ヘテロ帯電表面上における原子スケールでの 3次元局所水和構造計測[†]

梅田健一^{1, 2, 3, *}・Lidija Zivanovic⁴・小林 圭¹

Peter Spijker⁴・Adam S. Foster⁴・山田啓文¹

¹ 京都大学工学研究科 ☎ 615-8510 京都府京都市西京区

² 東京大学大学院新領域創成科学研究科 ☎ 277-8561 千葉県柏市柏の葉 5-1-5

³ 金沢大学新学術創成研究機構ナノ生命科学研究科 ☎ 920-1192 石川県金沢市角間町

⁴ アールト大学 Helsinki FI-00076, Finland

(2018 年 1 月 7 日受付；2018 年 3 月 25 日掲載決定)

Atomic-Scale Hydration Structures on a Heterogeneously Charged Surface Revealed by FM-AFM and MD Simulation

Kenichi Umeda^{1, 2, 3, *}, Lidija ZIVANOVIC⁴, Kei KOBAYASHI¹, Peter SPIJKER⁴,
Adam S. FOSTER⁴ and Hirofumi YAMADA¹

¹Kyoto University, Katsura, Nishikyo, Kyoto 615-8510, Japan

²The University of Tokyo, Kashiwa, Chiba, 277-8561, Japan

³Kanazawa University, Kakuma, Kanazawa, Ishikawa, 920-1192, Japan

⁴Aalto University, Helsinki FI-00076, Finland

(Received January 7, 2018 ; Accepted March 25, 2018)

Local hydration structures around boundary edges on heterostructures are essential for development of novel functional materials and devices. Recently we succeeded in visualizing atomic-scale local 3D hydration structures by using ultra-low noise frequency-modulation atomic force microscopy. However, a time-consuming 3D measurement on uneven heterogeneous surfaces has never been reported due to experimental difficulties. In this work, we investigate the local hydration structures around boundary edge between oppositely charged surfaces of a phyllosilicate by the previously established fast and nondestructive protocol and molecular dynamics simulation.

KEYWORDS : frequency-modulation atomic force microscopy, three-dimensional local hydration structure, heterostructure, boundary edge, molecular dynamics simulation

1. はじめに

昨今のエネルギー・環境問題の一つの解決策として、固液界面において形成される水和構造を利用した触媒、電気化学、生体機能プロセスを用いた機能性材料やデバイスに注目が集まっている^{1~5)}。特に、ヘテロ構造、ナノクラスター、エッジ、欠陥といった局所構造は、こう

したプロセスにおいて反応効率を増大するため重要である^{2~4)}。固液界面における反応において、表面原子種あるいは吸着種の構造・化学的変化を反映するかたちで水和構造の変化も常に伴うため、こうした反応性の高い領域上における局所水和構造もまた重要である^{2, 4, 6)}。これまで、X線反射⁷⁾や表面力測定⁸⁾といった手法で、水和構造計測が行われてきたが、ラテラル方向の水和分布に関する情報を得ることはできない。近年、本研究グループにより、3次元周波数変調型原子間力顕微鏡 (three-dimensional frequency-modulation atomic force microscopy :

[†] 第36回表面科学学術講演会にて発表 (2016年11月29日~12月1日, 名古屋国際会議場)

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

Fig. 1. (color online). (a) Crystal structure of clinocllore crystal, which is composed of negatively charged talc-like (T) and positively charged brucite-like (B) layers. (b) Topographic image of the clinocllore (001) surface. Triangle show the characteristic shapes due to the partial dissolution of the B layer. (c) Cross-sectional profile along the P-Q line indicated in (b). (d) Atomic-resolution image of the clinocllore (001) surface showing that the B island has two regions (B_I and B_{II}) with different heights. In the blue square, the contrast was enhanced and smoothed by a Gaussian filter. Magnified atomic-resolution images taken on the T (e), B_I (f) and B_{II} regions (g) with inset of an FFT filtered image. All of the images were acquired with $\Delta f \sim +300$ Hz. Scale bars, 100 nm (b), 3 nm (d), and 0.5 nm (e,f). Reproduced from Ref. 17 (Open Access, <https://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>).

3D FM-AFM) を用いた原子スケールでの 3 次元局所水和構造計測手法の開発が行われた^{9~11)}。この手法はこれまで様々同一表面組成の試料表面上において測定が行われてきたが^{9~14)}、ヘテロ構造表面上における報告はなされていない。これは、3D FM-AFM が非常にテクニックを要する測定であり、凹凸のあるヘテロ表面構造を非破壊的に測定することが困難であるからである。また、理論的には局所水和構造が表面物性を反映することが明らかとなっているが¹⁵⁾、実験的にはこれらの相関は明らかとなっていない。本研究では、以前の研究において開発を行った、簡便に 3D マップを取得できるプロトコル¹⁶⁾を用いてヘテロ帯電表面上の境界近傍における局所水和構造計測を行った結果について報告する¹⁷⁾。

2. 研究手法

2.1 実験条件

試料として、層状ケイ酸塩鉱物の一種であるクリノクロア ($(\text{Mg,Fe})_5\text{Al}(\text{Si}_3\text{Al})\text{O}_{10}(\text{OH})_8$) を用いた^{18~21)}。これは Fig. 1 (a) に示すように、テープで劈開するだけで、正帯電の Brucite-like (B, $[(\text{Mg,Fe})_2\text{Al}(\text{OH})_6]^+$) および負帯電の Talc-like (T, $[(\text{Mg,Fe})_3(\text{Si}_3\text{Al})\text{O}_{10}(\text{OH})_2]^-$) 領域をもった表面を得ることができる。B および T 層はそれぞれ層間のイオンを排除したマイカおよびハイドロタルサイトと等価である¹⁵⁾。実験は 100 mM KCl 水溶液中で行った。

実験装置には、島津製作所製の AFM をベースに開発を行った超低雑音の液中動作 FM-AFM を用いた^{10, 11, 16, 22)}。定量的な相互作用力測定のために光熱励振法の開発を行った²³⁾。3D フォースマップ計測のために

は、LabVIEW FPGA をベースとして研究室内で開発を行った自作プログラムを用いた。

2.2 理論計算条件

LAMMPS (Large-Scale Atomic/Molecular Massively Parallel Simulator) code²⁴⁾を用いて、クリノクロア上における水分子およびイオン密度分布の分子動力学 (MD) 計算を行った。フォースフィールドとして、CLAYFF²⁵⁾に TIP3P 水分子モデルを組み合わせ用いた。計算は、Nosé-Hoover 法を用いて室温条件下で行った。時間刻みは 1 fs で行い、水分子が平衡状態に達するまで待った後 (25 ps), 更に結晶構造も含めた系全体が平衡状態に達するまで待ち (25 ps), その後 15 ns 計算を行った。

3. 実験・理論結果

3.1 表面形状像

Fig. 1 (b) に、クリノクロアの広域形状像を示す。このように数十 nm 程度のサイズのドメイン構造が形成していることが分かる。Fig. 1 (c) に示すラインプロファイルから、これらのドメイン構造の高さは B 一分子層の高さである 0.5 nm^{19, 20)}と一致することが分かった。過去の文献との比較により高くなっている領域が B 表面で、その他の低くなっている領域が T 表面であることが分かった。Fig. 1 (d) に拡大することで得られた原子像を示す。このように B 表面上において、テラス (B_I) とは別にステップ近傍にもう一つ表面領域 (B_{II}) が現れることが分かった。Fig. 1 (e,f) に示すようにそれぞれ T および B の格子周期と一致する 0.53 および 0.31 nm 周期の原子像が観察された。Fig. 1 (g) に示すように B_{II} 領域においても、B の格子周期と一致する原子像が得られたため、B 領域表面であることは分かったが、B_I と比べると明瞭ではなかった。

3.2 テラス上における実験と理論の比較

Fig. 2 (a,b) にそれぞれ 3D FM-AFM で得られた 3D フォースマップ像および MD 計算により得られた水分子密度像を示す。ステップ領域における局所水和構造を議論するために、まずそれぞれのテラス上における水和構造の水平断面像の比較を行う。Fig. 2 (c) に示すように、T 領域上の第 1 水和層はハニカムの原子像を示した (Fig. 1 (c,e))。Fig. 2 (e) に示すように MD 計算においても同様のハニカムの原子像が得られた。第 2 水和層は実験・理論ともにドット的な原子像が得られた (Fig. 1 (d,f))。B_I 領域においては、第 1 水和層では明瞭な原子像、第 2 水和層では少し不明瞭な原子像が観察された。

Fig. 2 (k,l,m,n) に、それぞれ Fig. 2 (c,e,g,i) に示す

実験および理論の破線上で抽出を行った垂直断面マップ像を示す。T および B 領域においてそれぞれ、実験・理論ともにラテラル周期 0.53 nm および 0.31 nm の水玉構造が観察された。実験と理論の比較から、見かけ上の表面は第 1 水和層であり、水玉構造は第 2 水和層に相当することが分かった。

3.3 面内で平均した 1 次元カーブの定量解析

定量的な解析のために、T および B_I 領域上においてそれぞれ面内方向に平均することで得られたフォースカーブを Fig. 3 (a,b) に示す。このように両方ともに明瞭な水和オシレーションが見られたが、T 領域においては斥力、B_I 領域においては引力的な背景力が見られた。これらの背景力を、指数関数でフィッティングしたところ、それぞれ 0.15 および 0.9 nm の減衰距離が得られた。B_I 領域における減衰長さ 0.9 nm は実験で用いた 100 mM KCl 水溶液中におけるデバイ長さ¹⁶⁾と一致するため、この背景力は長距離的な電気二重層力¹⁶⁾であることが分かった。T 領域においてこの力が観察されなかったのは、負帯電表面はヒドロニウムイオンによるプロトン化によってほとんどの表面電荷が中和されるのに対し、正帯電表面では pH5.7 の水溶液中においてはこのような反応が起きえないことによる。T 領域上においてのみ見られた短距離的な斥力は SiO₂/Si 探針と T 領域が両方とも負帯電であり^{16, 26)}、逆方向に配向した水分子 (ヒドロニウムイオン) 間の相互作用によるものと考えられるが、今後、理論的な検証を行う必要がある。

Fig. 3 (c,d) にそれぞれ T および B 表面上において水分子密度に関しても面内方向で平均を行ったものを示す。実験と理論水和ピーク間隔を比較すると、T および B 領域においてそれぞれ、実験では 0.31 および 0.30 nm、理論では 0.25 および 0.24 nm という値が得られた。理論に比べて実験の方がわずかに大きな値となっているが、それぞれの結果において T と B 領域で大きな差異が見られないことから、表面電荷の違いは水和のピーク間隔には反映されることが分かった。

3.4 エッジ近傍における実験と理論の比較

3D FM-AFM から再構成することで得られた表面形状像およびそのモデル図をそれぞれ、Fig. 4 (a,b) に示す。Fig. 4 (c) に、図中の破線 P-Q および R-S から抽出した垂直断面マップ像を示す。T および B_I 領域においては、周期的な水玉構造が見られるが、B_{II} 領域においてはこれが見られない。これは B_{II} 領域において明瞭な原子像が得られなかった実験結果と一致する。B_{II} 領域の見かけ上の高さは 0.3 nm であり、T 領域および B_I 領域において、探針は第 1 水和層の上を走査するのに対し、B_{II} 領域においてはベアな表面上を直接走査してい

Fig. 2. (color online). Representations of (a) 3D force map and (b) MD simulation on the clinochlore (001) surface. Lateral 2D force maps measured at the tip heights presumably corresponding to the (c) 1st and (d) 2nd layers on the T region, and the (g) 1st and (h) 2nd layers on the B region. Theoretical lateral 2D normalized water (oxygen) density maps of the (e) 1st higher and (f) 2nd layers on the T region, and the (i) 1st and (j) 2nd layers on the B region. Perpendicular 2D force maps along the broken lines in (c) on the T region (k), and (g) on the B_I region (m). Theoretical perpendicular 2D normalized water (oxygen) density maps along the broken lines in (e) on the T region (l), and (i) on the B region (n). The adsorbed first lower layer in the center of the honeycomb and the first higher layer forming the honeycomb-like pattern are shown as 1_L and 1_H , respectively. The red broken circles indicate the periodic hydration structures. Scale bars, 0.8 nm (c–j) and 0.3 nm (k–n). Modified from Ref. 17 (Open Access, <https://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>).

ることが分かった。

次にこの中間領域の起源について MD 計算結果を用いて議論を行う。計算結果からステップ近傍においてテラス領域と比べて、水分子密度が増大し (Fig. 5 (a,b)), イオン密度は逆に減少することが分かった (Fig. 5 (c,d))。ステップとテラスで水分子の配向分極の強さに大きな違いは見られなかったため、イオン濃度の低下が、水和の見え方を変えたと考えられる。Fig. 5 (e) に示すように、表面電位の計算により、T および B 層のテラス表面はそれぞれ負および正帯電となることが分かった。ただし、実際には 3.3 節で述べたように、実験的には T 領域の負電荷プロトンによって中和されるため、この高さにおいては 10 分の 1 以下の表面電荷密

度となる。金属表面の場合には、ポアソン方程式における境界条件が固定電位であるため、エッジ近傍において、電場が増強され、イオン濃度が増大することが知られる³⁾。一方で、B 表面のように、境界条件が固定電荷の場合には、テラスとエッジにおいて電場に違いが見られない。その代わりにエッジ近傍において表面電位の低下が見られる。表面電位の低下はイオン濃度の低下に繋がり、エッジとテラスで電場に違いが見られなかったことは、水分子配向に違いが見られなかった結果への解釈を与える。

Fig. 5 (g) に結論図を示す。強吸着した第 1 水和層を水分子で表し、それよりも上の水和層を青いパターンで表した。帯電した T および B_I 領域においては、明瞭な

Fig. 3. (color online). Average force profiles on the (a) T and (b) B_1 regions extracted from 3D force map (red curves). The broken green and solid light blue curves are the fitted background force and subtracted force curves, respectively. The vertical blue broken lines represent the force maxima in the subtracted curves. Normalized water (oxygen) and ion density profiles calculated by MD simulation on the (c) T and (d) B regions. Modified from Ref. 17 (Open Access, <https://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>).

Fig. 4. (color online). (a) Topographic image and (b) structural model of the clinoclure (001) surface reconstructed from 3D Δf data ($\Delta f=290$ Hz). Red dots represent the adsorbed water molecules on the first layers on the T and B_1 regions. (c) Perpendicular 2D force maps extracted from the 3D force data along the broken lines P-Q and R-S in a. Scale bars, 1 nm (a,b) and 0.3 nm (c). Reproduced from Ref. 17 (Open Access, <https://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>).

Fig. 5. (color online). Lateral (a) water (oxygen) and (c) ion density maps from the MD simulation in the 1st layers on the T and B regions. Perpendicular (b) water and (d) ion density maps averaged along the [001] direction, where the arrows indicate the height of the lateral water density maps in a and c, respectively. (e) Electric potential 0.1 nm above the outermost oxygen atoms of the B region (showing a zero potential at the step edge, in white). (f) Structural model used in the MD simulation. (g) Schematic illustration of the cross section of the clinoclure (001) surface along the dashed lines in Fig. 4 (a,b). The green dashed curve shows the apparent surface (trajectory of the tip scan during imaging topography). Explicit water molecules and blue layer indicate strongly and weakly adsorbed hydration layers, respectively. Scale bars, 1.0 nm (a,c,e) and 0.3 nm (b,d). Reproduced from Ref. 17 (Open Access, <https://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>).

水和が観察されたが、中性となった B_{II} 領域においてはこのような水和構造がほとんど可視化されなかった。この結果は、3D FM-AFM はドメインエッジにおいても、表面物性の違いを反映した局所水和構造の違いを識別できることを示している。

4. ま と め

層状ケイ酸塩鉱物のヘテロ帯電表面上のドメイン境界近傍上において、3D FM-AFM 計測および MD 計算を行った。これらの比較から、表面電荷の違いは背景力に反映され、表面構造の違いは水和力のラテラル周期に反映されることを明らかにした。更に二つの表面の境界付近において、表面電位の小さな領域が表れ、明瞭な水和構造が可視化されないことも明らかにした。我々が開発を行った局所領域における水和構造可視化技術は、今後、高効率な電池、触媒、生体機能材料・デバイスの開発への応用が期待される。

文 献

- 1) R. Raccichini, A. Varzi, S. Passerini and B. Scrosati : *Nat. Mater.* **14**, 271 (2015).
- 2) A. Holewinski, J.C. Idrobo and S. Linic : *Nat. Chem.* **6**, 828 (2014).
- 3) M. Liu, Y.J. Pang, B. Zhang, P. De Luna, O. Voznyy, J.X. Xu, X.L. Zheng, C.T. Dinh, F.J. Fan, C.H. Cao, F.P.G. de Arquer, T.S. Safaei, A. Mepham, A. Klinkova, E. Kumacheva, T. Filleter, D. Sinton, S.O. Kelley and E.H. Sargent : *Nature* **537**, 382 (2016).
- 4) D.H. Deng, K.S. Novoselov, Q. Fu, N.F. Zheng, Z.Q. Tian and X.H. Bao : *Nat. Nanotechnol.* **11**, 218 (2016).
- 5) J.J. Green and J.H. Elisseeff : *Nature* **540**, 386 (2016).
- 6) T. Oroguchi and M. Nakasako : *Sci. Rep.* **6**, 26302 (2016).
- 7) H. Sakuma, T. Kondo, H. Nakao, K. Shiraki and K. Kawamura : *J. Phys. Chem. C* **115**, 15959 (2011).
- 8) J.N. Israelachvili and R.M. Pashley : *Nature* **306**, 249 (1983).
- 9) T. Fukuma, Y. Ueda, S. Yoshioka and H. Asakawa : *Phys. Rev. Lett.* **104**, 016101 (2010).
- 10) K. Kobayashi, N. Oyabu, K. Kimura, S. Ido, K. Suzuki, T. Imai, K. Tagami, M. Tsukada and H. Yamada : *J. Chem. Phys.* **138**, 184704 (2013).
- 11) A. Labuda, K. Kobayashi, K. Suzuki, H. Yamada and P. Grütter : *Phys. Rev. Lett.* **110**, 066102 (2013).
- 12) D. Martin-Jimenez, E. Chacon, P. Tarazona and R. Garcia : *Nat. Commun.* **7**, 12164 (2016).
- 13) H. Asakawa, S. Yoshioka, K. Nishimura and T. Fukuma : *ACS Nano* **6**, 9013 (2012).
- 14) T. Fukuma, B. Reischl, N. Kobayashi, P. Spijker, F.F. Canova, K. Miyazawa and A.S. Foster : *Phys. Rev. B* **92**, 155412 (2015).
- 15) J.W. Wang, A.G. Kalinichev and R.J. Kirkpatrick : *Geochim. Cosmochim. Acta* **70**, 562 (2006).
- 16) K. Umeda, K. Kobayashi, N. Oyabu, K. Matsushige and H. Yamada : *Nanotechnology* **26**, 285103 (2015).
- 17) K. Umeda, L. Zivanovic, K. Kobayashi, J. Ritala, H. Kominami, P. Spijker, A.S. Foster and H. Yamada : *Nat. Commun.* **8**, 2111 (2017).
- 18) G.A. Vrdoljak, G.S. Henderson, J.J. Fawcett and F.J. Wicks : *Am. Mineral.* **79**, 107 (1994).
- 19) M. Antognozzi, A. Wotherspoon, J.M. Hayes, M.J. Miles, M.D. Szczelkun and G. Valdrè : *Nanotechnology* **17**, 3897 (2006).
- 20) G. Valdrè, D. Moro, C.M. Hounsborne and M. Antognozzi : *Nanotechnology* **23**, 385301 (2012).
- 21) S.A. Gazzè, A.G. Stack, K.V. Ragnarsdottir and T.J. McMaster : *Am. Mineral.* **99**, 128 (2014).
- 22) K. Kobayashi, H. Yamada, H. Itoh, T. Horiuchi and K. Matsushige : *Rev. Sci. Instrum.* **72**, 4383 (2001).
- 23) K. Kobayashi, H. Yamada and K. Matsushige : *Rev. Sci. Instrum.* **82**, 033702 (2011).
- 24) S. Plimpton : *J. Comput. Phys.* **117**, 1 (1995).
- 25) R.T. Cygan, J.J. Liang and A.G. Kalinichev : *J. Phys. Chemut. B* **108**, 1255 (2004).
- 26) R.M. Pashley : *J. Colloid Interface Sci.* **83**, 531 (1981).