

周波数変調方式AFMによる液中での無機・有機結晶の格子像観察

Atomic resolution observation of inorganic or organic crystal in liquid by Frequency-Modulation AFM

長嶋 剣^{1*}, 山根 翔¹, 阿部 真之¹, 森田 清三¹, 山崎 将嗣², 大田 昌弘², 粉川良平²

Ken Nagashima^{1*}, Sho Yamane¹, Masayuki Abe¹, Seizo Morita¹, Masatsugu Yamazaki², Masahiro Ohta², Ryohei Kokawa²

¹阪大院工, ²島津製作所

¹Osaka Univ., ²SHIMADZU Corp.

固液界面での結晶成長過程を原子・分子オーダーで観察することは、結晶成長メカニズムを議論する上でより直接的な情報を得ることが期待されるため重要である。原子間力顕微鏡(AFM)は以上の目的で広く用いられているが、これまでの接触方式(コンタクトモード)や振幅変調方式(タッピングモード、ダイナミックモード)のAFMではカンチレバー探針が試料表面へと強く接触してしまうため、真の原子・分子分解能を得ることは大変困難であり、また得られた像の評価も難しかった。

一方、周波数変調方式のAFM(FM-AFM)では共振周波数近傍で励振させたカンチレバーを表面に近づけ、試料表面との間に働く微弱な力を周波数変化という形で高感度に検出するため、試料表面の構造を乱すことなく原子レベルでの3次元形状観察が可能となる(Morita et al., 2009)。FM-AFMの動作にはカンチレバーの高いQ値が必要であったため超高真空環境下での使用に限られてきたが、近年変位検出系などの改良によってQ値が低い水溶液中であってもFM-AFMによる原子・分子分解能が達成できることがわかってきた(Fukuma et al., 2005a; 2005b; 山田, 2008; Morita et al., 2009)。そこで、我々は島津製作所によって開発が進められている大気中・液中用に特化したFM-AFMを用いて、反応固液界面の高分解能観察に取り組みはじめた。

AFMは探針で表面を走査することにより画像を取得するため、1枚あたり数十秒程度の時間がかかる。そのため、溶液中での高分解能観察の際には成長・溶解ステップが観察視野内を横切らないように面成長・溶解速度をおよそ0.01 nm/sec.以下のオーダーに抑える必要がある。このような事情から、これまでFM-AFMによる無機結晶の液中原子分解能観察は難溶性結晶であるマイカ(Fukuma et al., 2005)やカルサイト(Rode et al., 2009)でしか報告されていない。しかしながら、例えば溶液成長による単結晶育成に該当するのは可溶性結晶であり、工業的応用などを考慮すると可溶性結晶表面の高分解能観察は非常に重要となる。そこで、我々は蒸発を利用した可溶性結晶の高分解能AFM観察手法を提案する。

この手法は、水の蒸発に伴う濃度変化を積極的に利用することで溶液条件を変化させる方法である。まず、島津製の非密閉型液中観察セルにわずかに不飽和な溶液を観察溶液として注入すると、結晶は溶解を始める。しかし蒸発に伴い濃度が高まるにつれて平衡条件を通して成長条件へと、溶液条件が自動的に変化する。この方法を用いることで、平衡近傍条件における可溶性結晶の液中原子分解能観察に成功した。講演では、可溶性結晶の代表例として単純なイオン結晶であるアルカリハライド(NaCl, KCl等)、非線形光学結晶のKDP(KH₂PO₄)、最も単純なアミノ酸であるグリシン(H₂NCH₂COOH)結晶などを例にとり、それらの液中原子・分子分解能像について議論する。

Fukuma, Kobayashi, Matsushige, Yamada, Appl. Phys. Lett. 87 (2005b) 34101.
Morita, Giessibl, Wiesendanger (eds.); "Noncontact Atomic Force Microscopy Volume 2",
Springer, NanoScience and Technology (2009).
Rode, Oyabu, Kobayashi, Yamada, Kuhnle, Langmuir 25, 2850 (2009).
山田啓文,表面科学29 (2008) 221.

キーワード:原子間力顕微鏡,原子分解能,無機結晶, KDP, アミノ酸, タンパク質

Keywords: Atomic Force Microscopy, atomic resolution, inorganic crystal, KDP, amino acid, protein