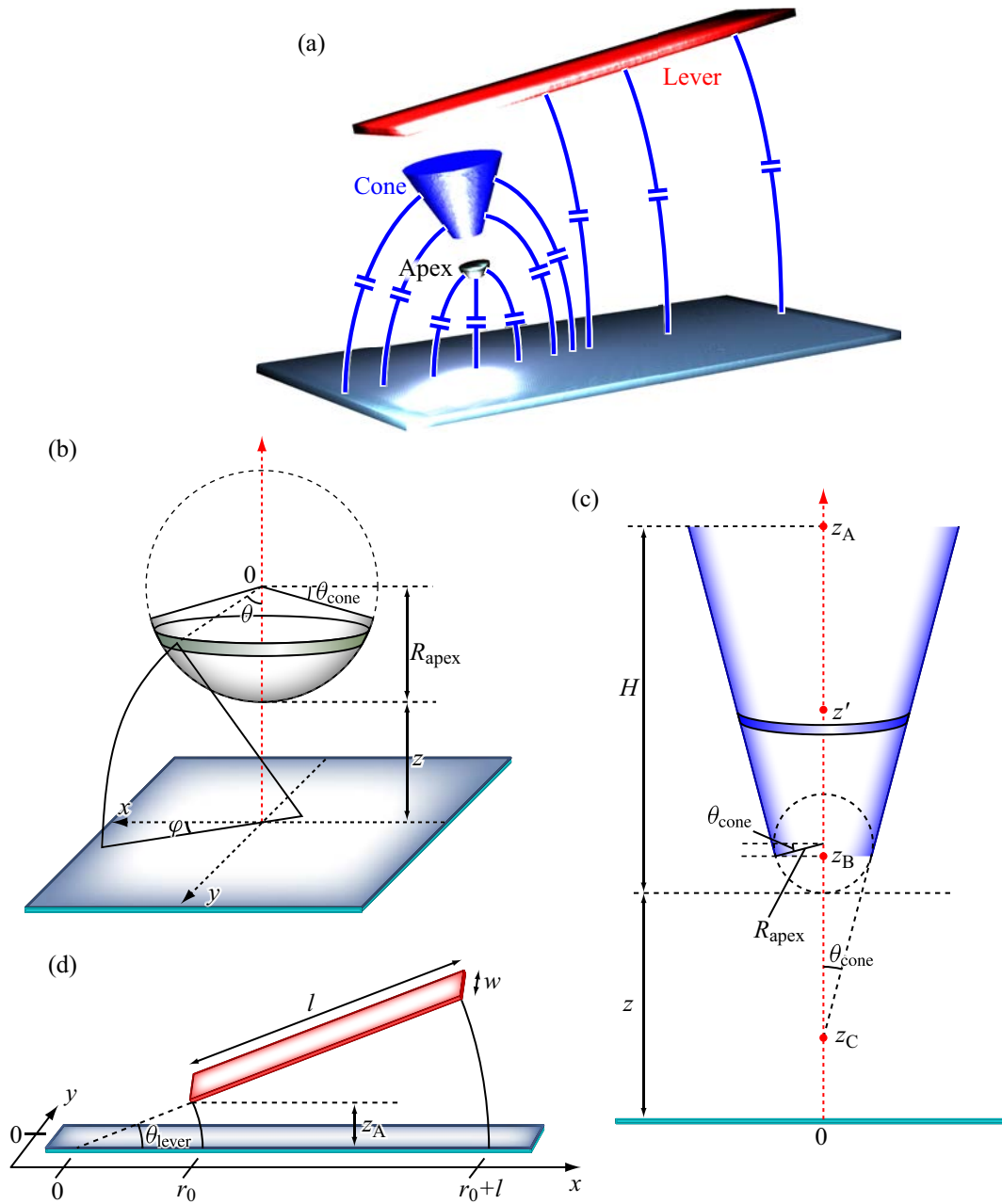


図 4.13 カンチレバーに働く静電気力の理論計算のためのモデルと模式図. (a) カンチレバーの分割するための模式図. (b) Apex, (c) Cone, (d) Lever 部位において働く静電気力の理論式のための表記法.

このような簡単な幾何学形状で近似し, 境界条件として電気力線が電極に対して垂直に伸びるといふ境界条件を用いることにより解析解は導かれる. カンチレバー全体に働く静電気力  $F_{esf}(z)$  は, 次式に示すように Apex 部位に働く静電気力  $F_{apex}$  と Cone 部位に働く静電気力  $F_{cone}$  および Lever 部位に働く静電気力  $F_{lever}$  の総和で表される.

$$F_{esf}(z) = F_{apex}(z) + F_{cone}(z) + F_{lever}(z) \quad (4.9)$$

次式に Hudlet らが導出した  $F_{\text{apex}}$  と  $F_{\text{cone}}$  および, Colchelo らが導出した  $F_{\text{lever}}$  の解析解を示す.\*9)

$$F_{\text{apex}}(z) = -\pi\varepsilon_0\varepsilon_r R_{\text{sphere}}^2 \frac{(1 - \sin \theta_{\text{cone}})}{z [z + R_{\text{sphere}}(1 - \sin \theta_{\text{cone}})]} V^2 \quad (4.10)$$

$$F_{\text{cone}}(z) = -\frac{\pi\varepsilon_0\varepsilon_r V^2}{[\ln \tan(\theta_{\text{cone}}/2)]^2} \left[ \ln\left(\frac{z_A}{z_B}\right) + z_C \left(\frac{1}{z_A} - \frac{1}{z_B}\right) \right] \quad (4.11)$$

$$F_{\text{lever\_Colchelo}}(z) = -\frac{2 \tan^2(\theta_{\text{lever}}/2)}{\theta_{\text{lever}}^2} \varepsilon_0\varepsilon_r V^2 \frac{wl}{(z+h)^2} \frac{1}{1 + 2l \tan(\theta_{\text{lever}}/2)/(z+h)} \quad (4.12)$$

ここで用いている変数は, 図 4.13(b), 4.13(c), 4.13(d) の模式図で示しているものであり,  $R_{\text{sphere}}$ ,  $\theta_{\text{cone}}$  および  $\theta_{\text{lever}}$  はそれぞれ, 探針先端の曲率半径, 探針の開口角およびカンチレバーの傾き角度を表す. また,  $z_A$ ,  $z_B$ ,  $z_C$  は図 4.13(c) より幾何学的に次式のように求まる.

$$z_A = z + h \quad (4.13)$$

$$z_B = z + R_{\text{apex}} (1 - \sin \theta_{\text{lever}}) \quad (4.14)$$

$$z_C = z + R_{\text{apex}} - \frac{R_{\text{apex}}}{\tan \theta_{\text{lever}}} \quad (4.15)$$

一方で, Colchelo らが導出した解析解では, カンチレバーが片持ち梁形状をもっており, 実効的な静電気力がカンチレバーの場所によって異なるという効果を取り入れていない. 極性媒質中における誘起静電気力測定ではカンチレバーに誘起される静電気力が支配的となることが多いため, この力を正確に見積もることは必要不可欠であり, この効果を取り入れた理論式の導出を行う. 規格化したカンチレバーの基準振動モードの固有関数  $\phi_n(x)$  は次式で表される.<sup>191,267)</sup>

$$\phi_n(x) = (\cos k_n x - \cosh k_n x) - \left( \frac{\cos k_n l + \cosh k_n l}{\sin k_n l + \sinh k_n l} \right) (\sin k_n x - \sinh k_n x) \quad (4.16)$$

ここで,  $k_n$  はカンチレバーを連続体の力学により解くことにより導出される振動モード固有の定数を表す. カンチレバーを連続体として表すと, その運動方程式は次式により表される.

$$E_{\text{cl}} I_z \frac{\partial^4 u}{\partial x^4} + \rho_{\text{cl}} S \frac{\partial^2 u}{\partial t^2} = 0 \quad (4.17)$$

この式を解くことにより, カンチレバーの振動モードは次の境界条件を満たさなければならないことが導かれる.

$$\cos k_n l \cosh k_n l + 1 = 0 \quad (4.18)$$

この式を用いて数値計算により求めた  $k_n l$  の値を表 4.1 に示す. また, カンチレバーの

\*9) 元論文ではこれらの式の前に負符号はついていないが, 引力相互作用を負とする場合には負符号は必要となる.

## 4.2 静電励振の起源

表 4.1 カンチレバーの基準振動モードにおける  $k_n l$  と共振周波数比.

$n$	$k_n l$	$\omega_n/\omega_1$
1	1.875	1.000
2	4.694	6.297
3	7.855	17.54
4	10.966	34.39
5	14.137	56.84

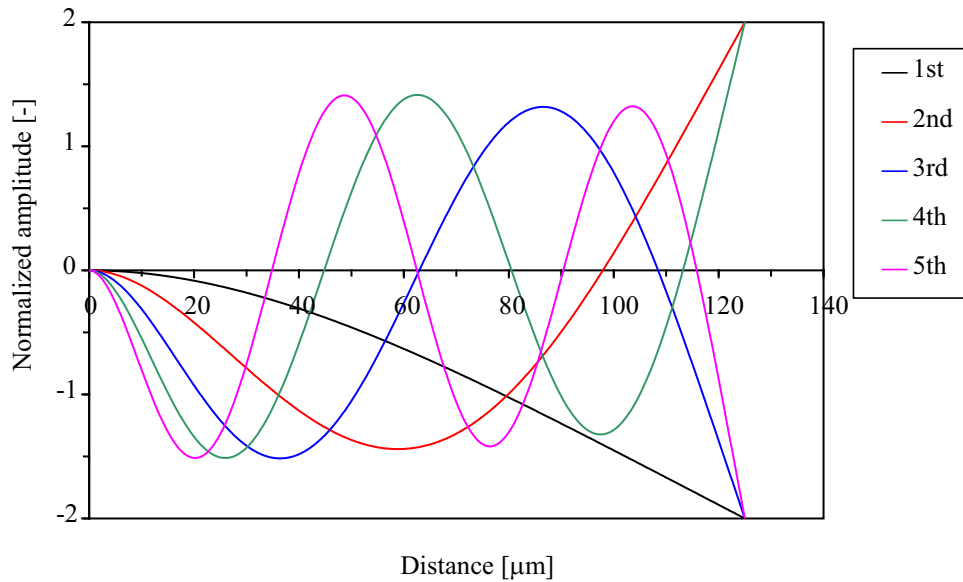


図 4.14 式 (4.18) より計算したカンチレバーの基準振動モードにおける振動振幅.

1 次共振モードにおける共振周波数は式 (3.2) により求まると述べたが, 高次モードにおける共振周波数は次式により表される.

$$f_{0,n\text{th}} = \frac{(k_n l)^2}{l^2} \sqrt{\frac{E_{cl} I_z}{\rho_{cl} S}} = (k_n l)^2 \frac{t}{l^2} \sqrt{\frac{E_{cl}}{12\rho_{cl}}} \quad (4.19)$$

この式により計算した基準振動モードの共振周波数と 1 次モードにおける共振周波数の比も同時に表 4.1 に示す. この計算結果を用いて, 式 (4.16) のカンチレバーの振動モードを図 4.14 に示す. このように高次共振モードになることで振動モードの節の数が増えることが分かる.

一方で, Colchelo らによって導出された Lever 部位の静電気力の理論式 (4.12) は次式に示す積分を解くことにより求められたものである.

$$F_{\text{lever\_Colchelo}} = -\frac{1}{2} \varepsilon_0 \varepsilon_r V^2 \frac{w}{\theta_{\text{lever}}^2} \int_{r_0}^{r_0+l} dx \frac{1}{x^2} \quad (4.20)$$

ここで,  $r_0$  は図 4.13(d) より幾何学的に次式のように求まる.

$$r_0 = \frac{z + h}{2} \cot\left(\frac{\theta_{\text{lever}}}{2}\right) \quad (4.21)$$

上記で得られたカンチレバーの基準振動モードの固有関数の式 (4.16) を, カンチレバーの先端で 1 になるように規格化した上で, 式 (4.20) に重み関数として乗算することでカンチレバーの実効的な静電気力の理論式である次式が求まる.<sup>191,267,268)</sup>

$$F_{\text{lever}} = -\frac{1}{2}\varepsilon_0\varepsilon_r V^2 \frac{w}{\theta_{\text{lever}}^2} \int_{r_0}^{r_0+l} dx \frac{\phi_n(-x+r_0+l)}{\phi_n(l)} \frac{1}{x^2} \quad (4.22)$$

最後に, このモデルにより計算されるカンチレバーに働く静電気力の限界に関して述べる. 探針先端が実際にはどのような形状をしているかを知ることは現実的に困難であり, 半球という形状はあくまで理想的な形状である. 実際の探針の側面は, 四角錐の形状をしているとともに, 前方から見た角度と側面から見た開口角は異なる. 更に側面全体の開口角と比べて最後の 200 nm の開口角の方が小さく鋭くなっている (本研究において用いている Nanosensors のカンチレバーは, 探針を前面から見たときには  $20^\circ$ , 側面から見たときには  $25^\circ\text{--}30^\circ$  であり, 探針先端 200 nm においては  $10^\circ$  の開口角をもつ.<sup>269)</sup>). カンチレバーの平板部位は, 探針の高さ分だけ試料から離れているために, 電気力線が脇に逸れて伸びるエッジ効果が起きていると考えられるが, この効果も考慮に入れていない.

#### 極性・非極性溶媒中における静電励振の比較

上記の議論により得られたカンチレバーに働く静電気力の理論式と実験結果がどの程度, 定量的・定性的に一致するか本節にて議論する. 上述したように極性媒質中において, カンチレバーと試料との間にかかる直流電圧  $V_{\text{DC}}$  は 2 つの表面の状態に依存して変化するため, 正確に見積もることが難しい. そのため,  $V_{\text{DC}}$  に比例して増大する  $1\omega_m$  成分の誘起静電気力は再現性のある結果を得ることができない. そのため,  $V_{\text{AC}}$  に 2 乗に比例して増大する誘起静電気力の  $2\omega_m$  成分を検出し, 媒質の物性値がカンチレバーに誘起される静電気力に与える影響に関して議論する.

実験では, 図 4.7 に示した装置構成を用いてカンチレバー (PPP-NCSTPt) および白金基板対向電極間に交流電圧を印加し,  $2\omega_m$  成分の検出を行った. 実験に用いた溶媒は, 次に示す 3 つのカテゴリーに分類される.

- 非極性溶媒 (Nonpolar solvent)
- プロトン性極性溶媒 (Protic polar solvent)
- 非プロトン性極性溶媒 (Aprotic polar solvent)

実験では, 非極性・絶縁性溶媒として, フッ化炭素液体 (3M: Fluorinert FC-70) を用いた. プロトン性極性溶媒として, 超純水 (Millipore) および KCl (Wako Pure Chemical Industries) より調製した 1 mM KCl 水溶液および, acetic acid reagent (99%) (Nacalai Tesque) を用いた. また非プロトン性極性溶媒として, dehydrated acetonitrile reagent

## 4.2 静電励振の起源

表 4.2 実験に用いた媒質の物性値一覧<sup>270,271)</sup>

Medium	$\epsilon_r$ (-)	$\rho$ ( $\Omega$ cm)	$\mu$ (debye)	$\rho R$ ( $\times 10^3$ kg m $^{-3}$ )	$\eta$ ( $\times 10^{-3}$ Pa sec)	$\kappa_D$ (nm)
Air	1	-	-	1.21	$1.82 \times 10^{-2}$	-
Fc-70	1.98	$2.3 \times 10^{15}$	-	1.94	27.2	-
Water	80.32	$1.80 \times 10^7$	1.87	0.997	0.89	971
1 mM KCl	80	$7.08 \times 10^3$	1.87	0.997	0.89	9.71
Acetonitrile	37.5	$1.67 \times 10^9$	3.44	0.786	0.33	178937
Acetic acid	6.15	$1.67 \times 10^8$	1.68	1.049	1.04	0.65

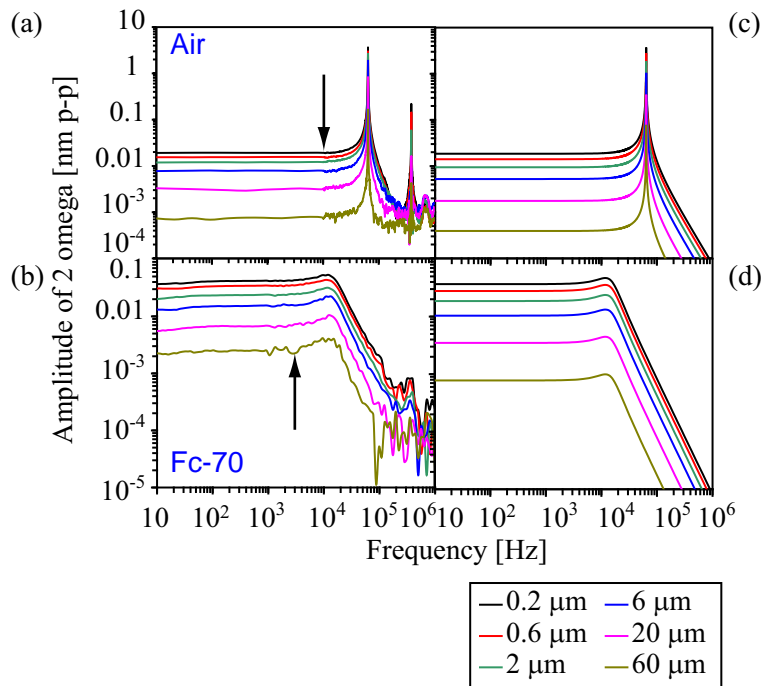


図 4.15 (a) 大気, (b) フッ化炭素液体中において測定された誘起静電気力の  $2\omega_m$  成分の静電励振スペクトルの距離依存性. カンチレバーの変位信号における誘起静電気力の  $2\omega_m$  成分を  $2f_m$  の関数として取得した. 矢印は次節で説明する誘起静電気力による振動振幅の探針-試料間距離依存性の実験で用いた変調周波数を示している.

(99%) (Wako Pure Chemical Industries) を用いた. これらの溶媒は, 精製処理を行わず, 購入したものをそのまま用いた. 表 4.2 にこれらの溶媒の物性値を示す.

図 4.15(a) および 4.15(b) にそれぞれ, 大気中およびフッ化炭素液体中において, 様々な探針-試料間距離で測定したカンチレバーの変位信号における  $2\omega_m$  成分の静電励振スペクトルを示す. 交流電圧には  $V_{AC} = 2.82$  V<sub>p-p</sub> を用いた. このように探針-試料間距離が小さくなるにつれてカンチレバーの振動振幅は増大していることが分かる. 比較のために, 図 4.15(c) および 4.15(d) にそれぞれ, 大気中およびフッ化炭素液体中において, 式 (4.10), (4.11), (4.22) を用いて計算した誘起静電気力によるカンチレバーの変位信号における  $2\omega_m$  成分の静電励振スペクトルを示す. 計算のためには以下の物を用い



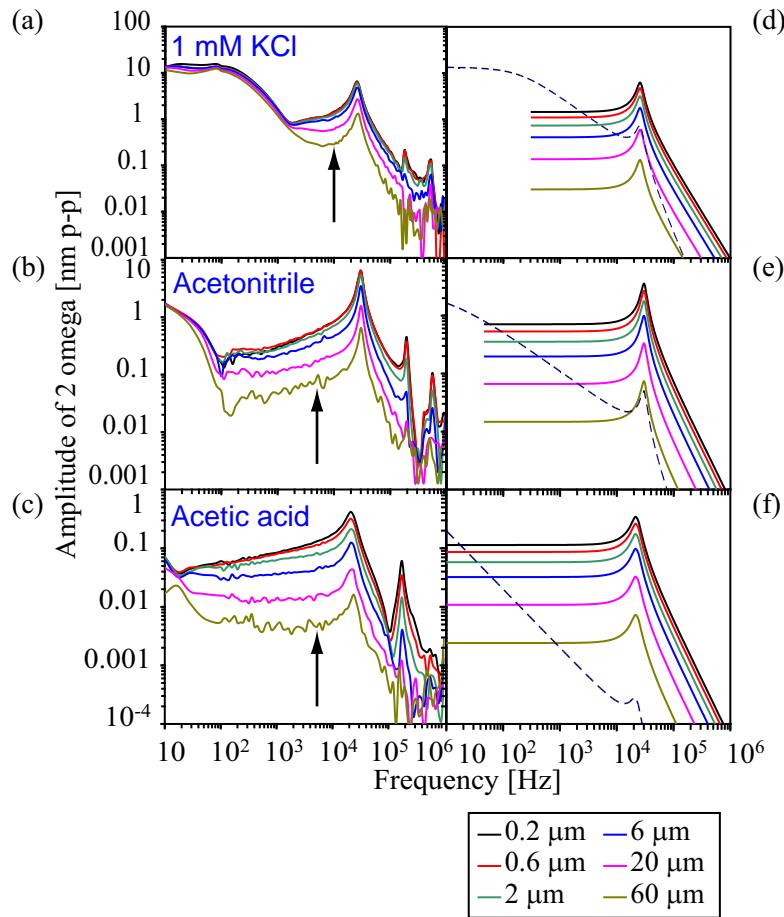


図 4.16 (a) 1 mM KCl 水溶液, (b) acetonitrile, (c) acetic acid 中において測定された誘起静電気力の  $2\omega_m$  成分の静電励振スペクトルの距離依存性. カンチレバーの変位信号における誘起静電気力の  $2\omega_m$  成分を  $2f_m$  の関数として取得した. 矢印は次節で説明する誘起静電気力による振動振幅の探針-試料間距離依存性の実験で用いた変調周波数を示している.

た. カンチレバーに関するパラメータには,  $k_z = 5.3 \text{ N m}^{-1}$ ,  $w = 22 \mu\text{m}$ ,  $l = 152 \mu\text{m}$ ,  $h = 10.9 \mu\text{m}$ ,  $R_{\text{apex}} = 20 \text{ nm}$ ,  $\theta_{\text{cone}} = 20^\circ$ ,  $\theta_{\text{lever}} = 12^\circ$ , を用いた. カンチレバーの共振特性のパラメータには実験より求めたものを用いた. 大気中においては  $Q = 220$ ,  $f_{0,1\text{st}}/2 = 64.1 \text{ kHz}$ , フッ化炭素液体中においては  $Q = 1.15$ ,  $f_{0,1\text{st}}/2 = 14.9 \text{ kHz}$  であった.

図 4.16(a), 4.16(b) および 4.16(c) にそれぞれ, 極性溶媒である 1 mM KCl 水溶液, acetonitrile および acetic acid において取得した静電励振スペクトルを示す. 実験条件は図 4.15(a) および 4.15(b) で用いたものと同じである. 図 4.16(d), 4.16(e) および 4.16(f) に式 (4.10), (4.11), (4.22) を用いて計算した誘起静電気力成分の理論曲線を示す. 計算のために, 実験結果より得られたパラメータを用いた. 1 mM KCl 水溶液中においては  $Q = 4.3$ ,  $f_{0,1\text{st}}/2 = 25.9 \text{ kHz}$ , acetonitrile 中においては  $Q = 5.0$ ,  $f_{0,1\text{st}}/2 = 30.3 \text{ kHz}$ , acetic acid 中においては  $Q = 3.0$ ,  $f_{0,1\text{st}}/2 = 22.3 \text{ kHz}$  を用いた. それぞれの図の破線には, 式 (4.6) を用いておおよそ実験曲線に合うようにフィッティ

## 4.2 静電励振の起源

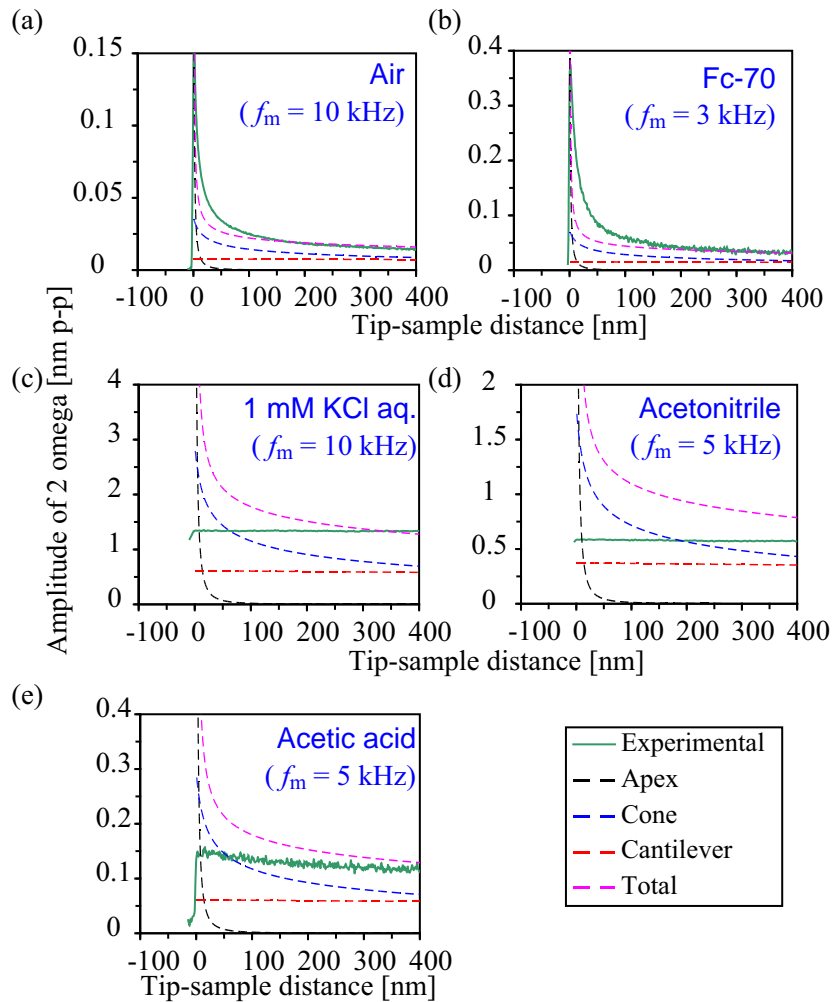


図 4.17 (a) 大気, (b) フッ化炭素液体, (c) 1 mM KCl 水溶液, (d) acetonitrile, (e) acetic acid 中において,  $f_m$  として off-resonance を用いることで測定した誘起静電気力の  $2\omega_m$  成分の振動振幅の探針-試料間距離依存性. 実線は実験曲線を表し, 破線は Apex, Cone および Lever 部位において誘起される静電気力の理論曲線を表す.

ングした表面張力成分の周波数特性を示す. このようにいずれの溶媒の結果においても,  $0.2 \mu\text{m}$  から  $60 \mu\text{m}$  という大きな範囲においては, 高周波領域における誘起静電気力成分によるカンチレバーの振動振幅は距離依存性が見られるとともに, 理論曲線ともおおそ一致していることが分かる.

大気・真空中において用いられる EFM や KPFM では, 変調周波数  $f_m$  として off-resonance (カンチレバーの共振周波数よりも低い周波数)<sup>6,7)</sup> あるいは, カンチレバーの 2 次共振モードの周波数<sup>272)</sup> が一般的に用いられる. 図 4.17 に, 上記の実験で用いたものと同じ媒質中において  $f_m$  がカンチレバーの off-resonance になるように設定して, 誘起静電気力の  $2\omega_m$  成分の振動振幅の探針-試料間距離依存性を測定した実験結果を示す. このように, 大気およびフッ化炭素液体中における結果において, 探針が試料に接触する位置の  $100 \text{ nm}$  手前辺りから急峻に誘起静電気力の  $2\omega_m$  成分の振動振幅は増加していることが分かる. また, 実験曲線と理論曲線はおおよそ定量的に一致して

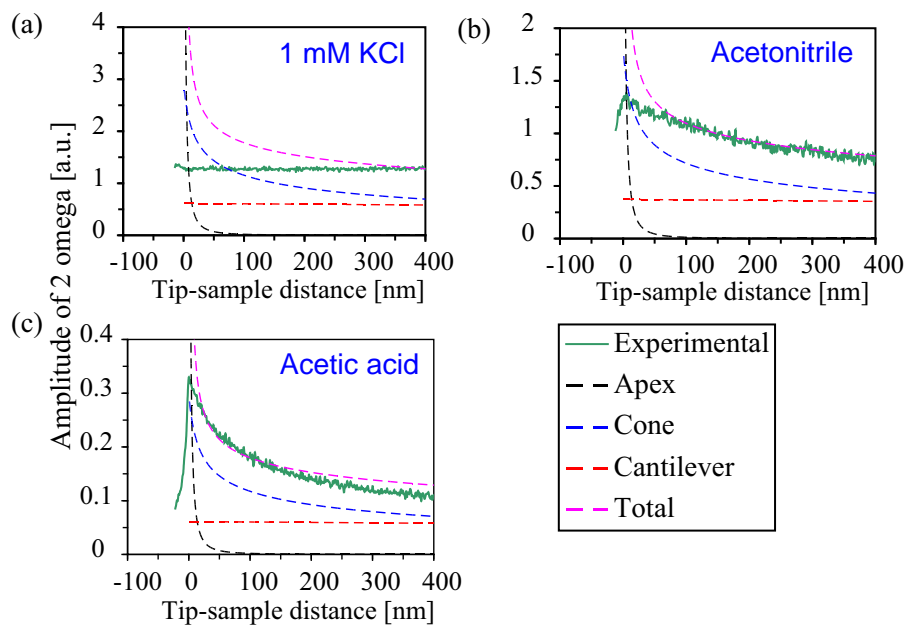


図 4.18 (a) 1 mM KCl 水溶液, (b) acetonitrile, (c) acetic acid 中において,  $f_m$  としてカンチレバーの 2 次共振周波数を用いることで測定した誘起静電気力の  $2\omega_m$  成分の探針-試料間距離依存性. 実線は実験曲線を表し, 破線は Apex, Cone および Lever 部位において誘起される静電気力のフィッティング曲線を表す.

いることが分かる. しかしながら, 若干実験曲線と理論曲線にはずれが見られるが, これはカンチレバーのモデルと実際にカンチレバーの形状がわずかに異なるためであると考えられる. 一方で, 1 mM KCl 水溶液, acetonitrile および acetic acid においては急峻な誘起静電気力の増加を検出することができなかった. 実験によって得られた曲線は Lever 部位に誘起される静電気力の理論曲線におおよそ近い値であり, Apex および Cone 部位の寄与はほとんどないことが分かる.

最後に,  $f_m$  としてカンチレバーの 2 次共振周波数を用いた場合の誘起静電気力の  $2\omega_m$  成分の振動振幅の探針-試料間距離依存性の測定を行った実験結果を図 4.18 に示す. このように 1 mM KCl 水溶液中において,  $2\omega_m$  成分の振動振幅は探針-試料間距離とともに増大しないことが分かる. 一方で, acetonitrile および acetic acid 中においては図 4.17 に示す大気やフッ化炭素液体中ほどではないが, 急峻な誘起静電気力の増加が見られる. これは Apex や Cone 部位に誘起される静電気力も検出されていると考えられる. 表 4.2 に示すように acetic acid, acetonitrile, 1 mM KCl 水溶液の順番で誘電率は大きくなることが分かる. 誘電率は媒質の極性を反映したものであり, この順番で媒質極性も増加するということである.

### 4.3 カンチレバーと試料間の静電容量密度

本節では、極性溶媒中において局所的な誘起静電気力計測が困難である原因および、溶媒の極性の減少とともに誘起静電気力に局所性が見られるようになる原因について考察を行う。まず、そのためにカンチレバーと試料との間の静電容量密度の理論式に関して説明する。それぞれの部位における静電容量の  $z$  距離依存性は、Hudlet らと Colchelo らが導出した静電気力の理論式 (4.10)–(4.11) および式 (3.25) より、次式のように求まる。

$$\frac{\partial C_{\text{apex}}(z)}{\partial z} = -2\pi\epsilon_0\epsilon_r R_{\text{apex}} \int_0^{\pi/2-\theta_{\text{cone}}} d\theta \frac{\sin^2 \theta}{\theta \left( \frac{z}{R_{\text{apex}}} + 1 - \cos \theta \right)^2} \quad (4.23)$$

$$\frac{\partial C_{\text{cone}}(z)}{\partial z} = -\frac{2\pi\epsilon_0\epsilon_r}{[\ln \tan(\theta_0/2)]^2} \int_{z_B}^{z_A} dz' \frac{(z' - z_C)}{z'^2} \quad (4.24)$$

$$\frac{\partial C_{\text{lever}}(z)}{\partial z} = -\epsilon_0\epsilon_r \frac{w}{\theta_{\text{lever}}^2} \int_{r_0}^{r_0+l} dx \frac{1}{x^2} \quad (4.25)$$

これらの式を積分することにより、Apex, Cone, Lever 部位におけるそれぞれの静電容量  $C_{\text{apex}}(z)$ ,  $C_{\text{cone}}(z)$ ,  $C_{\text{lever}}(z)$  は、次式のように求まる。

$$C_{\text{apex}}(z) = 2\pi\epsilon_0\epsilon_r R_{\text{apex}} \int_0^{\pi/2-\theta_{\text{cone}}} d\theta \frac{\sin^2 \theta}{\theta \left( \frac{z}{R_{\text{apex}}} + 1 - \cos \theta \right)} \quad (4.26)$$

$$C_{\text{cone}}(z) = \frac{2\pi\epsilon_0\epsilon_r}{[\ln \tan(\theta_{\text{cone}}/2)]^2} \int_{z_B}^{z_A} dz' \frac{(z' - z_C)}{z'} \quad (4.27)$$

$$C_{\text{lever}}(z) = \frac{\epsilon_0\epsilon_r w}{\theta_{\text{lever}}} \int_{r_0}^{r_0+l} dx \frac{1}{x} \quad (4.28)$$

また、上式に対応する Apex, Cone, Lever 部位のそれぞれの表面積  $S_{\text{apex}}$ ,  $S_{\text{cone}}$ ,  $S_{\text{lever}}$  は、幾何学的に求めると次式により表される。

$$S_{\text{apex}} = 2\pi R_{\text{apex}}^2 \int_0^{\pi/2-\theta_{\text{cone}}} d\theta \sin \theta \quad (4.29)$$

$$S_{\text{cone}} = \frac{2\pi \sin \theta_{\text{cone}}}{\cos^2 \theta_{\text{cone}}} \int_{z_B}^{z_A} dz' (z' - z_C) \quad (4.30)$$

$$S_{\text{lever}} = w \int_{r_0}^{r_0+l} dx \quad (4.31)$$

それぞれの部位全体の静電容量密度 (単位面積当たりの静電容量) は、積分した式 (4.26)–(4.28) でそれらに対応する積分した式 (4.29)–(4.31) を割ることで求められる。一方で、同じ部位であっても試料に近い位置ほど静電容量密度は大きく、遠い位置ほど

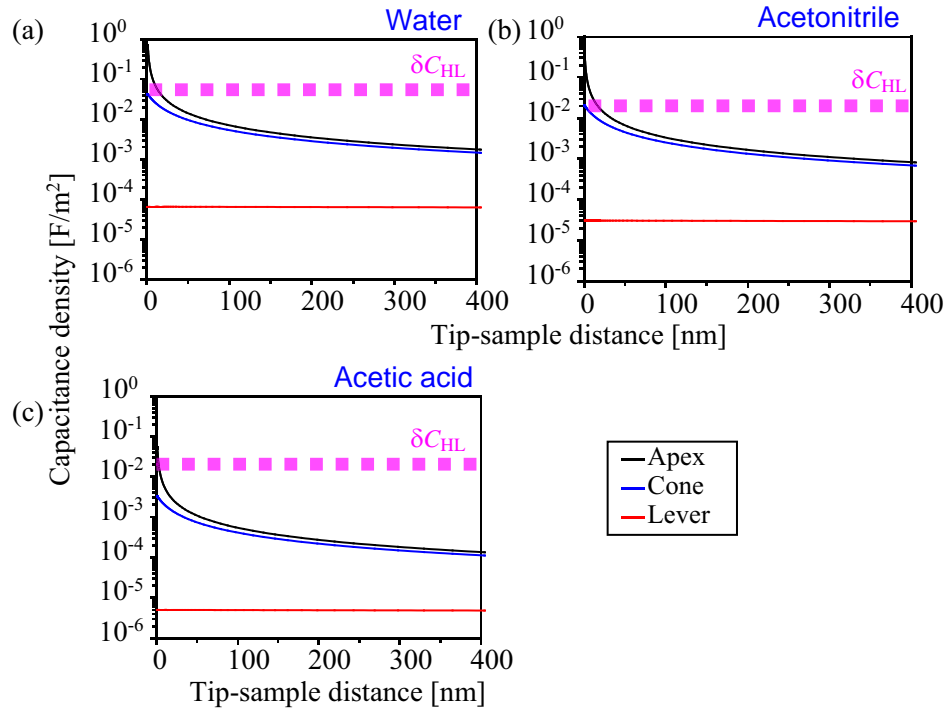


図 4.19 部位ごとに計算を行ったカンチレバー-試料間の静電容量密度の探針-試料間距離依存性の理論曲線および吸着層容量密度。

小さくなる。Apex における最大および最小の静電容量密度をそれぞれ、 $\delta C_{\text{apex}}|_{\text{max}}$  および  $\delta C_{\text{apex}}|_{\text{min}}$ 、Cone における最大および最小の静電容量密度をそれぞれ、 $\delta C_{\text{cone}}|_{\text{max}}$  および  $\delta C_{\text{cone}}|_{\text{min}}$ 、Lever における最大および最小の静電容量密度をそれぞれ、 $\delta C_{\text{lever}}|_{\text{max}}$  および  $\delta C_{\text{lever}}|_{\text{min}}$  とすると、3 つの部位は連続に繋がっているため、次の近似式が成り立つ。

$$\delta C_{\text{apex}}|_{\text{max}} > \delta C_{\text{apex}}|_{\text{min}} \approx \delta C_{\text{cone}}|_{\text{max}} > \delta C_{\text{cone}}|_{\text{min}} \approx \delta C_{\text{lever}}|_{\text{max}} > \delta C_{\text{lever}}|_{\text{min}} \quad (4.32)$$

従って、それぞれの部位の最大の静電容量密度を求めれば、良いことになる。Apex, Cone および Lever 部位における最大の静電容量密度はそれぞれ次式のようにして求められる。

$$\delta C_{\text{apex}}|_{\text{max}} = \delta C_{\text{apex}}|_{\theta=0} \quad (4.33)$$

$$\delta C_{\text{cone}}|_{\text{max}} = \delta C_{\text{cone}}|_{z'=z_B} \quad (4.34)$$

$$\delta C_{\text{lever}}|_{\text{max}} = \delta C_{\text{lever}}|_{x=r_0} \quad (4.35)$$

これらの式を用いて、それぞれの部位の静電容量密度の探針-試料間距離依存性をプロットしたグラフを図 4.19 に示す。図 4.19(a), 4.19(b) および 4.19(c) はそれぞれ、純水, acetonitrile および acetic acid の比誘電率を用いて計算したものである。このようにそれぞれの溶媒中の実験結果において、探針が試料表面に接近するとともに静電容量密度が増大しており、特に Apex や Cone 部位においては 30 nm 以下になった辺りで急峻に増大していることが分かる。

#### 4.4 本章のまとめ

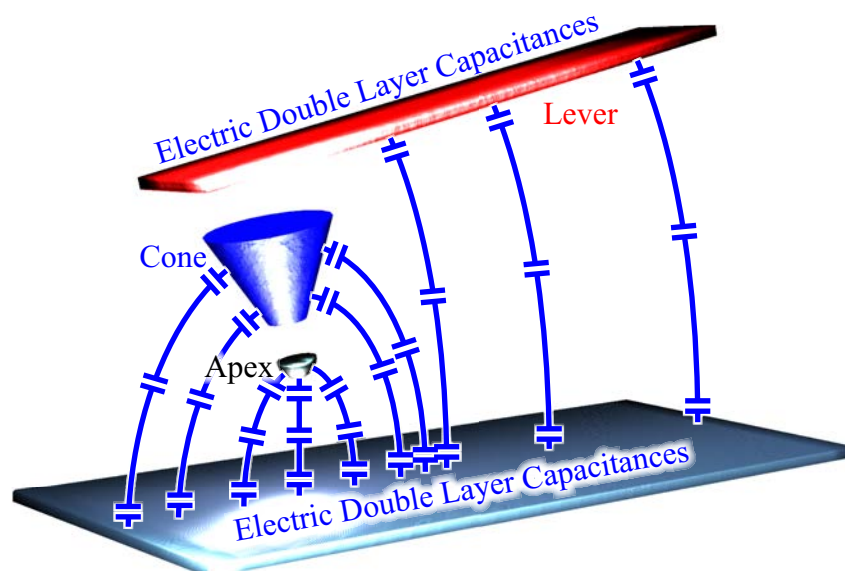


図 4.20 吸着容量のバルク溶液容量の直列接続によるカンチレバーと試料の間の等価回路のモデル図。

次に電気二重層による分圧効果を考慮に入れるための考察を行った。電気二重層容量を数式的に表すことは困難であるが、変調周波数が十分高く、拡散二重層が定常状態にあり、吸着層容量が理想的なキャパシタ特性を示す場合には簡単な等価回路で表すことができる。図 4.20 に吸着層容量とバルク溶液容量の直列接続によるカンチレバーと試料の間の等価回路を示す。吸着層の厚さは 1 nm 以下であり、無限小に薄いキャパシタであるとする。純水、acetonitrile および acetic acid の吸着層の静電容量密度はそれぞれ、文献より  $0.1 \text{ F m}^{-2}$ ,<sup>51)</sup>  $0.04 \text{ F m}^{-2}$ <sup>273)</sup> および  $0.04 \text{ F m}^{-2}$ <sup>274)</sup> であり、探針と試料両方の効果を考慮に入れて、これらの半分の値を紫の破線として図 4.19 に示している。図より純水や acetonitrile の計算結果において Apex や Cone 部位におけるバルク溶液の静電容量密度と吸着層における静電容量密度はかなり近い値になることが分かる。容量は直列で接続されるため、バルク溶液に印加される電圧は分圧効果を受けることとなる。そのため、純水や acetonitrile 中において探針先端と試料との間のバルク溶液に電圧がかから、探針先端に誘起静電気力が働かないということが推測される。一方で acetic acid の誘電率はこれらの溶媒と比べると比較的小さいため、Apex や Cone 部位におけるバルク溶液の静電容量密度は小さく、分圧効果は小さいことが分かる。これらの原理により 4.2.3 節で得られた実験結果を説明することができる。

#### 4.4 本章のまとめ

本章では、大気・真空中において nm scale での表面電位計測を可能としている KPFM の原理を、液中環境下における測定に応用した場合に見られる問題点および、そこに内在している物理現象について説明した。液中環境下において、導電性金属コートカンチレバーおよび導電性金属試料との間に交流電圧を印加した際に現れる物理現象として、

真空中とは大きく異なるものとして、以下の2つがあることを示した。

- 表面張力
- 分圧効果

表面張力とはカンチレバー全体の表面エネルギーが変化することにより、カンチレバー上面と下面での表面張力差が変化することにより、カンチレバーが寄生振動する現象である。分圧効果とは電気二重層容量がバルク溶液容量に対して直列に接続するために、印加した電圧の全てがバルク溶液容量にかからないという現象である。これらの現象は用いる溶媒の極性の大きさに比例して増大して現れるものであり、フッ化炭素液体などの絶縁性溶媒では現れないが極性の弱い acetic acid などの溶液においても現れる。これらの理由により、液中環境下において局所静電気力計測および表面電位計測は困難であることを実験的・理論的に示した。

## 第 5 章

# 振幅変調法を用いた誘電分散測定手法の開発

### 5.1 研究背景と目的

第 4 章の最後で、高周波領域であっても吸着層の静電容量がバルク溶液の静電容量に対して直列で繋がっているため、局所的な誘起静電気力計測は困難となることを説明した。実験的にこの現象が正しいかどうか確かめるためには、数 MHz 以上の高い周波数の交流電圧を印加し、それによりカンチレバーに誘起される静電気力の探針-試料間距離依存性を調べる必要がある。しかしながらカンチレバーに誘起される静電気力を直接検出する方法では、カンチレバーの共振周波数より高周波において信号が減衰してしまうため、誘起静電気力計測はできない。一方で、大気・真空中においてカンチレバーの共振周波数以上の周波数の搬送波周波数  $\omega_{cr}$  をカンチレバーの共振周波数以下の変調周波数  $\omega_m$  で振幅変調 (Amplitude Modulation: AM) し、誘起静電気力が式 (3.25) に表されるように印加電圧の 2 乗に比例するという性質を利用して、off-resonance の周波数帯で、このような高い周波数の誘起静電気力を検出するという手法が報告されている。これによりカンチレバーの共振周波数以上の誘起静電気力計測が可能となる。この手法を用いて、大気中において試料表面の誘電緩和スペクトロスコピー (誘電分散測定)<sup>275)</sup> や電子デバイスの性能評価<sup>276,277)</sup> といったことが行われている。この手法を液中環境下に応用することにより、上記で述べた吸着層の静電容量のために局所的誘起静電気力計測が困難となるという現象を実験的・理論的に検証する。更にそれにより得られた知見をもとにして液中環境下においても誘電分散測定が可能か検討を行う。

### 5.2 AM 検出法を用いた局所的誘起静電気力計測手法の開発

#### 5.2.1 AM 検出法の原理

カンチレバーと試料との間に、AM 変調信号を含む交流電圧を印加し、カンチレバーを静電的に励振するための原理について説明する。AM 変調信号を含む交流電圧  $V_m$



は、搬送波信号  $V_{AC} \cos \omega_{cr} t$  の振幅を変調波信号  $\Delta V_{AC} \cos \omega_m t$  で変調したものととして表され、次式で示される。

$$V_m = V_{DC} + (V_{AC} + \Delta V_{AC} \cos \omega_m t) \cos \omega_{cr} t \quad (5.1)$$

ここで、 $V_{AC}$  は搬送波信号の振幅を表し、 $\Delta V_{AC}$  は変調波信号の振幅を表す。また、搬送波角周波数  $\omega_{cr}$  はカンチレバーの共振角周波数  $\omega_0$  より大きく、変調波周波数  $\omega_m$  はカンチレバーの共振周波数より小さいものとする。この式を、式 (3.25) に代入し、AM 変調による誘起静電気力  $F_{\text{esf,AM}}$  を求めると次式となる。

この式の中で  $\omega_{cr}$  を含む項はカンチレバーの共振角周波数よりも大きいので、カンチレバーの振動モードを励起することができない。こうしたカンチレバーの振動を励起できない項を無視すると次式となる。

$$F_{\text{esf,AM}} \xrightarrow{\omega_m < \omega_0 \ll \omega_{cr}} \frac{1}{2} \frac{\partial C_{ts}}{\partial z} \left( V_{DC}^2 + \frac{V_{AC}^2}{2} + V_{AC} \Delta V_{AC} \cos \omega_m t + \frac{\Delta V_{AC}^2}{4} \cos 2\omega_m t \right) \quad (5.2)$$

この式の中で、 $\cos \omega_m t$  および  $\cos 2\omega_m t$  の変調波信号が搬送波角周波数  $\omega_{cr}$  における誘起静電気力を含んでいる。このうち  $\cos \omega_m t$  の方が  $\cos 2\omega_m t$  と比べて、信号強度が大きいため、この信号を検出する。 $\partial C_{ts}/\partial z$  は次式に示すように、カンチレバーの 3 つ部位における  $\partial \delta C/\partial z$  を表面積分することにより得られる。

$$F_{\text{esf}}(z) = \frac{1}{2} V_{AC} \Delta V_{AC} \cos \omega_m t \iint_S dS \left[ \frac{\partial \delta C_{\text{apex}}(z, \theta, \varphi)}{\partial z} + \frac{\partial \delta C_{\text{cone}}(z, r, \theta)}{\partial z} + \frac{\phi_n(x)}{\phi_n(L)} \frac{\partial \delta C_{\text{lever}}(z, x, y)}{\partial z} \right] \quad (5.3)$$

ここで、 $\partial \delta C_{\text{apex}}/\partial z$ 、 $\partial \delta C_{\text{cone}}/\partial z$ 、 $\partial \delta C_{\text{lever}}/\partial z$  はそれぞれ、式 (4.23)–(4.25) により与えられる。これが大気・真空中において適用される理論式である。次式に示すように、式 (5.3) に電気二重層による分圧効果因子  $\zeta$  を印加電圧に対して重み関数として乗算したものが、極性溶媒中での静電気力の一般式となる。

$$F_{\text{esf}}(z, \omega_m) = \frac{1}{2} V_{AC} \Delta V_{AC} \cos \omega_m t \iint_S dS \left[ \frac{\partial \delta C_{\text{apex}}(z, \theta, \varphi)}{\partial z} \zeta_{\text{apex}}(z, \theta, \varphi, \omega_m)^2 + \frac{\partial \delta C_{\text{cone}}(z, r, \theta)}{\partial z} \zeta_{\text{cone}}(z, r, \theta, \omega_m)^2 + \frac{\phi_n(x)}{\phi_n(L)} \frac{\partial \delta C_{\text{lever}}(z, x, y)}{\partial z} \zeta_{\text{lever}}(z, x, y, \omega_m)^2 \right] \quad (5.4)$$

電気二重層による分圧効果の式を立てるのは容易なことではない。図 4.2 に示すようにカンチレバーと試料の電気二重層が混ざっておらず分離できるとすると、それぞれの部位における分圧効果  $\zeta_k$  は次式で表される。

$$\zeta_k(z, i, j, \omega_m) = \frac{Z_k(z, i, j)}{Z_{\text{surf},1}(i, j, \omega_m) + Z_{\text{surf},2}(i, j, \omega_m) + Z_k(z, i, j)} \quad (5.5)$$

## 5.2 AM 検出法を用いた局所的誘起静電気力計測手法の開発

ここで,  $Z_k$  はカンチレバーの部位ごとのバルク溶液インピーダンス,  $Z_{\text{surf}}$  は固液界面におけるインピーダンスを表す. 添え字の数字はカンチレバー表面および試料表面を表す. これらの式は, 理想的な条件下において次式のような形で与えられると考えられる.

$$Z_k(z, i, j) = \frac{R_k(z, i, j)}{1 + i\omega_m C_k(z, i, j) R_k(z, i, j)} \quad (5.6)$$

$$Z_{\text{surf}}(i, j, \omega_m) = \frac{1}{Z_{\text{EC}}(i, j, \omega_m)^{-1} + Z_{\text{EDL}}(i, j, \omega_m)^{-1}} \quad (5.7)$$

ここで,  $Z_{\text{EC}}$  は電気化学反応に由来するインピーダンス,  $Z_{\text{EDL}}$  は電気二重層静電容量によるインピーダンスを表し, それぞれ次式によって表される.

$$Z_{\text{EC}}(i, j, \omega_m) = \frac{A_W(i, j)}{(i\omega_m)^{0.5}} + R_{\text{ET}}(i, j) \quad (5.8)$$

$$Z_{\text{EDL}}(i, j, \omega_m) = \frac{1}{(i\omega_m)^{\alpha_{\text{HL}}} Q_{\text{HL}}(i, j)} + \frac{1}{(i\omega_m)^{\alpha_{\text{GL}}} Q_{\text{GL}}(i, j)} \quad (5.9)$$

$$Q_{\text{GL}} = \left| \left\{ 1 + [i(\omega_m/\omega_D)]^{1/2} \right\} Q_{\text{GL},0} \right| \quad (5.10)$$

ここで,  $\alpha_{\text{HL}}$ ,  $Q_{\text{HL}}(i, j)$  は吸着層における CPE のパラメータを表し,  $\alpha_{\text{GL}}$  および  $Q_{\text{GL}}(i, j)$  は拡散二重層における CPE のパラメータを表す. 一方で, 変調角周波数  $\omega_m$  が電気化学反応を無視できる程度に十分大きく, 更に Debye-Falkenhagen (D-F) 角周波数よりも大きい場合には, 吸着層容量のみが残る. 更に吸着層の容量成分が完全にコンデンサ的な振る舞いをする場合には, 図 4.20 に示すように簡単なキャパシタの直列回路で表すことができる. このとき分圧効果因子  $\zeta_k$  は次式によって表すことができる.

$$\zeta_k(z, i, j, \omega_m) \xrightarrow{\omega_m \rightarrow \infty, \alpha=1} \frac{1}{1 + 2 \frac{\delta C_k(z, i, j)}{\delta C_{\text{HL}}(i, j)}} \quad (5.11)$$

ここで分母に 2 があるのは, カンチレバーと試料の両方の吸着層を考慮に入れているからであるが, 実際にはカンチレバー全体の表面積と比べて, 試料表面全体の表面積の方が大きいため, 吸着層による分圧効果は非対称になることが予想される. 一方で, この静電気力の理論式のためのモデルはエッジ効果は無視しているために, 同様にこのような非対称効果を考慮に入れる必要はない.

実際に, 大気・真空中において検出される誘起静電気力と, 純水中において分圧効果を受けた誘起静電気力の探針-試料間距離依存性がどの程度異なるか理論曲線の比較を行った. 計算では PPP-NCSTPt (Nanosensors,  $k_z = 7.4 \text{ N m}^{-1}$ ) をモデルとしたカンチレバーに誘起される静電気力の計算を行った. 図 5.1(a) および 5.1(b) にそれぞれ, 電気二重層の分圧効果を含んでいない式 (5.3) および分圧効果を含む式 (5.4) により数値計算により求めた金属コートカンチレバーに誘起される静電気力の探針-試料間距離依存性を示す. 理論曲線をプロットするためのパラメータとして以下の物を用いた.  $V_{\text{AC}} = 1.2 \text{ V}_{\text{p-p}}$ ,  $\Delta V_{\text{AC}} = 0.285 \text{ V}_{\text{p-p}}$ ,  $\delta C_{\text{HL}} = 0.1 \text{ F m}^{-2}$ ,  $k_z = 5.3 \text{ N m}^{-1}$ ,  $w = 22 \text{ }\mu\text{m}$ ,  $l = 152 \text{ }\mu\text{m}$ ,  $h = 10.9 \text{ }\mu\text{m}$ ,  $R_{\text{apex}} = 20 \text{ nm}$ ,  $\theta_{\text{cone},1} = 10^\circ$ ,  $\theta_{\text{cone},2} = 25^\circ$ ,  $\theta_{\text{lever}} = 12^\circ$ ,

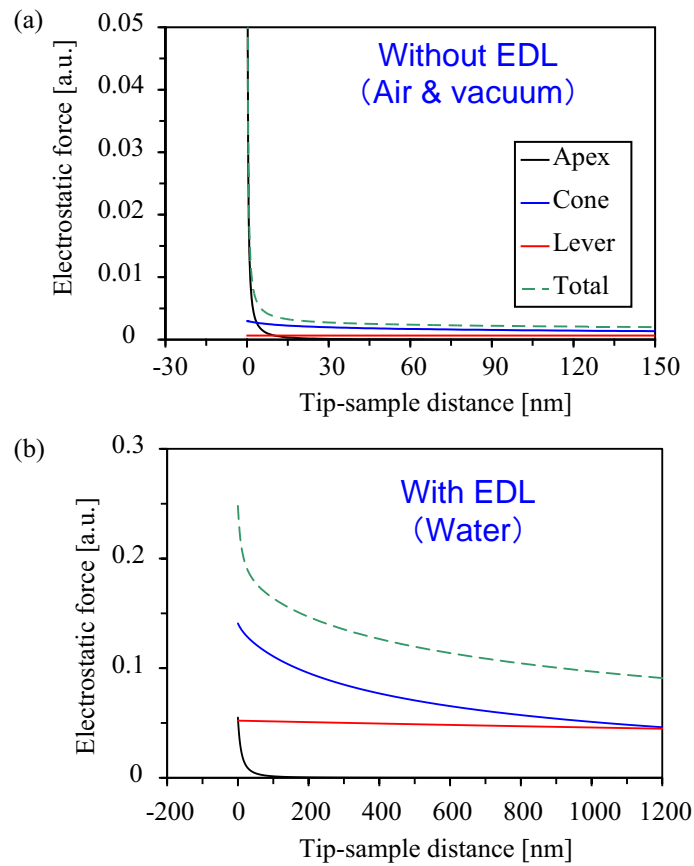


図 5.1 AM 変調信号を含む交流電圧をカンチレバーおよび試料間に印加したことにより、カンチレバーに誘起される静電気力の理論曲線。(a) 式 (5.3) を用いて計算した電気二重層による分圧効果を含まない誘起静電気力。(b) 式 (5.4) を用いて計算した電気二重層による分圧効果を含む誘起静電気力。

$\epsilon_r = 80.36$ . ここで  $\theta_{\text{cone}}$  の値を 2 つ示しているのは、探針先端 200 nm の開口角を  $\theta_{\text{cone},1}$  とし、それより上の部位の開口角を  $\theta_{\text{cone},2}$  としているためである。比誘電率には、図 5.1(a) においては、 $\epsilon_r = 1.0$ 、図 5.1(b) においては、 $\epsilon_r = 80.36$  を用いている。

### 5.2.2 実験と理論の比較

上記で述べた手法により、純粋な誘起静電気力が検出可能であるか検討を行った実験結果について説明する。図 5.2 に実験セットアップの模式図を示す。このように両面金属コートカンチレバーおよび多結晶白金基板との間に、搬送波信号  $V_{AC} \cos \omega_{cr} t$  の振幅を変調波信号  $\Delta V_{AC} \cos \omega_m t$  により AM 変調した信号を含む交流電圧をカンチレバーと試料の間に印加し、変調信号を含むカンチレバーの変位信号を Lock-in Amplifier (AMETEK 7265 or 7280) により検出する。また、電子回路からのサージ電流により液体用セル内で電解および電気化学反応が起こるのを防ぐためにコンデンサを試料と AM 復調器との間に直列に接続し、AC カップリングを行っている。また、後述するように AM 復調器と液体用セルの間でインピーダンスマッチングをとる必要があり、試

## 5.2 AM 検出法を用いた局所的誘起静電気力計測手法の開発

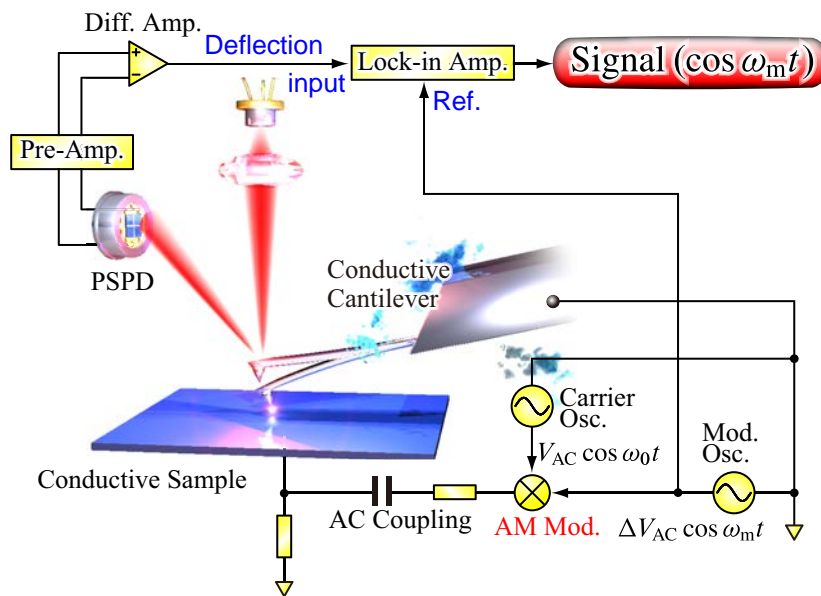


図 5.2 AM 変調信号を含む交流電圧を両面金属コートカンチレバーおよび導電性試料間に印加することによる局所的誘起静電気力計測セットアップの模式図。

料の手前で  $50 \Omega$  終端することにより、信号の反射を抑えている。カンチレバーの変位信号のうち、 $\cos \omega_m t$  の成分を Lock-in 検出する。AM 変調のためには、市販の Signal Generator (Agilent Technology 8656B) および自作の AM 復調器回路を用いた。8656B は、搬送波周波数  $f_{cr} = \omega_{cr}/2\pi$  を  $0.1\text{--}1000 \text{ MHz}$  まで設定することが可能であるが、電圧値を  $4.8 \text{ V}_{p-p}$  程度までしか設定することができない。また変調周波数  $f_m = \omega_m/2\pi$  は数十 kHz までしか検出することができない。一方で、自作の回路は、搬送波周波数を  $\text{DC--}10 \text{ MHz}$  程度までしか設定することができないが、変調周波数を搬送波と同じ  $\text{DC--}10 \text{ MHz}$  程度まで設定可能である。また電圧値を  $30 \text{ V}_{p-p}$  程度まで設定可能であるようになっている。図 5.3 に自作した AM 復調器回路の回路図を示す。このように、乗算器 IC (Analog Devices AD734) により信号のミキシングを行い、OP アンプ (National Semiconductor LM7171) による反転増幅器により、信号を増幅する回路となっている。純水中において純粋な誘起静電気力が検出可能かどうか確かめるために、背面金コートカンチレバー (Nanosensors PPP-NCHAuD,  $k_z = 42 \text{ N m}^{-1}$ ) を用いて、励振スペクトルの取得を行った。図 5.4 に搬送波周波数を  $f_{cr} = 3 \text{ MHz}$  として、 $V_{AC} = 13 \text{ V}_{p-p}$ 、 $\Delta V_{AC} = 13 \text{ V}_{p-p}$  の AM 変調した交流電圧を印加し、 $\omega_m$  の変調角周波数を掃引しながら、カンチレバーの変位信号の  $f_m$  成分を Lock-in 検出することにより得られた励振スペクトルを示す。実験は探針-試料間距離が  $5 \mu\text{m}$  程度の距離で行った。また、この結果は  $50 \Omega$  終端を用いていない。黒い実線が実験により得られた振幅曲線、赤い実線が実験により得られた位相曲線を示している。このように低周波領域において、完全に平坦なスペクトルが得られていることが分かる。また青および緑の破線にそれぞれ、純粋な誘起静電気力によるカンチレバーの応答関数 (式 (4.4)) を用いてフィッティングを行った振幅曲線および位相曲線を示している。フィッティングパラメータとして、 $f_0 = 126.3 \text{ kHz}$ 、 $Q = 7.8$  および  $F_{esf} = 14.9 \text{ nN}$  を用いている。このように振幅曲線に

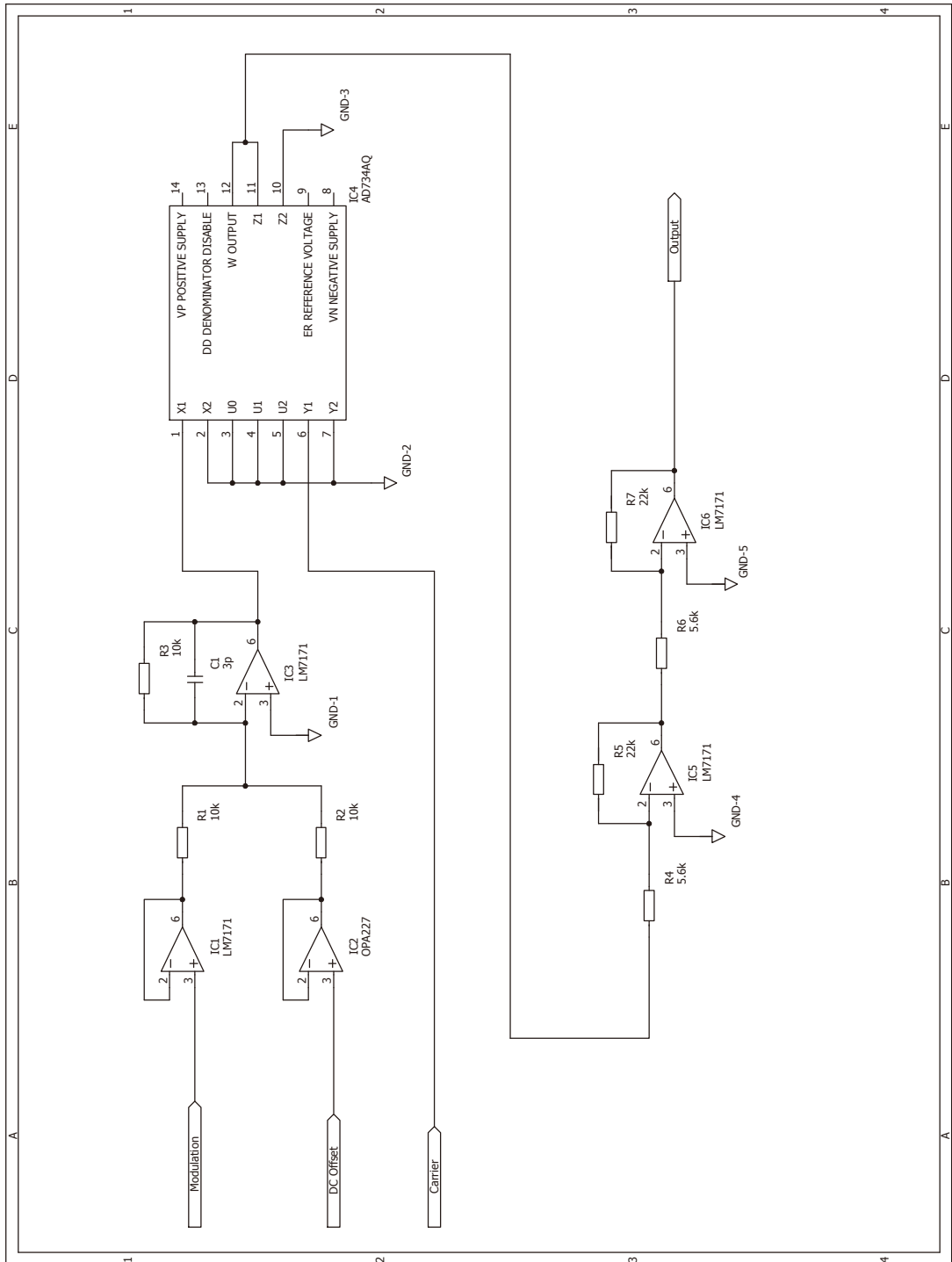


図 5.3 作製した AM 復調器の電子回路図.

## 5.2 AM 検出法を用いた局所的誘起静電気力計測手法の開発

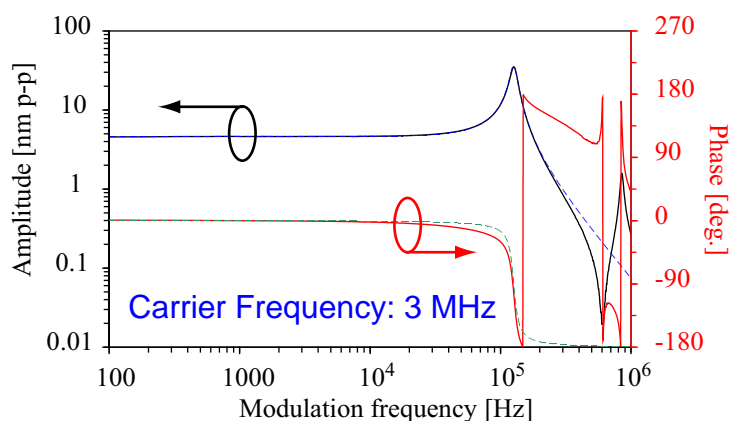


図 5.4 図 5.2 のセットアップを用いて取得した, 背面金コートカンチレバーの AM 変調静電励振スペクトル. 位相を反転して測定した.

において 1 次共振モードが支配的となる数百 kHz 以下の周波数帯において実験とフィッティング結果が完全に一致していることが分かる. このことから, 本手法により極性溶媒である純水中においてもカンチレバーに純粋な誘起静電気力を誘起可能であることが明らかとなった.

次に, この誘起静電気力の探針-試料間距離依存性に関して検討を行った. まず, 大気中において, 両面白金コートカンチレバー (Nanosensors PPP-NCSTPt,  $k_z = 7.4 \text{ N m}^{-1}$ ) を用いて実験を行った. Sader 法により使用したカンチレバーのばね定数は,  $k_z = 5.3 \text{ N m}^{-1}$  と求まった. PPP-NCSTPt を用いた理由として, jump-to-contact が比較的小さく, 且つばね定数が PPP-NCHPt のものと比べると小さく, 誘起静電気力の検出感度が大きいためである. 図 5.5(a) に大気 ( $20^\circ\text{C}$ ) 中において, 変調周波数を  $f_m = 2 \text{ kHz}$  として,  $V_{AC} = 4.8 \text{ V}_{p-p}$ ,  $\Delta V_{AC} = 2.0 \text{ V}_{p-p}$  の AM 変調した交流電圧を印加し, それによるカンチレバーの変位信号を Lock-in 検出しながら, 探針-試料間距離依存性を測定した結果を示す. このとき,  $f_{cr}$  は 0.1 から 1000 MHz まで変化させて測定した. 誘起静電気力曲線の取得速度は  $94.9 \text{ nm sec}^{-1}$  であった. 実線の曲線が実験曲線を示し, 破線の曲線が式 (5.3) より求めた理論曲線を示す. 理論曲線の計算のためのパラメータには 5.2.1 節において理論計算に用いたものを用いている.  $f_{cr}$  が 0.1 MHz から 100 MHz までは誘起静電気力の距離依存性が違いは見られないが, 300 MHz の曲線において信号レベルが大きく増加していることが分かる. また 1000 MHz の曲線では信号レベルが小さくなり, 誘起静電気力による増加が見られなくなっている. この特性はカンチレバーホルダーと Signal Generator の出力インピーダンスとの間で, インピーダンスマッチングがうまく行われていないために起こると考えられる. 実験では  $50 \Omega$  終端した状態で行っているが, 完全にはマッチングをとることは難しいためである. また, 周波数依存性が見られない 100 MHz 以下における実験曲線と理論曲線を比較するとほとんど一致していることが分かる. 図 5.5(b) に, インピーダンス非マッチングによる増幅率を規格化し, 実験曲線と理論曲線の定性的な比較を行うために, 得られた実験曲線のもっとも探針-試料間距離が離れた位置での誘起静電気力による振動振幅を 1 として規格化した曲線を示す. これにより信号が増大している 300 MHz における実験曲線も

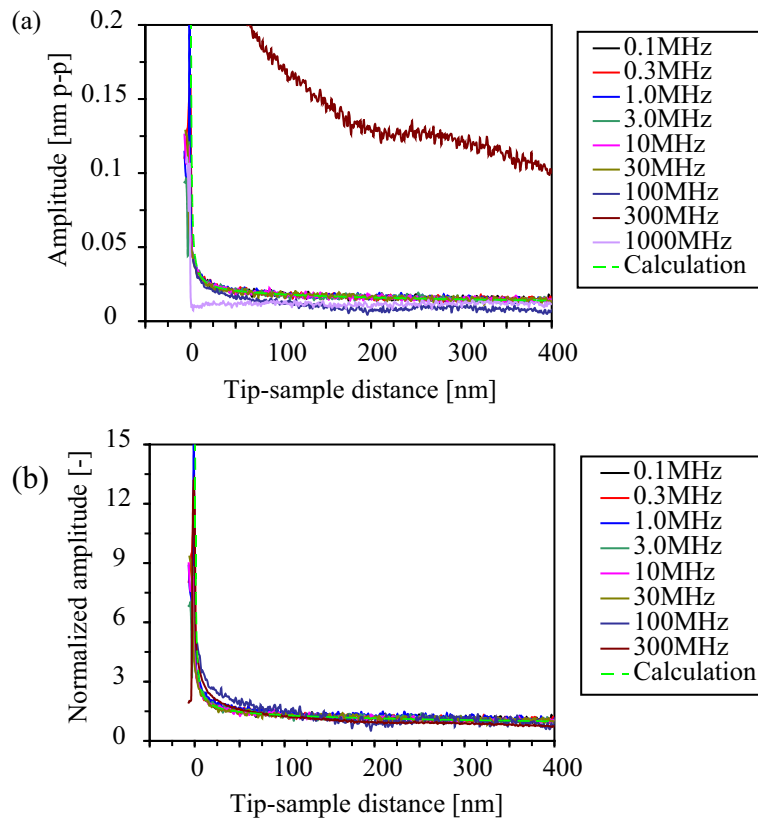


図 5.5 (a) 大気中において測定した AM 変調信号を含む交流電圧によりカンチレバーに誘起される静電気力の探針-試料間距離依存性. (b) (a) のグラフを探針が試料からも最も離れた位置における誘起静電気力を 1 として規格化したグラフ. 実線には搬送波周波数 0.1–1000 MHz までの実験曲線を示し, 破線には理論曲線を示している.

他の 100 MHz 以下の実験曲線と定性的に同じ距離依存性を示すことが分かる.

次に, 大気中で用いたカンチレバーを用いて, 純水中において同様の実験を行った. 図 5.6(a) に純水 (20°C) 中において, 変調周波数を  $f_m = 2 \text{ kHz}$  として,  $V_{AC} = 2.4 V_{p-p}$ ,  $\Delta V_{AC} = 0.57 V_{p-p}$  の AM 変調した交流電圧を印加し, それによるカンチレバーの変位信号の  $f_m$  成分を Lock-in 検出しながら, 探針-試料間距離依存性を測定した結果を示す. このとき,  $f_{cr}$  は 0.1 から 1000 MHz まで変化させて測定した. 誘起静電気力曲線の取得速度は大気中と同じく  $94.9 \text{ nm sec}^{-1}$  であった. 実線の曲線が実験曲線を示し, 破線の曲線が式 (5.4) より求めた理論曲線を示す. 理論曲線の計算のためのパラメータは, カンチレバーの寸法は同じものを用いているが, 比誘電率だけは  $\epsilon_r = 80.36$  として計算している. また, 吸着層の静電容量密度  $\delta C_{HL}$  として  $0.1 \text{ F m}^{-2}$  を用いている. 実験曲線より, 直接的に交流電圧を印加したものと比べると, 誘起静電気力の距離依存性が見られるが, 大気中の実験曲線と比べると緩やかであることが分かる.  $f_{cr}$  が 0.1 MHz から 1.0 MHz にかけて誘起静電気力の距離依存性の傾きが増大していることが分かる. 1.0 MHz から 10 MHz までにかけては誘起静電気力の距離依存性に大きな違いは見られない. また, 30 MHz の曲線において信号レベルが全体的に増大しており, 300 MHz

## 5.2 AM 検出法を用いた局所的誘起静電気力計測手法の開発

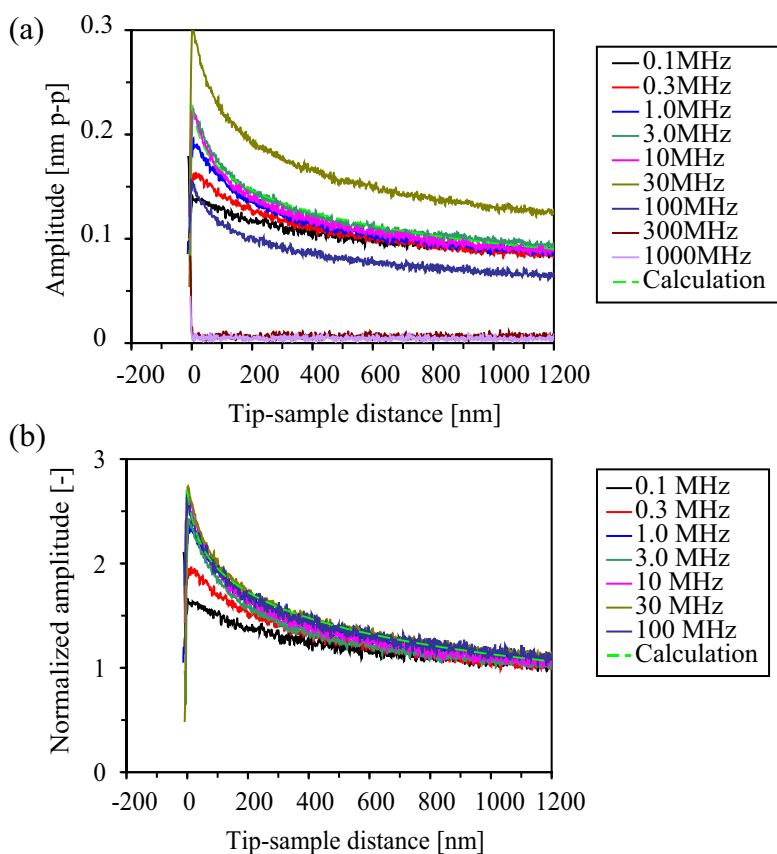


図 5.6 (a) 純水中において測定した AM 変調信号を含む交流電圧によりカンチレバーに誘起される静電気力の探針-試料間距離依存性. (b) (a) のグラフを探針が試料からも最も離れた位置における誘起静電気力を 1 として規格化したグラフ. 実線には搬送波周波数 0.1–1000 MHz までの実験曲線を示し, 破線には理論曲線を示している.

以上では信号がなくなっていることが分かる. このことから, 純水が液体用セル内に含まれることでインピーダンスが減少するために, 電圧を正常に変調可能な周波数が 100 MHz 以下となってしまうことが分かる. 理論曲線と実験曲線を比較すると, 1.0 MHz から 10 MHz までの曲線と定量的・定性的にほとんど一致していることが分かる. 図 5.6(b) に, 大気中の実験結果と同様に, 得られた実験曲線および理論曲線を規格化した曲線を示す. これにより 0.1 MHz から 1.0 MHz までにかけて, 誘起静電気力の距離依存性は少しずつ増加し, 1.0–100 MHz ではほとんど変化がないことが分かる. 0.1 MHz から 1.0 MHz は静電励振スペクトルから予想される通り, 表面張力から誘起静電気力に支配的な駆動力が移る周波数である. 1.0 MHz 以上では吸着層のみが残るため, このような傾向が見られると考えられる.

以上の結果より, AM 変調信号を含む交流電圧を用いることにより純水中であっても純粋な誘起静電気力を検出可能であることが明らかとなった. しかしながら, 理論的に予想される通りに吸着層の分圧効果のために静電変調する周波数を 100 MHz まで上げても, 大気・真空中ほど誘起静電気力に局所性は見られず, 局所的誘起静電気力計測



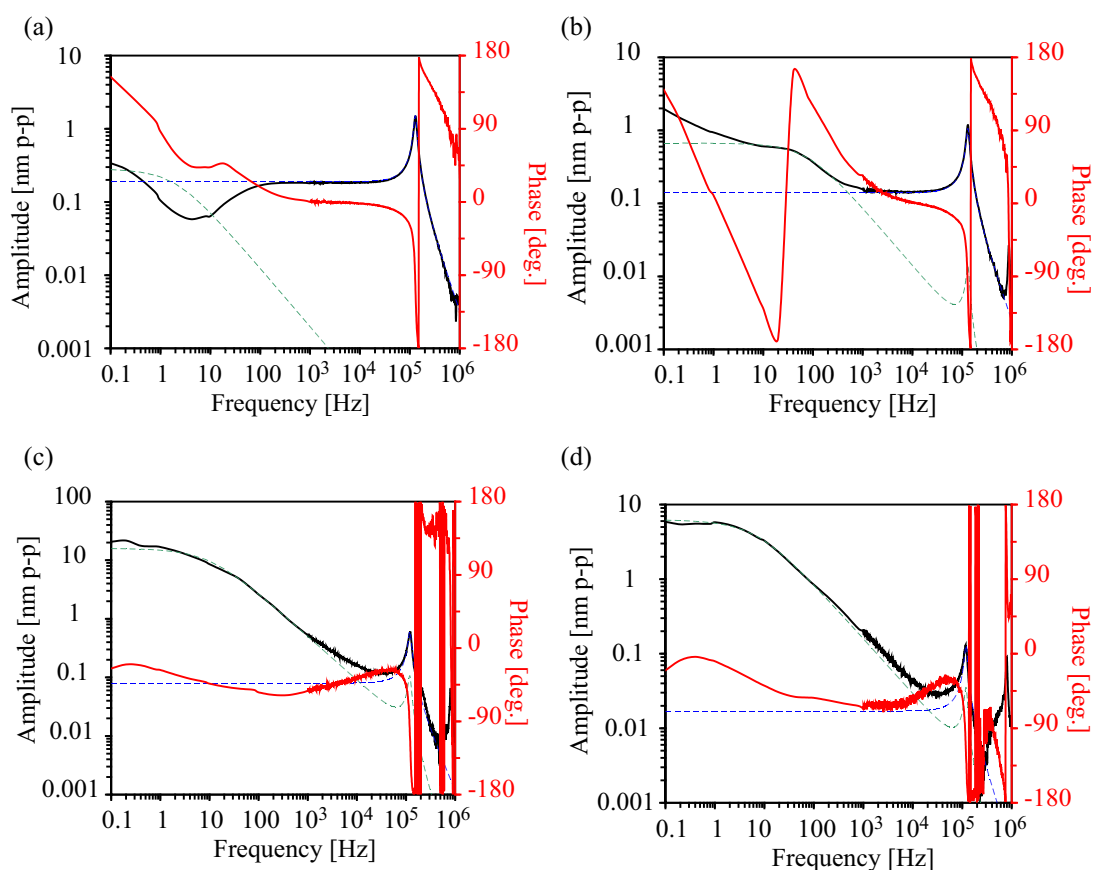


図 5.7 電解質水溶液中における AM 変調信号を含む交流電圧によるカンチレバーの静電励振スペクトルの電解質強度依存性. (a) 0.1 mM. (b) 1 mM. (c) 100 mM. (d) 1M KCl 水溶液中において測定. 実線は実験曲線を示し, 破線はフィッティング曲線を示す. 全ての結果において位相を反転して測定した.

は困難であることが明らかとなった.

2.3.2 節で説明した通り, 拡散二重層の誘電緩和周波数 (D-F 周波数) は電解質強度の増大に比例して高周波側へシフトする. そのため, 式 (5.11) は, 変調周波数が D-F 周波数よりも大きい場合にも有効であり, このような近似を使うことができなくなる. そのため AM 変調信号を含む交流電圧を用いる場合, 搬送波周波数を D-F 周波数よりも高い周波数に設定する必要があると予想される. 実際にそれを確かめるために, KCl 電解質水溶液中において静電励振スペクトルの取得を行った. 実験では, 両面金コートカンチレバー (Nanosensors PPP-NCHAu,  $k_z = 42 \text{ N m}^{-1}$ ) を用いて, 探針-試料間距離が  $5 \mu\text{m}$  程度の状態で行った. 図 5.7(a), 5.7(b), 5.7(c), 5.7(d) にそれぞれ, 0.1 mM, 1 mM, 100 mM, 1 M の電解質強度の KCl 水溶液中において取得した励振スペクトルを示す.  $f_{\text{cr}} = 3 \text{ MHz}$ ,  $V_{\text{AC}} = 10 \text{ V}_{\text{p-p}}$ ,  $\Delta V_{\text{AC}} = 1 \text{ V}_{\text{p-p}}$  の交流電圧を印加し, 変調角周波数  $\omega_m$  を掃引してカンチレバーの変位信号における変調信号を Lock-in 検出している. 黒と赤の実線がそれぞれ実験による振幅および位相曲線を示し, 緑および青の破線がフィッティングによる表面張力成分および誘起静電気力成分による振幅成分を示している. この

## 5.3 FM 検出法を用いた局所的誘起静電気力計測手法の開発

表 5.1 KCl 水溶液中における Debye-Falkenhagen (D-F) 周波数の電解質強度依存性

$n_{\infty}$ (mM)	D-F frequency (MHz)
0.1	0.34
1	3.4
10	34
100	340
1000	3400

ように 0.1 mM の電解質強度においては 100 Hz 以上の周波数帯, 1.0 mM の電解質強度においては 1 kHz 以上の周波数帯においてのみ誘起静電気力が検出されており, それ以下の周波数帯では表面張力が支配的となっていることが分かる. また, 100 mM および 1 M の電解質強度においては全周波数帯域において表面張力が支配的となっていることが分かる. また, 誘起静電気力による振動振幅だけを比較すると, 電解質強度の増加とともに減少していつていることが分かる. 表 5.1 に式 (2.33) により求めた KCl 水溶液中における電解質強度と D-F 周波数の関係を示す. このように, 電解質強度に比例して D-F 周波数は増大していることが分かる. また, 1 mM の電解質強度が搬送波周波数として用いた 3 MHz に近い値となっており, これ以上の電解質強度においては誘起静電気力を検出できなくなることが予想され, 実験結果と一致する. このため, 強電解質溶液中においてカンチレバーに純粋な誘起静電気力を誘起するためには, より高い搬送波周波数を用いる必要がある.

## 5.3 FM 検出法を用いた局所的誘起静電気力計測手法の開発

### 5.3.1 FM 検出法の原理

3.2.4 説において, 探針-試料間に誘起される静電気力の検出の仕方により, AM-KPFM と FM-KPFM に分類されると述べた. AM-KPFM は 5.2.2 節で述べた方法と同様に, カンチレバーの変位信号における  $f_m$  成分を Lock-in Amplifier により検出する手法である. 一方で, FM-KPFM は FM-AFM において用いられる FM 検波器 (PLL) から出力される周波数シフト信号における  $f_m$  成分を用いて探針-試料間に誘起される静電気力を検出する手法である. AM-KPFM では, カンチレバー全体に誘起される静電気力を検出するのに対し, FM-KPFM では, 探針先端の誘起静電気力の距離依存性の強い部分だけを検出することが可能であり, より局所的な表面電位計測が可能であることが分かっている.<sup>173,174)</sup> そのため, 同様の手法を上記で述べた誘起静電気力検出法に組み合わせることで, 局所的誘起静電気力計測が可能であるか検討を行った.

カンチレバーをその共振角周波数  $A_0 \cos \omega_0 t$  で励振させた状態で, DC 的な力  $F_{DC}$  に AC 的な変調信号による誘起静電気力振幅  $F_{\text{esf},m}$  を重畳した探針-試料間相互作用

力  $F_{ts}$  が加わっている場合を考える. このとき DC 的な力は探針-試料間に働くあらゆる相互作用力を表し, AC 的な力は式 (5.2) における  $A_m \cos \omega_m t$  による誘起静電気力の変調成分を表す.  $F_{DC}$  によるカンチレバーの変位を無視すれば, これによってカンチレバーは探針-試料間平均距離  $z$  を中心として,  $A_0 \cos \omega_0 t + A_m \cos \omega_m t$  の振動を起こすこととなる. このとき探針-試料間相互作用力  $F_{ts}$  は次式により表される.

$$F_{ts}(z + A_0 \cos \omega_0 t) = F_{DC}(z + A_0 \cos \omega_0 t + A_m \cos \omega_m t) + F_{\text{esf},m}(z + A_0 \cos \omega_0 t + A_m \cos \omega_m t) \cos \omega_m t \quad (5.12)$$

探針-試料間相互作用力から共振周波数シフトへの変換式 (3.13) は, 変数変換することによって次式によっても表される.

$$\Delta f = -\frac{f_0^2}{A_0 k_z} \int_0^{2\pi/\omega_0} dt F_{ts}(z + A_0 \cos \omega_0 t) \cos \omega_0 t \quad (5.13)$$

上式に式 (5.12) を代入した後に,  $\omega_0 \gg \omega_m$  という関係を利用して一周積分を行った後に, Taylor 展開を行い,  $A_0$  が探針-試料間相互作用ポテンシャルの減衰長より小さいと仮定し, 2 次以上の項を無視すると次式となる.

$$\Delta f_{\text{esf},m} = -\frac{f_0}{2k_z} \left\{ \left[ \frac{\partial F_{DC}(z)}{\partial z} + \frac{\partial F_{\text{esf},m}(z)}{\partial z} \cos \omega_m t \right] + \frac{A_m}{2} \left[ \frac{\partial^2 F_{DC}(z)}{\partial z^2} 2 \cos \omega_m t + \frac{\partial^2 F_{\text{esf},m}(z)}{\partial z^2} + \frac{\partial^2 F_{\text{esf},m}(z)}{\partial z^2} \cos 2\omega_m t \right] \dots \right\} \quad (5.14)$$

ここで, 更に  $A_m$  が静電相互作用力ポテンシャルの遮蔽長よりも小さいという仮定を行い, 2 次以上の項を無視すると, 次式となる.

$$\begin{aligned} \Delta f_{\text{esf},m} &= -\frac{f_0}{2k_z} \left[ \frac{\partial F_{DC}(z)}{\partial z} + \frac{\partial F_{\text{esf},m}(z)}{\partial z} \cos \omega_m t \right] \\ &= \Delta f_{DC} - \frac{f_0}{2k_z} \frac{\partial F_{\text{esf},m}(z)}{\partial z} \cos \omega_m t \end{aligned} \quad (5.15)$$

すなわち, DC だけでなく AC 的に得られる周波数シフトであっても, 力勾配を検出しているということを意味する.

以上で求めた理論式を用いて, 純水中において両面白金コートカンチレバー (Nanosensors PPP-NCHPt,  $k_z = 30 \text{ N m}^{-1}$ ) に AM 変調信号を含む交流電圧を印加し, FM 検出法を用いて検出される誘起静電気力の計算を行った. 図 5.8(a) に, 式 (5.4) により計算した誘起静電気力によるカンチレバーの振動振幅の理論曲線を示し, 図 5.8(b) に, それにより得られた曲線を式 (5.15) により周波数シフト信号に変換した理論曲線を示す. 黒, 赤, 青の実線によりそれぞれ, Apex, Cone および Lever 部位における誘起静電気力を示し, 緑の破線にそれらを足し合わせた誘起静電気力を示している. 理論曲線の計算のためのパラメータとして以下の物を用いた.  $V_{AC} = 2.3 \text{ V}_{p-p}$ ,  $\Delta V_{AC} = 2.3 \text{ V}_{p-p}$ ,  $\delta C_{HL} = 0.1 \text{ F m}^{-2}$ ,  $k_z = 30 \text{ N m}^{-1}$ ,  $f_{0,\text{liq}} = 148 \text{ kHz}$ ,  $w = 29 \mu\text{m}$ ,  $l = 125 \mu\text{m}$ ,  $h = 10.9 \mu\text{m}$ ,  $R_{\text{apex}} = 7 \text{ nm}$ ,  $\theta_{\text{cone},1} = 10^\circ$ ,  $\theta_{\text{cone},2} = 25^\circ$ ,  $\theta_{\text{lever}} = 12^\circ$ ,

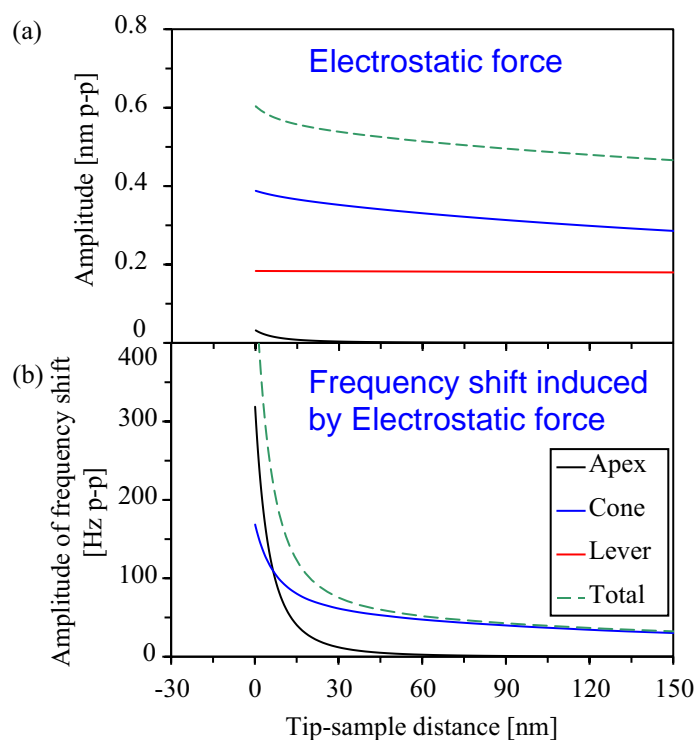


図 5.8 (a) 吸着層による分圧効果を考慮にいれた AM 変調信号を含む交流電圧によるカンチレバーに誘起される静電気力の理論曲線. (b) (a) のグラフを式 (5.15) を用いて周波数シフトへの変換したグラフ.

$\epsilon_r = 80.36$ . このように、誘起静電気力のカンチレバーの変位信号により検出した場合には、Cone や Lever 部位の誘起静電気力が大きく Apex 部位における誘起静電気力をほとんど検出することができないが、周波数シフト信号により検出した場合には、Lever 部位における信号はなくなるとともに、Apex 部位における信号が大きくなるため、液中環境下においても局所的誘起静電気力計測が可能であること予測された。

### 5.3.2 実験と理論の比較

上記で述べた理論計算が正しいかどうか確かめるために実験を行い、検証を行った。装置構成として図 5.9 に示すものを用いて実験を行った。カンチレバーの励振は 3.2.3 節で説明したスプリアスの問題を無くすために光熱励振法を用いて、自励発振回路によりカンチレバーを共振周波数で励振させた。この状態で、Signal Generator (Agilent Technology 8656B) を用いて生成した AM 変調信号を含む交流電圧を、白金両面コートカンチレバー (PPP-NCHPt) と多結晶白金基板との間に印加し、PLL から出力される周波数シフトの  $f_m$  成分を Lock-in Amplifier (7265) により検出した。これまでの実験と同様に Signal Generator からのサージ電流を防ぐために AC カップリングするとともに、試料手前で 50  $\Omega$  終端することによりインピーダンスマッチングを行った。また、変調周波数は PLL の帯域内である必要があり、AGC 回路の誤作動を防ぐために High-pass filter (HPF) を BPF の前に設置した。定量的に本測定を行うためには BPF の



### 5.3 FM 検出法を用いた局所的誘起静電気力計測手法の開発

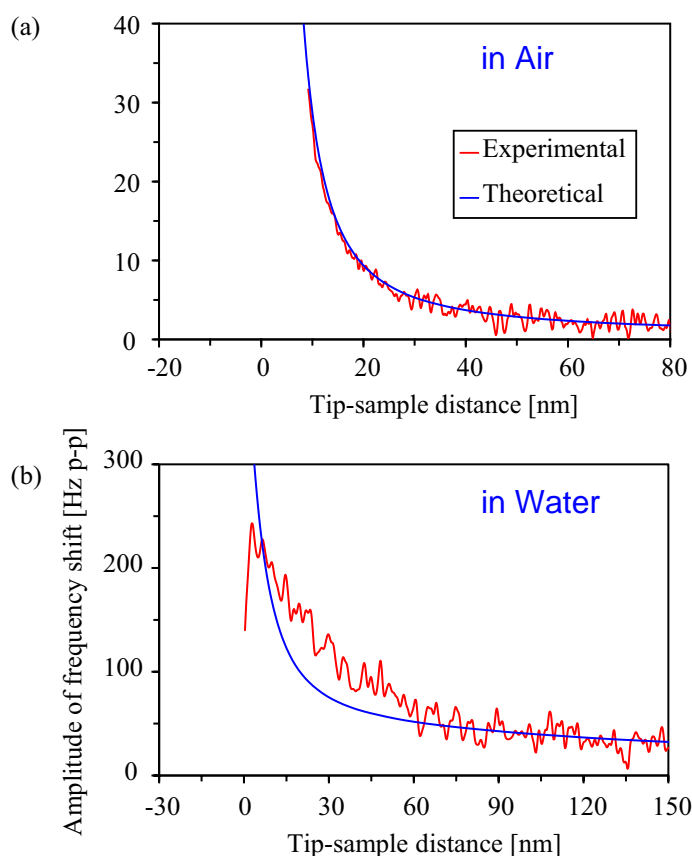


図 5.10 (a) 大気中, (b) 純水中において, 図 5.9 のセットアップにより測定した周波数シフトの  $f_m$  成分の探針-試料間距離依存性. 赤実線が実験曲線を表し, 青実線が理論曲線を示す.

電的引力が働き, 試料表面の約 10 nm 手前から jump-to-contact により探針が試料表面に吸着してしまう. そのため, 実験曲線はその分を考慮して右側にシフトさせて示している. このように実験曲線と理論曲線は定量的・定性的に良い一致を示していることが分かる.

図 5.10(b) に, 純水 (20°C) 中において, 大気中のものと同様の実験を行った結果を示す. カンチレバーの機械的振動の振幅値は  $0.5 \text{ nm}_{\text{p-p}}$ , 誘起静電気力曲線の取得速度は  $2.5 \text{ nm sec}^{-1}$  であった. 理論曲線の計算のためには, 式 (5.4) および式 (5.15) を用いた. 理論曲線の計算に必要なパラメータには, 5.3.1 節の理論計算で使用したものをを用いた. このように実験曲線と理論曲線は良い一致を示していることが分かる. 多少のずれがあるのは探針先端が完全な半球構造になっていないためであると考えられる. このことから, 理論により予測された通りに FM 検出法を用いて局所的な誘起静電気力計測が可能であることが明らかとなった. また, これまで超高真空中においては FM-AFM を用いて定量的な力計測が可能であるという報告がなされてきたが, 液中のようにカンチレバーの機械的 Q 値が大きく低下するような環境であっても, 同様に定量的な力計測が可能であるということを示している.

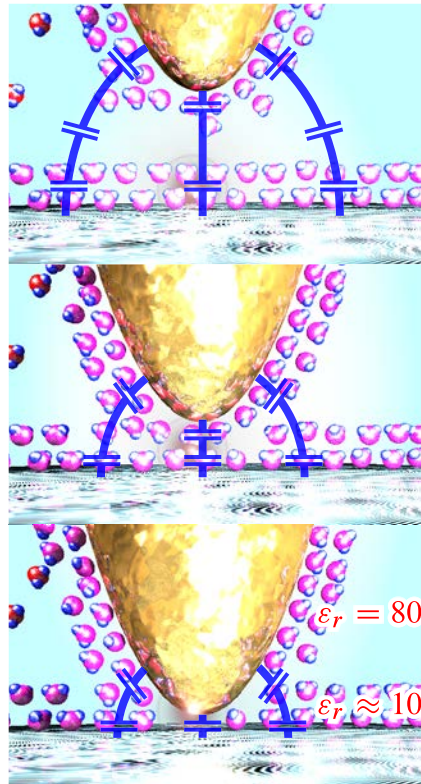


図 5.11 探針先端が試料表面に形成された水和層を横切ることによる、局所的等価回路の変化。

2.2.1 節で述べたように吸着層内の誘電率は誘電飽和のため、バルク溶液のもの比べて小さな値となる。この誘電率は吸着層内の電場を反映したものであり、吸着層内の誘電率の 3 次元的な広がりを計測することが可能であれば、水分子の配向を原子スケールで測定することが可能となる。一方で、上記で述べたように FM-AFM および AM 変調した交流電圧を用いることで探針先端に誘起される静電気力を計測可能であるが、吸着層による分圧効果のために誘起静電気力の局所性が大気・真空中のもの比べると乏しい。そのため、もし探針先端が試料表面の吸着層に入ったならば、分圧効果を受けない誘起静電気力を検出可能であると考えられる。図 5.11 にこの吸着層内における誘起静電気力計測の模式図を示す。もし探針先端に誘起される静電気力のみを高感度に検出可能であれば、探針先端が水分子を押し退けるごとに分圧効果が緩和され、誘起静電気力に不連続な変化が見られるはずである。

このことを確かめるために図 5.10(b) と同じ実験条件で、探針-試料間距離を数 nm 程度にして実験を行った。図 5.12(a) に探針-試料間距離 5 nm 以下における FM 検出法によって検出される誘起静電気力の探針-試料間距離依存性を黒実線に示す。このように周波数シフトにおける  $f_m$  成分の振幅値が試料直上において不連続に増加していることが分かる。これは上記で説明したように試料表面の吸着層を探針先端が横切ったことによる誘起静電気力である可能性がある。また、図 5.12(b) に同時に取得した共振周波数シフトの距離依存性を示す。このように 3.3.3 節で説明した溶媒和力に起因する溶媒和力に起因する振動は見られていないことから、周波数シフト信号からのカップリ

### 5.3 FM 検出法を用いた局所的誘起静電気力計測手法の開発

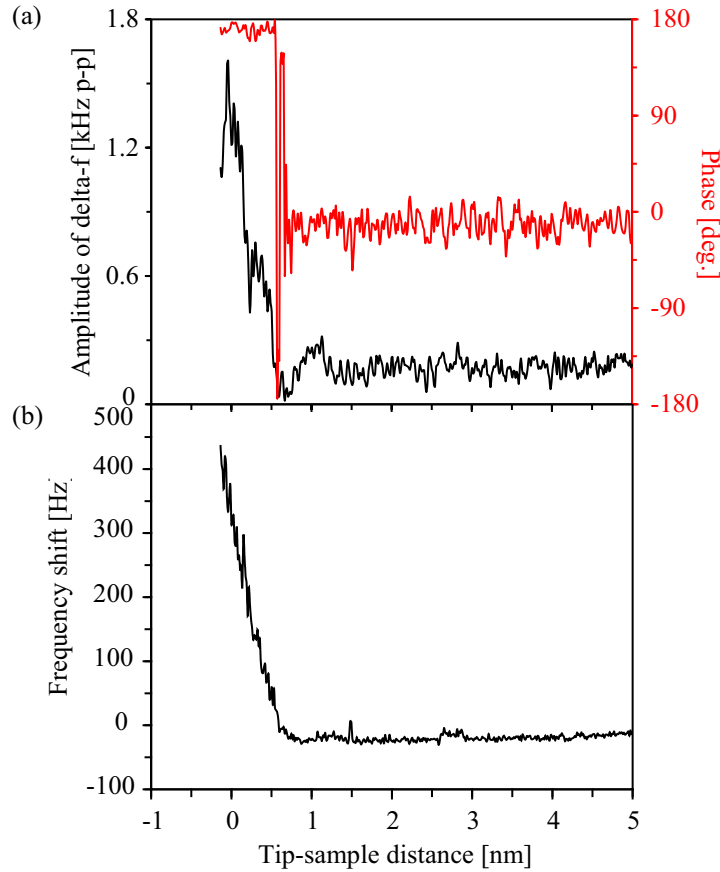


図 5.12 (a) AM 変調信号を含む交流電圧によって誘起された周波数シフトにおける変調信号の探針-試料間距離依存性. 位相を反転して測定を行った. (b) (a) の信号と同時に取得したカンチレバーの共振周波数シフトの探針-試料間距離依存性.

ングによるものではないと考えられる. しかしながら, 図 5.12(a) の赤実線に示す位相曲線において,  $180^\circ$  遅れだったものが, 不連続に信号が増加する位置に置いて  $0^\circ$  遅れに変化していることが分かる. この理由に関して以下で議論する.

探針と試料が接触していない状態での誘起静電気力の計算では, 式 (5.14) において  $A_m$  が小さいものとして Taylor 展開の高次の項を無視したが, 接触した状態の場合も含めた誘起静電気力を考える場合, 高次の項も考慮に入れる必要がある. 液中環境下において探針-試料間に働く相互作用力  $F_{ts}$  を一般化して考える. 探針-試料間に変調信号を含む交流電圧を印加し, カンチレバーを静電的に励振させた場合,  $F_{ts}$  は次式により表される.

$$F_{ts}(z) = F_{DC}(z) + F_{AC,m}(z) \cos \omega_m t \quad (5.16)$$

ここで, DC 的な力  $F_{DC}$  および変調信号を含む AC 的な力  $F_{AC}$  は次式で表される.

$$F_{DC}(z) = F_{Pauli}(z) + F_{Hydr}(z) + F_{vdW}(z) + F_{esf}(z) \quad (5.17)$$

$$F_{AC,m}(z) = F_{Pauli,m}(z) + F_{esf,m}(z) \quad (5.18)$$

ここで,  $F_{Pauli}(z)$ ,  $F_{Hydr}(z)$ ,  $F_{vdW}(z)$ ,  $F_{esf}(z)$  はそれぞれ, DC 的な Pauli 斥力, 水和力,



van der Waals 力および静電気力を表す。電気二重層力はこれらの力と比べて小さいため考慮に入れていない。\$F\_{\text{esf},m}(z)\$ は静電的変調信号による力であり、\$F\_{\text{Pauli},m}(z)\$ はこの静電的な力により探針が振動することによって、探針が受ける反力を表す。すなわち、\$F\_{\text{Pauli}}(z)\$、\$F\_{\text{Hydr}}(z)\$、\$F\_{\text{Pauli},m}(z)\$ は探針が試料に近付くとともに正の方向に増大していく関数であり、\$F\_{\text{vdW}}(z)\$、\$F\_{\text{esf},m}(z)\$、\$F\_{\text{esf},m}(z)\$ は探針が試料に近付くとともに負の方向に増大していく関数である。また、\$A\_m = F\_{\text{esf},m}(z)/k\_z\$ であることに注意し、式 (5.14) において \$\cos \omega\_m t\$ の項の同位相成分 \$\Delta f\_{\text{in}}(z)\$ と逆位相成分 \$\Delta f\_{\text{anti}}(z)\$ を書き下すと次のように表される。

$$\Delta f_{\text{in}}(z) = -\frac{f_0}{2k_z} \left\{ \frac{\partial F_{\text{Pauli},m}(z)}{\partial z} + \frac{F_{\text{esf},m}(z)}{k_z} \frac{\partial^2 [F_{\text{Pauli}}(z) + F_{\text{Hydr}}(z)]}{\partial z^2} \right\} \cos \omega_m t \quad (5.19)$$

$$\Delta f_{\text{anti}}(z) = -\frac{f_0}{2k_z} \left\{ \frac{\partial F_{\text{esf},m}(z)}{\partial z} + \frac{F_{\text{esf},m}(z)}{k_z} \frac{\partial^2 [F_{\text{vdW}}(z) + F_{\text{esf}}(z)]}{\partial z^2} \right\} \cos \omega_m t \quad (5.20)$$

\$\Delta f\_{\text{in}}(z)\$ と \$\Delta f\_{\text{anti}}(z)\$ はそれぞれ、探針と試料が接触状態および非接触状態に対応していることが分かる。従って、図 5.12 において、オシレーション内において位相が同位相となっているのは、吸着層内の誘起静電気力を検出しているからではなく、探針と試料あるいは水和構造の接触による斥力相互作用によるもので、アーティファクトであると考えられる。このようなアーティファクトがない状態で誘起静電気力計測を行うためには、誘起静電気力によるカンチレバーの寄生振動を静電変調と同じ周波数で逆位相を信号によりカンチレバーを機械的に励振し、打ち消す必要がある。

## 5.4 局所誘電分散測定

近年、各種疾病・疾患の原因究明や医薬品の開発などを目的として、タンパク質や DNA といった生体分子の生体機能発現メカニズムの解明が各所で盛んに進められている。そのためには、まず生体分子の構造を把握することが必要であり、構造把握のための様々な計測手法が開発されている。一方で、生体分子の生体機能発現メカニズム解析のためには、生体分子の構造把握だけでなく生体分子の様々な物性を併せて計測することが必要不可欠である。例えば、生体分子の活動を調べる上で生体分子における局所的な誘電分散特性を知ることは重要であり、従来から誘電緩和スペクトロスコピー法を用いて研究が行われてきた。<sup>45)</sup> 一般に知られている誘電分散測定では、小型の液体セル中に一对の対向電極を挿入して、その電極間の電気的なインピーダンスの周波数特性を、Impedance Analyzer を用いて測定し、そのインピーダンス周波数特性から誘電緩和特性を算出する。<sup>278)</sup> 即ち、測定対象の試料を液体に溶解した上でその溶液全体のインピーダンスを測定して誘電緩和特性を求めざるをえないのが実状である。こうした方法では、バルク溶液の全体的な分散測定特性を求めることは可能であるものの、例えば電極表面に存在する分子や電気二重層などの分散測定特性を測定すること困難となる。<sup>279,280)</sup>

本章において説明している AM 変調信号を含む交流電圧を用いた AFM 測定により、局所的誘電分散測定が可能であるかについて検討する。大気中においては AFM を用

いて、5.2.2 節で述べたものと同様の手法により試料表面における局所誘電分散測定を行ったという報告がなされている。<sup>275)</sup> 一方で、水溶液中においては AFM を用いて生体試料表面における誘電的特性の周波数分散を測定したという報告はあるが、<sup>234,235)</sup> 表面形状像が変調周波数により異なって観察されるという簡単な測定に関する報告であり、体系的な測定は行われていない。本節では、本手法を用いることにより、定量的な測定が可能であるか検討を行った。

5.2.2 節において説明したようにこの手法では数百 MHz 程度までしか搬送波周波数を上げることができない。そのため、溶媒として比較的、誘電緩和周波数の小さな 1-heptanol (98%) (Nacalai Tesque) を用いた。0°C における 1-heptanol の配向分極の誘電緩和周波数がおよそ 42.5 MHz であり、この周波数を境界として比誘電率  $\epsilon_r$  は 13.7 から 3.3 へと減少することが分かっている。<sup>281)</sup> 溶媒は精製などを行わずに購入したものをそのまま用いた。実験で用いたインキュベータの設定可能な最低温度は 3°C であり、この温度において測定を行った。

図 5.13(a) に 1-heptanol (3°C) 中において、変調周波数を  $f_m = 2$  kHz として、 $V_{AC} = 2.4 V_{p-p}$ ,  $\Delta V_{AC} = 2.0 V_{p-p}$  の AM 変調した交流電圧を印加し、それによるカンチレバーの変位信号の  $f_m$  成分を Lock-in 検出しながら、探針-試料間距離依存性を測定した結果を示す。図 5.13(b) に図 5.13(a) の結果を規格化したものを示す。このようにおよそ  $f_{cr}$  が 10 MHz 以下では周波数の増大とともに誘起静電気力の距離依存性は減少するのに対し、10 MHz 以上の周波数では周波数の増大とともに誘起静電気力の距離依存性が增大していることが分かる。300 MHz に示す距離依存性は図 5.5(b) に示す大気中の測定結果と同程度になっていることが分かる。

次に 1-heptanol 中での実験結果と 5.2.2 節で得られた純水中での実験結果を併せて、局所誘電分散測定の概要について説明する。図 5.14 に探針が試料に接触する位置における誘起静電気力の極大値を縦軸とした周波数分散を示す。純水および 1-heptanol の結果はそれぞれ、図 5.6(b) および図 5.13(b) の結果から抽出したものである。純水中の結果において 1 MHz を境界としてそれ以下の周波数帯では周波数とともに誘起静電気力は増大するのに対し、それ以上の周波数帯では誘起静電気力に変化がないことが分かる。この現象を示す模式図を図 5.15 に示す。これは搬送波周波数の増大とともに、イオンや酸化還元物質の拡散過程が追従しなくなるため、最終的に吸着層容量のみが残る。そのためカンチレバーと試料の間の等価回路が図 5.15(b) から 5.15(c) のように変化し、誘起静電気力の急峻さが増大したと説明できる。1-heptanol 中の結果において、10 MHz を境界としてそれ以下の周波数帯では周波数増大とともに誘起静電気力の急峻さは減少し、それ以上の周波数帯では増加することが分かる。3°C における 1-heptanol の配向分極の誘電緩和周波数がおよそ 42.5 MHz であり、吸着層の誘電緩和周波数は数 MHz 程度であることが推測される。そのため 10 MHz 程度では周波数の増大とともに、カンチレバーと試料の間の等価回路が図 5.15(c) から 5.15(d) のように吸着層の配向分極が定常状態となり静電容量が減少するため、誘起静電気力の急峻さが減少したと説明できる。更に 10 MHz 以上の周波数帯では、図 5.15(d) から 5.15(e) のようにしてバルク溶液の配向分極が定常状態となり、バルク溶液および吸着層のどちらにおいても電子分極のみが残るため、一つの分極構造となり誘起静電気力は大気・真空中と同様に局所性をもつようになると考えられる。

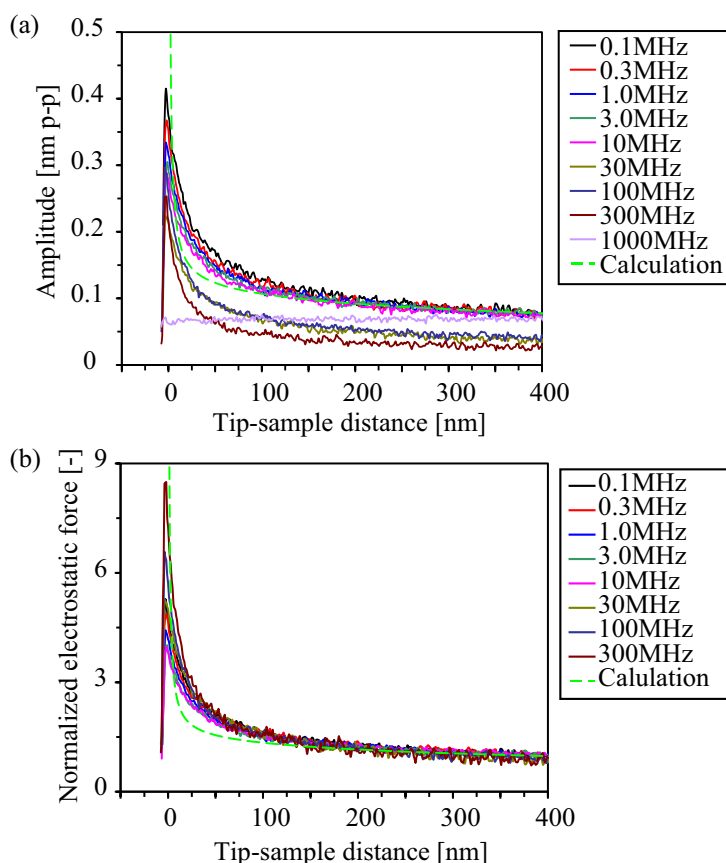


図 5.13 (a) 1-heptanol 中において測定した AM 変調信号を含む交流電圧によりカンチレバーに誘起される静電気力の探針-試料間距離依存性. (b) (a) のグラフを探針が試料からも最も離れた位置における誘起静電気力を 1 として規格化したグラフ. 実線には搬送波周波数 0.1–1000 MHz までの実験曲線を示し, 破線には理論曲線を示している.

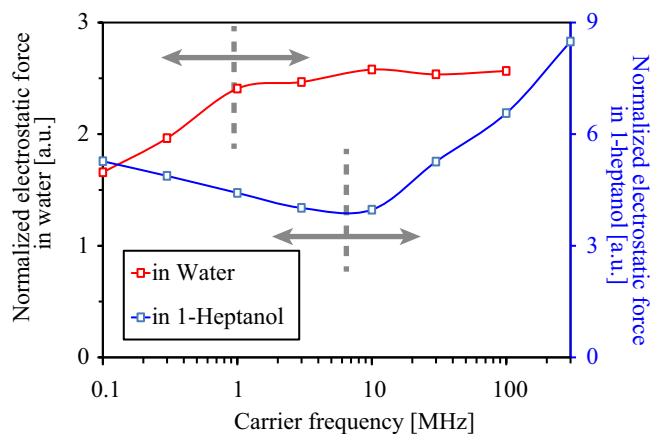


図 5.14 純水および 1-heptanol 中において, 探針が試料に接触する位置でのカンチレバーに誘起される静電気力の搬送波周波数依存性.

## 5.4 局所誘電分散測定

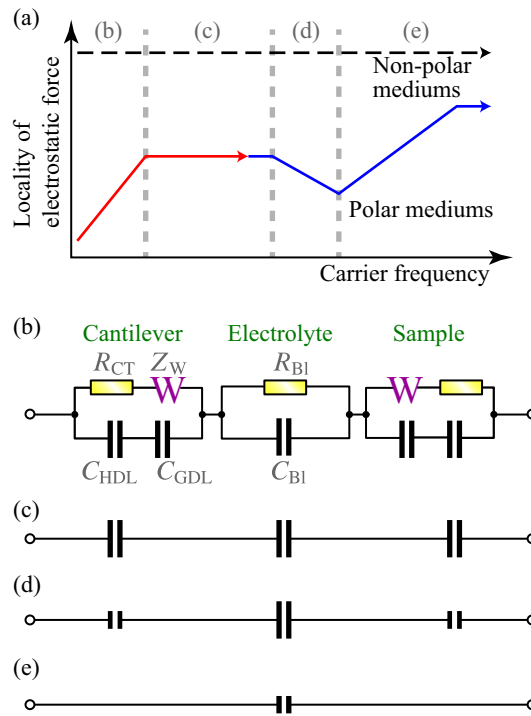


図 5.15 (a) 誘起静電気力による誘電分散測定における誘電緩和の原理の模式図. 赤色実線が純水中, 青色実線が 1-heptanol 中の実験結果と対応する. (b)(c)(d)(e) 図 (a) において対応する周波数領域におけるカンチレバーと試料の間の等価回路.

このように本手法を用いて, 試料表面における吸着層も含めた局所誘電分散測定が可能であることが明らかとなった. 今後, インピーダンスマッチングのとれた同軸型液体用セルの開発などにより, もっと大きな誘電緩和周波数をもつ溶媒中での測定も可能になれば, 測定可能な系が大きく広がると考えられる.

## 5.5 本章のまとめ

本章では, 第 4 章で得られた知見をもとに, カンチレバーの共振周波数よりも高周波の交流電圧を印加した際に, カンチレバーに誘起される静電気力に関して解析を行った. 拡散二重層の誘電緩和周波数である D-F 周波数よりも高い周波数ではバルク溶液抵抗や拡散二重層容量が消滅するため, 等価回路は単純化される. このような周波数においてカンチレバーに誘起される静電気力を検出するために AM 変調信号を含む交流電圧を導電性金属コートカンチレバーおよび導電性金属試料との間に印加し, カンチレバーに誘起される静電気力の  $f_m$  成分を検出した. その結果, 表面張力による寄生振動の影響を受けず, 純粋な誘起静電気力を検出可能であることを示した. 更に, FM 検出法を用いて誘起静電気力を検出することにより, 液中環境下においても nm scale での誘起静電気力計測が可能であることを示した. 更に, 誘電緩和周波数が数十 MHz 程度となる  $3^{\circ}\text{C}$  の 1-heptanol における誘起静電気力計測では吸着層やバルク溶液容量の配向分極の誘電緩和現象を測定することに成功した. これらの結果から, 固液界面における誘電分散測定が可能であると結論できる.

## 第 6 章

# 周波数シフトマップ法の高分解能表面電荷分布計測への応用

### 6.1 研究背景と目的

第 2 章で、電気二重層力は液中環境下において 2 つの表面に形成された拡散二重層の重なりにより働く浸透圧力によるものであり、それぞれの表面電位を反映したものであると説明した。従って、この力を定量的に測定することにより、試料表面の局所的な電荷密度や表面電位を測定で可能である。一方で、電気二重層力は極めて微弱な力であり、AFM が開発される以前は第 3 章で述べた SFA により測定がなされてきた。<sup>179, 282, 283</sup> SFA は試料として透明で且つ原子スケールで平坦な白雲母 (muscovite mica) 基板表面に限定されるという問題があったが、AFM が開発されたことにより、様々な試料表面において測定がなされるようになった。特に曲率半径が既知であり、再現性のある結果が得られるという理由により、コロイダルプローブを用いた測定に関する報告が多い。<sup>24, 246, 284, 285</sup> コロイダルプローブを用いた測定では、電気化学的なセットアップを用いて、試料表面の電位を変えることで、電気二重層力の変化を計測した例も多くあり、<sup>86, 252–255</sup> 試料表面の巨視的な電位や電荷密度を定量的に測定可能であることが分かっている。

一方で、通常の nm scale の曲率半径をもつ探針を用いて、試料表面の局所的な電気二重層力計測を行ったという報告もある。<sup>245, 248, 256, 257, 286–291</sup> 通常の探針を用いた場合、信号強度を上げるために、 $0.1 \text{ N m}^{-1}$  以下という極めて柔らかいカンチレバーを用いて測定を行う必要がある。理論上は、熱振動雑音が支配的となる雑音強度では、ばね定数の増加に従って、信号強度は減少するが雑音強度も同様に減少するため、S/N 比はばね定数の大きさには依存しない。しかしながら、信号強度の減少に伴って、 $1/f$  揺らぎと呼ばれる DC 的なあらゆる揺らぎ成分が測定結果に表れてくるため、static-mode AFM による電気二重層力測定では柔らかいカンチレバーを用いた方がより高感度な計測が可能となり、堅いカンチレバーを用いた測定は行われていない。そのため、電荷分布計測において、jump-to-contact と呼ばれる探針–試料間に働く吸着力がカンチレバーのばね定数を上回った時に生じるレバーの“飛び”が問題とならない、Debye 長さ数 nm 以上の弱電解質溶液中にのみ測定が制限される。そのため、これ以上、空間分解能を向上

させることができないという問題がある。その他, static-mode AFM による測定では, force-volume imaging<sup>292,293)</sup> と呼ばれる手法を用いて, 試料表面において吸着力をマッピングすることにより電荷分布計測が可能であるという報告もなされているが, 再現性があまりないため, 少数しか報告がなされていない。

AFM を用いた電気二重層力測定のほとんどは static-mode AFM によるものであり, dynamic-mode AFM を用いた測定に関する報告例は少ない。Dynamic-mode AFM のうち, AM-AFM 測定においては, 探針がカウンターイオンを排除することによる力を damping 見積もることができるという報告<sup>131,136)</sup> や, higher-harmonics を測定することにより試料表面電荷分布計測が可能であるという報告,<sup>294)</sup> 位相像の違いから表面電荷を識別するといった報告,<sup>138)</sup> などがなされている。しかしながら, 報告例は少なく, また, いずれも電解質強度も大きく変えて測定は行っておらず, 包括的な研究はなされていない。この理由として市販されている AFM のほとんどはピエゾ素子による励振であり, 保存力と散逸力をうまくデカップルすることができないということや, 3.3.3 節で述べたように市販の装置は変位換算雑音が大きいため, 振幅値を Debye 長さよりも小さくすることが困難であるといったことが考えられる。また近年, Ebeling らによって, 液中動作 FM-AFM を用いた電気二重層力計測に関する報告がなされているが,<sup>212)</sup> 振動振幅として数 nm という大きなものを用いており, また原子・分子スケールと比べると大きなスケールでの測定しか行っていない。本研究で用いている低雑音, 低振幅動作の FM-AFM を用いてカンチレバーの共振周波数シフトから電気二重層力を計測すれば, 高いばね定数をもったレバーを使用することが可能であり, 上記の問題を克服することが可能であると考えられる。本章では試料表面上において 2 次元周波数シフトマップ法を行い, 試料表面上での電荷分布計測を行うことを目的とする。

## 6.2 周波数シフトによる DLVO 力検出に関する理論

Static-mode AFM による DLVO 力計測では, 非線形 Poisson-Boltzmann (P-B) 方程式 (2.6) を数値的に解くか, Linear Superposition Approximation (LSA) を Derjaguin 近似により球と平面間の式に変換した式 (2.64) を用いて表面電位および電荷密度の算出が行われる。コロイダルプローブを用いた場合など探針と試料表面の状態や構造が既知であり, 境界条件として Constant Charge と Constant Potential のどの程度割合に位置するか分かっているような場合には, P-B 方程式を数値計算で解くことが可能である。しかしながら, 実際にはこのような条件が分かっている場合がほとんどであり, 通常のカンチレバーを用いた測定などの場合においては, それほどフォースカーブに再現性が得られないことが多い。このような理由により, 以下では LSA 近似を用いて, FM-AFM のための理論式を定式化する。

電気二重層力は探針-試料間距離が, Debye 長さ  $\kappa_D^{-1}$  以下でのみ働く相互作用力である。そのため, Derjaguin 近似は探針の曲率半径  $R_{\text{apex}}$  の大きさが  $R_{\text{apex}} \gg \kappa_D^{-1}$  の条件を満たす場合に適用可能となる。コロイダルプローブを用いた場合には, この曲率半径  $R_{\text{apex}}$  は数  $\mu\text{m}$  程度であり, 一般的な Debye 長さ  $\kappa_D^{-1}$  である数 nm よりも十分大きい。ため Derjaguin 近似を適用することができる。従って, コロイダルプローブと試料表面間に働く静電相互作用力は式 (2.64) により求められる。Debye 長さは 100 mM の濃度

## 6.2 周波数シフトによる DLVO 力検出に関する理論

の 1-1 対称電解質溶液においても 1 nm 程度であり, それよりも弱い電解質強度では更に Debye 長さは小さくなる. 液中 FM-AFM において一般的に用いられる振動振幅値は  $0.5 \text{ nm}_{\text{p-p}}$  程度であり, Debye 長さよりも小さいために式 (3.12) に示す近似式を用いることができる. 式 (3.12) に式 (6.3) を代入し計算すれば, 次式に示す静電相互作用力によるコロイダルプローブの共振周波数シフト  $\Delta f_{\text{EsI}}(z)$  を得ることができる.

$$\Delta f_{\text{EsI}}(z) = \frac{f_0}{k_z} 64\pi k_B T R_{\text{apex}} n_{\infty} \gamma_t \gamma_s \exp(-\kappa_D z) \quad (6.1)$$

一方で, 通常のカンチレバーの曲率半径は数 nm 程度であり, この近似を用いることができない. 平面-平面間に働く電気二重層力から厳密な, 任意の形状の物体間に働く力を求める方法として Surface Element Integration (SEI) 法が提案されている.<sup>295)</sup> しかしながらこの方法は数値計算を必要とするという欠点をもつ. 一方で, 近年 Shihong らによって平面-平面間に働く電気二重層力から厳密な球-平面間への変換式が提案されており,<sup>296)</sup> 以下ではこれの式を用いる. Shihong らの計算によれば, 球-平面間に働く LSA 近似による静電相互作用の自由エネルギー  $U_{\text{EsI}}(z)$  および力  $F_{\text{EsI}}(z)$  は次式により与えられる.

$$U_{\text{EsI}}(z) = \frac{128\pi k_B T n_{\infty} \gamma_t \gamma_s}{\kappa_D^3} \left[ (\kappa_D R_{\text{apex}} - 1) e^{-\kappa_D z} + (1 + \kappa_D R_{\text{apex}}) e^{-\kappa_D(z+2R_{\text{apex}})} \right] \quad (6.2)$$

$$F_{\text{EsI}}(z) = \frac{128\pi k_B T n_{\infty} \gamma_t \gamma_s}{\kappa_D^2} \left[ (\kappa_D R_{\text{apex}} - 1) e^{-\kappa_D z} + (1 + \kappa_D R_{\text{apex}}) e^{-\kappa_D(z+2R_{\text{apex}})} \right] \quad (6.3)$$

コロイダルプローブの時と同様に微小振幅近似により, 式 (3.12) に式 (6.3) を代入し計算すれば, 次式に示す静電相互作用力によるカンチレバーの共振周波数シフト  $\Delta f_{\text{EsI}}(z)$  を得ることができる.

$$\Delta f_{\text{EsI}}(z) = \frac{f_0}{2k_z} \frac{128\pi k_B T n_{\infty} \gamma_t \gamma_s}{\kappa_D} \left[ (\kappa_D R_{\text{apex}} - 1) e^{-\kappa_D z} + (1 + \kappa_D R_{\text{apex}}) e^{-\kappa_D(z+2R_{\text{apex}})} \right] \quad (6.4)$$

また, 厳密な球-平面間に働く非遅延 van der Waals 力の式も Bhattacharjee らや Zypman によって与えられており,<sup>295,297)</sup> 相互作用エネルギー  $U_{\text{vdW}}(z)$  および力  $F_{\text{vdW}}(z)$  はそれぞれ次式によって表される.

$$U_{\text{vdW}}(z) = -\frac{A_H}{6} \left[ \frac{R_{\text{apex}}}{z} + \frac{R_{\text{apex}}}{z + 2R_{\text{apex}}} + \ln \left( \frac{z}{z + 2R_{\text{apex}}} \right) \right] \quad (6.5)$$

$$F_{\text{vdW}}(z) = -\frac{A_H}{6} \left[ \frac{R_{\text{apex}}}{z^2} + \frac{R_{\text{apex}}}{(z + 2R_{\text{apex}})^2} + \frac{1}{z + 2R_{\text{apex}}} - \frac{1}{z} \right] \quad (6.6)$$



この式を静電相互作用力と同様に式 (3.12) を用いて共振周波数シフトに変換することで次式が得られる。

$$\Delta f_{\text{vdW}}(z) = -\frac{f_0}{2k_z} \frac{A_H}{6} \left[ \frac{2R_{\text{apex}}}{z^3} + \frac{2R_{\text{apex}}}{(z + 2R_{\text{apex}})^3} + \frac{1}{(z + 2R_{\text{apex}})^2} - \frac{1}{z^2} \right] \quad (6.7)$$

電解質中では van der Waals 力は遮蔽効果を受けるために、次式で表される。

$$F_{\text{vdW}}(z) = -\frac{1}{6} (A_{H,\nu=0}e^{-2\kappa_D z} + A_{H,\nu>0}) \left[ \frac{R_{\text{apex}}}{z^2} + \frac{R_{\text{apex}}}{(z + 2R_{\text{apex}})^2} + \frac{1}{z + 2R_{\text{apex}}} - \frac{1}{z} \right] \quad (6.8)$$

この式もまた式 (3.12) を用いて次式のように周波数シフトとして表すことができる。

$$\Delta f_{\text{vdW}}(z) = -\frac{f_0}{12k_z} \left\{ 2\kappa_D A_{H,\nu=0}e^{-2\kappa_D z} \left[ \frac{R_{\text{apex}}}{z^2} + \frac{R_{\text{apex}}}{(z + 2R_{\text{apex}})^2} + \frac{1}{z + 2R_{\text{apex}}} - \frac{1}{z} \right] + (A_{H,\nu=0}e^{-2\kappa_D z} + A_{H,\nu>0}) \left[ \frac{2R_{\text{apex}}}{z^3} + \frac{2R_{\text{apex}}}{(z + 2R_{\text{apex}})^3} + \frac{1}{(z + 2R_{\text{apex}})^2} - \frac{1}{z^2} \right] \right\} \quad (6.9)$$

また、探針先端は半球に近い形をしているが、探針側面は四角錐形状をしており、ここに働く相互作用力も考える場合には次式による積分式を用いる必要がある。<sup>212,243</sup> しかしながら本研究において用いている 100 mM や 10 mM といった高電解質溶液中においては、探針先端の曲率半径よりも Debye 長さの方が小さいために、この部位により寄与を考慮に入れる必要はないと考えられる。また、カンチレバーの共振周波数シフトは加算性があるため、DLVO 力による周波数シフト変化は次式により表される。

$$\Delta f_{\text{DLVO}}(z) = \Delta f_{\text{ESI}}(z) + \Delta f_{\text{vdW}}(z) \quad (6.10)$$

## 6.3 コロイダルプローブを用いた DLVO 力検出

### 6.3.1 実験方法

従来、static-mode AFM によりコロイダルプローブを用いて、EDL 計測が行われてきた。本節では、FM-AFM を用いて static-mode AFM と同様に電気二重層力を計測可能であるか確認するとともに、FM-AFM であっても定量性のある計測が可能であるか確かめるために、FM-AFM にコロイダルプローブを組み合わせて電気二重層力計測を行った。また、dynamic-mode AFM を用いた際に、コロイダルプローブのような大きな曲率半径をもつ探針では、スクイズ効果が大きく現れるため、これを考慮に入れる必要がある。

### 6.3 コロイダルプローブを用いた DLVO 力検出

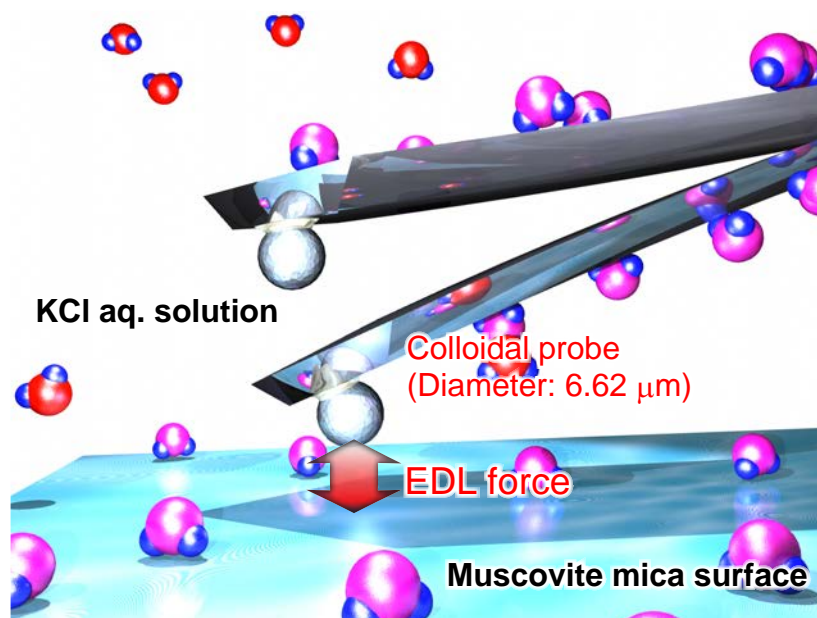


図 6.1 FM-AFM を用いたコロイダルプローブによる電気二重層力検出の模式図.

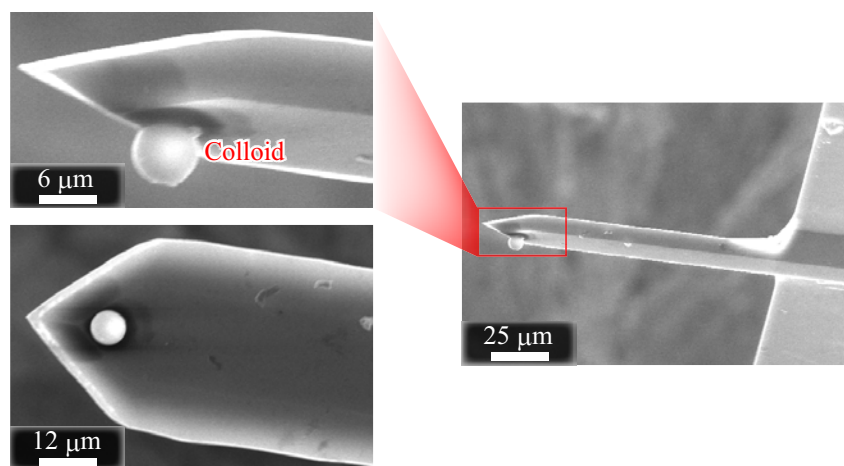


図 6.2 CP-NCH-SIO の SEM による二次電子像.

図 6.1 に FM-AFM を用いたコロイダルプローブによる電気二重層力検出の模式図を示す. 測定では, sQube 社から購入した背面金コートのコロイダルプローブ (sQube CP-NCH-SIO,  $k_z = 42 \text{ N m}^{-1}$ ) を用いた. これは Nanosensors の tip-less の背面金コートカンチレバーに直径  $6.62 \mu\text{m}$  のシリカコロイド微粒子を取り付けたものである. 探針と試料が同電位でない場合には静電気力の影響が無視できなくなるため, 試料としては探針と同じ材質であるシリカなどの  $\text{SiO}_2$  表面の方が, 定量性のある実験結果が得られると考えられるが, 劈開したマイカ基板の方がより手軽に新鮮な試料表面を出すことが可能であるという理由によりマイカ基板を試料表面として用いて, 測定を行った.

図 6.2 に sQube 社より購入したコロイダルプローブの走査型電子顕微鏡 (Scanning Electron Microscope, SEM, Hitachi S-4500) による二次電子像を示す. このように, 直

径  $6.62 \mu\text{m}$  のシリカ微粒子が, カンチレバーの先端中央に固定されていることが確認された.

### 6.3 コロイダルプローブを用いた DLVO 力検出

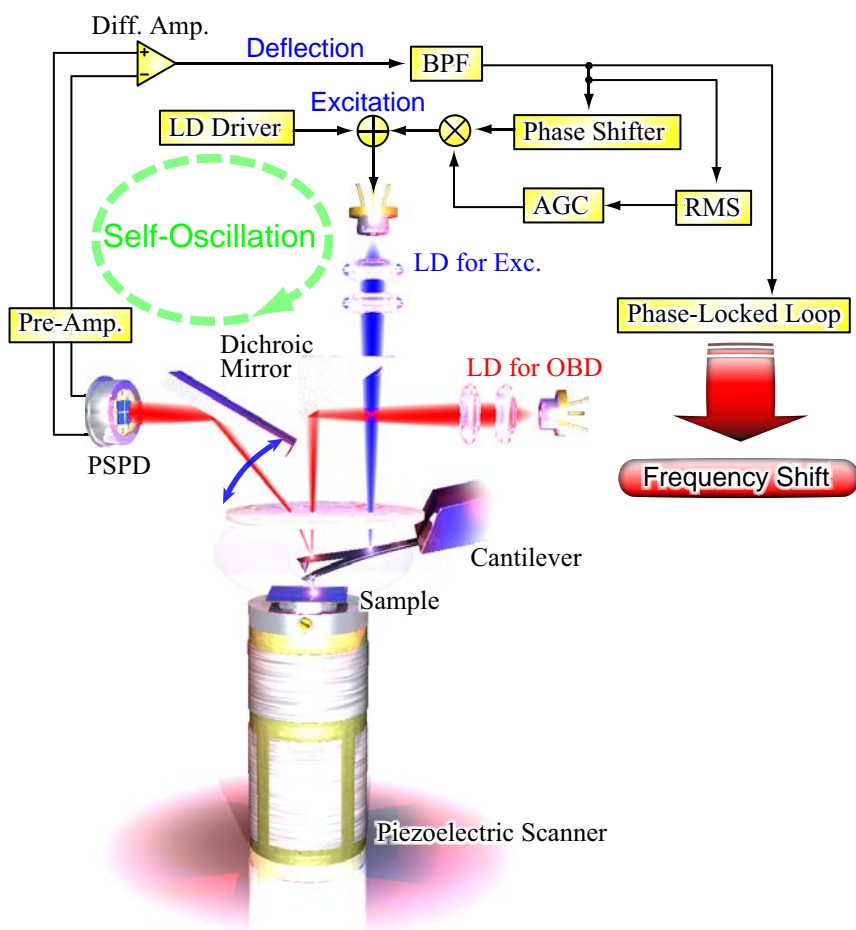


図 6.3 電気二重層力計測のために用いた FM-AFM の装置構成模式図.

#### 6.3.2 電気二重層力検出

3.2.3 節で説明した通り、液中環境下においてはピエゾ励振を用いた場合、スプリアス共振ピークのために定量的・定量的力測定は困難となる。実際にピエゾ励振法を用いて電気二重層力計測を行ったが再現性のある結果を得ることはできなかった。そこで図 6.3 に示す光熱励振法のセットアップを用いて実験を行った。また、実験の直前にカンチレバーを UV オゾン洗浄することで、清浄な表面を出した状態で測定を行った。<sup>298)</sup> コロイダルプローブを用いた電気二重層力検出に関して以下で述べる。第 4 章で説明した通り、カンチレバーも振動モードは単純に調和振動子モデルで表すことができず、節の数によって共振モードが異なり、0, 1, 2, ... をそれぞれ、1 次、2 次、3 次、... 共振モードと呼ぶ。一般的に dynamic-mode AFM では、ばね定数が小さく、小さな励振駆動力で大きな振動振幅が得られる 1 次共振が用いられる。<sup>\*1)</sup> 図 6.4 に、図 6.3 に示す装置構成

\*1) 高次共振モードは 1 次共振と比べて、S/N 比が悪くなる。そのため、2 次共振モード AFM や Bimodal AFM<sup>299)</sup> など高次共振モードを用いた測定における利点は、高ばね定数のために振動振幅を下げるのが可能であり、それにより試料表面近傍の相互作用力を検出可能であるということだけである。従っ

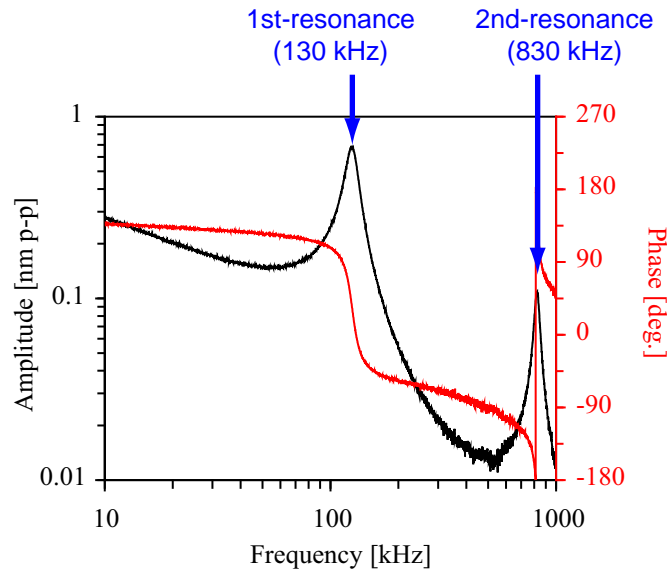


図 6.4 図 6.3 に示す光熱励振の装置構成を用いて取得した背面金コートカンチレバー ( $k_z = 42 \text{ N m}^{-1}$ ) の励振スペクトル. 矢印により共振ピーク的位置を表している.

を用いて取得したカンチレバーの励振スペクトルを示す. このように, 130 kHz に 1 次共振ピーク, 830 kHz に 2 次共振ピークを見ることが出来る. 図 6.5 に 1 次共振モードを用いて FM-AFM により測定を行った KCl 水溶液中での共振周波数シフトの探針-試料間距離依存性を示す. Debye 長さは電解質強度の平方根に反比例して小さくなるため, 検出される電気二重層力も電解質強度依存性を示すはずである. しかしながら, このように試料表面近傍において周波数シフトに大きな立ち上がりが見られるが, この立ち上がりの距離依存性には電解質強度依存性が見られず, また実験結果に再現性もないことが明らかとなった.

この現象の原因を探るために, カンチレバーの機械的  $Q$  値の計測を行った. 機械的  $Q$  値の見積もり方を以下で説明する. 式 (3.15) において, 探針が試料に接触しておらず, 且つ EDL の再構成などによりカンチレバーの運動にヒステリシスがないとすれば, エネルギー散逸  $P_{\text{dis}}$  は次式により近似できる.

$$P_{\text{dis}} = P_0 \quad (6.11)$$

従って, 次式が成り立つ.

$$Q(z) \approx Q_0 \frac{P_0}{P_{\text{dis}}(z)} = Q_0 \frac{V_{\text{exc},0}}{V_{\text{exc}}(z)} \quad (6.12)$$

ここで,  $V_{\text{exc},0}$  はスクイーズ効果がない探針-試料間距離での励振に必要な電圧である. このように, 予め励振スペクトルを取得することにより, カンチレバーが試料から離れ

て液中 FM-AFM においては振動振幅を超高真空中において一般的に用いられる  $10 \text{ nm}_{\text{p-p}}$  の  $1/20$  に相当する  $0.5 \text{ nm}_{\text{p-p}}$  を用いるため, 低振幅動作液中 FM-AFM に 2 次共振モード AFM や Bimodal AFM を適用するメリットは 6.3.3 節で述べる機械的  $Q$  値の増加だけである.

### 6.3 コロイダルプローブを用いた DLVO 力検出

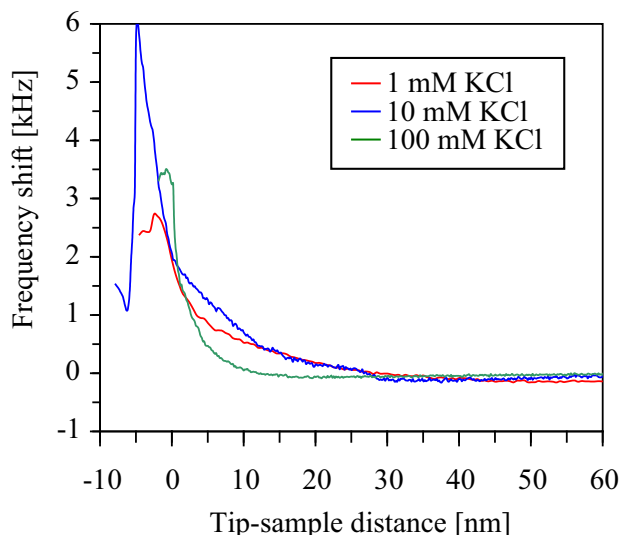


図 6.5 1 次共振モードによるコロイダルプローブを用いた muscovite mica 表面上における共振周波数シフトの探針-試料間距離依存の電解質強度依存性.

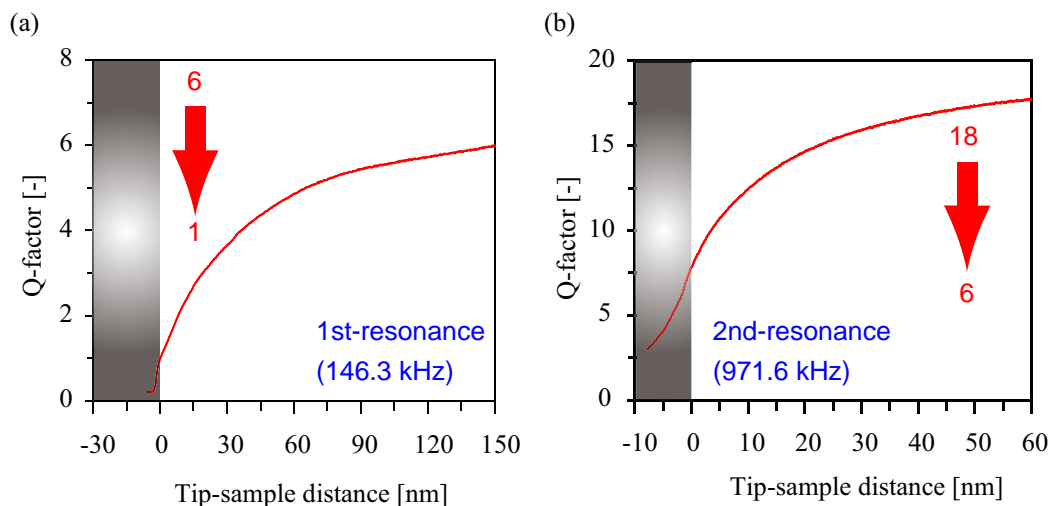


図 6.6 (a) 1 次共振モード, (b) 2 次共振モードにおける, カンチレバーの機械的 Q 値の探針-試料間距離依存性.

た状態での機械的 Q 値を励振スペクトルより見積もっておき, 励振に必要な電圧を測定すれば, おおよその Q 値の変化を見積もることができる.

図 6.6(a) に, 1 次共振モードにおけるカンチレバーの機械的 Q 値の探針-試料間距離依存性を示す. このように, 1 次共振モードにおいては探針-試料間距離が離れた位置においては Q 値が 6 程度あるが, 探針が試料に接近する位置においては 1 以下にまで減少していることが分かる. このことから, 1 次共振モードにおいて電気二重層力を再現性良く検出することができなかつたのは, カンチレバーの intrinsic な機械的 Q 値が, 自

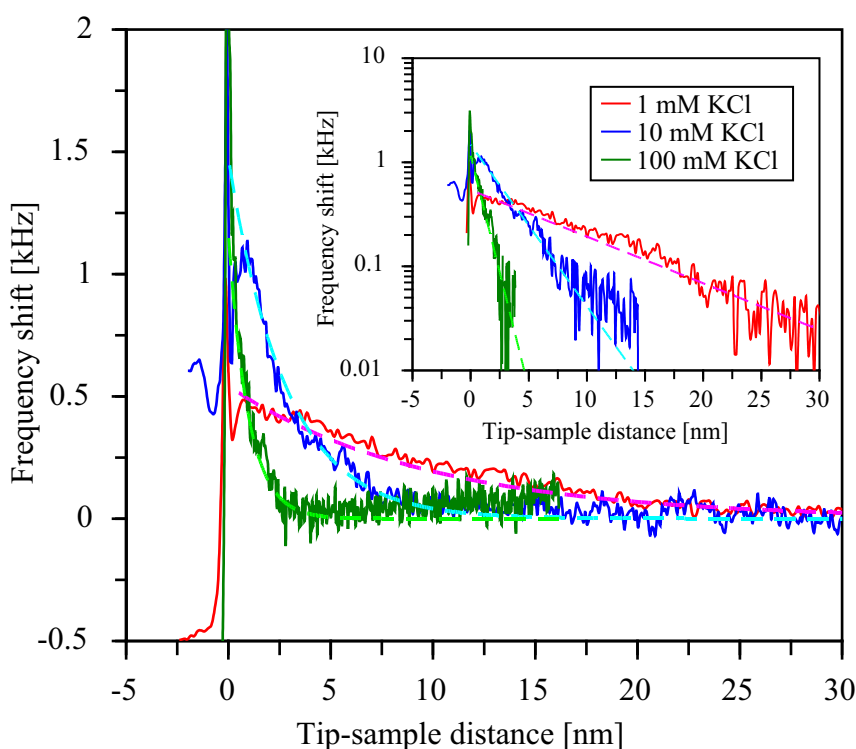


図 6.7 2 次共振モードによるコロイダルプローブを用いた muscovite mica 表面上における共振周波数シフトの探針-試料間距離依存の電解質強度依存性. 挿入図は片対数グラフを示す.

励発振を安定化するために用いている  $Q = 1$  のバンドパスフィルタ (BPF) と同程度の大きさになると、3.2.3 節で説明したように共振周波数シフトをトラッキングしきれなくなるため、散逸信号と周波数シフトの信号がカップリングしてしまったためと考えられる。図 6.6(b) に、2 次共振モードにおけるカンチレバーの機械的  $Q$  値の探針-試料間距離依存性を示す。このように、共振周波数が高いために機械的  $Q$  値が高く、また探針が試料に近付いても 18 から 6 程度にしか減少していないことが分かる。このことから、2 次共振モードを用いれば定量的な電気二重層力検出が可能であると考えられる。

図 6.7 に 2 次共振モードを用いて FM-AFM により測定を行った KCl 水溶液中での電気二重層力の探針-試料間距離依存性を示す。このように電解質強度に依存して周波数シフトの立ち上がりが変化しており、1 mM から 100 mM まで増加させるに従って遮蔽長さが短くなっていることが分かる。また、挿入図に示すように片対数グラフで表示すると完全に線形なグラフになることから、実験結果はいずれも探針-試料間距離の指数関数となっていることが分かる。<sup>\*2)</sup>

<sup>\*2)</sup> 本来は Sader 法を用いて周波数シフトをフォースに変換した上で、定量性を議論すべきだが、全て周波数シフトのまま議論している。その理由として、フォースに変換するためには探針-試料間相互作用力が全く働いていない遠方からデータを取得する必要があるが、そうした場合にはデータの分解能を落ちてしまうという問題があるとともに、液中環境下においてはスクイーズ効果のために遠方で周波数シフトが平坦にはならないため、弱電解質溶液の実験結果をうまくフォースに変換することができないということが挙げられる。

### 6.3 コロイダルプローブを用いた DLVO 力検出

表 6.1 KCl 水溶液中におけるシリカの表面電位.<sup>86)</sup>

$n_{\infty}$ (mM)	$\psi_{0,\text{ref}}$ (mV)
1	-41
10	-19
100	-5.5

表 6.2 KCl 水溶液中における muscovite mica 表面の電荷密度.<sup>282)</sup>

$n_{\infty}$ (mM)	$\sigma_{0,\text{exp}}$ ( $\text{C m}^{-2}$ )	$\sigma_{0,\text{ref}}$ ( $\text{C m}^{-2}$ )
1	-0.0082	-0.00656
10	-0.011	-0.0115
100	-0.013	-

以下で高次共振モードを用いて周波数シフトを検出した際の相互作用力の取り扱いに関して述べる. 上記の測定では 2 次共振モードを用いているが, 超高真空中において高次共振モードのばね定数を見積もるためには煩雑な操作が必要である.<sup>300)</sup> 一方で, 液中環境下においては流体力学効果の影響のため, 探針の重さを無視することができるため, 調和振動子モデルで表されるような理想的な形となる. 従って, 式 (3.11) より, カンチレバーの高次共振モードにおけるばね定数  $k_{z,n\text{th}}$  は, 高次共振モードにおける共振周波数  $f_{0,n\text{th}}$  を実測することで, 1 次共振モードにおける共振周波数  $f_{0,1\text{st}}$  およびばね定数  $k_{z,1\text{st}}$  を用いて, 次式を用いて求めることができる.

$$k_{z,n\text{th}} = k_{z,1\text{st}} \left( \frac{f_{0,n\text{th}}}{f_{0,1\text{st}}} \right)^2 \quad (6.13)$$

試料表面の電荷密度  $\sigma_0$  の計算のためには, 探針表面の電荷密度が必要であり, Hiller らが static-mode AFM を用いた電気二重層力計測によって得たシリカ表面における実験結果<sup>86)</sup> を用いた. 表 6.1 に Hiller らが求めたシリカ表面における表面電位  $\psi_{0,\text{ref}}$  の結果を示す. 式 (6.13) を用いて, カンチレバーの共振モードの共振周波数およびばね定数より見積もった 2 次共振モードのばね定数および, 式 (6.1) を用いてフィッティングを行った電気二重層力の周波数シフト曲線を破線で示している. このフィッティングにより求めた muscovite mica 表面の電荷密度  $\sigma_{0,\text{exp}}$  を表 6.2 に示す. また, 表 6.2 に Pashley らが SFA を用いた電気二重層力計測によって求めた muscovite mica 表面の電荷密度  $\sigma_{0,\text{ref}}$  もまた同時に示す. このように実験結果とオーダーではほとんど一致していることが分かる.

次に同じコロイダルプローブを用いて, 水和構造計測可能かどうか確かめるために, 上記の測定と比べて小さな距離範囲で取得した周波数シフト距離曲線の測定を行った. 図 6.8(a) に 100 mM KCl 水溶液中において取得した 2 nm 範囲の周波数シフト距離曲線を示す. このように, 電気二重層力による立ち上がりの後に, 3 つほど不連続なステッ



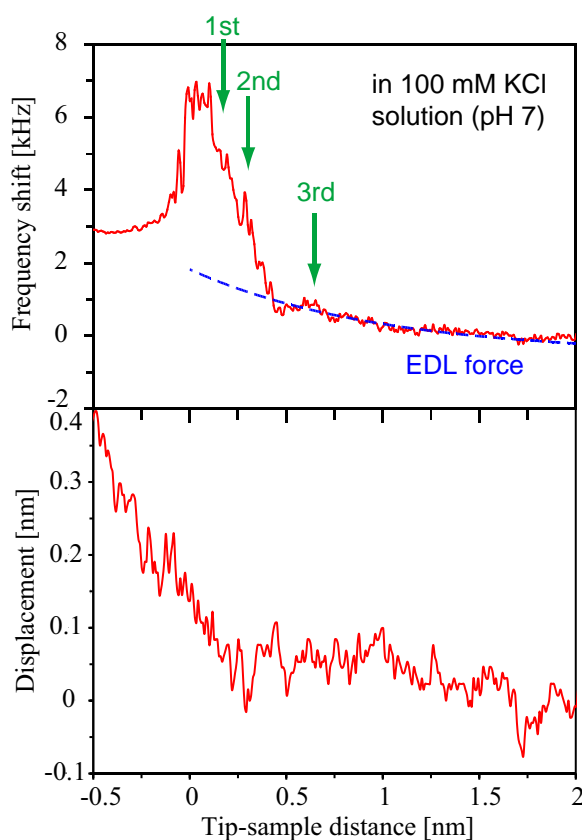


図 6.8 100 mM KCl 水溶液中における muscovite mica 試料表面上において取得した, コロイダルプローブを用いた 2 次共振モードによる (a) 周波数シフトおよび (b) カンチレバーの変位の探針-試料間距離依存性. 緑矢印により水和力に由来する不連続な周波数シフトの増加を示している.

ブ状の立ち上がりが見られていることが分かる. この不連続的な周波数シフトの増加の間隔はおよそ水分子と同じ 0.3 nm 程度であることが分かる. また, 図 6.8(b) に同時に取得したカンチレバーの変位信号を示す. このように高いばね定数を持ったカンチレバーを用いているため, コロイダルプローブであっても jump-to-contact がなく, 探針と試料が接触する寸前の sub-nm scale で力計測が可能であるということを示された.

static-mode AFM を用いた測定では, ポリマー電解質溶液や懸濁液など大きな溶媒分子の系においては溶媒和構造による振動力を測定可能であるが,<sup>301,302</sup> 水分子のような小さな溶媒中では jump-to-contact のために溶媒和構造を測定することができていない. そのため, 本手法を用いて, 未だ水和構造を形成するか議論が続いている酸化シリコン表面<sup>303-305</sup> などで水和構造計測を行えば, 新しい知見が得られると考えられる.

### 6.3.3 スクイーズ効果の理論的考察

3.3.3 節で説明したように, 媒質中において近接する 2 つの固体表面には運動する方向とは逆方向に速度に比例した流体力学的力が働き, これをスクイーズ効果と呼ぶ. AFM ではコロイダルプローブを用いて, static-mode によるフォースカーブ測定によ

### 6.3 コロイダルプローブを用いた DLVO 力検出

り、スキーズ効果の大きさを見積もり、媒質の粘性係数を実測する。<sup>306)</sup>あるいは逆に粘性が既知の媒質中でフォースカーブ測定を行い、カンチレバーのばね定数を見積もる、<sup>307,308)</sup> というような研究がなされてきている。この手法の問題点として、フォースカーブを、アプローチ速度を変えて複数回測定する必要があり、煩雑な操作が必要であることが挙げられる。AM-AFM を用いたばね定数の測定に関する報告もあるが、スキーズ効果により共振周波数が変化した際に正確な測定困難になるという問題がある。<sup>309)</sup> FM-AFM では、常にカンチレバーを共振周波数で振動させているため、エネルギー散逸信号よりスキーズ効果を見積もることが可能であると予想され、理論的な考察を行った。また、6.3.2 節で示したように 2 次共振モードを用いることで、コロイダルプローブであっても周波数シフトにより再現性のある電気二重層力測定が可能であるということが示されたが、高次共振モードを用いることによる利点に関して、理論的な考察を行った。

スキーズ効果による流体力学的力はカンチレバーの運動の速度に比例するため、運動方程式 (3.6) の damping 係数 ( $\gamma$ ) に相当する力である。コロイダル球が試料表面に接近した際に働く流体力学的力による damping 係数の変化は次式で表される。<sup>310,311)</sup>

$$\gamma_{\text{sphere}}(z) = 6\pi\eta R_{\text{sphere}}\lambda \quad (6.14)$$

ここで、 $\eta$  は流体の粘度を表す。また、 $\lambda$  は次式で表される。

$$\lambda = \frac{4}{3} \sinh \alpha \sum_{n=1}^{\infty} \frac{n(n+1)}{(2n-1)(2n+3)} \left[ \frac{2 \sinh(2n+1)\alpha + (2n+1) \sinh 2\alpha}{4 \sinh^2(n+1/2)\alpha - (2n+1)^2 \sinh^2 \alpha} - 1 \right] \quad (6.15)$$

$$\alpha = \cosh^{-1} \left( \frac{z + R_{\text{sphere}}}{R_{\text{sphere}}} \right) \quad (6.16)$$

ここで、 $R_{\text{sphere}} \gg z$  の場合には、以下の近似式を使うことができる。

$$\gamma_{\text{sphere}}(z) \approx \frac{6\pi\eta R_{\text{sphere}}^2}{z} \quad (6.17)$$

一方で、カンチレバーが試料表面に接近した際に働く流体力学的力は下式で表される。<sup>312)</sup>

$$\gamma_{\text{lever}}(z) = \frac{\eta l}{2} \left( \frac{w}{z + R_{\text{sphere}}} \right)^3 g^* \quad (6.18)$$

ここで、 $g^*$  と  $\beta$  はそれぞれ次式で表される。

$$g^* = \beta \left[ 1 - \frac{3\beta}{2} + 3\beta^2 - 3\beta^3 \ln \left( 1 + \frac{1}{\beta} \right) \right] \quad (6.19)$$

$$\beta = \frac{z + R_{\text{sphere}}}{l \sin \theta_{\text{lever}}} \quad (6.20)$$

一方で、 $\gamma_{\text{lever}}$  の変化は 200 nm 以下の小さな探針-試料間距離においてはほとんど無視することができ、背景的な流体力学的力とともに定数として  $\gamma_0^*$  にまとめると、

damping 係数は以下のように表される.

$$\gamma(z) = \gamma_{\text{sphere}}(z) + \gamma_{\text{lever}}(z) + \gamma_0 = \gamma_{\text{sphere}}(z) + \gamma_0^* \quad (6.21)$$

運動方程式の damping 係数は次式によって表されるため, 機械的 Q 値を求めることにより実測可能である.

$$\gamma(z) = \frac{m^* \omega_0(z)}{Q(z)} = \frac{k_z}{\omega_0(z) Q(z)} \quad (6.22)$$

ここで, 探針が試料に近づくことにより, 変化する変数はカンチレバーの共振角周波数  $\omega_0$  と  $Q$  であるが, added-mass effect による  $f_0$  の変動は共振周波数  $f_0 = \omega_0/2\pi = 150 \text{ kHz}$  に対して  $5 \text{ kHz}$  程度であり,  $\omega_0$  の変化は無視することができる. 現実的に, 完全な球と平面ではなく, 表面にラフネスが存在することや, 試料側の damping の効果によって, ゼロ点が  $z_0$  分だけ負の方向にずれる. そのため, 最終的には次式に帰結する.

$$Q(z) = Q_0 \left[ \frac{Q_0 \omega_0}{k_z} \gamma_{\text{sphere}}(z + z_0) + 1 \right]^{-1} \quad (6.23)$$

ここで,  $Q_0$  はスキーズ効果がない探針-試料間距離での機械的 Q 値である. カンチレバーを機械的 Q 値はエネルギー散逸量より求めることが可能である. 式 (3.15) において, 探針が試料に接触しておらず, 且つ EDL の再構成などによりカンチレバーの運動にヒステリシスがないとすれば, エネルギー散逸  $P_{\text{dis}}$  は次式により近似できる.

$$P_{\text{dis}} = P_0 \quad (6.24)$$

従って, 次式が成り立つ.

$$Q(z) \approx Q_0 \frac{P_0}{P_{\text{dis}}(z)} = Q_0 \frac{V_{\text{exc},0}}{V_{\text{exc}}(z)} \quad (6.25)$$

ここで,  $V_{\text{exc},0}$  はスキーズ効果がない探針-試料間距離での励振に必要な電圧である. この式に式 (6.23) を代入すれば, エネルギー散逸および励振に必要な印加電圧がそれぞれ次のように求まる.

$$P_{\text{dis}}(z) \approx P_0 \left[ \frac{Q_0 \omega_0}{k_z} \gamma_{\text{sphere}}(z + z_0) + 1 \right] \quad (6.26)$$

$$V_{\text{exc}}(z) \approx V_{\text{exc},0} \left[ \frac{Q_0 \omega_0}{k_z} \gamma_{\text{sphere}}(z + z_0) + 1 \right] \quad (6.27)$$

つまりコロイダルプローブのように曲率半径の大きな探針を用いた場合には, 実験データは次式によってフィッティング可能であることが分かる.

$$P_{\text{dis}}(z) = \frac{\alpha}{(z + z_0)} + \beta \quad (6.28)$$

図 6.9(a) に, コロイダルプローブにおける 1 次共振を用いた場合のエネルギー散逸の探針-試料間距離依存性を示す. 赤実線に実験曲線を示し, 青破線にフィッティング曲

### 6.3 コロイダルプローブを用いた DLVO 力検出

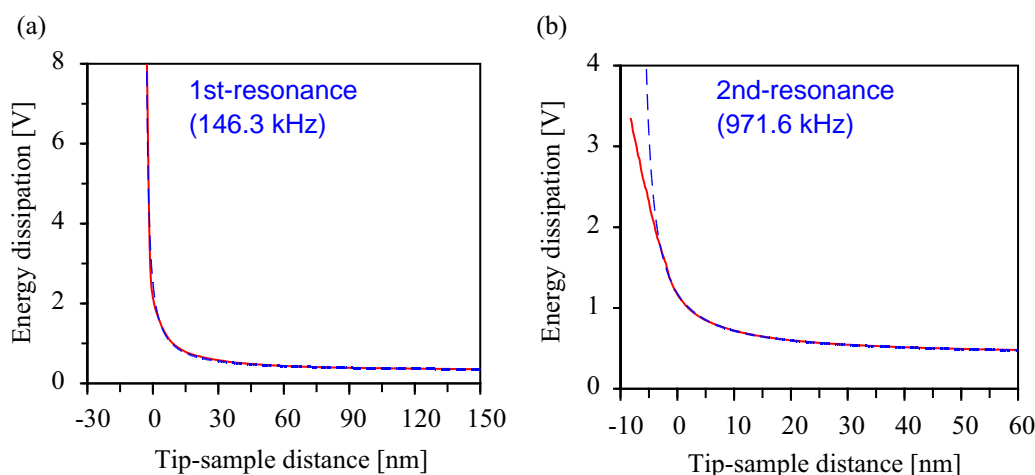


図 6.9 (a) 1 次共振モード, (b) 2 次共振モードを用いた, 100 mM KCl 水溶液中でのコロイダルプローブにおけるエネルギー散逸信号の探針-試料間距離依存性. 赤実線は実験曲線, 青破線は式 (6.14) および式 (6.27) を用いて計算を行ったフィッティング曲線を示す.

線を示す. フィッティング曲線の計算のために式 (6.14) および式 (6.27) を用いて, 以下のフィッティングパラメータにより計算を行った.  $R_{\text{sphere}} = 3.31 \mu\text{m}$ ,  $V_{\text{exc},0} = 0.29 \text{ V}$ ,  $Q_0 = 6.0$ ,  $f_0 = 146.3 \text{ kHz}$ ,  $k_z = 33 \text{ N m}^{-1}$ ,  $z_0 = 4.0 \text{ nm}$ . このように探針が試料に接触する  $z = 0 \text{ nm}$  となる位置より遠方において, 実験曲線フィッティング曲線が完全に一致することが分かる. このことから探針が試料と接触しない一でのエネルギー散逸はスクイーズ効果によるものであると言える. 図 6.9(b) に, コロイダルプローブにおける 2 次共振を用いた場合の実験結果を示す. フィッティングパラメータとして以下のものを用いた.  $R_{\text{sphere}} = 3.31 \mu\text{m}$ ,  $V_{\text{exc},0} = 0.394 \text{ V}$ ,  $Q_0 = 18$ ,  $f_0 = 971.6 \text{ kHz}$ ,  $k_z = 1455 \text{ N m}^{-1}$ ,  $z_0 = 7.0 \text{ nm}$ . このように 1 次共振だけでなく, 2 次共振であっても球と平面間のスクイーズ効果の理論式によって表されることが分かる. このことから, 非接触領域におけるカンチレバーのエネルギー散逸のほとんどはスクイーズ効果によるものであるといえる. また, 探針が試料に接触した後のエネルギー散逸の傾きが 2 次共振の方が緩やかになっているように観察されているが, これは試料として比較的柔らかい muscovite mica 基板を用いているため, 試料側が damping しているためである. 2 次共振では 1 次共振と比べてばね定数が大きいために顕著に違いが出ると考えられる. このこと裏付ける形でシリコン基板など堅い表面を用いた実験では, このような damping による効果はほとんど見られないことが分かった.

また, Shannon らは dynamic-mode AFM におけるエネルギー散逸の起源として, 探針先端がカウンターイオンを排除した際に起きる説を提唱しているが, エネルギー散逸の探針-試料間依存性に電解質強度依存性を見いだすことができなかった. 従って, コロイダルプローブにおいては, 探針の曲率半径が大きいために, 拡散二重層が混ざり合う探針先端以外からのスクイーズ効果が大きく, カウンターイオンによる散逸効果をほ

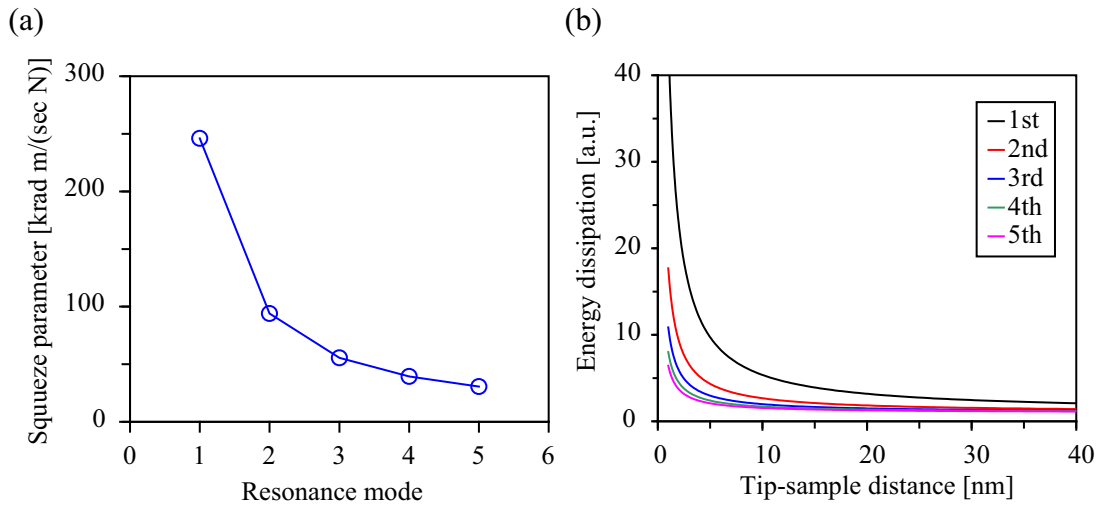


図 6.10 (a) スクイズパラメータの共振モード依存性. (b) 高次共振モードを用いた場合のスクイズ効果によるエネルギー散逸の探針-試料間距離依存性.

とんど無視できると考えられる.\*3)

次に、2 次共振モードにおいて電気二重層力計測に成功した原理について説明する。Damping 係数の逆数は次式により表され、これをスクイズパラメータと呼ぶ。

$$\frac{Q_0\omega_0}{k_z} = \gamma_0^{-1} \quad (6.29)$$

式 (6.26) および (6.27) を見て分かる通り、エネルギー散逸の増加量に相当する定数である。すなわち、この量が少ないほどスクイズ効果による機械的 Q 値の減少を抑えられるということである。図 6.10(a) に、水中において PPP-NCH の共振モードごとに、式 (6.29) を用いて計算を行ったスクイズパラメータを示す。カンチレバーの機械的 Q 値や共振周波数などは式 (3.28) および (3.29) を用いて、全て数値計算によって行った。このようにスクイズパラメータは共振モードが増加することにおよそ反比例して減少していることが分かる。また、図 6.10(b) に、図 6.10(a) の計算結果を用いてプロットしたエネルギー散逸量の探針-試料間距離依存性を示す。このように、高次共振モードの使用によりスクイズ効果によるエネルギー散逸の増加を抑えられることが分かる。すなわち、スクイズ効果が少なく、FM-AFM を用いて定量的な力計測が可能であるということを示している。\*4)

\*3) 探針が試料に接近することで探針および試料表面の電気二重層において電荷(カウンターイオン)の再構成が起きるため、カンチレバーが振動する 1 周期の間で、探針が試料に接近する場合と離れる場合で電気二重層力にヒステリシスが見られると考えられる。この効果によるものであればエネルギー散逸は起こりうると考えられる。

\*4) 機械的 Q 値だけを比較すれば、高次共振モードの方がスクイズ効果を抑えられるように見える。しかしながら実験的に added-mass 効果による共振周波数の減少量は、高次共振モードの方が増加する結果が得られており、アプローチの際に自励発振する周波数が共振周波数からずれる可能性があるため、必ずしも高次共振モードの方が良いとは限らない。

## 6.4 電気二重層力計測に最適な実験条件の理論的予測

### 6.4.1 液中環境下における FM-AFM 測定に最適なカンチレバー

本研究室における液中環境下での FM-AFM 高分解能観察では、既に多くの実績があるという理由により、Nanosensors の PPP-NCHAuD ( $k_z = 42 \text{ N m}^{-1}$ ) が一般的によく用いられる。必ずしも、このカンチレバーがもっとも S/N 比が高く、相互作用力を高感度に検出できるとは限らず、電気二重層力の高感度検出のためにはカンチレバーの選定から見直す必要がある。超高真空中とは異なり液中環境下では jump-to-contact が比較的小さいため、必ずしも堅いカンチレバーを使用する必要はなく、更に力検出感度の高いカンチレバーがある可能性がある。従って、より電気二重層力検出に適したカンチレバーが存在する可能性があり、種々のカンチレバーの S/N 比の理論計算およびその比較を行った。

#### 計算方法

カンチレバーの周波数雑音密度は、式 (3.33) で表される。カンチレバーの周波数雑音は、周波数雑音密度を測定に必要な帯域幅  $B$  で積分したものとなり次式で表される。

$$\begin{aligned}
 \text{Noise} &= \sqrt{\int_0^B df_m N_{\text{FM}}^2} \\
 &= \sqrt{\frac{f_0 k_B T}{\pi k_z Q A_0^2} B + \frac{2 N_{z,\text{ds}}^2}{3 A_0^2} B^3 + \frac{f_0^2}{2 Q^2 A_0^2} N_{z,\text{ds}}^2 B} \\
 &\Rightarrow \left( \sqrt{\frac{f_0 k_B T}{\pi k_z Q} B + \frac{2}{3} N_{z,\text{ds}}^2 B^3 + \frac{f_0^2}{2 Q^2} N_{z,\text{ds}}^2 B} \right) \times (10^9 \text{ m}^{-1}) \quad (6.30)
 \end{aligned}$$

最後の変換は振幅値  $A_0$  を  $1 \text{ nm}_{\text{p-0}}$  として規格化したものである。変位検出器系の変位換算雑音密度  $N_{z,\text{ds}}$  は装置ごとに異なる実験値であり、実測する必要がある。この値はレバーの長さにおよそ比例して増大する。そのため、例えば PPP-NCHAuD (Nanosensors,  $k_z = 42 \text{ N m}^{-1}$ ,  $l = 125 \mu\text{m}$ ) の変位換算雑音密度を基準とすると、カンチレバーの変位換算雑音密度は次式により表される。

$$N_{z,\text{ds}} = \frac{l}{(1.25 \times 10^{-4} \text{ m})} \times (N_{z,\text{ds}})_{\text{PPP-NCHAuD}} \quad (6.31)$$

本研究で用いている装置では、PPP-NCHAuD を用いて装置セッティングを最適化した際の、大気中における一般的な変位換算雑音密度は、 $20 \text{ fm}/\sqrt{\text{Hz}}$  程度である。一方で、水中においてはカンチレバー背面で反射したレーザー光が大気とガラスの界面において屈折するために、変位換算雑音が低減され、 $10 \text{ fm}/\sqrt{\text{Hz}}$  程度となる。これらの値を用いて、他のカンチレバーの変位換算雑音密度を求めて用いた。また、帯域幅  $B$  には PLL の帯域幅である  $1 \text{ kHz}$  を用いた。

表 6.3 Nanosensors のカンチレバーの S/N 比の比較.<sup>269)</sup>

	PPP-Cont	PPP-FM	PPP-NCST	PPP-NCH
$t$ ( $\mu\text{m}$ )	2	3	2.8	4
$w$ ( $\mu\text{m}$ )	50	30	27	30
$l$ ( $\mu\text{m}$ )	450	225	150	125
$h$ ( $\mu\text{m}$ )	10.9	10.9	10.9	10.9
$\rho_{\text{cl}}$ ( $\text{kg m}^{-3}$ )	2330	2330	2330	2330
$E_{\text{cl}}$ ( $\text{N m}^{-1}$ )	$1.690 \times 10^{11}$	$1.690 \times 10^{11}$	$1.690 \times 10^{11}$	$1.690 \times 10^{11}$
$k_z$ ( $\text{N m}^{-1}$ )	0.2	3.0	7.4	42
$f_0$ (kHz)	14	80	164	342
$Q_{\text{air}}$ (-)	55	212	293	634
$Q_{\text{water}}$ (-)	2.4	4.4	5.6	9.7
$f_{0,\text{air}}$ (kHz)	13	80	163	341
$f_{0,\text{water}}$ (kHz)	3	33	71	169
$S/N_{\text{air}}$ (-)	55	66	70	63
$S/N_{\text{water}}$ (-)	5.9	6.1	6.4	5.5

一方で、カンチレバーの周波数シフト信号は式 (3.13) によって表される。この式を、計算結果が一般的に表面構造計測に用いられる周波数シフト量である数 100 Hz になるように、振幅値および相互作用力の積分を一定値で置き換えることで次式が得られる。

$$\begin{aligned} \text{Signal} &= -\frac{f_0}{\pi A_0 k_z} \int_{-1}^1 du F[z + A_0(1+u)] \frac{u}{\sqrt{1-u^2}} \\ &\Rightarrow \frac{f_0}{\pi k_z} \times (0.1 \text{ N m}^{-1}) \end{aligned} \quad (6.32)$$

### 計算結果

上記で述べた計算式を用いてカンチレバーの S/N 比の計算を行った。表 6.3 に Nanosensors のカンチレバーの厚さ:  $t$ , 幅:  $w$ , 長さ:  $l$ , 探針高さ:  $h$ , 密度:  $\rho_{\text{cl}}$ , ヤング率:  $E_{\text{cl}}$  から求めたばね定数:  $k_z$ , 真空中における共振周波数:  $f_0$ , 大気中における機械的 Q 値:  $Q_{\text{air}}$ , 共振周波数:  $f_{0,\text{air}}$ , S/N 比, 水中における機械的 Q 値:  $Q_{\text{water}}$ , 共振周波数:  $f_{0,\text{water}}$ , S/N 比の計算結果を示す。ただし、真空中における共振周波数およびばね定数は公称値ではなく、それぞれ式 (3.3) および (3.1) を用いて求めたものより計算を行った。

ところで計算結果から、Nanosensors のカンチレバーの中では、大気・水中ともにほとんど S/N が変わらないことが分かる。PPP-NCST が僅差でもっとも S/N 比が高いことが分かるが、ほとんど誤差程度である。式 (6.32) から明らかのように共振周波数が高く、ばね定数が低いほど、信号強度が高く S/N 比が高くなること予想される。しかしながら、このような要件を満たすためにはカンチレバーの厚みを薄くし、横幅を小さくす

6.4 電気二重層力計測に最適な実験条件の理論的予測

表 6.4 Olympus 社製カンチレバーの S/N 比の比較.<sup>313)</sup>

	OMCL- RC800PB01	OMCL- RC800PB02	OMCL- RC800PB03	OMCL- RC800PB04
$t$ ( $\mu\text{m}$ )	0.8	0.8	0.8	0.8
$w$ ( $\mu\text{m}$ )	20	40	20	40
$l$ ( $\mu\text{m}$ )	100	100	200	200
$h$ ( $\mu\text{m}$ )	2.9	2.9	2.9	2.9
$\rho_{\text{cl}}$ ( $\text{kg m}^{-3}$ )	3440	3440	3440	3440
$E_{\text{cl}}$ ( $\text{N m}^{-1}$ )	$2.942 \times 10^{11}$	$2.942 \times 10^{11}$	$2.942 \times 10^{11}$	$2.942 \times 10^{11}$
$k_z$ ( $\text{N m}^{-1}$ )	0.75	1.51	0.09	0.19
$f_0$ (kHz)	120	121	30	30
$Q_{\text{air}}$ (-)	99	110	42	50
$Q_{\text{water}}$ (-)	3.1	4.7	1.8	2.6
$f_{0,\text{air}}$ (kHz)	119	119	30	30
$f_{0,\text{water}}$ (kHz)	38	30	8	7
$S/N_{\text{air}}$ (-)	110	82	102	79
$S/N_{\text{water}}$ (-)	11.1	8.5	11.0	8.5

表 6.5 Olympus 社製の Bio-Lever カンチレバーの S/N 比の比較.<sup>313)</sup>

	Bio-Lever- AC150VB-HW	Bio-Lever- AC150VB-C1	Bio-Lever- mini BL-AC40	Bio-Lever- fast BL-AC10
$t$ ( $\mu\text{m}$ )	0.18	0.18	0.2	0.13
$w$ ( $\mu\text{m}$ )	30	30	16	2
$l$ ( $\mu\text{m}$ )	60	100	38	9
$h$ ( $\mu\text{m}$ )	7	7	6	0.8
$\rho_{\text{cl}}$ ( $\text{kg m}^{-3}$ )	3440	3440	3440	3440
$E_{\text{cl}}$ ( $\text{N m}^{-1}$ )	$2.942 \times 10^{11}$	$2.942 \times 10^{11}$	$2.942 \times 10^{11}$	$2.942 \times 10^{11}$
$k_z$ ( $\text{N m}^{-1}$ )	0.06	0.01	0.17	0.44
$f_0$ (kHz)	51	21	122	2184
$Q_{\text{air}}$ (-)	15	9	25	55
$Q_{\text{water}}$ (-)	2.0	1.4	2.0	1.8
$f_{0,\text{air}}$ (kHz)	49	18	119	2166
$f_{0,\text{water}}$ (kHz)	6.0	2.1	20.3	738.2
$S/N_{\text{air}}$ (-)	99	98	114	455
$S/N_{\text{water}}$ (-)	12.3	13.3	13.4	47.7



ることではばね定数を小さくし、且つ長さを短くすることで共振周波数を小さくする必要がある。結局、このような要件を全て満たすためにはカンチレバー全体の寸法を小さくするしかない。Nanosensors のカンチレバーは、全て同程度の大きさであるため、S/N 比にほとんど違いが見られないと結論できる。一方で、市販されているカンチレバーでは、Olympus 社製の OMCL-RC800PB や Bio-Lever がこの要件を満たす。表 6.4 および表 6.5 にそれぞれ、OMCL-RC800PB シリーズおよび Bio-Lever カンチレバーの計算結果を示す。このように、Nanosensors のカンチレバーと比べて、S/N 比が 2 倍程度の大きさをもつものが多いことが分かる。Bio-Lever fast に至っては 10 倍近い S/N 比をもつことが分かる。しかしながらこうしたカンチレバーは全てばね定数が小さいというデメリットをもつ。液中環境下において、jump-to-contact がない状態でイメージングを行うためには実験的に最低でも数  $\text{Nm}^{-1}$  以上のばね定数が必要であり、この要件を満たすカンチレバーが存在しないことが分かる。またこれら微小カンチレバーを用いるために、特別に強フォーカスした光学系が必要となるため、装置系の光学系を大きく変更する必要がある。こういった理由により、本研究における EDL 測定のためには、PPP-NCH に背面金コートを施した PPP-NCHAuD がもっとも適していると結論される。<sup>\*5)</sup>

\*5) 余談であるが、母材として窒化シリコンを用いるよりシリコンを用いた方が同じ寸法のカンチレバーであっても 20–30% ほど S/N 比は良くなる。

## 6.4.2 電気二重層力計測に最適な振動振幅値

一般的に、液中動作 FM-AFM を用いた高分解能観察では  $0.5\text{--}1.0\text{ nm}_{\text{p-p}}$  程度の振動振幅値が用いられる。これは実験的に Pauli 斥力の遮蔽長としてこの程度の値が得られ、この程度の大きさの振動振幅値のときにもっとも大きな S/N 比が得られるためである。一方で電気二重層力計測ではどの程度の振動振幅値を用いるのが適切かといったことは明らかとなっておらず、EDL 高分解能計測のための振動振幅値の最適値の理論的に予測を行った。

電気二重層力は近似的に次式に示されるように、探針-試料間距離を変数とした指数関数として表される。

$$F_{\text{EDL}} = F_{\text{EDL},0} \exp(-\kappa_{\text{D}}z) \quad (6.33)$$

通常の探針を用いた場合には、一般的に数 pN–数百 pN 程度の大きさの電気二重層力が検出されることが過去の報告より分かっている。図 6.11(a) に、 $F_{\text{EDL},0} = 100\text{ pN}$  のパラメータを用いて、式 (6.33) をプロットした結果を示す。横軸を Debye 長さ  $\kappa_{\text{D}}^{-1}$  で規格化して表示しており、 $\kappa_{\text{D}}^{-1}$  の 3 倍程度の距離から急峻に電気二重層力が増加していることが分かる。この電気二重層力を式 (3.13) を用いて、周波数シフトに変換した結果を図 6.11(b) に示す。計算パラメータとして、 $f_0 = 150\text{ kHz}$ 、 $k_z = 42\text{ N m}^{-1}$  および、カンチレバーの振動振幅値  $A_0$  として、 $\kappa_{\text{D}}^{-1}$  の 0.1–20 倍のものを用いて計算を行った。また、周波数シフトを Debye 長さの逆数  $\kappa_{\text{D}}$  で規格化して表示しており、電解質強度の増加とともに周波数シフトは減少することが分かる。計算結果より、振動振幅値が  $\kappa_{\text{D}}^{-1}$  の半分以下では信号強度はほとんど同程度となるが、それ以上では振幅値の増大とともに信号強度は減少していくことが分かる。これは振動振幅値が  $\kappa_{\text{D}}^{-1}$  よりもずっと小さい場合には、微小振幅近似である式 (3.12) が成り立つためである。

図 6.11(c) に、図 6.11(b) の計算結果および式 (6.30) で求めた雑音強度から求めた周波数シフト信号の S/N 比を示す。計算パラメータとして、 $Q = 7$  および  $N_{z,\text{ds}} = 10\text{ fm}/\sqrt{\text{Hz}}$  を用いた。周波数シフトマップ法では、通常の形状像取得と比べて遅い速度で探針を走査することになるため、 $B = 100\text{ Hz}$  を用いて計算を行った。このように振動振幅の増加とともに周波数シフト信号の S/N 比は増大していることが分かる。しかしながら、 $\kappa_{\text{D}}^{-1}$  の 2–4 倍程度の振幅値を境目にして、振幅値の増大とともに S/N 比は減少していることが分かる。また、計算結果より周波数シフト信号の S/N 比は電解質強度依存性を示さないことが分かる。すなわち、電解質強度の大きな溶液中では Debye 長さが大きくなるため周波数シフト信号は減少してしまうが、それに合わせて振動振幅値を増加させれば、どのような電解質強度であっても周波数シフトを用いて電気二重層力を検出可能であるということである。これらの結果の判読性を高めるために図 6.12 に、横軸を振動振幅値として、縦軸を探針が試料に接触する位置での周波数シフトの信号、雑音強度および S/N 比としてプロットした結果を示す。このように周波数シフトの信号は  $\kappa_{\text{D}}^{-1}$  の半分程度を超えた辺りから振動振幅値の増大とともに減少しているのに対し、周波数シフトの雑音強度は振動振幅値の増大とともに線形に減少していることが分かる。周波数シフトの S/N 比は振動振幅値が  $\kappa_{\text{D}}^{-1}$  の 3 倍程度になる辺りで極大値をもつことが分かる。しかしながら、このように大きな振動振幅値では周波数シフト信号

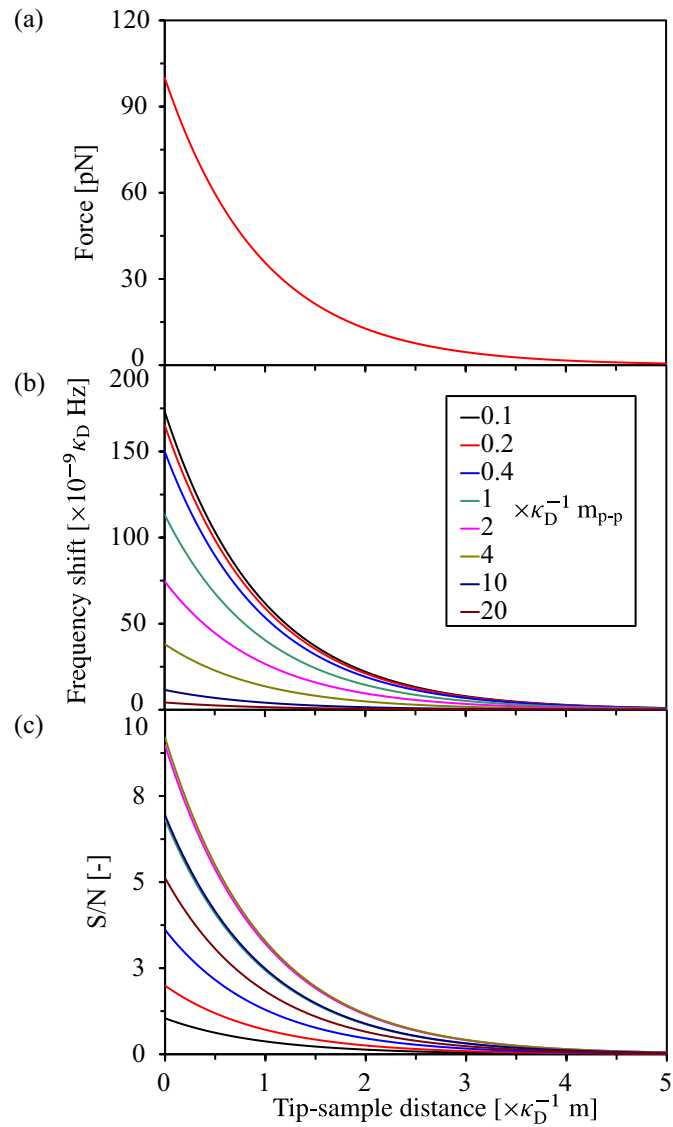


図 6.11 (a) 通常の探針に働く電気二重層力の一般的な理論曲線. (b) (a) 電気二重層力による共振周波数シフトの理論曲線. (c) 電気二重層力による共振周波数シフト信号の S/N 比曲線. それぞれの曲線はカンチレバーの振動振幅値を変えて計算を行ったものである.

## 6.4 電気二重層力計測に最適な実験条件の理論的予測

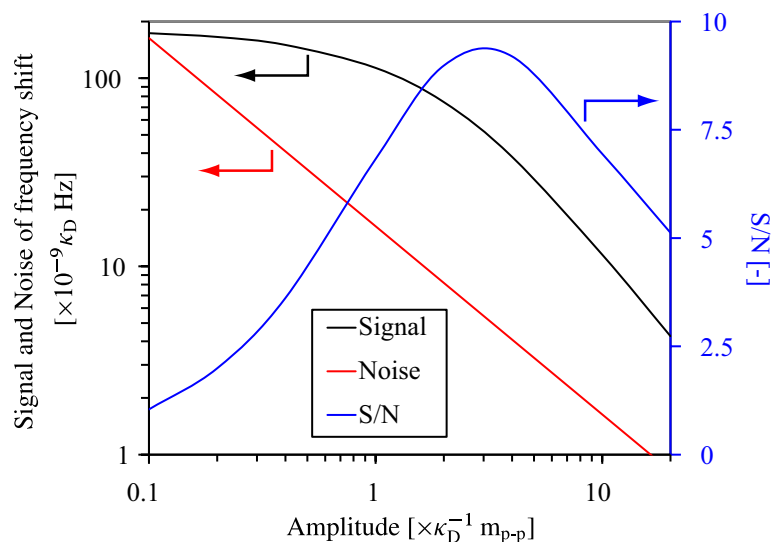


図 6.12 図 6.11 の計算結果を再構成したグラフ. カンチレバー振動振幅値と, 周波数シフト信号, 雑音強度および S/N 比の関係を表す.

が 1/4 程度に減少してしまうため,  $1/f$  揺らぎの効果を考慮に入れる必要がある. そのため, Debye 長さと同程度の振動振幅値がもっとも電気二重層力計測に適していると考えられる. 一方で, 上記でも述べたように Pauli 斥力の遮蔽長は  $0.5\text{--}1.0 \text{ nm}_{p-p}$  程度であり, 周波数シフトマップ法において高分解能で表面形状像を取得しながら, 電気二重層力計測を行うためにはこの程度の振幅値を用いる必要がある. そのため Debye 長さがおよそ  $1 \text{ nm}$  となる  $100 \text{ mM}$  の濃度の溶液がもっとも高分解能電気二重層力計測に適していると考えられる.



図 6.13 2重螺旋構造を有する DNA 分子の模式図.

## 6.5 生体分子試料上における局所電荷密度計測

### 6.5.1 概要

上記で説明した通り、コロイダルプローブを用いて FM-AFM により電気二重層力を検出可能であることが分かった。また、市販されているカンチレバーの S/N 比は大きな差が見られなかったため、液中 FM-AFM 計測において一般的に用いられている背面金コートカンチレバー PPP-NCHAuD を用いて実験を行い、分子スケールでの局所電気二重層力計測および局所電荷密度計測が可能であるか検討を行った。生体分子として DNA を用いて測定を行った。DNA 分子は  $z$  方向の高さが低く、 $xy$  方向に大きく広がりをもつため、吸着物との判別が容易であり、周波数シフトマップ法による測定に適している。図 6.13 に、二重螺旋構造をもつ DNA 分子の模式図を示す。このように DNA は 2 本のヌクレオチド鎖がそれぞれ相補する塩基が結合し、塩基対を形成することにより、形作られる。ヌクレオチド鎖には 0.34 nm おきにリン酸基があり、pH 7 の水溶液中においてリン酸基上のプロトンが解離するため、DNA 分子は負に帯電する。一方で、探針表面に露出している酸化シリコンの PZC は  $\text{pH} = 1.7\text{--}3.5$  であり、<sup>314)</sup> pH 7 の水溶液中において負に帯電するため、DNA 分子上において電気二重層力が検出されると考えられる。

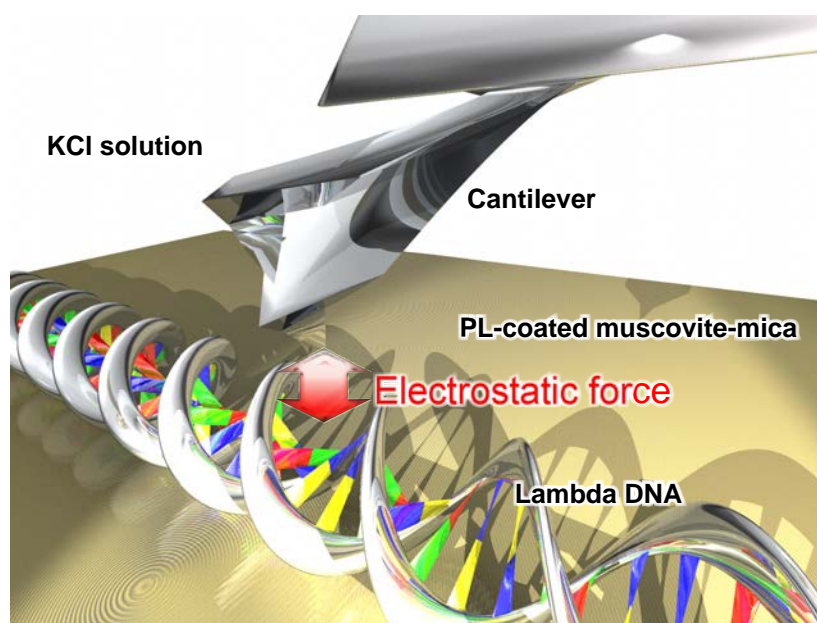


図 6.14 DNA 表面上における局所電荷密度計測の概要図.

図 6.14 に生体分子として DNA 分子を用いた, FM-AFM による局所電気二重層力計測の模式図を示す. こうした生体分子の固定基板として, 一般的に原子スケールで平坦な表面をもつ muscovite mica 表面が用いられる. しかしながら, muscovite mica 表面の PZC は  $\text{pH} = 1.0$  であり,<sup>315)</sup> その表面は  $\text{pH} 7$  の水溶液中で負に帯電するため, 同様に負に帯電した DNA は静電的反発力によりうまく吸着しないことが, 過去の研究報告より明らかとなっている. そのため, 2 価の塩により分子と基板の間に架橋構造を作り吸着を促進させる方法<sup>316,317)</sup> や, muscovite mica 表面上に正に帯電した aminopropyltriethoxysilane (APTES) を吸着させるといった方法<sup>318)</sup> が用いられる. 2 価の塩を用いる方法では, 表面の状態がどのようになっているか明らかではなく, 電荷密度を理論的に計算すること難しいという問題がある. また, APTES を用いた試料作製には時間がかかるという問題がある. 一方で, 細胞接着などに一般的に用いられる poly-L-lysine (PL) は,  $\text{pH} 7$  の水溶液中において正に帯電しており, muscovite mica 表面をコートすることにより比較的平坦な平面が得られるため, 液中動作 AFM のための試料として用いられるという報告がいくつかある.<sup>290,291,294,319,320)</sup> そのため, 本研究では PL 膜をコートした muscovite mica 試料表面に, DNA 分子を固定しモデル生体試料として用いることにした. 二重螺旋構造をもつ DNA 分子にはいろいろな種類があるが, 一般的に AFM 測定に用いられる lambda-phage より抽出した lambda DNA を用いることとした.

また, 装置構成には図 6.3 に示す光熱励振法のセットアップを用いて実験を行った. BPF の  $Q$  値を 1 に設定した状態で, 自励発振を用いることにより共振周波数の検出に問題が出ないようにして測定を行った.\*6)

\*6) PLL 励振では, 励振ループ内に  $Q = 30$  程度の BPF 特性を含む, 再現性のある電気二重層力計測は困難となる.

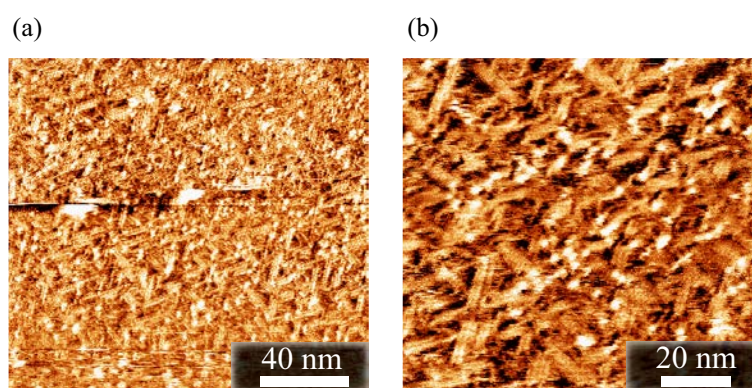


図 6.15 10 mM KCl 水溶液中において FM-AFM を用いて観察を行った muscovite mica 表面にコートした poly-L-lysine 膜の表面形状像。

### 6.5.2 試料作製方法

PL 膜基板は、0.1vol% poly-L-lysine (Sigma-Aldrich P8920) 水溶液を、超純水 (Millipore) により 0.01vol% の濃度に希釈したものを、劈開した muscovite mica にキャスト法により展開し、5 分間大気中にて放置した後、純水中にてリンスし、窒素ガスにより乾燥させるという手順により作製を行った。その後、lambda DNA (Sigma-Aldrich D-5282) を超純水 (Millipore) により、 $1 \text{ ng } \mu\text{L}^{-1}$  に希釈した lambda DNA 水溶液を展開し、5 分間大気中にて放置した後に、測定に用いる濃度の KCl 水溶液中にてリンスを行い、基板が乾燥しないようにして、ピエゾスキャナのキャップに固定し、観察用の水溶液を滴下し測定を行った。実験では、100 mM KCl 水溶液と 10 mM KCl 水溶液中において行い、それぞれの溶液中において得られた実験結果の比較を行った。

図 6.15 に 10 mM KCl 水溶液中において FM-AFM を用いて観察を行った PL 膜の表面形状像を示す。このようにポリマーの繊維構造が明瞭に観察されていることが分かる。また RMS roughness は約 1 nm であり、数 nm 以上サイズを有する生体分子を対象とした測定であれば、固定基板として有効であることが確認された。

図 6.16 に 10 mM および 100 mM KCl 水溶液中において FM-AFM を用いて、上記で述べた試料表面上において取得した共振周波数シフトの探針-試料間距離依存性を示す。このように 2 つ電解質溶液中において探針が試料に近付くとともに周波数シフトは減少していることが分かる。これは探針と試料の表面電位の符号が異なり、静電気力が働いたためである。破線には理論式を用いたフィッティングの結果を示している。得られた実験曲線では van der Waals 引力を見ることのできないため、電気二重層力の理論式 (2.64) を用いてフィッティングを行った。その結果を破線に示す。フィッティングの結果、PL 膜表面の電荷密度は 100 mM および 10 mM KCl 水溶液中においてそれぞれ、 $0.0661 \text{ C m}^{-2}$  および  $0.0778 \text{ C m}^{-2}$  と求まった。このように、2 つの電解質強度の溶液中において、おおよそ同じ電荷密度が求まった。先行研究により報告されている PL 膜の電荷密度は  $0.02 \text{ C m}^{-2}$  程度であり、<sup>291)</sup> 実験値はこれより大きな値であることが分かるが、用いた理論式が異なることなどが理由として考えられる。

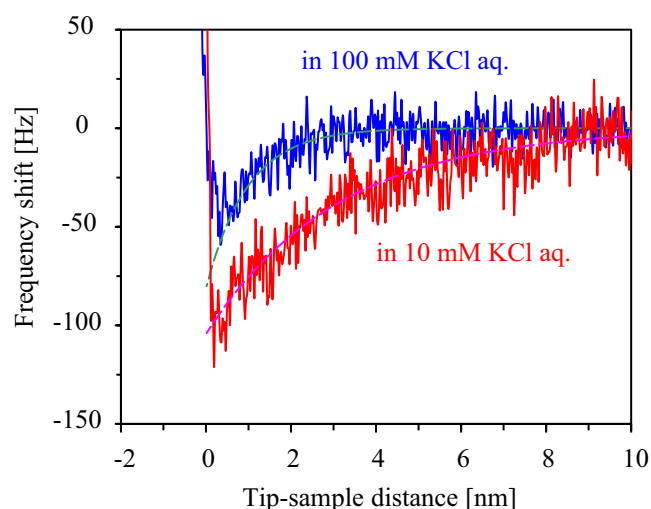


図 6.16 muscovite mica 表面にコートした poly-L-lysine 膜上において取得した共振周波数シフトの探針-試料間距離依存性. 青線が 100mM, 赤線が 10 mM KCl 水溶液中における実験結果である.

### 6.5.3 DNA 分子上における電荷密度計測

図 6.17(a) および 6.17(b) にそれぞれ, 100 mM および 10 mM KCl 水溶液中において観察した PL 膜に固定された lambda DNA 分子の表面形状像を示す. カンチレバーの振動振幅値は  $0.5 \text{ nm}_{p-p}$  程度のもを用いた. このように 2 つの電解質溶液中において明瞭に分子を可視化できていることが分かる. しかしながら, 得られた表面形状像は, DNA 上のらせん構造はほとんど可視化されていないことから, 液中 FM-AFM において一般的に見られる分解能<sup>196,198</sup>) より劣るといことが分かる. 他にも何度か測定を行ったが同程度の解像度の形状像しか得られていない. これは DNA 分子が負に帯電しているのに対し, 基板が正に帯電しているために形状像取得のためのセットポイントの最適値が存在しないためである. また, 図 6.17(e) および 6.17(f) にそれぞれ, 図 6.17(a) および 6.17(b) に示すラインの位置において取得したラインプロファイルを示す. このように DNA の高さはおよそ 2 nm 程度に観察されているのに対し, 横幅が 13 nm 程度に観察されており, 実際の DNA よりも大きく観察されていることが分かる. これは探針の曲率半径が 7 nm 程度の大きさをもつためである. また, 図 6.17(c) および 6.17(d) にそれぞれ, 図 6.17(a) および 6.17(b) と同時に取得したエネルギー散逸像を示す. 実際にはエネルギー散逸像の値は, 励振に用いた電圧値であるが, 式 (3.18) に示されるように励振に必要な電圧とエネルギー散逸量は線形な関係にあるため, ここではエネルギー散逸として説明する. このように DNA 分子上でエネルギー散逸量が減少していることが分かるが, この理由に関しては後ほど議論する.

図 6.18(a) および 6.18(b) にそれぞれ, 100 mM および 10 mM KCl 水溶液中において, 周波数シフトマップ法により周波数シフトマップ像を取得した結果を示す. 黄緑色に見えている部分が引力相互作用に相当し, 紫色に見えている部分が斥力相互作用に相



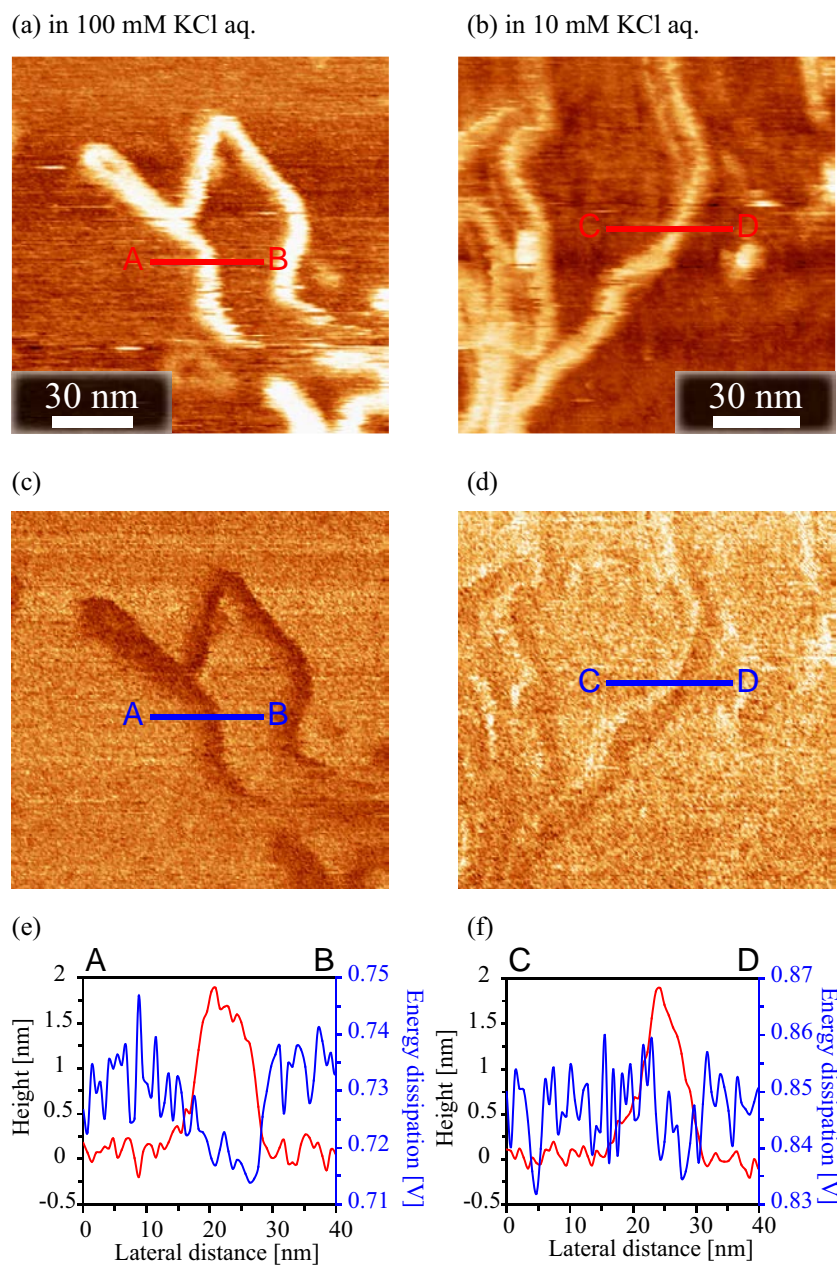


図 6.17 100 mM KCl 水溶液中において観察を行った lambda DNA の (a) 表面形状像, (c) エネルギー散逸像, (e) (a) および (c) の像に示す位置において取得したラインプロファイル. (b) (d) (F) 対応する 10 mM KCl 水溶液中において得られた実験結果.

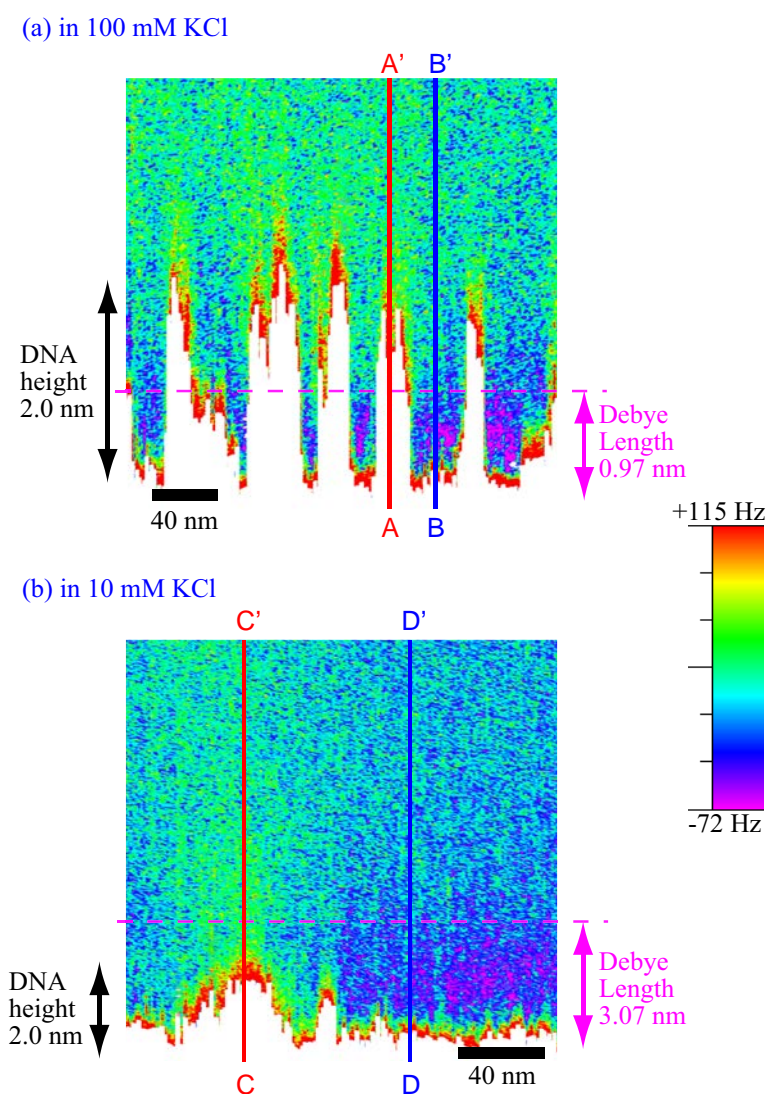


図 6.18 (a) 100 mM KCl 水溶液, (b) DNA 10 mM KCl 中において取得した, PL 膜をコートした muscovite mica 上に固定された lambda DNA 上での force-map 像.

当している。DNA 分子の上では電気二重層力による斥力相互作用, 基板上では静電気力による引力相互作用が観察されていることが分かる。また, 100 mM KCl 水溶液中における Debye 長さは 0.97 nm であり, DNA 分子の直径 2 nm の半分程度である。そのため, 基板からの拡散二重層は DNA 分子上面に形成された拡散二重層と混合していないことが分かる。一方で, 10 mM KCl 水溶液中において Debye 長さは 3.07 nm であり, DNA 分子の直径よりも大きいことが分かる。そのため, 基板からの拡散二重層が分子の上面よりも上にまで到達していることが分かる。

次にそれぞれ得られた周波数シフトマップ像から周波数シフト-距離曲線を抜き出し, 電荷密度の計算を行った。図 6.19(a) および 6.19(b) にそれぞれ, 図 6.18(a) および 6.18(b) に示す位置において抜き出した周波数シフト-距離曲線を示す。このように, 周波数シフトマップ像と対応する形で, DNA 分子上では斥力, PL 膜基板上では引力

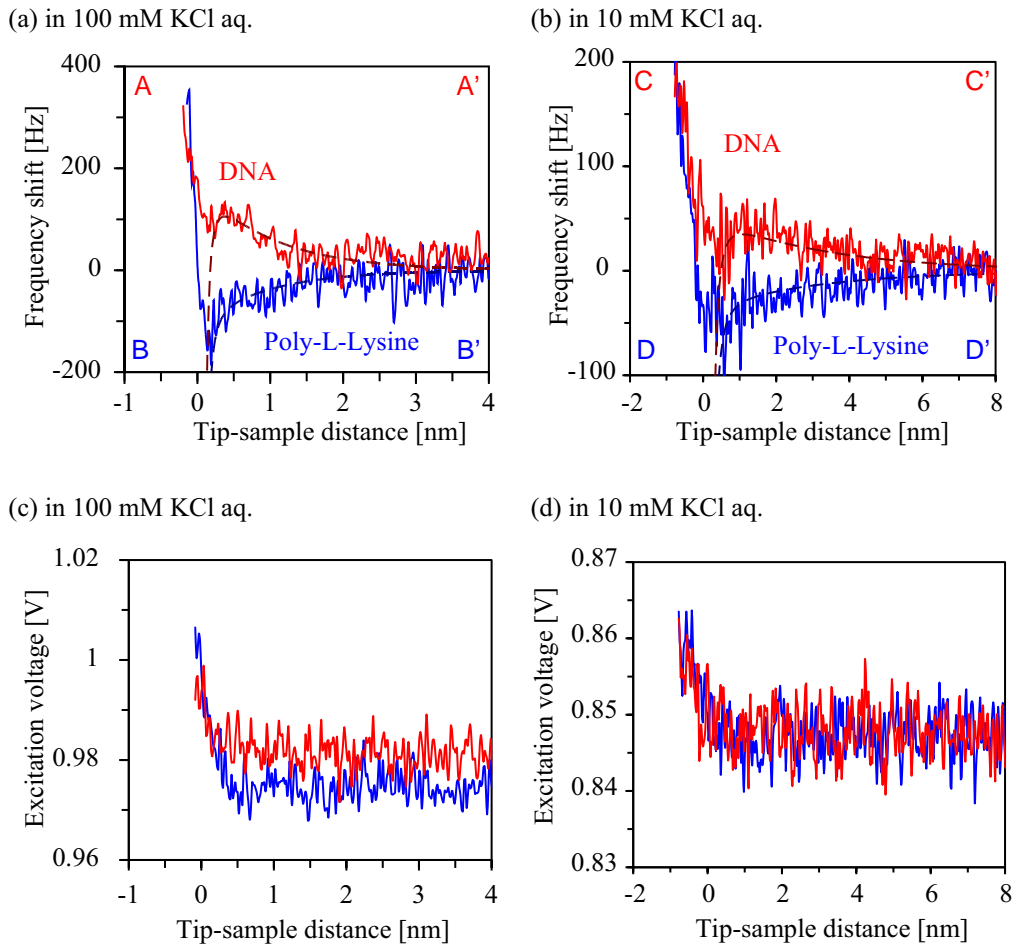


図 6.19 図 6.18 に示すライン上で抽出した (a) 100 mM KCl 水溶液, (b) 10 mM KCl 水溶液中における共振周波数シフトの探針-試料間距離依存性. (c) および (d) はそれぞれ, (a) および (b) の結果と同時に取得した励振に用いた電圧 (エネルギー散逸) を示す.

が観察されていることが分かる. 破線には式 (6.4), (6.9), (6.10) を用いて実験曲線のフィッティングを行った理論曲線を示す. フィッティングのためには, 探針と DNA 分子および基板との間の 2 つの Hamaker 定数  $A_{H,\nu=0}$  および  $A_{H,\nu>0}$  の値が必要であるが, このような表面に様々な官能基が出ている物質の場合には屈折率や誘電関数などのパラメータを求めることが困難であるため, 正確な値を知ることは難しい. そのため, 電解質による遮蔽効果のためにゼロ振動数成分のみが有効であるものとして,  $A_{H,\nu=0} = 10^{-21}$  J および  $A_{H,\nu>0} = 0$  の値を用いてフィッティングを行った.\*<sup>7)</sup> 探針の表面電位には表 6.1 に示すものを用い, 探針曲率半径は 7 nm であるとして計算を行った. また, DNA 分子は円柱に近い形状をしているため, 球-平面間の式を用いてフィッティングすることで多少の誤差が生まれると考えられるが, 球-円柱間に働く電気二重

\*<sup>7)</sup> 実際には Hamaker 定数の値を数倍変えるだけで, フィッティングにより求まる試料表面の電荷密度も数倍変わるため, ある程度の恣意的な操作が介入してしまっていると言える.

表 6.6 実験により得られた DNA 分子および PL 膜基板表面の電荷密度

$n_{\infty}$ (mM)	$\sigma_{0,\text{DNA}}$ ( $\text{C m}^{-2}$ )	$\sigma_{0,\text{PL}}$ ( $\text{C m}^{-2}$ )
10	-0.072	+0.048
100	-0.19	+0.062

層力の計算のためには数値計算に頼るしかないため、<sup>321)</sup> 球-平面間の式を用いてフィッティングを行った。フィッティングの結果を表 6.6 に示す。このように、PL 膜基板の電荷密度は 2 つの電解質溶液中においてほとんど同程度であるが、DNA 分子上の電荷密度が大きく異なることが分かる。次に DNA 分子上の電荷密度の理論値の計算を行った。DNA 分子 1 鎖線においてリン酸基の大きさ 0.34 nm おきに負の真電荷があり、2 本の鎖線が分子の軸に対して 30° の角度で、直径 2 nm のらせん構造を作っている。そのため、DNA 分子上の電荷密度は  $(-e \times 2 \times 2) / (0.34 \times 10^{-9} \text{ m} \times 2 \times 10^{-9} \text{ m}) = -0.30 \text{ C m}^{-2}$  と求めた。一方で、実際の実験系では DNA 分子は正に帯電した基板表面に静電的に吸着した状態で存在するため、DNA 分子の基板側に位置する電荷は中和されていることになる。従って、基板に固定された状態にある DNA 分子上における電荷密度は、 $-0.15 \text{ C m}^{-2} \geq \sigma_{0,\text{DNA}} > -0.30 \text{ C m}^{-2}$  程度として観察されると考えられる。実験において 100 mM KCl 水溶液中で得られている電荷密度は、この範囲に収まっており、妥当な値になっていることが分かる。実際には、DNA 分子上の電荷は分子表面にトラップされているため、Constant Charge (CC) の境界条件に近くなると考えられる。CC 条件で分子表面の電荷密度を計算した場合、LSA により求めた結果の 2-3 倍程度になることが予想される。しかしながら、DNA 分子を円柱形状ではなく平面とした近似を用いているため、電荷密度は小さく見積もられ、結果として理論値に近い値に見積もられていると考えられる。

一方で 10 mM KCl 水溶液中で得られている電荷密度は、この範囲よりもずっと小さい値となっていることが分かる。この理由として、上記で述べたように 10 mM KCl 水溶液中では Debye 長さが DNA 分子直径よりも大きいため、2 つの拡散二重層が混合してしまっているからである。また、基板上においては DNA 分子の影響を受けないために Debye 長さに関わりなく定量的な電荷密度を測定することが可能である。

このように DNA 分子上と基板上で周波数シフトの探針-試料間距離依存性が異なるということは、表面形状像を取得時に一定周波数シフト面を測定するため、DNA 分子上と基板上において探針-試料間距離が異なるということを意味する。図 6.19(c) および 6.19(d) にそれぞれ、図 6.19(a) および 6.19(b) と同時に取得したエネルギー散逸信号の探針-試料間距離依存性を示す。このように周波数シフトとは全く独立して、分子上と基板上で同様の単調な立ち上がり方を示していることが分かる。また、Jarvis らは液中環境下においてエネルギー散逸量は水和構造などに影響を受けずに単調に増加すると報告している。<sup>322)</sup> すなわち、電気二重層力や溶媒和力は純粋な保存力として働くため、エネルギー散逸像は絶対的なおおよそ探針-試料間距離を反映していると考えて良

い。<sup>\*8)</sup> そのため、図 6.17(c) および 6.17(d) において、DNA 分子上でエネルギー散逸量が減少した理由として、DNA 分子上と基板との間で探針-試料間に働く静電相互作用力が異なるために、探針-試料間距離が異なるためである結論できる。ただし、探針-試料間距離が分子と基板上で異なる理由として電気二重層力、溶媒和力、van der Waals 力など様々な要因が考えられるため、エネルギー散逸像に現れるコントラストは試料表面のおおよその帯電状態を反映しているに過ぎないと考えられる。

## 6.6 本章のまとめ

本章では、FM-AFM を用いた固液界面における局所電荷密度計測手法に関して述べた。FM-AFM を用いた電気二重層力計測を行うに当たり問題となる点は、流体力学効果およびスキューズ効果によるカンチレバーの機械的 Q 値の減少である。BPF などの外部回路による Q 値と比べて相対的に機械的 Q 値が減少することにより、PLL の自励発振ループ内において検出される周波数シフトが間引きされて検出されてしまい、共振周波数をトラックすることができなくなる。それにより周波数シフトとエネルギー散逸がカップリングしてしまうということが起きてしまう。この問題の解決策として、コロイダルプローブを用いて定量的な電気二重層力計測を行う場合には、高次共振モードを用いることによりスキューズ効果を低減する必要があることを示した。通常のカンチレバーを用いた場合には、光熱励振法を用いた上で BPF の Q 値を可能な限り低く設定し、遅れ要素のない自励発振を用いることにより再現性のある電気二重層力計測が可能であることを示した。実験では、pH 7 の水溶液中において正に帯電する PL 膜上に固定した lambda DNA 上において周波数シフトマップ法を用いて EDL 測定を行った。その結果、10 mM KCl 水溶液中では基板と DNA 分子の拡散二重層が混ざってしまうために定量的な電荷密度計測が困難である。一方で、100 mM KCl 中では Debye 長さが DNA 分子の直径よりも小さいために、分子と基板上における拡散二重層が混ざらず、定量的な電荷密度計測が可能であることを示した。

<sup>\*8)</sup> 液中環境下における AM-AFM 測定により、試料表面の粘弾性測定を行ったという報告はあるが、<sup>137)</sup> 電気二重層力の違いによるカップリングと比べるとエネルギー散逸量は桁違いに小さいと考えられる

## 第 7 章

# 結論と今後の展望

本論文では, FM-AFM を用いた液中環境下における nm scale での表面電位・電荷分布計測が可能であるか検討し, それによって得られた知見を再構築することで新たな物性計測手法の開発を行った. 本章では, 本論文でこれまでに述べてきた研究結果を総括し, 最後に今後の研究課題について述べる.

### 7.1 総括

探針-試料間に働く静電相互作用力の計測および理論的解析

第 4 章では, 非極性媒質および極性媒質中において, 導電性金属コートカンチレバーおよび導電性金属試料との間に変調信号を含む交流電圧を印加することで, カンチレバーに誘起される静電的力の起源に関して考察を行った. その結果, 以下のような知見が得られた.

1. 極性溶媒である水溶液中において, 導電性金属コートカンチレバーおよび導電性試料との間に変調周波数  $\omega_m$  の交流電圧を印加することにより得られる励振スペクトルの解析を行い, その結果, 駆動力には表面張力と静電気力の 2 成分が並列に存在することを明らかにした. 表面張力は Cole-Cole 型の緩和特性を示し, 数十 kHz を境界として低周波領域では表面張力, 高周波領域では静電気力が支配的となることを明らかにした. この結果は, 極性溶媒中での静電気力計測のためには数十 kHz 以上の変調周波数が必要であることを示している.
2. 非極性媒質として, 大気およびフッ化炭素液体, 極性媒質として, 1 mM KCl 水溶液, acetonitrile および acetic acid を用いて,  $2\omega_m$  成分の静電励振スペクトルの探針-試料間距離依存性の解析を行った. その結果, いずれの媒質中においても高周波における静電気力成分は探針-試料間距離依存性が見られ, 理論値とも近い値になることが明らかとなった. また極性媒質中では, 媒質の極性が強くなるに従って表面張力が大きくなることが明らかとなった.
3. 非極性媒質および極性溶媒中にて, 導電性金属コートカンチレバーおよび導電性試料との間に表面張力が追従しない高周波の変調信号を含む交流電圧を印加し, カンチレバーに誘起される静電的力の  $2\omega_m$  成分を Lock-in 検出し, nm scale で

の探針-試料間距離依存性の解析を行った。その結果、非極性媒質中においては静電気力に急峻な立ち上がりが見られるが、極性媒質中においてはまったく立ち上がりが見られないことを明らかとなった。

4. 上記で説明したように、静電気力に局所性が見られない結果を理論的に考察を行った。その結果、電気二重層の静電容量がバルク溶液の静電容量に対して直列に繋がっているために、探針-試料間距離が小さくなるにつれてバルク溶液にかかる電圧の分圧率が小さくなるためであることが明らかとなった。拡散二重層は数十 kHz 以上の周波数で定常状態となり、静電容量を無視できるのに対し、吸着層は数百 MHz 程度に渡って静電容量をもつために、それ以上の変調周波数が必要であることを示している。

#### 振幅変調法を用いた誘電分散測定手法の開発

第5章では、第4章で得られた液中環境下における静電励振原理の知見を用いて、AM 変調信号を含む交流電圧を印加することで、カンチレバーに誘起される高周波領域における静電相互作用力の理論的考察を行い、試料表面における誘電分散測定が可能か考察を行った。その結果、以下のような知見が得られた。

1. 第4章で説明したように、変調信号を含む交流電圧をカンチレバーと試料との間に印可し、それにより誘起される静電気力をカンチレバーの変位信号より直接的に検出した場合、カンチレバーの共振周波数以上では十分な信号レベルを得られないという問題がある。そのため、純水中において周波数  $\omega_{cr}$  の搬送波を周波数  $\omega_m$  の変調波で振幅変調 (Amplitude modulation: AM) した信号を含む、交流電圧をカンチレバーと試料の間に印加し、それによって誘起される  $\omega_m$  成分の探針-試料間距離依存性を調べた。その結果、 $f_{cr} = \omega_{cr}/2\pi$  が 1 MHz 以下では、距離依存性に周波数分散が見られるのに対し、それ以上の周波数では周波数分散が見られないことが明らかとなった。また、距離依存性が飽和する搬送波周波数であっても、大気中と比べると局所性がないことが明らかとなった。
2. 純水中において距離依存性が乏しい原因は、吸着層による分圧効果によるものである。実際に分圧効果を考慮に入れた静電気力の理論式を構築したところ、完全に実験結果と一致することが明らかとなった。
3. このように静電気力をカンチレバーの変位信号により検出したのでは、探針先端が受ける静電気力よりもカンチレバー全体の静電気力の方が大きく検出されてしまう。そのため、カンチレバーの共振周波数シフト変化により検出することにより探針先端に働く局所的静電気力計測手法の開発を行った。理論曲線とも良好一致を示しており、液中環境下においても局所静電気力計測が可能であることを示した。
4. バルク溶液の誘電緩和周波数が 42.5 MHz となる 3°C における 1-heptanol 中で同様の測定を行い、静電気力の搬送波周波数依存性を調べた。その結果、10 MHz を境界としてそれ以下の周波数帯では、周波数の増大とともに静電気力の急峻さが減少し、それ以上の周波数帯では増加することが明らかとなった。これは 10

MHz 以下では吸着層内の配向分極が定常状態へと移行するために、吸着層の静電容量が減少し、10 MHz 以上ではバルク溶液の配向分極が定常状態へと移行するために、バルク溶液の静電容量が減少するためであると考えられる。このように AM 変調信号を用いた静電気力測定において、固液界面における誘電分散測定が可能であることを明らかにした。

### 周波数シフトマップ法の高分解能表面電荷分布計測への応用

第 6 章では、FM-AFM を用いて、カンチレバーと試料表面に働く静電相互作用力の理論的予測および実験的考察を行い、水溶液中において nm scale での電荷分布・密度計測が可能であるか検討を行った。その結果、以下のような知見が得られた。

1. 探針として  $6.62 \mu\text{m}$  の直径をもつコロイダルプローブを用いて、探針と試料の表面電位が同符号であるときに働く電気二重層力を計測可能であるか検討を行った。その結果、1 次共振モードを用いた場合にはスクイーズ効果により機械的 Q 値がするために、周波数シフトとエネルギー散逸がカップリングしてしまい、電気二重層力を再現性よく検出することはできないが、2 次共振を用いることでスクイーズ効果を抑えることが可能であり、定量的な電気二重層力計測が可能であることを示した。
2. FM-AFM による電気二重層力検出に適したカンチレバーを選定するために、市販されている Nanosensors のカンチレバーの S/N 比の計算し、比較を行った。その結果、Nanosensors のカンチレバーはほとんど S/N 比に違い見られないことが明らかとなった。この理由として Nanosensors の全てのカンチレバーは大きさが同程度であるということが挙げられる。また Olympus 社製の低ばね定数・高共振周波数カンチレバーの S/N 比を計算したところ、Nanosensors のカンチレバーと比べて、高い S/N 比が得られることが明らかとなったが、いずれもばね定数が  $1 \text{ N m}^{-1}$  以下と小さいため、FM-AFM 測定には適さないと判断した。結果として、従来から用いられている PPP-NCHAuD がもっとも FM-AFM による電気二重層力計測に適していると判断される。
3. 生体分子上において FM-AFM を用いて分子スケールで電荷分布・電荷密度計測が可能であるか検討するために、lambda-DNA 分子を分散させた poly-L-lysine (PL) をコートした muscovite mica 表面を試料として、局所電気二重層力計測を行った。pH 7 の KCl 水溶液中において、シリコンカンチレバーは負に帯電しており、DNA 分子および PL 膜はそれぞれ負および正に帯電しているため、それぞれ斥力および引力的静電相互作用が働くと予想される。実験的に予想される通り、DNA 分子および PL 膜上においてそれぞれ斥力および引力に相当する周波数シフト-距離依存性が得られた。
4. 100 mM および 10 mM KCl 水溶液中において、DNA 分子上で周波数シフトマップを行い、2 つのイメージの比較を行った。10 mM KCl 水溶液中では、Debye 長さが  $3.07 \text{ nm}$  となり DNA 分子の直径  $2 \text{ nm}$  よりも大きいため、DNA 分子上の拡散二重層と基板上の拡散二重層が混ざり合ってしまうために、DNA 上の定



量的な電荷密度計測が困難である。それに対して、100 mM KCl 水溶液中では、Debye 長さが 0.97 nm と小さいために、定量的な電荷密度計測が可能であることが明らかとなった。

5. 100 mM KCl 水溶液中において、DNA 分子上で得られた周波数シフト-距離依存性を DLVO 力の理論式によりフィッティングを行ったところ、DNA 分子の表面電荷密度は  $-0.19 \text{ C m}^{-2}$  と見積もられた。この値は予想される  $-0.15 \text{ C m}^{-2} \geq \sigma_{0,\text{DNA}} > -0.30 \text{ C m}^{-2}$  の範囲内に収まっており、FM-AFM を用いて生体分子上における定量的な電荷密度計測が可能であることを明らかにした。

本論文を通して、FM-AFM を用いた液中環境下における高分解能静電気力計測および表面電荷分布計測の可能性について包括的に研究を行った。その結果、電気二重層容量による分圧効果のために、大気・真空中で一般的に用いられる KPFM と同様の原理では、表面電荷・電位計測が困難であることを実験的・理論的に明らかにした。一方で、AM 変調信号を含む交流電圧を用いた誘起静電気力計測では、固液界面における局所誘電分散測定が可能であることを明らかにした。更に、FM-AFM を用いることで、探針と試料の拡散二重層の重なり合いによって生じる電気二重層力を検出すれば、生体分子上において分子スケールでの電荷密度計測が可能であるということを示した。

## 7.2 今後の研究課題

本研究において、液中環境下での分子スケールでの電荷密度計測手法の開発を行ったが、強電解質中に限定される点や force-mapping 技術を使う必要があるといった点で、大気・真空中で用いられている KPFM と比べると、汎用性、定量性そして分解能という点で劣る。そのため、Tuning Fork を用いた誘起静電気力計測手法の開発を行い更なる分解能・定量性の向上を目指す。また、本研究で開発を行った電荷密度計測手法を用いて、帯電状態の異なる膜タンパク質が埋め込まれた細胞膜上や電荷密度の異なるグループが表面に分布した生体分子上において測定を行い、より実用性の高いものに改良する。

### 誘起静電気力の $1\omega_m$ 成分検出による表面電位計測

大気・真空中で行われている KPFM と同様の手法を液中環境下での測定に応用しようとした際の問題に関して説明する。誘起静電気力の  $2\omega_m$  成分はカンチレバー全体が受ける誘起静電気力のために局所性がないと述べたが、直流電圧は拡散二重層内で遮蔽されているために、このような背景力がなく局所的な誘起静電気力を検出することができるものと考えられる。このとき問題となるのが表面張力によるカンチレバーの寄生振動である。この寄生振動が、電位の変化や時間の経過とともに変化しなければ、問題はないが通常安定することはないため、表面張力による寄生振動を抑える必要がある。前提条件として、変調周波数は off-resonance (カンチレバーの 1 次共振周波数の  $1/3$  以下の周波数) である必要がある。共振ピークにかかる程度の周波数を用いた場合、探針-試料間相互作用による Q 値の減少による振動振幅の抑圧がアーティファクトとして現れてくるため、それ以下の周波数帯を用いる必要がある。特に FM 検出を用いることを

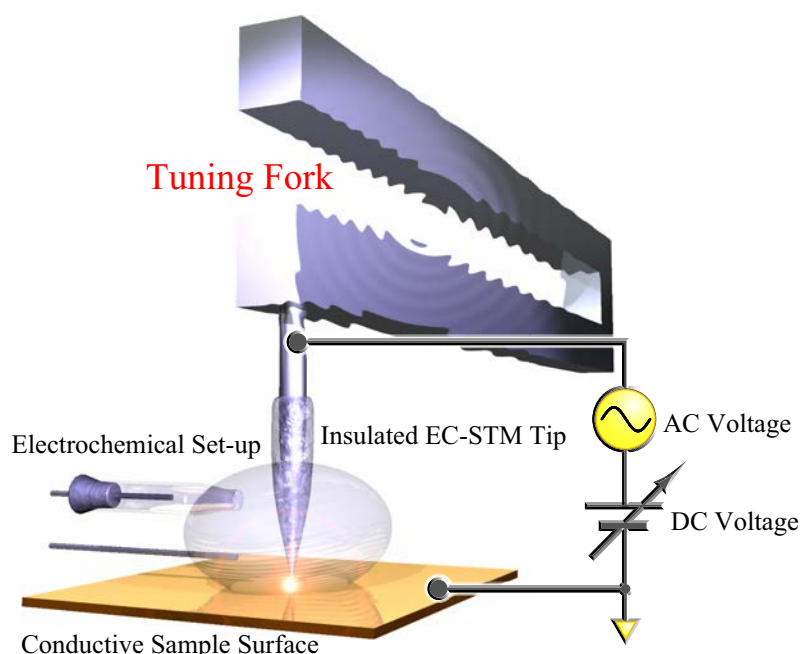


図 7.1 液中環境下における局所的誘起静電気力計測のための Tuning Fork 装置構成の模式図.

前提とすると PLL の典型的な帯域である 1 kHz 以下である必要がある.

この問題の解決策として、次のような方法が考えられる.

1. 共振周波数の大きなカンチレバーの使用
2. 自己検出機能を有する AFM 探針 (i.e. Tuning Fork や Kolibri sensor) の使用
3. 絶縁コートカンチレバーの使用

共振周波数が 1 MHz 以上のカンチレバーを用いることで、変調周波数を表面張力が問題とならない数百 kHz 帯に合わせることができる. 共振周波数の増加に従ってばね定数もまた増大するため、Bio-Lever fast などサイズを小さくすることでばね定数の減少を抑えたものを使用する必要がある. より実用性が高いと考えられる方法として、自己検出機能を有する AFM プロブの一つである Tuning Fork が挙げられる. 図 7.1 に液中環境下における Tuning Fork の装置構成の模式図を示す. このように、Tuning Fork は STM 探針と同様の形状をもっており、試料表面と平行に向き合った構成になる部位が存在しないために、低周波領域であっても表面張力が問題とならない考えられる. Tuning Fork は液中環境下において高分解能観察が可能であるという報告が既になされており、<sup>323-327)</sup> 液中環境下における誘起静電気力計測のために適した形状をしていると言える. また、図に示すように探針先端以外の全ての部分がポリマーなど絶縁体でコーティングされたカンチレバーが市販されており、これを用いれば表面張力による寄生振動を抑えるだけでなく、探針先端以外から受ける誘起静電気力を抑えることができるため、更なる分解能の向上が期待される.

その他にも、高次共振モードを用いるという方法もあるが、液中環境下において表面形状像取得のために、超高真空中と比べると大きな探針-試料間相互作用を用いる必要

があり、表面形状像とのデカップルは困難である。また、金属コートしたコロイダルプローブであれば、探針-試料間に誘起される静電気力が通常のカンチレバーと比べて大きいため、 $\mu\text{m}$  scaleでの表面電位計測が可能であると考えられる。しかしながら、実際に両面白金コートコロイダルプローブを購入し、2次共振モードを用いて実験を行ったが、表面電位計測が可能であるという証拠は得られていない。この理由は現段階では不明であり、今後検討していく必要がある。

#### SECPM と FM-AFM を組み合わせることによる表面電位計測

走査電気化学電位顕微鏡法 (SECPM)<sup>328,329</sup> は、EC-STM 探針に Voltage-Follower を接続し、探針が試料表面の電気二重層内の静電場を検出する手法である。探針に上記でも述べた探針先端以外の全ての部分がポリマーなど絶縁体でコーティングされたカンチレバーや、Tuning Fork に EC-STM 探針を用いることにより、FM-AFM と組み合わせることも可能である。これにより、溶媒和力や静電相互作用力と、電気二重層内の静電場の関係などを議論できるものと考えられる。

#### 溶媒和力による吸着層内電場計測

溶媒和構造は固体表面の帯電状態によって決定するため、この構造を計測することにより吸着層内での静電場を計測することも可能であると考えられる。FM-AFM により溶媒和力を計測可能であるということは明らかとなったが、検出される溶媒和力と溶媒分子の自由エネルギーの関係など理論的なことは明らかとなっていない。また、試料の電位によって、溶媒和構造および溶媒和力がどのように変化するかといったことも明らかとなっておらず、電気化学セットアップを用いて、金属表面における溶媒和構造計測を行う必要がある。

#### 電荷密度計測手法を用いた分子スケールでのラフト構造の解明

眼球内にある視細胞は、外部からの光を最終的にイオンポンプによる電気的信号に変換し、脳へその信号を伝達することが知られる。このような高感度かつ高密度の生体機能はその細胞膜上に存在する機能タンパク質によるものである。図 7.2(a) に眼球および眼球内の視細胞上にあるラフト構造における情報伝達ネットワークの模式図を示す。こういったタンパク質のほとんどはラフト構造と呼ばれる膜マイクロドメインの一種で、スフィンゴ脂質とコレステロールに富む細胞膜上のドメインに集積していることが知られる。この部分構造は膜タンパク質あるいは膜へと移行するタンパク質を集積し、膜を介した信号伝達、細菌やウイルスの感染、細胞接着あるいは細胞内小胞輸送、さらに細胞内極性などに重要な役割を有する機能ドメインである。しかしながらその詳細な信号伝達メカニズムは明らかとなっていない。一方で、第 6 章で FM-AFM を用いて電気二重層力を検出することにより、固液界面において分子スケールでの電荷密度計測が可能であることを示した。この手法を用いることにより電荷密度の違いから分子種識別が可能であると考えられる。図 7.2(b) に膜タンパク質を埋め込んだ脂質膜上での分子識別の模式図を示す。このようにマイカ基板など上に膜タンパク質およびリン脂質を展開し、モデル細胞膜試料の作成を行う。このとき帯電状態の異なる膜タンパク質

## 7.2 今後の研究課題

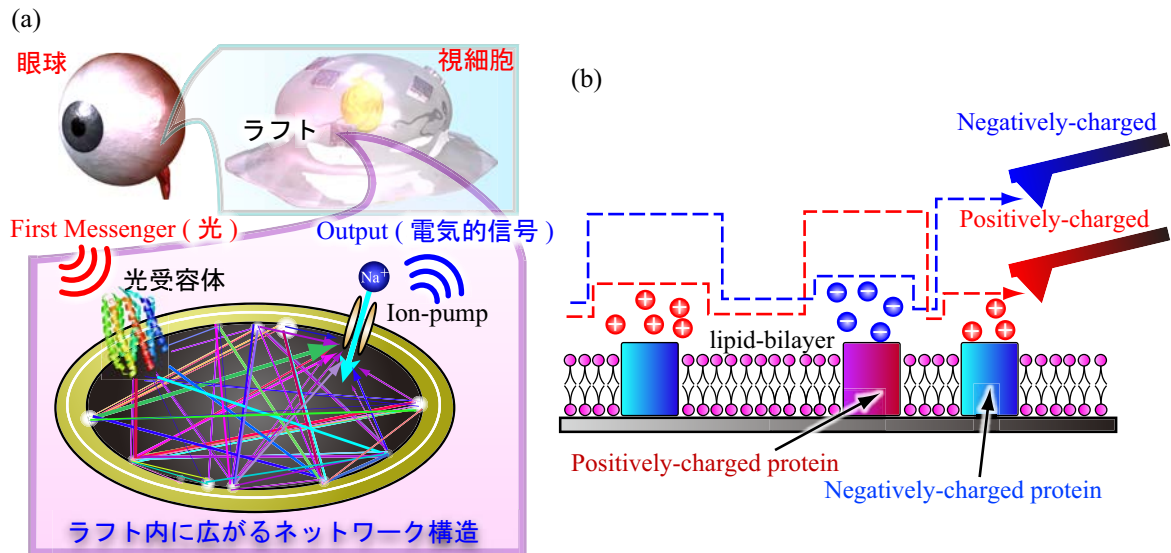


図 7.2 (a) 眼球内にある視細胞および細胞膜上にあるラフト構造内における信号伝達回路の模式図. (b) FM-AFM を用いた電荷密度計測手法による, 膜タンパク質を埋め込んだ脂質膜上での分子識別の模式図.

を埋め込んだ試料を用いて, 周波数シフトマップ法やエネルギー散逸測定により, それぞれの分子上での電荷密度を測定し, 電荷密度の違いからラフト構造内での膜タンパク質の配列を明らかにする. また電気化学的に探針電位が制御し, いくつかの異なる電位で測定することにより, 更に詳細な分子識別が可能であると考えられる.

## 付録 A

# 超高真空中および水溶液中における絶縁基板上での有機分子の高分解能評価

本研究において行っているような FM-AFM による原子・分子レベルの固液界面研究については、かねてよりドイツ Johannes Gutenberg-Universität Mainz の Professor Angelika Kühnle の研究室と共同で研究を進めていたが、<sup>203)</sup> 融合ナノ基盤工学研究部門における海外派遣制度によって、在外研究を行う機会を得たので、同研究室に 2 週間滞在し、超高真空中および溶液中における、フラーレン分子膜の構造の違いを評価する研究を行ったので、その結果について以下で述べる。

### A.1 派遣先における研究内容

Professor Angelika Kühnle の研究室では、機能性分子を用いた新規機能性デバイス開発を一つの目的として、FM-AFM を用いて絶縁性の試料の表面の原子・分子スケールでの構造解析及び物性計測を行っている。分子を支持体として導電性基板に固定した場合に金属の電子と分子が相互作用してしまうことにより、機能発現が大きく損なわれてしまうことが知られている。走査プローブ顕微鏡の中で主流となっている、走査トンネル顕微鏡では、電氣的に導電性を有する試料表面しか構造計測を行うことができないという問題点があり、当該研究室では電氣的導電性の有無に拘わらず、構造計測することが可能である FM-AFM を用いて研究を行っている。<sup>330,331)</sup>

また、本論文の本編でも述べたように FM-AFM の技術革新が進み、液中環境においても超高真空中と同様に高分解能観察が可能となってきている。図 A.1 にこの派遣の研究目的の概念図を示す。機能性分子の中でも炭素構造体の中で有名なフラーレンの真空蒸着に関する知見を当該研究室は有しており、フラーレンを  $\text{CaF}_2(111)$  表面に固定した試料を用いて、超高真空中及び水溶液中において構造計測を行い、その比較を行うことを、当該派遣期間での研究目的とした。

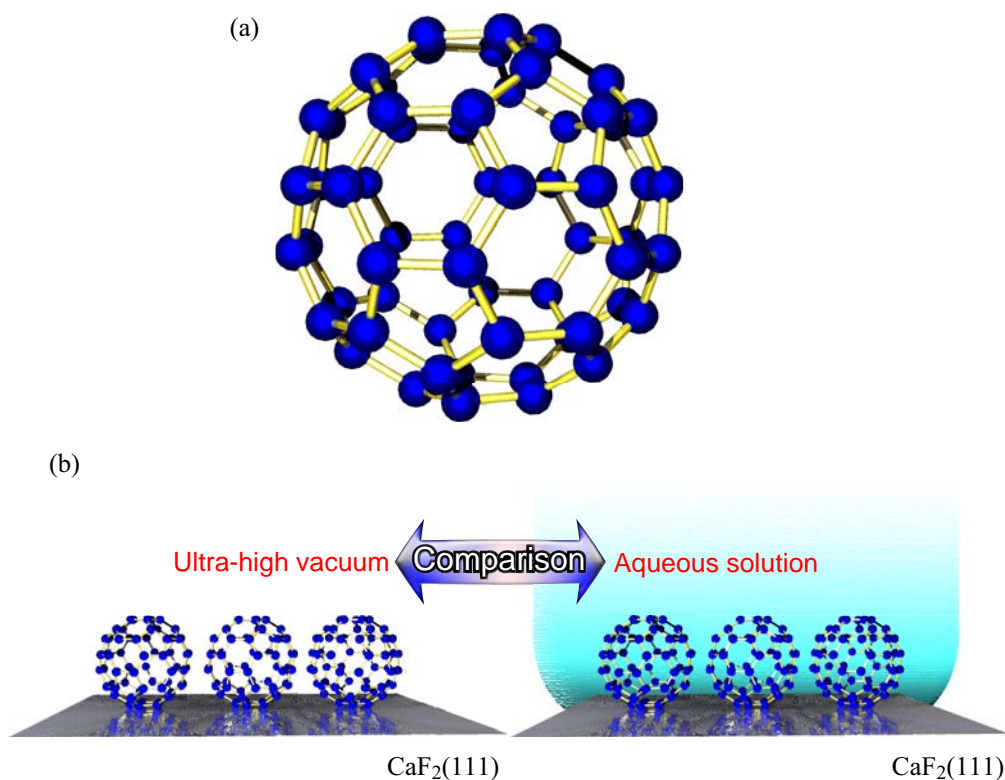


図 A.1 派遣先における研究目的の概念図.

## A.2 実験的手法

図 A.2 にフラーレン分子蒸着用チャンバー及び超高真空 FM-AFM 装置の写真を示す。装置は Omicron 社製であり、複数のチャンバーが連結しており、真空を破ることなく、同じチャンバー内で機能性分子の真空蒸着及び FM-AFM による構造計測が可能となっている。また、コントローラーには Omicron 社製のものを、位相同期回路 (PLL) には Nanosurf 社製の easyPLL Plus を使用している。

以下にフラーレンの真空蒸着のための蒸着条件を示す。

- UHV chamber (Omicron)
- Heating temperature of molecules: 365°C
- Heating temperature of substrate: 160°C
- Base pressure:  $1.6 \times 10^{-10}$  mbar
- Deposition rate is about  $1 \text{ \AA min}^{-1}$
- Deposition thickness is controlled by time

フラーレンは熱的に安定な分子であり、ソース及び基板両方を加熱した状態で、一定蒸着レートで蒸着を行い、蒸着時間を制御することにより膜厚を調節するという方法をとっている。

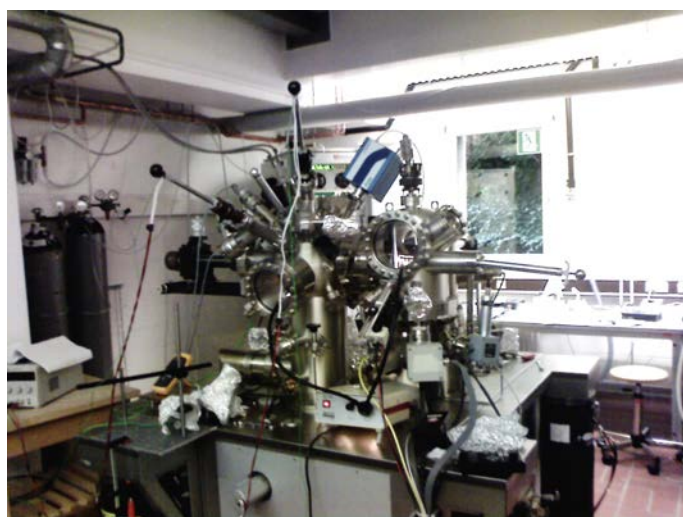


図 A.2 フラールン蒸着用チャンバー及び超高真空中計測用の FM-AFM 装置の外観.



図 A.3 液中環境下計測用の FM-AFM 装置外観.

図 A.3 に液中環境動作用の FM-AFM の外観を示す。外部からの振動や熱的外乱を防ぐための Isolation Chamber, AFM ヘッド及び光学系は, 研究室で独自に開発されたものを使用している。また, コントローラー及び PLL には, それぞれ Veeco 社製の Nanoscope 5 及び Nanosurf 社製の easyPLL Plus を使用している。

実験では, 超高真空及び液中 FM-AFM を用いて, 上記条件により,  $\text{CaF}_2(111)$  表面上に堆積したフラールン薄膜試料の高分解能構造観察を行った。

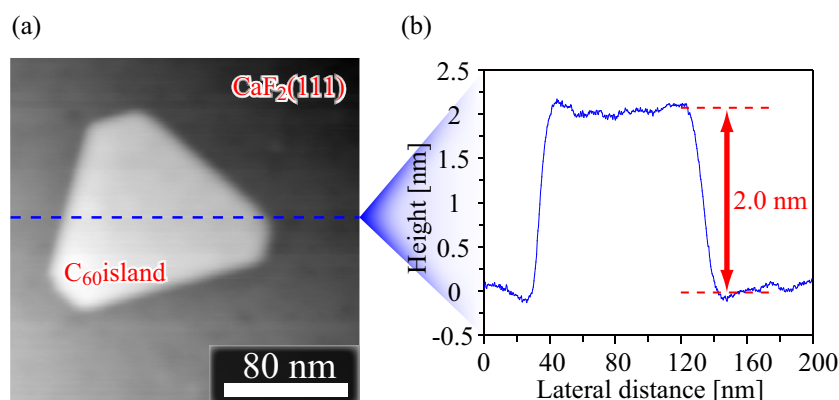


図 A.4 (a) 超高真空 FM-AFM により得られたフラーレン分子のアイランド構造の AFM 形状像. (b) (a) 内の破線に沿って得られた形状ラインプロファイル.

### A.3 実験結果と考察

図 A.4 に超高真空中において測定を行った, フラーレン分子を 0.1 分子層で真空蒸着した  $\text{CaF}_2(111)$  表面の表面形状像を示す. フラーレン分子は頂点を切り取った正三角形構造を有するアイランドを形成することが分かる. 図 A.4(a) の破線に沿った, 形状ラインプロファイルから, アイランド高さは 2.0 nm であることが分かる. フラーレン分子の直径が 1.0 nm であることから, アイランドは 2 分子層であることが分かる.

また, 図 A.5 に  $\text{CaF}_2(111)$  基板及びフラーレン薄膜アイランド上において得られた拡大形状像を示す.  $\text{CaF}_2(111)$  上の原子像及びフラーレン分子の分子像が明瞭に観察されている. また,  $\text{CaF}_2(111)$  上の原子像においては, 基板上部の一部に原子スケールの吸着物が観察されており, 基板の原子と区別することができることから, true atomic resolution と呼ばれる探針先端一原子により試料表面の形状像が取得されていることが示唆される. 一方で, 中央上部と右下部分に観察されている吸着物の外見が全く同じであることから, double-tip に近い状態になっていることも分かる.

図 A.6 に  $\text{CaF}_2$  飽和水溶液中において測定を行った, フラーレン分子を 5 分子層で真空蒸着した  $\text{CaF}_2(111)$  表面の表面形状像を示す. 超高真空中で得られたものと同様のアイランド構造が明瞭に観察されており, 液中環境下であっても, 分子アイランドは安定した状態で存在することが分かる.

図 A.7 に  $\text{CaF}_2$  飽和水溶液中において測定を行った, フラーレン分子を 20–30 分子層で真空蒸着した  $\text{CaF}_2(111)$  表面の表面形状像を示す. 5 分子層のものとは異なり, 平坦な箇所がないことから,  $\text{CaF}_2$  が露出しておらず, 全てフラーレン分子で覆われていることが分かる. また, アイランド構造では表面が分子レベルで平坦であったのに対し, 表面には大きなラフネスがあり, 結晶構造を作っていないことも分かる.

上記の試料以外にもフラーレンの分子層を変えた試料作製を行い, 分子像取得を試みたが, どうしても分子像を得ることができなかった. その理由として, 装置系のノイズが少し多かったことも原因しているとも考えられるが, 超高真空中と比べると, 分子が



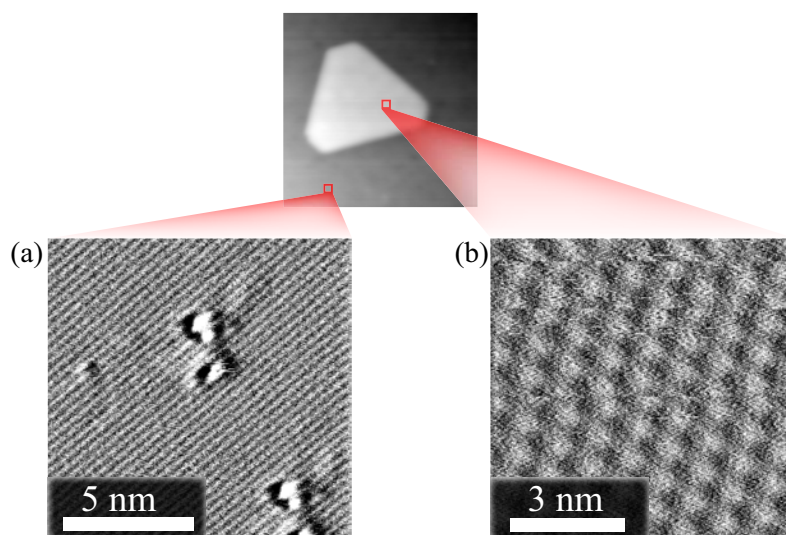


図 A.5 (a)  $\text{CaF}_2(111)$  表面の原子像, (b) フラーレン分子の分子像.

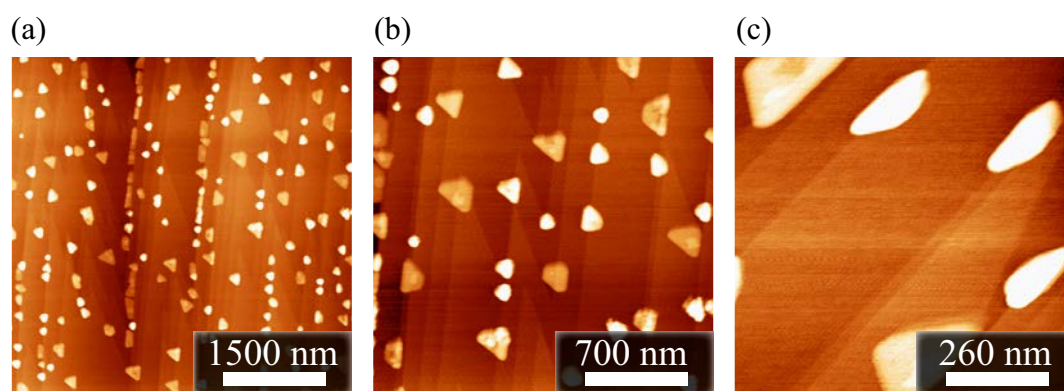


図 A.6  $\text{CaF}_2$  飽和水溶液中において観察を行った 5 分子層のフラーレン分子のアイランド構造. 3 つのイメージは同じ試料表面でスキャンサイズのみが異なる.

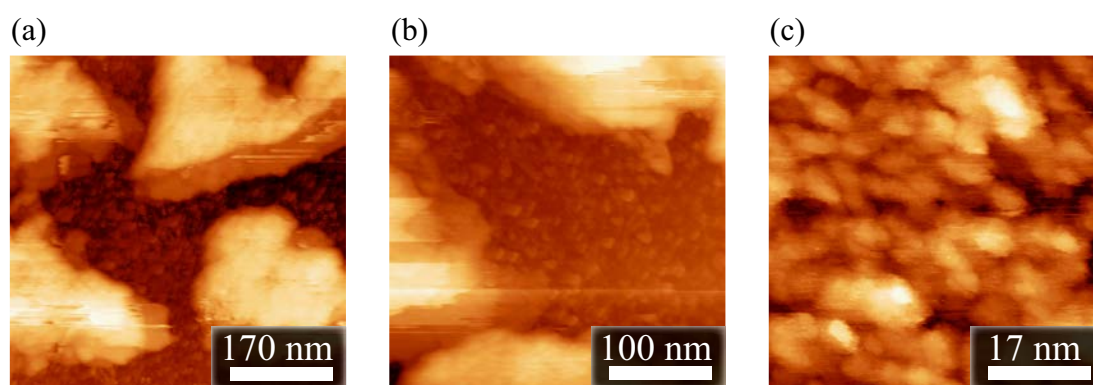


図 A.7  $\text{CaF}_2$  飽和水溶液中において観察を行った 20-30 分子層のフラーレン分子のアイランド構造. 3 つのイメージは同じ試料表面でスキャンサイズのみが異なる.

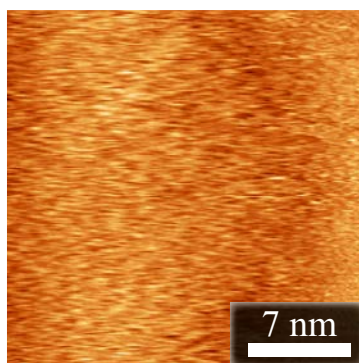


図 A.8  $\text{CaF}_2$  飽和水溶液中において観察を行ったフラーレン分子の高分解能観察.

分子スケールで揺らぎをもっているということも考えられる.

結論としては, 超高真空中において, FM-AFM を用いてフラーレン分子を 0.1 分子層で真空蒸着した  $\text{CaF}_2(111)$  表面の構造計測を行い,  $\text{CaF}_2(111)$  表面の原子像およびフラーレン分子の分子像の取得に成功した. 一方で,  $\text{CaF}_2$  飽和水溶液中においても同様の測定を行ったが, フラーレン分子の分子像は得られなかった. その一つの理由としてフラーレン分子が疎水性をもち, 水溶液中ではフラーレン分子上には安定な溶媒和構造を作ることが困難であるため, 若干の揺らぎを持つことが考えられる.

## 付録 B

# 静電励振法のイメージングへの 応用

本章では、第 4 章で述べた静電励振原理を用いてカンチレバーを機械的に励振し、FM 検出法を用いた試料表面の形状像取得に応用可能であるか検討する。以下ではこの原理による励振法を静電励振法と呼ぶ。

### B.1 静電励振法の装置構成

カンチレバーと対向電極間に交流電圧を印加したすることで、大きな誘起静電気力を得るためには二つの電極を近接する必要があるが、第 4 章で述べたように表面張力は対向する電極が mm scale で離れていても、大きな駆動力を得ることが可能である。一方で、表面張力であっても、バルク溶液抵抗を可能な限り抑えた上で、対向電極をカンチレバーに近づけることで、より大きな駆動力を得ることができる。また、表面張力を得るために対向電極は液セル内のどこに配置しても良いはずであるが、実験的にはカンチレバーに平行して配置することにより、より大きな表面張力が得られることが分かった。これは、対向電極はカンチレバーと平行して設置することにより、カンチレバーの片側に電界が集中し、カンチレバーの背面と前面での表面張力差が大きくなるためであると考えられる。そのため、この条件を満たす方法として、カンチレバーに背面金コートレバーを用いるとともに、透明ガラス電極である酸化インジウム錫 (Indium Tin Oxide: ITO) 電極を、液中 AFM の光てこ法において気液界面をなくすために用いられるガラス面に設置し、対向電極として用いることとした。

図 B.1(a) に開発を行った装置構成の模式図、図 B.1(b) にその外観を示す。ITO 電極には表面に 20 nm 厚さの ITO が蒸着された市販のガラス電極 (Aldrich 576352) を用いた。このように気液界面をなくすために用いているガラス上に ITO ガラス電極を Araldite adhesion (Huntsman Advanced Materials) により張り付け、対向電極として用いた。カンチレバー背面と ITO 電極間の距離はおよそ 1 mm である。カンチレバーの導通をとるためには、表面全体に金コートが施されたステンレスのカンチレバーホルダーに導線をはんだ付けして用いた。カンチレバーの下に銀の板を配置し、背面金属コート

## B.1 静電励振法の装置構成

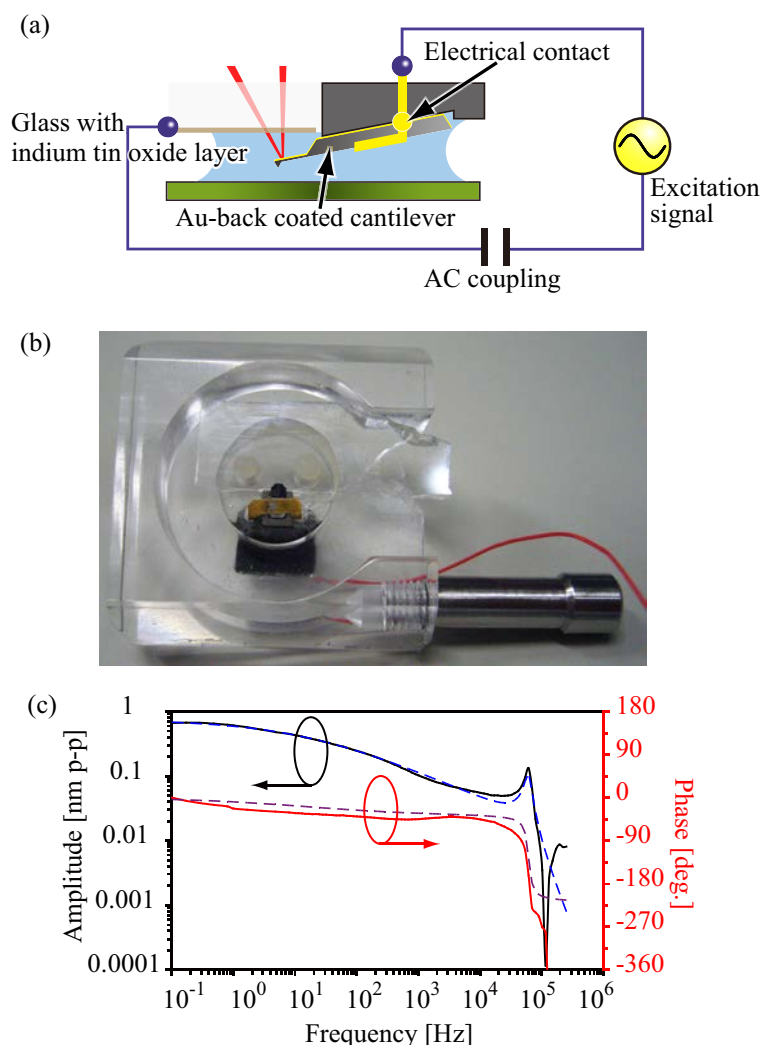


図 B.1 (a) ITO 電極を用いた静電励振法の模式図. (b) 開発を行った静電励振法のためのカンチレバーホルダーの外観. (c) 静電励振法により取得した励振スペクトルの全体像.

に直接導通をとるようにした方が, high-dope されたカンチレバーの土台から導通をとる方法と比べて, 1.5–2.0 倍程度大きな駆動力が得られることが分かった. 電子回路から出力されるサージ電流により引き起こされる ITO 電極における電気化学反応や電解により, 電極表面が破壊されることを防ぐために, コンデンサを直流に繋ぎ AC カップリングを行った.

図 B.1(c) に,  $0.1 \text{ molL}^{-1}$  中において背面金コートカンチレバー PPP-NCSTAuD (Nanosensors,  $k_z = 7.4 \text{ N m}^{-1}$ ) を用いて取得した静電励振スペクトルを示す.  $0.28 \text{ V}_{\text{p-p}}$  の交流電圧を印加し, それによるカンチレバーの振動振幅を Lock-in Amplifier (AMETEK 7265) を用いて行った. 実線には実験曲線, 破線には式 (4.5) および (4.6) を用いたフィッティング曲線を示す. 測定により得られたカンチレバーの共振周波数 ( $f_{0,\text{liq}}$ ) と機械的 Q 値 ( $Q_{\text{liq}}$ ) はそれぞれ  $61 \text{ kHz}$  と  $4$  である. フィッティングにより,

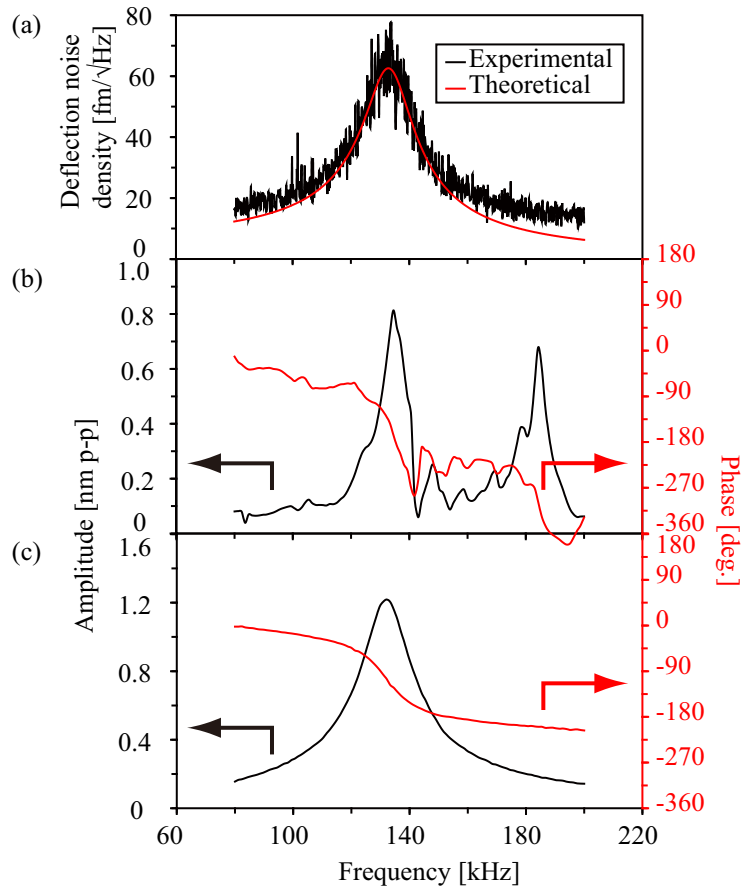


図 B.2 (a) KCl 水溶液中におけるカンチレバー ( $k_z = 42 \text{ N m}^{-1}$ ) の熱振動雑音スペクトルの実験結果とフィッティング結果. 変位換算ノイズは,  $13 \text{ fm}/\sqrt{\text{Hz}}$  と求めた. (b) ピエゾ励振法によって得られたカンチレバーの振動位相特性. (c) 静電励振法によって得られたカンチレバーの振動位相特性. 位相は全て負の値になるようにシフトして表示している.

$F_{\text{ss0}} = 5.1 \text{ nN}$ ,  $f_c = 15 \text{ Hz}$ ,  $\alpha = 0.42$ ,  $F_{\text{esf}} = 0 \text{ nN}$ , という結果が得られた. このことからカンチレバーは主に表面張力により駆動されていることが分かる. このように表面張力によってイメージングに必要な駆動力が得られることが確認された. また, このセットアップでは対向電極とカンチレバーの距離が離れているため, 表面張力が支配的となるが, 対向電極を近づけることにより静電気力的に励振することも可能である. 純水の比誘電率は真空中の 80 倍程度であり, 強電解質水溶液の場合であっても 60 倍程度<sup>278)</sup> と大きく, 小さな励振電圧でイメージングに必要な振動振幅を得ることが可能である.

次に, イメージングのために用いた背面金コートカンチレバー (Nanosensors PPP-NCHAuD,  $k_z = 42 \text{ N m}^{-1}$ ) の熱振動雑音および励振スペクトルの比較を行った. 図 B.2(a) に,  $0.1 \text{ mol L}^{-1}$  中において Spectrum Analyzer (Agilent Technology 4395A) を用いて取得を行ったカンチレバーの熱振動雑音を示す. 黒実線には実験曲線, 赤実線には式 (4.6) を用いたフィッティング曲線を示す. フィッティングの結果より,  $f_{0,\text{liq}}$  および  $Q_{\text{liq}}$  はそれぞれ  $132 \text{ kHz}$  および  $7.9$  と求めた. 光てこによる変位検出器の変

## B.2 静電励振法による高分解能イメージング

位換算ノイズは  $13 \text{ fm}/\sqrt{\text{Hz}}$  であった. 図 B.2(b) および B.2(c) に, それぞれピエゾ励振法および静電励振法により取得を行ったカンチレバーの励振スペクトルを示す. ピエゾ励振により得られたスペクトルには intrinsic な共振周波数である  $132 \text{ kHz}$  以外に  $185 \text{ kHz}$  にも大きなスプリアス共振ピークが現れていることが分かる. また, 位相曲線は理想的な単調な特徴とは大きく外れ, 複雑な変化をしていることも分かる. 一方で, 静電励振法によって得られた励振スペクトルはカンチレバーの SHO 近似での応答関数に酷似したスペクトルが得られていることが分かる. 静電励振法による励振スペクトル取得のために, PPP-NCHAuD は PPP-NCSTAuD と比べると大きなばね定数を持っているため,  $1.7 \text{ V}_{\text{p-p}}$  と大きな交流電圧を用いた. そのため, 電気化学反応による電極表面の劣化を避けるために低周波領域におけるスペクトルを取得していない. 静電励振法により得られるカンチレバーの駆動力はカンチレバーの背面金コートおよび ITO 電極の表面状態 (表面電位やラフネスなど) に依存するため, 実験ごとにばらつきがある. PPP-NCHAuD を用いた場合で, もっとも大きな励振効率を得られるときで,  $1 \text{ V}_{\text{p-p}}$  の交流電圧により  $0.4\text{--}1.0 \text{ nm}_{\text{p-p}}$  程度の振幅値が得られることが分かった. また, Weissmuller らは金コートのラフネスが大きいほど大きな表面張力が得られると報告しており,<sup>332)</sup> カンチレバーの背面金コートのラフネスを増加させることでより大きな励振効率を得られる可能性がある.

## B.2 静電励振法による高分解能イメージング

最後に開発を行った静電励振法を用いて絶縁性基板表面の原子スケールでのイメージングが可能であるか評価を行った. 試料としては劈開した白雲母 (muscovite mica) および, 劈開した塩化カリウム (potassium chloride: KCl) を用いた. 図 B.3 に muscovite mica の構造模式図を示す. muscovite mica は  $\text{KAl}_2(\text{Si}_3\text{Al})\text{O}_{10}(\text{OH}, \text{F})_2$  という構造式をもっており, 図に示すように層状構造をもっている. 鉱物学的には単純な構造を有しておらず, ものによって組成が異なるといった懸念もあるが, 劈開することにより容易に原子スケールで平坦で且つ清浄な面が得られることや, 原子像が得られやすいという理由により AFM 測定の標準試料として一般的に用いられる. 図 B.4 に KCl の構造模式図を示す. KCl の結晶構造は面心立方格子型の結晶構造であり, 結晶構造学的に極めて単純な構造をもつ. また, KCl は水溶液に可溶であるため, 形状像取得中にも試料表面が後退していくというような現象が見られるため, 可能な限り高濃度の KCl 水溶液中で測定を行う必要がある.

FM-AFM イメージ取得のためには高ばね定数の背面金コートカンチレバー (PPP-NCHAuD) を用いて, 一定振幅モードにより行った. 図 B.5(a) に,  $0.1 \text{ mol L}^{-1}$  中において観察を行った劈開した muscovite mica 表面の原子像を示す. この像は  $0.2 \text{ nm}_{\text{p-p}}$  の振動振幅で Constant frequency mode により取得したものである. 走査速度は  $260 \text{ nm sec}^{-1}$  であった. 観察されている輝点は Si 原子に相当するものであると考えられる.<sup>25)</sup> 図 B.5(b) に, 高濃度 KCl 水溶液 ( $1.0 \text{ mol L}^{-1}$ ) 中において観察を行った劈開した KCl 表面の FM-AFM 像を示す. この像は  $0.2 \text{ nm}_{\text{p-p}}$  の振幅で, 平均周波数シフトが  $+90 \text{ Hz}$  になるようにして Constant height mode により取得したものである. 走査速度は  $190 \text{ nm sec}^{-1}$  であった. 観察された正方格子の間隔は  $0.45 \text{ nm}$  であり, 表面再構成によ

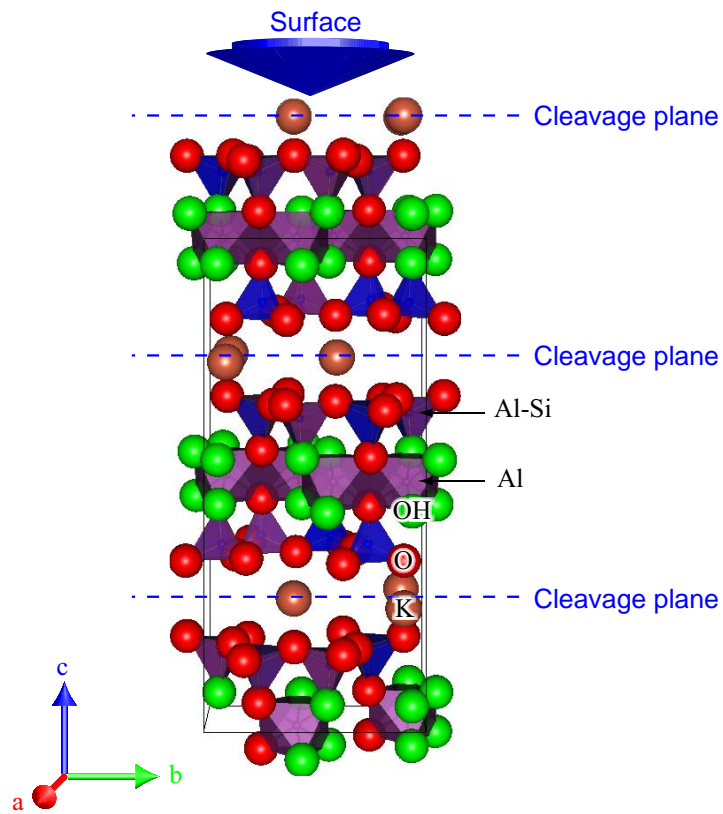


図 B.3 muscovite mica の結晶構造.

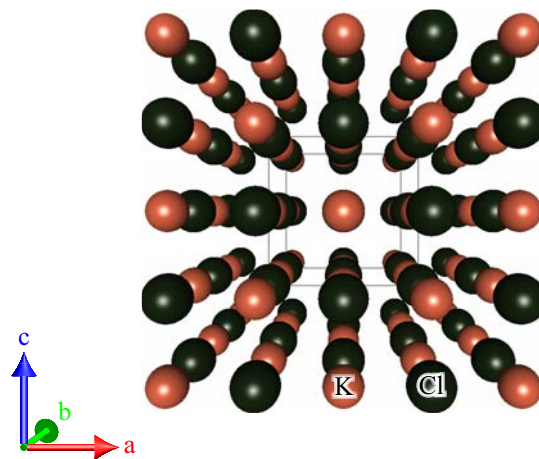


図 B.4 KCl の結晶構造.

## B.2 静電励振法による高分解能イメージング

---

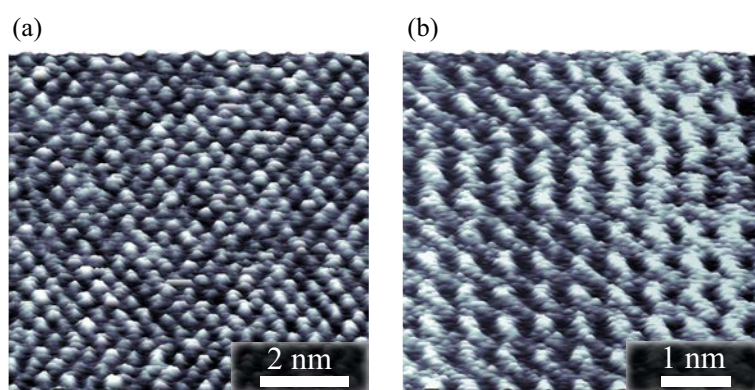


図 B.5 静電励振法を用いて得られた水溶液中における FM-AFM イメージ. (a) KCl 水溶液中における劈開した muscovite mica の表面形状像 ( $\Delta f = +110$  Hz). (b) 高濃度 KCl 水溶液中における劈開した KCl の表面の一定高さによる周波数シフト像.

り表面に突き出た Cl 原子によるものであると考えられる.<sup>333)</sup> このように静電励振法を用いて, 絶縁体表面において高分解能観察可能であることを示した.



## 付録 C

# RF-AM 変調静電励振法によるイメージング

本章では, 第 5 章で述べた AM 変調信号を用いてカンチレバーを励振を誘起静電気力により励振する手法を用いて, 液中環境下において FM-AFM 測定が可能かどうか検討する. また光熱励振法の問題点についても述べるとともに, 本手法のメリットについても述べる.

### C.1 光熱励振法の問題点

3.2.2 節で説明したように, FM-AFM の動作のためにはカンチレバーを常にその共振周波数で励振させる必要があるが, 液中環境下においてはスプリング共振ピークの問題のために定量的な力計測が困難となる. そのため, 本論文では光熱励振法を用いてカンチレバーの励振を行い, 測定を行っている. 光熱励振法の駆動原理として, 片面金属コートカンチレバーの場合には, 熱的弾性 (Thermo Elastic: TE) 波が支配的であることが明らかとなっている.<sup>172)</sup> これは励振用の変調信号を含むレーザーをカンチレバーの背面根元に照射した際に, 片側金属コートとカンチレバー本体の間の熱膨張係数の違いによって引き起こされるものである. カンチレバーは 100–400  $\mu\text{m}$  程度の長さをもつため, レーザーが照射された位置からカンチレバーの端まで熱拡散するには有限の時間がかかる. このため光熱励振法を用いてカンチレバーを駆動した場合, 高速駆動が困難となる問題がある.<sup>334)</sup> また, これは一種の緩和現象であるため, 励振スペクトルを測定した際に, その位相曲線はカンチレバーの intrinsic な特性から大きく外れたものとなることを意味する.

### C.2 RF-AM 変調静電励振法によるカンチレバーの励振

5.2.2 節において, 図 5.4 に示すように, AM 変調信号を含む交流電圧による誘起静電気力を用いて, カンチレバーを励振すれば平坦な励振スペクトルが得られることを述べた. 従って, 他の励振法と比べて外乱の影響を受けずに, カンチレバーを安定して励

## C.2 RF-AM 変調静電励振法によるカンチレバーの励振

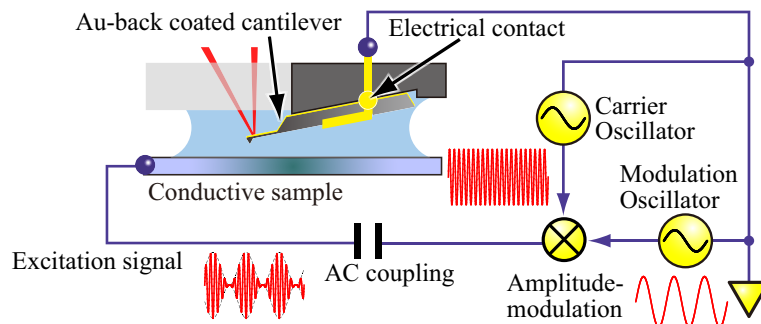


図 C.1 RF-AM 変調静電励振法による導電性基板表面のイメージングのための装置構成. 背面金コートカンチレバーを用いて, カンチレバーと試料との間に誘起される静電気力を用いてカンチレバーの励振を行う.

振可能であることが予想される. どの程度, 他の励振法と比べて特性が優れているか確かめるために, 他の励振手法との比較を行った. 以下では, AM 変調信号を含む交流電圧による静電励振法を RF-AM 変調静電励振法と呼ぶ. 図 C.1 に RF-AM 変調静電励振法のための装置構成の模式図を示す. 装置構成は, 図 5.2 のものと全く同じであるがイメージングのために背面金コートカンチレバーを用いている点と, 50  $\omega$  終端を用いていない点異なる. 探針側に金属コートされたカンチレバーの場合, 探針が試料に接触し探針先端に発生した高電場により, 探針先端の金属コートが破壊されるということが起こる. それにより探針先端の形状が変わってしまい, 高分解能観察に適用することが難しくなるため, 背面金コートカンチレバーを用いた. 図 C.2(a), C.2(b) および C.2(c) にそれぞれ, 純水中において piezo 励振法, 光熱励振法および RF-AM 変調静電励振法を用いて取得した, 背面金コートカンチレバー (Nanosensors PPP-NCHAuD,  $k_z = 42 \text{ N m}^{-1}$ ) の励振スペクトルを示す. 黒および赤実線は実験にはそれぞれ, 実験により得られた振幅および位相曲線を示し, 青および緑の破線はそれぞれ, カンチレバーの応答関数の式 (3.9a) によるフィッティングにより求めた振幅および位相曲線を示す (ただし, piezo 励振のスペクトルにおけるフィッティング曲線はカンチレバーの共振周波数の位置を示す程度の意味しかない). このように振幅および位相曲線は不連続な曲線を描いており, 定量的な力計測が難しいことが分かる. また, 高周波ほど振幅値が増大する HPF 特性が見られている. 本来, piezo 素子はその共振周波数以上では振動させることができないが, カンチレバーホルダーや液セルなどの共振周波数のほとんどが数十 kHz 以上にあるため, このような特性になる. 光熱励振法では, およそ  $13 \text{ mW}_{\text{p-p}}$  のエネルギーをカンチレバーに投入して励振を行った. このように piezo 励振法によるスペクトルとは異なり, 単一の共振ピークが得られており, 振幅および位相曲線は連続的となっていることが分かる. しかしながら, 振幅曲線は周波数の増大とともに減少しており, 緩和特性を示しており, 位相曲線もフィッティングの曲線からは大きく外れている. RF-AM 変調静電励振法による励振スペクトルは, 図 5.4 に示したのと同じである. このように単一の共振ピークが得られているだけでなく, 振幅および位相曲線ともに平坦な特性が得られており, フィッティング曲線とも完全に一致していることが分かる.

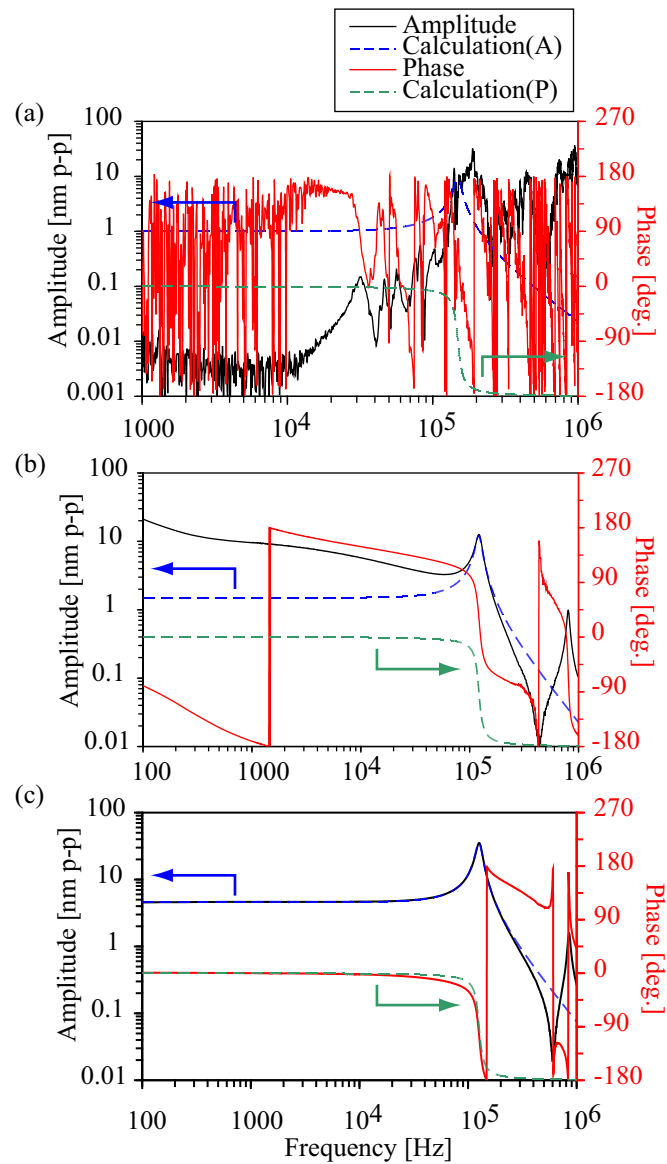


図 C.2 (a) ピエゾ励振法, (b) 光熱励振法, (c) RF-AM 変調静電励振法により得られた背面金コートカンチレバーの励振スペクトル. 黒および赤実線がそれぞれ, 実験により得られた振幅および位相曲線を表し, 青および緑の破線がそれぞれ, 式 (3.9a) によるフィッティングにより得られた振幅および位相曲線を示す. いずれも位相を反転して表示している.

### C.3 RF-AM 変調静電励振法の性能評価

次に3つの励振法を用いてカンチレバーを励振場合に測定されるカンチレバーの実効的な機械的 Q 値の比較を行った。カンチレバーの機械的 Q 値は次式のように、位相曲線の勾配より求めることができる。

$$Q = -\frac{f_0}{2} \frac{d\phi_{cl}}{df} \quad (C.1)$$

式 (C.1) を用いて、図 C.2 に示す位相曲線より、求めたカンチレバーの共振周波数近傍での、Q 値の周波数依存性を図 C.3 に示す。振動振幅値は図 C.2 に示したものと同一のものである。図 C.3(a) に piezoelectric 励振法における Q 値の周波数依存性を示す。このようにカンチレバーの intrinsic な共振ピークは 126 kHz にあるはずであるが、piezoelectric 励振により得られたスペクトルでは 126 kHz には共振ピークが見られず、140 kHz に大きな共振ピークが見られることが分かる。そしてこの共振ピークにおける Q 値は 80 程度と見積もられ、この共振ピークを用いて FM 検出法により測定した場合、式 (3.2.3) より周波数シフトは 1/10 程度に見積もられてしまうことが予想される。図 C.3(b) に光熱励振法における Q 値の周波数依存性を示す。このように intrinsic な共振周波数である 126 kHz に単一の共振ピークを得ることが可能であり、また Q 値は 8.1 である。図 C.3(c) に RF-AM 変調静電励振法における Q 値の周波数依存性を示す。光熱励振法と同様に共振周波数は 126 kHz にあるが、その Q 値は 7.8 となっている。このように RF-AM 変調静電励振法において検出されるカンチレバーの Q 値は、光熱励振法で検出されるものと比べて 0.3 程度低く見積もられている。これは光熱励振法において熱拡散の遅れによる緩和特性が励振特性に表れており、Q 値を増加させているためであると考えられる。ただし、この 0.3 という値は  $Q_{total} = 8$  に対して、4% 程度にしか過ぎないため FM 検出法において大きな問題にはならないと考えられる。

次に光熱励振法における緩和効果の別の問題点について考える。図 C.2(b) に示す光熱励振法の励振スペクトルにおいて、数 kHz にカットオフ周波数を有するものと 100 Hz 以下にカットオフ周波数を有するものの 2 つの緩和過程が見られる。大気中において同じカンチレバーの励振スペクトルを取得した際に数 kHz にカットオフ周波数を緩和過程のみしか見ることができない。そのため、100 Hz 以下にカットオフ周波数を有する緩和過程は粘性の高い流体中に特有の熱拡散現象であり、恐らく流体の熱膨張によるものであると考えられる。<sup>171)</sup> また、この応答速度の遅い緩和過程および半導体カンチレバー特有の緩和特性を示さない電子的ひずみ (Electronic Deformation: ED) 効果を見れば、光熱励振法における励振スペクトルは次式に示す Cole-Cole 型の緩和の次式によりフィッティングが可能である。

$$A_{cl}(\omega) = G_{cl} \frac{F_{th,0}}{1 + [i(\omega/\omega_c)]^\alpha} \quad (C.2)$$

ここで  $\alpha$  は 0.5–1.0 の間である。図 C.2(b) に示すスペクトルは、 $F_{th,0} = 5 \times 10^{-7} \text{ nN}_{p-p}$ 、 $f_c = \omega_c/2\pi = 5 \text{ kHz}$  および  $\alpha = 0.6$  によりフィッティング式と良い一致を示すこと

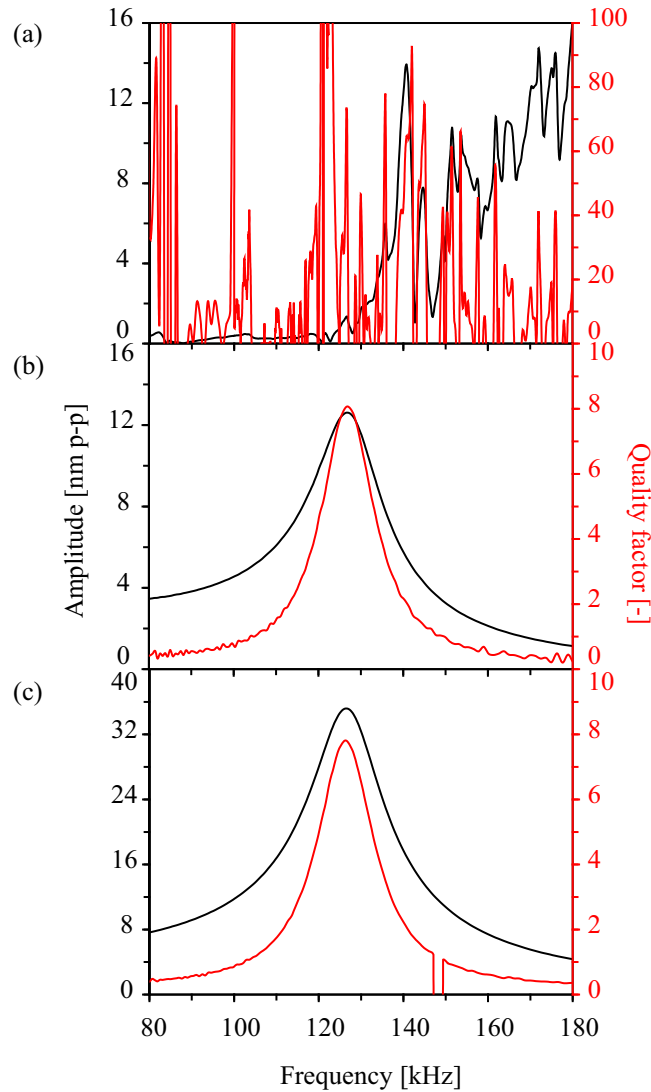


図 C.3 (a) ピエゾ励振法, (b) 光熱励振法, (c) RF-AM 変調静電励振法により得られた励振スペクトルより得られた Q 値.

が分かった. 熱拡散速度を決定する  $f_c = 5 \text{ kHz}$  や  $\alpha = 0.6$  はカンチレバー周囲のあらゆる外乱の影響を受けて経時的に変化すると考えられる. 外乱により  $\alpha$  が 0.5–0.7 に変動した場合を考える. 図 C.4(a) に, 式 (C.2) を用いてプロットした振幅値の両対数グラフを示す. 黒, 赤および青色の実線はそれぞれ,  $\alpha = 0.5, 0.6$  および  $0.7$  によりプロットしたものである. このように  $\alpha$  の違いによって, 共振周波数における振幅値が 2 倍程度変化していることが分かる. 図 C.4(b) に, 図 C.4(a) の計算結果と同じパラメータにより計算した共振周波数近傍での位相曲線を示す. FM-AFM の原理では常にカンチレバーを共振周波数において励振するために, 位相  $\phi = -270^\circ$  を帰還することにより自励発振を行う. 従って, このように外乱の影響を受けて  $\alpha$  の値が変化することで位相曲線が変化し, 励振する周波数が共振周波数から外れてしまったり, 検出される周波数シフトが揺らいでしまったりすることが予想される. この影響を調べるために, それぞ

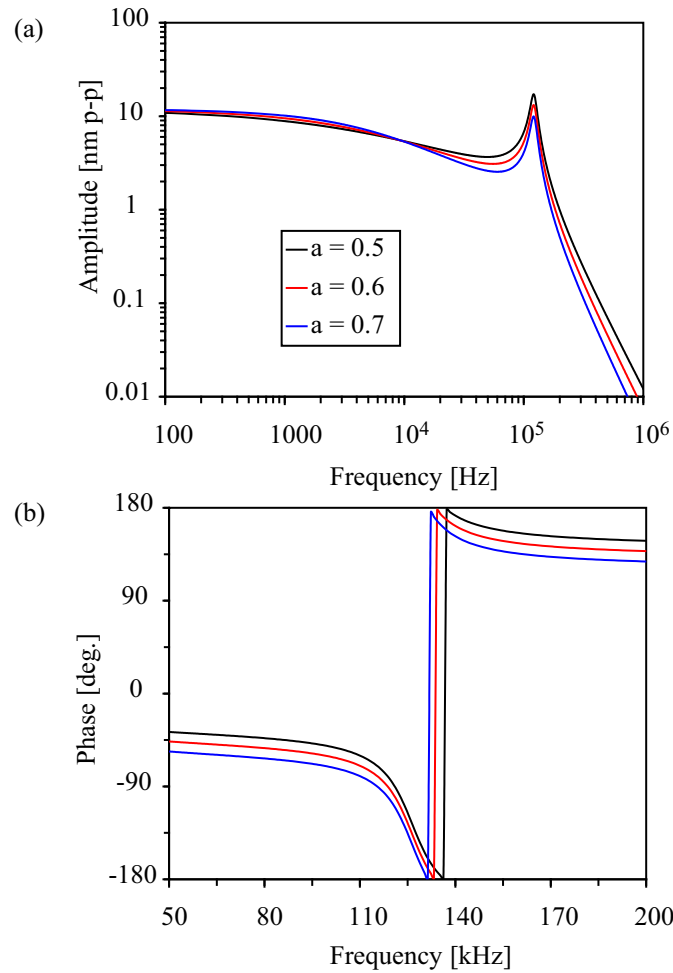


図 C.4 式 (C.2) より得られた光熱励振法による励振スペクトルの半経験曲線. (a) 両対数グラフによる振幅値, (b) 共振周波数近傍での位相曲線.

れの励振法において検出されるカンチレバー (PPP-NCHAuD) の共振周波数シフトの時間揺らぎの比較を行った. カンチレバーの共振周波数は 153 kHz, Sader 法により求めたばね定数は  $29 \text{ N m}^{-1}$  であった. 図 C.5 に, FM 検出法により検出されるカンチレバーの共振周波数シフトの時間推移を示す. 黒, 赤, 青色実線はそれぞれ, ピエゾ励振法, 光熱励振法および RF-AM 変調静電励振法によりカンチレバーを励振させた状態で検出される見かけ上の共振周波数シフトを示す. 振幅値はいずれの励振法においても  $5 \text{ nm}_{\text{p-p}}$  を用いた. このようにピエゾ励振法において検出される共振周波数シフトは表面形状像取得のために必要な 10 分という時間で大きく揺らいでいることが分かる. これは 3.2.3 節で説明した通り, スプリアス共振ピークの共振特性の変化を検出しているからである. 一方で光熱励振法および RF-AM 変調静電励振法において検出される共振周波数シフトの変化は安定しており, ほとんど変化がないことが分かる. このように光熱励振法および RF-AM 変調静電励振法ではピエゾ励振法と比べて検出される周波数シフトの揺らぎが小さいこと分かる. 一方で, 光熱励振法により得られたこの時間推移は

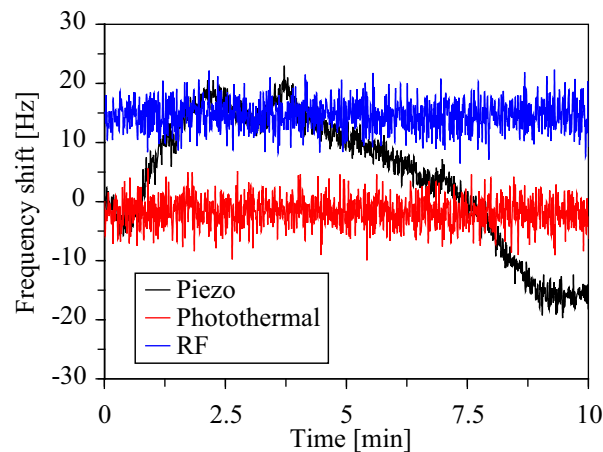


図 C.5 ピエゾ励振法 (黒実線), 光熱励振法 (赤実線), RF-AM 変調静電励振法 (青実線) を用いて, FM-AFM によりカンチレバー共振周波数シフトを検出したことによる見かけ上の周波数シフトの時間揺らぎ.

最大出力  $13 \text{ mW}_{\text{p-p}}$  の  $1/3$  程度の出力を用いて取得しているが, 最大出力を用いて取得した場合, 短い時間の間に大きな揺らぎが見られることが分かっており, 大振幅でカンチレバーを励振させる場合には問題となる.

#### C.4 RF-AM 変調静電励振法による液中 FM-AFM 観察

実際にこのような共振特性の変化が液中環境下における表面形状像取得にどのような影響をもたらすか調べた. RF-AM 変調静電励振法においては, 大きな振動振幅を得るためには導電性の試料を用いる必要がある. 試料として劈開した muscovite mica 表面にエピタキシャル成長させた Au(111) 表面を用いて,  $0.1 \text{ mM}$  KCl 水溶液中において測定を行った. 測定では背面金コートカンチレバー (PPP-NCHAuD) を用いた. 図 C.6(a), C.6(b), C.6(c) にそれぞれ, ピエゾ励振法, 光熱励振法および RF-AM 変調静電励振法により取得を行った一定周波数シフトによる表面形状像を示す. これらの像はいずれも  $0.5 \text{ nm}_{\text{p-p}}$  の振幅で, およそ  $\Delta f = +300 \text{ Hz}$  の一定周波数シフトモードにより取得したものである. 走査速度は  $1074 \text{ nm sec}^{-1}$  であった. それぞれの形状像において金 1 原子に相当する  $0.24 \text{ nm}$  程度のステップが明瞭に観察されていることが分かる. これらの像を比較しても大きな違いを見ることはできない. 図 C.6(d), C.6(e), C.6(f) にそれぞれ, 図 C.6(a), C.6(b), C.6(c) に示す表面形状像と同時に取得したエネルギー散逸像を示す. 液中環境下において観察されるエネルギー散逸像のコントラストの起源は明らかではないが, 探針-試料間相互作用力に比例して増大することは分かっている.<sup>322)</sup> 光熱励振法および RF-AM 変調静電励振法により取得した像においては, 形状像とのカップリングによるコントラストのみが観察されているが, ピエゾ励振法により取得した像においては, 像の中央部の青矢印に示す位置において不連続に変化している箇所が見られる. これは図 C.5 において説明したように基準となる共振周波数シフトが揺らいであり, 探針-試料間相互作用力が変化したためであると考えられる.

#### C.4 RF-AM 変調静電励振法による液中 FM-AFM 観察

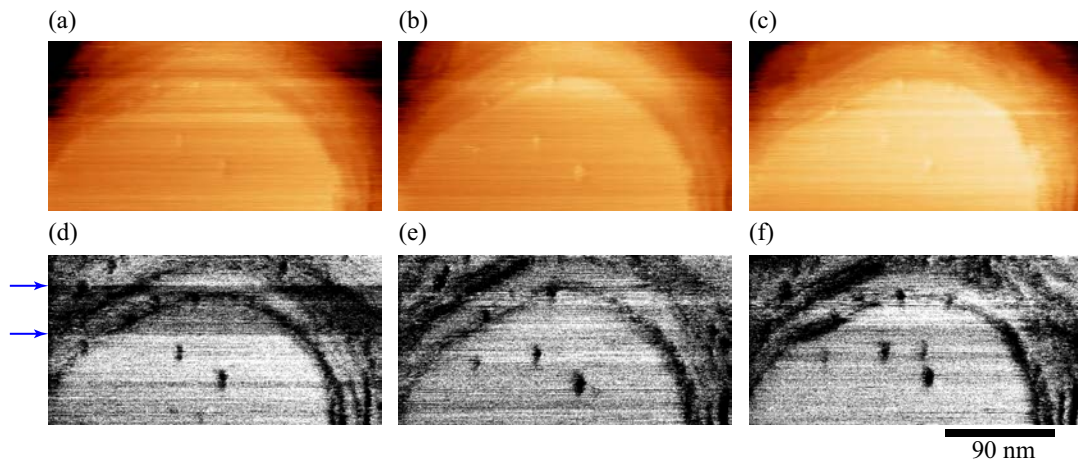


図 C.6 RF-AM 変調静電励振法を用いて得られた水溶液中における Au(111) 表面の FM-AFM イメージ ( $\Delta f = +300$  Hz). (a) ピエゾ励振法により得られた表面形状像. (b) 光熱励振法により得られた表面形状像. (c) RF-AM 変調静電励振法により得られた表面形状像. (e), (f), (g) はそれぞれ (a), (b), (c) に示す形状像と同時に取得したエネルギー散逸像.

光熱励振法は装置構成が複雑となるため未だ市販されておらず、一般的ではないが、RF-AM 変調静電励振法は、市販されているほとんどの液中動作 AFM 装置に適用可能であり、汎用性のあるスプリアスフリー励振法であると言える。



## 参考文献

- [1] G. E. Moore: *Electronics* **38** (1965) 114.
- [2] G. Binnig, H. Rohrer, C. Gerber and E. Weibel: *Appl. Phys. Lett.* **40** (1982) 178.
- [3] G. Binnig, C. F. Quate and C. Gerber: *Phys. Rev. Lett.* **56** (1986) 930.
- [4] S. Kitamura and M. Iwatsuki: *Jpn. J. Appl. Phys. 2* **34** (1995) L145.
- [5] F. J. Giessibl: *Science* **267** (1995) 68.
- [6] M. Nonnenmacher, M. P. O'boyle and H. K. Wickramasinghe: *Appl. Phys. Lett.* **58** (1991) 2921.
- [7] J. M. R. Weaver and D. W. Abraham: *J. Vac. Sci. Technol. B* **9** (1991) 1559.
- [8] R. Sonnenfeld and P. K. Hansma: *Science* **232** (1986) 211.
- [9] K. Itaya and E. Tomita: *Surf. Sci.* **201** (1988) L507.
- [10] O. Marti, B. Drake and P. K. Hansma: *Appl. Phys. Lett.* **51** (1987) 484.
- [11] S. Manne, P. K. Hansma, J. Massie, V. B. Elings and A. A. Gewirth: *Science* **251** (1991) 183.
- [12] P. A. Christensen: *Chem. Soc. Rev.* **21** (1992) 197.
- [13] A. J. Bard, F. R. F. Fan, J. Kwak and O. Lev: *Anal. Chem.* **61** (1989) 132.
- [14] J. Kwak and A. J. Bard: *Anal. Chem.* **61** (1989) 1221.
- [15] J. Kwak and A. J. Bard: *Anal. Chem.* **61** (1989) 1794.
- [16] P. K. Hansma, B. Drake, O. Marti, S. A. C. Gould and C. B. Prater: *Science* **243** (1989) 641.
- [17] J. D. Piper, R. W. Clarke, Y. E. Korchev, L. Ying and D. Klenerman: *J. Am. Chem. Soc.* **128** (2006) 16462.
- [18] P. Novak, C. Li, A. I. Shevchuk, R. Stepanyan, M. Caldwell, S. Hughes, T. G. Smart, J. Gorelik, V. P. Ostanin, M. J. Lab, G. W. J. Moss, G. I. Frolenkov, D. Klenerman and Y. E. Korchev: *Nature Methods* **6** (2009) 935.
- [19] V. O. Nikolaev, A. Moshkov, A. R. Lyon, M. Miragoli, P. Novak, H. Paur, M. J. Lohse, Y. E. Korchev, S. E. Harding and J. Gorelik: *Science* **327** (2010) 1653.
- [20] H. S. Isaacs: *NACE* 1974) Vol. 3 of *in Localised Corrosion*.
- [21] H. S. Isaacs and G. Kissel: *J. Electrochem. Soc.* **119** (1972) 1628.
- [22] L. J. Gainer and G. R. Wallwork: *Corrosion* **35** (1979) 61.
- [23] M. Hugelmann and W. Schindler: *Surf. Sci.* **541** (2003) L643.
- [24] W. A. Ducker, T. J. Senden and R. M. Pashley: *Nature* **353** (1991) 239.
- [25] T. Fukuma, K. Kobayashi, K. Matsushige and H. Yamada: *Appl. Phys. Lett.* **87**

- (2005) 034101.
- [26] T. Fukuma, K. Kobayashi, K. Matsushige and H. Yamada: *Appl. Phys. Lett.* **86** (2005) 193108.
- [27] T. Fukuma, M. J. Higgins and S. P. Jarvis: *Phys. Rev. Lett.* **98** (2007) 106101.
- [28] T. Fukuma, Y. Ueda, S. Yoshioka and H. Asakawa: *Phys. Rev. Lett.* **104** (2010) 016101.
- [29] L. Nony, A. S. Foster, F. Bocquet and C. Loppacher: *Phys. Rev. Lett.* **103** (2009) 036802.
- [30] D. C. Grahame: *Chem. Rev.* **41** (1947) 441.
- [31] O. Stern: *Z. Electrochem.* **30** (1924) 508.
- [32] H. Helmholtz: *Pogg. Ann.* **LXXXIX** (1853) 211.
- [33] F. Booth: *J. Chem. Phys.* **19** (1951) 391.
- [34] J. B. Hasted, D. M. Ritson and C. H. Collie: *J. Chem. Phys.* **16** (1948) 1.
- [35] S. Takashima, A. Casaleggio, F. Giuliano, M. Morando, P. Arrigo and S. Ridella: *Biophys. J.* **49** (1986) 1003.
- [36] G. Gouy: *Compt. Rend. Acad. Sci.* **149** (1909) 654.
- [37] G. Gouy: *J. Phys. (France)* **4** (1910) 457.
- [38] D. Chapman: *Philos. Mag.* **25** (1913) 475.
- [39] D. Ben-Yaakov, D. Andelman, D. Harries and R. Podgornik: *J. Phys.-Condens. Mat.* **21** (2009) 424106.
- [40] M. Quesada-Pérez, E. González-Tovar, A. Martín-Molina, M. Lozada-Cassou and R. Hidalgo-Álvarez: *ChemPhysChem* **4** (2003) 235.
- [41] P. Debye and E. Hückel: *Phys. Z.* **24** (1923) 185.
- [42] D. C. Grahame: *J. Chem. Phys.* **21** (1953) 1054.
- [43] J. E. B. Randles: *Discuss Faraday Soc.* **1** (1947) 11.
- [44] A. Lasia: *Electrochemical Impedance Spectroscopy and its Applications* (Kluwer Academic/Plenum, 1999) Vol. 32 of *Modern Aspects of Electrochemistry*.
- [45] E. Barsoukov and J. Macdonald: *Impedance spectroscopy: theory, experiment, and applications, 2nd ed.* (John Wiley & Sons, 2005).
- [46] P. Zoltowski: *J. Electroanal. Chem.* **443** (1998) 149.
- [47] N. Pebere, J. B. Jorcin, M. E. Orazem and B. Tribollet: *Electrochim. Acta* **51** (2006) 1473.
- [48] V. M. W. Huang, V. Vivier, M. E. Orazem, N. Pebere and B. Tribollet: *J. Electrochem. Soc.* **154** (2007) C81.
- [49] E. Warburg: *Ann. Phys.* **67** (1899) 493.
- [50] E. Warburg: *ibid* **6** (1901) 125.
- [51] A. J. Bard and L. R. Faulkner: *Electrochemical methods, Fundamentals and Applications, 2nd ed.* (John Wiley & Sons, Inc., 2001).
- [52] A. Hickling: *Trans. Faraday Soc.* **38** (1942) 27.
- [53] J. E. Anderson: *J. Non-Cryst. Solids* **172** (1994) 1190.
- [54] P. Debye and H. Falkenhagen: *Phys. Z.* **29** (1928) 121.

- [55] P. Debye and H. Falkenhagen: *Phys. Z.* **29** (1928) 401.
- [56] A. Einstein: *Ann. Phys.* **17** (1905) 891.
- [57] P. Atkins and J. De Paula: *Atkins' physical chemistry, 9th ed.* (Oxford University Press, 2009) Chemistry.
- [58] A. Chandra, D. Q. Wei and G. N. Patey: *J. Chem. Phys.* **99** (1993) 2083.
- [59] A. Chandra and B. Bagchi: *J. Chem. Phys.* **112** (2000) 1876.
- [60] M. Wien: *Ann. Phys.* **83** (1927) 327.
- [61] M. Wien: *Ann. Phys.* **85** (1928) 795.
- [62] D. A. MacInnes: *The Principles of Electrochemistry* (Reinhold publishing corporation, 1939).
- [63] G. Kortüm: *Treatise on Electrochemistry, 2nd Ed.* (Elsevier, London, New York, 1965).
- [64] J. N. Israelachvili: *Intermolecular and Surface Forces, 3rd ed.* (Academic press, 2010).
- [65] P. Debye: *Phys. Z.* **21** (1920) 178.
- [66] W. Keesom: *Leiden Comm. Suppl.* **25**.
- [67] F. London: *Trans. Faraday Soc.* **33** (1937) 8.
- [68] F. London: *Z. Phys. Chem. B* **11** (1930) 222.
- [69] H. C. Hamaker: *Physica* **4** (1937) 1058.
- [70] B. Derjaguin: *Kolloid Zeits.* **69** (1934) 155.
- [71] E. M. Lifshitz: *Sov. Phys. JETP-USSR* **2** (1956) 73.
- [72] I. E. Dzyaloshinskii, E. M. Lifshitz and L. P. Pitaevskii: *Adv. Phys.* **10** (1961) 165.
- [73] J. Mahanty and B. W. Ninham: *Dispersion Forces* (Academic Press, New York, 1976).
- [74] V. A. Parsegian: *van der Waals Forces* (Cambridge University Press, 2006).
- [75] H. B. G. Casimir: *Proc. K. Ned. Akad. Wet.* **51** (1948) 793.
- [76] H. B. G. Casimir and D. Polder: *Phys. Rev.* **73** (1948) 360.
- [77] J. N. Munday, F. Capasso and V. A. Parsegian: *Nature* **457** (2009) 170.
- [78] A. D. McLachlan: *Proc. R. Soc. Lond. A* **271** (1963) 387.
- [79] A. D. McLachlan: *Mol. Phys.* **6** (1963) 423.
- [80] A. E. Larsen and D. G. Grier: *Nature* **385** (1997) 230.
- [81] D. G. Grier: *Nature* **393** (1998) 621.
- [82] T. M. Squires, P. Yesley and G. Gabrielse: *Phys. Rev. Lett.* **86** (2001) 5266.
- [83] Y. L. Han and D. G. Grier: *Phys. Rev. Lett.* **91** (2003) 038302.
- [84] D. Y. C. Chan, R. M. Pashley and L. R. White: *J. Colloid Interface Sci.* **77** (1980) 283.
- [85] D. McCormack, S. L. Carnie and D. Y. C. Chan: *J. Colloid Interface Sci.* **169** (1995) 177.
- [86] A. C. Hillier, S. Kim and A. J. Bard: *J. Phys. Chem.* **100** (1996) 18808.
- [87] G. R. Wiese and T. W. Healy: *Trans. Faraday Soc.* **66** (1970) 490.
- [88] R. Hogg, T. W. Healy and D. W. Fuersten.: *Trans. Faraday Soc.* **62** (1966) 1638.

- [89] J. Gregory: *J. Colloid Interface Sci.* **51** (1975) 44.
- [90] B. Derjaguin and L. Landau: *Acta Phys. Chim. URSS* **14** (1941) 633.
- [91] E. J. W. Verwey and J. T. G. Overbeek: *Theory of the stability of lyophobic colloids* (Elsevier, Amsterdam, 1948).
- [92] J. E. Lennard-Jones: *Proc. R. Soc. Lond. A* **106** (1924) 463.
- [93] P. M. Morse: *Phys. Rev.* **34** (1929) 57.
- [94] W. van Megen and I. K. Snook: *J. Chem. Phys.* **70** (1979) 3099.
- [95] W. van Megen and I. K. Snook: *J. Chem. Phys.* **74** (1981) 1409.
- [96] Y. Martin, C. C. Williams and H. K. Wickramasinghe: *J. Appl. Phys.* **61** (1987) 4723.
- [97] G. Meyer and N. M. Amer: *Appl. Phys. Lett.* **53** (1988) 1045.
- [98] G. Neubauer, S. R. Cohen, G. M. McClelland, D. Horne and C. M. Mate: *Rev. Sci. Instrum.* **61** (1990) 2296.
- [99] M. Tortonese, R. C. Barrett and C. F. Quate: *Appl. Phys. Lett.* **62** (1993) 834.
- [100] H.-J. Butt and M. Jaschke: *Nanotechnology* **6** (1995) 1.
- [101] A. Maali, C. Hurth, R. Boisgard, C. Jai, T. Cohen-Bouhacina and J. P. Aimé: *J. Appl. Phys.* **97** (2005) 074907.
- [102] S. Basak, A. Raman and S. V. Garimella: *J. Appl. Phys.* **99** (2006) 114906.
- [103] B. Anczykowski, J. P. Cleveland, D. Kruger, V. Elings and H. Fuchs: *Appl. Phys. A-Mater.* **66** (1998) S885.
- [104] J. Tamayo, A. D. L. Humphris and M. J. Miles: *Appl. Phys. Lett.* **77** (2000) 582.
- [105] R. D. Jaggi, A. Franco-Obregon, P. Studerus and K. Ensslin: *Appl. Phys. Lett.* **79** (2001) 135.
- [106] J. Tamayo, A. D. L. Humphris, R. J. Owen and M. J. Miles: *Biophys. J.* **81** (2001) 526.
- [107] T. Ando, N. Kodera, E. Takai, D. Maruyama, K. Saito and A. Toda: *P. Natl. Acad. Sci. USA* **98** (2001) 12468.
- [108] T. Ando, N. Kodera, D. Maruyama, E. Takai, K. Saito and A. Toda: *Jpn. J. Appl. Phys. I* **41** (2002) 4851.
- [109] T. Ando, N. Kodera, Y. Naito, T. Kinoshita, K. Furuta and Y. Y. Toyoshima: *ChemPhysChem* **4** (2003) 1196.
- [110] T. Ando, T. Uchihashi and T. Fukuma: *Prog. Surf. Sci.* **83** (2008) 337.
- [111] P.-E. Milhiet, D. Yamamoto, O. Berthoumieu, P. Dosset, C. Le Grimellec, J.-M. Verdier, S. Marchal and T. Ando: *PLoS ONE* **5** (2010) e13240.
- [112] N. Kodera, D. Yamamoto, R. Ishikawa and T. Ando: *Nature* **468** (2010) 72.
- [113] M. Shibata, H. Yamashita, T. Uchihashi, H. Kandori and T. Ando: *Nature Nanotech.* **5** (2010) 208.
- [114] P. K. Hansma, J. P. Cleveland, M. Radmacher, D. A. Walters, P. E. Hillner, M. Bezanilla, M. Fritz, D. Vie, H. G. Hansma, C. B. Prater, J. Massie, L. Fukunaga, J. Gurley and V. Elings: *Appl. Phys. Lett.* **64** (1994) 1738.
- [115] D. Ebeling, H. Holscher, H. Fuchs, B. Anczykowski and U. D. Schwarz: *Nanotech-*

- nology* **17** (2006) S221.
- [116] H. Holscher and U. D. Schwarz: *Appl. Phys. Lett.* **89** (2006) 073117.
- [117] T. R. Albrecht, P. Grütter, D. Horne and D. Rugar: *J. Appl. Phys.* **69** (1991) 668.
- [118] F. J. Giessibl: *Phys. Rev. B* **56** (1997) 16010.
- [119] F. J. Giessibl, H. Bielefeldt, S. Hembacher and J. Mannhart: *Appl. Surf. Sci.* **140** (1999) 352.
- [120] F. J. Giessibl, H. Bielefeldt, S. Hembacher and J. Mannhart: *Ann. Phys.* **10** (2001) 887.
- [121] U. Dürig: *Appl. Phys. Lett.* **76** (2000) 1203.
- [122] F. J. Giessibl: *Appl. Phys. Lett.* **78** (2001) 123.
- [123] J. E. Sader and S. P. Jarvis: *Appl. Phys. Lett.* **84** (2004) 1801.
- [124] M. Gauthier and M. Tsukada: *Phys. Rev. B* **60** (1999) 11716.
- [125] N. Sasaki and M. Tsukada: *Jpn. J. Appl. Phys.* **2** **39** (2000) L1334.
- [126] W. Denk and D. W. Pohl: *Appl. Phys. Lett.* **59** (1991) 2171.
- [127] R. Bennewitz, A. S. Foster, L. N. Kantorovich, M. Bammerlin, C. Loppacher, S. Schar, M. Guggisberg, E. Meyer and A. L. Shluger: *Phys. Rev. B* **62** (2000) 2074.
- [128] M. Gauthier and M. Tsukada: *Phys. Rev. Lett.* **85** (2000) 5348.
- [129] M. Gauthier, R. Perez, T. Arai, M. Tomitori and M. Tsukada: *Phys. Rev. Lett.* **89** (2002) 146104.
- [130] C. Loppacher, R. Bennewitz, O. Pfeiffer, M. Guggisberg, M. Bammerlin, S. Schar, V. Barwich, A. Baratoff and E. Meyer: *Phys. Rev. B* **62** (2000) 13674.
- [131] Y. Wu, C. Gupta and M. A. Shannon: *Langmuir* **24** (2008) 10817.
- [132] P. I. Oden, G. Y. Chen, R. A. Steele, R. J. Warmack and T. Thundat: *Appl. Phys. Lett.* **68** (1996) 3814.
- [133] I. Nnebe and J. W. Schneider: *Langmuir* **20** (2004) 3195.
- [134] C. P. Green and J. E. Sader: *J. Appl. Phys.* **98** (2005) 114913.
- [135] C. Harrison, E. Tavernier, O. Vancauwenberghe, E. Donzier, K. Hsu, A. R. H. Goodwin, F. Marty and B. Mercier: *Sensor. Actuat. A-Phys.* **134** (2007) 414.
- [136] Y. Wu, S. Misra, M. B. Karacor, S. Prakash and M. A. Shannon: *Langmuir* **26** (2010) 16963.
- [137] C. Dietz, E. T. Herruzo, J. R. Lozano and R. Garcia: *Nanotechnology* **22** (2011) 125708.
- [138] D. M. Czajkowsky, M. J. Allen, V. Elings and Z. F. Shao: *Ultramicroscopy* **74** (1998) 1.
- [139] Y. Hosokawa, T. Ichii, K. Kobayashi, K. Matsushige and H. Yamada: *Jpn. J. Appl. Phys.* **47** (2008) 6125.
- [140] T. Okajima and H. Tokumoto: *Jpn. J. Appl. Phys.* **1** **43** (2004) 4634.
- [141] X. Xu and A. Raman: *J. Appl. Phys.* **102** (2007) 034303.
- [142] E.-L. Florin, M. Radmacher, B. Fleck and H. E. Gaub: *Rev. Sci. Instrum.* **65** (1994) 639.

- [143] W. H. Han, S. M. Lindsay and T. W. Jing: *Appl. Phys. Lett.* **69** (1996) 4111.
- [144] I. Revenko and R. Proksch: *J. Appl. Phys.* **87** (2000) 526.
- [145] S. Inaba, K. Akaishi, T. Mori and K. Hane: *J. Appl. Phys.* **73** (1993) 2654.
- [146] T. E. Schaffer, J. P. Cleveland, F. Ohnesorge, D. A. Walters and P. K. Hansma: *J. Appl. Phys.* **80** (1996) 3622.
- [147] G. C. Ratcliff, D. A. Erie and R. Superfine: *Appl. Phys. Lett.* **72** (1998) 1911.
- [148] T. Fukuma: *Rev. Sci. Instrum.* **80** (2009) 023707.
- [149] B. Rogers, D. York, N. Whisman, M. Jones, K. Murray, J. D. Adams, T. Sulchek and S. C. Minne: *Rev. Sci. Instrum.* **73** (2002) 3242.
- [150] B. Rogers, L. Manning, T. Sulchek and J. D. Adams: *Ultramicroscopy* **100** (2004) 267.
- [151] A. O. Volkov, J. S. Burnell-Gray and P. K. Datta: *Appl. Phys. Lett.* **85** (2004) 5397.
- [152] F. Iwata, Y. Mizuguchi, K. Ozawa and T. Ushiki: *Jpn. J. Appl. Phys.* **49** (2010) 08LB14.
- [153] F. L. Degertekin, B. Hadimioglu, T. Sulchek and C. F. Quate: *Appl. Phys. Lett.* **78** (2001) 1628.
- [154] A. Buguin, O. Du Roure and P. Silberzan: *Appl. Phys. Lett.* **78** (2001) 2982.
- [155] J. W. Hong, Z. G. Khim, A. S. Hou and S. Park: *Appl. Phys. Lett.* **69** (1996) 2831.
- [156] M. P. Scherer, G. Frank and A. W. Gummer: *J. Appl. Phys.* **88** (2000) 2912.
- [157] F. J. Giessibl: *Appl. Phys. Lett.* **73** (1998) 3956.
- [158] H. P. Rust, M. Heyde and H. J. Freund: *Rev. Sci. Instrum.* **77** (2006) 043710.
- [159] J. Kokavecz and A. Mechler: *Appl. Phys. Lett.* **91** (2007) 023113.
- [160] A. Maali, C. Hurth, T. Cohen-Bouhacina, G. Couturier and J. P. Aime: *Appl. Phys. Lett.* **88** (2006) 163504.
- [161] C. Carrasco, P. Ares, P. J. de Pablo and J. Gomez-Herrero: *Rev. Sci. Instrum.* **79** (2008) 126106.
- [162] H. Asakawa and T. Fukuma: *Rev. Sci. Instrum.* **80** (2009) 103703.
- [163] T. Uchihashi, M. J. Higgins, S. Yasuda, S. P. Jarvis, S. Akita, Y. Nakayama and J. E. Sader: *Appl. Phys. Lett.* **85** (2004) 3575.
- [164] J. E. Sader and S. P. Jarvis: *Phys. Rev. B* **74** (2006) 195424.
- [165] K. Kobayashi, H. Yamada and K. Matsushige: *Rev. Sci. Instrum.* **82** (2011) 033702.
- [166] A. Labuda, K. Kobayashi, D. Kiracofe, K. Suzuki, P. H. Grütter and H. Yamada: *AIP Advances* **1** (2011) 022136.
- [167] W. H. Han and S. M. Lindsay: *Appl. Phys. Lett.* **72** (1998) 1656.
- [168] G. L. Ge, D. Han, D. Y. Lin, W. G. Chu, Y. X. Sun, L. Jiang, W. Y. Ma and C. Wang: *Ultramicroscopy* **107** (2007) 299.
- [169] M. J. Higgins, C. K. Riener, T. Uchihashi, J. E. Sader, R. McKendry and S. P. Jarvis: *Nanotechnology* **16** (2005) S85.
- [170] M. J. Higgins, M. Polcik, T. Fukuma, J. E. Sader, Y. Nakayama and S. P. Jarvis: *Biophys. J.* **91** (2006) 2532.
- [171] A. C. Hillier and A. J. Bard: *Rev. Sci. Instrum.* **68** (1997) 2082.

- [172] D. M. Todorović, B. Cretin, Y. Q. Song and P. Vairac: *J. Appl. Phys.* **107** (2010) 023516.
- [173] T. Glatzel, S. Sadewasser and M. C. Lux-Steiner: *Appl. Surf. Sci.* **210** (2003) 84.
- [174] C. Loppacher, U. Zerweck, T. Otto, S. Grafstrom and L. M. Eng: *Phys. Rev. B* **71** (2005) 125424.
- [175] D. M. Leneveu, R. P. Rand and V. A. Parsegian: *Nature* **259** (1976) 601.
- [176] L. J. Lis, M. Mcalister, N. Fuller, R. P. Rand and V. A. Parsegian: *Biophys. J.* **37** (1982) 657.
- [177] T. J. McIntosh and S. A. Simon: *Biochemistry* **25** (1986) 4058.
- [178] J. N. Israelachvili and G. E. Adams: *Nature* **262** (1976) 773.
- [179] J. N. Israelachvili and R. Pashley: *Nature* **300** (1982) 341.
- [180] R. G. Horn and J. N. Israelachvili: *J. Chem. Phys.* **75** (1981) 1400.
- [181] J. N. Israelachvili and R. M. Pashley: *Nature* **306** (1983) 249.
- [182] C. A. J. Putman, K. O. Vanderwerf, B. G. Degrooth, N. F. Vanhulst and J. Greve: *Appl. Phys. Lett.* **64** (1994) 2454.
- [183] S. J. O'Shea, M. E. Welland and J. B. Pethica: *Chem. Phys. Lett.* **223** (1994) 336.
- [184] J. P. Cleveland, T. E. Schaffer and P. K. Hansma: *Phys. Rev. B* **52** (1995) R8692.
- [185] S. P. Jarvis, T. Uchihashi, T. Ishida, H. Tokumoto and Y. Nakayama: *J. Phys. Chem. B* **104** (2000) 6091.
- [186] S. P. Jarvis, T. Ishida, T. Uchihashi, Y. Nakayama and H. Tokumoto: *Appl. Phys. A-Mater.* **72** (2001) S129.
- [187] A. Ikai, H. Sekiguchi, T. Okajima, H. Arakawa, S. Maeda and A. Takashima: *Appl. Surf. Sci.* **210** (2003) 61.
- [188] T. Okajima, H. Sekiguchi, H. Arakawa and A. Ikai: *Appl. Surf. Sci.* **210** (2003) 68.
- [189] T. Fukuma, M. Kimura, K. Kobayashi, K. Matsushige and H. Yamada: *Rev. Sci. Instrum.* **76** (2005) 053704.
- [190] T. Fukuma and S. P. Jarvis: *Rev. Sci. Instrum.* **77** (2006) 043701.
- [191] J. E. Sader: *J. Appl. Phys.* **84** (1998) 64.
- [192] A. Arimoto, M. Ojima, N. Chinone, A. Oishi, T. Gotoh and N. Ohnuki: *Appl. Opt.* **25** (1986) 1398.
- [193] M. Ojima, A. Arimoto, N. Chinone, T. Gotoh and K. Aiki: *Appl. Opt.* **25** (1986) 1404.
- [194] R. Kassies, K. O. van der Werf, M. L. Bennink and C. Otto: *Rev. Sci. Instrum.* **75** (2004) 689.
- [195] H. Nyquist: *Phys. Rev.* **32** (1928) 110.
- [196] T. Fukuma, A. S. Mostaert, L. C. Serpell and S. P. Jarvis: *Nanotechnology* **19** (2008) 384010.
- [197] T. Fukuma: *Jpn. J. Appl. Phys.* **48** (2009) 08JA01.
- [198] H. Yamada, K. Kobayashi, T. Fukuma, Y. Hirata, T. Kajita and K. Matsushige: *Appl. Phys. Express.* **2** (2009) 095007.
- [199] T. Fukuma, M. J. Higgins and S. P. Jarvis: *Biophys. J.* **92** (2007) 3603.

- [200] H. Asakawa and T. Fukuma: *Nanotechnology* **20** (2009) 264008.
- [201] T. Hiasa, K. Kimura, H. Onishi, M. Ohta, K. Watanabe, R. Kokawa, N. Oyabu, K. Kobayashi and H. Yamada: *Jpn. J. Appl. Phys.* **48** (2009) 08JB19.
- [202] T. Hiasa, K. Kimura, H. Onishi, M. Ohta, K. Watanabe, R. Kokawa, N. Oyabu, K. Kobayashi and H. Yamada: *J. Phys. Chem. C* **114** (2010) 21423.
- [203] S. Rode, N. Oyabu, K. Kobayashi, H. Yamada and A. Kühnle: *Langmuir* **25** (2009) 2850.
- [204] K. Nagashima, M. Abe, S. Morita, N. Oyabu, K. Kobayashi, H. Yamada, M. Ohta, R. Kokawa, R. Murai, H. Matsumura, H. Adachi, K. Takano, S. Murakami, T. Inoue and Y. Mori: *J. Vac. Sci. Technol. B* **28** (2010) C4C11.
- [205] K. Suzuki, S. Kitamura, S. Tanaka, K. Kobayashi and H. Yamada: *Jpn. J. Appl. Phys.* **49** (2010) 08LB12.
- [206] K. Suzuki, N. Oyabu, K. Kobayashi, K. Matsushige and H. Yamada: *Appl. Phys. Express.* **4** (2011) 125102.
- [207] Y. Yokota, T. Harada and K. I. Fukui: *Chem. Commun.* **46** (2010) 8627.
- [208] S. H. Loh and S. P. Jarvis: *Langmuir* **26** (2010) 9176.
- [209] T. Fukuma, Y. Okazaki, N. Kodera, T. Uchihashi and T. Ando: *Appl. Phys. Lett.* **92** (2008) 243119.
- [210] T. Fukuma, J. I. Kilpatrick and S. P. Jarvis: *Rev. Sci. Instrum.* **77** (2006) 123703.
- [211] N. Kobayashi, H. Asakawa and T. Fukuma: *Rev. Sci. Instrum.* **81** (2010) 123705.
- [212] D. Ebeling, D. van den Ende and F. Mugele: *Nanotechnology* **22** (2011) 305706.
- [213] N. Kobayashi, H. Asakawa and T. Fukuma: *J. Appl. Phys.* **110** (2011) 044315.
- [214] S. Morita, H. Yamada and T. Ando: *Nanotechnology* **18** (2007) 084001.
- [215] J. M. LeDue, M. Lopez-Ayon, S. A. Burke, Y. Miyahara and P. Grütter: *Nanotechnology* **20** (2009) 264018.
- [216] T. Fukuma: *Sci. Technol. Adv. Mat.* **11** (2010) 033003.
- [217] O. Custance, Y. Sugimoto, P. Pou, M. Abe, P. Jelinek, R. Perez and S. Morita: *Nature* **446** (2007) 64.
- [218] K. Kimura, S. Ido, N. Oyabu, K. Kobayashi, Y. Hirata, T. Imai and H. Yamada: *J. Chem. Phys.* **132** (2010) 194705.
- [219] G. Valincius, G. Niaura, B. Kazakeviciene, Z. Talaikyte, M. Kazemekaite, E. Butkus and V. Razumas: *Langmuir* **20** (2004) 6631.
- [220] S. Ye, T. Haba, Y. Sato, K. Shimazu and K. Uosaki: *PCCP* **1** (1999) 3653.
- [221] K. Shimazu, I. Yagi, Y. Sato and K. Uosaki: *J. Electroanal. Chem.* **372** (1994) 117.
- [222] K. Nishiyama, A. Ueda, S. Tanoue, T. Koga and I. Taniguchi: *Chem. Lett.* (2000) 930.
- [223] E. Greenfield and U. Sivan: *Phys. Rev. Lett.* **102** (2009) 106101.
- [224] K. Kobayashi, H. Yamada, H. Itoh, T. Horiuchi and K. Matsushige: *Rev. Sci. Instrum.* **72** (2001) 4383.
- [225] D. W. Pohl and R. Möller: *Rev. Sci. Instrum.* **59** (1988) 840.
- [226] O. Custance, Y. Sugimoto, P. Pou, P. Jelinek, M. Abe, R. Perez and S. Morita:



- Science* **322** (2008) 413.
- [227] B. W. Hoogenboom, H. J. Hug, Y. Pellmont, S. Martin, P. L. T. M. Frederix, D. Fotiadis and A. Engel: *Appl. Phys. Lett.* **88** (2006) 193109.
- [228] Y. Martin, D. W. Abraham and H. K. Wickramasinghe: *Appl. Phys. Lett.* **52** (1988) 1103.
- [229] J. E. Stern, B. D. Terris, H. J. Mamin and D. Rugar: *Appl. Phys. Lett.* **53** (1988) 2717.
- [230] H. Yokoyama and T. Inoue: *Thin Solid Films* **242** (1994) 33.
- [231] T. L. Sounart, T. A. Michalske and K. R. Zavadil: *J. Microelectromech. S.* **14** (2005) 125.
- [232] V. Mukundan, P. Ponce, H. E. Butterfield and B. L. Pruitt: *J. Micromech. Microeng.* **19** (2009) 065008.
- [233] Y. Hirata, F. Mizutani and H. Yokoyama: *Surf. Interface Anal.* **27** (1999) 317.
- [234] B. P. Lynch, A. M. Hilton, C. H. Doerge and G. J. Simpson: *Langmuir* **21** (2005) 1436.
- [235] B. P. Lynch, A. M. Hilton and G. J. Simpson: *Biophys. J.* **91** (2006) 2678.
- [236] B. J. Rodriguez, S. Jesse, K. Seal, A. P. Baddorf and S. V. Kalinin: *J. Appl. Phys.* **103** (2008) 014306.
- [237] O. Takeuchi, Y. Ohrai, S. Yoshida and H. Shigekawa: *Jpn. J. Appl. Phys. 1* **46** (2007) 5626.
- [238] J. Tamayo, D. Ramos, J. Mertens and M. Calleja: *Appl. Phys. Lett.* **89** (2006) 224104.
- [239] K. D. Kihm and S. Kim: *Appl. Phys. Lett.* **93** (2008) 081911.
- [240] J. Tamayo, D. Ramos, M. Arroyo-Hernandez, E. Gil-Santos, H. D. Tong, C. Van Rijn and M. Calleja: *Anal. Chem.* **81** (2009) 2274.
- [241] L. L. Norman and A. Badia: *J. Am. Chem. Soc.* **131** (2009) 2328.
- [242] L. L. Norman and A. Badia: *J. Phys. Chem. C* **115** (2011) 1985.
- [243] H.-J. Butt: *Biophys. J.* **60** (1991) 777.
- [244] H.-J. Butt: *Biophys. J.* **60** (1991) 1438.
- [245] H.-J. Butt: *Biophys. J.* **63** (1992) 578.
- [246] W. A. Ducker, T. J. Senden and R. M. Pashley: *Langmuir* **8** (1992) 1831.
- [247] S. Manne, J. P. Cleveland, H. E. Gaub, G. D. Stucky and P. K. Hansma: *Langmuir* **10** (1994) 4409.
- [248] T. J. Senden, C. J. Drummond and P. Kekicheff: *Langmuir* **10** (1994) 358.
- [249] P. Mulvaney and V. Kane: *Langmuir* **14** (1998) 3303.
- [250] P. M. Biesheuvel: *Langmuir* **18** (2002) 5566.
- [251] K. H. Sheikh, S. D. Evans and H. K. Christenson: *Langmuir* **23** (2007) 6893.
- [252] K. Hu, F. R. F. Fan, A. J. Bard and A. C. Hillier: *J. Phys. Chem. B* **101** (1997) 8298.
- [253] K. Hu, Z. Chai, J. K. Whitesell and A. J. Bard: *Langmuir* **15** (1999) 3343.
- [254] J. Wang and A. J. Bard: *J. Am. Chem. Soc.* **123** (2001) 498.
- [255] S. Rentsch, H. Siegenthaler and G. Papastavrou: *Langmuir* **23** (2007) 9083.

- [256] T. Arai and M. Fujihira: *J. Vac. Sci. Technol. B* **14** (1996) 1378.
- [257] R. Raiteri, M. Grattarola and H.-J. Butt: *J. Phys. Chem.* **100** (1996) 16700.
- [258] R. Raiteri, M. Preuss, M. Grattarola and H.-J. Butt: *Colloids Surf. A: Physicochem. Eng. Aspects* **136** (1998) 191.
- [259] D. Barten, J. M. Kleijn, J. Duval, H. P. von Leeuwen, J. Lyklema and M. A. C. Stuart: *Langmuir* **19** (2003) 1133.
- [260] R. Raiteri and H.-J. Butt: *J. Phys. Chem.* **99** (1995) 15728.
- [261] M. Godin, V. Tabard-Cossa, P. Grütter and P. Williams: *Appl. Phys. Lett.* **79** (2001) 551.
- [262] J. E. Sader, J. W. M. Chon and P. Mulvaney: *Rev. Sci. Instrum.* **70** (1999) 3967.
- [263] J. L. Hutter and J. Bechhoefer: *Rev. Sci. Instrum.* **64** (1993) 1868.
- [264] J. D. Jackson: *Classical Electrodynamics, 3rd ed.* (John Wiley & Sons, Inc., 1998).
- [265] S. Hudlet, M. Saint Jean, C. Guthmann and J. Berger: *Eur. Phys. J. B* **2** (1998) 5.
- [266] J. Colchero, A. Gil and A. M. Baró: *Phys. Rev. B* **64** (2001) 245403.
- [267] M. V. Salapaka, H. S. Bergh, J. Lai, A. Majumdar and E. McFarland: *J. Appl. Phys.* **81** (1997) 2480.
- [268] V. Pini, B. Tiribilli, C. M. C. Gambi and M. Vassalli: *Phys. Rev. B* **81** (2010) 054302.
- [269] <http://www.nanosensors.com/> Nanosensors: Web site (Accessed January 1, 2012).
- [270] T. D. Sawyer, A. Sobkowiak and J. L. Roberts Jr.: *Electrochemistry for Chemists, 2nd Ed.* (John Wiley & Sons, Inc., 1995).
- [271] [http://multimedia.3m.com/mws/mediawebserver?mwsId=666666UuZjcFSLXTtnxTE5Xz6EVuQEcuZgVs6EVs6E666666--&fn=prodinfo\\_FC70.pdf](http://multimedia.3m.com/mws/mediawebserver?mwsId=666666UuZjcFSLXTtnxTE5Xz6EVuQEcuZgVs6EVs6E666666--&fn=prodinfo_FC70.pdf) 3M: Fluorinert™ Electronic Liquid FC-70 Product Information (Accessed January 1, 2012).
- [272] A. Kikukawa, S. Hosaka and R. Imura: *Appl. Phys. Lett.* **66** (1995) 3510.
- [273] O. A. Petrii and I. G. Khomchenko: *J. Electroanal. Chem.* **106** (1980) 277.
- [274] T. Murakawa, T. Kato, S. Nagaura and Hackerma.N: *Corros. Sci.* **8** (1968) 341.
- [275] H. Yokoyama and M. J. Jeffery: *Colloids Surf. A: Physicochem. Eng. Aspects* **93** (1994) 359.
- [276] G. E. Bridges, R. A. Said and D. J. Thompson: *Electron. Lett* **29** (1993) 1448.
- [277] V. Wittpahl, C. Ney, U. Behnke, W. Mertin and E. Kubalek: *Microelectron. Reliab.* **39** (1999) 951.
- [278] T. Chen, G. Hefter and R. Buchner: *J. Phys. Chem. A* **107** (2003) 4025.
- [279] A. S. Baranski and A. Szulborska: *Electrochim. Acta* **41** (1996) 985.
- [280] U. Kaatze: *J. Solution Chem.* **26** (1997) 1049.
- [281] C. Oppenheim: *J. Chim. Phys. Phys.- Chim. Biol.* **48** (1951) 377.
- [282] R. M. Pashley: *J. Colloid Interface Sci.* **83** (1981) 531.
- [283] P. Claesson, R. G. Horn and R. M. Pashley: *J. Colloid Interface Sci.* **100** (1984) 250.

- [284] M. Polat, K. Sato, T. Nagaoka and K. Watari: *J. Colloid Interface Sci.* **304** (2006) 378.
- [285] M. Bendersky and J. M. Davis: *J. Colloid Interface Sci.* **353** (2011) 87.
- [286] H.-J. Butt, M. Jaschke and W. Ducker: *Bioelectrochem. Bioenerg.* **38** (1995) 191.
- [287] T. Miyatani, M. Horii, A. Rosa, M. Fujihira and O. Marti: *Appl. Phys. Lett.* **71** (1997) 2632.
- [288] A. S. Johnson, C. L. Nehl, M. G. Mason and J. H. Hafner: *Langmuir* **19** (2003) 10007.
- [289] J. Sotres, A. Lostao, C. Gómez-Moreno and A. M. Baró: *Ultramicroscopy* **107** (2007) 1207.
- [290] J. Sotres and A. M. Baró: *Appl. Phys. Lett.* **93** (2008) 103903.
- [291] J. Sotres and A. M. Baró: *Biophys. J.* **98** (2010) 1995.
- [292] K. O. Vanderwerf, C. A. J. Putman, B. G. Degrooth and J. Greve: *Appl. Phys. Lett.* **65** (1994) 1195.
- [293] T. Ishino, H. Hieda, K. Tanaka and N. Gemma: *J. Electroanal. Chem.* **438** (1997) 225.
- [294] S. J. T. van Noort, O. H. Willemsen, K. O. van der Werf, B. G. de Grooth and J. Greve: *Langmuir* **15** (1999) 7101.
- [295] S. Bhattacharjee and M. Elimelech: *J. Colloid Interface Sci.* **193** (1997) 273.
- [296] S. Lin and M. R. Wiesner: *Langmuir* **26** (2010) 16638.
- [297] F. R. Zypman: *J. Phys.-Condens. Mat.* **18** (2006) 2795.
- [298] M. Fujihira, Y. Okabe, Y. Tani, M. Furugori and U. Akiba: *Ultramicroscopy* **82** (2000) 181.
- [299] J. R. Lozano and R. Garcia: *Phys. Rev. B* **79** (2009) 014110.
- [300] Y. Sugimoto, S. Innami, M. Abe, O. Custance and S. Morita: *Appl. Phys. Lett.* **91** (2007) 093120.
- [301] J. Drelich, J. Long, Z. Xu, J. Masliyeh, J. Nalaskowski, R. Beauchamp and Y. Liu: *J. Colloid Interface Sci.* **301** (2006) 511.
- [302] N. C. Christov, K. D. Danov, Y. Zeng, P. A. Kralchevsky and R. von Klitzing: *Langmuir* **26** (2010) 915.
- [303] J. Nalaskowski, J. Drelich, J. Hupka and J. D. Miller: *Langmuir* **19** (2003) 5311.
- [304] J. J. Valle-Delgado, J. A. Molina-Bolivar, F. Galisteo-González, M. J. Gálvez-Ruiz, A. Feiler and M. W. Rutland: *J. Chem. Phys.* **123** (2005) 034708.
- [305] E. Taran, Y. Kanda, I. U. Vakarelski and K. Higashitani: *J. Colloid Interface Sci.* **307** (2007) 425.
- [306] C. D. F. Honig and W. A. Ducker: *Phys. Rev. Lett.* **98** (2007) 028305.
- [307] T. J. Senden and W. A. Ducker: *Langmuir* **10** (1994) 1003.
- [308] S. P. McBride and B. M. Law: *Rev. Sci. Instrum.* **81** (2010) 113703.
- [309] S. M. Notley, S. Biggs and V. S. J. Craig: *Rev. Sci. Instrum.* **74** (2003) 4026.
- [310] H. Brenner: *Chem. Eng. Sci.* **16** (1961) 242.
- [311] V. S. J. Craig and C. Neto: *Langmuir* **17** (2001) 6018.

- [312] O. I. Vinogradova and G. E. Yakubov: *Langmuir* **19** (2003) 1227.
- [313] [http://probe.olympus-global.com/en/support/dl/pdf/probe/catalogOMCL\\_BL\\_J\\_0831.pdf](http://probe.olympus-global.com/en/support/dl/pdf/probe/catalogOMCL_BL_J_0831.pdf) Olympus: OMCL/BL Series (Accessed August 24, 2011).
- [314] M. Kosmulski: *Chemical properties of material surfaces* (CRC Press, 1st Ed., 2001).
- [315] M. C. Fuerstenau, G. J. Jameson and R.-H. Yoon: *Froth flotation: a century of innovation* (Society for Mining Metallurgy & Exploration, 2007).
- [316] D. Pastré, O. Piétrement, P. Fusil, F. Landousy, J. Jeusset, M. O. David, C. Hamon, E. Le Cam and A. Zozime: *Biophys. J.* **85** (2003) 2507.
- [317] F. Kienberger, L. T. Costa, R. Zhu, G. Kada, M. Reithmayer, L. Chtcheglova, C. Rankl, A. B. F. Pacheco, S. Thalhammer, V. Pastushenko, W. M. Heckl, D. Blaas and P. Hinterdorfer: *Biomaterials* **28** (2007) 2403.
- [318] D. Lohr, R. Bash, H. Wang, J. Yodh and S. Lindsay: *Methods* **41** (2007) 333.
- [319] J. Langowski, M. Bussiek and N. Mucke: *Nucleic Acids Res.* **31** (2003) e137.
- [320] S. D. Hughes and A. T. Woolley: *Biomed. Microdevices* **5** (2003) 69.
- [321] Y. G. Gu: *J. Colloid Interface Sci.* **231** (2000) 199.
- [322] G. B. Kaggwa, J. I. Kilpatrick, J. E. Sader and S. P. Jarvis: *Appl. Phys. Lett.* **93** (2008) 011909.
- [323] W. H. J. Rensen, N. F. van Hulst and S. B. Kämmer: *Appl. Phys. Lett.* **77** (2000) 1557.
- [324] M. Kageshima, H. Jensenius, M. Dienwiebel, Y. Nakayama, H. Tokumoto, S. P. Jarvis and T. H. Oosterkamp: *Appl. Surf. Sci.* **188** (2002) 440.
- [325] M. Koopman, B. I. de Bakker, M. F. Garcia-Parajo and N. F. van Hulst: *Appl. Phys. Lett.* **83** (2003) 5083.
- [326] L. P. Van, V. Kyrylyuk, F. Thoyer and J. Cousty: *J. Appl. Phys.* **104** (2008) 074303.
- [327] S. Ito and F. Iwata: *Jpn. J. Appl. Phys.* **50** (2011) 08LB15.
- [328] C. Hurth, C. Li and A. J. Bard: *J. Phys. Chem. C* **111** (2007) 4620.
- [329] C. Baier and U. Stimming: *Angew. Chem. Int. Edit.* **48** (2009) 5542.
- [330] F. Ostendorf, C. Schmitz, S. Hirth, A. Kühnle, J. J. Kolodziej and M. Reichling: *Nanotechnology* **19** (2008) 305705.
- [331] F. Loske, J. Lübbe, J. Schütte, M. Reichling and A. Kühnle: *Phys. Rev. B* **82** (2010) 155428.
- [332] J. Weissmuller and H. L. Duan: *Phys. Rev. Lett.* **101** (2008) 146102.
- [333] A. H. Ostadrahimi, H. Dabringhaus and K. Wandelt: *Surf. Sci.* **521** (2002) 139.
- [334] H. Yamashita, N. Kodera, A. Miyagi, T. Uchihashi, D. Yamamoto and T. Ando: *Rev. Sci. Instrum.* **78** (2007) 083702.

# 研究業績

## 公表論文

1. K. Umeda and K. Fukui: “Observation of redox-state dependent reversible local structural change of ferrocenyl-terminated molecular island by electrochemical frequency modulation AFM”, *Langmuir* **26** (2010) 9104–9110.
2. K. Umeda and K. Fukui: “Redox-state dependent reversible change of molecular ensembles in water solution by electrochemical FM-AFM”, *J. Vac. Sci. Technol. B* **28** (2010) C4D40–C4D45.
3. K. Umeda, N. Oyabu, K. Kobayashi, Y. Hirata, K. Matsushige and H. Yamada: “High-resolution frequency-modulation atomic force microscopy in liquids using electrostatic excitation method”, *Appl. Phys. Express* **3** (2010) 065205-1–3.
4. S. Rode, R. Stark, J. Lübbe, L. Tröger, J. Schütte, K. Umeda, K. Kobayashi, H. Yamada, and A. Kühnle: “Modification of a commercial AFM for low-noise, high-resolution FM imaging in liquid environment”, *Rev. Sci. Instrum.* **82** (2011) 073703-1–7.
5. K. Umeda, K. Kobayashi, N. Oyabu, Y. Hirata, K. Matsushige and H. Yamada: “Capacitive force spectroscopy at solid/liquid interfaces in various liquid media ” (to be submitted to *Phys. Rev. B*).
6. K. Umeda, K. Kobayashi, N. Oyabu, Y. Hirata, K. Matsushige and H. Yamada: “Excitation of cantilever with amplitude-modulated radio-frequency electric field in aqueous solutions” (to be submitted to *Appl. Phys. Lett.*).
7. K. Umeda, K. Kobayashi, N. Oyabu, Y. Hirata, K. Matsushige and H. Yamada: “Local electrostatic force measurement at solid/liquid interface by combining Frequency modulation-AFM and AM modulation method” (to be submitted to *Phys. Rev. B*).
8. K. Umeda, K. Kobayashi, N. Oyabu, Y. Hirata, K. Matsushige and H. Yamada: “Quantitative measurement of local charge density of biological molecule by FM-AFM in aqueous solutions” (to be submitted to *Appl. Phys. Lett.*).

---

## 国際会議発表 (本人登壇分)

1. K. Umeda, Y. Hirata, N. Oyabu, K. Kobayashi, K. Matsushige and H. Yamada: “Development of electrochemical FM-AFM toward local charge mapping at solid/liquid interfaces”, 17th International Colloquium on Scanning Probe Microscopy (ICSPM17), S4-8, Atagawa, Japan (December, 2009)
2. K. Umeda, Y. Hirata, N. Oyabu, K. Kobayashi, K. Matsushige and H. Yamada: “Development of FM-AFM operating in liquid using electrostatic force excitation”, 3rd GCOE International Symposium on Photonics and Electronics Science and Engineering, P-35, Kyoto, Japan (March, 2010)
3. K. Umeda, Y. Hirata, N. Oyabu, K. Kobayashi, K. Matsushige and H. Yamada: “Development of FM-AFM operated in liquids using electrostatic force excitation”, 12th International Scanning Probe Microscopy Conference, MoC, Sapporo, Japan (May, 2010)
4. K. Umeda, Y. Hirata, N. Oyabu, K. Kobayashi, K. Matsushige and H. Yamada: “High-resolution FM-AFM in liquids using electrostatic excitation method”, 13th International Conference on Noncontact Atomic Force Microscopy, P2-3-12, Kanazawa, Japan (July, 2010)
5. K. Umeda, Y. Hirata, N. Oyabu, K. Kobayashi, K. Matsushige and H. Yamada: “A study on cantilever dynamics by electrostatic excitation in liquids toward local charge mapping”, The 27th European Conference on Surface Science, SLI-M1-225, Groningen, Netherlands (August, 2010)
6. K. Umeda, Y. Hirata, N. Oyabu, K. Kobayashi, K. Matsushige and H. Yamada: “Force spectroscopy study in liquids by frequency modulation AFM toward local charge mapping at solid/liquid interface”, 2010 Materials Research Society (MRS) Fall meeting, VV1.2, Boston, U.S.A. (November, 2010)
7. K. Umeda, Y. Hirata, N. Oyabu, K. Kobayashi, K. Matsushige and H. Yamada: “High-resolution FM-AFM in liquids using electrostatic excitation method”, 7th MicRO Alliance Symposium, Kyoto, Japan (November, 2010)
8. K. Umeda, Y. Hirata, N. Oyabu, K. Kobayashi, K. Matsushige and H. Yamada: “Electrostatic excitation of cantilevers by amplitude-modulated radio-frequency signal in liquids toward local charge mapping at solid-liquid interface”, 11th International Conference on Atomically Controlled Surfaces, Interfaces and Nanostructures (ACSIN’2011), 6.10, 18:00, St. Petersburg, Russia (October, 2011)

## 国内学会発表 (本人登壇分)

1. 梅田健一, 「NC-AFM の電気化学環境下への応用」: G-COE セミナー 第2回 セミナー道場, B-4, 淡路夢舞台国際会議場 (2009年10月)

2. 梅田健一, 平田芳樹, 大藪範昭, 小林圭, 松重和美, 山田啓文: 「静電気力励振を用いた液中 FM-AFM 観察」, 第 57 回春期応用物理学学会学術講演会 (2010), 18p-TS-5, 東海大学 (2010 年 3 月)
3. 梅田健一: 「静電励振法を用いた液中高分解能 FM-AFM 観察」, 京都大学工学研究科 高等研究院融合ナノ基盤工学研究部門 第 3 回若手研究者交流会, 京都大学 (2010 年 7 月)
4. 梅田健一, 平田芳樹, 大藪範昭, 小林圭, 松重和美, 山田啓文: 「固液界面における局所電荷分布計測へ向けた静電気力の探針-試料間距離依存性に関する研究」, 第 71 回秋期応用物理学学会学術講演会 (2010), 16a-P9-26, 長崎大学 (2010 年 9 月)
5. 梅田健一, 平田芳樹, 大藪範昭, 小林圭, 松重和美, 山田啓文: 「固液界面における局所電荷分布計測へ向けた静電気力の探針-試料間距離依存性に関する研究 (2)」, 第 58 回春期応用物理学学会学術講演会 (2011), 26p-BR-5, 神奈川工科大学 (2011 年 3 月)
6. 梅田健一, 平田芳樹, 大藪範昭, 小林圭, 松重和美, 山田啓文: 「固液界面における局所電荷分布計測へ向けた静電気力の探針-試料間距離依存性に関する研究 (3)」, 第 72 回秋期応用物理学学会学術講演会 (2011), 31p-ZC-2, 山形大学 (2011 年 9 月)
7. 梅田健一, 平田芳樹, 大藪範昭, 小林圭, 松重和美, 山田啓文: 「FM-AFM を用いた局所電荷分布計測技術の開発に向けたコロイダルプローブによる電気二重層力検出」, 第 72 回秋期応用物理学学会学術講演会 (2011), 1a-V-1, 山形大学 (2011 年 9 月)

## 特許出願

1. (発明者) 粉川良平, 大田昌弘, 梅田健一, 大藪範昭, 小林圭, 山田啓文, 松重和美, (出願人) 株式会社 島津製作所: 「原子間力顕微鏡におけるカンチレバー励振方法及び原子間力顕微鏡」, 出願番号: 2010-128127, 出願日: 2010/06/03
2. (発明者) 粉川良平, 大田昌弘, 梅田健一, 小林圭, 山田啓文, 松重和美, (出願人) 株式会社 島津製作所: 「原子間力顕微鏡におけるカンチレバー励振方法及び原子間力顕微鏡」, 出願番号: 2011-190980, 出願日: 2011/09/01
3. (発明者) 粉川良平, 大田昌弘, 梅田健一, 小林圭, 山田啓文, 松重和美, (出願人) 株式会社 島津製作所: 「原子間力顕微鏡を用いた誘電特性測定方法」, 出願番号: 2011-190981, 出願日: 2011/09/01

## 受賞

1. 梅田健一: 「静電励振法を用いた液中高分解能 FM-AFM 観察」 京都大学大学院工学研究科 高等研究院融合ナノ基盤工学研究部門 第 3 回若手研究者交流会 奨

---

励賞, 2010年7月

2. K. Umeda: “High-resolution FM-AFM in liquids using electrostatic excitation method”, 13th International Conference on Noncontact Atomic Force Microscopy, Kanazawa, Japan, Jul. 2010, Poster award



# 謝辞

本研究は、京都大学大学院 工学研究科 電子工学専攻 教授 松重和美先生のご指導を賜ることで行われたものであり、ここに博士論文として纏めることができました。本研究を遂行する上で終始丁寧なご鞭撻、心温まる激励をいつも頂きました。深く感謝いたします。

また京都大学大学院 工学研究科 附属光・電子理工学教育研究センター 教授 藤田静雄先生、ならびに京都大学大学院 工学研究科 材料化学専攻 准教授 小山宗孝先生よりご審査およびご助言を賜りましたことに対し、厚く御礼申し上げます。

京都大学大学院 工学研究科 電子工学専攻 准教授 山田啓文先生には、終始適切なご指導やご助言を頂きました。また投稿論文や学会発表、博士論文の執筆に際して、内容についてのご討論、親切な添削をして頂きました。ここに心より感謝の意を表します。

京都大学 産官学連携本部 助教 小林圭先生には、本研究の全般にわたってご指導くださるとともに、SPM に関して非常に多くの知識・ご助言をご教授していただきました。深く御礼申し上げます。

京都大学大学院 工学研究科 電子工学専攻 助教 野田啓先生には、日ごろより研究を進めるにあたり、ご助言を賜るとともに研究環境を整えていただきました。厚く御礼申し上げます。

元松重研究室 JST 先端機器開発 博士研究員 大藪範昭氏 (現 SPECS 社) には、世界で唯一無二の優れた制御プログラムを開発して頂き、研究の推進に大きなお力添えを賜りました。日頃から励ましのお言葉も頂き、大変感謝しております。

産業総合技術研究所 研究員 平田芳樹氏には、様々な研究のアイデアを下さり、測定用試料を提供して下さりました。ここに心より感謝の意を表します。

島津製作所 粉川良平氏、大田昌弘氏、渡邊一之氏には、世界で最先端の AFM 装置を提供頂くとともに、特許出願の手続き等で大きなお力添えを賜りました。御礼申し上げます。

元松重研究室所属 博士研究員 宮戸祐治氏 (現大阪大学 基礎工学研究科 助教)、改正清広氏には、プロセス技術を始めとして卓越した知見と経験に基づく多くのご助言を頂きました。ここに深く感謝し、御礼申し上げます。

京都・先端ナノテク総合支援ネットワーク 産官学連携研究員 大村英治氏、松重研究室所属の博士研究員 木村邦子氏、韓智元氏 (現 SAMSUNG 社)、Sadale Shivaji Babaso 氏には、終始温かい目で見守って下さり、快適な研究生活を送ることができました。御礼申し上げます。

Johannes Gutenberg-Universität Mainz 教授 Angelika Kühnle 先生、同研究室 博士課

---

程学生 Sebastian Rode 氏, ならびに同研究室メンバーには, ドイツ滞在時に, 研究・生活においてサポートして下さいました. 心より感謝しております.

松重研究室に在籍し学位を取得されました金沢大学 准教授 福間剛士先生のおかげで, 液中環境下における FM-AFM という興味深い研究テーマに巡り会うことができ, また紙面を通してですが多くの先進的な知見・技術を習得させていただくことができました. 心より感謝しております.

大阪大学大学院 基礎工学研究科 教授 福井賢一先生, 東京工業大学 理工学研究科 教授 榎敏明先生には, 修士課程の間, 指導教官としてご指導を賜り, 研究者としての基礎を固めるための場を提供して下さいました. また, 大阪大学大学院 基礎工学研究科 准教授 今西哲士先生, 元大阪大学大学院 基礎工学研究科 助教 中西周次先生 (現東京大学 先端科学技術研究センター 准教授), 東京工業大学 理工学研究科 助教 高井和之先生, 元東京工業大学 理工学研究科 助教 宮崎章先生 (現富山大学大学院 理工学研究部 准教授), 大阪大学大学院 基礎工学研究科 助教 横田泰之先生, 辻悦司先生 (現北海道大学大学院 工学研究院 助教) のほか多くの先生にご支援頂きました. この場をお借りして御礼申し上げます.

東京工業大学 榎研究室, 大阪大学 福井研究室のメンバーには, 研究以外の面で苦楽をともにすることができ, 様々な面でサポートして頂きました. この場をお借りして御礼申し上げます.

京都大学大学院 工学研究科 電子工学専攻 松重研究室の学生の皆様には研究生生活の全般においてお世話になりました. 特に同学同専攻博士後期課程に在籍しました, 常見英加氏 (現慶応義塾大学 特任助教), 鈴木一博氏, 細川義浩氏 (現松重研究室所属 博士研究員), 服部真史氏, 井戸慎一郎氏, 広瀬政晴氏には, 研究を進めるにあたり, 大変励みになりました. ここに深く感謝致します.

研究を遂行するにあたり, 快適な研究環境を提供していただきました日本学術振興会 ならびに GCOE プログラムに厚く御礼申し上げます.

松重研究室の事務補佐員 林田知子氏, 元事務補佐員 中嶋ひろみ氏には, 研究生生活の中で様々にお世話になりました. 日々暖かく見守り, 励まして下さいました. 大変感謝しております.

最後に, 私の研究生生活を暖かく見守り, 経済的にも私を支えて頂きました家族に深く感謝いたします.

平成 24 年 1 月