

固液界面ナノバブルと吸着気体分子層に関する実験的研究

手嶋, 秀彰

<https://hdl.handle.net/2324/4060171>

出版情報 : Kyushu University, 2019, 博士 (工学), 課程博士
バージョン :
権利関係 :



固液界面ナノバブルと吸着気体分子層 に関する実験的研究

博士(工学) 学位論文

九州大学大学院 工学府航空宇宙工学専攻

手嶋 秀彰

令和元年12月

第 1 章	序章.....	1
1.1.	はじめに	1
1.2.	界面ナノバブル	2
1.2.1.	特性.....	3
1.2.1.1	接触角.....	3
1.2.1.2	長寿命.....	6
1.2.1.3	外乱に対する超安定性.....	7
1.2.2.	生成方法	11
1.2.2.1	溶媒交換法	11
1.2.2.2	マイクロ波照射	12
1.2.2.3	電気分解.....	13
1.2.3.	理論.....	14
1.2.3.1	コンタミネーション理論	14
1.2.3.2	動的平衡理論.....	15
1.2.3.3	ピニングとガス過飽和.....	17
1.2.4.	より厚みが薄い吸着気体分子層.....	19
1.2.4.1	マイクロパンケーキ.....	21
1.2.4.2	整列層と非整列層	21
1.3.	イメージング	23
1.3.1.	光学顕微鏡.....	23
1.3.2.	透過型電子顕微鏡.....	24
1.3.3.	原子間力顕微鏡	25
1.3.3.1	振幅変調(Amplitude modulation: AM)モード.....	27
1.3.3.2	ピークフォースタッピング(Peakforce tapping: PFT)モード	27
1.3.3.3	周波数変調(Frequency modulation: FM)モード.....	29
1.4.	研究目的	30
1.5.	論文の構成.....	30
第 2 章	探針の濡れ性がナノバブル計測に与える影響.....	31
2.1.	概要.....	31
2.2.	探針の作製.....	31
2.3.	試料と計測の準備.....	33
2.4.	PFT モードによる界面ナノバブル観察.....	34
2.5.	界面ナノバブル形状の再構築.....	39
2.6.	まとめ	43
第 3 章	界面ナノバブルのピニング	44

3.1.	概要.....	44
3.2.	三相界線に働く力.....	44
3.2.1.	線張力.....	44
3.2.2.	ピンング.....	46
3.3.	界面ナノバブルのピンングの定量的な評価.....	47
3.4.	三相界線の縮小と拡大.....	51
3.5.	合体した界面ナノバブルの安定性.....	54
3.6.	界面ナノバブルの生成メカニズム.....	57
3.7.	まとめ.....	59
第4章	吸着気体分子層と水和構造.....	60
4.1.	概要.....	60
4.2.	試料と計測の準備.....	60
4.3.	吸着気体分子層の可動性.....	61
4.4.	水和構造の計測.....	69
4.4.1.	水和構造.....	69
4.4.2.	高さ像と周波数シフトカーブの比較.....	70
4.4.3.	気体分子が水和構造に与える影響.....	78
4.4.4.	吸着気体分子層がある場合と無い場合の水和構造.....	79
4.5.	まとめ.....	81
第5章	総括.....	82
参考文献	84
謝辞	94
付録	96
付録1	コンタミネーションの混入.....	96
付録2	FMモード計測中の探針の押し込み強さ.....	101
付録3	FMモード計測中の熱ドリフトの影響.....	102
付録4	探針のダメージがFM計測に与える影響.....	104
付録5	加熱に対する界面ナノバブルの超安定性の理論的検討.....	106

Lists of Figures

- Figure 1.1 Three-dimensional image of interfacial nanobubbles obtained by AFM.....2
- Figure 1.2 A photo of an HOPG and a schematic image of step and terrace structures on an HOPG surface.....5
- Figure 1.3 Stability of nanobubbles with time at different ambient temperature, where the temperature of liquid is 30 °C: (A) 20 min at 21 °C, (B) 2 days at 21 °C, (C) an additional day at 23 °C, (D) a second additional day at 25 °C (the start of day 5). Some small bubbles dissolved on the third day[9].....7
- Figure 1.4 Cavitation activity (left), and corresponding nanobubble density (right) imaged by AFM (topography images) for various probes. The length scales given in (A) also refer to (B), (C), and (D). (A) and (B): polyamide substrates; (B) after ethanol-water exchange. (C) and (D): hydrophobized silicon substrates; (D) after ethanol-water exchange. There is hardly any cavitation though the substrates are densely covered by surface nanobubbles. Note that the cavitation bubbles in (A) emerge exclusively from microscopic cracks in the surface, whereas the whole substrate is covered by nanobubbles. The cavitation bubbles in (C) presumably originate from surface contaminations[53].8
- Figure 1.5 (a) Schematic representation of the modified closed fluid cell for in situ ultrasound application and tapping-mode AFM imaging; (b) the crosssectional profiles of three pairs of nanobubbles. Tapping mode AFM height images of nanobubbles are shown in (c) prior to sonication and (d) after sonication for 40 s. The scale bars for (c) and (d) are identical and the scan size is $5 \times 5 \mu\text{m}^2$ [54].9
- Figure 1.6 Microbubbles nucleated on highly oriented pyrolytic graphite (HOPG) at elevated temperature. (a) Microbubbles formed on HOPG directly exposed to water at 85 °C. (b) After solvent exchange, no microbubbles formed on HOPG at 95 °C. (c) Microbubbles formed again when HOPG was dried after the solvent-exchange process and exposed to water at 85 °C. (d–f) AFM images of HOPG under the same conditions as in a–c, now at room temperature. The area of the AFM images is $5 \mu\text{m} \times 5 \mu\text{m}$ [56].....10
- Figure 1.7 (a) Optical image of nanobubbles in the water phase at 90 °C and (b) the corresponding image of the very same location after the three-phase contact line has passed with microdroplets in the gas phase, with the entrapped nanobubbles. In (b), the temperature is 95 °C. The nanobubbles and resulting droplets are marked with various colors to assist recognition. The patterns of the marks on the surface in (a) are identical to those in (b), demonstrating that all nanobubbles nucleate microdroplets. Also shown are some spontaneously nucleated microdroplets[29].....10
- Figure 1.8 (a) Schematic diagram of nanobubble generation via microwave. Effect of (b) microwave

	irradiation time, (c) microwave power, and (d) dissolved oxygen concentration on the formation of nanobubbles[66].....	13
Figure 1.9	(a) Schematic picture of dynamic equilibrium theory. (b) Gas outflux j_{out} and influx j_{in} into the surface nanobubble as function of bubble radius R . The crossing point defines the equilibrium footprint radius L . The units of j are m^3/s . If the slope of j_{out} at $L = 0$ is larger than that of j_{in} , no surface nanobubbles can emerge. The detailed data to illustrate this plot is written in [84].....	16
Figure 1.10	(a) Sketch of the shrinking process of a pinned surface nanobubbles with initial contact angle θ_i : Due to the pinning, footprint is fixed. Shrinking thus implies a decrease in θ and height and an increase in the radius of curvature. Therefore, the Laplace pressure inside the bubble reduces and eventually becomes too weak to further press out the bubble against the oversaturation. (b) Equilibrium contact angle θ_e of a nitrogen bubble in water as function of the lateral footprint diameter L for four different oversaturations $\zeta = 0.25, 0.5, 1.0, 2.0$, bottom to top[88].....	19
Figure 1.11	Micropancakes and nanobubble-pancake composites formed after solvent exchange method: (a) height image, (b) section of the height image, and (c) phase image of micropancakes; (d) height image, (e) section of the height image, and (f) phase image of nanobubble-pancake composites[38].....	20
Figure 1.12	Change of micropancakes and nanobubbles as a function of time and temperature: (a) initial pancakes ($P = \text{micropancake}$) immediately after the displacement of ethanol with water at $31 \pm 0.5 \text{ }^\circ\text{C}$; (b) after 1.5 h at $31 \pm 0.5 \text{ }^\circ\text{C}$, P_1 and P_2 coalesced into a bigger micropancake, P_3 (the nanobubbles on the micropancakes could move with time, for example, the one inside the dotted circle); (c) after another 1.5 h at this temperature, the pancakes are not very different from those in image b; (d) recommencement of growth of P_3 if the temperature is increased to $36 \pm 0.5 \text{ }^\circ\text{C}$ and held for 0.5 h[38].....	20
Figure 1.13	FM-AFM image of an HOPG surface in water after exposure to nitrogen for 160 min. Three arrows indicate the three row orientations[18].	22
Figure 1.14	Simultaneous microscopy of nanobubbles. (a) Bubbles are nucleated by solvent exchange within a removable channel. (b) TIRF image of the bubbles. (c) AFM image of the same feature. A bright spot in the middle (white arrow) corresponds to the location of the AFM tip. The scale bars in (b) and (c) are $5 \mu\text{m}$ [46].....	24
Figure 1.15	Time evolution of different kinds of double nanobubbles. (a, b) The snap shots of TEM images showing the merging of adjacent two nanobubbles observed for 15 and 50 seconds, respectively. When the nanobubble sizes are significantly different, it shows an Ostwald ripening-like merging process, whereas the similar-sized bubbles are coalescing as their inter-bubble boundary breaks. Scale bars are 10 nm	25

Figure 1.16 (a) Schematic image of interfacial nanobubble observation by using AFM.....	26
Figure 1.17 (a) Cross-sectional data points (circles) along the scanning direction of a nanobubble observed in [99]. (b) Same bubble showing raw and deconvoluted cross-sectional data points (blue and red circles, respectively) together with their respective spherical fits R_c' and R_c . Alternatively, R_c can be obtained using the tip radius R_t through $R_c = R_c' - R_t$ [99].	26
Figure 1.18 Measurement of a force curve between a solid surface and an AFM tip. Blue and red curves indicate the force curves in the approach and retraction, respectively. Adhesion force corresponds to the maximum value of the attractive force in the retraction period, allowing one to sensitively visualize the existence of nanoscale gas phases.	28
Figure 1.19 AFM height images of PDMS nanodroplets and a nanobubble in PeakForce mode. (a–e) Successive AFM images captured for peak forces $F_p = 0.5, 1.0, 3.0, 5.0,$ and 10.0 nN. A final scan was taken at $F_p = 0.5$ nN, showing that the objects were not destroyed by the scanning. Scan size: $2 \mu\text{m} \times 1 \mu\text{m}$. Height scale: (a–d, f) 50 nm and (e) 5 nm[106].....	29
Figure 1.20 Schematic image of measurement of a hydration structure using FM-AFM.....	30
Figure 2.1 SEM images of an AFM tip (a) before and (b) after Teflon coating, i.e., the unprocessed tip and the hydrophobic tip. Scale bars are $5 \mu\text{m}$	32
Figure 2.2 AFM images ($5 \times 5 \mu\text{m}$) of the interfacial nanobubbles scanned using (a, b) hydrophobic, (c, d) unprocessed, and (e, f) hydrophilic tips. The height images (a), (c), and (e) and adhesion images (b), (d), and (f) were acquired at the same time, respectively. The peak force setpoint was constant at 300 pN in all experiments. The scale bar is $1 \mu\text{m}$. The red circles indicate the nanobubbles on which the force curves were measured. The green circles indicate the nanobubbles which can be seen in the adhesion images only.	34
Figure 2.3 Force curves between interfacial nanobubbles and (a) hydrophobic, (b) unprocessed, and (c) hydrophilic AFM tips. The blue curve and red curve indicate the force curves in the approach and retraction, respectively. The interactions between the nanobubbles and the tips are drawn in the insets. The hydrophobic and unprocessed tips penetrate the gas/liquid interface and experience repulsive and attractive forces owing to the pinning of the three- phase contact line at the tip surfaces. In contrast, the hydrophilic tip does not penetrate the interface and experiences the forces through the thin liquid film between the tip and the nanobubbles.	36
Figure 2.4 Height images of nanobubble-like objects obtained by a hydrophilic AFM tip. Measurements were performed with peak force setpoints of 0.3, 1.0, and 5.0 nN in the same area. Scale bar is $1 \mu\text{m}$	38
Figure 2.5 Schematic diagram of the underestimation of the nanobubble profile. The pinning position at the surface of the tips determines the degree of underestimation.	39

Figure 2.6 (a) Penetration depth δ [calculated from Eq. (4)] scanned with the hydrophobic, unprocessed, and hydrophilic tips, and plotted as a function of r_{true} ; (b) scatter plot of h_{true} [calculated from Eq. (1)] versus h_{app} ; (c) r_{true} plotted versus r_{app} . The broken lines shown in (b) have a slope of 1.0. Linear regressions obtained by least-squares fitting are shown by the solid lines in (c). Since the true height cannot be estimated from nanobubbles whose apparent footprint radius is zero, they are not plotted in (b). The plots with zero apparent footprint radius value are not included in the linear regression estimations in (c).....	41
Figure 3.1 Schematic drawing of line tension working on a three-phase contact line of a surface bubble. This tension is attributed to the imbalance of intermolecular force along the contact line and thus depends on the curvature of footprint radius.	46
Figure 3.2 Schematic diagram of the surface tension and pinning force working at three-phase contact line of an interfacial nanobubble.....	47
Figure 3.3 Topographical PF-QNM images ($5 \times 5 \mu\text{m}$) of HOPG/water interfacial nanobubbles. The images were obtained at (a) 45 min, (b) 90 min, (c) 150 min, (d) 150 min (adhesion image), (e) 180 min, and (f) 230 min after solvent exchange with a setpoint of 903 pN, 770 pN, 2.62 nN, 2.62 nN, 462 pN, and 462 pN, respectively. The white circles, marked as (1), (2), and (3) indicate shrinking nanobubbles. The blue circles marked as (4), (5), and (6) indicate the bubbles whose footprint radius increased. The white lines in (f) indicate the positions of the steps on the HOPG surface. The broken lines marked as (i), (ii), and (iii) indicate the spherical and neck regions of a coalesced nanobubble.....	48
Figure 3.4 Scatter plot of the pinning force as a function of footprint radius. The pinning forces were calculated from Equation (3.3).....	50
Figure 3.5 Change of the shape of small and large interfacial nanobubbles due to scanning with strong load forces. The deformed shape is kept due to strong pinning force. Some scale is not correct for clarity.....	51
Figure 3.6 Behavior of (a, c, e, and g) small and (b, d, f, and h) large nanobubbles flattened by strong load force scanning.	54
Figure 3.7 Cross sections of the coalesced nanobubble marked by the white square in Figure 3.3(b). Cross sections (i) and (ii) show the semispherical parts, and (iii) shows the joint part. .	55
Figure 3.8 Coalesced nanobubbles marked by the white square in Figure 3.3(b). The metastability of coalesced nanobubbles results from strong pinning forces on the semispherical parts...	56
Figure 3.9 Mechanism of nanobubble nucleation during solvent exchange method. (a) Several layers of gas molecules are formed through solvent exchange. (b) Small nanobubbles have a high pinning force, which prevents dissolution owing to the higher Laplace pressure. (c) Large nanobubbles have a lower pinning force and additional gas can diffuse into the	

bubbles because of the lower Laplace pressure.	58
Figure 4.1 (a, b) Height images ($2\ \mu\text{m} \times 2\ \mu\text{m}$) of the HOPG/pure water interface obtained with cantilever peak-to-peak oscillation amplitudes of approximately 4 and 0.8 nm, respectively. The red arrows indicate micropancakes, and the blue arrows indicate disordered gas layers. (c) Higher resolution height image ($200\ \text{nm} \times 200\ \text{nm}$) of nanoscopic gas phases. The yellow arrows indicate the direction of ordered gas molecules. The height profile measured along the white dot lines (1, 2) are shown in Figure 4.2. ...	62
Figure 4.2 Height profiles of interfacial gas phases observed in Figure 4.1(b, c). Cross sections (1-2) are corresponding to the white dot lines (1-2) in Figure 4.1(b, c). Red arrow indicates the profile of a micropancake. Blue and yellow arrows indicate the profiles of disordered and ordered gas layers, respectively.....	63
Figure 4.3 Change of interaction time between an AFM tip and a sample surface with respect to oscillation amplitudes of the AFM tip.....	64
Figure 4.4 Magnified images of a micropancake on a disordered gas layer in the area surrounded by a white broken line in Figure 4.1(b). The image (a) was composed of the scanning data from left side to right side (i.e., a trace image) and (b) was obtained by scanning in the opposite direction (i.e., a retrace image). The red line indicates the shape of the micropancake. The black broken line indicates the edge of the disordered gas layer.	65
Figure 4.5 Proposed mechanism for the generation of ordered and disordered gas layers and mobile micropancakes. (a) Adsorption of dissolved gas molecules on the HOPG surface. Dissolved and adsorbed gas molecules are indicated by white and gray circles, respectively. (b) Nucleation of micropancakes on solidlike disordered gas layers covering ordered gas layers. (c) Pinning of mobile micropancakes at the boundary between the disordered gas layers and ordered gas layers. Some structures are not represented to scale for clarity.....	66
Figure 4.6 Height images ($5 \times 5\ \mu\text{m}$) of the HOPG/pure water interface (a, b) before and (c) after adding degassed water. Panels (a) and (b) show the trace and retrace images, respectively. The green circles indicate that mobile micropancakes disappeared in image (c). The broken white lines shown in (a) and (c) are corresponding to (d) the red and blue cross sections, respectively.....	68
Figure 4.7 Analysis of the bare HOPG/pure water interface. (a) Height image ($3\ \mu\text{m} \times 3\ \mu\text{m}$). Scale bar is 500 nm. (b) 2D frequency-shift map during approach. Scale bars represent 5 nm (horizontally) and 3 nm (vertically). (c) Averaged frequency shift–distance curves at the interface. The red and blue curves indicate the frequency-shift curves during approach and retraction, respectively. The peak-to-peak oscillation amplitude of the AFM tip is approximately 0.8 nm. The preset frequency shifts are +83 and +666 Hz in (a) and (b,c),	

respectively.	71
Figure 4.8 HOPG surface with adsorbed gas layers. (a) Height image ($2\ \mu\text{m} \times 2\ \mu\text{m}$). Scale bar is 500 nm. (b) Magnified image ($0.5\ \mu\text{m} \times 0.5\ \mu\text{m}$) in the area surrounded by the white broken line in (a). Scale bar is 100 nm. (c) 2D frequency-shift map in the approach. Scale bars represent 5 nm (horizontally) and 2 nm (vertically). (d) Averaged frequency shift curves on the adsorbed gas layers. The red and blue curves indicate the frequency curves in the approach and retraction. The peak-to-peak oscillation amplitude of the AFM tip was 0.8 nm. The preset frequency shift was +83 Hz.....	73
Figure 4.9 HOPG surface with adsorbed gas layers under high load force. (a) Height image ($2\ \mu\text{m} \times 2\ \mu\text{m}$). Scale bar is 500 nm. (b) 2D frequency-shift map in the approach. Scale bars represent 5 nm (horizontally) and 2 nm (vertically). (c) Averaged frequency shift–distance curves when penetrating the adsorbed gas layers. The red and blue curves indicate the frequency-shift curves in the approach and retraction, respectively. The peak-to-peak oscillation amplitude of the AFM tip was approximately 4.0 nm in (a) and 0.8 nm in (b, c). The preset frequency shifts were +83 Hz in (a) and +666 Hz in (b, c).	75
Figure 4.10 Frequency shift curves on a bare HOPG surface and inside adsorbed gas layers. The black arrows indicate the regions where the molecular density of water is high (hydration layers). The green arrows indicate the regions where the molecular density of gas is high (each gas layer) in the approach curve. The data are from Figure 4.7(c) and Figure 4.9(c).	76
Figure 4.11 Analysis of the HOPG/pure water interface with nanoscopic gas phases obtained with the hydrophobic AFM tip. (a) Height image ($3\ \mu\text{m} \times 3\ \mu\text{m}$). (b, c) 2D frequency-shift maps in the approach and retraction, respectively. (d) Averaged frequency shift curves.	77
Figure 4.12 Schematic images of hydration structures on a graphite surface. The hydration structures on graphite are compared (a) without and (b) with adsorbed gas layers in air-saturated pure water. The circles indicate gas molecules.	80

List of Tables

Table 1.1 Advancing and receding contact angles of macroscopic water contact angles on various substrates and nanoscopic contact angles of interfacial nanobubbles. All contact angles were determined from water sides. * indicates the static contact angles.	4
Table 3.1 Pinning force, contact angles, height, footprint radius, and inner pressure of shrinking nanobubbles marked by white circles in Figure 3.3 (a) at different times following solvent exchange. Bubble (1) and (3) cannot be measured in height images at 180 minutes.....	52
Table 3.2 Pinning force, contact angles, height, footprint radius, and inner pressure of expanding nanobubbles marked by blue circles in Figure 3.3 (a) at different times following solvent exchange.	53
Table 3.3 Contact angle and pinning force of a coalesced nanobubble calculated from the height data. There is a notable difference between the pinning force and contact angle of the semispherical parts and those of the joint part.	55

第1章 序章

1.1. はじめに

固体と液体の界面はこの世界に遍く存在しており、例えば濡れ[1], 触媒反応[2], 吸着[3], 不均質核生成[4]など固液界面がもたらす現象は枚挙に暇がない。そのため、その現象を支配する固液界面の物理をナノスケールや原子スケールからより厳密に理解することは喫緊の課題となっている。

2000年に入り、界面ナノバブルと呼ばれる、固体と液体の境界に存在する厚みが非常に薄い気相が発見された[5,6]。それ以前にも界面ナノバブルの存在は実験的に予見されていたが[7], 当初は懐疑的に思われていた。なぜなら、ヤング・ラプラスの式で示されているように気泡の内圧はその曲率半径に反比例するため、ナノスケールの気泡は内圧が数十気圧にもなり、ヘンリーの法則から一瞬で溶解してしまっただけで安定に存在できないと考えられたからである[8]。しかし実際には界面ナノバブルは存在し、それどころか数時間から数日という明らかに従来の理論に反した安定性を持つことが実験的に確認されている[9]。

このような極小の気泡の存在はこれまで考えられていた固液界面の物理に一石を投じるものであり、以前から報告されていた固液界面における不可解な物理現象を説明できることから様々な学問の分野において注目を集めている。例えば、液中に存在する撥水性の物質間で働く長距離疎水性相互作用[10]はその起源が未だに明らかでないが、界面ナノバブルが物質間を懸架しているという説は有力なモデルの一つである[7,11]。また既存の核生成モデルでは説明できなかった撥水性表面における低い過熱度での沸騰開始も、界面ナノバブルが沸騰核として働くと仮定することで理論的に説明できる[12]。したがって、界面ナノバブルの物性を把握することは固液界面の物理現象の理解を改善することにつながり、ここ20年で多くの研究者たちが界面ナノバブルを実験的・理論的に研究している[13]。しかしながら、界面ナノバブルには依然として未解明な性質が多く、なぜ安定して存在できるかという最も基本的な議論にさえ決着がついていないのが現状である。

加えて、ここ数年の原子間力顕微鏡(Atomic force microscopy: AFM)の進歩により、固液界面には半球状のナノバブルよりさらに平坦で薄い気体分子の吸着層が形成されていることが明らかになった[14-20]。このような吸着気体分子層は固液界面の物理現象に大きく影響を与えうるにも関わらず、計測の困難さからその報告例は非常に限られている。さらに、固液界面近傍には水和構造と呼ばれる水分子密度が垂直方向へ周期的に変化する構造があることが分かっている[21]が、同領域に存在する吸着気体分子層とどのような相互関係にあるかは全くわかっていない。また、界面ナノバブルや吸着気体分子層に形状が酷似したコンタミネーションの存在が報告されたことで[22-24]、これまでの報告例が玉石混淆のデータになってしまうなど、固液界面におけるナノスケールの気相の物理は混迷を極めていく。

本章ではまず、これまでに報告された界面ナノバブルの代表的な特性、生成法、そして理

論に関してまとめて述べる。次に、これまで界面ナノバブルの観察に用いられてきた計測法とそれぞれの特性を解説する。最後に、界面ナノバブルの研究分野における本研究の位置付けと本論文の構成について説明する。

1.2. 界面ナノバブル

液中に浮遊する直径 $100\ \mu\text{m}$ 以下の微細な気泡はファインバブルと呼ばれ、鉍物粒子の選別[25]や超音波造影剤[26]などその実用化の試みは多岐にわたって展開されており[27]、近年では直径が $1\sim 100\ \mu\text{m}$ のものはマイクロバブル、直径 $1\ \mu\text{m}$ 以下のはウルトラファインバブルと国際標準化機構によって定義される[28]など高い注目を集めている。一方で、固体と液体の界面に存在する非常に薄い気相は界面ナノバブル(Interfacial nanobubbles)と呼ばれている。固液界面ナノバブル(Solid-liquid interfacial nanobubbles)あるいは表面ナノバブル(Surface nanobubbles)と呼ばれることもあるが、その呼称の違いに意味はなくどれも同じものを指している。そのサイズに厳密な定義はなく、数 μm の直径を持つ気泡を界面ナノバブルと呼称することもあるが[29,30]、Figure 1.1 に示すような直径 $1\ \mu\text{m}$ 以下、厚み $100\ \text{nm}$ 以下のものを指すことが多い。最も多く報告されているのは半球状(Semispherical)ナノバブルであるが[5,9,17,19,31–35]、1.2.4 節で解説するマイクロパンケーキ(Micropancake)等もまた界面ナノバブルの亜種として報告されている[17,19,20,32,36–40]。界面ナノバブルは、前述した通りこれまで説明がつかなかった界面現象を説明しうるのみならず、例えば流動抵抗の低減[41]やウェハーサイズのグラフェンの転写[42]など、アプリケーションへの応用も期待されている。

以下の節では、これまでに報告された半球状界面ナノバブルの特性・生成方法・理論について具体的に解説し、近年の計測技術の進歩によって発見されたより厚みが薄い吸着気体分子層に関する研究を紹介する。

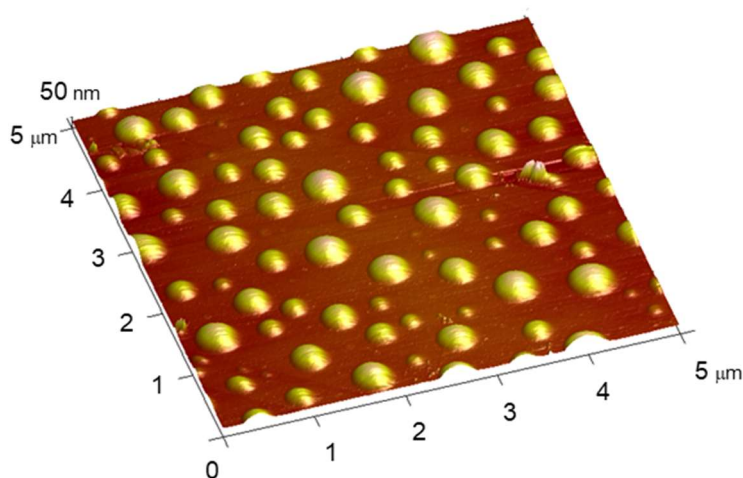


Figure 1.1 Three-dimensional image of interfacial nanobubbles obtained by AFM.

1.2.1. 特性

界面ナノバブルが研究対象として脚光を浴びた最も大きな理由は、既存の理論では説明できないいくつかの特性が発見されたことにある。界面ナノバブルの最初の発見以来、多くの研究者たちがこれらの特性について議論し新たな理論の構築を試みているが、全ての実験結果を説明できる統一的な理論は未だに存在していない。この節では、これまでに報告された界面ナノバブルの特性について詳細に報告する。

1.2.1.1 接触角

界面ナノバブルの特性の一つとして、形状がマクロな気泡と大きく異なる点が挙げられる。一般に固体基板上的気泡(あるいは液滴)の接触角 θ は、固体-気体-液体の三相界線(Three-phase contact line)における水平方向の表面張力の釣り合いを表す Young の式(1.1)によって表される。

$$\gamma_{SG} = \gamma_{SL} + \gamma_{LG} \cos \theta \quad (1.1)$$

γ は表面(界面)張力(Surface (interfacial) tension)であり、単位は N/m で表される。また添字の S, G, L はそれぞれ固体, 気体, 液体を表している。また、蒸気を意味する V が気体を表す添え字として用いられることもよくある。この時、接触角は一般に液体側の角度として定義され、この論文中においても特別に表記されていない限り液体側の角度として取り扱う。この表面張力の値はその界面を構成する物質の組み合わせで決定するため、式(1.1)より接触角は固体-気体-液体の組み合わせによって一意的に決定されることになる。しかし界面ナノバブルは、マクロスケールの気泡に比べてはるかに大きな接触角を持ち、著しく扁平な形状をしていることが実験的に確認されている。

これまでに界面ナノバブルが生成された基板のマクロスケールの接触角とナノバブルの接触角を Table 1.1 にまとめる。全ての基板表面上において、界面ナノバブルの接触角は静的接触角および前進接触角(三相界線が液相側から気相側に濡れ広がるときの接触角)よりもはるかに大きな値を示していることがわかる。この接触角の違いは、Young の式(1.1)では説明することができない。この理論と実験の差異を説明するために様々な理論が提唱されているが、それは 1.2.3 節で紹介する。

現時点で界面ナノバブル生成の再現性が最も高い基板は高配向性グラファイト(Highly ordered pyrolytic graphite: HOPG)である。この理由について、表面の結晶性および濡れ性の異なるステップの存在という 2 つの要素が挙げられる。例えば Zhang と Maeda は HOPG とアモルファスカーボン基板上で同じ界面ナノバブル生成プロセスを試している[40]。その結果、同じ炭素原子で構成された基板であるにも関わらず、結晶性を持つ HOPG 上では界面ナノバブルおよびマイクロパンケーキが生成された一方、アモルファスカーボン上では何も生

成されなかった。この結果は結晶性が界面ナノバブルの生成に何らかの影響を与えることを示している。また Nishiyama らは撥水性基板表面に親水性ドメインを作製すると、その近傍に界面ナノバブルが多く生成され、その寿命も延びることを報告している[43]。HOPG 表面は Figure 1.2 に示すように撥水性のテラス領域と官能基等の修飾によって濡れ性が向上したステップ領域で構成されており、親水性のステップ領域が界面ナノバブルの生成を促している可能性がある。

Table1.1 を見ると、界面ナノバブルはある程度撥水性の表面で頻繁に検出されていることがわかる。この傾向は固体表面上での不均質気泡核生成を考えるともっともらしい結果と言える[4]。しかしながら、親水性表面でも界面ナノバブルの生成はいくつか報告されている。例えばへき開した雲母(Mica)は非常に濡れ性が良いにも関わらず、いくつもの報告例がある[5,44,45]。その他にも窒化シリコン[44]や、ガラス[46]といった親水性かつアモルファスな表面においても界面ナノバブルは報告されており、その生成条件に物議を醸している。また、親水性基板の界面ナノバブルは撥水性基板のものに比べて接触角が小さくなる傾向が見られるが、例えば前進接触角が 85 度の HOPG 上のナノバブルは 160-175 度の接触角を示す一方で、同程度の濡れ性である ZEP 膜やより撥水性である OTS 膜付きシリコン基板上のナノバブルがより小さな接触角を示すなど、基板のマクロスケールな濡れ性と界面ナノバブルの接触角の明確な関係性は明らかになっていない。この結果は、ナノスケールの濡れ性には基板表面のマクロスケールな濡れ性以外の要素が働いていることを示唆している。

Table 1.1 Advancing and receding contact angles of macroscopic water contact angles on various substrates and nanoscopic contact angles of interfacial nanobubbles. All contact angles were determined from water sides. * indicates the static contact angles.

Substrates	Advancing (or static*) contact angles [degree]	Receding contact angles [degree]	Contact angles of interfacial nanobubbles [degree]
HOPG[33,40,44]	85	66	160-175
Talc[40]	67	59	150
Au (111)[47]	40-60*	-	126-168
ZEP[48]	89±2*	-	147-158
PMMA[48]	63.7±0.4*	-	126-150
OTS coated Si[49]	108±5*	-	150-170
TMCS coated Si[50]	74	67	150-157
PFDS coated Si[51]	105*	-	137-164
Silicon nitride[44]	11-13*	-	110-130
Mica[5,44,45]	9-13*	-	115-155

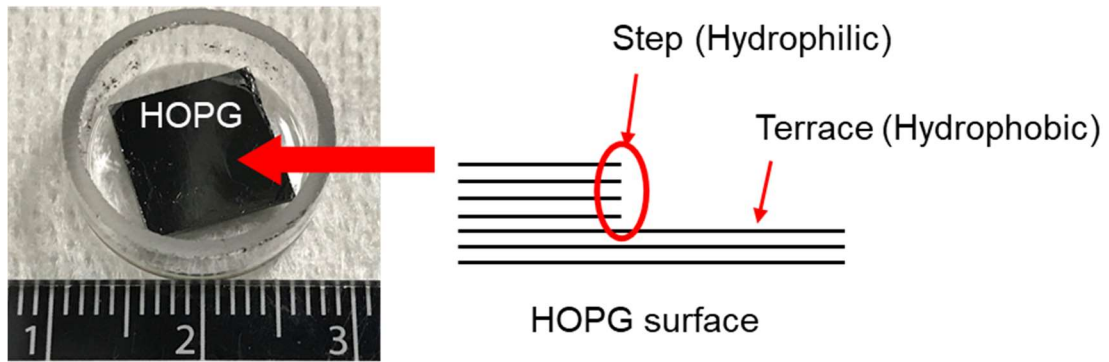


Figure 1.2 A photo of an HOPG and a schematic image of step and terrace structures on an HOPG surface.

1.2.1.2 長寿命

Epstein と Plesset は拡散方程式, ラプラス圧, ヘンリーの法則を解くことでバルク液中における気泡の寿命を求めている[52]. また Ljunggren と Eriksson は異なる数学的アプローチで Epstein と Plesset が示したものと同一結果を導出している[8]. 導出の詳細[13]は議論の対象外であるため省くが, バルク液中で縮小する気泡の寿命は式(1.2)のように表される.

$$t_{\text{life}} \approx \begin{cases} \frac{R_0^2 \rho_g}{2Dc_s|\zeta|} & \text{for large } R_0 \text{ and } \zeta < 0 \\ \frac{R_0^2 \rho_g}{3Dc_s} & \text{for small } R_0 \text{ and any } \zeta \end{cases} \quad (1.2)$$

ここで, R_0 は初期曲率半径, ρ_g は気体の密度, D は拡散係数, c_s は気体の溶解度, ζ はガス過飽和度であり,

$$\zeta = \frac{c_\infty}{c_s} - 1 \quad (1.3)$$

で定義される. このとき, c_∞ は気泡から十分に離れた位置における気体分子濃度を意味している. したがって, $\zeta > 0$ は溶存気体の過飽和状態を, $\zeta = 0$ は飽和状態を, $\zeta < 0$ は不飽和状態を意味する. ここで R_0 の”Large”と”Small”は, 気泡内部の圧力が大気圧支配かラプラス圧支配であるかに対応している. Young-Laplace の式(1.4)から気泡の内圧 P は

$$P = P_0 + \frac{2\gamma_{LV}}{R_{(t)}} \quad (1.4)$$

で与えられる. ここで P_0 は大気圧を, $R_{(t)}$ は気泡の曲率半径を意味する. この式がナノスケールにおいても成り立つことは理論的に証明されている[3]. したがって $R_{(t)} \gg \frac{2\gamma_{LV}}{P_0}$ であれば

式(1.2)中の large R_0 に対する式が, $R_{(t)} \ll \frac{2\gamma_{LV}}{P_0}$ であれば式(1.2)中の small R_0 に対する式が適

用される. 大気圧条件下における純水中の気泡であれば, $\frac{2\gamma_{LV}}{P_0} \approx 1.4 \mu\text{m}$ となるため, 一般的なナノバブルにおいては small R_0 に対する式が適用される. その場合, 式(1.2)から分かる通り, ナノバブルの寿命はガス過飽和度 ζ に寄らず決定する. 実際に式(1.2)を用いてナノバブルの寿命を計算すると, $R_0 = 10 \text{ nm}$ では $t_{\text{life}} = 1 \mu\text{s}$, $R_0 = 100 \text{ nm}$ では $t_{\text{life}} = 0.1 \text{ ms}$ となり, 一瞬で消滅してしまうことになる[8]. また $R_0 = 10 \mu\text{m}$ を仮定して式(1.2)中の large R_0 に対する式を使用した場合でも, 気体分子の種類に寄らずナノバブルは数十秒以内に消え

てしまうことになる[13]. Ljunggren と Eriksson は式(1.2)による結果から界面ナノバブルは存在できず、液中に浸漬した撥水性表面間に見られる長距離相互作用の原因を界面ナノバブルの懸架によって説明することはできないと結論付けている[8].

しかしながら、実際の界面ナノバブルの寿命は式(1.2)によって導かれる寿命から大きく逸脱していることが、数多くの観察実験によって報告されている。例えば Zhang らは、Figure 1.3 に示すように同じ領域を AFM で計測し続けることによって、いくつかの小さなナノバブルは時間経過で溶解する一方、殆どの界面ナノバブルが少なくとも 4 日間以上は存在し続けたことを報告している[9]。彼らは同時に観察された物体が気相であることを赤外分光計測によって確認している。

ここで留意すべきなのは、式(1.2)は液中に浮遊する気泡を条件として得られた式であり、固液界面に存在する気泡に対して適応可能であるかは定かでないことである。実際に界面に存在する気泡を仮定して得られる式に関しては、1.2.3 節で紹介する。

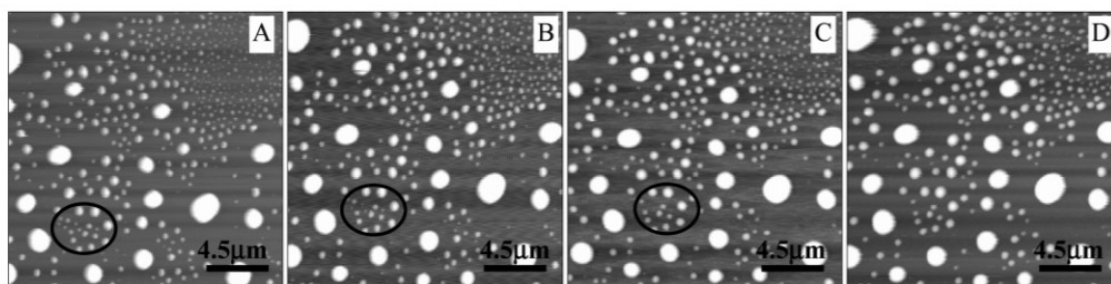


Figure 1.3 Stability of nanobubbles with time at different ambient temperature, where the temperature of liquid is 30 °C: (A) 20 min at 21 °C, (B) 2 days at 21 °C, (C) an additional day at 23 °C, (D) a second additional day at 25 °C (the start of day 5). Some small bubbles dissolved on the third day[9].

1.2.1.3 外乱に対する超安定性

上述した接触角と長寿命に関する特異性は長期に渡って議論されており、それらを説明する理論は多数存在する。一方、界面ナノバブルの外乱に対する超安定性(Superstability)は、その奇妙さにも関わらず研究例が限られている。

例えば、Borkent らは界面ナノバブルがキャビテーションの気泡核になり得るかを調べるため、2 種類の撥水性基板を浸漬した純水に衝撃波を印加し最大で-6 MPa まで急減圧した[53]。その結果、Figure 1.4 に示すように、キャビテーション気泡は基板表面の微小な欠陥あるいはコンタミネーションに由来したものしか生成されず、衝撃波の印加後にも界面ナノバブルが安定して存在し続けていることが明らかになった。彼らは圧力が-0.55 MPa まで下がれば曲率半径が 100 nm のナノバブルはキャビテーション気泡として成長するはずであると予想していたが、実験結果からは大きく逸脱している。また Brotchie らは界面ナノバブルに超音波を 35-40 秒間印加し、その前後の界面ナノバブルを AFM によって計測した[54]。その結果、Figure 1.5 に示すように界面ナノバブルは高さ方向への成長が見られた一方、半

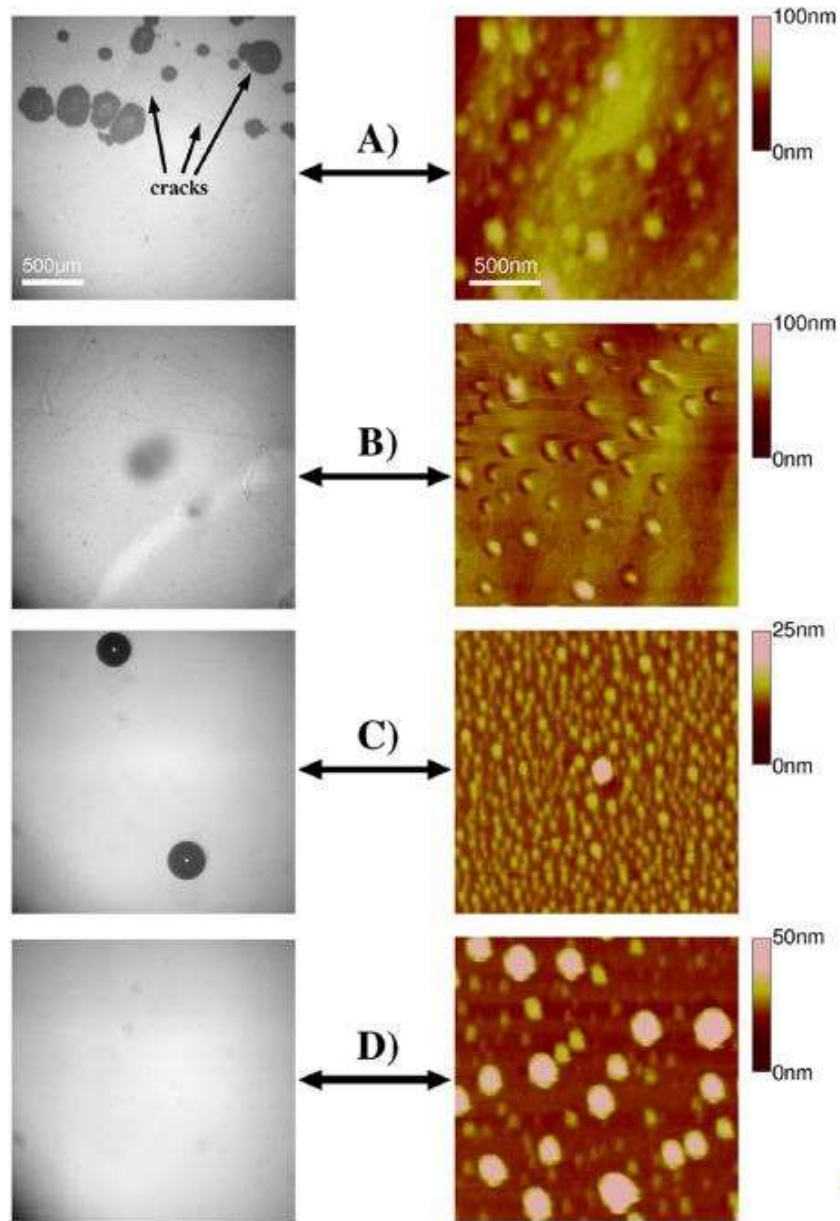


Figure 1.4 Cavitation activity (left), and corresponding nanobubble density (right) imaged by AFM (topography images) for various probes. The length scales given in (A) also refer to (B), (C), and (D). (A) and (B): polyamide substrates; (B) after ethanol-water exchange. (C) and (D): hydrophobized silicon substrates; (D) after ethanol-water exchange. There is hardly any cavitation though the substrates are densely covered by surface nanobubbles. Note that the cavitation bubbles in (A) emerge exclusively from microscopic cracks in the surface, whereas the whole substrate is covered by nanobubbles. The cavitation bubbles in (C) presumably originate from surface contaminations[53].

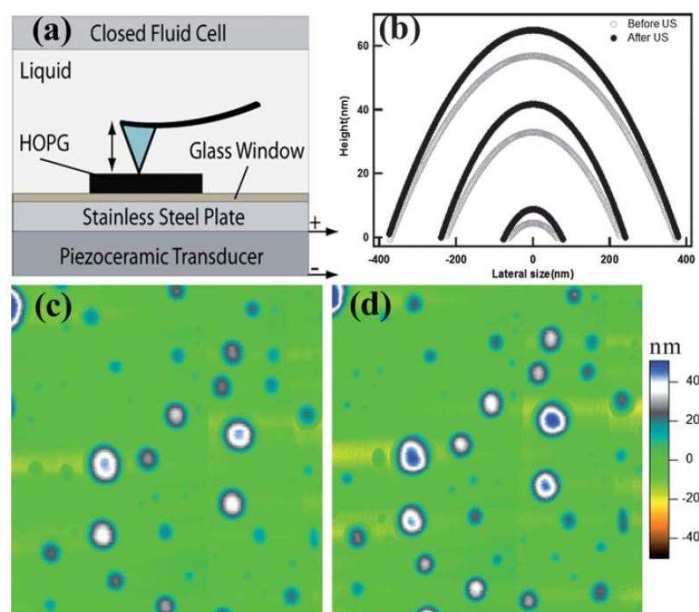


Figure 1.5 (a) Schematic representation of the modified closed fluid cell for in situ ultrasound application and tapping-mode AFM imaging; (b) the crosssectional profiles of three pairs of nanobubbles. Tapping mode AFM height images of nanobubbles are shown in (c) prior to sonication and (d) after sonication for 40 s. The scale bars for (c) and (d) are identical and the scan size is $5 \times 5 \mu\text{m}^2$ [54].

径方向の成長やキャビテーションは観察されなかった。彼らはこの超安定性には固気液三相界線のピンギング(三相界線を特定の位置に固定する現象)が寄与しているだろうと予想しており、また3次元分子動力学(MD)シミュレーションによって急減圧に対する界面ナノバブルの安定性を調査した Dockar らも同様の見解を示している[55].

また、界面ナノバブルは周囲の溶液の温度上昇に対しても非常に強力な安定性を示すことが報告されている。例えば Zhang らは界面ナノバブルが存在する/しない HOPG 基板をそれぞれ沸点近傍まで加熱し、界面ナノバブルが沸騰核として作用するかを調査した[56]。その結果、界面ナノバブルが無い場合では 85°C において気泡が多数生成された(Figure 1.6(a))一方、界面ナノバブルがある場合では 95°C まで上昇させても気泡が生成されない(Figure 1.6(b))という、直感的な予想に反する結果が得られた。界面ナノバブルの生成に用いた溶媒交換法が基板表面の性質に恒常的な影響を与えてないか確認するため、基板を乾燥させたのちに純水に再度浸して加熱しているが、やはり 85°C で気泡が多数確認されている(Figure 1.6(c))。これらの結果は、界面ナノバブルが沸騰核になりえず、むしろその生成を抑制する方向に作用していることを示しており、撥水性表面における低過熱度での沸騰開始を界面ナノバブルの存在によって説明する Nam と Ju の予想[12]を間接的に否定する結果となっている。また Zhang らはその後、加熱時の界面ナノバブルの挙動を光学顕微鏡によってその場観察した[29]。その結果、Figure 1.7(a)に示すように界面ナノバブルは 90°C の液中におい

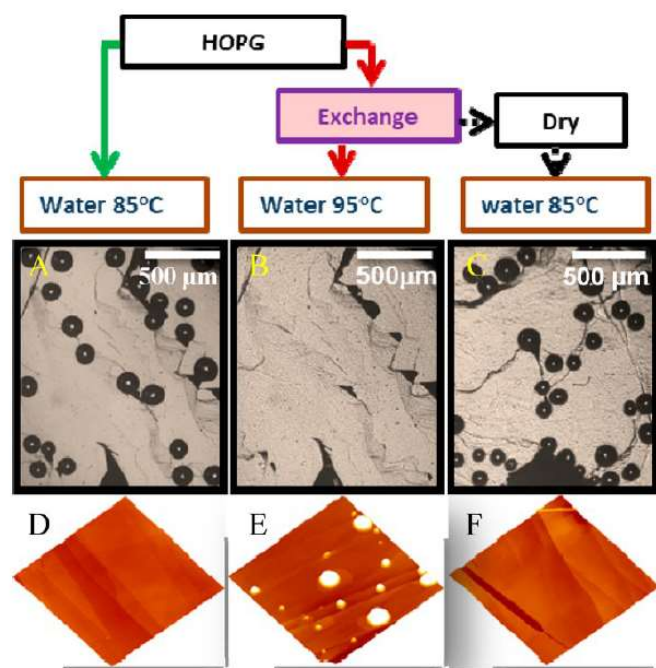


Figure 1.6 Microbubbles nucleated on highly oriented pyrolytic graphite (HOPG) at elevated temperature. (a) Microbubbles formed on HOPG directly exposed to water at 85 °C. (b) After solvent exchange, no microbubbles formed on HOPG at 95 °C. (c) Microbubbles formed again when HOPG was dried after the solvent-exchange process and exposed to water at 85 °C. (d–f) AFM images of HOPG under the same conditions as in a–c, now at room temperature. The area of the AFM images is $5 \mu\text{m} \times 5 \mu\text{m}$ [56].

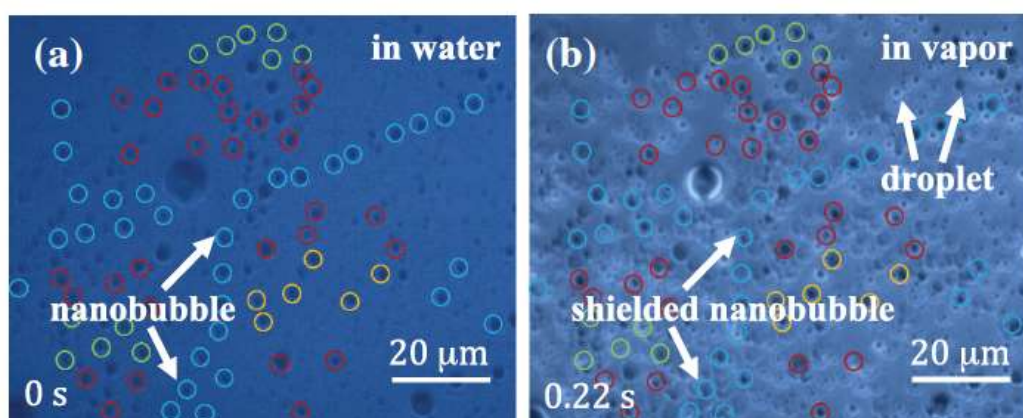


Figure 1.7 (a) Optical image of nanobubbles in the water phase at 90 °C and (b) the corresponding image of the very same location after the three-phase contact line has passed with microdroplets in the gas phase, with the entrapped nanobubbles. In (b), the temperature is 95 °C. The nanobubbles and resulting droplets are marked with various colors to assist recognition. The patterns of the marks on the surface in (a) are identical to those in (b), demonstrating that all nanobubbles nucleate microdroplets. Also shown are some spontaneously nucleated microdroplets[29].

でも安定に存在し続けた。加えて、マクロスケールの気泡の三相界線がナノバブル上を通過すると、ナノバブルが存在していた場所でマイクロ液滴が生成されることを発見している (Figure 1.7(b))。彼らは、加熱に対する超安定性もまた、三相界線のピニングによってもたらされているだろうと予想している。

これらの超安定性を説明する理論を構築するには、外乱を印加されている最中の界面ナノバブルの厚みや内圧の情報が必要不可欠であると考えられる。しかしながら、現時点では、超音波や加熱は AFM 探針のフィードバック機構に影響を及ぼすため、それらの印加中に AFM 計測を行うことは不可能である。ナノスケールの界面気泡が沸騰初期の気泡核生成に寄与するか否かは沸騰伝熱の分野において重要なトピックであり、例えば計測対象のナノスケールの厚さ情報を光学的にその場観察できる反射干渉顕微鏡等を用いた、更なる知見の収集が望まれる。

1.2.2. 生成方法

そもそも界面ナノバブルに関する実験を行うためには、基板表面にナノバブルが存在していなければならない。しかし、報告例[6,57]はあるものの、ただ基板を純水に浸漬するだけではナノバブルはほとんど生成されない。これまでにいくつかの生成方法が考案されているが、残念ながら 100%の再現性を担保する方法は未だに存在しない。基板表面の濡れ性や構造が界面ナノバブルの生成に影響を与えるという例もいくつか報告されているが [43,48,58–61]、待ち望まれているのはどのような基板表面においても確実に生成されるような手法である。この節では、これまでに報告された代表的なナノバブルの生成方法について紹介する。

1.2.2.1 溶媒交換法

溶媒交換法(Solvent exchange method)は、界面ナノバブル生成に最初に用いられた方法であり [5]、また最も頻繁に用いられる方法である。この方法には一般にエタノールと水が用いられ、それらの溶液の気体の溶解度が大きく異なることを利用している。まず、基板をエタノールに浸漬させて数分待つ。その後、注射器等で純水をゆっくり注入することで、エタノールと純水を置換する。エタノールは水に比べて気体の溶解度が高いため、この置換過程で液中に一時的な気体の過飽和状態が生じる。その結果、基板表面付近の余剰な気体分子によって、界面ナノバブルの生成が促される。

溶媒交換法の利点は、手順が単純なことである。気体の溶解度の差を利用した方法であり、空気中に暴露されている溶液は一般に空気を飽和状態まで溶解しているため、バブリング等の特別な工程を必要としない。逆に言えば、エタノールと水を十分に脱気すると、界面ナノバブルはほとんど生成されなくなる [57]。また、エタノールと水に特定の気体のみを溶解させておけば、その気体で構成されたナノバブルを生成することも可能である [9]。さらに、

水の代わりにホルムアミドのような有機溶媒や硝酸エチルアンモニウムといったイオン液体を用いた場合[62]や、エタノール以外にメタノールやプロパノールといった他の有機溶媒を用いた場合[63]でも溶媒交換法が成功することが確認されている。

溶媒交換法は界面ナノバブル生成に最も頻繁に用いられている方法であるが、いくつかの問題点も存在する。例えば、必ず二種類の液体を混ぜるため、一つ目の溶液を完全に置換しきれず混合溶液になっている可能性がある。そうすると表面張力の値が変わってしまい、界面ナノバブルの形状や性質に変化が生じうる。Zhang らは溶媒交換法後に水槽内の溶液の化学成分をガスクロマトグラフィーと質量分析装置で分析し、エタノールが残留していないことを確認している[64]。また、置換中の流速や流量、流れの方向、液体の温度など、ナノバブル生成に関わるであろういくつかの重要なパラメータがどれも詳しくは報告されていない。そのため各実験において実験条件がまちまちであり、再現性の低下の要因となっている。また最近の報告で、医療用にも用いられる使い捨ての注射器を用いて溶媒交換法を行うと内部に塗布された痛み軽減用の潤滑剤に由来するナノ液滴が生成されることがわかった[22]。このナノ液滴は界面ナノバブルにそっくりの形状をしており、識別が難しい。したがって、信頼性向上のために、溶媒交換法は潤滑剤などが塗られていない金属製の注射針やピペット等を用いて行うべきである。

溶媒交換法を拡張した方法として、温度差法がある[65]。この方法は気体の溶解度の温度依存性を用いたもので、基板を冷たい水(4℃)に浸漬させた後に温かい水(25-40℃)で置換することでナノバブルを生成する。置換過程で生じる気体の過飽和状態を利用する点は溶媒交換法と同じであるが、この方法の利点は、純水のみを使うことができるために有機溶媒由来のコンタミネーションの可能性を排除できることである。しかし、依然として置換における流れのパラメータは考慮されておらず、再現性に疑問が残る。

1.2.2.2 マイクロ波照射

マイクロ波照射によるナノバブル生成は最近考案された方法である。溶液に浸漬した状態の基板を調理用電子レンジに入れ、任意の出力・照射時間でマイクロ波を照射することでナノバブルを生成する。

Wang ら[66]は、酸素を飽和状態以上まで溶解させた純水中に HOPG 基板を浸漬させてマイクロ波を照射した(Figure 1.8(a))。その結果、照射時間(Figure 1.8(b))、作動出力(Figure 1.8(c))、初期溶存酸素量(Figure 1.8(d))をそれぞれ増加させることで、界面ナノバブルの生成個数が増加することがわかった。彼らはこの方法でナノバブルが生成される原理として、マイクロ波加熱による温度上昇によって気体の溶解度が急速に下がるという熱的効果と、電界の正負方向の変化に合わせて水分子が高速で振動するため水分子-酸素分子間の水素結合が切れやすくなるという非熱的効果の二つを挙げている。

この方法では純水のみを用いるため、有機溶媒由来のコンタミネーションのリスクがなくなることに加え、溶媒の置換に起因する流れを考慮する必要がなくなるため実験の再現

性が高い。現状では Wang らによる HOPG 基板と酸素飽和純水を用いた実験しか報告されていないが、異なる基板や、異なる気体を溶解させた溶液を用いても同様にナノバブルが生成できるならば、溶媒交換法に取って代わる有力な生成方法になりうる。

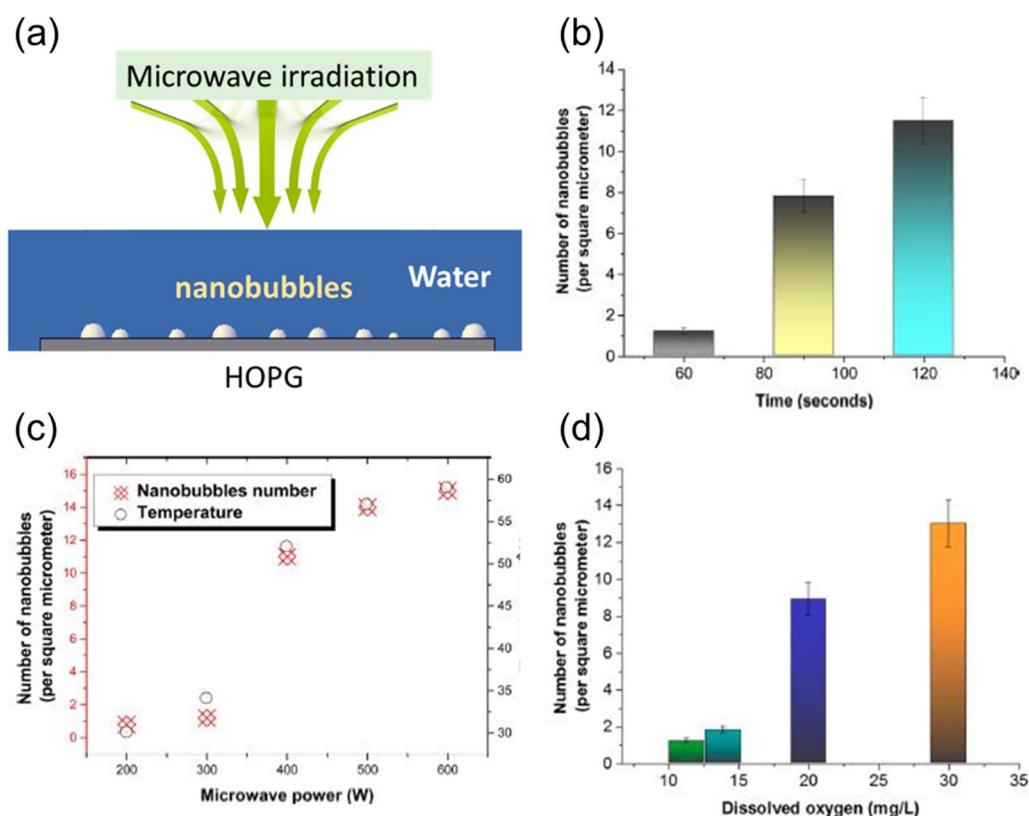


Figure 1.8 (a) Schematic diagram of nanobubble generation via microwave. Effect of (b) microwave irradiation time, (c) microwave power, and (d) dissolved oxygen concentration on the formation of nanobubbles[66].

1.2.2.3 電気分解

水の電気分解によって陽極・陰極表面にそれぞれ酸素・水素のナノバブルが生成されることが、実験的に確認されている。このとき、電圧の印加を止めてもナノバブルは安定に存在し続けるため、容易に計測を行うことができる。この方法には、導電性の表面しか試料表面として使えないことや、ナノバブルを構成する気体の種類が制限されるなどの欠点が存在する。さらには、電圧印加時の界面ナノバブルの正確な挙動が現在まで分かっていない。Zhang ら[67]は電圧の印加時間に比例してナノバブルは成長し続けると報告している一方で、Yang ら[68]はナノバブルが成長するのは一定の時間のみでありそれ以降は電圧を印加し続けても成長しないと報告している。この相反する結果は実験条件の差によるものと考えられる。例えば、Zhang らは溶液として脱気した 0.01 M 硫酸を用いているが、Yang らは未脱気の水を用いている。また、両実験とも電極(HOPG)の表面積が大きすぎるため電極表面

の電界分布が不均一になり、局所的なナノバブルの生成に影響を与えた可能性も考えられる。

電気分解法では、電極の表面積を非常に小さくすることで界面ナノバブルの生成速度を精密に計測あるいは制御できる可能性がある。White ら[69–73]は直径 50 nm 未満のナノディスク電極を作製し、その表面に単一のナノバブルを生成することに成功している。このような電極は、単一ナノバブルの物理を理解するのに大いに役立つ。例えば White らは、電流電圧の時系列データから電極近傍のガスの濃度分布やナノバブルの表面張力などが推定できるとしている。

1.2.3. 理論

前述した通り、界面ナノバブルにはいくつもの未解明の物理が存在する。特にその極端に大きな接触角と長寿命に関しては、既存の理論で得られる結果から大きく外れていることから、それらを合理的に説明できる理論の確立に多くの研究者が挑戦している。その努力は現在も続いているが、未だに全ての実験結果を矛盾なく説明できる理論は存在していない。この節では、これまでに報告された理論の中で最も有名な3つの理論を紹介するとともに、それらの理論が孕む問題点についても指摘する。

1.2.3.1 コンタミネーション理論

コンタミネーション理論は、Ducker によって提唱された界面ナノバブルの接触角と長寿命を説明する最初の理論である[74]。彼は、ナノバブルの気液界面に形成される不溶性のコンタミネーション層が安定化の要因であると説明した。具体的には、コンタミネーションの付着によって気液界面の表面張力は低下し、接触角と曲率半径が増加する。その結果、式(1.4)から分かる通り、液中へのガス拡散の駆動源であるラプラス圧が減少する。また、不溶性のコンタミネーション層はナノバブルから液中へのガス拡散を物理的に妨げる。さらに、気液界面はガス拡散が進行するにしたがって小さくなるため、コンタミネーション層はより厚くなりナノバブルを安定化させる。

この理論は現在ではいくつかの実験結果から否定されることが多い。例えば、Zhang ら[75]は界面ナノバブルの生成後に十分な濃度の界面活性剤を液中に添加し、気液界面の有機物をすべて取り除くことで界面ナノバブルの安定性が変化するか調査した。その結果、界面活性剤の添加前後で界面ナノバブルに変化はほとんど見られなかった。さらに、コンタミネーションを模擬した不溶性の界面活性剤(オレイン酸)を添加した場合、界面ナノバブルは生成されなくなった。これらの結果は、コンタミネーション理論と大きく矛盾している。次に、界面ナノバブルはナノバブル同士で合体することが知られている。Agrawal ら[61]は AFM 計測中、計測モードにおける種々のパラメータの設定値によってはナノバブル同士が合体すると報告した。また、気液界面や三相界線が接触することなく、小さなナノバブルが大きな

ナノバブルに液相を通じて吸収される現象(オストワルドライプニング)も報告されている[76,77]. ナノバブルの気液界面が不溶性のコンタミネーションで覆われているとすると, これらの合体は起こりえない. 最後に, Zhang ら[9]は界面ナノバブルを構成する気体によって, ナノバブルの寿命が変化することを発見した. 空気で構成されたナノバブルは4日間安定して存在し続けた一方, 二酸化炭素で構成されたナノバブルは1-2時間で消滅した. コンタミネーションが気液界面を覆うことで気体分子の流出を防いでいるならば, 気体の種類による寿命の違いは大きくないはずである. これらの結果より, 現在ではコンタミネーション理論による界面ナノバブルの安定性の説明は不十分であるとされている.

1.2.3.2 動的平衡理論

撥水性基板と水の界面には水分子の数密度が低い領域が存在し, そこに溶存気体が蓄積することでガスエンリッチメント層[78-83]が形成されている. Brenner らは, ラプラス圧によって液中に拡散される気体の外向き流束とガスエンリッチメント層から三相界線近傍を通じて流れ込む気体の内向き流束が釣り合うことで界面ナノバブルが動的に安定していると提唱した[84]. Figure 1.9(a)に動的平衡理論の概念図を示す. 導出は省くが, 拡散方程式を解くことで内向きの体積流量 j_{in} と外向きの体積流量 j_{out} はそれぞれ以下ようになる.

$$j_{in} = \frac{2\pi sLD}{\tan \theta} \quad (1.5)$$

$$j_{out} = \pi rD \left(1 - \frac{c_{\infty}}{c(L)}\right) \quad (1.6)$$

これらの式において, D は気体の拡散係数, L は界面ナノバブルのフットプリント半径, s は固体表面からの引力の強さを表す定数, θ は気相側の接触角, c_{∞} は界面ナノバブルから遠方での気体分子濃度, $c(L) = c_0 \frac{P_{gas}}{P_0}$ は界面ナノバブル表面での気体分子濃度, c_0 は大気圧 P_0 下での気体分子の飽和濃度, P_{gas} はラプラス圧である. 式(1.5)と(1.6)をプロットした図[84]を Figure 1.9(b)に示す. L がある値 L^* よりも小さいと j_{in} が j_{out} よりも大きくなるため L は大きくなり, L^* よりも大きい場合は逆に L は小さくなる. 最終的に, 界面ナノバブルは j_{in} と j_{out} が釣り合う平衡フットプリント半径 L^* を維持することになる.

いくつかの界面ナノバブルの挙動や実験結果は, この動的平衡理論によってうまく説明できる. まず, 脱気した水中では界面ナノバブルが消えてしまうという現象が説明できる[22,85]. 脱気した水中では c_{∞} が減少するため, 式(1.6)より外向き流束が増加する. また, 内向き流束は撥水性基板表面近傍の気体分子密度に由来している. 脱気水中ではその密度が低下し, 内向き流束が減少していると予想される. その結果, 正味の外向きガス拡散が増大し, ナノバブルは消滅する. 液温が上昇するとナノバブルの体積が増加する理由も説明でき

る[51]. 温度が上昇するにつれて c_0 が減少するため, それに従って $c(L)$ も減少する. その結果, 式(1.6)より外向き流束が減少する. さらに, 温度上昇に伴って撥水性表面の水分子密度が低い層の厚みが増加することが実験によって報告されており[79], そのため内向き流束の増加が予想される. したがって, 温度が上昇すると正味の内向きガス拡散が大きくなり, バブルの体積は増加する.

しかし, 動的平衡理論では説明できない謎も残されている. たとえば Zhang らは, 代表的な親水性基板であるマイカ表面にナノバブルが存在することを確認している[85]. この理論では撥水性表面上にあるガスエンリッチメント層の存在が界面ナノバブルの安定性の前提となっているため, 親水性表面のナノバブルの安定性を説明できない. Yasui らは界面ナノバブル中の気体分子と固体表面間に働くファンデルワールス力を考慮することによって, 親水性表面のナノバブルの安定性を説明できるよう動的平衡理論を拡張している[86]. また, 動的平衡理論では界面ナノバブルのフットプリント半径 L^* は実験条件によって一意的に決定されるが, 実際のフットプリント半径は不均一に分布している. これは, この理論が理想的に平滑な基板表面を仮定して構築されているからだと考えられている. 実際の基板表面では, ピニングと呼ばれる表面の構造的・化学的不均一に由来して三相界線を固定する現象が起こるため, フットプリント半径が理論値からずれる. 動的平衡理論をさらに発展させるには,

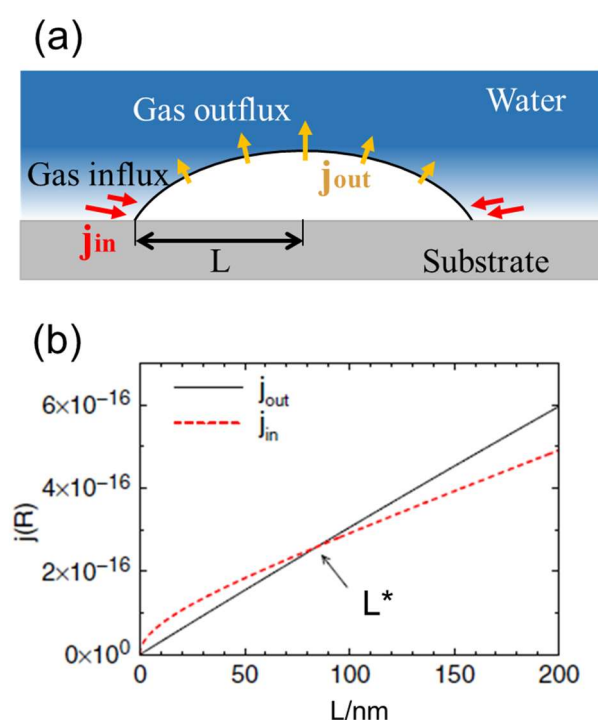


Figure 1.9 (a) Schematic picture of dynamic equilibrium theory. (b) Gas outflux j_{out} and influx j_{in} into the surface nanobubble as function of bubble radius R . The crossing point defines the equilibrium footprint radius L . The units of j are m^3/s . If the slope of j_{out} at $L = 0$ is larger than that of j_{in} , no surface nanobubbles can emerge. The detailed data to illustrate this plot is written in [84].

三相界線のピンングによる影響を考慮する必要があるだろう。加えて、Dietrichらは粒子トラッキング解析によって動的平衡理論で予測される界面ナノバブル周辺の流れの観察を試みたが、界面ナノバブルの有無で粒子の挙動に違いは無かったと報告している[87].

1.2.3.3 ピンングとガス過飽和

固気液三相界線のピンングは、界面ナノバブルの性質を語る上で欠かせない要素である。特にその長寿命には、ピンングが密接に関わっているとされている。例えば、界面ナノバブルの三相界線がピンングされていると仮定すると、フットプリントは一定に維持される。したがって、ナノバブルが縮小する時は高さのみが減少するため、曲率半径が大きくなる。その結果、拡散の駆動源となるラプラス圧が低下し、外向きガス拡散は抑えられる。逆に、ナノバブルが成長する時は高さのみが増加するため曲率半径は小さくなる。そのためラプラス圧が上昇し、外向きのガス拡散量は増加する。このように、ピンングはナノバブルの体積変化に対してネガティブフィードバックをかけ、常に安定性を高める働きをする。

界面ナノバブルの三相界線が実際に強くピンングされていることは、多くの研究によって実験的に明らかになっている。例えば Brotchieらは超音波の印加によって界面ナノバブルが成長する際、高さ方向にのみ成長し三相界線の位置はほとんど変化しなかったことを報告している(Figure 1.5)[54]。また Zhangらは、溶媒交換法で界面ナノバブルを生成した水中に脱気水を加えることで、ガス飽和度が低い純水中でのナノバブルの形状変化を観察した[31]。その結果、いくつかのナノバブルはすぐに消滅し、残ったナノバブルも14時間以内に縮小するか消滅した。その過程で、ナノバブルの三相界線が強くピンングされていることを報告している。またこの結果は、界面ナノバブルの長寿命にはピンングと同様に液中の溶存ガス濃度が重要であることを強く示している。

2015年、LohseとZhangは三相界線が強くピンングされることでフットプリント半径が変化しない単一の界面ナノバブルを仮定することで、古典的な理論(拡散方程式・ラプラス圧・ヘンリーの法則)のみを用いて界面ナノバブルの平坦な形状と長寿命を説明した[88]。まず彼らは、Popovが導出したコーヒーステイン現象によって三相界線が固定された液滴の蒸発に関する式[89]を拡張することで、三相界線が固定された界面ナノバブルの質量 $M(t)$ の時間変化率を式(1.7)のように求めている。

$$\frac{dM}{dt} = -\frac{\pi}{2}LD \left[\left(P_0 + \frac{4\gamma_{LV} \sin \theta}{L} \right) \frac{c_s}{P_0} - c_\infty \right] f(\theta) \quad (1.7)$$

ここで $f(\theta)$ は

$$f(\theta) = \frac{\sin \theta}{1 + \cos \theta} + 4 \int_0^\infty \frac{1 + \cosh 2\theta\xi}{\sinh 2\pi\xi} \tanh[(\pi - \theta)\xi] d\xi \quad (1.8)$$

であり、常に正の値である。また式(1.7)において、 L は界面ナノバブルのフットプリント直径であり、 θ は界面ナノバブルの気相側の接触角である。さらに、気泡の密度を ρ_g とすると、気泡の体積 $M(t)$ は幾何的に式(1.9)のように表すことができる。

$$M(t) = \rho_g \frac{\pi}{8} L^3 \frac{\cos^3 \theta - 3 \cos \theta + 2}{3 \sin^3 \theta} \quad (1.9)$$

式(1.7)と式(1.9)から、気相側の接触角 θ に関する常微分方程式は式(1.10)のように得られる。

$$\frac{d\theta}{dt} = -\frac{4D}{L^2} \frac{c_s}{\rho_g} (1 + \cos \theta)^2 f(\theta) \left[\frac{L_c}{L} \sin \theta - \zeta \right] \quad (1.10)$$

ここで、 $L_c = \frac{4\gamma_{LV}}{P_0}$ は定数(2.84 μm)であり、 ζ は式(1.3)と同じ定義で与えられるガス過飽和度である。

式(1.10)から、不飽和状態($-1 \leq \zeta < 0$)の液中では右辺が常に負になるため接触角が減少し続け、界面ナノバブルは安定に存在できないことがわかる。これは脱気水中では界面ナノバブルが消滅するという実験結果と一致している[22,85]。しかしながら、過飽和状態($\zeta > 0$)の液中では $\frac{d\theta}{dt} = 0$ を満たす平衡接触角 θ_e を持つ界面ナノバブルが存在することができ、その接触角の値は式(1.11)で与えられる。

$$\sin \theta_e = \zeta \frac{L}{L_c} \quad (1.11)$$

上式の通り、界面ナノバブルの形状はガス過飽和度 ζ の値によって一意的に決定されるため、Figure 1.10(a)に示すように界面ナノバブルが初期接触角 θ_1 を持っていようとも θ_e に徐々に変化し、平衡状態となる。また式(1.11)から得られる Figure 1.10(b)を見るとわかるように、液中のガス過飽和度が高いほど平衡接触角が大きくなることがわかる。

この理論と Epstein と Plesset[52]および Ljunggren と Eriksson[8]が導出した理論はどちらも同様に古典理論のみを用いているが、大きな違いは液中に浮遊する気泡ではなく固液界面の気泡を仮定し、その三相界線が強くピンギングされているとしたことである。その後 Dollet と Lohse はこの理論を 2 つの界面ナノバブルが存在する場合に拡張し、サイズが違う気泡間で起こり得るオストワルドライピングがピンギングによって抑制されることを理論的に示した[90]。

この理論は、ピンニングとガス過飽和度という経験的に重要だと考えられていた要素を巧みに理論に取り込んでいることから、界面ナノバブルの性質を今のところ最も上手く説明できているとされている。しかし、この理論にもまだ問題は存在している。基板の濡れ性と接触角の関係が実験結果と一致しない点である。界面ナノバブルの気相側の接触角は、基板表面が親水性になるにつれて大きくなる傾向があると実験的に報告されており[44]、また Table 1.1 からも読み取れるのに対して、基板表面の親水性が強まるとガス過飽和度 ζ は低くなると考えられるため、Figure 1.10(b)が示すガス過飽和度が低くなるにつれて気相側の接触角が小さくなるという結果は矛盾してしまう。また現時点では界面ナノバブル付近のガス過飽和度 ζ を定量的に測定する手法が存在しないため、この理論の定量的な厳密性を議論することはできない。

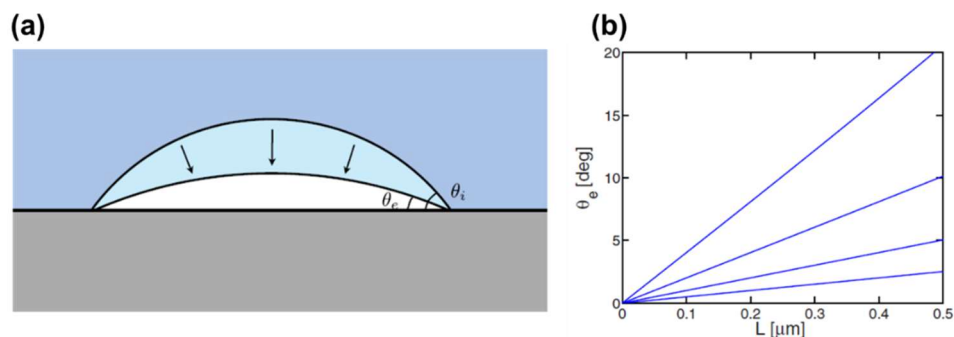


Figure 1.10 (a) Sketch of the shrinking process of a pinned surface nanobubbles with initial contact angle θ_i : Due to the pinning, footprint is fixed. Shrinking thus implies a decrease in θ and height and an increase in the radius of curvature. Therefore, the Laplace pressure inside the bubble reduces and eventually becomes too weak to further press out the bubble against the oversaturation. (b) Equilibrium contact angle θ_e of a nitrogen bubble in water as function of the lateral footprint diameter L for four different oversaturations $\zeta = 0.25, 0.5, 1.0, 2.0$, bottom to top[88].

1.2.4. より厚みが薄い吸着気体分子層

これまでの節では、半球状の形状を持つ界面ナノバブルについて紹介してきた。しかしながら、固液界面には界面ナノバブルよりも薄く扁平な気相が吸着しており、しかも構造的特徴の異なる数種類が存在することが AFM 計測によって明らかになっている。特に 1.2.4.2 節で紹介する整列層と非整列層は発見から日が浅く、真の疎水性相互作用[10,14]に代表されるこれまで未解明であった物理を紐解く一助になるのではないかと期待されている。この節では、これまでの界面ナノバブルよりも厚みが薄い気相の報告例とその性質を紹介する。

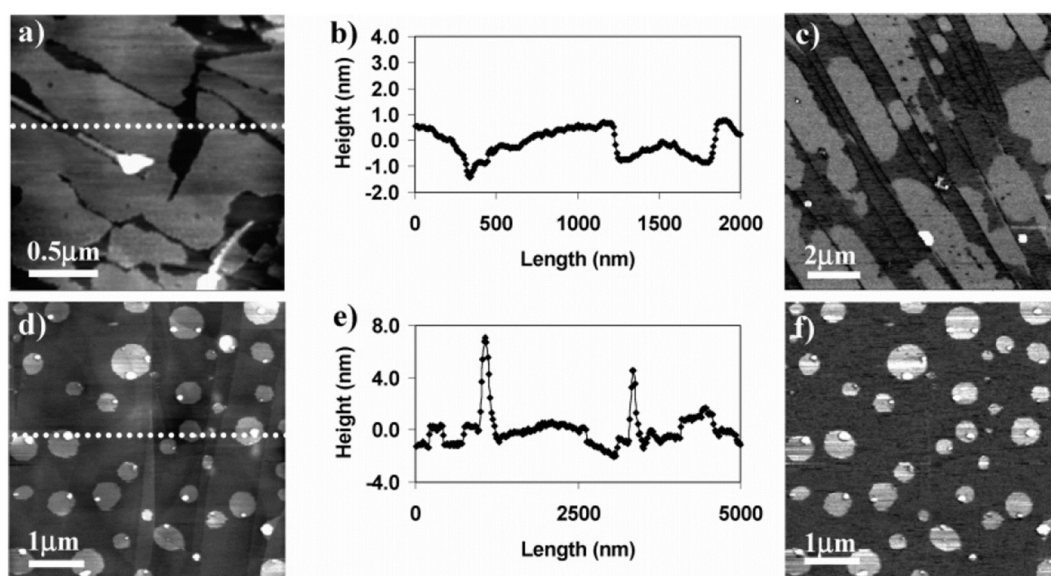


Figure 1.11 Micropancakes and nanobubble-pancake composites formed after solvent exchange method: (a) height image, (b) section of the height image, and (c) phase image of micropancakes; (d) height image, (e) section of the height image, and (f) phase image of nanobubble-pancake composites[38].

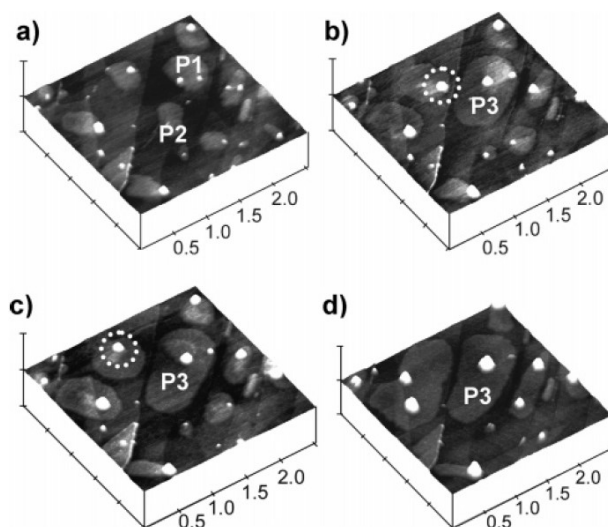


Figure 1.12 Change of micropancakes and nanobubbles as a function of time and temperature: (a) initial pancakes (P = micropancake) immediately after the displacement of ethanol with water at 31 ± 0.5 °C; (b) after 1.5 h at 31 ± 0.5 °C, P1 and P2 coalesced into a bigger micropancake, P3 (the nanobubbles on the micropancakes could move with time, for example, the one inside the dotted circle); (c) after another 1.5 h at this temperature, the pancakes are not very different from those in image b; (d) recommencement of growth of P3 if the temperature is increased to 36 ± 0.5 °C and held for 0.5 h[38].

1.2.4.1 マイクロパンケーキ

最も有名なのはマイクロパンケーキと呼ばれる気相[17,19,20,32,36–40]で、2007年に Zhang らの AFM 計測によってその存在が初めて報告された[38]。よく似た存在としてガスエンリッチメント層[78–83]があるが、マイクロパンケーキと完全に同一な存在であるかは未だに議論が尽くされていない。マイクロパンケーキは、Figure 1.11(b)からわかるように厚みが非常に薄く、多くの報告例でおよそ 5 nm 以下である。またほぼ均一な厚さを持ちながら数百 nm から数 μm の広さを持つ(Figure 1.11(a, c))というその形状から、パンケーキという名を冠している。Figure 1.11(d, f)に示すように明らかな円状の形を取ることもあれば、Figure 1.11(a, c)のように HOPG 表面のナノスケールのステップ間を埋めるように広がっていることもあり、その違いの理由は未だに解明されていない。また Figure 1.11(d-f)から分かる通り、界面ナノバブルとマイクロパンケーキが共存するような形状も報告されている。

Zhang らはまた、界面ナノバブルが乗るマイクロパンケーキの経時変化を Figure 1.12 のように示している。Figure 1.12(a)の取得後 1.5 h が経過すると、Figure 1.12(b)に示されるようにマイクロパンケーキ P1 と P2 が合体して1つのマイクロパンケーキ P3 になる様子が観察されている。これは、マイクロパンケーキは界面ナノバブルと異なり、三相界線の強いピンギングが作用していないことを示している。加えて、Figure 1.12(b, c)の白破線で示されているように、マイクロパンケーキ上のナノバブルの位置が時間変化によって明らかに変化している。これは、界面ナノバブルがマイクロパンケーキ上では強くピンギングされていない可能性を示唆している。また、Figure 1.12(d)に示されるように、温度を 5 °C 上昇して 0.5 h 維持することでマイクロパンケーキ P3 の面積は増加した。このように、マイクロパンケーキは界面ナノバブルに比べて動的な挙動を示す傾向にあるため、何らかの準安定的な状態で存在している可能性がある。その証拠に Zhang らは、約 13 分間にマイクロパンケーキが界面ナノバブルへと成長したことを報告している[36]。Liao らは逆に、高速 AFM での計測中に界面ナノバブルがマイクロパンケーキへと変形したことを報告している[32]。しかしながら、マイクロパンケーキの研究例は界面ナノバブルに比べると明らかに数が少ない。

1.2.4.2 整列層と非整列層

近年、AFM 計測のノイズ低減技術の進歩により、従来の計測手法に比べてはるかに高感度で試料表面を計測できる周波数変調型(Frequency modulation: FM)AFM が液中で使用可能になった。計測原理の詳細は 1.3.3 節で述べるが、高感度計測の恩恵によって従来の AFM 計測では観察できなかった、マイクロパンケーキよりもさらに薄い吸着気体分子層が観察できるようになった[14–20,59]。

FM 計測での吸着気体分子層の最初の報告例は 2012 年の Lu らによるものである[18]。彼らは HOPG 基板を水中に浸漬し、その表面を FM モードで計測した。最初は HOPG 表面が露出していたが、次第に 0.45 nm という非常に薄い厚みを持つパッチ状の層が現れ始めた。時間の経過とともにその面積は増加し、基板の浸漬から 380 分で観察領域の約 70%を覆っ

た。また異なる種類の気体(窒素, 酸素, アルゴン, 二酸化炭素)で満たされたチャンバー内で脱気水中の HOPG 表面を計測した結果, 層が現れるまでの時間に明確な違いが現れた。これらの結果から, 彼らはこの層が気体分子で構成されていると予想した。Figure 1.13 は窒素に曝露された実験系で計測されたパッチ状の層の FM-AFM 高さ像である。白い矢印で示されているように, 気体分子が 3 方向に整列していることがわかる。彼らはこの 3 方向の整列は, HOPG 基板を構成するグラファイトの結晶構造(六員環構造)に影響されていると結論付けている。この層は整列層(Ordered gas layer)と呼ばれている。

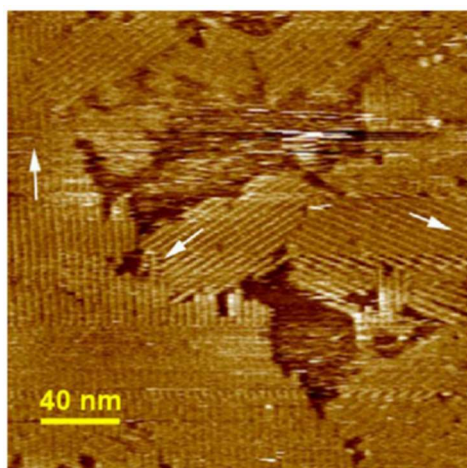


Figure 1.13 FM-AFM image of an HOPG surface in water after exposure to nitrogen for 160 min. Three arrows indicate the three row orientations[18].

また Lu らは, 窒素過飽和水と酸素過飽和水に HOPG 基板を浸漬させて更なる調査を行った[17]. その結果, HOPG 上に整列層が生成され, さらにその上に厚み数 nm のマイクロパンケーキのように扁平であるがいびつな形状をした層が生成されたことを報告している。また AFM の PF-QNM 像(1.3.3.2 節参照)によって, この層では気体分子の整列は起きていないことが明らかとなった。ここでは便宜上, この層の事を非整列層(Disordered gas layer)と呼ぶ。非整列層が整列していないのは, 下にある整列層がスペーサーとして働くことで HOPG 表面との相互作用が弱くなるからだと考察されている。この非整列層が上述したマイクロパンケーキと同じものなのか, あるいはまったく異なるものなのかは, 現時点では解明されていない。本論文で得られた結果は, 両者が別の性質を持つ気相であることを示している(第 4 章で述べる)。

1.3. イメージング

現在までに用いられている界面ナノバブルのイメージング法は光学顕微鏡、透過型電子顕微鏡(Transmission electron microscopy: TEM), 原子間力顕微鏡(AFM)の 3 種類に大別される。それぞれの手法に利点と欠点があり, その実験の目的に合わせて使い分けることが肝要である。この節ではそれぞれのイメージング法の報告例, およびその利点と欠点を紹介する。

1.3.1. 光学顕微鏡

界面ナノバブルを観察するため, これまでにいくつかの光学的手法が用いられている。光学顕微鏡の利点は, 非侵襲性かつ高速な観察(その場観察)が可能なことである。したがって, ナノバブルのダイナミクスを観察するのに適している。例えば Zhang ら[29]は一般的な光学顕微鏡とハイスピードカメラを組み合わせることで界面ナノバブルを観察し, 沸点に近い水中(95 °C)でも安定に存在しうることを報告した。また Chan ら[91]は全反射蛍光(Total internal reflection fluorescence: TIRF)顕微鏡を用いて, 溶媒交換法における界面ナノバブルの核生成過程を可視化し, 水の流量が大きい場合はナノバブルの生成が一瞬で完了する一方, 流量が小さな場合においてもほとんどのナノバブルが置換後 10 分以内に生成されることを明らかにした。他にも, Karpitschka ら[92]はシリコン基板上に薄膜を成膜することで反射光を増強させ, 界面ナノバブルの核生成サイトが常に同一の位置では無いことを光学顕微鏡によって観察した。

光学顕微鏡の欠点は, 空間分解能が光の波長に制限されるため小さいナノバブルは観察できないことと, 高さ方向の情報が得られないためナノバブルの厚みや接触角を計測できないことである。例えば Tan ら[46]は Figure 1.14(a)のように TIRF 顕微鏡と AFM を組み合わせることでこの問題を解決した。具体的には, 同じ領域を TIRF 顕微鏡と AFM で観察する(Figure 1.14(b, c))ことで, TIRF 顕微鏡では観察できていなかった微小な気泡の存在を確認している。また彼らはこの手法を利用し, AFM 探針が界面ナノバブルを引きずる様子を可視化している。この手法は界面ナノバブルの動的な情報と高さ方向の情報を両方とも得られる有望な手法である。しかしながら, TIRF 顕微鏡で観察するためには液中に蛍光分子を添加する必要がある。基板表面および気液界面の自由表面エネルギーに影響を与えてしまう可能性がある。蛍光分子無しで界面ナノバブルを観察しつつその高さ情報も得られる光学的手法は, 反射干渉顕微鏡(Reflection interference contrast microscopy: RICM)が考えられる。固液界面と気液界面でそれぞれ反射した光を合成することで, その光路長の差に由来する干渉縞が形成される。隣り合う干渉縞の明暗は光の波長の約 4 分の 1 の高さ方向の変化と対応しているため, サブミクロンオーダーの高さ分解能を実現できる[93]。しかしながら, 現在までに RICM を用いた界面ナノバブルの観察例は 1 報のみであり[94], また高さ情報の計測については報告されていない。

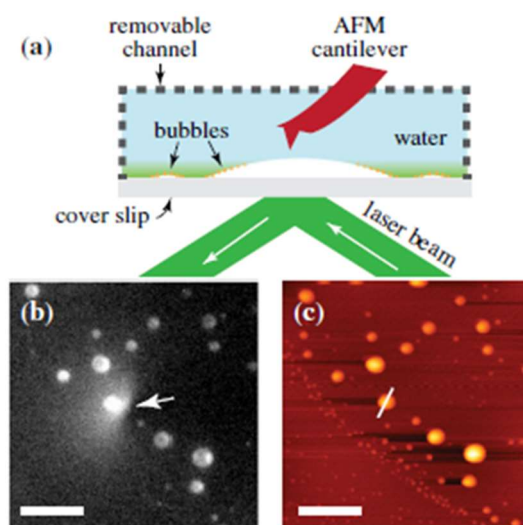


Figure 1.14 Simultaneous microscopy of nanobubbles. (a) Bubbles are nucleated by solvent exchange within a removable channel. (b) TIRF image of the bubbles. (c) AFM image of the same feature. A bright spot in the middle (white arrow) corresponds to the location of the AFM tip. The scale bars in (b) and (c) are 5 μm [46].

1.3.2. 透過型電子顕微鏡

透過型電子顕微鏡(TEM)を用いたナノバブルの観察も行われている。TEM はサブナノスケールという非常に高い空間分解能を持つとともに撮影速度も比較的速いため、ナノバブルを精緻かつ動的に観察可能である。例えばShinら[77]はグラフェン液体セルを用いたTEM観察によって、ナノバブルのオストワルドライブニング(Figure 1.15(a))と直接合体(Figure 1.15(b))の過程の撮影に成功している。ただし、TEMによるナノバブル観察にもいくつかの問題点がある。まず、水など蒸気圧の高い液体がTEM試料室の高真空にさらされない工夫が必要となる。同時に電子線が観察試料を透過しなければいけないので、例えば窒化珪素の薄い膜で液体を挟んだ状態の試料(観察部の厚さは1 μm 程度以下)を準備する。結晶成長分野をはじめとしてそのような液体セル[95]は利用が拡大しており市販もされている。その実験系では電子線照射に起因するナノバブルの生成が観察できるが、それは多くの場合水分子の放射線分解によるものである。

TEM観察の弱点は、光学顕微鏡での観察と同様に高さ方向の情報が得られないことである。この問題に対しては焦点をあえて観察対象の上下にずらすことでナノバブルの周囲にフリッジを生じさせ、そのコントラストや厚みから高さ方向の情報を得る手法[96]が開発されている。その結果によると、600 nm程度の厚さの水中で観察された全てのナノバブルが不均質核生成によるもので、すなわち界面ナノバブルであったことが報告されている。また、電子線照射を長時間続けると、均質核生成、すなわち液中ナノバブルも生成されることが報告されている[97]。

ただし、TEM で見るナノバブルはごく薄い液体セルの内部のものに限定されるため、AFM 等で観察される十分な量の液中におけるナノバブルと同じ挙動を示すかどうかは、考察の余地が残されている。

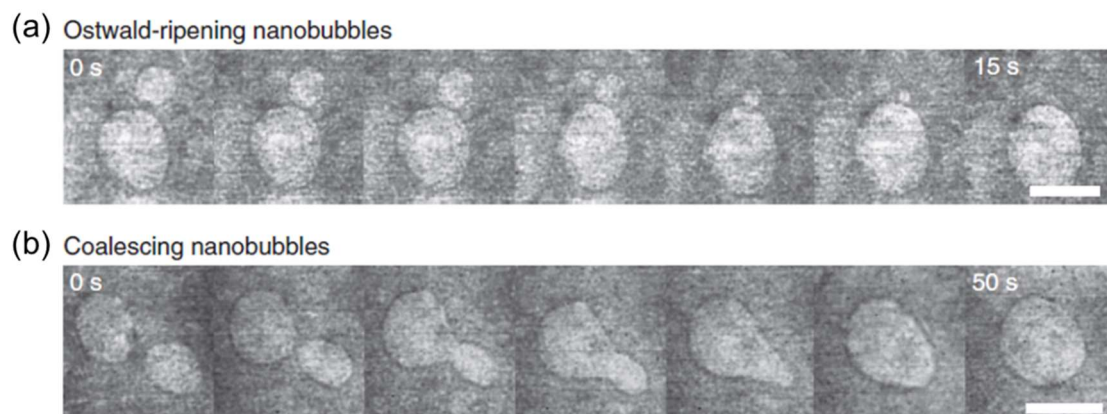


Figure 1.15 Time evolution of different kinds of double nanobubbles. (a, b) The snap shots of TEM images showing the merging of adjacent two nanobubbles observed for 15 and 50 seconds, respectively. When the nanobubble sizes are significantly different, it shows an Ostwald ripening-like merging process, whereas the similar-sized bubbles are coalescing as their inter-bubble boundary breaks. Scale bars are 10 nm.

1.3.3. 原子間力顕微鏡

原子間力顕微鏡(AFM)とは、試料と探針間に働く力を検出することで試料表面形状を画像化する顕微鏡である。具体的には、探針を試料表面に微小な力で接触させることでフィードバック対象値(探針のたわみ量や振動振幅など)を検出し、その値が一定になるようフィードバック制御をかけながら水平方向にスキャンすることで試料表面を画像化する。フィードバック値の検出には、探針の背面に照射した半導体レーザーを上下左右に4分割されたディテクターで検出する光てこ方式が一般に用いられる。Figure 1.16にAFMによる界面ナノバブルの計測イメージを示す。これまでの界面ナノバブルの計測にはAFMが最もよく用いられており、また界面ナノバブル研究において欠かせない。その理由として、液中での走査が可能であることはもちろん、サブナノメートル空間分解能での三次元計測が可能であることが挙げられる。現時点で、界面ナノバブルの高さを知る有効な手段はAFMだけである。

AFMは高い空間分解能と三次元計測が可能で非常に優れた装置であるが、欠点もある。一つは、侵襲性の計測方法であるためナノバブルを押し込み、形状を小さく見積もる可能性がある点である。Schönherrら[98]は、探針に印加する力を強くすることでナノバブルの見かけの高さが線形的に低くなると報告した。もう一つは、三次元形状の画像を一枚取得するのに数分から十数分かかる点である。そのため、ナノバブルの生成や成長といった速い現

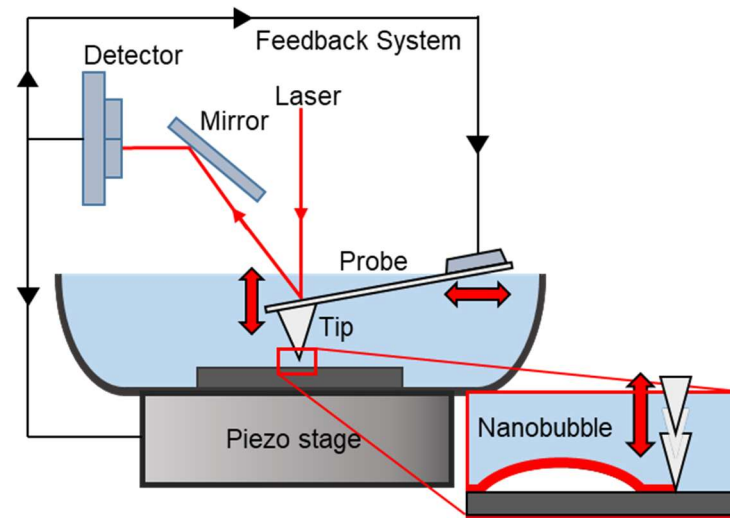


Figure 1.16 (a) Schematic image of interfacial nanobubble observation by using AFM.

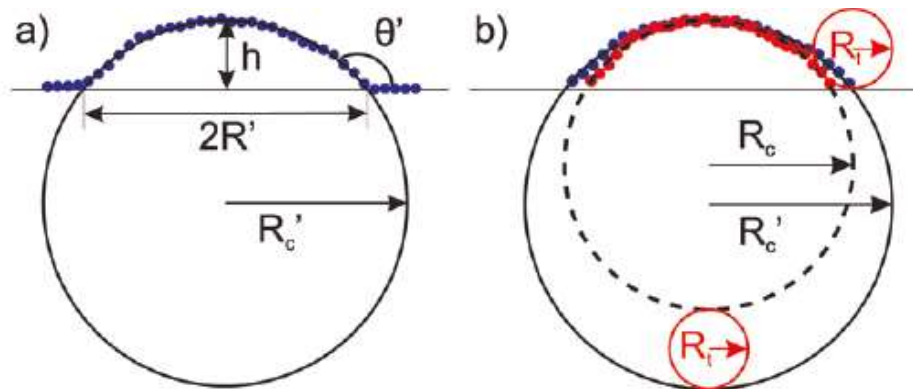


Figure 1.17 (a) Cross-sectional data points (circles) along the scanning direction of a nanobubble observed in [99]. (b) Same bubble showing raw and deconvoluted cross-sectional data points (blue and red circles, respectively) together with their respective spherical fits R_c' and R_c . Alternatively, R_c can be obtained using the tip radius R_t through $R_c = R_c' - R_t$ [99].

象を観察することはできない。Liao ら[32]は最近、走査速度が1秒当たり100ラインという高速AFMを導入することで、界面ナノバブルの初期形成過程の画像化に挑戦している。加えて、AFM探針は外乱の影響を非常に受けやすいため、振動や熱対流が発生する超音波印加や加熱をしながらの計測は現状では実現できていない。

界面ナノバブルの計測には探針の状態が重要である。例えば、幅が広い先端を持つ探針では探針側面が先に気液界面と接触してしまい、ナノバブルのフットプリント半径を過大評価してしまう。そのため、Figure 1.17のように探針先端の形状を仮定してナノバブルの形状を再計算する必要がある[99,100]。また、撥水性の探針は計測時に界面ナノバブルを変形させやすいこと[34,101,102]もわかっている。これらのことから、探針に由来する計測誤差を小さくするためには、なるべく親水性で先端が尖った探針を用いることが望ましい。

AFM には用途に応じたいくつかの計測モードが存在する。最も単純なのは探針を試料表面に常に接触させながら計測するコンタクトモードであるが、界面ナノバブルのような柔らかい物体は押し潰れてしまうため計測できない[103]。この節では、界面ナノバブル計測によく用いられる 3 つの計測モードについて述べる。

1.3.3.1 振幅変調(Amplitude modulation: AM)モード

AM モードはタッピングモードとも呼ばれ、界面ナノバブルの形状取得に最もよく用いられるモードである。このモードでは、探針は常にその共振周波数付近で振動している。フィードバックには探針の振動振幅が用いられ、探針が試料に接触したときの振幅が常に一定になるよう制御される。界面ナノバブル計測時には振幅の設定値を自由振幅の 95-98 %程度にすることが望ましい。この値より小さくすると、ナノバブルを押し潰して形状を小さく見積もってしまう危険性がある。

このモードでは断続的に試料表面と接触するため、コンタクトモードに比べて探針先端があまり摩耗せず、鮮明な形状を長時間得続けることができる。しかし、数十 kHz から数百 kHz という高い周波数で探針を振動させながら走査しているため、ナノバブルと探針が接触する全ての点でフィードバックをかけることができない。そのため、振幅の設定値によらず若干ながらナノバブルを押し潰してしまう可能性がある。

1.3.3.2 ピークフォースタッピング(Peakforce tapping: PFT)モード

PFT モードでは、探針にかかる斥力(たわみ量)がフィードバックに用いられ、印加される力の最大値が常に一定になるよう制御されている。このモードでは、常に基板表面近傍に探針が居続ける AM モードや FM モードと異なり、探針が試料に近づく際(アプローチ)に設定値まで斥力を感知すると、その位置をサンプル表面として折り返し、一定の高さまで垂直に離れる(リトラクト)。この手法を取ることで、探針を共振周波数よりもはるかに低い周波数(1-2 kHz)で振動させることができ、そのため全ての接触点でフィードバックをかけることが可能となっている。したがって、AM モードよりも正確に界面ナノバブルの形状を取得することができる。

このモードでは、試料への接近(アプローチ)と離脱(リトラクト)の際に探針にかかる力を記録することで、フォースカーブと呼ばれる探針-試料間距離と探針に働く力の関係をプロットした曲線を得ることができる。このフォースカーブの計測原理を Figure 1.18 に示す。フォースカーブからは、弾性率や吸着力といった試料表面の機械的特性を得ることができる。またこのフォースカーブは高さ像と同時に計測することができ、高さ像を構成する全計測点に対してフォースカーブを記録することができる(フォースカーブマッピング)。この得られたフォースカーブマッピングを基に、定量的ナノメカニカルマッピング(PeakForce-Quantitative nanomechanical mapping: PF-QNM)と呼ばれる種々の機械的特性像を構成することができる。Zhao ら[104]はこの PF-QNM で弾性率像をマッピングすることで、界面ナノバ

ブルの剛性が 60-120 pN/nm であり，ナノバブルのサイズが大きくなるにつれてその値が低くなることを明らかにしている．しかしながら，フォースカーブは探針の濡れ性によって変化しうる[34,101,102]ため，得られた機械的特性についても探針の濡れ性を理解した上で考察する必要がある．

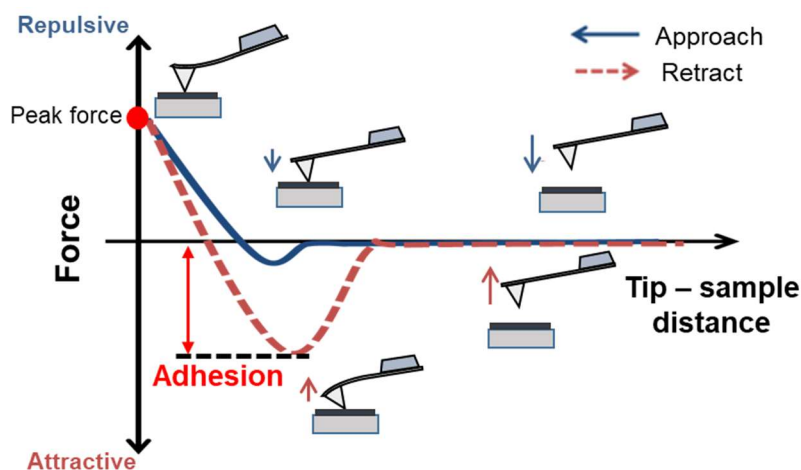


Figure 1.18 Measurement of a force curve between a solid surface and an AFM tip. Blue and red curves indicate the force curves in the approach and retraction, respectively. Adhesion force corresponds to the maximum value of the attractive force in the retraction period, allowing one to sensitively visualize the existence of nanoscale gas phases.

また PFT モードは，使い捨ての注射針やシリンジ内に塗布されたシリコンオイル由来のナノ液滴[22]をナノバブルと識別するのにも有用である．ナノバブルとナノ液滴はその形状が酷似しており，接触角から両者を識別することは難しい．例えば Wang らは PFT モードを用いてナノバブルとナノ液滴の上でフォースカーブを計測し，弾性率に違いは無いものの，フォースカーブの見た目そのものに明らかな違いがあることを示している[105]．また An らは PFT モードで探針に印加する力を大きくすると，ナノバブルの見かけの形状は半球状を保ちながら小さくなる一方，ナノ液滴はソンプレロのように薄い膜が周囲に残ることを報告している(Figure 1.19)[106]．

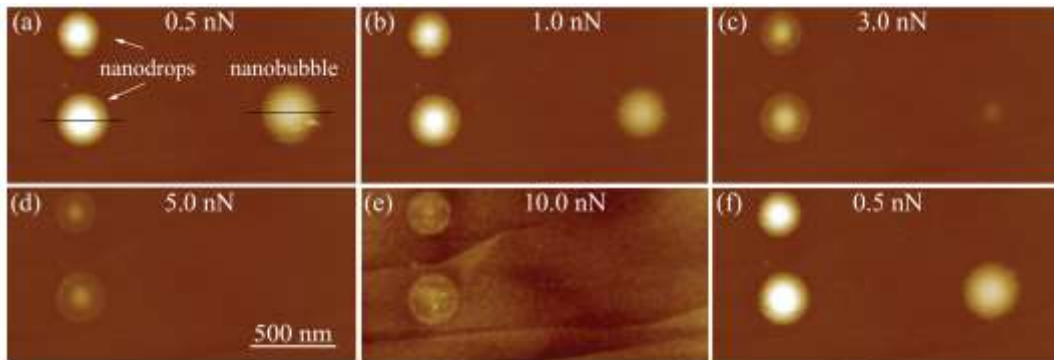


Figure 1.19 AFM height images of PDMS nanodroplets and a nanobubble in PeakForce mode. (a–e) Successive AFM images captured for peak forces $F_p = 0.5, 1.0, 3.0, 5.0,$ and 10.0 nN. A final scan was taken at $F_p = 0.5$ nN, showing that the objects were not destroyed by the scanning. Scan size: $2 \mu\text{m} \times 1 \mu\text{m}$. Height scale: (a–d, f) 50 nm and (e) 5 nm[106].

1.3.3.3 周波数変調(Frequency modulation: FM)モード

FM モードでは、AM モードと同様に探針を共振周波数で振動させている。フィードバックパラメータとして、探針が試料等から相互作用力を受けた際に生じる共振周波数の値そのものの変化を用いている。このモードでは、AM モードや PFT モードよりはるかに高感度な固液界面計測が実現できる。例えば 1.2.4.2 節で述べた単分子厚みの吸着気体分子層は、FM モードでの計測例が殆どである。また、ごく小さな領域を観察することで、基板表面を構成する原子の結晶構造も観察することもできる。Suzuki らは FM モード計測によって、マイカとグラファイトの結晶構造の観察に成功している[107]。

このモードでは、探針に斥力が働くと共振周波数が正に移動し、引力が働くと負に移動する。この性質を利用しつつ探針を高さ方向に動かすことで、固液界面近傍における周波数シフトカーブを計測することができる。このモードの原理はフォースカーブと一緒であるが、その著しく高い感度のおかげで、水和構造と呼ばれる固液界面から数 nm 程度までのごく近傍に存在する、水分子密度が垂直方向へ周期的に変化する構造を計測することができる。FM モードによる水和構造の計測原理を Figure 1.20 に示す。例えば Suzuki らはマイカ表面とグラファイト表面の水和構造をそれぞれ計測し、マイカ表面では結晶を構成する分子種に応じた水和構造の変化が観察される一方、グラファイト表面は炭素原子のみで構成されているため、水平方向に均一な水和構造が現れることを報告している[107]。また Uhlig らは、水和層(水和構造内の水分子が密な領域)間の距離が親水性表面上と撥水性表面上で異なることを報告している[108]。この水和構造は界面ナノバブルや吸着気体分子層と同じ領域に存在するため、互いに何らかの影響を及ぼしあっていると考えられるが、その具体的な関係性は現在まで明らかになっていない。

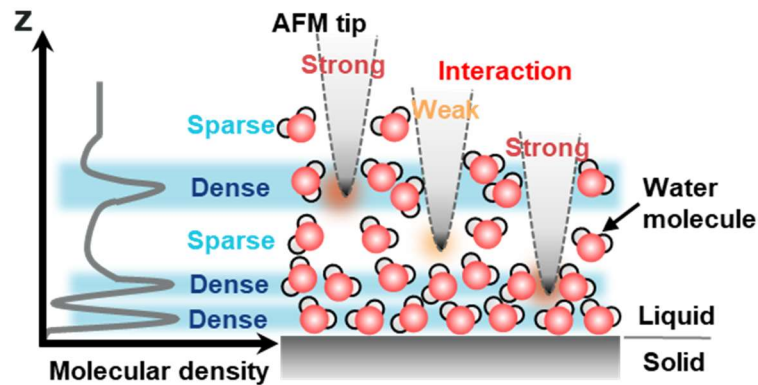


Figure 1.20 Schematic image of measurement of a hydration structure using FM-AFM.

1.4. 研究目的

界面ナノバブルは、その学術的見地からの興味深さのみならず、ヒートパイプやマイクロ・ナノ流体デバイス等の界面現象が重要となるデバイスへと応用できる可能性を秘めている。しかしながら、計測の困難さから界面ナノバブルに関する実験データは必ずしも十分であるとは言えない。特に近年発見された吸着気体分子層は、これまでの界面ナノバブルの物理のみならず、固液界面の物理そのものに広く影響を与えうるにも関わらず、その研究例は実験・シミュレーションの両方を合わせても両手で数えるほどである。固液界面に存在するナノスケールの気相の物理を探求・開拓していくには、シミュレーションによる理論的知見の収集もさることながら、精緻な界面計測に基づいた実験的知見を積み重ねることが必要不可欠である。本研究では、AFMの計測モードの中でも高さ像とフォースカーブマッピングを同時に行えるPFTモードと極めて計測感度が高いFMモードの2種類を使い分けることで、界面ナノバブルおよび吸着気体分子層を精緻に観察し、実験的知見に基づいた固液界面の気相の構造や挙動の理解に迫ることを目的とする。

1.5. 論文の構成

第1章では本研究の背景と界面ナノバブルや吸着気体分子層に関するこれまでの研究について述べた。第2章では、PFTモードによって異なる濡れ性を持つAFM探針で界面ナノバブルを走査し、得られた界面ナノバブルの高さ像とPF-QNM像およびフォースカーブを比較することで、探針の濡れ性が界面ナノバブルの計測に与える影響を調査する。第3章でも同様にPFTモードで界面ナノバブルを計測し、その三相界線に働くピンギングを定量的に求め、その結果から界面ナノバブルの安定性について議論する。第4章ではまずFMモードを用いて吸着気体分子層(マイクロパンケーキ、整列層、非整列層)を計測し、それらの関係性について考察する。その後、周波数シフトカーブ計測を用いて整列層と非整列層の内部構造を調査し、水和構造との関係性を調査する。最後に、第5章で本論文の総括を述べる。

第2章 探針の濡れ性がナノバブル計測に与える影響

2.1. 概要

これまでに報告された界面ナノバブルの特性や提唱された理論のほぼ全てが、AFM 計測の結果に基づいている。これは AFM が界面ナノバブルの形状をサブナノメートルオーダーの空間分解能で計測できるほぼ唯一の手段だからである。したがって、界面ナノバブルに関する理論を確立し発展させるには、AFM で計測された形状の信頼性が重要となる。しかし AFM は柔らかい界面ナノバブルに探針を接触させる侵襲性の計測法であるため、データの信頼性を担保するには探針と界面ナノバブルの相互作用を考慮する必要がある。例えばこれまでには、1.3.3 節に述べたように探針先端の形状を仮定してナノバブルの形状を再計算する手法[99,100]や、ナノバブルの高さと印加した力をプロットし、外挿によって印加力が 0 N のときの形状を求める手法[98,101,102]などが開発されている。これらの要素に加えて、探針の濡れ性が界面ナノバブル計測に与える影響は同等あるいはそれ以上に重要なはずである。しかしながら、探針の濡れ性がナノバブルに与える影響は Schönherr のグループが行った AM モードとフォースボリュームモードを組み合わせた手法[101,102]しか報告されていない。加えて、彼らが計測した物体は界面ナノバブルに比べて非常に硬かったことから、ナノバブルに良く似たナノ液滴であった可能性が示唆されている[13]。したがって、探針の濡れ性が界面ナノバブルに与える影響に対する研究は全く不十分である。

同グループはまた、PFT モードで得た高さ像に見られるナノバブルのフットプリント半径は、同時に取得した吸着像で見られるフットプリント半径に比べて小さくなることを報告している[98]。詳細は後述するが、吸着像は高さ像よりも界面ナノバブルを確実に検知できる。したがってこの結果は、高さ像において界面ナノバブルのサイズを過小評価している可能性を示しており、それはつまり小さすぎるナノバブルは高さ像で計測できていないことを意味している。精緻に計測した界面ナノバブルのデータを基に更なる理論の発展を狙うには、そのようなサイズの過小評価が生じる原因を明らかにし、回避する必要がある。本章では、親水性・撥水性・未加工(中間の濡れ性)の AFM 探針を作製し、HOPG 上に生成された界面ナノバブルを PFT モードによって計測する。高さ像と同時に PF-QNM によって吸着像を生成し、それらの画像とフォースカーブを比較することで AFM 探針の濡れ性が界面ナノバブルの計測に与える影響を考察する。

2.2. 探針の作製

親水性・撥水性の探針は、同一の AFM 探針を加工することで作製する。探針には Bruker 社の ScanAsyst Fluid+(探針先端半径: 2-12 nm, ばね定数: 0.7 N/m)を用いた。この探針は、PFT モードでの液中計測に最適である。この探針の先端部分の素材はシリコンであり、大気中に

保存されているため表面はごく薄い自然酸化膜に覆われていると考えられる。

探針の濡れ性を直接計測することはできないため、同様のプロセスで処理されたシリコン基板表面を参照表面として、同じ濡れ性であると仮定する。自然酸化膜付きシリコンの接触角は約 70 度であることをセシルドロップ法によって実験的に確認したため、未処理探針の濡れ性も 70 度であるとした。

探針の親水化には、酸素プラズマ処理を用いた。酸素プラズマ処理にはヤマト科学株式会社のプラズマリアクターPR 500 を用いた。酸素ガス流量は 70 sccm, 出力は 150 W, 処理時間は 30 min で行った。界面ナノバブルの観察には酸素プラズマ処理から 1 日経過した探針を用いている。酸素プラズマ処理から 1 日経過したシリコン基板の純水に対する接触角は約 15 度であったため、AFM 探針先端の濡れ性も同程度であると仮定する。

探針の撥水化は Teflon AF1600X (Du Pont 社) 薄膜を探針上に成膜することで行った。まず、Teflon AF をフロリナート FC-770(3M 社) 液に溶解させ 0.2 wt% 溶液を調製する。この溶液を探針に滴下し、ホットプレート上に静置し 95 °C で 1 時間ベークすることで Teflon AF 薄膜が成膜される。Teflon AF 薄膜の水に対する接触角は約 120 度であり、物質由来の濡れ性としては最も強い撥水性を示す[109]。同様の手順でシリコン表面に成膜された Teflon AF の膜厚は 50 nm であった。

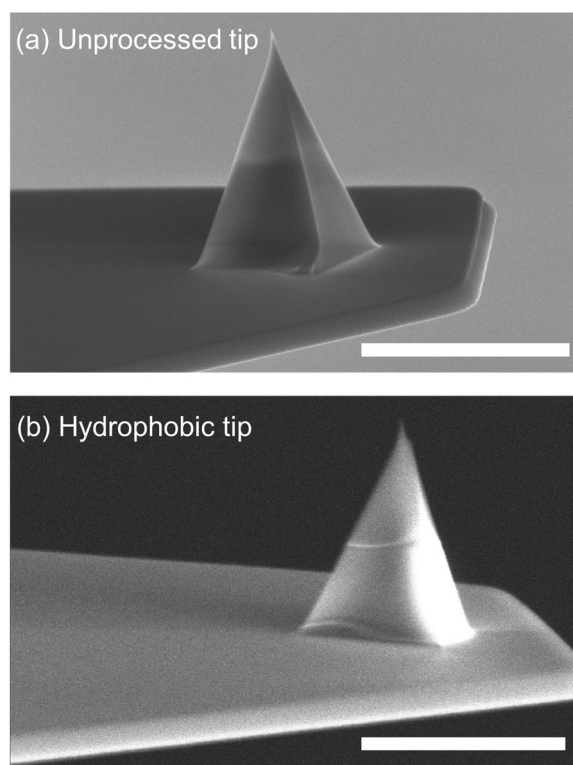


Figure 2.1 SEM images of an AFM tip (a) before and (b) after Teflon coating, i.e., the unprocessed tip and the hydrophobic tip. Scale bars are 5 μm .

Figure 2.1 は Teflon AF 成膜前後の走査型電子顕微鏡(Scanning electron microscopy: SEM)像である。成膜前の SEM 像(Figure 2.1(a))に比べて、成膜後の SEM 像(Figure 2.1(b))では探針全体が明るくなり、輪郭が白くぼやけていることがわかる。これは Teflon AF が絶縁体であるため、電子銃から入射される電子の量が試料から逃げる電子の量より多くなり、チャージ現象が起きていることを示している。この現象は Teflon AF 薄膜が AFM 探針に成膜されていることを証明している。

2.3. 試料と計測の準備

本研究では、HOPG(Alliance Biosystems 社, SPI-1 Grade, 10×10 mm)を基板として用いた。HOPG 基板は、その背面にエポキシ系接着剤の EPO-TEK 377(Epoxy Technology 社)を塗布し、ステンレス製のペトリ皿内に置いて 150 °Cに加熱したヒーターの上で 1 時間ベークすることで固定された。この二成分接着剤は溶剤を一切使っておらず、またアルコール系の液体に一切溶けないためコンタミネーションを生成しない。実験前にスコッチテープによって HOPG 表面をへき開することで、清浄な表面を露出させた。界面ナノバブルは、エタノールと水を使った溶媒交換法によって生成された。具体的には、使い捨てのピペットでペトリ皿内にエタノールをゆっくり滴下することで HOPG を浸漬させ、そのまま数分放置する。その後、ペトリ皿内部の液体をピペットで少しずつ捨てつつ純水を十分に滴下することで、エタノールと水を完全に置換する。この工程によって、ナノバブルが HOPG/純水界面に形成される。

AFM 計測は Bruker AXS 社製の AFM である Dimension Icon の PFT モードによって行われた。高さ像の計測と同時に、フォースカーブマッピングが行われた。得られたフォースカーブのリトラクト時に探針に働いた最大の引力を吸着力とすることで、PF-QNM による吸着像が構成される。高さ像計測では事前に設定した斥力値(本実験では 300 pN)が探針に印加された位置を表面形状(界面ナノバブルの場合、気液界面)とみなして探針が折り返す。そのため、探針と気液界面の相互作用によっては探針が界面ナノバブルを押し潰してしまい、その形状を過小評価してしまう可能性がある。一方、吸着力は探針が気液界面と接触するだけで現れるため、吸着像では高さ像より敏感に界面ナノバブルの存在を検知することができる。

高さ像と吸着像は 256 × 256 pixel² で構成されており、スキャンレート(1 列を測る速度)は 0.5 Hz である。したがって、1 枚の画像の取得には 512 秒かかる。リトラクト時には、サンプル表面から 200 nm 遠ざかるよう設定されている。PF-QNM 計測時に得られる生データ(探針のたわみ量 vs ピエゾの Z 位置)は、探針の形状やばね定数を取り入れることでフォース vs 探針先端と計測の折り返し点間の垂直距離、つまりフォースカーブに変換される。ばね定数は Dimension Icon に付属するサーマルチューニング法によって実験前に計測された。

2.4. PFT モードによる界面ナノバブル観察

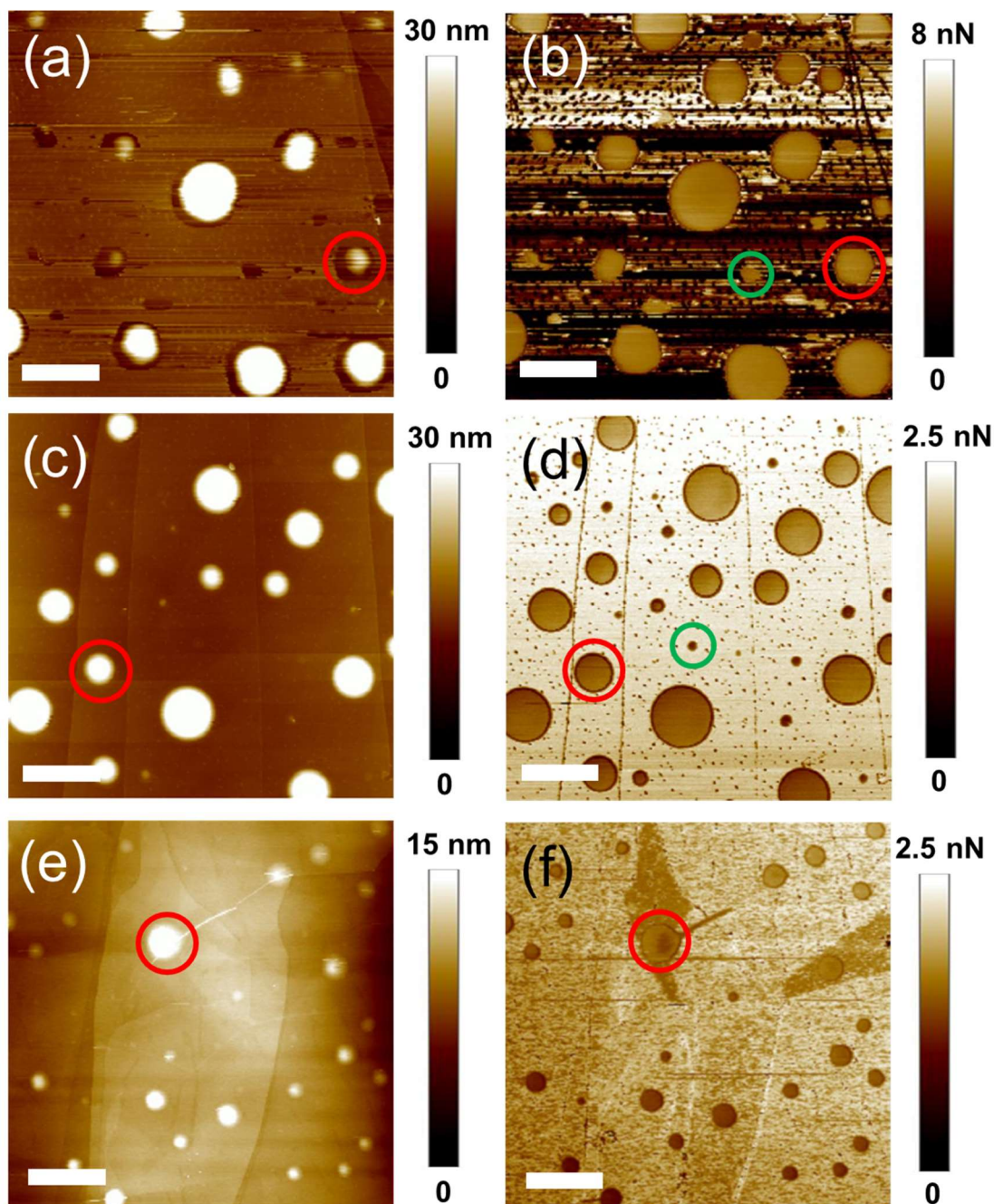


Figure 2.2 AFM images ($5 \times 5 \mu\text{m}$) of the interfacial nanobubbles scanned using (a, b) hydrophobic, (c, d) unprocessed, and (e, f) hydrophilic tips. The height images (a), (c), and (e) and adhesion images (b), (d), and (f) were acquired at the same time, respectively. The peak force setpoint was constant at 300 pN in all experiments. The scale bar is 1 μm . The red circles indicate the nanobubbles on which the force curves were measured. The green circles indicate the nanobubbles which can be seen in the adhesion images only.

異なる濡れ性の AFM 探針で計測した HOPG-純水界面の高さ像と吸着像を Figure 2.2 に示す. ここで, Figure 2.2(a, b), (c, d), (e, f)はそれぞれ撥水性, 未加工, 親水性の探針で計測されたものである. また全ての高さ像(Figure 2.2(a, c, e))で, 半球状のナノバブルが観察された. また吸着像(Figure 2.2(b, d, f))においても, 同様の位置にナノバブルが観察された.

撥水性の探針で得た高さ像(Figure 2.2(a))と吸着像(Figure 2.2(b))を比較すると, 界面ナノバブルの形状が明らかに異なっており, 球状から歪んだ形状になっていた. また高さ像に映る界面ナノバブルのフットプリントは吸着像のものに比べて小さくなっているか, あるいは Figure 2.2(b)に緑丸で示した気泡のように完全に見えなくなってしまっていた. この結果は, 撥水性探針は界面ナノバブルの気液界面で上手くフィードバックを受けることができずに HOPG 表面に接触しており, 界面ナノバブルの高さを正確に計測できていないことを意味している. 中間の濡れ性を持つ未加工探針で計測されたナノバブルの形状は, 高さ像(Figure 2.2(c))と吸着像(Figure 2.2(d))で違いは見られずどれもきれいな球状であった. しかしながら, 撥水性探針で計測した際と同様に, 高さ像から得られるフットプリント半径は吸着像のものより小さくなっていた. また, Figure 2.2(d)に緑丸で示された小さなナノバブルは, 高さ像では全く検出できていなかった. 一方, 親水性の探針で得られたナノバブルは, 高さ像(Figure 2.2(e))と吸着像(Figure 2.2(f))でその形状もフットプリント半径も同じ程度であった. また, 小さなフットプリント半径のナノバブルも高さ像で検出されていた.

異なる濡れ性の探針で計測されたフォースカーブを Figure 2.3 に示す. これらのフォースカーブは, Figure 2.2(b, d, and f)内の赤丸で示した同程度のフットプリント半径を持つ界面ナノバブルの中央で計測されたものである. フォースカーブの正の値と負の値はそれぞれ探針に印加された斥力と引力に対応している. $\text{Separation} = 0 \text{ nm}$ は, 探針に印加された斥力がプリセット値(300 pN)に達したことで探針がアプローチ方向からリトラクト方向に引き返した位置を意味している. したがって, Separation の値はその引き返し点と探針の間隔を示している. 探針の濡れ性によってフォースカーブの見目は明らかに異なっており, 特に探針とナノバブルの相互作用が始まる位置と終わる位置(ジャンプイン位置とジャンプアウト位置)と, リトラクト中の最大引力の大きさが顕著に異なっていた.

撥水性探針で計測されたフォースカーブは, 探針とナノバブル間の相互作用が最も強く, また長距離まで続いた. アプローチにおいて, 探針は $\text{Separation} = 30 \text{ nm}$ のあたりで引力を受け始め, その値は 12 nm で最大となった. この 30 nm におけるジャンプインは, ナノバブルの気液界面が探針表面を乾きあがり, ナノバブルが局所的に突出するような形状になったためであると考えられる. 以降の議論の簡潔化のため, このときのメニスカスの形状を「負のメニスカス」と定義する. ナノバブルの気液界面が, 探針に接触する前に探針の方向へジャンプする(乾きあがる)現象がこれまでに報告されている[101,102]. Teflon AF でコーティングされた AFM 探針はそれらの報告で用いられた探針よりも撥水性が強いはずであり, そのような気液界面の乾きあがりとは本実験でも生じていると考えられる. 探針が 12 nm か

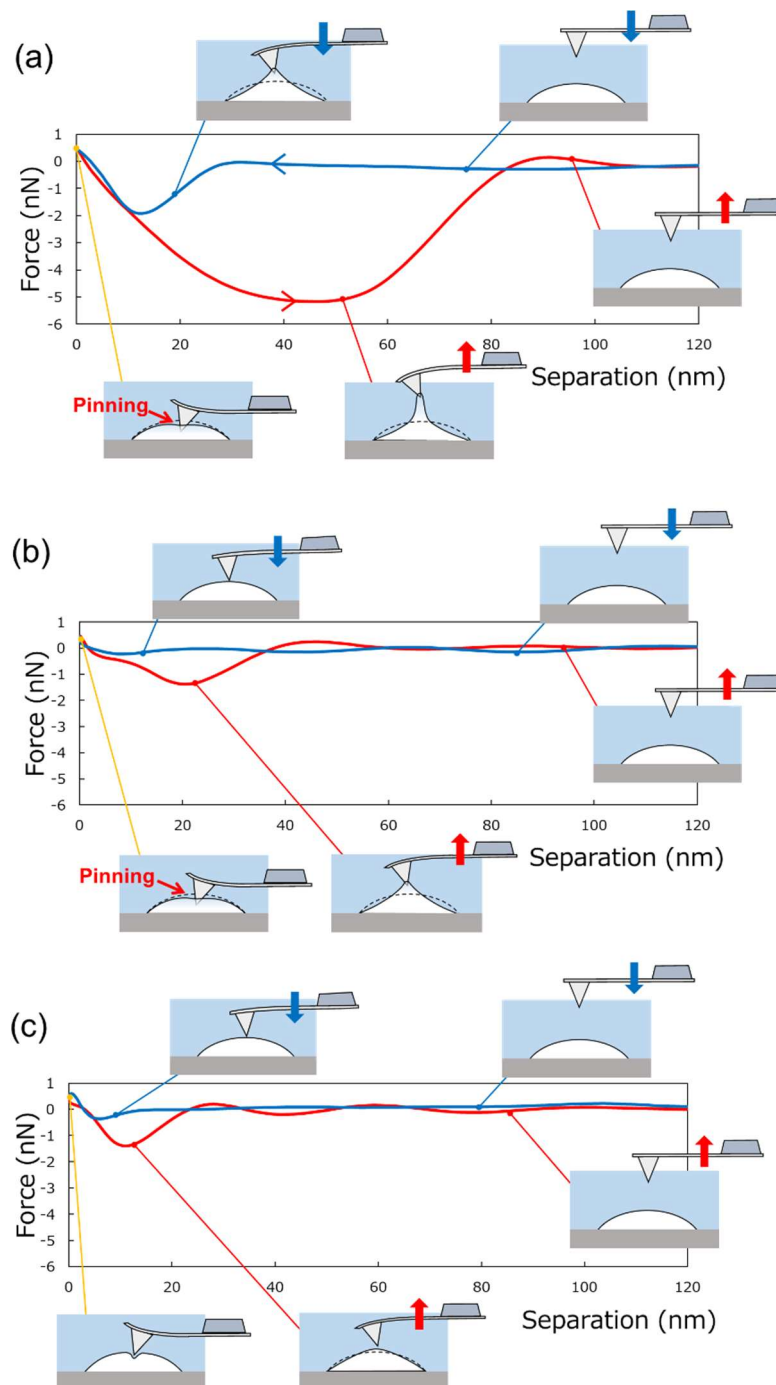


Figure 2.3 Force curves between interfacial nanobubbles and (a) hydrophobic, (b) unprocessed, and (c) hydrophilic AFM tips. The blue curve and red curve indicate the force curves in the approach and retraction, respectively. The interactions between the nanobubbles and the tips are drawn in the insets. The hydrophobic and unprocessed tips penetrate the gas/liquid interface and experience repulsive and attractive forces owing to the pinning of the three-phase contact line at the tip surfaces. In contrast, the hydrophilic tip does not penetrate the interface and experiences the forces through the thin liquid film between the tip and the nanobubbles.

らさらに近づくにつれて、引力は徐々に減少し最終的に斥力へと移行した。この引力から斥力への変化は、AFM 探針表面の構造的あるいは化学的不均一に由来する三相界線のピニングによるものであると考えられる。ピニングによって三相界線が固定されると、AFM 探針が基板方向に進むにつれて、負のメニスカスは正のメニスカス(ナノバブルが局所的に押し込まれた形状)に変化する。メニスカスの正負(気液界面の向き)が逆転すると、探針上の三相界線上に働く表面張力の方向も逆転する。したがって、負のメニスカスに由来していた引力は、正のメニスカスになることで斥力へと変化する。もし撥水性探針が理想的に平滑であれば、気液界面はピニングされずに探針を乾きあがり続け、斥力そのものが生じなかったはずである。実際、Guo らが行った探針と界面ナノバブル間の相互作用のシミュレーションでは、理想的に平滑な撥水性探針を用いた場合のフォースカーブに斥力が現れていない[110]。リトラクトにおいては、引力が Separation = 50 nm(ジャンプアウト位置)まで増加し続け、約 5 nN まで到達した。これは探針表面での強いピニングによってナノバブルの気液界面の変形が強く引き起こされたからだと考えられる。ジャンプアウト位置を超えると、三相界線のピニングが外れ、探針に印加される力は 0 nN に戻った。

未加工の探針で計測されたフォースカーブを Figure 2.3(b)に示す。アプローチ中に探針にかかる引力は、撥水性探針に印加されたものよりも弱く、その開始点も Separation = 10 nm 付近と近くなった。この結果は、未加工探針の撥水性が Teflon AF 薄膜付き探針よりも弱いいため、気液界面の探針方向へのジャンプが小さかったかほとんど生じなかったことを示している。気液界面が探針に接触した後、探針は界面を貫き、上述したピニングのメカニズムによって斥力を受けた。リトラクト中の引力は、撥水性探針が受けたものより弱く、持続距離も短かった。これは、未加工探針は撥水性が弱いいため、気液界面がディピニングしやすかったからだと考えられる。(比較的)親水性の探針と界面ナノバブルの間に懸架される気相は撥水性探針との間に懸架されるものより不安定であることは TIRF 顕微鏡によって観察されており[46]、本結果と一致している。

親水性探針は非常に乾きづらいため常に濡れており、気液界面を貫くことができないと仮定した。したがって、界面ナノバブルとの間に三相界線は形成されず、薄い液膜が常に探針とナノバブルの間に存在することになる。この液膜の常在は以前にも実験的に報告されている[101,102]。そのため、Figure 2.3(c)に示すように、親水性探針と界面ナノバブル間の相互作用は最も短く、弱くなった。アプローチ中に Separation = 5 nm で生じる弱い引力はおそらく、ナノバブルの下にある基板からの相互作用だと考えられる。親水性探針はナノバブルを貫くことなく押し込むため、探針にかかる斥力は、変形する気液界面を半球状に保とうとする表面張力の性質によって生じたものであると考えられる。リトラクト中は、弱く短い引力が Separation = 10 nm まで現れた。このような親水性探針と界面ナノバブル間の弱い相互作用は以前にもシミュレーションによって報告されている[110]。

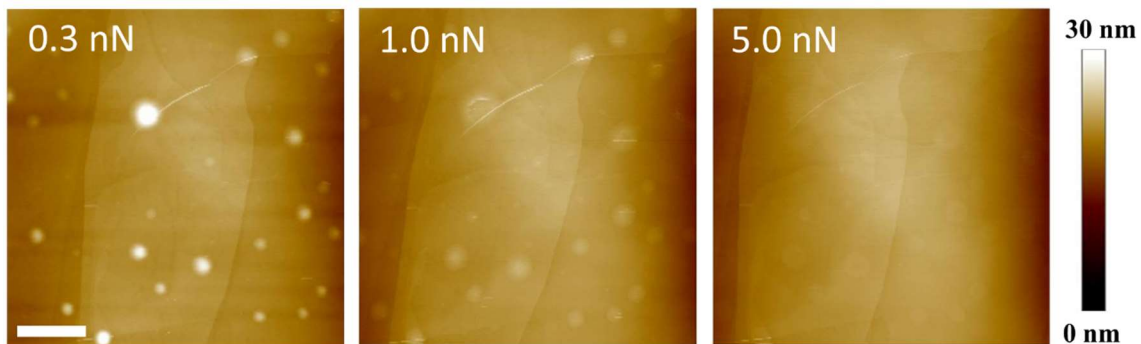


Figure 2.4 Height images of nanobubble-like objects obtained by a hydrophilic AFM tip. Measurements were performed with peak force setpoints of 0.3, 1.0, and 5.0 nN in the same area. Scale bar is 1 μm .

第 1 章で述べたように、界面ナノバブルによく似た形状のナノ液滴の存在が報告されている。それらをしっかりと判別し、正しい知見のみを集積することは、界面ナノバブルの物理を解明するために欠かせない努力である。界面ナノバブルをコンタミネーションから識別する方法として、これまでに、脱気[22]、フォースボリュームモード[105]、光学的手法[94]、PFT モードでの高いプリセット値での計測[106]等が報告されている。本研究では、An らが報告した高いプリセット値での計測による識別[106]を採用する。彼らは、Figure 1.19 に示しているように、界面ナノバブルはプリセット値を上げることでその計測サイズは縮小し高さ像から完全に消える一方、ナノ液滴はソンプレロのように変形することを報告している。

Figure 2.4 に、親水性の探針を用いて異なるプリセット値で計測したナノバブルのような物体の高さ像を示す。プリセット値が 0.3 nN の時、物体は半球状の形状を取っていた。プリセット値を 1.0 nN まで上昇させた時、その物体は半球状を保ちつつ小さくなった。最終的に、プリセット値を 5.0 nN まで上昇させると、その物体は完全に見えなくなった。この探針の押し込み強さに対する応答は、An らが報告した界面ナノバブルのもの(Figure 1.19)とよく一致している。したがって、本研究の実験手順で生成される半球状の物体はコンタミネーションに由来するナノ液滴ではなく、界面ナノバブルであると結論付ける。

2.5. 界面ナノバブル形状の再構築

上述した通り，特に撥水性および未加工の探針で計測した高さ像に現れる界面ナノバブルのフットプリント半径は，吸着像のものよりも小さくなる．この現象を説明するために，探針がフィードバックを受ける折り返し点は，探針のどこで三相界線のピンングが起きるかで決まると仮定する．したがって，ナノバブルの形状の過小評価度合いもまたピンングの位置で決定されることになる．ピンングは表面の構造的・化学的不均一によって生じるため，同じ探針であれば毎回の計測において同じ位置でピンングが起こるはずである．したがって，Figure 2.5 に示すように，気液界面の押し込み量 δ は単一のナノバブルにおいて一定であるというモデルを提唱する．Figure 2.5 中の r_{app} と h_{app} は高さ像で検出された界面ナノバブルのみかけのフットプリント半径と高さであり， r_{true} は吸着像で得られた界面ナノバブルの(真の)フットプリント半径である．これら3つのパラメータはAFM計測によって実験的に得ることができる．このモデルでは，変形していない(真の)界面ナノバブルの高さ h_{true} は以下の式(2.1)で表すことができる．

$$h_{true} = h_{app} + \delta \quad (2.1)$$

探針に形成される正のメニスカスの高さは無視できるものとする．ナノバブルの形状はy軸に関して対称であるため，見かけのナノバブルの座標 (x_{app}, y_{app}) は

$$x_{app}^2 + \{y_{app} + (R_{app} - h_{app})\}^2 = R_{app}^2 \quad (2.2)$$

で与えられる．ここで， R_{app} は界面ナノバブルの曲率半径であり， r_{app} と見かけの接触角から幾何的に与えられる．真の界面ナノバブルの座標 (x, y) は式(2.2)をy軸方向に δ だけ平行移動することで，式(2.3)のように与えられる．

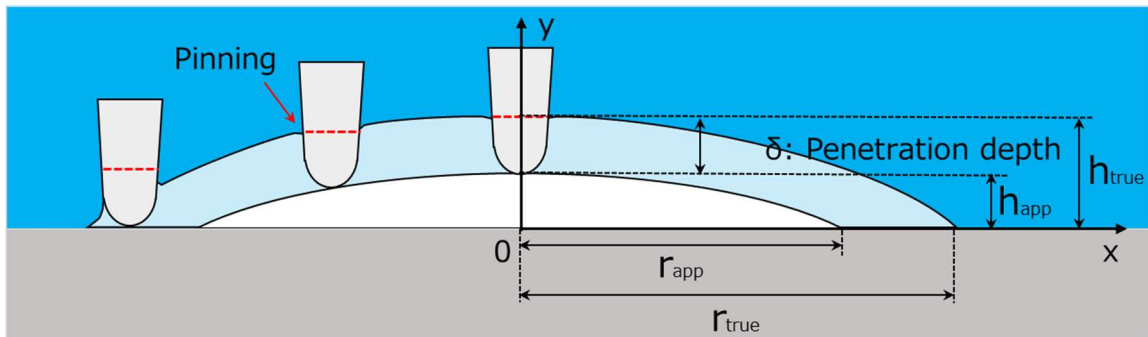


Figure 2.5 Schematic diagram of the underestimation of the nanobubble profile. The pinning position at the surface of the tips determines the degree of underestimation.

$$x^2 + \{y + (R_{\text{app}} - h_{\text{app}} - \delta)\}^2 = R_{\text{app}}^2 \quad (2.3)$$

境界条件 $x = r_{\text{true}}$, $y = 0$ を式(2.3)に代入することで、押し込み量 δ は式(2.4)で与えられる。

$$\delta = R_{\text{app}} - h_{\text{app}} - \sqrt{R_{\text{app}}^2 - r_{\text{true}}^2} \quad (2.4)$$

また、式(2.4)を式(2.1)に代入することで真の界面ナノバブルの高さ h_{true} は式(2.5)で与えられる。

$$h_{\text{true}} = R_{\text{app}} - \sqrt{R_{\text{app}}^2 - r_{\text{true}}^2} \quad (2.5)$$

ここで、親水性探針を用いた場合は気液界面を貫かないためピニングは起きず、気液界面の押し込み量 δ が単一のナノバブルにおいて一定となるかわからないため、このモデルは現時点では撥水性探針および未加工探針で得られたデータにのみ適用可能となる。しかしながら、Zhao らは個々の界面ナノバブルの弾性率は気液界面に沿って一定であることを PF-QNM 計測によって報告している[104]。したがって、個々の界面ナノバブルの弾性率が気液界面上ではほぼ一定であると仮定すると、親水性探針がナノバブルの気液界面を押し込む量も単一のナノバブルにおいて一定であると考えることができる。結果として、本モデルは親水性探針で得られたデータに対しても適用可能となる。

Figure 2.6(a)に、異なる濡れ性の探針で得られた押し込み量 δ を真の界面ナノバブルのフットプリント半径 r_{true} に対してプロットした図を示す。押し込み量は撥水性、未加工、親水性の探針に対してそれぞれ 17-33, 8-19, 0-1 nm であった。探針が撥水性になるにつれて、押し込み量の分散度合いが増加した。また、押し込み量 δ の r_{true} に対する依存性は見られなかった。この結果は、押し込み量は界面ナノバブルの形状でなく探針表面のナノスケールの特性(濡れ性や構造)で決定するという本研究の予想を支持している。またこのプロットから、探針が撥水性になるにつれて押し込み量が増加していることがわかる。これは撥水性が増加するにつれて探針表面と水分子の相互作用が弱くなる(探針表面が乾きやすくなる)からである。加えて、親水性の探針はナノバブルの気液界面を殆ど押し込んでおらず、 δ のばらつきもほとんどなかった。これは親水性探針が界面ナノバブルとの間にある薄い液膜の表面張力によって反発力を受けているため、ナノバブルが変形し始めてすぐにフィードバックを受けることができるからである。

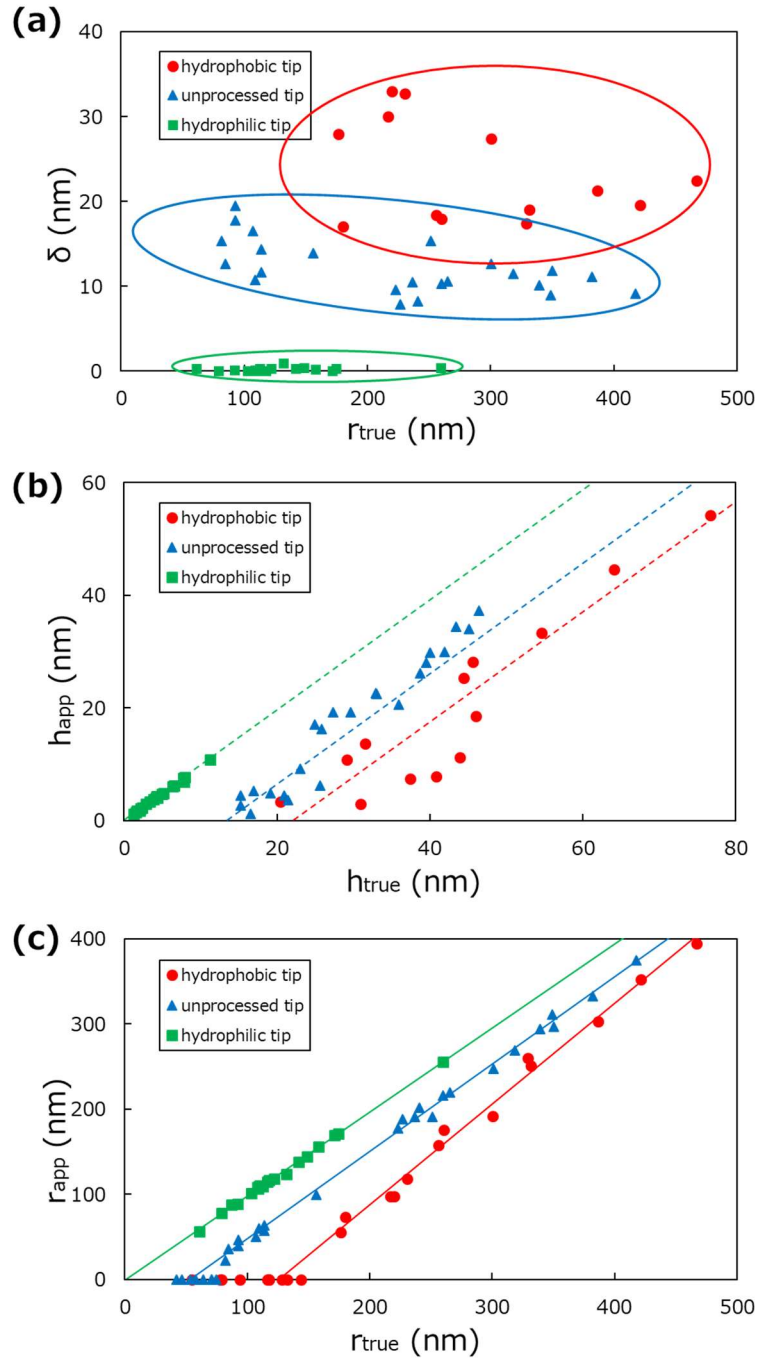


Figure 2.6 (a) Penetration depth δ [calculated from Eq. (4)] scanned with the hydrophobic, unprocessed, and hydrophilic tips, and plotted as a function of r_{true} ; (b) scatter plot of h_{true} [calculated from Eq. (1)] versus h_{app} ; (c) r_{true} plotted versus r_{app} . The broken lines shown in (b) have a slope of 1.0. Linear regressions obtained by least-squares fitting are shown by the solid lines in (c). Since the true height cannot be estimated from nanobubbles whose apparent footprint radius is zero, they are not plotted in (b). The plots with zero apparent footprint radius value are not included in the linear regression estimations in (c).

h_{true} に対する h_{app} のプロットを Figure 2.6(b)に示す. 図中の破線は傾きが 1.0 の直線である. それぞれの AFM 探針で得られたプロットデータは明らかに線形の関係を示している. しかしながら, 探針が撥水性になるにつれて, プロットが破線から離れて分布するようになった. この結果は, 押し込み量は探針の性質によって決定されるが, 再計算された界面ナノバブルの形状の信頼性は探針が撥水性になるにつれて低下することを示している.

加えて, 破線と x 軸の交点は, それぞれの探針が検出できる界面ナノバブルの最小の高さの平均値を示している. 撥水性, 未加工, 親水性の探針が検出できる最小高さの平均値はそれぞれ 23, 14, 0 nm であった. 探針の撥水性が増加するにつれて値が増加しているのがわかる. また, 0 nm という驚くべき値は, 親水性探針は固液界面に存在する気相の形状をほぼ全く過小評価することなく計測できることを意味している. 対照的に, 未加工あるいは撥水性探針は小さなナノバブルの形状計測に失敗しうるということがわかる.

r_{true} に対する r_{app} のプロットを Figure 2.6(c)に示す. 図中の実線はそれぞれのプロットに対する回帰直線である. 探針が撥水性になるにつれて, r_{true} と r_{app} の差, つまりフットプリント半径の過小評価度合いが増加した. これは, 強い撥水性を持つ探針は気液界面の押し込み量が大きいために, 界面ナノバブルの下にある基板にたやすく到達してしまうからである. また, 探針が撥水性になるにつれて, 回帰直線の傾きはわずかに増加した(親水性, 未加工, 撥水性の探針に対してそれぞれ 1.00, 1.02, 1.18). この結果はつまり, 撥水性の探針を用いた際, 大きなフットプリント半径を持つナノバブルは小さなナノバブルを計測したときよりも形状が過小評価されにくくなっていることを意味している. この結果は, 界面ナノバブルの接触角のフットプリント半径に対する依存性を考慮することで説明できる. 界面ナノバブルの液体側からの接触角は, フットプリント半径が増加するにしたがって小さくなる傾向を持つ[30,33,47,88]. 接触角が小さくなるにしたがって, フットプリント半径の増加に対する高さの増加率は大きくなる. したがって, AFM 探針は気液界面を常に一定の値 δ だけ貫くため, 大きなナノバブルではフットプリント半径が過小評価されにくくなる.

ここで, 実線と x 軸の交点が示すそれぞれの探針が検出できる界面ナノバブルの最小のフットプリント半径の平均値は, 撥水性, 未加工, 親水性の探針に対してそれぞれ 126, 53, 0 nm であった. これらの値は, Figure 2.6(c)にプロットされている見かけのフットプリント半径が 0 nm のデータ群が現れ始める位置とよく一致している. この結果は, 親水性の探針は界面ナノ気相を正確に計測できる一方で, 撥水性の探針では小さなナノバブルを計測できないという, Figure 2.6(b)で得られた結果と一致している.

これらの結果から、PFT モードで撥水性あるいは未加工の探針を用いて計測した界面ナノバブルの形状は、PF-QNM のデータを用いてその真の形状を再構成する必要があることがわかった。しかしながら、探針の撥水性が増加するにしたがって、その再計算の信頼性は低下する。加えて、一定のサイズより小さな界面ナノバブルは高さ像で検出すること自体ができず、したがって形状の再構成もできない。一方、親水性の探針を用いた PFT 計測は界面ナノバブルの形状をほぼ全く過小評価することなくイメージングできるため、ナノバブルのサイズに寄らず高さ像に検出することができる。AM モードを用いた場合は親水性の探針であっても印加力が 0 N になるよう外挿し形状を補正する必要があることが報告されている[101,102]が、本研究の結果は PFT モードでは低いプリセット値で計測すればそのような補正の必要はないことを示している。ここで、既往研究で報告されている探針先端の形状を考慮した補正[99,100]は、撥水性探針で得られた界面ナノバブルの高さプロファイルに対して適用すべきではないことを強調しておく。何故ならば、この補正は界面ナノバブルを剛体と仮定しており、探針が気液界面を変形させないことを前提としているからである。逆に言えば、親水性の探針で得られた高さプロファイルに対しての適用は、得られた形状をより正確なものにするはずである。

2.6. まとめ

本章では、撥水性、親水性、未加工の探針を用いた PFT モードによって HOPG/純水界面のナノバブルを計測し、高さ像、吸着像、およびフォースカーブを得た。フォースカーブを分析することで、撥水性および未加工の探針に働く斥力は探針表面で三相界線がピンングされて正のメニスカスが形成されることで生じる一方、親水性の探針に働く斥力は変形した気液界面が半球状に戻ろうとする復元力に由来するものであるとわかった。したがって、探針の濡れ性によって界面ナノバブル計測時の AFM のフィードバック機構は異なる。次に、それぞれの探針がナノバブルの気液界面を貫く(押し込む)深さを定量的に算出し、高さ像と吸着像のデータを用いてナノバブルの真の形状を再構成した。その結果、ナノバブルの形状の過小評価度合いは探針の濡れ性に明らかに依存していた。撥水性および未加工の探針は気液界面を貫くため、界面ナノバブルの高さおよびフットプリント半径を必ず過小評価してしまう。一方、親水性の探針はほぼ全く界面ナノバブルを押し込まず、どのようなサイズのナノバブルにおいてもその形状を過小評価せずに計測することができた。したがって、親水性探針を用いた AFM 計測は界面ナノバブルを計測するのに最も適したアプローチであると言える。この研究で得られた結果は、これまでに親水性探針を用いた界面ナノバブル計測の信頼性を担保するとともに、あらゆるサイズのナノバブルの検出やそれらを基にした信頼のおける理論の構築に有益である。

第3章 界面ナノバブルのピンング

3.1. 概要

界面ナノバブルには極端に大きな接触角や従来の理論と反する長寿命など、多くの特性が報告されている。未だ解明されたとは言えないが、それらの性質にはどうやら固気液三相界線のピンング現象が密接に関わっていることが既往研究によって示唆されている。したがって、界面ナノバブルの性質をより仔細に理解するためには、三相界線に働くピンングを定量的に評価することが望ましい。しかしながら、これまでの界面ナノバブルのピンングに関する研究は殆どがシミュレーションに留まっており[111–114]、実験的な知見は非常に限られているのが現状である[46]。本研究では、固気液三相界線に働く単位長さあたりの力として"ピンングフォース"を導入することで Young の式(1.1)を拡張し、実験的に得られた界面ナノバブルの形状からピンングを定量的に評価する。得られたピンングフォースの値から、強い力での探針の走査が引き起こす界面ナノバブルの変形について議論する。特に、合体した形状のナノバブルの安定性にピンングがどのように寄与しているかを考察する。また、ピンングのフットプリント半径に対する依存性を説明するために、界面ナノバブルの生成メカニズムを提唱する。

3.2. 三相界線に働く力

Young の式(1.1)から分かる通り、マクロスケールの接触角は三相界線上に働く表面張力の水平方向の釣り合いで示すことができる。また、この式はナノスケールでも適用できることが報告されている[115]。しかしながら、実際の三相界線には表面張力以外の力も作用しており、それらが接触角の値を変化させることは大いにあり得る。この節では三相界線上に働く線張力(Line tension)とピンングについて説明する。

3.2.1. 線張力

Young の式(1.1)は2次元における表面張力の釣り合いを表す式であるが、実際の三相界線は Figure 3.1 に示すように3次元であり、フットプリント半径 r を持つ円として存在している。マクロスケールでは、フットプリント半径が十分に大きければ三相界線は直線としてみなすことができる。一方、フットプリント半径が小さければ三相界線は曲率を持つことになる。したがって、三相界線の円周方向に分子間力の不釣り合いが生じ、その合力として円の中心方向に線張力と呼ばれる力が働く。この線張力 τ を考慮して拡張された Young の式は式(3.1)で表される。

$$\gamma_{SG} = \gamma_{SL} + \gamma_{LG} \cos \theta - \frac{\tau}{r} \quad (3.1)$$

この式からも分かる通り，フットプリント半径が小さくなるにしたがって分子間力の不釣り合いは大きくなるため，気泡が小さいほど線張力の影響は大きく表れる．また，式(3.1)を変形すると式(3.2)

$$\cos \theta = \cos \theta_Y - \frac{\tau}{\gamma_{LV} r} \quad (3.2)$$

が得られる． θ_Y は Young の式(1.1)によって得られるマクロスケールの接触角である．この式(3.2)を用いると， θ_Y が既知であれば，実験で得られたマイクロスケールの接触角の三角関数 $\cos \theta$ とフットプリント半径の逆数 $\frac{1}{r}$ をそれぞれ軸としてプロットすることで，線張力の値を見積もることができる．

この線張力の値は，基板や溶液の種類によって大きく変化することが報告されている[116]．線張力の値の多くは液滴によって調査されているが，界面ナノバブルを用いた計測もいくつか報告されている．Yang らはシリコン基板上にトリメチルクロシランの自己組織化膜を形成し，その上の界面ナノバブルに働く線張力は -3×10^{-10} Nであると報告している[50]．Kameda らは純水中のシリコン(100)表面の窒素ナノバブルとブタンナノ液滴を計測し，線張力はそれぞれ 5×10^{-11} N， -8.6×10^{-10} Nであると報告している[117]．Kameda らはまた，金(111)表面の界面ナノバブルについては，液相が水，水/エタノール混合溶液の場合でそれぞれ 5×10^{-11} N， -2×10^{-10} Nであり，界面ナノバブルの大きさが変化することで線張力の符号が変化すると結論付けている[47]．

これらの先行研究から，界面ナノバブルの線張力の絶対値はおよそ 10^{-10} Nから 10^{-11} Nのオーダーであることがわかる．したがって，液相が純水(72 mN/m)であるとするとき，少なくともフットプリント半径が $1 \mu\text{m}$ 以上では線張力はほぼ無視できることになる．しかしながら，界面ナノバブルはフットプリント半径が $4 \mu\text{m}$ ある場合でもマクロスケールに比べて極端に大きな接触角を示すことが報告されている[30]．したがって，界面ナノバブルの特異な接触角は線張力に由来するものではないと考えるのが自然である．実際に，現行の理論では線張力の存在を考慮せずに界面ナノバブルの接触角を説明できている[84,88]．

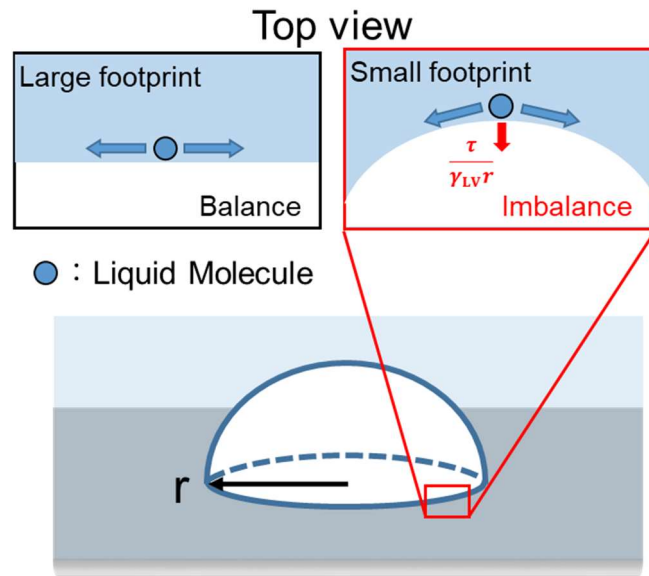


Figure 3.1 Schematic drawing of line tension working on a three-phase contact line of a surface bubble. This tension is attributed to the imbalance of intermolecular force along the contact line and thus depends on the curvature of footprint radius.

3.2.2. ピニング

Young の式(1.1)によると、液滴や気泡の接触角はその系の構成物質(固体・気体・液体)の組み合わせで一意的に決定するはずである。しかしながら、例えば液滴が乗った基板をゆっくりと傾けると、その液滴はすぐには動き始めず、接触角は斜面の下側では大きく、上側では小さくなる。これは固相-気相-液相の三相が重なりあう線(三相界線)が固体表面上の特定の位置で固定されているからであり、この固定現象のことをピニング(Pinning)という。ピニング現象は、たとえば基板表面の欠陥や不純物、あるいは局所的な濡れ性の変化など、固体表面の構造的あるいは化学的不均一(Heterogeneity)によって生じる[118,119]。しかしながら、それらの因子がピニングをどの程度引き起こすかという定量的な見積もりは達成されておらず、したがって今のところピニングのモデリングやその任意な制御には至っていない。

マクロスケールでは、ピニングは接触角ヒステリシス(Contact angle hysteresis: CAH)というパラメータによって間接的に評価されることが多い。CAH は、三相界線が液相側から気相側に濡れ広がるときの接触角(前進接触角)と気相側から液相側に乾きあがるときの接触角(後退接触角)の差で与えられる。この CAH は液滴の移動しやすさを意味しており、例えば印刷業におけるインクの転写[120]や凝縮伝熱における安定した液滴の離脱[121]など、工業分野においてよく用いられている。これは、マクロスケールでの CAH 計測は比較的容易であるため工業的な指標として取り入れやすいからである。

ピンングが強く働くような基板では三相界線が動きづらくなるため CAH は大きくなり、弱く働く場合では CAH は小さくなる。したがって、CAH の評価はピンングの間接的な評価と同義である。しかしながら、界面ナノバブルの三相界線が前進・後退する際の接触角を測る術は未だに存在しないため、CAH による界面ナノバブルのピンングの評価は難しい。そのため、界面ナノバブルのピンングの評価には異なる手法を用いる必要がある。

3.3. 界面ナノバブルのピンングの定量的な評価

上述した通り、ピンングは Young の式(1.1)で得られる接触角 θ_Y から接触角を逸脱させる。逆に言えば、そのピンングの強度は計測された接触角が θ_Y からどれほど逸脱しているかで評価することができる。そこで本研究では、Figure 3.2 に示すように”ピンングフォース”という三相界線上に働く単位長さあたりの力 F_P [mN/m]を導入し Young の式(1.1)を式(3.3)のように拡張することで、界面ナノバブルにかかるピンングを定量的に評価する。

$$\cos \theta = \cos \theta_Y - \frac{F_P}{\gamma_{LG}} \quad (3.3)$$

この時、3.2.1 節で説明した通り線張力による接触角の寄与は無視できるものとする。

試料の準備と界面ナノバブルの生成方法は 2.3 節で説明したものと全く一緒である。探針も同様に Bruker 社の ScanAsyst Fluid+(探針先端半径: 2-12 nm, ばね定数: 0.7 N/m)を用いたが、親水化処理はしていない。そのため、得られた形状データ(最大高さとフットプリント半径, および接触角)は第 2 章で示した方法によって補正されている。スキャンレートは 1.0 Hz で解像度は 512×512 pixel² である。

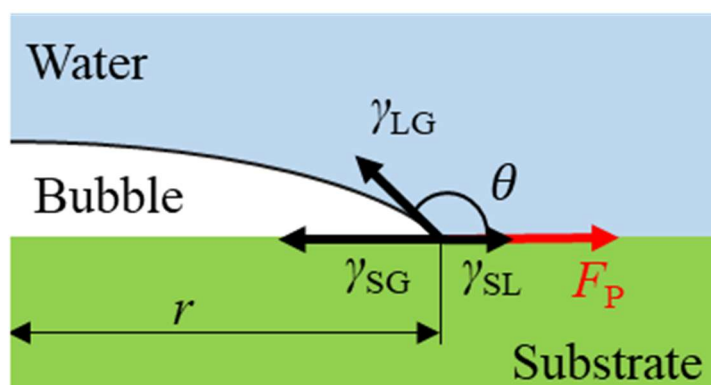


Figure 3.2 Schematic diagram of the surface tension and pinning force working at three-phase contact line of an interfacial nanobubble.

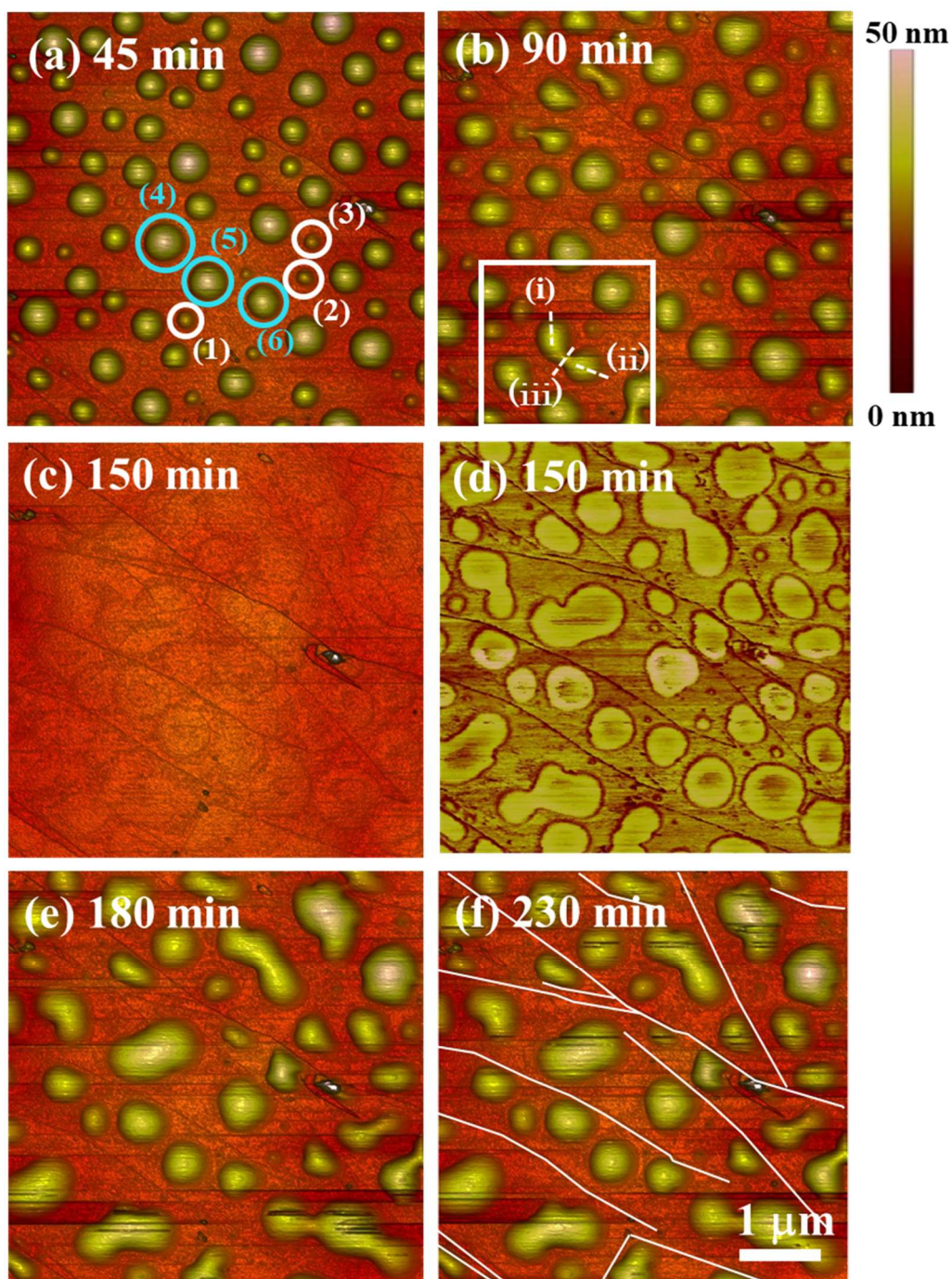


Figure 3.3 Topographical PF-QNM images ($5 \times 5 \mu\text{m}$) of HOPG/water interfacial nanobubbles. The images were obtained at (a) 45 min, (b) 90 min, (c) 150 min, (d) 150 min (adhesion image), (e) 180 min, and (f) 230 min after solvent exchange with a setpoint of 903 pN, 770 pN, 2.62 nN, 2.62 nN, 462 pN, and 462 pN, respectively. The white circles, marked as (1), (2), and (3) indicate shrinking nanobubbles. The blue circles marked as (4), (5), and (6) indicate the bubbles whose footprint radius increased. The white lines in (f) indicate the positions of the steps on the HOPG surface. The broken lines marked as (i), (ii), and (iii) indicate the spherical and neck regions of a coalesced nanobubble.

Figure 3.3 は PFT モードで計測した同じ領域での HOPG/純水界面ナノバブルの画像である。画像はそれぞれ、溶媒交換法の終了時から(a) 45 min, (b) 90 min, (c, d) 150 min, (e) 180 min, (f) 230 min 後に取得している。計測時のプリセット値(探針の最大押し込み強さ)はそれぞれ(a) 903 pN, (b) 770 pN, (c, d) 2.62 nN, (e) 462 pN, (f) 462 pN である。これらの計測とは別に、(a)と(b)の間である 75 min 後にもプリセット値 1.92 nN で計測している。75 min と(c, d) 150 min の計測は 1.92 nN と 2.62 nN という強い力で計測している一方、それ以外の計測はすべて 1 nN 以下の弱い力で計測している。

Figure 3.3(a)を見ると、フットプリント直径が 100-700 nm の半球状ナノバブルが多数生成されている。しかしながら、75 分後の強い力で計測を挟んだ後に取得した Figure 3.3(b)では、いくつかの界面ナノバブルがいびつな形状に変化していた。また白枠で示しているように、合体してダンベルのような形状を示すナノバブルも観察された。強い力で計測した Figure 3.3(c, d)のうち、高さ像の(c)では界面ナノバブルは観測されず、HOPG 表面のステップのみが見えている。しかし吸着像の(d)では、より変形した界面ナノバブルの存在が検知されている。このことから、強い力で計測した場合は界面ナノバブルを完全に押しつぶしてしまい、その下にある HOPG 表面まで探針が到達しているのだと考えられる。強い力で計測した際に界面ナノバブルが高さ像で見えなくなる現象は先行研究でも報告されている (Figure 1.19)[106]。その後、弱い力で計測した Figure 3.3(e)では再び界面ナノバブルが現れたが、その変形・合体は Figure 3.3(b)に比べて明らかに進行していた。その後、弱い力で続けて計測した Figure 3.3(f)では、界面ナノバブルの変形・合体の進行は見られなかった。したがって、本計測で見られたナノバブルの変形・合体は経時変化によるものではなく、強い力で計測によって促されたものであると考えられる。

Figure 3.3(f)の白線は、HOPG 表面のステップ構造を示している。全ての界面ナノバブルは明らかにこのステップ構造を避けて存在していることがわかる。1.2.1.1 節で述べた通り、このステップ構造はテラス領域に比べて親水性を示す。そのため、気相である界面ナノバブルはステップ構造を避けて配置・変形していると考えられる。

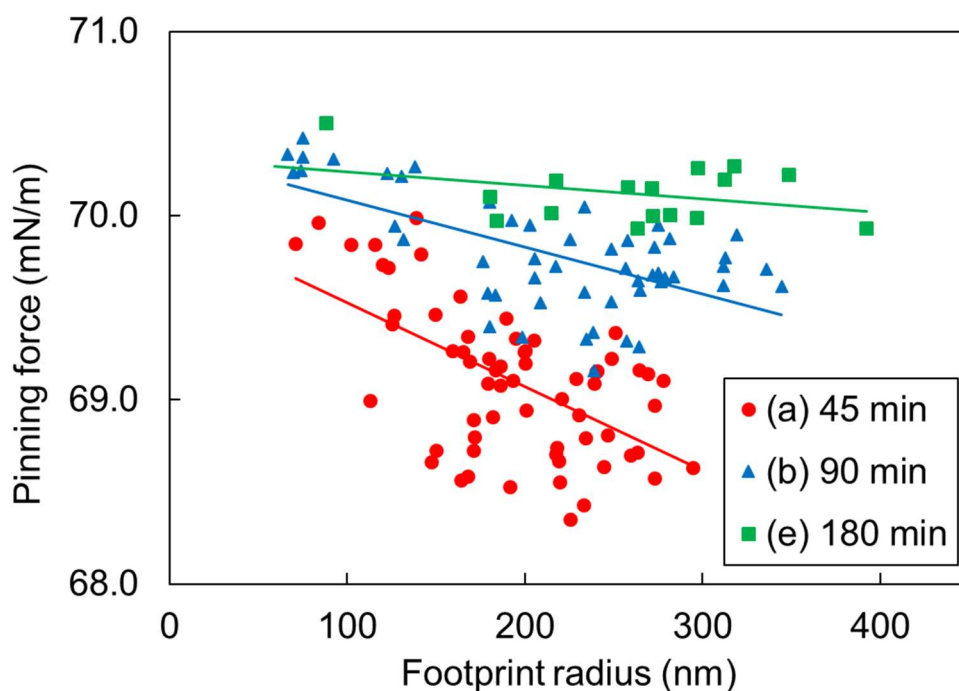


Figure 3.4 Scatter plot of the pinning force as a function of footprint radius. The pinning forces were calculated from Equation (3.3).

Figure 3.4 は、式(3.3)を用いて Figure 3.3(a), (b), (e)における界面ナノバブルのピンングフォースを計測し、フットプリント半径に対してプロットしたものである。マクロスケールの接触角と気液界面張力はそれぞれ $\theta_Y = 89^\circ$ 、 $\gamma_{LG} = 72 \text{ mN/m}$ を用いている[122]。フットプリント半径が 10 nm 程度まで小さな界面ナノバブルにおいても、その気液界面張力はマクロスケールの値とほとんど変わらないことが実験によって報告されている[73]。(a) 45 min のプロットを見ると、界面ナノバブルのフットプリント半径が大きくなるにつれてピンングフォースが小さくなる傾向が見られる。Figure 3.2 および式(3.3)から、ピンングフォースの減少は液相側の接触角の減少と同義であることがわかる。したがって、この結果は界面ナノバブルの接触角がフットプリント半径に依存しており、フットプリント半径が大きいナノバブルほど小さな接触角を持つことを意味している。同様の傾向は、多くの先行研究で報告されている[30,44,45,58]。しかしながら、強い力で押し潰された後に計測した(b) 90 min および(e) 180 min のプロットでは、その依存性が明らかに弱くなっている。つまり、押しつぶされた後の界面ナノバブルの接触角はそのフットプリント半径によらず一定になっている。これは、強い力で押し潰されることで平坦になった形状を維持しようと、小さなフットプリント半径だけでなく大きなフットプリント半径の界面ナノバブルにもピンングフォースが三相界線に強く働いたことを意味している。Figure 3.5 にピンングフォースによる界面ナノバブルの形状変化の維持に関する模式図を示す。

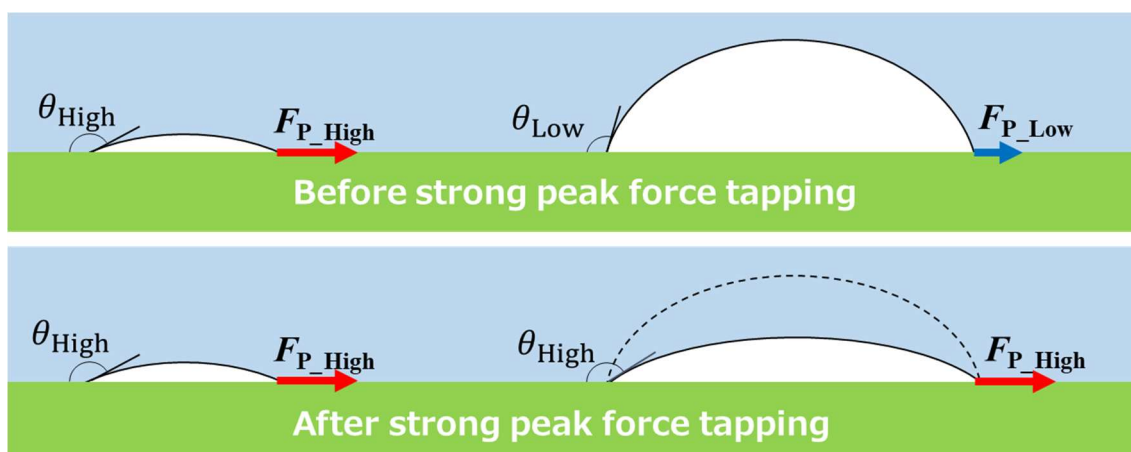


Figure 3.5 Change of the shape of small and large interfacial nanobubbles due to scanning with strong load forces. The deformed shape is kept due to strong pinning force. Some scale is not correct for clarity.

Figure 3.4 から分かる通り，強い力でスキャンされた後の界面ナノバブルはピンニングフォースが変化し，(e) 180 min においてはそのフットプリント半径によらず 70.5 mN/m 付近で一定となった．この値は，HOPG/純水界面におけるナノスケールのピンニングフォースの最大値であると考えられる．前述した通り，三相界線のピンニングは基板表面の構造的・化学的不均一に由来する．HOPG 表面ではステップ構造を除いたテラス領域はサブナノオーダーで平滑であるため，局所的な表面の不均一は無視できると考えられる．したがって，HOPG/純水界面におけるピンニングフォースの最大値は，テラス領域の全域で同一の値を示すはずであり，Figure 3.4 における(e) 180 min のプロット結果とよく一致している．

3.4. 三相界線の縮小と拡大

Figure 3.5 に示したように，強い力での計測は界面ナノバブルの平坦化を促すため，全ての気泡の高さは強い力での計測を重ねるとともに減少する傾向を示した．しかしながら，フットプリント半径の変化については2つの異なる傾向が観察された．具体的には，強い力での計測後，比較的小さなフットプリント半径を持つ界面ナノバブルはその半径がより小さくなり，大きな界面ナノバブルではより大きくなる傾向が見られた．

Table 3.1 に，Figure 3.3 中に白丸(1-3)で示した，フットプリントが縮小する界面ナノバブルのパラメータを示す．全てのバブルで高さが減少しており，またフットプリント半径がほぼ一定あるいは縮小していることがわかる．一方，全てのバブルで接触角が大きくなることでピンニングフォースが増加している．さらに，Young-Laplace の式(1.4)から見積もられた内圧は全てのバブルで減少傾向が見られた．また，白丸(1, 3)で示したナノバブルは Figure 3.4(e) ではほぼ完全に溶解しており，高さ像で検出することができなかった．

Table 3.1 Pinning force, contact angles, height, footprint radius, and inner pressure of shrinking nanobubbles marked by white circles in Figure 3.3 (a) at different times following solvent exchange. Bubble (1) and (3) cannot be measured in height images at 180 minutes.

Nanobubbles	Parameters	(a) 45 minutes	(b) 90 minutes	(e) 180 minutes
(1)	Pinning force (mN m^{-1})	69.8	70.5	-
	Contact angle (degree)	171	175	-
	Height (nm)	11.1	5.4	-
	Footprint radius (nm)	137	127	-
	Inner pressure (MPa)	0.27	0.20	-
(2)	Pinning force (mN m^{-1})	69.4	70.3	70.5
	Contact angle (degree)	169	173	175
	Height (nm)	12.1	7.3	3.6
	Footprint radius (nm)	125	125	88
	Inner pressure (MPa)	0.32	0.23	0.23
(3)	Pinning force (mN m^{-1})	69.7	70.4	-
	Contact angle (degree)	170	175	-
	Height (nm)	10.1	3.5	-
	Footprint radius (nm)	120	75	-
	Inner pressure (MPa)	0.30	0.28	-

Table 3.2 は、Figure 3.3 中に青丸(4-6)で示したフットプリントが広がる界面ナノバブルのパラメータを示している。Table 3.1 のナノバブルと同様、接触角とピンングフォースは全ての場合で増加しており、高さと同様に減少している。唯一の違いは、フットプリント半径が増加していることである。これらのナノバブルは、Table 3.1 のナノバブルに比べてフットプリント半径が明らかに大きい。

この界面ナノバブルのサイズに依存するフットプリント半径の変化傾向の違いは、三相界線のピンングとオストワルドライプニングを併せて考えることで説明できる。Figure 3.6 に示すように、小さなナノバブルと大きなナノバブルが隣り合った状況を仮定する。Figure 3.4 から、小さなナノバブルには最大値に近いピンングフォースが働いている(Figure 3.6(a))一方、大きなナノバブルには比較的弱いピンングフォースが働いている(Figure 3.6(b))と仮定できる。まず、強い力でのスキャンによってどちらの界面ナノバブルも押し潰される(Figure 3.6(c, d))。この時、界面ナノバブルの接触角はピンングフォースで維持できる最大値を一時的に超えるため、三相界線の移動(ディピンング)が起きる。同時に、強い力での計測という外乱によって、界面ナノバブルを構成する気体分子の一部が液中へと拡散されると考えられる。小さな界面ナノバブルは大きな界面ナノバブルよりも内圧が高いため不安定である

Table 3.2 Pinning force, contact angles, height, footprint radius, and inner pressure of expanding nanobubbles marked by blue circles in Figure 3.3 (a) at different times following solvent exchange.

Nanobubbles	Parameters	(a) 45 minutes	(b) 90 minutes	(e) 180 minutes
(4)	Pinning force (mN m^{-1})	69.2	69.7	70.2
	Contact angle (degree)	168	170	173
	Height (nm)	27.8	24.6	19.3
	Footprint radius (nm)	264	284	312
	Inner pressure (MPa)	0.21	0.19	0.16
(5)	Pinning force (mN m^{-1})	69.4	69.9	70.3
	Contact angle (degree)	169	171	173
	Height (nm)	24.7	21.9	17.3
	Footprint radius (nm)	251	281	297
	Inner pressure (MPa)	0.21	0.18	0.16
(6)	Pinning force (mN m^{-1})	69.1	69.9	70.1
	Contact angle (degree)	168	171	173
	Height (nm)	24.5	20.2	17.5
	Footprint radius (nm)	229	258	271
	Inner pressure (MPa)	0.23	0.19	0.17

ことに加え、系全体のエネルギーが最小となるように現象は進行するため、気体分子は小さい気泡から大きい気泡へと流入する(オストワルドライピング). ディピンングされた三相界線は再び縮小し(Figure 3.6(e, f)), ピニングフォースによって保持できる接触角の最大値付近に戻った時点で再びピンングされる(Figure 3.6(g, h)). 小さな界面ナノバブルは流出した気体分子の分だけ体積が減少しているため、そのフットプリント半径は強い力での計測前に比べて小さくなる(Figure 3.6(g)). また、三相界線には最大値付近のピンングフォースが働く(Table 3.1(b, e)). 一方、大きな界面ナノバブルには気体分子が流入して体積が増加するため、フットプリント半径は押し潰される前よりも大きくなる. また、ピンング後の気体分子の流入によって高さ方向への成長も起こるはずである. その結果、ピンングフォースは緩和され、最大値よりも多少低い値を取ることになる(Table 3.2(b)). 流入する気体分子の供給源である小さな界面ナノバブルが溶解した後はオストワルドライピングが起きないため、その後は大きな界面ナノバブルにも最大値近傍のピンングフォースが働くことになると推測される(Table 3.2(e)).

この理論は、押しつぶされた界面ナノバブルの三相界線の挙動の違いを説明するとともに、Figure 3.4 に示されているように強い計測の後もピンングフォースがフットプリント半径に対して弱い依存性を示す理由を説明できている.

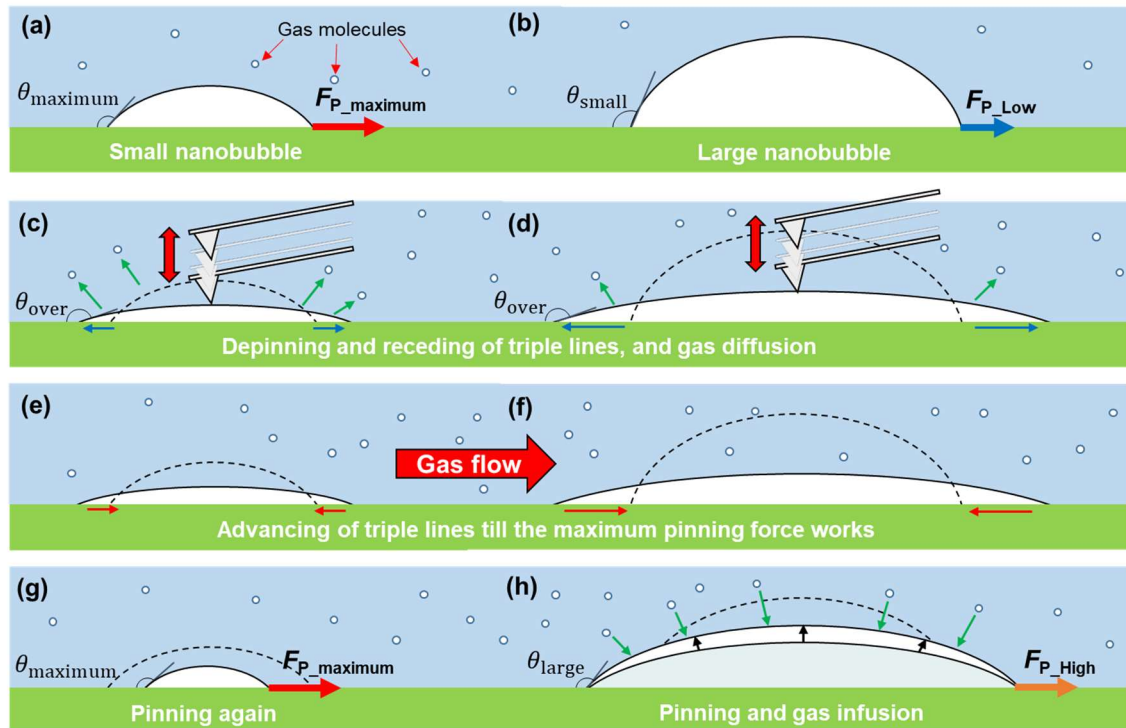


Figure 3.6 Behavior of (a, c, e, and g) small and (b, d, f, and h) large nanobubbles flattened by strong load force scanning.

これまでも、界面ナノバブルのオストワルドライブニング現象は報告されている [76,77,96,97,123]. しかしほとんどの既往研究では、たとえサイズの異なる界面ナノバブルが同じ表面上に存在していても、オストワルドライブニングが起こることなく安定して長時間存在し続けている。また理論的にも、フットプリント半径が異なる界面ナノバブルが隣り合っている、三相界線にピンングが働けばオストワルドライブニングが起こることなく安定して存在し続けることができること示されている [90]. したがって、界面ナノバブル間でオストワルドライブニングが起こるには、何らかの外乱が必要であると考えられる。本研究においては、AFM 探針による強い力での表面走査が原因であるだろう。実際、強い力での計測を挟んでいない Figure 3.3(e) と (f) では、界面ナノバブルの形状に何の変化も現れていない。既往研究においては、電子線の照射 [76,77,96,97] やナノバブルを構成する気体分子種の変化 [123] が外乱として作用したと推測される。

3.5. 合体した界面ナノバブルの安定性

Figure 3.3(b) に白枠で示したように、2つの半球状ナノバブルが合体した界面ナノバブルが観察された。この界面ナノバブルは、2つの半球状部分とその間にある結合部分で構成されており、ダンベル状ナノバブルとも呼ばれている [77]. 一般に、このように合体した気泡

は系全体のエネルギーを減らすべく気液界面を最小にしようとする表面張力の性質によって、直ちに1つの半球状バブルになるはずである。しかしながら、界面ナノバブルにおいてはこのようなダンベル形状が維持され続け、他の半球状ナノバブルと変わらず安定に存在し続けている。Figure 3.7に、Figure 3.3(b)に破線で示された半球状部分と結合部分の断面図を示す。それぞれの部分での接触角とピンングフォースを示したTable 3.3を見ると、半球状部分ではピンングフォースが最大値付近で働いている一方、結合部分では比較的弱く働いていることがわかる。この傾向は、Figure 3.3中の他の合体したナノバブルからも同様に観察された。

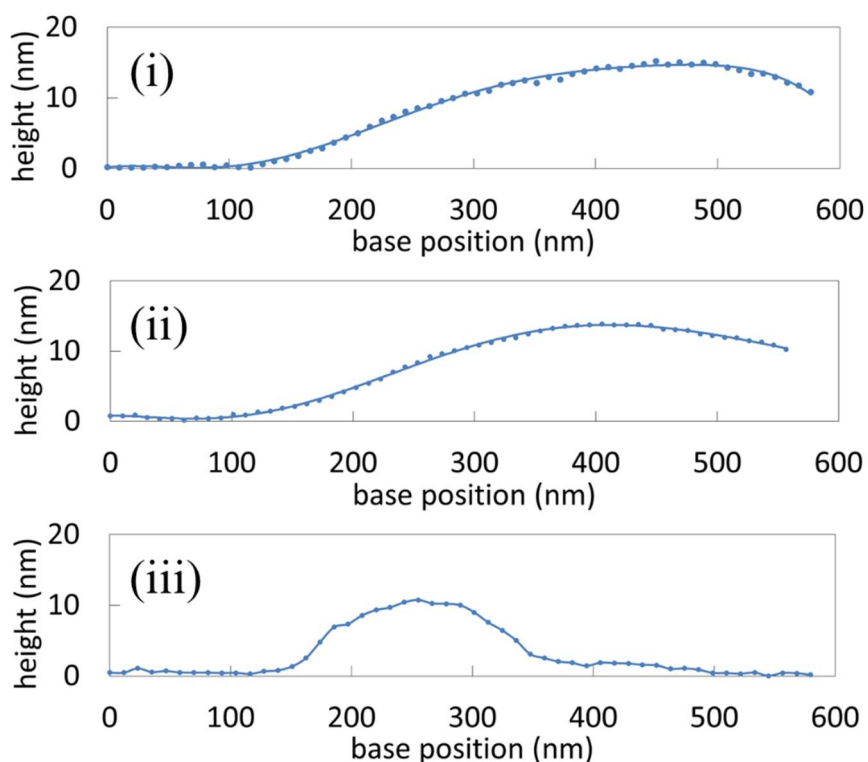


Figure 3.7 Cross sections of the coalesced nanobubble marked by the white square in Figure 3.3(b). Cross sections (i) and (ii) show the semispherical parts, and (iii) shows the joint part.

Table 3.3 Contact angle and pinning force of a coalesced nanobubble calculated from the height data. There is a notable difference between the pinning force and contact angle of the semispherical parts and those of the joint part.

Sections	Contact angle (degree)	Pinning force (mN m^{-1})
(i)	175	70.5
(ii)	174	70.4
(iii)	168	69.4

合体した界面ナノバブルがその形状を維持できる理由を以下のように考察する。前述したように、合体したナノバブルは系全体のエネルギーを最小にしようとする表面張力の性質によって半球状になろうとする。したがって、2つの半球状部分から気体分子が結合部分に移動し、結合部分を膨らませることで1つの半球状ナノバブルへと変形しようとする。そのため、結合部分の接触角は減少してピンングフォースは低下する。しかしながら、2つの半球状部分では気体分子が減少することで接触角が増加するため、三相界線でピンングフォースがより強力に働くことになる。その結果、半球状部分の三相界線は強力に固定されるため、それ以上の変形が妨げられ、ダンベルのような形状を準安定的に維持し続けることになる。合体した界面ナノバブルに働くピンングフォースの模式図を Figure 3.8 に示す。この結果はつまり、ナノスケールにおいては表面張力よりもピンングの方がより支配的に働いていることを意味している。

界面ナノバブルの合体はこれまでも AFM の AM モード計測によって報告されている [61,124–127]が、合体したナノバブルは全て半球状ナノバブルにまで変化しており、本研究で観察されたようなダンベル状ナノバブルは報告されていない。このように合体後の界面ナノバブルの形状に違いが生まれる理由は、PFT モードと AM モードの違いであると考えられる。AM モードでは探針を共振周波数で振動させながら計測する。その共振周波数は探針の種類によるが、一般に液中でも 100 kHz 以上と非常に高い。そのため、AM モードでは探針とナノバブルの全ての接触点でフィードバックを掛けることはできない。一方、PFT モードでは探針の振動周波数は 2 kHz 未満とかなり低くなり、そのため全ての接触点でフィードバックを掛けることができる。これらの理由から、PFT モードによって励起される界面ナノバブルの合体は AM モードでの計測時に比べて進行が遅くなり、結果として合体途中のダンベル状ナノバブルが観察できると考えられる。

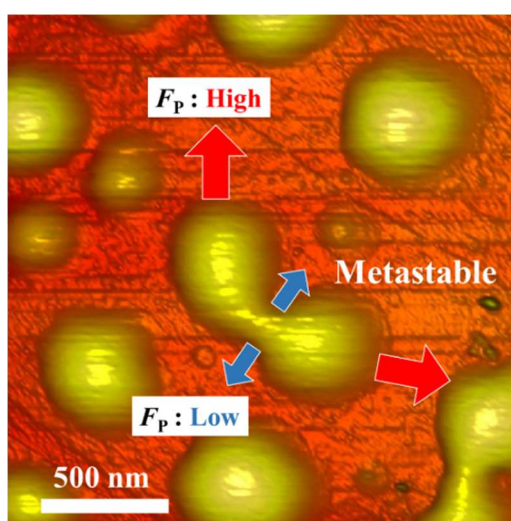


Figure 3.8 Coalesced nanobubbles marked by the white square in Figure 3.3(b). The metastability of coalesced nanobubbles results from strong pinning forces on the semispherical parts.

3.6. 界面ナノバブルの生成メカニズム

Figure 3.4 のプロットからわかるように、界面ナノバブルが生成された時点では、ピンングフォースおよび接触角はフットプリント半径に対する依存性を示している。この依存性はこれまでは、例えば線張力を仮定することで説明されていた[6,47,50]。しかしながら、本研究においてその影響は無視できるとしている。また他には、Lohse と Zhang らは界面ナノバブルの接触角は式(1.11)のようにフットプリント半径に依存しており、その変化の割合はガス過飽和度で決定されるとしている[88]。しかしながら、本研究において固液界面近傍でのガス過飽和度の変化はほとんど無いと考えられるが、Figure 3.4 に示すようにフットプリント半径に対する接触角(ピンングフォース)の変化の割合は実験中に大きく変わっている。したがって、式(1.11)の液中のガス過飽和度による説明も難しい。

このピンングフォースのフットプリント半径に対する依存性を説明するために、溶媒交換法による界面ナノバブルの生成メカニズムを Figure 3.9 のように提唱する。Figure 3.9(a)に示すように、溶媒交換法を用いると液相に溶解しきれなくなった気体分子が固液界面に吸着することで気体分子層を形成する。このような吸着気体分子層の存在は実験的に報告されており、1.2.4 節で詳しく説明している。気体分子の固液界面への吸着が続くことで気体分子層は厚みを増し、途中で固体表面への物理吸着よりも気液界面張力がより支配的になると予想される。その結果、表面張力は気液界面を減少させるように働き始め、界面ナノバブルが形成される。実際に、吸着気体分子層は界面ナノバブルへと変形することが報告されている[19,32,36]。吸着気体分子層の面積が小さい場合、生成される界面ナノバブルのフットプリントもまた小さくなると予想される(Figure 3.9(b))。界面ナノバブルへ変形する際、接触角がピンングフォースによって保持できる最大値に到達した時点で三相界線は固定される。小さなナノバブルは曲率半径が小さいため内圧が高くなる。もし液相内の気体分子が取り込まれると、高さ方向に成長するためラプラス圧がさらに上昇してしまい、ナノバブルの溶解が促進されることになる。そのため、たとえ液相内の気体分子が過飽和状態であったとしても、気体分子をさらに取り込むことはできない。一方、大きなナノバブルは曲率半径が比較的大きいため、その内圧も比較的低い(Figure 3.9(c))。したがって、三相界線がピンングされた後も液相内の余剰な気体分子を取り込む余裕があると考えられる。その結果、大きなナノバブルは高さ方向に成長し、接触角(ピンングフォース)が減少する。この内圧の余裕はナノバブルが大きくなるにつれて大きくなるため、結果としてピンングフォースはフットプリント半径の増加に比例して小さくなる。このように、ピンングフォースのフットプリント半径に対する依存性は説明された。

界面ナノバブルの生成は、溶媒交換後 10 分以内で完了することが報告されている[91]。したがって、溶媒交換法から十分に時間が経った後では液中のガス過飽和度が低下しており、強い力の計測によってフットプリント半径の大きな界面ナノバブルを形成しても気体

分子は(オストワルドライプニング現象を除いて)流入しないと考えられる. よって, 強い力での計測後にピンングフォースのフットプリント半径に対する依存性が弱くなるのは合理的である.

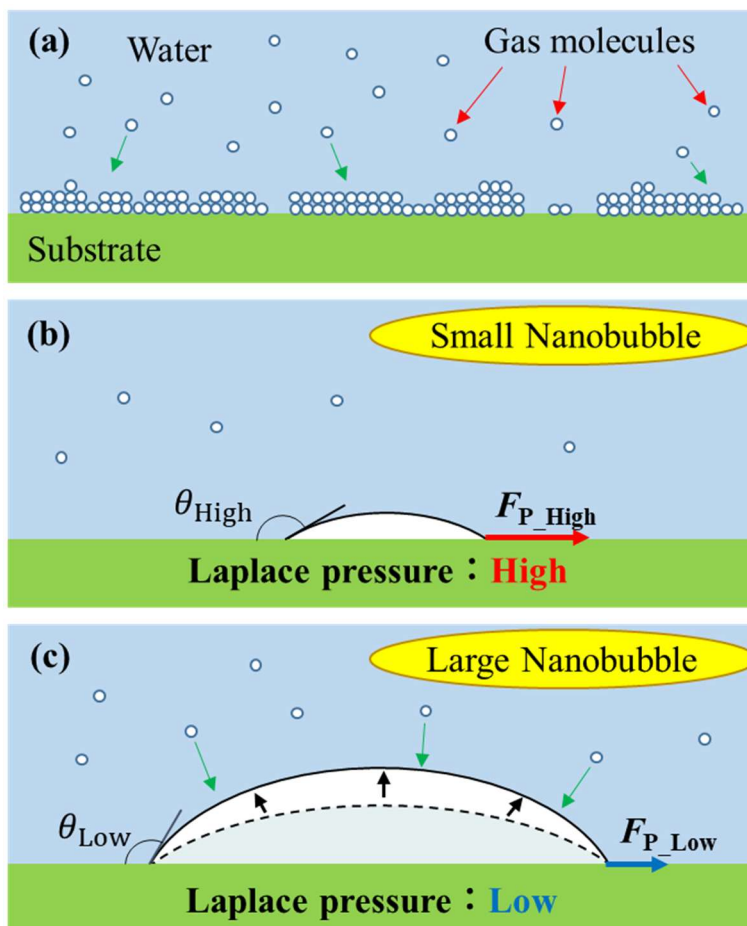


Figure 3.9 Mechanism of nanobubble nucleation during solvent exchange method. (a) Several layers of gas molecules are formed through solvent exchange. (b) Small nanobubbles have a high pinning force, which prevents dissolution owing to the higher Laplace pressure. (c) Large nanobubbles have a lower pinning force and additional gas can diffuse into the bubbles because of the lower Laplace pressure.

3.7. まとめ

本章では、HOPG/純水界面ナノバブルを PFT モードで計測した。計測時の印加力を強くすることで、界面ナノバブルの変形・合体を促した。固気液三相界線に働く単位長さあたりの力"ピンングフォース"を導入し Young の式を拡張することで、界面ナノバブルに実際に働くピンングを定量的に評価した。その結果、生成された直後はピンングフォースが界面ナノバブルのフットプリント半径に依存している一方、強い力で計測した後はその依存性が弱くなることがわかった。これは、叩き潰されたナノバブルの三相界線にはより強力にピンングが働き、平坦な形状を維持し続けようとすることを意味している。また、HOPG/純水界面ナノバブルに働くピンングフォースの最大値は約 70.5 mN/m であるとわかった。次に、変形時にフットプリント半径が縮小するバブルと拡大するバブルが観察された。この挙動の違いは、ピンングフォースとオストワルドライピングを考慮することによって説明できた。さらに、合体した界面ナノバブルの安定性を考察した。半球状部分を構成する気体分子が移動し、結合部分を膨らませることで1つの半球状ナノバブルになろうとするが、半球状部分ではピンングがより強く働くため三相界線の移動が妨げられ、結果として合体した界面ナノバブルは準安定的に存在できると結論付けた。最後に、ピンングフォースのフットプリント半径に対する依存性を説明するために、溶媒交換法による界面ナノバブルの生成メカニズムを提唱した。

第4章 吸着気体分子層と水和構造

4.1. 概要

第2章および第3章では固液界面に存在するナノバブルの物理機構を探求してきたが、異なる三相が相互作用しあうナノスケール固気液三相界線には依然として不明な点が多い。特にそのピンング現象は、計測の難しさによる実験的知見の不足も相まって、どのような要素がナノスケールのピンング現象を引き起こすのか全く分かっていない。例えばピンング現象は一般に固体表面の構造的・化学的不均一によって引き起こされるが、本研究で用いられた HOPG のような原子スケールで平滑な表面でなぜ界面ナノバブルがピンングされるのかは、全く分かっていないのが現状である。

そのようなナノスケールの三相界線の物理を解明するためには、固相だけでなく液相・気相の特異性も追究する必要があると考えられる。例えば 1.2.4 節で述べたように、最近可能となった FM モードによる液中 AFM 計測によって、これまで報告された界面ナノバブルよりもはるかに薄い吸着気体分子層の存在が明らかになった。この吸着気体分子層は界面ナノバブルと共存しうることが報告されており [19,36], ナノスケールの三相界線に影響を与えることは想像に難くない。また、固液界面のごく近傍では水分子密度が垂直方向へ周期的に変化する水和構造が現れる。この水和構造内においては水分子の粘性が増加するなどバルクの水とは異なる物性が現れることが明らかになっており [128], ナノスケールの三相界線に影響を及ぼしている可能性は非常に高い。このような固液界面のごく近傍でのみ現れる液相や気相の特異な構造は、界面工学やナノフルイディクス発展を見据える上で重要なファクターになると考えられるが、その計測の困難さから実験的研究は非常に限られている。

本章では、AFM の FM モード計測によって HOPG/純水界面の吸着気体分子層および水和構造を計測した結果を報告する。具体的には、整列層・非整列層上に生成されたマイクロパンケーキを観察し、AFM 探針の移動によって引き起こされるそれらの気相の可動性・非可動性について議論する。また、気体分子層がある場合と無い場合の HOPG/純水界面における水和構造の違いを報告する。周波数シフトカーブ計測によって水和構造内部および気体分子層内部の構造を探索することで、それらの関係性を明らかにする。

4.2. 試料と計測の準備

本研究では、第2章、第3章と同様に HOPG(Alliance Biosystems 社, SPI-1 Grade, 10×10 mm)を基板として用いた。ガラス瓶(マイティバイアル No.4, マルエム社)の底から約 1 cm の部分をポータブルバンドソーで切断し、アセトンで 15 分超音波洗浄することで水槽とした。HOPG 基板の接着には第2章、第3章と同様に EPO-TEK 377 を用いた。実験前にスコ

ッチテープによって表面をへき開し清浄な表面を露出させた。吸着気体分子層はエタノールと水を使った溶媒交換法によって生成された。使い捨てのシリンジと注射針には医療用のシリコンオイルが塗布されており、コンタミネーションを誘発しうることが報告されている[22]ため、本研究では溶媒交換法にガラス製のシリンジとステンレス製の注射針を用いている。溶媒交換法の手順は第2章、第3章とほぼ同様であるが、界面ナノバブルは殆どの場合で観察されなかった。これは溶媒交換法に使い捨てのピペットではなく注射針を用いており、また水槽がペトリ皿からガラス瓶の底に変わっているため、置換中の流速や流量などのパラメータが変化したからだと考えられる。溶媒交換法はあくまで HOPG/純水界面の溶存ガス濃度を局所的に上昇させる手法であり、観察領域に界面ナノバブルを常に生成する再現性を持ち得ていない。

AFM 計測は島津製作所製の AFM である SPM-8100FM の FM モードによって行われた。その理論分解能は水平方向に 0.2 nm、垂直方向 0.01 nm である。外部からの振動を防ぐため、AFM は倉敷化工株式会社の卓上形アクティブ除振台(e-stable MINI-450)の上に置かれている。また実験系の温度を一定にして熱ドリフトを防ぐため、装置はクールインキュベーター(CN-40A, 三菱電機エンジニアリング株式会社)の中に置かれている。このモードでは探針が共振周波数で振動しており、探針に斥力が働くと共振周波数は正に移動し、引力が働くと負に移動する。この共振周波数のシフト量をフィードバックパラメータとして用いることで、AM 方式や PFT 方式といった従来の方式よりはるかに高感度な計測を実現できる。本実験では、試料表面を走査する際の探針の周波数シフト量が常に+83 Hz になるよう設定されている。探針には液中 FM 計測の実績がある Nanosensors 社の PPP-NCHR(探針先端半径:~10 nm, ばね定数:42 N/m)を用いた。探針のばね定数は Sader の方式によって校正された[129]。液中における探針の共振周波数は 163 kHz であった。ヤマト科学株式会社のプラズマリアクターを用いて酸素プラズマ処理を行うことで、計測前に探針の親水性を向上させた。酸素ガス流量は 70 sccm, 出力は 150 W, 処理時間は 30 min で行い、処理後ただちに AFM 計測に用いた。高さ像は $256 \times 256 \text{ pixel}^2$ で構成されており、スキャンレートは 0.5 Hz あるいは 0.3 Hz とした。

4.3. 吸着気体分子層の可動性

同じ探針に異なる振動振幅(4 nm または 0.8 nm)を与えて取得した HOPG/純水界面を Figure 4.1(a)と(b)に示す。両画像は同じ領域を計測したものであるが、その見た目は明らかに異なっている。4 nm の振動振幅で計測された高さ像(Figure 4.1(a))では、高さが 0.3-0.6 nm 程度の HOPG のステップ構造と、赤矢印で示した高さが~1.5 nm 程度の明るい領域が観察された。一方、0.8 nm の振動振幅で計測した Figure 4.1(b)では、明るい領域の面積が明らかに大きくなり、その厚さも~5.0 nm と高くなった。Figure 4.2 の断面図(1)に示すように、この明るい領域は平たんな形状をしており、これまでに報告されたマイクロパンケーキの形状と一

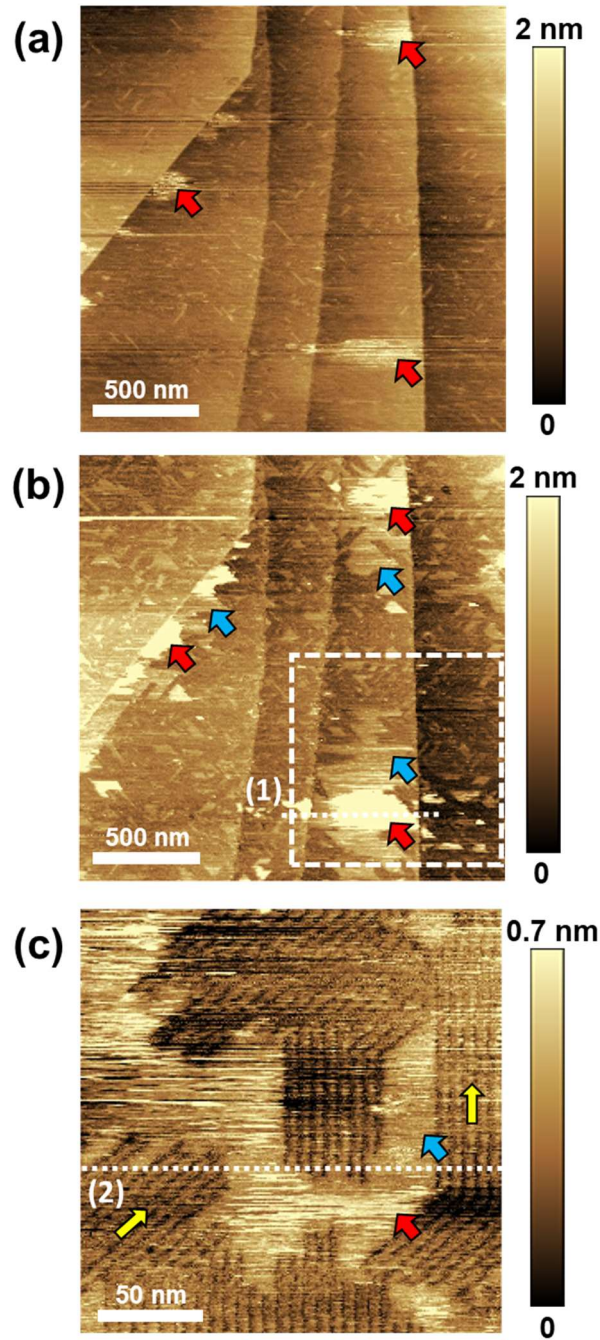


Figure 4.1 (a, b) Height images ($2 \mu\text{m} \times 2 \mu\text{m}$) of the HOPG/pure water interface obtained with cantilever peak-to-peak oscillation amplitudes of approximately 4 and 0.8 nm, respectively. The red arrows indicate micropancakes, and the blue arrows indicate disordered gas layers. (c) Higher resolution height image ($200 \text{ nm} \times 200 \text{ nm}$) of nanoscopic gas phases. The yellow arrows indicate the direction of ordered gas molecules. The height profile measured along the white dot lines (1, 2) are shown in Figure 4.2.

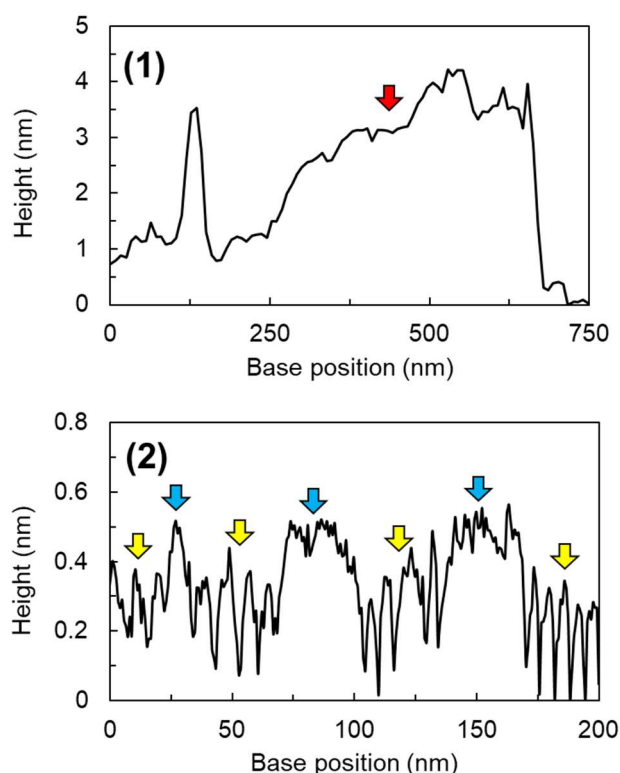


Figure 4.2 Height profiles of interfacial gas phases observed in Figure 4.1(b, c). Cross sections (1-2) are corresponding to the white dot lines (1-2) in Figure 4.1(b, c). Red arrow indicates the profile of a micropancake. Blue and yellow arrows indicate the profiles of disordered and ordered gas layers, respectively.

致する[17,32,36–40]. ここで、このマイクロパンケーキは可動性を持っているため(後述する)その形状は探針との相互作用で容易に変形すると考えられ、したがって計測された形状に関する厳密な議論は難しいことに留意されたい. 次に、Figure 4.1(b)に青矢印で示すように、厚みが 0.3-0.5 nm 程のごく薄い層が多数出現した. より狭い領域を走査することで HOPG/純水界面を高分解能で観察した Figure 4.1(c)を見ると、青矢印で示した薄い層の周囲には何かが整列した構造(黄矢印)が存在しており、HOPG の露出面は観察されなかった. このような整列構造は HOPG を構成するグラファイトの六員環構造の影響を受けて現れたものと考えられ、これまでに報告された吸着気体分子の整列層と同一であると考えられる[16–19]. 一方、Figure 4.2 の断面図(2)に示すように、青矢印で示した薄い層は整列層に比べてわずかに厚く、また何の構造も示していない. したがって、この層は整列層の上に生成された非整列層[17]であると考えられる.

Figure 4.1(a)と(b)の比較からわかるように、より小さな振動振幅での計測によって初めて吸着気体分子層が観察できている. これには2つの理由が挙げられる. 1つ目は、計測感度の向上である. 計測のフィードバックに用いられる共振周波数の上昇は、探針に斥力が働くことで引き起こされる. 試料表面からのファンデルワールス斥力が働く距離は一般に 0.5 nm

未満であるため、振動振幅を小さくすることで探針が試料表面とファンデルワールス斥力領域で相互作用する時間は長くなる。その結果、計測のシグナルノイズ比が改善され、高感度でのイメージングが実現されることになる[130,131]。Figure 4.3 に振動振幅と探針-試料表面間の相互作用の関係性の模式図を示す。2つ目の理由は、試料表面に対する探針の押し込み強さの減少である。FM モード中の共振周波数のシフト量 Δf と探針に働く力 F の関係は Sader の式[132]によって式(4.1)のように与えられる。

$$F(z) = 2k \int_z^\infty \left(1 + \frac{A^{\frac{1}{2}}}{8\sqrt{\pi(h-z)}} \right) \Omega(h) dh - \sqrt{2}k \int_z^\infty \frac{A^{\frac{3}{2}}}{\sqrt{h-z}} \frac{d\Omega(h)}{dh} dh \quad (4.1)$$

ここで、 k はばね定数[N/m]、 A は探針の振動振幅[nm]、 z は探針と基板表面間の距離[nm]、 $\Omega = \frac{\Delta f}{f_{\text{res}}}$ 、 f_{res} は探針の共振周波数[Hz]である。この式(4.1)を用いることで、実験で得られた周波数シフトカーブをフォースカーブに変換することができる。フィードバックに用いる周波数シフト量の設定値に対応する押し込み強さが、試料表面を走査した際の押し込み強さになる。4.0 nm の振動振幅で計測された Figure 4.1(a)においては、周波数シフト量+83 Hz に対応する押し込み強さは 800 pN と見積もられた。この押し込み強さでの計測は、固液界面の気相を押し潰しその形状を過小評価する可能性がある[104,133]。一方で、0.8 nm の振動振幅で計測された Figure 4.1(b, c)では、周波数シフト量の設定値は同じ+83 Hz であったが押し込み強さは約 90 pN まで減少した。この押し込み強さは界面ナノバブル計測に用いられる一般的な値よりもはるかに小さく[19,33-35,98,104,133]、固液界面の気相をより精緻に計測できると考えられる。

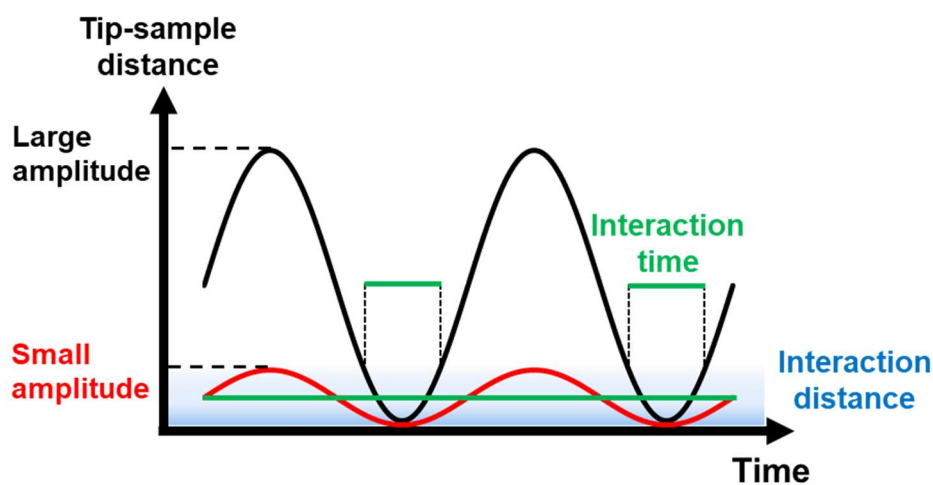


Figure 4.3 Change of interaction time between an AFM tip and a sample surface with respect to oscillation amplitudes of the AFM tip.

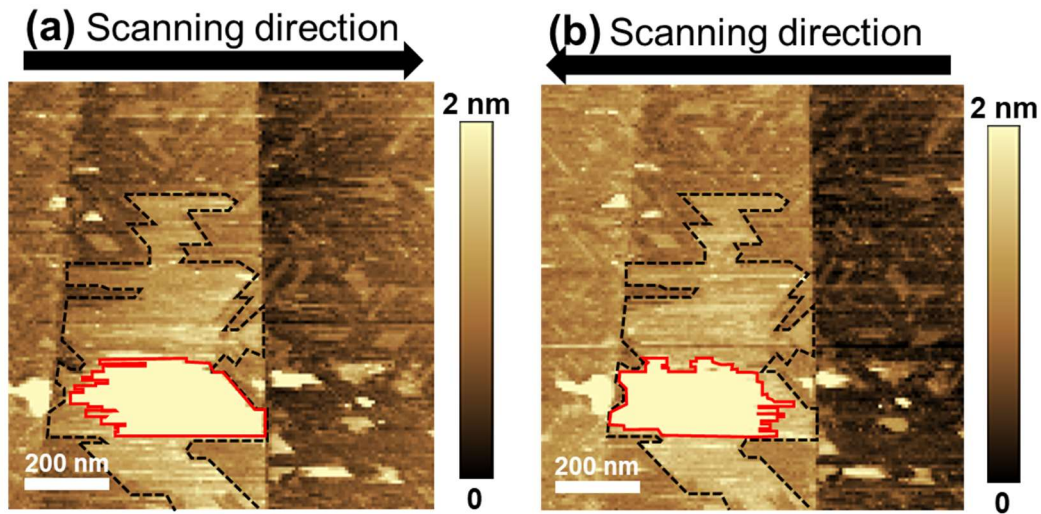


Figure 4.4 Magnified images of a micropancake on a disordered gas layer in the area surrounded by a white broken line in Figure 4.1(b). The image (a) was composed of the scanning data from left side to right side (i.e., a trace image) and (b) was obtained by scanning in the opposite direction (i.e., a retraced image). The red line indicates the shape of the micropancake. The black broken line indicates the edge of the disordered gas layer.

探針が左から右へと試料表面を走査したときのデータで構成された画像をトレース像、逆方向へ走査したデータでの画像をリトレース像という。Figure 4.4(a, b)は、Figure 4.1(b)中に白破線で示した領域のトレース像とリトレース像である。これらの画像は1度の計測で同時に取得されたものである。赤線で示したマイクロパンケーキは、明らかに探針の移動方向へと動いている。さらに、その下にある非整列層の縁(黒破線)でマイクロパンケーキの移動が制限されていることがわかる。この結果は、マイクロパンケーキはHOPG表面上に直接鎮座しているのではなく、非整列層の上に位置していることを示している。また、黒破線で示しているように、たとえその上にあるマイクロパンケーキが移動しようとも、非整列層の形状は変化していないことがわかる。加えて、Figure 4.1(c)の整列層もスキヤンの方向によって形状が変化することは無かった。これらの結果から、整列層および非整列層を構成する気体分子はHOPG表面に強く吸着しており、簡単に表面から離れることは無いと結論付ける。本実験で見られた全てのマイクロパンケーキと整列層・非整列層は同様の挙動を示した。

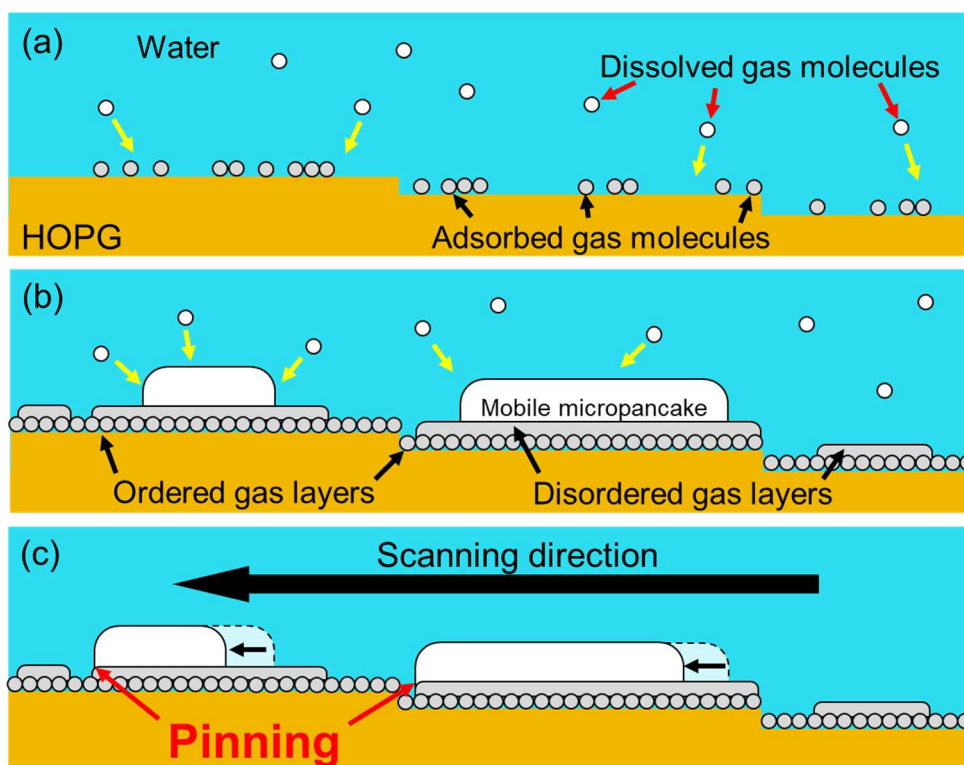


Figure 4.5 Proposed mechanism for the generation of ordered and disordered gas layers and mobile micropancakes. (a) Adsorption of dissolved gas molecules on the HOPG surface. Dissolved and adsorbed gas molecules are indicated by white and gray circles, respectively. (b) Nucleation of micropancakes on solidlike disordered gas layers covering ordered gas layers. (c) Pinning of mobile micropancakes at the boundary between the disordered gas layers and ordered gas layers. Some structures are not represented to scale for clarity.

マイクロパンケーキが非整列層上を動き、その縁で止まる現象を説明するために、吸着気体分子層の生成メカニズムを Figure 4.5 のように提唱する。まず、Figure 4.5(a)に示すように、溶媒交換法によって余剰な気体分子が現れ HOPG 表面に吸着される。この気体分子の吸着現象は、たとえ脱気水中であっても起きることが報告されている[18]。また、固体-気体分子間の相互作用ポテンシャルは一般に、気体-気体分子間のものに比べて一桁以上大きいことが知られている[17]。そのため、Figure 4.5(b)に示すように、HOPG 表面に強く吸着した気体分子は固体表面として振る舞うと考えられる。HOPG 表面に最近接する気体分子はその結晶構造に強く影響を受け、そのため整列した構造を示す。一方、この整列層の上に吸着した気体分子もまた固体的に振る舞うが、整列構造は示さない。これは整列層が存在することでその上の非整列層と HOPG の間にスペースが生じ、両者間での相互作用が弱くなるからであると考えられる。次に、非整列層の上に凝集した気体分子はマイクロパンケーキを形成する。マイクロパンケーキと HOPG 間の相互作用はより弱くなるため、固体的に振る舞うことは無く、AFM 探針の向きに沿って非整列層上を移動することができる。ここ

で、異なる固体表面間には化学的および構造的不均一が存在するはずである。したがって、固体として振る舞う整列層および非整列層とマイクロパンケーキの間ではピンングが働き、Figure 4.5(c)のようにマイクロパンケーキの移動が制限されることになる。

この結果は、たとえ HOPG 表面のように原子スケールで平滑であっても、液中においては整列層や非整列層が現れることでナノスケールの不均一性を持つ表面へと変化することを示している。したがって整列層や非整列層は、これまで報告されている界面ナノバブルの強いピンングの起源を説明する有力な候補として挙げられるだろう。現時点ではこのような吸着気体分子層の存在は HOPG 表面でしか報告されていないが、もし他の基板表面上でも同様の気体分子層が存在するのであれば、ナノスケールにおける固液界面の物理は従来の想定よりもずっと複雑になり、固液界面の物理現象に関わる様々な分野においてこれらの層を考慮する必要があるだろう。

ここまでに報告した吸着気体分子層が本当に気体分子で構成されているのかという疑問は、これまでも議論されている。例えば An らは、マイクロパンケーキは溶媒交換法の最中に何らかの形で混入した液体のコンタミネーションで構成されていると提唱している [134]。また、大気中の炭化水素がグラファイト表面上に吸着した際、整列層によく似た構造物を作ることが報告されている [23,24]。これらの反証として、整列層の生成と液中の酸素・窒素分子の溶存濃度には明らかな関係性があることがこれまでに示されている [16–19]。また、水中においてはグラファイト表面への炭化水素由来のコンタミネーションの吸着が妨げられることが報告されている [135]。さらに本論文中においても、同様の手順の溶媒交換法で生成した界面ナノバブルが気体であることを報告している (Figure 2.4)。これらの反証に加え、吸着気体分子層の計測前後に脱気水を加えた結果を Figure 4.6 に示す。Figure 4.6(a, b) は脱気水の追加前に計測した純水/HOPG 界面である。計測範囲が広いため整列層や非整列層の構造を確認することはできないが、いくつかの明るい領域はスキャン方向に動いており、マイクロパンケーキであると判断できる。この計測の後、脱気水を実験系に追加して同領域を計測した (Figure 4.6(c))。その結果、白丸で示したマイクロパンケーキが消滅した。この結果は、脱気水の追加によってガス過飽和度が減少したために気体分子で構成されたマイクロパンケーキが液中に溶解したことを示している。加えて、Figure 4.6(d)の断面図に示すように、HOPG 表面に存在したナノスケールの凹凸が脱気水を追加した後では殆ど無くなり平坦になった。これはマイクロパンケーキと同様に、HOPG 表面に存在した整列層と非整列層が液中へと溶解したためであると考えられる。これらの結果から、本研究で観察された吸着分子層は気体分子で構成されていると結論付ける。

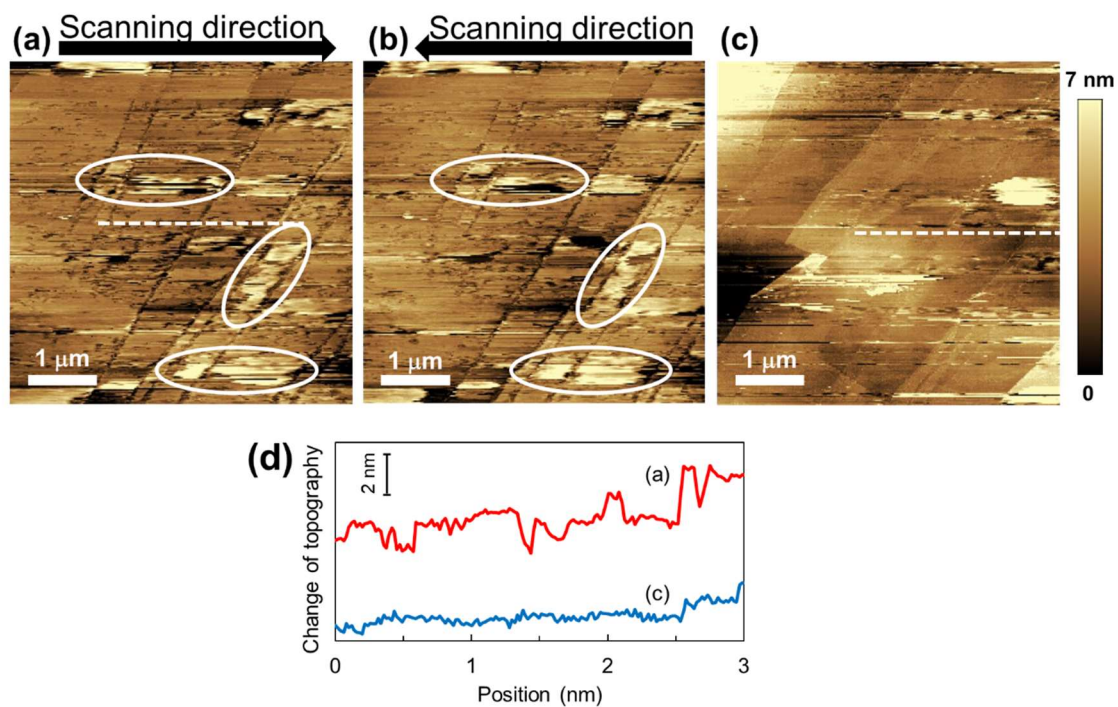


Figure 4.6 Height images ($5 \times 5 \mu\text{m}$) of the HOPG/pure water interface (a, b) before and (c) after adding degassed water. Panels (a) and (b) show the trace and retrace images, respectively. The green circles indicate that mobile micropancakes disappeared in image (c). The broken white lines shown in (a) and (c) are corresponding to (d) the red and blue cross sections, respectively.

4.4. 水和構造の計測

4.4.1. 水和構造

固体と液体の界面は自然界から産業界まであらゆる分野において重要な役割を果たしており、そのため界面における水分子の挙動は広く研究されている[136]. その中でも、固液界面近傍に存在する水分子密度が垂直方向へ周期的に変化する構造は水和構造として知られている. 1983年に初めて発見されて以来[21], 疎水性相互作用[10,80], 流体の滑り[137,138], 固液界面の表面張力[139], 生体分子の安定性やフォールディング[140,141]など多くの現象に関わっていると予想されることから、実験[14,15,107,108,142–145]およびシミュレーション[138,146–149]による種々の研究が試みられている. この領域を観察するためには高感度かつ高空間分解能の計測手法が必要であり、これまでに **Surface force apparatus**[21,142]や X線反射率測定[143], AFM[14,15,107,108,144,145]などの手法によって計測が行われている. 特に最近の技術発展により、表面形状だけでなく2次元(X-Z方向)および3次元の液中高感度イメージングが可能となったAFMのFMモードは、水和構造の理解をさらに深めるツールとして注目されている[145].

水和構造の中で、水分子が密に存在する領域を水和層と呼ぶ. 最近のFMモード計測によって、親水性表面と撥水性表面で隣り合う水和層の間隔が異なることが明らかになっている. 例えば Yang らは、同一のAFM探針でマイカとグラフェン上の水和構造を計測した結果、水和層の間隔はマイカ上では0.23-0.33 nm, グラフェン上では0.51-0.56 nmであったと報告している[15]. また Uhlig らは、マイカ上での水和層の間隔は0.34 nmであり Yang らの報告値と同程度であった一方、5種類の比較的撥水性の2次元材料上で観察された水和層の間隔はどれも約0.50 nmであり、明確な違いは見られなかったと報告している[108]. 興味深いことに、MDシミュレーションでは親水性表面と撥水性表面で水和層の間隔にほとんど変化は見られず、どちらもおよそ0.3 nmである[147]. したがって、親水性表面での実験結果はMDシミュレーションで得られる結果[147]とよく一致する一方、撥水性表面での実験結果はMDシミュレーションの結果[138,146–148]より明らかに大きな値を示す.

このような差異が生じる原因として、固液界面近傍に存在する気体分子が撥水性表面の水和層の間隔に影響を与えているという仮説が提唱されている[14,15,108]. 例えば Schlesinger と Sivan は、HOPG/リン酸緩衝生理食塩水界面の水和層の間隔が液体を脱気させる前後で変化することを報告しており、撥水性表面の水和構造と溶存ガス分子の関係性を強く示唆している[14]. さらに、純水に浸漬した撥水性表面はその固液界面にガスエンリッチメント層を形成することが実験[82,150]やシミュレーション[81,83]によって報告されている. このような層が存在することは、本研究のFMモードで観察された吸着気体分子層からも明らかである. しかしながら、吸着気体分子層と水和構造は同じ領域に存在しているにも関わらず、その具体的な関係性は明らかになっていない.

このような水和構造と吸着気体分子層の関係を理解することは、ナノスケールの三相界面のピンギングのみならず、より基礎的な固液界面の現象を理解する上でも非常に重要である。例えば、液体に浸漬された撥水性表面同士の間には疎水性相互作用と呼ばれる引力が働くことがわかっている。この引力は、長距離相互作用(20–300 nm)と短距離相互作用(< 20 nm)に分類することができる[10]。最近の計測技術の発展によって、前者は撥水性表面間に媒介が存在すると仮定することで説明できるとわかった。例えば、疎水性相互作用計測の基板表面としてよく用いられる二本鎖陽イオン界面活性剤で構築された撥水性単分子膜は、液中に浸漬した時点で部分的に分離してパッチ状になり、基板表面に局所的な電荷の不均一を生じさせることで長距離相互作用を引き起こす[151]。また、撥水性表面間に界面ナノバブルが架橋することも長距離相互作用の原因となりうる[7,11]。しかしながら、“真の疎水性相互作用”とも呼ばれる[80,151]短距離相互作用に関しては、水和構造や吸着気体分子層といった撥水性表面に特有のナノスケールの性質が関連していると示唆されている[14,80]が、決定的な証拠は未だに存在しない。

4.4.2. 高さ像と周波数シフトカーブの比較

そこで本節では、FM モードによって吸着気体分子層がある場合と無い場合の HOPG/純水界面を観察する。両者の高さ像と周波数シフトカーブを比較することで、気体分子層の内部構造及び水和構造との関係を明らかにする。

試料と計測の準備は 4.2 節と全く同様である。また本実験では、高さ像計測に加えて 2D 周波数シフトマッピングを以下の手順で行った。共振周波数の変化量を記録しつつ、探針を試料表面に近づける。周波数シフト量が設定値を超えたとき、探針は元の高さまで戻る。探針を x 方向に移動させつつこのプロセスを続けることで、固液界面近傍における x-z 平面の 2D 周波数シフトマップが得られる。この計測によって、水和層のような分子の粗密構造に由来する周波数の変化を計測することができる。例えば、後述する Figure 4.7(b)は 2D 周波数シフトマップの典型例である。得られた 2D 周波数シフトマップから計測データを 60 ライン抽出し平均化することで、探針と測定表面間の距離に対する周波数シフトのプロット曲線(周波数シフトカーブ)を得る。

Fig. 4.7(a)は HOPG/純水界面における FM モード高さ像である。吸着気体分子層が存在する場合、振幅を 0.8 nm まで減少させると押し込み強さが減少し、整列層や非整列層が観察できることを 4.3 節で述べた[20]。しかし、同振幅で計測した Fig. 4.7(a)の表面にはそのような構造的特徴が見られなかった。したがって、この計測領域には吸着気体分子層は存在しておらず、HOPG 表面が露出していると考えられる。これは、溶媒交換法が溶存ガス濃度を局所的に向上させる手法であり、基板表面全体で気体分子層が生成されるとは限らないからだと考えられる。Figure 4.7(b)は同領域で計測された 2D 周波数シフトマップである。画像の上下にある黒い領域は計測範囲外を意味する。画像の下部において、水平方向に均一な暗い

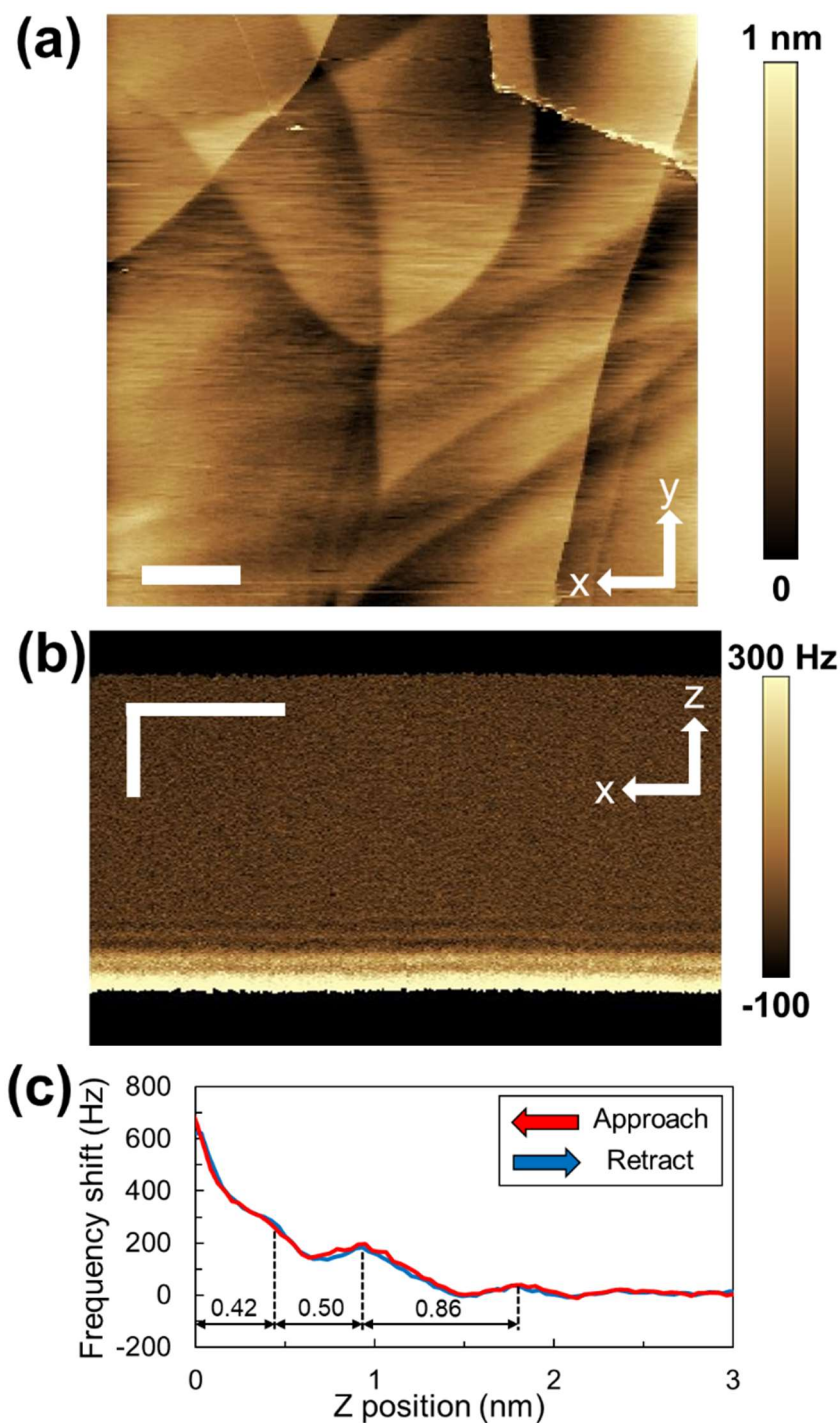


Figure 4.7 Analysis of the bare HOPG/pure water interface. (a) Height image ($3\ \mu\text{m} \times 3\ \mu\text{m}$). Scale bar is 500 nm. (b) 2D frequency-shift map during approach. Scale bars represent 5 nm (horizontally) and 3 nm (vertically). (c) Averaged frequency shift–distance curves at the interface. The red and blue curves indicate the frequency-shift curves during approach and retraction, respectively. The peak-to-peak oscillation amplitude of the AFM tip is approximately 0.8 nm. The preset frequency shifts are +83 and +666 Hz in (a) and (b,c), respectively.

層と明るい層が交互に出現しているのがわかる。この基板表面に平行な均一構造は、HOPG/純水界面で典型的に見られる水和構造である。Figure 4.7(c)に、Figure 4.7(b)からデータを抽出して平均化した周波数シフトカーブを示す。黒破線で示しているように、3つのピーク(正の方向への周波数シフト)が観察された。これは水和構造中の水分子が密な領域(水和層)の存在を表している。加えて、水分子が疎な領域に対応する負の方向への周波数シフトがピーク間に観察された。Z position が 0 nm に近づくにつれて周波数シフトが正の方向へと増加していくのは、探針と HOPG 表面間のファンデルワールス相互作用によるものである[108]。Z position = 0 の位置で探針が HOPG 表面に物理的に接触していると仮定すると、HOPG 表面から 1 番目のピーク、1 番目から 2 番目のピーク、2 番目から 3 番目のピークまでの距離はそれぞれ 0.42 nm, 0.50 nm, 0.86 nm であった。Uhlig らはグラファイト表面から 1 番目のピーク、1 番目から 2 番目のピークまでの距離を 0.44 ± 0.5 nm, 0.55 ± 0.3 nm と報告しており[108], 今回の実験で得られた値と一致している。また、これらの値は親水性表面上で報告される値よりも大きかった。加えて、Figure 4.7(c)の赤線と青線で示すように、アプローチとリトラクト中の周波数シフトカーブ間に違いは見られなかった。これは、水和構造が探針による擾乱に対して安定であることを示しており、過去の報告と一致する[15]。

次に、気体分子層が存在する HOPG 表面での計測結果を Figure 4.8 に示す。Figure 4.8(a)に示す高さ像を見ると、HOPG の露出面での高さ像(Figure 4.7(a))には見られなかった細かな黒い領域が散見される。白破線で囲まれた領域を拡大して観察すると(Figure 4.8(b)), 赤矢印で示すような整列層が観察された。また、整列層の周囲は ~ 0.3 nm 程高くなっており、特徴的な構造は見られなかった。したがって、周囲の領域は整列層を覆う非整列層であると考えられる。Figure 4.8(c)は同領域で計測された 2D 周波数シフトマップである。この周波数シフトマップは Figure 4.8(a, b)と同じ押し込み強さで計測されているため、探針は吸着気体分子層の上でマッピングを行っているはずである。実際、Sader の式(4.1)から計測中の押し込み強さを見積もると 90 pN になり、4.3 節で吸着気体分子層を観察できた際の押し込み強さと同じであった。ここで、2D 周波数シフトマップの形状が歪んで見えるのは実験系の熱ドリフトのせいであり、実際の基板表面形状を表したものではないことに留意されたい。Figure 4.8(d)の周波数シフトカーブでは、水和構造は観察されなかった。この結果は、整列層[15]および非整列層[14]の上では水和構造が現れないという先行研究の結果と一致している。加えて、Z = 0-0.8 nm において、アプローチとリトラクト間で周波数シフトに若干のヒステリシスが現れた。

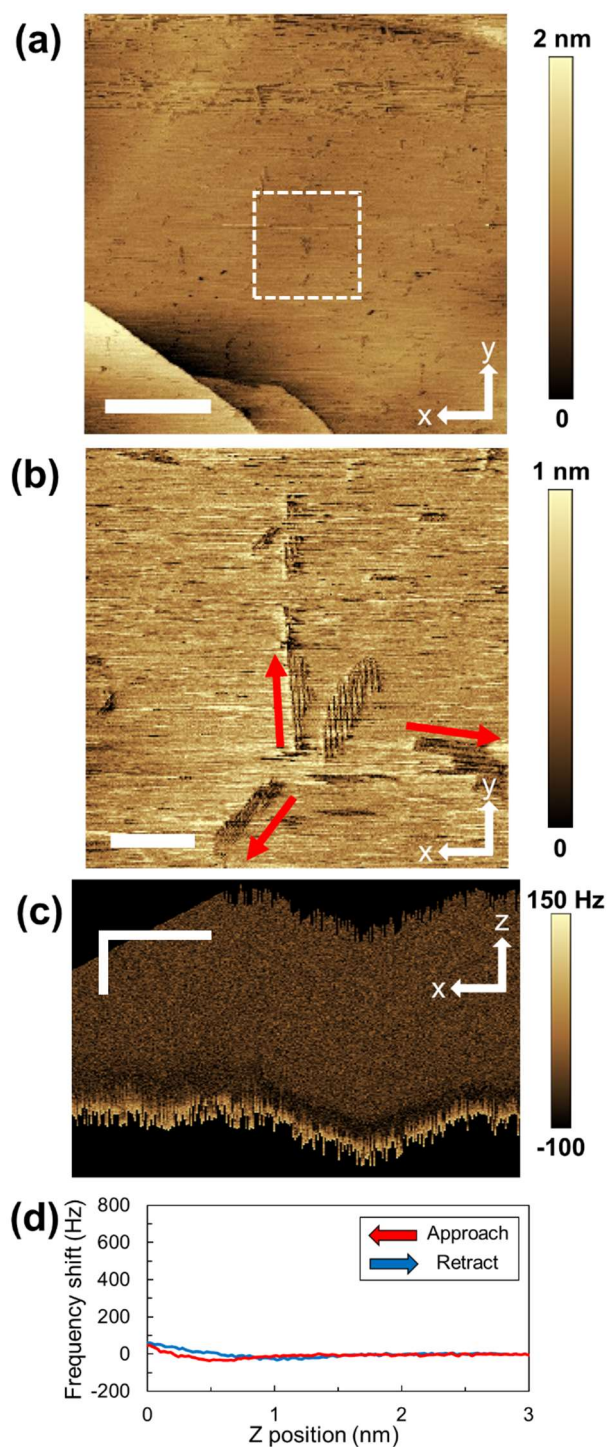


Figure 4.8 HOPG surface with adsorbed gas layers. (a) Height image ($2\ \mu\text{m} \times 2\ \mu\text{m}$). Scale bar is 500 nm. (b) Magnified image ($0.5\ \mu\text{m} \times 0.5\ \mu\text{m}$) in the area surrounded by the white broken line in (a). Scale bar is 100 nm. (c) 2D frequency-shift map in the approach. Scale bars represent 5 nm (horizontally) and 2 nm (vertically). (d) Averaged frequency shift curves on the adsorbed gas layers. The red and blue curves indicate the frequency curves in the approach and retraction. The peak-to-peak oscillation amplitude of the AFM tip was 0.8 nm. The preset frequency shift was +83 Hz.

Figure 4.9(a)は Figure 4.8(a)と同じ領域をより強い押し込み強さ(810 pN)で計測して得られた高さ像である。押し込み強さは、振動振幅あるいはフィードバックをかける周波数シフト量の設定値を変更することでコントロールすることができる。Figure 4.8(a)で観察された小さな黒い領域が消えて、HOPG の露出面が現れている。この結果は、強い力で計測した際は探針が気体分子層を貫いて HOPG 表面にまで到達していることを意味している。これは、AM モードなどの感度が低いモードは勿論[18]、FM モードであっても押し込み強さが大きければ気体分子層を貫いてしまうという 4.3 節で示した結果と一致している。Figure 4.9(b)に示す 2D 周波数マッピングでは、周波数シフト量の設定値を大きくすることで押し込み強さを 800 pN まで増加させた。この押し込み強さは Figure 4.9(a)とほぼ同じであるため、探針は HOPG 表面まで到達しているはずである。一方で、計測感度に影響を与える振動振幅 (Figure 4.3)は小さな値(0.8 nm)を維持しているため、水和構造の計測に必要な高い計測感度は維持されている。その結果、Figure 4.9(b)に示すように、明暗の縞模様が観察された。

Figure 4.9(c)の黒破線で示しているように、HOPG 表面から第 1 ピーク、第 1 ピークから第 2 ピークまでの距離はそれぞれ 0.68 nm と 0.70 nm であった。この値は、気体分子層が無い場合の HOPG 表面上で得られた値(Figure 4.7(c))に比べて明らかに大きい。Uhlig らは 3D 周波数シフトマッピングによって撥水性表面上に生成された吸着気体分子層内部の周波数シフトカーブを取得しており、その際のピーク間距離は 0.5-0.8 nm であったと報告している [14]。本計測で得られた値は Uhlig らの報告値に近く、したがって、Figure 4.9(c)に見られる周期的な構造は吸着気体分子層の内部構造を示していると考えられる。加えて、 $Z = 1.2-2.6$ nm の領域においてヒステリシスが現れている。特に、 $Z = 1.8-2.6$ nm で見られるヒステリシスは、Figure 4.8(d)中の $Z = 0-0.8$ nm に見られるヒステリシスに形状が酷似している。この結果は、Figure 4.9(c)の計測領域は Figure 4.8(d)よりも Z 方向に +1.8 nm 移動していることを示している。加えて、この結果は気体分子層とバルクの水の界面が HOPG 表面から約 1.8 nm 離れた位置にあり、気体分子層の全体の厚みが約 1.8 nm であることを意味している。

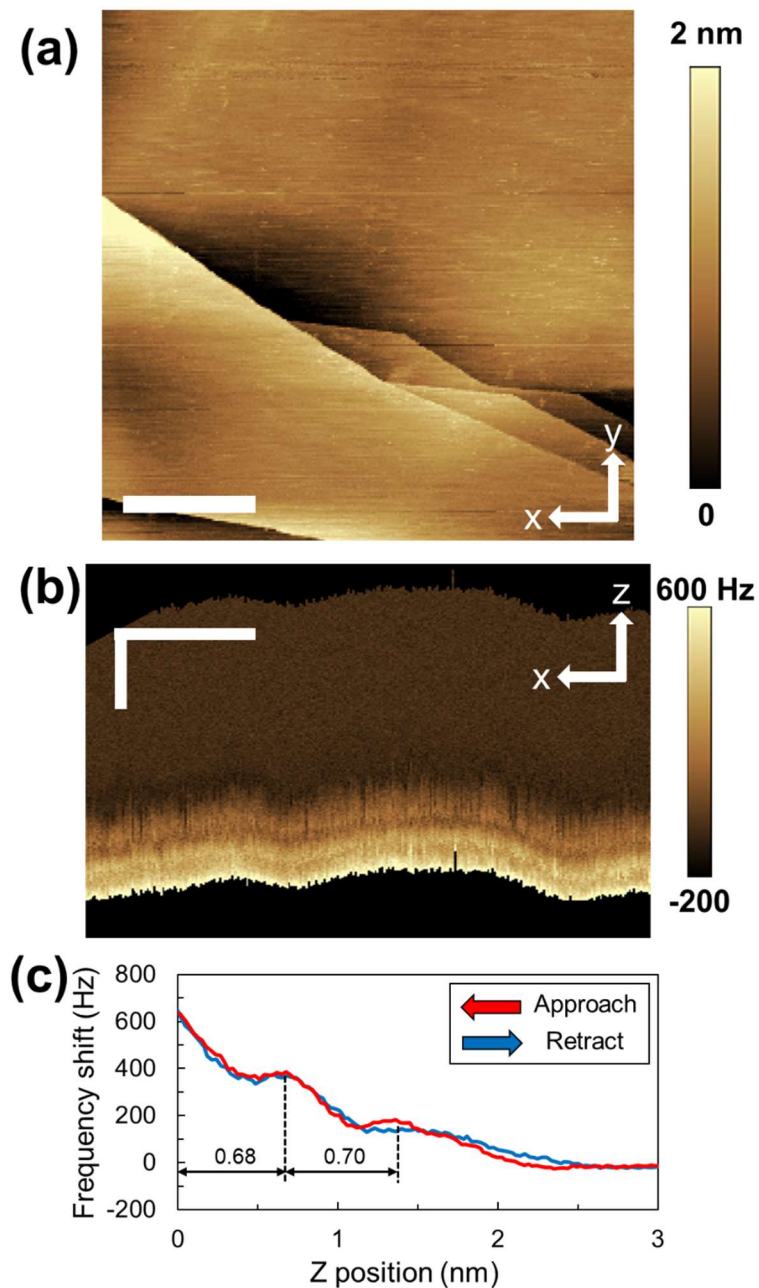


Figure 4.9 HOPG surface with adsorbed gas layers under high load force. (a) Height image ($2\ \mu\text{m} \times 2\ \mu\text{m}$). Scale bar is 500 nm. (b) 2D frequency-shift map in the approach. Scale bars represent 5 nm (horizontally) and 2 nm (vertically). (c) Averaged frequency shift–distance curves when penetrating the adsorbed gas layers. The red and blue curves indicate the frequency-shift curves in the approach and retraction, respectively. The peak-to-peak oscillation amplitude of the AFM tip was approximately 4.0 nm in (a) and 0.8 nm in (b, c). The preset frequency shifts were +83 Hz in (a) and +666 Hz in (b, c).

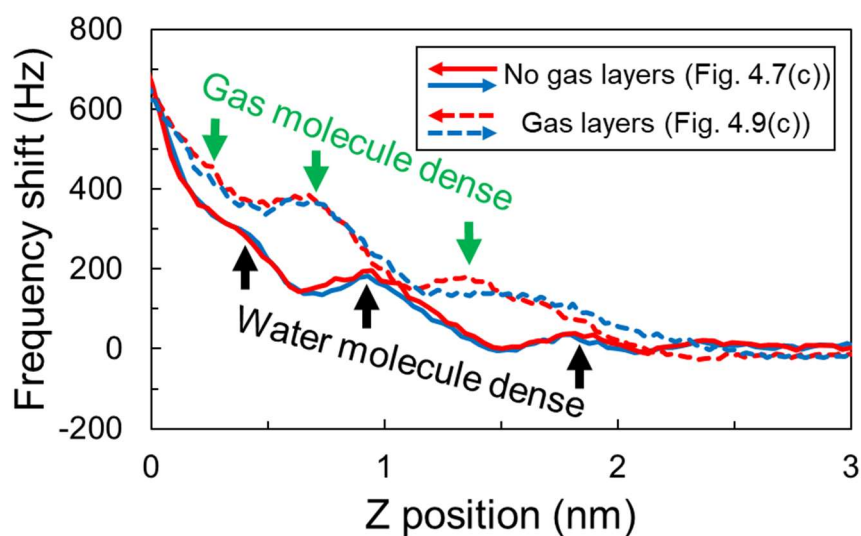


Figure 4.10 Frequency shift curves on a bare HOPG surface and inside adsorbed gas layers. The black arrows indicate the regions where the molecular density of water is high (hydration layers). The green arrows indicate the regions where the molecular density of gas is high (each gas layer) in the approach curve. The data are from Figure 4.7(c) and Figure 4.9(c).

比較のため、吸着気体分子層が無い HOPG 表面上(Figure 4.7(c))と吸着気体分子層内部(Figure 4.9(c))で得られた周波数シフトカーブを Figure 4.10 に再掲する。緑矢印で示した気体分子層内での 3 つのピークが、HOPG の露出面上で得られた水和構造の水分子密度が疎な領域とほぼ同じ Z position に位置していることがわかる。なお、Z = 0.3 nm のピークは Figure 4.9(c)では示さなかったが、この比較からピークであると認定した。この 3 つのピークは、気体分子が密な領域(それぞれの吸着気体分子層)を示していると推測される。加えて、黒矢印で示した水分子が密な位置(水和層)では、HOPG の露出面上と気体分子層内部で周波数シフト量はほとんど変化しなかった。この結果は、水和層は吸着気体分子層内部にも存在しており、その位置は気体分子層が無い場合と変わらないことを示唆している。つまり、Figure 4.10 の結果は溶存気体分子が水和層間の水分子が疎な領域に入り込んで、水和層にサンドイッチされるようにそれぞれの吸着気体分子層を形成しているということを示している。

固液界面に存在する気相を計測する際は、AFM 探針の濡れ性が重要なファクターとなる。第 2 章でも示したように、親水性探針の表面には水分子が常に吸着している[34,147,152]。親水性の AFM 探針が水和層を貫通する際に受ける斥力は、探針と基板表面の間に水分子が一時的に閉じ込められることで生じることがシミュレーションによって明らかになっている[152]。もし吸着気体分子層のように高密度の気体分子が探針と基板表面の間があれば、同様に気体分子が一時的に閉じ込められることで探針に斥力がかかるはずである。したがって、Figure 4.9(c)で見られたピークが吸着気体分子層の各層に対応しているという本研究の提案は合理的であるといえる。

固液界面に気体分子層が無く、探針と基板表面の間に水分子が閉じ込められる場合、閉じ込められた水分子は AFM 探針表面と基板表面の水和層と再構築するため、探針にかかる斥力は減少し最終的にゼロになる[152]. しかしながら、気体分子が閉じ込められた場合、親水性の探針表面上には気体分子層が存在しないためここでは再構築することができない. したがって、気体分子は基板表面を水平方向に移動するほかない. その結果、探針にかかる斥力は大きくなり、気体分子層を貫くときに生じる周波数シフトのピークは水和層を貫く際のピークよりも大きくなるはずである. この結果は、Figure 4.10 の比較結果と一致する.

一方、第 2 章で述べたように、撥水性の探針はその表面が乾きやすいため気相の観察には向いていない. Figure 4.11 に親水化処理をしていない探針で気体分子層を計測した結果を示す. Figure 4.11(a)は溶媒交換法後に計測した HOPG/純水界面の高さ像である. フットプリント半径が ~ 300 nm の半球状界面ナノバブルが多数生成されている. 撥水性探針で計測すると界面ナノバブルのみかけの形状がいびつになることを第 2 章で報告しており、Figure 4.11(a)の結果と一致している. この固液界面において、界面ナノバブルが存在していない領域で 2D 周波数シフトマッピングを行った結果を Figure 4.11(b, c)に示す. アプローチとリトラクトの間で、周波数が負にシフトしている距離に明確な違いがあるとわかる. これらの 2D 周波数シフトマッピングから抽出した周波数シフトカーブを Figure 4.11(d)に示す. 周期的な水和構造は観察されず、アプローチとリトラクトの間で明らかなヒステリシスが現れた.

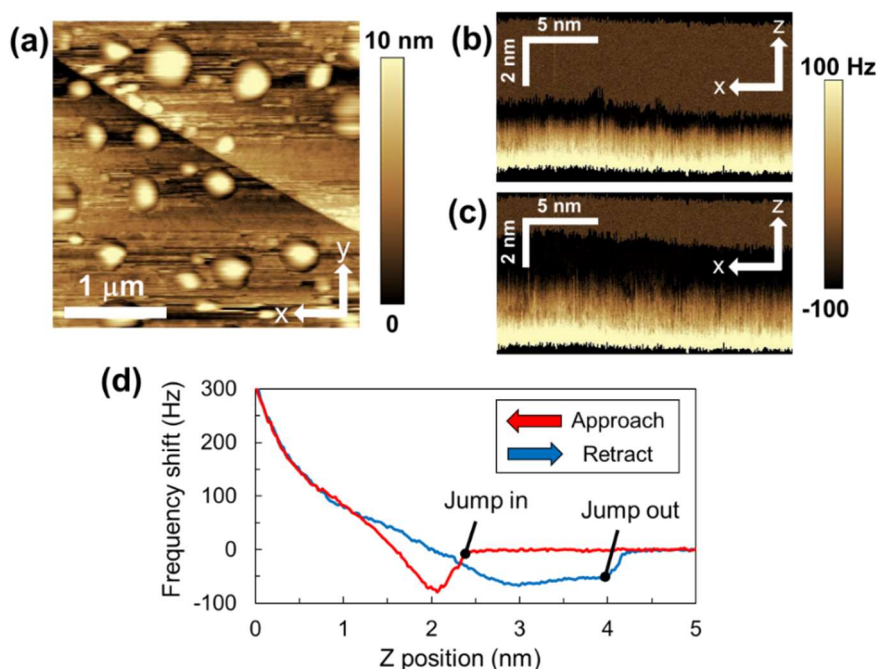


Figure 4.11 Analysis of the HOPG/pure water interface with nanoscopic gas phases obtained with the hydrophobic AFM tip. (a) Height image ($3 \mu\text{m} \times 3 \mu\text{m}$). (b, c) 2D frequency-shift maps in the approach and retraction, respectively. (d) Averaged frequency shift curves.

アプローチ中, Z position = 2.4 nm の位置で周波数の急な減少が観察された(ジャンプイン). これは撥水性の探針が気相に近づくことで乾きあがり, 探針表面に固気液三相界線が形成されて表面張力由来の引力が働いたことが原因である(つまり, 気相が局所的に突き出ている). Z = 2.0 nm で負方向への周波数シフトは最大になり, そこから徐々に減少し最終的に正の周波数シフトへと転化した. これは, 三相界線が探針の表面でピンングされたことで気液界面の向きが逆転し, 探針にかかる力が引力から斥力へ変化したからである(つまり, 気相が局所的にへこんでいる). リトラクト中, 引力は Z position = 4 nm 付近まで続いた. これは探針表面でピンングが強く働き, 気液界面の大きな変形が促されたからである. 最終的に, 三相界線のピンングが外れることで周波数シフトは急にゼロに戻った(ジャンプアウト). この挙動は第 2 章で説明した撥水性探針の挙動とよく一致しており, また撥水性探針と界面ナノバブル間にかかる力のシミュレーション結果[110]とも定性的に一致している. このことから, この HOPG/純水界面には界面ナノバブルの無い部分に吸着気体分子層が存在していることがわかる. また, 撥水性の探針には気液界面の表面張力に由来する力が支配的に働くため, 気体分子が存在する場合の水和構造を調査することは困難であるとわかる. この結果は, 固液界面の気相を観察に対する親水性探針の重要性と, また本研究で観察された層がコンタミネーションでなく[23,24], 気体分子で構成されていることを再び示している.

4.4.3. 気体分子が水和構造に与える影響

前述したように, 実験によって観察される撥水性表面上の水和層の大きな間隔は, MD シミュレーションの結果と一致しないことから議論の対象となっている. その理由として, 固液界面近傍に存在する気体分子の影響が挙げられている. Yang らはグラフェン表面, 水分子, 溶存ガス分子がそれぞれ相互作用することで水和層の間隔が大きくなると推測している[15]. また Schlesinger と Sivan は, 脱気した溶液中では HOPG 表面上の水和層の間隔が 0.32 nm まで減少し, MD シミュレーションの結果とよく一致することを報告している[14]. Uhlig らは撥水性表面では水分子がはじかれ, その領域に大気中の撥水性分子が入り込むことで大きな層の間隔を持つ撥水層を形成すると予想している[108] (彼らは撥水性分子を気体分子でなく炭化水素系のコンタミネーションであると推測しているが). 本研究の結果は, 気体分子が水和層間に入り込むように存在していること, また気体分子層が形成される前後で水和層の間隔は変化しないという新たな知見を示している.

本研究で得られた実験結果とこれまでの報告を踏まえて, 水和構造と気体分子の関係を以下のように提唱する. まず, 撥水性表面が溶存気体分子を引き寄せることによって, バルク水中に比べて固液界面近傍における気体分子密度は上昇する. その気体分子が水和層の間に入り込み, 水分子及び撥水性表面と相互作用することで, 隣り合う水和層の間隔が大きくなる. 脱気されていない溶液中であればガスエンリッチメント領域は撥水性表面上に普遍的に存在すること[14], また撥水性表面上の水和層の間隔は基板の材質に寄らないこと

[108,144]から、撥水性表面上の水和層の大きな間隔が気体分子に由来するという予想はもっともらしいといえる。加えて、これまでの水和構造に関する MD シミュレーションは溶存ガス分子の存在を考慮に入れていない[138,146–148]。そのため、シミュレーションで得られる値は撥水性表面と水分子の相互作用のみで決定されることになり、実験とシミュレーションで撥水性表面上の水和層の間隔に矛盾が生じることになる。脱気水中では撥水性表面上の水和層の間隔が減少し MD シミュレーションの値と一致したという結果[14]も、この仮説を支持している。さらに言うと、親水性表面はそもそも気体分子を引き寄せないため、実験とシミュレーションで値に違いが現れない。

さらに、Figure 4.7(c)から、吸着気体分子層が存在していない界面においても水和層の間隔はシミュレーションより広いことがわかる。この結果は、高さ像や 2D 周波数シフトマッピングで吸着気体分子層が検知できていない場合でも、気体分子は水和層間に入り込んでいることを示している。AFM 計測で気体分子の存在が検知できない理由は、おそらく気体分子密度が十分でなく、探針と基板表面の間に気体分子が閉じ込められることなく水平方向に逃げてしまうからであろう。溶存気体分子の濃度と吸着気体分子層の生成には明らかかな相互関係があることはすでに報告されている[16–19]。したがって、水和層の間に閉じ込められた気体分子が整列層や非整列層のような安定かつ検知可能な構造を取るには、一定の気体分子密度が必要であると考えられる。実際に、吸着気体分子層の気体分子濃度は純水の 1/4 程もあり、大気中の窒素濃度より 300 倍高いと概算されている[14]。気体分子が生成される条件を解明するには、更なる実験的研究や MD シミュレーションが必要となるだろう。

4.4.4. 吸着気体分子層がある場合と無い場合の水和構造

前述した通り、吸着気体分子内部で計測された周波数シフトカーブ(Figure 4.10 の点線)は $Z = 1.2\text{--}2.6\text{ nm}$ においてアプローチとリトラクト間にヒステリシスが現れている。具体的に言うと、アプローチでは 3 層目の水和層の位置($Z = 1.8\text{ nm}$)から周波数シフトが増加し始め、水分子密度が疎な領域($Z = 1.5\text{ nm}$)よりも基板に近い位置でピークが現れた($Z = 1.4\text{ nm}$)。リトラクト時は逆に、基板から離れた位置でピークが現れており($Z = 1.6\text{ nm}$)、周波数シフトは 3 層目の水和層を超えて $Z = 2.6\text{ nm}$ まで減少し続けた。吸着気体分子層が存在していない表面で計測された周波数シフトカーブ(Figure 4.10 の実線)にはヒステリシスが全く現れていないことから、観察されたヒステリシスは水分子ではなく気体分子に由来するものであると考えられる。

このヒステリシスは次のようなメカニズムで説明できる。基板から強く影響を受ける 1 層目と 2 層目の水和層は水分子密度が高く、水和層間に挟まれた気体分子の垂直方向の移動を妨げる障壁として作用する。加えて、HOPG 表面に近い気体分子はファンデルワールス引力によって強く吸着している[17,20]。したがって、AFM 探針によって水和構造が破壊され

時、気体分子は垂直方向へ動けず水平方向に押し込まれる。探針が基板から離れる際、押し込まれた気体分子は元の位置に戻るだろう。その結果、第2層の水和層まではヒステリシスが現れない。しかしながら、水和構造の水分子密度は基板から離れるにしたがってバルクの密度に近づくため、3層目の水和層は1層目や2層目に比べて密度が低くなる。加えて、2層目と3層目の水和層の間隔は0.86 nmと、窒素分子の直径よりも2倍以上大きい。さらに、HOPG表面と3層目の気体分子層までは距離があるため、その間に働くファンデルワールス引力は弱くなる。これらの理由で、3層目の気体分子層は垂直方向への拘束が弱まる。そのため、アプローチ時は3層目の気体分子が2層目の水和層近傍まで押し込まれるためピークが基板側へ近づく。またリトラクト時は、気体分子が探針に引き上げられて3層目の水和層を乗り越えることで、探針-気体分子間の相互作用が $Z = 2.6 \text{ nm}$ まで働き続ける。

4.3節で報告したHOPG表面から少し離れて凝集した気体分子は可動性を持つようになるという結果は、3層目の気体分子層の垂直方向の束縛が弱くなるというこのメカニズムを支持している。加えて、Figure 4.8(b)の高さ像から気体分子層の最表面は非整列層であり、その次の層は整列層であるとわかる。したがって、3層目の気体分子層は非整列層であり、その下にある1,2層目は整列層であると考えられる。整列層が数層積み重なるという結果は、過去にも報告されている[17]。

Figure 4.12に、ガス飽和水中において気体分子層が無い場合とある場合のグラファイト近傍の水和構造を示す。SchlesingerとSivanが報告しているように、気体分子濃度が著しく低い溶液中においては、水和構造は小さくなり水和層の間隔がMDシミュレーションで得られる値と一致するだろう。

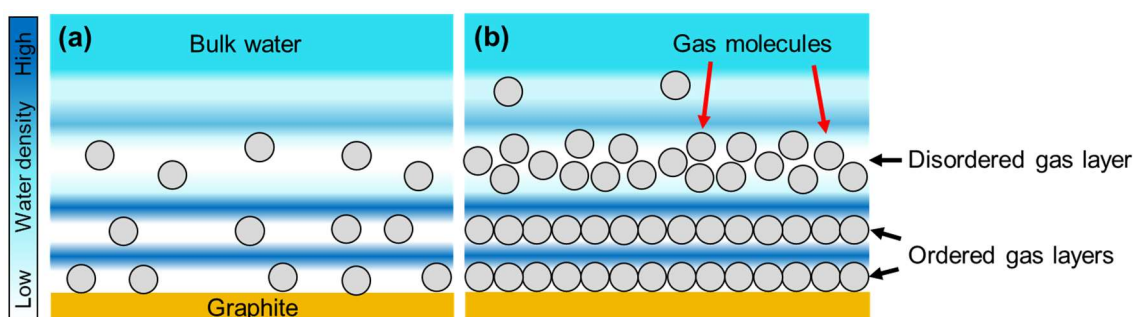


Figure 4.12 Schematic images of hydration structures on a graphite surface. The hydration structures on graphite are compared (a) without and (b) with adsorbed gas layers in air-saturated pure water. The circles indicate gas molecules.

4.5. まとめ

本章では FM モードを用いて HOPG/純水界面を計測し，界面ナノバブルよりも薄い吸着気体分子層や固液界面のナノスケール近傍にのみ現れる水和構造を観察した。

まず，探針の振動振幅を小さくして計測感度を向上させることで，AM モードや PFT モードでは観察できない整列層・非整列層の観察に成功した。また，それらの気体分子層の上に位置するマイクロパンケーキは探針の動きに沿った可動性を持つことを明らかにした。整列層と非整列層は HOPG 表面に強く吸着することで固体表面として振る舞っていると仮定することで，マイクロパンケーキの移動が下層の非整列層の縁で制限される理由を説明できた。この成果は，長らく謎とされてきた界面ナノバブルのピニングの起源に迫る重要な知見になると考えられる。

次に，吸着気体分子層がある場合と無い場合の HOPG/純水界面を高さ像と周波数シフトカーブで観察することで，水和構造と気体分子層の関係性を明らかにした。具体的には，気体分子層は水和構造内の水分子が疎な領域に位置しており，水和層に挟まれるように存在していることが示唆された。また，隣り合う水和層の間隔は気体分子層がある場合と無い場合でほとんど変化しなかった。そのため，気体分子層が形成されるほど液中のガス過飽和度が高くなるとも，溶存気体分子は水和層の間に入り込んでその間隔を広げていると考えられる。高さ像と周波数シフトカーブのヒステリシスから，3層ある気体分子層のうち HOPG 表面から2層目までは水和層の間に強く捉えられている整列層であり，3層目は水和層とファンデルワールス引力による束縛が弱く働く非整列層であるとわかった。最後に，気体分子層が存在する場合と存在しない場合のグラファイト近傍の水和構造を提案した。

既往研究では，水和構造と吸着気体分子層はそれぞれ別個に研究されており，気体分子層の内部構造を水和構造に結び付ける研究は存在しなかった。本研究は撥水性基板/純水界面のナノスケール近傍における気体分子の重要性を示唆しており，界面ナノバブルのみならず疎水性相互作用に代表される固液界面の基礎的現象の理解に貢献すると考えられる。また，今後の液中における撥水性表面に関する研究は，溶存ガス分子の影響を必ず考えなければいけないことを示唆している。今後，気体分子の存在を考慮した MD シミュレーションが行われることで，気体分子層が生成される条件や具体的な撥水性表面/水/気体分子間の相互作用が明らかにされることを期待する。

第5章 総括

最後に、本研究で得られた知見をここにまとめて記す。

第2章では、探針の濡れ性が界面ナノバブルの計測に与える影響を調査した。具体的には、撥水性、親水性、未加工(中間の濡れ性)の探針を作製し、PFTモードによってHOPG/純水界面ナノバブルを計測した。それぞれのフォースカーブを分析することで、撥水性および未加工の探針は気液界面を貫き、探針表面に形成された三相界線から表面張力由来の斥力・引力が働く一方、親水性の探針の周囲には常に薄い液膜が存在するため界面ナノバブルを貫かず、変形した気液界面を元に戻そうとする復元力によって斥力が働くとわかった。したがって、探針の濡れ性によって界面ナノバブル計測時のAFMフィードバック機構は異なる。次に、高さ像と吸着像のデータからそれぞれの探針がナノバブルの気液界面を貫く(押し込む)深さを定量的に計測し、ナノバブルの真の形状を再構成した。その結果、ナノバブルの形状の過小評価度合いは探針の濡れ性に明らかに依存していた。撥水性および未加工の探針は気液界面を貫くため、界面ナノバブルの高さおよびフットプリント半径を必ず過小評価してしまう。一方、親水性の探針はほぼ全く界面ナノバブルを押し込んでおらず、その形状をほぼ完璧に計測することができた。したがって、親水性探針を用いたAFM計測が界面ナノバブルの計測に最も適したアプローチであると言える。この章で得られた結果は、これまでに親水性探針を用いて行われた界面ナノバブル計測の信頼性を担保するとともに、固液界面の気相を計測する際に親水性探針を使用する重要性を明らかにしている。

第3章では、PFTモードによってHOPG/純水界面のナノバブルを観察した。強い押し込み強さで固液界面を走査することで、界面ナノバブルの変形・合体を促した。界面ナノバブルに働くピンングを定量的に評価するために、固気液三相界線に働く単位長さあたりの力として“ピンングフォース”を導入してYoungの式を拡張した。評価の結果、界面ナノバブルのピンングフォースはそのフットプリント半径に依存している一方、強い押し込み強さで走査した後はその依存性が弱くなることがわかった。これは、強い力での走査によって平坦になった全てのナノバブルに同様に強力なピンングが働き、その形状が維持され続けることを意味している。また、HOPG/純水界面ナノバブルに働くピンングフォースの最大値は約70.5 mN/mであるとわかった。次に、変形時にフットプリント半径が縮小するバブルと拡大するバブルが観察された。この三相界線の挙動の違いは、ピンングフォースとオストワルドライピングを考慮することによって説明できた。さらに、合体した界面ナノバブルの安定性を以下のように考察した。系全体のエネルギーを最小にしようとする表面張力の性質によって、気液界面の面積は最小になろうとする。したがって、半球状部分を構成する気体分子が移動し、結合部分を膨らませることで1つの半球状ナノバブルになろうとするが、半球状部分ではピンングがより強く働くため三相界線の移動が妨げられ、結果として合体した界面ナノバブルはその形状で準安定的に存在すると結論付けた。最後に、ピンングフォースがフットプリント半径に対して依存性を持つ理由を説明するために、溶媒交換法による界

面ナノバブルの生成メカニズムを提唱した。この章で得られた結果は、ナノスケールにおいては表面張力よりもピンギングが支配的に働くことを示唆しており、マイクロ流体デバイス等に重要な知見となる。

第4章では、FMモードを用いてHOPG/純水界面を計測し、界面ナノバブルよりも薄い吸着気体分子層や固液界面近傍に現れる水和構造を観察した。まず、探針の振動振幅を小さくして計測感度を向上させることで、AMモードやPFTモードでは観察できない整列層と非整列層の観察に成功した。また、気体分子層の上に生成されたマイクロパンケーキは、探針の動きに沿って動くことがわかった。整列層と非整列層はHOPG表面に強く吸着することで固体表面として振る舞うと仮定することで、マイクロパンケーキの移動が下層の非整列層の縁で制限される理由を説明できた。この成果は、長らく謎であった界面ナノバブルのピンギングの起源に吸着気体分子層が関わっている可能性を示唆する重要な知見である。次に、FMモードで吸着気体分子層がある場合と無い場合のHOPG/純水界面を観察することで、水和構造と吸着気体分子層の関係性を明らかにした。具体的には、周波数シフトカーブを比較することで、吸着気体分子層は水和構造内の水分子が疎な領域に位置しており、水分子が密な水和層に挟まれるように存在していることが示唆された。また、隣り合う水和層の間隔は吸着気体分子層がある場合と無い場合でほとんど変化しないとわかった。したがって、吸着気体分子層が形成されるほど液中のガス過飽和度が高くなくとも、溶存気体分子は水和層の間に入り込んでその間隔を広げていると考えられる。これらの実験結果と既往研究の結果を基盤として、気体分子が水和構造に与える影響を考察した。また、高さ像と周波数シフトカーブのヒステリシスから、3層ある気体分子層のうちHOPG表面から2層目までは水和層の間に強く捉えられている整列層であり、3層目は水和層とファンデルワールス引力による束縛が弱く働く非整列層であるとわかった。最後に、気体分子層が存在する場合と存在しない場合のグラフィイト近傍の水和構造を提案した。界面ナノバブルに比べて十分な研究が行われていないマイクロパンケーキをはじめとして、まだ発見から日が浅い整列層・非整列層に新たな実験的知見を与えたことは価値ある成果であると言える。また、撥水性表面上の水和層の間隔が実験とシミュレーションで合わないという既往研究の問題点を、気体分子の存在を考慮することで矛盾なく説明できたのは、本研究の重要な成果である。本研究の結果は、撥水性基板/純水界面のナノスケール近傍における気体分子の重要性を示唆しており、疎水性相互作用等の固液界面現象の根本的理解に資するものと考えられる。

参考文献

- [1] P.-G. de Gennes, F. Brochard-Wyart, D. Quéré, *Capillarity and Wetting Phenomena*, Springer, 2004.
- [2] J.J. Carberry, *Chemical and Catalytic Reaction Engineering*, McGraw-Hill, Inc., 1976.
- [3] J. Israelachvili, *Intermolecular and Surface forces*, 1985, 3rd ed., Academic Press, 2011.
- [4] V.P. Carey, *Liquid-Vapor Phase-Change Phenomena*, 2nd ed., CRC Press, 1992.
- [5] S.-T. Lou, Z.-Q. Ouyang, Y. Zhang, X.-J. Li, J. Hu, M.-Q. Li, F.-J. Yang, "Nanobubbles on solid surface imaged by atomic force microscopy," *J. Vac. Sci. Technol. B Microelectron. Nanom. Struct.*, **18**, 2573–2575, (2000).
- [6] N. Ishida, T. Inoue, M. Miyahara, K. Higashitani, "Nano bubbles on a hydrophobic surface in water observed by tapping-mode atomic force microscopy," *Langmuir*, **16**, 6377–6380, (2000).
- [7] J.L. Parker, P.M. Claesson, P. Attard, "Bubbles, Cavities, and the Long-Ranged Attraction between Hydrophobic Surfaces," *J. Phys. Chem*, **98**, 8468–8480, (1994).
- [8] S. Ljunggren, J.C. Eriksson, "The lifetime of a colloid-sized gas bubble in water and the cause of the hydrophobic attraction," *Colloids Surfaces A Physicochem. Eng. Asp.*, **129–130**, 151–155, (1997).
- [9] X.H. Zhang, A. Quinn, W.A. Ducker, "Nanobubbles at the interface between water and a hydrophobic solid," *Langmuir*, **24**, 4756–4764, (2008).
- [10] E.E. Meyer, K.J. Rosenberg, J. Israelachvili, "Recent progress in understanding hydrophobic interactions," *Proc. Natl. Acad. Sci. U. S. A.*, **103**, 15739–15746, (2006).
- [11] H. Stevens, R.F. Consideine, C.J. Drummond, R.A. Hayes, P. Attard, "Effects of degassing on the long-range attractive force between hydrophobic surfaces in water," *Langmuir*, **21**, 6399–6405, (2005).
- [12] Y. Nam, Y.S. Ju, "Bubble nucleation on hydrophobic islands provides evidence to anomalously high contact angles of nanobubbles," *Appl. Phys. Lett.*, **93**, 103115, (2008).
- [13] D. Lohse, X. Zhang, "Surface nanobubbles and nanodroplets," *Rev. Mod. Phys.*, **87**, 981–1035, (2015).
- [14] I. Schlesinger, U. Sivan, "Three-dimensional characterization of layers of condensed gas molecules forming universally on hydrophobic surfaces," *J. Am. Chem. Soc.*, **140**, 10473–10481, (2018).
- [15] C.W. Yang, K. Miyazawa, T. Fukuma, K. Miyata, I.S. Hwang, "Direct comparison between subnanometer hydration structures on hydrophilic and hydrophobic surfaces via three-dimensional scanning force microscopy," *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **20**, 23522–23527, (2018).
- [16] Y.-H. Lu, C.-W. Yang, I.-S. Hwang, "Atomic force microscopy study of nitrogen molecule self-assembly at the HOPG-water interface," *Appl. Surf. Sci.*, **304**, 56–64, (2014).
- [17] Y.-H. Lu, C.-W. Yang, C.-K. Fang, H.-C. Ko, I.-S. Hwang, "Interface-induced ordering of gas molecules confined in a small space," *Sci. Rep.*, **4**, 7189, (2014).

- [18] Y.-H. Lu, C.-W. Yang, I.-S. Hwang, "Molecular layer of gaslike domains at a hydrophobic water interface observed by frequency-modulation atomic force microscopy," *Langmuir*, **28**, 12691–12695, (2012).
- [19] C.-K. Fang, H.-C. Ko, C.-W. Yang, Y.-H. Lu, I.-S. Hwang, "Nucleation processes of nanobubbles at a solid/water interface," *Sci. Rep.*, **6**, 24651, (2016).
- [20] H. Teshima, Y. Takata, K. Takahashi, "Adsorbed gas layers limit the mobility of micropancakes," *Appl. Phys. Lett.*, **115**, 071603, (2019).
- [21] J. Israelachvili, R. Pashley, "Molecular layering of water at surfaces and origin of repulsive hydration forces," *Nature*, **306**, 249–250, (1983).
- [22] R.P. Berkelaar, E. Dietrich, G.A.M. Kip, E.S. Kooij, H.J.W. Zandvliet, D. Lohse, "Exposing nanobubble-like objects to a degassed environment," *Soft Matter*, **10**, 4947–4955, (2014).
- [23] D.S. Wastl, A.J. Weymouth, F.J. Giessibl, "Atomically resolved graphitic surfaces in air by atomic force microscopy," *ACS Nano*, **8**, 5233–5239, (2014).
- [24] A. Temiryazev, A. Frolov, M. Temiryazeva, "Atomic-force microscopy study of self-assembled atmospheric contamination on graphene and graphite surfaces," *Carbon*, **143**, 30–37, (2019).
- [25] M. Fan, D. Tao, R. Honaker, Z. Luo, "Nanobubble generation and its applications in froth flotation (part IV): Mechanical cells and specially designed column flotation of coal," *Min. Sci. Technol.*, **20**, 641–671, (2010).
- [26] R.X. Xu, "Multifunctional microbubbles and nanobubbles for photoacoustic imaging," *Contrast Media Mol. Imaging*, **6**, 401–411, (2011).
- [27] 芹澤昭示, "マイクロ/ナノバブルの基礎," 日本マリンエンジニアリング学会誌, **46**, 56–61, (2011).
- [28] "ISO 20480-1:2017. Fine bubble technology-General principles for usage and measurement of fine bubbles-Part 1: Terminology," (2017). <https://www.iso.org/standard/68187.html> (accessed December 7, 2019).
- [29] X. Zhang, H. Lhuissier, C. Sun, D. Lohse, "Surface nanobubbles nucleate microdroplets," *Phys. Rev. Lett.*, **112**, 144503, (2014).
- [30] C. Xu, S. Peng, G.G. Qiao, V. Gutowski, D. Lohse, X. Zhang, "Nanobubble formation on a warmer substrate," *Soft Matter*, **10**, 7857–7864, (2014).
- [31] X. Zhang, D.Y.C. Chan, D. Wang, N. Maeda, "Stability of interfacial nanobubbles," *Langmuir*, **29**, 1017–1023, (2013).
- [32] H.-S. Liao, C.-W. Yang, H.-C. Ko, E.-T. Hwu, I.-S. Hwang, "Imaging initial formation processes of nanobubbles at the graphite–water interface through high-speed atomic force microscopy," *Appl. Surf. Sci.*, **434**, 913–917, (2018).
- [33] H. Teshima, T. Nishiyama, K. Takahashi, "Nanoscale pinning effect evaluated from deformed nanobubbles," *J. Chem. Phys.*, **146**, 014708, (2017).

- [34] H. Teshima, K. Takahashi, Y. Takata, T. Nishiyama, "Wettability of AFM tip influences the profile of interfacial nanobubbles," *J. Appl. Phys.*, **123**, 054303, (2018).
- [35] T. Nishiyama, Y. Yamada, T. Ikuta, K. Takahashi, Y. Takata, "Metastable Nanobubbles at the Solid–Liquid Interface Due to Contact Angle Hysteresis," *Langmuir*, **31**, 982–986, (2015).
- [36] L. Zhang, X. Zhang, C. Fan, Y. Zhang, J. Hu, "Nanoscale multiple gaseous layers on a hydrophobic surface," *Langmuir*, **25**, 8860–8864, (2009).
- [37] X.H. Zhang, N. Maeda, J. Hu, "Thermodynamic stability of interfacial gaseous states," *J. Phys. Chem. B*, **112**, 13671–13675, (2008).
- [38] X.H. Zhang, X. Zhang, J. Sun, Z. Zhang, G. Li, H. Fang, X. Xiao, X. Zeng, J. Hu, "Detection of novel gaseous states at the highly oriented pyrolytic graphite-water interface," *Langmuir*, **23**, 1778–1783, (2007).
- [39] J.R.T. Seddon, O. Bliznyuk, E.S. Kooij, B. Poelsema, H.J.W. Zandvliet, D. Lohse, "Dynamic dewetting through micropancake growth," *Langmuir*, **26**, 9640–9644, (2010).
- [40] X. Zhang, N. Maeda, "Interfacial gaseous states on crystalline surfaces," *J. Phys. Chem. C*, **115**, 736–743, (2011).
- [41] Y. Gao, J. Li, H.C. Shum, H. Chen, "Drag Reduction by Bubble-Covered Surfaces Found in PDMS Microchannel through Depressurization," *Langmuir*, **32**, 4815–4819, (2016).
- [42] L. Gao, G.X. Ni, Y. Liu, B. Liu, A.H. Castro Neto, K.P. Loh, "Face-to-face transfer of wafer-scale graphene films," *Nature*, **505**, 190–194, (2014).
- [43] T. Nishiyama, K. Takahashi, T. Ikuta, Y. Yamada, Y. Takata, "Hydrophilic Domains Enhance Nanobubble Stability," *ChemPhysChem*, **17**, 1500–1504, (2016).
- [44] X. Wang, B. Zhao, W. Ma, Y. Wang, X. Gao, R. Tai, X. Zhou, L. Zhang, "Interfacial Nanobubbles on Atomically Flat Substrates with Different Hydrophobicities," *ChemPhysChem*, **16**, 1003–1007, (2015).
- [45] L. Zhang, X. Zhang, Y. Zhang, J. Hu, H. Fang, "The length scales for stable gas nanobubbles at liquid/solid surfaces," *Soft Matter*, **6**, 4515–4519, (2010).
- [46] B.H. Tan, H. An, C.-D. Ohl, "Resolving the Pinning Force of Nanobubbles with Optical Microscopy," *Phys. Rev. Lett.*, **118**, 054501, (2017).
- [47] N. Kameda, S. Nakabayashi, "Size-induced sign inversion of line tension in nanobubbles at a solid/liquid interface," *Chem. Phys. Lett.*, **461**, 122–126, (2008).
- [48] L. Wang, X. Wang, L. Wang, J. Hu, C.L. Wang, B. Zhao, X. Zhang, R. Tai, M. He, L. Chen, L. Zhang, "Formation of surface nanobubbles on nanostructured substrates," *Nanoscale*, **9**, 1078–1086, (2017).
- [49] X.H. Zhang, N. Maeda, V.S.J. Craig, "Physical properties of nanobubbles on hydrophobic surfaces in water and aqueous solutions," *Langmuir*, **22**, 5025–5035, (2006).
- [50] J. Yang, J. Duan, D. Fornasiero, J. Ralston, "Very Small Bubble Formation at the Solid-Water

- Interface," *J. Phys. Chem. B*, **107**, 6139–6147, (2003).
- [51] S. Yang, S.M. Dammer, N. Bremond, H.J.W. Zandvliet, E.S. Kooij, D. Lohse, "Characterization of nanobubbles on hydrophobic surfaces in water," *Langmuir*, **23**, 7072–7077, (2007).
- [52] P.S. Epstein, M.S. Plesset, "On the Stability of Gas Bubbles in Liquid-Gas Solutions," *J. Chem. Phys.*, **18**, 1505–1509, (1950).
- [53] B.M. Borkent, S.M. Dammer, H. Schönherr, G.J. Vancso, D. Lohse, "Superstability of surface nanobubbles," *Phys. Rev. Lett.*, **98**, 204502, (2007).
- [54] A. Brotchie, X.H. Zhang, "Response of interfacial nanobubbles to ultrasound irradiation," *Soft Matter*, **7**, 265–269, (2011).
- [55] D. Dockar, M.K. Borg, J.M. Reese, "Mechanical Stability of Surface Nanobubbles," *Langmuir*, **35**, 9325–9333, (2018).
- [56] X. Zhang, H. Lhuissier, O.R. Enríquez, C. Sun, D. Lohse, "Deactivation of microbubble nucleation sites by alcohol-water exchange," *Langmuir*, **29**, 9979–9984, (2013).
- [57] J.W.G. Tyrrell, P. Attard, "Images of nanobubbles on hydrophobic surfaces and their interactions," *Phys. Rev. Lett.*, **87**, 176104, (2001).
- [58] B. Song, K. Chen, M. Schmittl, H. Schönherr, "AFM Study of Surface Nanobubbles on Binary Self-Assembled Monolayers on Ultraflat Gold with Identical Macroscopic Static Water Contact Angles and Different Terminal Functional Groups," *Langmuir*, **32**, 11172–11178, (2016).
- [59] H.C. Ko, W.H. Hsu, C.W. Yang, C.K. Fang, Y.H. Lu, I.S. Hwang, "High-Resolution Characterization of Preferential Gas Adsorption at the Graphene-Water Interface," *Langmuir*, **32**, 11164–11171, (2016).
- [60] Y. Wang, X. Li, S. Ren, H. Tedros Alem, L. Yang, D. Lohse, "Entrapment of interfacial nanobubbles on nano-structured surfaces," *Soft Matter*, **13**, 5381–5388, (2017).
- [61] A. Agrawal, J. Park, D.Y. Ryu, P.T. Hammond, T.P. Russell, G.H. McKinley, "Controlling the location and spatial extent of nanobubbles using hydrophobically nanopatterned surfaces," *Nano Lett.*, **5**, 1751–1756, (2005).
- [62] H. An, G. Liu, R. Atkin, V.S.J. Craig, "Surface Nanobubbles in Nonaqueous Media: Looking for Nanobubbles in DMSO, Formamide, Propylene Carbonate, Ethylammonium Nitrate, and Propylammonium Nitrate," *ACS Nano*, **9**, 7596–7607, (2015).
- [63] M.A. Hampton, B.C. Donose, A. V. Nguyen, "Effect of alcohol-water exchange and surface scanning on nanobubbles and the attraction between hydrophobic surfaces," *J. Colloid Interface Sci.*, **325**, 267–274, (2008).
- [64] X.H. Zhang, G. Li, N. Maeda, J. Hu, "Removal of induced nanobubbles from water/graphite interfaces by partial degassing," *Langmuir*, **22**, 9238–9243, (2006).
- [65] M. Guan, W. Guo, L. Gao, Y. Tang, J. Hu, Y. Dong, "Investigation on the temperature difference method for producing nanobubbles and their physical properties," *ChemPhysChem*, **13**, 2115–2118,

- (2012).
- [66] L. Wang, X. Miao, G. Pan, "Microwave-Induced Interfacial Nanobubbles," *Langmuir*, **32**, 11147–11154, (2016).
- [67] L. Zhang, Y. Zhang, X. Zhang, Z. Li, G. Shen, M. Ye, C. Fan, H. Fang, J. Hu, "Electrochemically controlled formation and growth of hydrogen nanobubbles," *Langmuir*, **22**, 8109–8113, (2006).
- [68] S. Yang, P. Tsai, E.S. Kooij, A. Prosperetti, H.J.W. Zandvliet, D. Lohse, "Electrolytically generated nanobubbles on highly orientated pyrolytic graphite surfaces," *Langmuir*, **25**, 1466–1474, (2009).
- [69] L. Luo, H.S. White, "Electrogeneration of single nanobubbles at sub-50-nm-radius platinum nanodisk electrodes," *Langmuir*, **29**, 11169–11175, (2013).
- [70] Q. Chen, L. Luo, H. Faraji, S.W. Feldberg, H.S. White, "Electrochemical Measurements of Single H₂ Nanobubble Nucleation and Stability at Pt Nanoelectrodes," *J. Phys. Chem. Lett.*, **5**, 3539–3544, (2014).
- [71] Q. Chen, L. Luo, H.S. White, "Electrochemical Generation of a Hydrogen Bubble at a Recessed Platinum Nanopore Electrode," *Langmuir*, **31**, 4573–4581, (2015).
- [72] S.R. German, M.A. Edwards, H. Ren, H.S. White, "Critical Nuclei Size, Rate, and Activation Energy of H₂ Gas Nucleation," *J. Am. Chem. Soc.*, **140**, 4047–4053, (2018).
- [73] S.R. German, M.A. Edwards, Q. Chen, H.S. White, "Laplace Pressure of Individual H₂ Nanobubbles from Pressure-Addition Electrochemistry," *Nano Lett.*, **16**, 6691–6694, (2016).
- [74] W.A. Ducker, "Contact angle and stability of interfacial nanobubbles," *Langmuir*, **25**, 8907–8910, (2009).
- [75] X. Zhang, M.H. Uddin, H. Yang, G. Toikka, W. Ducker, N. Maeda, "Effects of surfactants on the formation and the stability of interfacial nanobubbles," *Langmuir*, **28**, 10471–10477, (2012).
- [76] J.B. Park, D. Shin, S. Kang, S.-P. Cho, B.H. Hong, "Distortion in Two-Dimensional Shapes of Merging Nanobubbles: Evidence for Anisotropic Gas Flow Mechanism," *Langmuir*, **32**, 11303–11308, (2016).
- [77] D. Shin, J.B. Park, Y.-J. Kim, S.J. Kim, J.H. Kang, B. Lee, S.-P. Cho, B.H. Hong, K.S. Novoselov, "Growth dynamics and gas transport mechanism of nanobubbles in graphene liquid cells," *Nat. Commun.*, **6**, 1–6, (2015).
- [78] S.M. Dammer, D. Lohse, "Gas Enrichment at Liquid-Wall Interfaces," *Phys. Rev. Lett.*, **96**, 206101, (2006).
- [79] M. Maccarini, R. Steitz, M. Himmelhaus, J. Fick, S. Tatur, M. Wolff, M. Grunze, J. Janeček, R.R. Netz, "Density depletion at solid-liquid interfaces: A neutron reflectivity study," *Langmuir*, **23**, 598–608, (2007).
- [80] D.A. Doshi, E.B. Watkins, J.N. Israelachvili, J. Majewski, "Reduced water density at hydrophobic surfaces: Effect of dissolved gases," *Proc. Natl. Acad. Sci. U. S. A.*, **102**, 9458–9462, (2005).
- [81] H. Peng, G.R. Birkett, A. V. Nguyen, "Origin of interfacial nanoscopic gaseous domains and

- formation of dense gas layer at hydrophobic solid-water interface," *Langmuir*, **29**, 15266–15274, (2013).
- [82] H. Peng, M.A. Hampton, A. V. Nguyen, "Nanobubbles do not sit alone at the solid-liquid interface," *Langmuir*, **29**, 6123–6130, (2013).
- [83] N.N. Nguyen, A. V. Nguyen, K.M. Steel, L.X. Dang, M. Galib, "Interfacial Gas Enrichment at Hydrophobic Surfaces and the Origin of Promotion of Gas Hydrate Formation by Hydrophobic Solid Particles," *J. Phys. Chem. C*, **121**, 3830–3840, (2017).
- [84] M.P. Brenner, D. Lohse, "Dynamic equilibrium mechanism for surface nanobubble stabilization," *Phys. Rev. Lett.*, **101**, 214505, (2008).
- [85] X.H. Zhang, X.D. Zhang, S.T. Lou, Z.X. Zhang, J.L. Sun, J. Hu, "Degassing and temperature effects on the formation of nanobubbles at the mica/water interface," *Langmuir*, **20**, 3813–3815, (2004).
- [86] K. Yasui, T. Tuziuti, W. Kanematsu, K. Kato, "Advanced dynamic-equilibrium model for a nanobubble and a micropancake on a hydrophobic or hydrophilic surface," *Phys. Rev. E*, **91**, 033008, (2015).
- [87] E. Dietrich, H.J.W. Zandvliet, D. Lohse, J.R.T. Seddon, "Particle tracking around surface nanobubbles," *J. Phys. Condens. Matter*, **25**, 184009, (2013).
- [88] D. Lohse, X. Zhang, "Pinning and gas oversaturation imply stable single surface nanobubbles," *Phys. Rev. E*, **91**, 031003, (2015).
- [89] Y.O. Popov, "Evaporative deposition patterns: Spatial dimensions of the deposit," *Phys. Rev. E*, **71**, 1–17, (2005).
- [90] B. Dollet, D. Lohse, "Pinning Stabilizes Neighboring Surface Nanobubbles against Ostwald Ripening," *Langmuir*, **32**, 11335–11339, (2016).
- [91] C.U. Chan, C.-D. Ohl, "Total-internal-reflection-fluorescence microscopy for the study of nanobubble dynamics," *Phys. Rev. Lett.*, **109**, 174501, (2012).
- [92] S. Karpitschka, E. Dietrich, J.R.T. Seddon, H.J.W. Zandvliet, D. Lohse, H. Riegler, "Nonintrusive optical visualization of surface nanobubbles," *Phys. Rev. Lett.*, **109**, 066102, (2012).
- [93] L. Limozin, K. Sengupta, "Quantitative reflection interference contrast microscopy (RICM) in soft matter and cell adhesion," *ChemPhysChem*, **10**, 2752–2768, (2009).
- [94] D. Seo, S.R. German, T.L. Mega, W.A. Ducker, "Phase state of interfacial nanobubbles," *J. Phys. Chem. C*, **119**, 14262–14266, (2015).
- [95] F.M. Ross, "Opportunities and challenges in liquid cell electron microscopy," *Science*, **350**, 9886, (2015).
- [96] Y. Tomo, K. Takahashi, T. Nishiyama, T. Ikuta, Y. Takata, "Nanobubble nucleation studied using Fresnel fringes in liquid cell electron microscopy," *Int. J. Heat Mass Transf.*, **108**, 1460–1465, (2017).

- [97] Y. Tomo, Q. Li, T. Ikuta, Y. Takata, K. Takahashi, "Unexpected Homogeneous Bubble Nucleation near a Solid–Liquid Interface," *J. Phys. Chem. C*, **122**, 28712–28716, (2018).
- [98] W. Walczyk, P.M. Schön, H. Schönherr, "The effect of PeakForce tapping mode AFM imaging on the apparent shape of surface nanobubbles," *J. Phys. Condens. Matter*, **25**, 184005, (2013).
- [99] B.M. Borkent, S. De Beer, F. Mugele, D. Lohse, "On the shape of surface nanobubbles," *Langmuir*, **26**, 260–268, (2010).
- [100] B. Song, W. Walczyk, H. Schönherr, "Contact angles of surface nanobubbles on binary self-assembled monolayers with systematically varied wettability by atomic force microscopy," *Langmuir*, **27**, 8223–8232, (2011).
- [101] W. Walczyk, H. Schönherr, "Characterization of the interaction between AFM tips and surface nanobubbles," *Langmuir*, **30**, 7112–7126, (2014).
- [102] W. Walczyk, H. Schönherr, "Dimensions and the Profile of Surface Nanobubbles: Tip-Nanobubble Interactions and Nanobubble Deformation in Atomic Force Microscopy," *Langmuir*, **30**, 11955–11965, (2014).
- [103] M. Holmberg, A. Kühle, J. Garnæs, K.A. Mørch, A. Boisen, "Nanobubble trouble on gold surfaces," *Langmuir*, **19**, 10510–10513, (2003).
- [104] B. Zhao, Y. Song, S. Wang, B. Dai, L. Zhang, Y. Dong, J. Lü, J. Hu, "Mechanical Mapping of Nanobubbles by PeakForce Atomic Force Microscopy," *Soft Matter*, **9**, 8837–8843, (2013).
- [105] X. Wang, B. Zhao, J. Hu, S. Wang, R. Tai, X. Gao, L. Zhang, "Interfacial Gas Nanobubbles or Oil Nanodroplets?," *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **19**, 1108–1114, (2016).
- [106] H. An, B.H. Tan, C.-D. Ohl, "Distinguishing nanobubbles from nanodroplets with AFM: the influence of vertical and lateral imaging forces," *Langmuir*, **32**, 12710–12715, (2016).
- [107] K. Suzuki, N. Oyabu, K. Kobayashi, K. Matsushige, H. Yamada, "Atomic-resolution imaging of graphite-water interface by frequency modulation atomic force microscopy," *Appl. Phys. Express*, **4**, 125102, (2011).
- [108] M.R. Uhlig, D. Martin-Jimenez, R. Garcia, "Atomic-scale mapping of hydrophobic layers on graphene and few-layer MoS₂ and WSe₂ in water," *Nat. Commun.*, **10**, 1–7, (2019).
- [109] I. Sas, R.E. Gorga, J.A. Joines, K.A. Thoney, "Literature review on superhydrophobic self-cleaning surfaces produced by electrospinning," *J. Polym. Sci. Part B Polym. Phys.*, **50**, 824–845, (2012).
- [110] Z. Guo, Y. Liu, Q. Xiao, H. Schönherr, X. Zhang, "Modeling the Interaction between AFM Tips and Pinned Surface Nanobubbles," *Langmuir*, **32**, 751–758, (2016).
- [111] Y. Liu, X. Zhang, "A unified mechanism for the stability of surface nanobubbles: Contact line pinning and supersaturation," *J. Chem. Phys.*, **141**, 134702, (2014).
- [112] Y. Liu, J. Wang, X. Zhang, W. Wang, "Contact line pinning and the relationship between nanobubbles and substrates," *J. Chem. Phys.*, **140**, 054705, (2014).
- [113] Z. Guo, Y. Liu, Q. Xiao, X. Zhang, "Hidden Nanobubbles in Undersaturated Liquids," *Langmuir*,

- 32**, 11328–11334, (2016).
- [114] Y. Liu, X. Zhang, "Nanobubble stability induced by contact line pinning," *J. Chem. Phys.*, **138**, 014706, (2013).
- [115] D. Seveno, T.D. Blake, J. De Coninck, "Young's equation at the nanoscale," *Phys. Rev. Lett.*, **111**, 096101, (2013).
- [116] 山田寛, "撥水・親水複合面上での凝縮 に関する研究," 博士論文, 1–105, (2014).
- [117] N. Kameda, N. Sogoshi, S. Nakabayashi, "Nitrogen nanobubbles and butane nanodroplets at Si(1 0 0)," *Surf. Sci.*, **602**, 1579–1584, (2008).
- [118] J.F. Joanny, P.-G. de Gennes, "A model for contact angle hysteresis," *J. Chem. Phys.*, **81**, 552–562, (1984).
- [119] P.G. De Gennes, "Wetting: Statics and dynamics," *Rev. Mod. Phys.*, **57**, 827–863, (1985).
- [120] H. Chen, A. Amirfazli, T. Tang, "Modeling liquid bridge between surfaces with contact angle hysteresis," *Langmuir*, **29**, 3310–3319, (2013).
- [121] S. Sett, P. Sokalski, K. Boyina, L. Li, K.F. Rabbi, H. Auby, T. Foulkes, A. Mahvi, G. Barac, L.W. Bolton, N. Miljkovic, "Stable Dropwise Condensation of Ethanol and Hexane on Rationally Designed Ultrascalable Nanostructured Lubricant-Infused Surfaces," *Nano Lett.*, **19**, 5287–5296, (2019).
- [122] R. Raj, S.C. Maroo, E.N. Wang, "Wettability of graphene," *Nano Lett.*, **13**, 1509–1515, (2013).
- [123] S.R. German, X. Wu, H. An, V.S.J. Craig, T.L. Mega, X. Zhang, "Interfacial nanobubbles are leaky: Permeability of the gas/water interface," *ACS Nano*, **8**, 6193–6201, (2014).
- [124] B. Bhushan, Y. Wang, A. Maali, "Coalescence and movement of nanobubbles studied with tapping mode AFM and tip–bubble interaction analysis," *J. Phys. Condens. Matter*, **20**, 485004, (2008).
- [125] A.C. Simonsen, P.L. Hansen, B. Klösgen, "Nanobubbles give evidence of incomplete wetting at a hydrophobic interface," *J. Colloid Interface Sci.*, **273**, 291–299, (2004).
- [126] M.A. Hampton, A. V. Nguyen, "Nanobubbles and the nanobubble bridging capillary force," *Adv. Colloid Interface Sci.*, **154**, 30–55, (2010).
- [127] Y. Wang, H. Wang, S. Bi, B. Guo, "Nano-Wilhelmy investigation of dynamic wetting properties of AFM tips through tip-nanobubble interaction," *Sci. Rep.*, **6**, 30021, (2016).
- [128] K. Umeda, L. Zivanovic, K. Kobayashi, J. Ritala, H. Kominami, P. Spijker, A.S. Foster, H. Yamada, "Atomic-resolution three-dimensional hydration structures on a heterogeneously charged surface," *Nat. Commun.*, **8**, 1–9, (2017).
- [129] J.E. Sader, J.W.M. Chon, P. Mulvaney, "Calibration of rectangular atomic force microscope cantilevers," *Rev. Sci. Instrum.*, **70**, 3967–3969, (1999).
- [130] F.J. Giessibl, H. Bielefeldt, S. Hembacher, J. Mannhart, "Calculation of the optimal imaging parameters for frequency modulation atomic force microscopy," *Appl. Surf. Sci.*, **140**, 352–357, (1999).

- [131] Y. Hosokawa, T. Ichii, K. Kobayashi, K. Matsushige, H. Yamada, "Small amplitude frequency modulation atomic force microscopy of lead phthalocyanine molecules using cantilever with very high spring constant," *Jpn. J. Appl. Phys.*, **47**, 6125–6127, (2008).
- [132] J.E. Sader, S.P. Jarvis, "Accurate formulas for interaction force and energy in frequency modulation force spectroscopy," *Appl. Phys. Lett.*, **84**, 1801–1803, (2004).
- [133] C.-W. Yang, Y.-H. Lu, I.-S. Hwang, "Imaging surface nanobubbles at graphite – water interfaces with different atomic force microscopy modes," *J. Phys. Condens. Matter*, **25**, 184010, (2013).
- [134] H. An, G. Liu, V.S.J. Craig, "Wetting of nanophases: Nanobubbles, nanodroplets and micropancakes on hydrophobic surfaces," *Adv. Colloid Interface Sci.*, **222**, 9–17, (2015).
- [135] Z. Li, A. Kozbial, N. Nioradze, D. Parobek, G.J. Shenoy, M. Salim, S. Amemiya, L. Li, H. Liu, "Water protects graphitic surface from airborne hydrocarbon contamination," *ACS Nano*, **10**, 349–359, (2016).
- [136] O. Björneholm, M.H. Hansen, A. Hodgson, L.M. Liu, D.T. Limmer, A. Michaelides, P. Pedevilla, J. Rossmeisl, H. Shen, G. Tocci, E. Tyrode, M.M. Walz, J. Werner, H. Bluhm, "Water at Interfaces," *Chem. Rev.*, **116**, 7698–7726, (2016).
- [137] D.M. Huang, C. Sendner, D. Horinek, R.R. Netz, L. Bocquet, "Water slippage versus contact angle: A quasiuniversal relationship," *Phys. Rev. Lett.*, **101**, 226101, (2008).
- [138] G. Tocci, L. Joly, A. Michaelides, "Friction of water on graphene and hexagonal boron nitride from Ab initio methods: Very different slippage despite very similar interface structures," *Nano Lett.*, **14**, 6872–6877, (2014).
- [139] Y. Yamaguchi, H. Kusudo, D. Surblys, T. Omori, G. Kikugawa, "Interpretation of Young's equation for a liquid droplet on a flat and smooth solid surface: Mechanical and thermodynamic routes with a simple Lennard-Jones liquid," *J. Chem. Phys.*, **150**, 044701, (2019).
- [140] S. Mondal, S. Mukherjee, B. Bagchi, "Protein hydration dynamics: Much ado about nothing?," *J. Phys. Chem. Lett.*, **8**, 4878–4882, (2017).
- [141] D. Laage, T. Elsaesser, J.T. Hynes, "Water Dynamics in the Hydration Shells of Biomolecules," *Chem. Rev.*, **117**, 10694–10725, (2017).
- [142] J. Israelachvili, H. Wennerström, "Role of hydration and water structure in biological and colloidal interactions," *Nature*, **379**, 219–225, (1996).
- [143] L. Cheng, P. Fenter, K.L. Nagy, M.L. Schlegel, N.C. Sturchio, "Molecular-scale density oscillations in water adjacent to a mica surface," *Phys. Rev. Lett.*, **87**, 156103, (2001).
- [144] I. Schlesinger, U. Sivan, "New Information on the Hydrophobic Interaction Revealed by Frequency Modulation AFM," *Langmuir*, **33**, 2485–2496, (2017).
- [145] T. Fukuma, R. Garcia, "Atomic- and Molecular-Resolution Mapping of Solid-Liquid Interfaces by 3D Atomic Force Microscopy," *ACS Nano*, **12**, 11785–11797, (2018).
- [146] J.G. Vilhena, C. Pimentel, P. Pedraz, F. Luo, P.A. Serena, C.M. Pina, E. Gnecco, R. Pérez, "Atomic-

- Scale Sliding Friction on Graphene in Water," *ACS Nano*, **10**, 4288–4293, (2016).
- [147] Z. Zhang, S. Ryu, Y. Ahn, J. Jang, "Molecular features of hydration layers probed by atomic force microscopy," *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **20**, 30492–30501, (2018).
- [148] D. Argyris, N.R. Tummala, A. Striolo, D.R. Cole, "Molecular Structure and Dynamics in Thin Water Films at the Silica and Graphite Surfaces," *J. Phys. Chem. C*, **112**, 13587–13599, (2008).
- [149] P. Spijker, T. Hiasa, T. Musso, R. Nishioka, H. Onishi, A.S. Foster, "Understanding the interface of liquids with an organic crystal surface from atomistic simulations and AFM experiments," *J. Phys. Chem. C*, **118**, 2058–2066, (2014).
- [150] S. Wang, L. Zhou, X. Wang, C. Wang, Y. Dong, Y. Zhang, Y. Gao, L. Zhang, J. Hu, "Force Spectroscopy Revealed a High-Gas-Density State near the Graphite Substrate inside Surface Nanobubbles," *Langmuir*, **35**, 2498–2505, (2019).
- [151] E.E. Meyer, Q. Lin, T. Hassenkam, E. Oroudjev, J.N. Israelachvili, "Origin of the long-range attraction between surfactant-coated surfaces," *Proc. Natl. Acad. Sci. U. S. A.*, **102**, 6839–6842, (2005).
- [152] T. Fukuma, B. Reischl, N. Kobayashi, P. Spijker, F.F. Canova, K. Miyazawa, A.S. Foster, "Mechanism of atomic force microscopy imaging of three-dimensional hydration structures at a solid-liquid interface," *Phys. Rev. B*, **92**, 155412, (2015).
- [153] O. Tetens, "Uber einige meteorologische begriffe," *Z. Geophys.*, **6**, 297–309, (1930).

謝辞

本研究を進めるにあたって、多くの方々にお世話になりました。

まず指導教員である高橋厚史教授には学部4年次から現在に至るまで、研究に関する様々な事をご指導して頂きました。研究の方向性や考察に対する助言は勿論のこと、国内・国際学会や論文執筆等の研究成果を発表する機会も多く与えていただき、研究者として成長するチャンスをいつも与えてくださいました。また、ふとした時に語ってくださる先生の人生観から、研究者として、そして教育者としての在るべき姿を学び取ることができたように思います。これまでのご指導ご鞭撻に心より感謝を申し上げるとともに、先生のように多くの後進にチャンスを与えることができる研究者になれるよう、日々精進していきたいと存じます。

本博士論文の審査においては、ご多忙の中、九州大学大学院工学研究院航空宇宙工学部門の安倍賢一教授と同大学院工学研究院機械工学部門の森昌司教授にお引き受けいただき、非常に有益な指摘を多く賜りました。ここに記して謝意を表します。

李秦宜助教には、研究活動についてご指導頂いただけでなく、その研究に対するプロダクティブな姿勢に憧れ、自分も研究者としてこうありたいと常に感じることで研究者としての意識を高めることができました。元極限物理工学研究室所属の西山貴史助教(現在は福岡大学助教)は常に目をかけてくださり、学部生・修士課程の2年間で界面ナノバブルに関する基礎的な知識を多く教えていただきました。技術専門職員の生田竜也さんには、実験装置の取り扱いや実験環境の整備等で大変お世話になりました。生田さんの実験に関する幅広い知見のおかげで、研究をスムーズに進めることができました。また技術専門職員の森下和彦さんには、AFMに関して相談に乗っていただきました。元WPI技術職員である河原朋美さんには研究に関するアドバイスを多々頂きました。秘書の陶江彩さんと山下伸舞子さんには研究活動に関わる全ての事務処理を行っていただき、そのおかげで常に研究に専念することができました。

九州大学大学院工学研究院機械工学部門の高田保之教授には、所有する島津製作所のAFMを共同利用させて頂くなど、実験設備面で多大なるご協力をいただきました。機械工学部門の技術専門職員である福永鷹信さんには基板作製などで実験にご協力していただきました。航空事務室の永尾はなさん、片野恵美子さん、元航空事務室所属の安井香奈さんには事務手続きで大変お世話になりました。また本研究で使用したBruker社のAFMは九州大学中央分析センター所有の共同利用機器であり、渡辺美登里助教をはじめ職員の方々に大変お世話になりました。

半年間の留学先であるカナダ・ウォータールー大学のSushanta Mitra教授には滞在を受け入れていただき、研究の指導だけでなくホームパーティにも招いて頂くなど、公私共にお世話になりました。留学先のオフィスメイトでありかけがえのない友人でもあるEnrique Wagemann博士とSirshendu Misraくんとは研究に関する議論やたわいのない日常会話を毎日のように交わし、国際性を磨く良い経験をさせて頂きました。またEnrique博士の奥方と

愛娘の Francisca Palavecino さんと Emily ちゃんにも大変仲良くしていただき、カナダでの滞在を精神的に支えてくださいました。

研究室の先輩・同期・後輩の皆様には研究室生活で大変お世話になりました。特に、同期である塘陽子助教とは、研究者を目指す同志として互いに励まし合いつつ切磋琢磨しました。おかげさまで、大変楽しい研究生生活を送ることができました。

研究に関連する方々以外にも、多くの方々のご助力をいただきました。特に九州大学探検部の皆様には引退後にも幾度も活動に誘っていただき、部活動を通じて心身共にリフレッシュすることができました。未知を追究し社会に還元するという研究にも通じる姿勢は、探検部活動を通じて培われたものであると確信しております。特に後輩の西澤優子さんには、私生活において多大なる精神的援助をして頂き、心から感謝しております。

最後に、長い学生生活を最後まで支えてくださった家族に感謝の意を表します。父と母の経済的・精神的援助のおかげで何の不安もない学生生活を送ることができました。祖母には帰るたびに優しい言葉をかけていただき、美味しい食事を作ってくださいました。兄には何度もおいしい食事をごちそうしていただきました。弟と妹と交わす何気の無い会話は、私の心を暖かく支えてくださいました。

これまで私を支えてくださった全ての方々に、ありがとうございました。

付録

付録1 コンタミネーションの混入

界面ナノバブルの AFM 観察中，何度かコンタミネーションが固液界面に現れた．このようなコンタミネーションの混入は界面ナノバブル観察を困難にするため，避けるべきである．本付録では，発生したコンタミネーションの観察結果および発生原因について述べる．

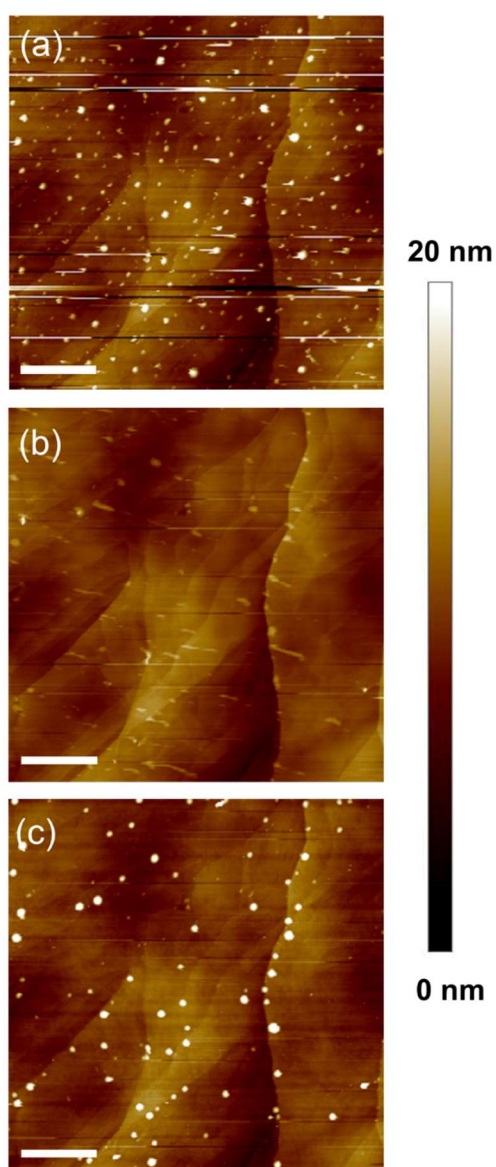


Figure S1.1 PFT height images of a contaminated HOPG/pure water interface. These images are obtained with the load forces of (a) 300 pN, (b) 10 nN, and (c) 300 pN and shown in time order. Scale bars are 1 μm.

Figure S1.1 は PFT モードで得られた HOPG/純水界面の高さ像である。Figure S1.1(a)を見ると、フットプリント半径が 50-100 nm 程度の丸い物体が多数確認できる。その接触角はおよそ 145-164 度であり、一般的な界面ナノバブルが示す接触角の範疇であるが、HOPG 表面で見られるものとしては小さかった(Table 1.1)。押し込み強さを 10 pN まで上げると、丸い物体は左側に引きずられるように移動した(Figure S1.1(b))。界面ナノバブルは強い力で計測しても三相界線のピニングによって移動しない一方、界面ナノ液滴は移動することが報告されている[106]。このことから、この物体はコンタミネーション(ナノ液滴)であると判断できる。Figure S1.1(c)では移動したナノ液滴が、HOPG 表面のステップ構造に沿って並んでいくことがわかる。これはステップ構造がピニングサイトとして働いたからだと考えられる。また Figure S1.1(a)と(c)を比較すると、小さなナノ液滴が消え、残ったナノ液滴のフットプリント半径は明らかに大きくなっている。これは強いスキヤンの過程でナノ液滴同士が合体したからだと考えられる。

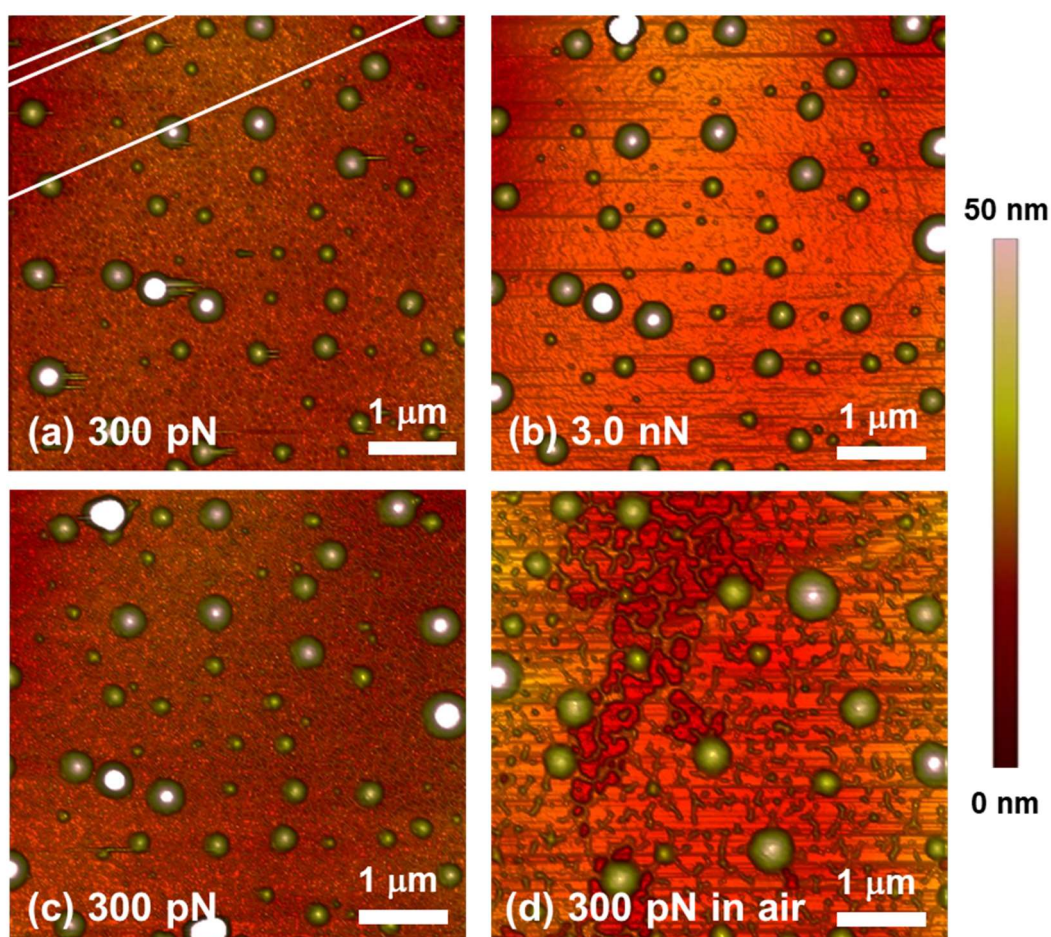


Figure S1.2 PFT height images of nanodroplets on an HOPG surface. These images are obtained with the load forces of (a) 300 pN, (b) 3 nN, (c) 300 pN in pure water and (d) 300 pN in air and shown in time order. White lines shown in (a) indicate the step structures. Scale bars are 1 μm .

Figure S1.2 に、異なる実験で得られた HOPG 表面上のコンタミネーション(ナノ液滴)の高さ像を示す。全ての画像は同じ基板上で計測されている。高さ像で見る限りは界面ナノバブルとの違いはまったくわからず、また接触角も 160-170 度と HOPG 表面で見られるナノバブルの接触角の範囲内であった。この物体が界面ナノバブルではないと結論付けた理由はいくつかある。最も決定的であったのは、この物体が液中だけでなく(Figure S1.2(a-c))、大気中でも計測されたことである(Figure S1.2(d))。他にも、Figure S1.2(a)の白線で示しているようにステップ構造上に重なるように存在している点(Figure 3.3(f)が示す傾向と異なる)や、3.0 nN という強い力で計測しても見かけの形状がほとんど変化していない点(Figure 1.19 が示す傾向と異なる)など、界面ナノバブルと異なるいくつかの性質が観察された。この物体の組成が Figure S1.1 と同じであるかは定かではない。

これらのナノ液滴の生成原因は、HOPG の固定に使用したニトリルゴム系溶剤形接着剤(コニシ株式会社、速乾ボンド G103)の成分が水やエタノールに溶解し HOPG 表面上に付着したからであると考えられる。溶剤を含まない EPO-TEK 377 に接着剤を変更したことで、このナノ液滴は生成されなくなった。

また、ナノ液滴の発生時に界面ナノバブルが同時に現れることは無かった。その理由を考察するため、基板の表面粗さに着目する。Figure S1.3 は(a)界面ナノバブルが生成された HOPG 表面と(b)ナノ液滴が生成された HOPG 表面の高さ像である。HOPG 基板の表面は本質的に平滑であり、実際に界面ナノバブルが生成された表面(Figure S1.3(a))ではその算術平均粗さは 0.22 nm であった。一方、ナノ液滴が生成された表面(Figure S1.3(b))は細かく粒だっているように見え、その算術平均粗さも 1.02 nm と Figure S1.3(a)の約 5 倍となった。このことから、Figure S1.3(b)では基板表面が不溶性のコンタミネーションで覆われており、濡れ性が親水性に変化することで界面ナノバブルの生成が妨げられたと考えられる。この結果は、コンタミネーションを模擬した不溶性の界面活性剤を液中に添加すると基板表面が親水性になり界面ナノバブルが観察されなくなるという Zhang らの結果と一致している[75]。

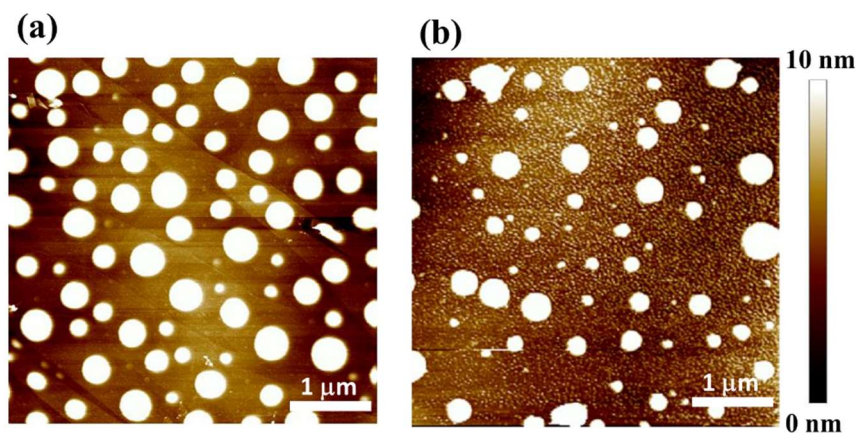


Figure S1.3 Height images of (a) interfacial nanobubbles and (b) interfacial nanodroplets on HOPG surfaces. Their average surface roughness is 0.22 nm and 1.02 nm, respectively.

ここまで述べてきたナノ液滴に由来するコンタミネーションとは別に，固体のコンタミネーションも観察された．Figure S1.4 に溶媒交換法後に観察された固体のコンタミネーションの光学顕微鏡像と AFM 高さ像を示す．厚みは 50-100 nm 程度で，薄い層が堆積しているかのような表面形状が見られた．また，その表面はナノスケールで平滑であったため，HOPG 基板に由来するコンタミネーションの可能性はある．Figure S1.5 にエネルギー分散型 X 線分析(Energy Dispersive X-ray spectrometry: EDX)でコンタミネーションの元素分析を行った結果を示す．結果として，コンタミネーションからは炭素原子のみが検出された．EDX はホウ素以降の原子番号しか検出できないため，空気中の炭化水素系のコンタミネーションが付着した可能性は否定できない．しかしこのコンタミネーションは HOPG 基板を新しいものに変えると現れなくなったため，HOPG 基板に由来するコンタミネーションである可能性が高い．HOPG 基板はそのロットによる個体差があると考えられるため，界面ナノバブル計測のようにコンタミネーションに敏感な実験を行うときは注意が必要である．

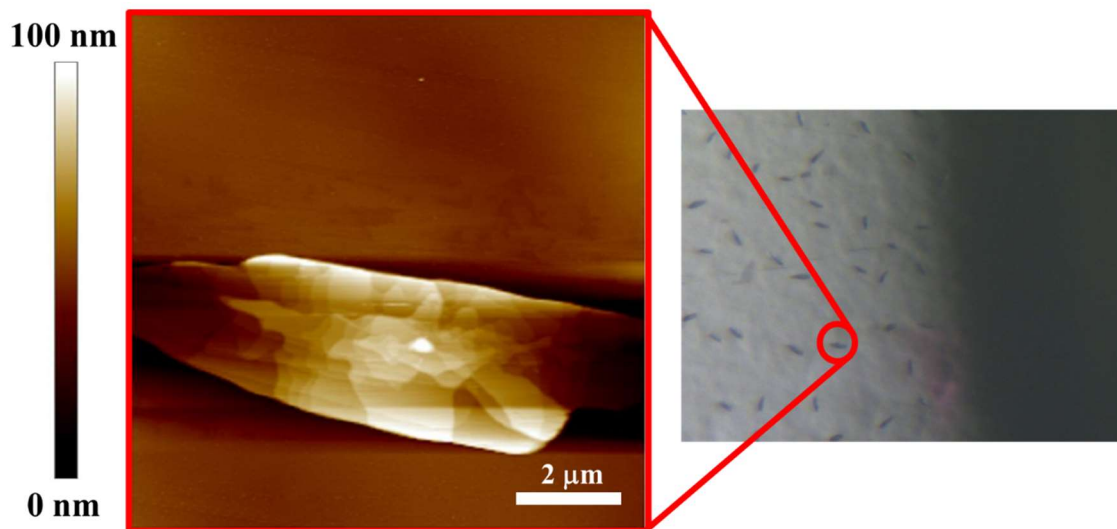


Figure S1.4 Optical and AFM height images of contaminations observed on HOPG surfaces after solvent exchange method.

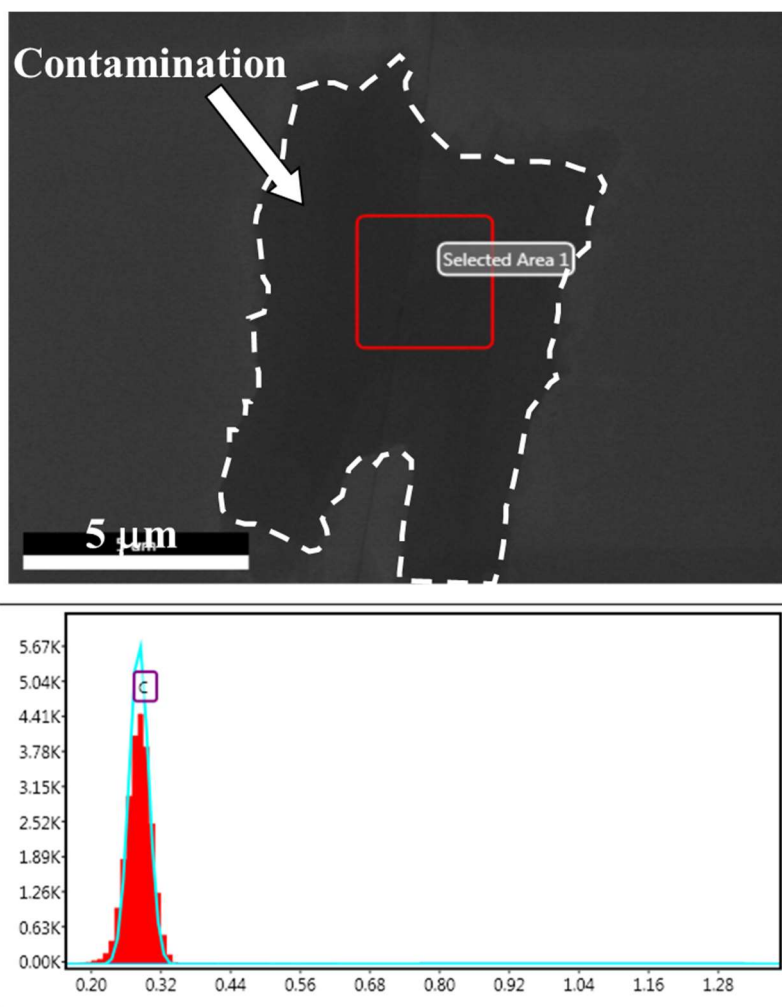


Figure S1.5 Analysis of the contamination appeared on HOPG surface by using EDX. Top image is a SEM image of the contamination. White broken line indicates the edge of contamination. EDX analysis was conducted at the region indicated by the red line. Carbon atom was detected from the contamination.

付録 2 FM モード計測中の探針の押し込み強さ

PFT モードでは、探針のばね定数とたわみ量がわかればフックの法則から AFM 探針に働く力を求めることができる。しかし共振周波数のシフト量をフィードバックに用いる FM モードにはフックの式は適用できないため、探針に働く力は Sader の式(4.1)から周波数シフトカーブをフォースカーブに変換することで算出する。Figure S2.1 に、Sader の式(4.1)を用いて本文中の FM 計測で用いられた探針の押し込み強さ(Figure 4.1(a-c), 4.8(a-d), 4.9(a-c))を求めた結果を示す。

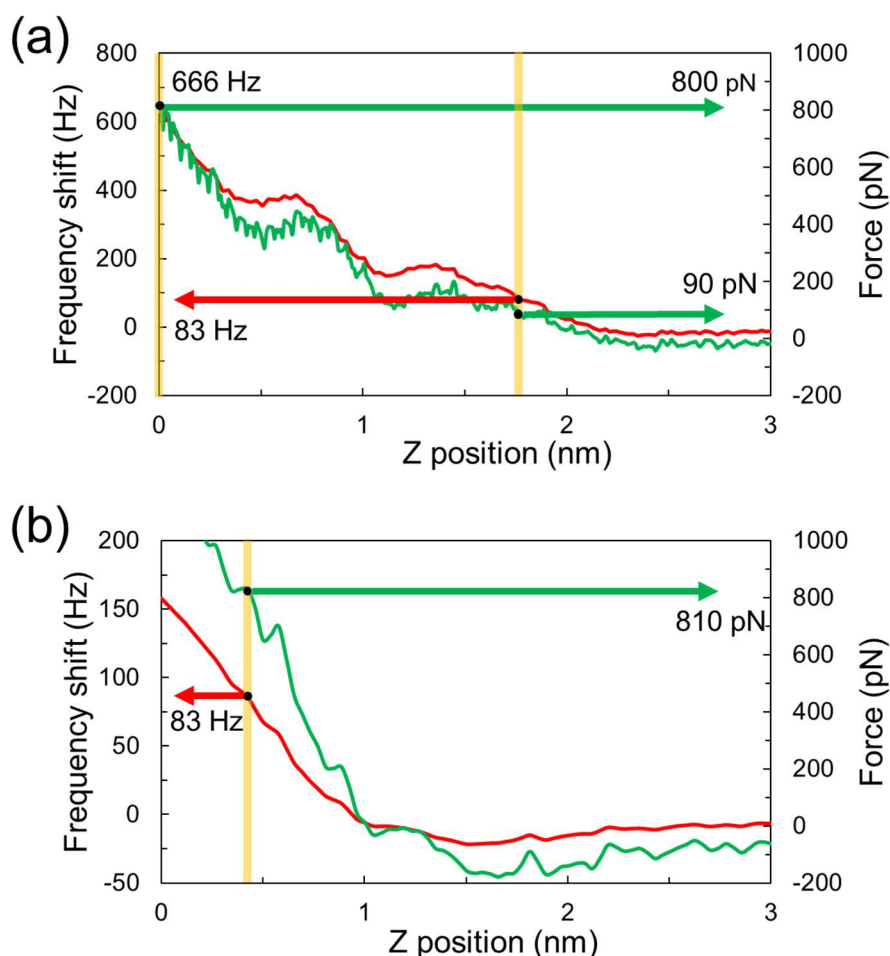


Figure S2.1 Averaged frequency shift–distance curves (red lines) and the corresponding force curves (green lines) translated by Sader’s formula[132] with amplitudes of (a) 0.8 nm and (b) 4.0 nm. The black dots indicate the preset values of the frequency shifts (+83 Hz and +666 Hz) and the corresponding load force. In (a), the load forces of 90 and 800 pN correspond to frequency shifts of +83 and +666 Hz; the same load forces were used in Figure 4.1(b, c) and 4.8(a–d) and Figure 4.9(b, c), respectively. In (b), the load force of 810 pN corresponds to a frequency shift of +83 Hz; this load force was used in Figure 4.1(a) and 4.9(a).

付録3 FM モード計測中の熱ドリフトの影響

AFM での計測中に測定装置への熱の出入りがあると、熱ドリフトによって試料と探針の相対距離が変動してしまう場合がある。測定装置全体の温度を一定にすることは不可能であるため、熱ドリフトを完全に無くすことはできない。特に FM モードで非常に微小なスケールを観察する場合においては、熱ドリフトによる計測結果への影響もまた大きい。本付録では、熱ドリフトによって計測結果が変化した例を示す。

Figure S3.1 は HOPG 表面の同じ領域を続けて計測した高さ像(トレース)である。Figure S3.1(a)は上から下にスキャンした画像であり、整列層は縦方向と右上から左下への斜め方向の2種類の整列構造を示している。しかしながら、Figure S3.1(b)は同じ領域で計測したにも関わらず、整列層の方向が明らかに Figure S3.1(a)と異なっている。これは熱ドリフトによって観察領域がずれながら計測されているからである。

Figure S3.2 は HOPG 表面の気体分子層上の同位置を約 1 分間隔で 2D 周波数シフトマッピングした結果である。Figure S3.2(a-c)のそれぞれの底面のゆがみ方が異なることが、Figure S3.2(d)の比較からわかる。もしこの計測が基板表面の形状を反映しているものであれば、ゆがみは全て同じ形のはずである。したがって、この計測底面のゆがみは熱ドリフトに由来するものであると言える。

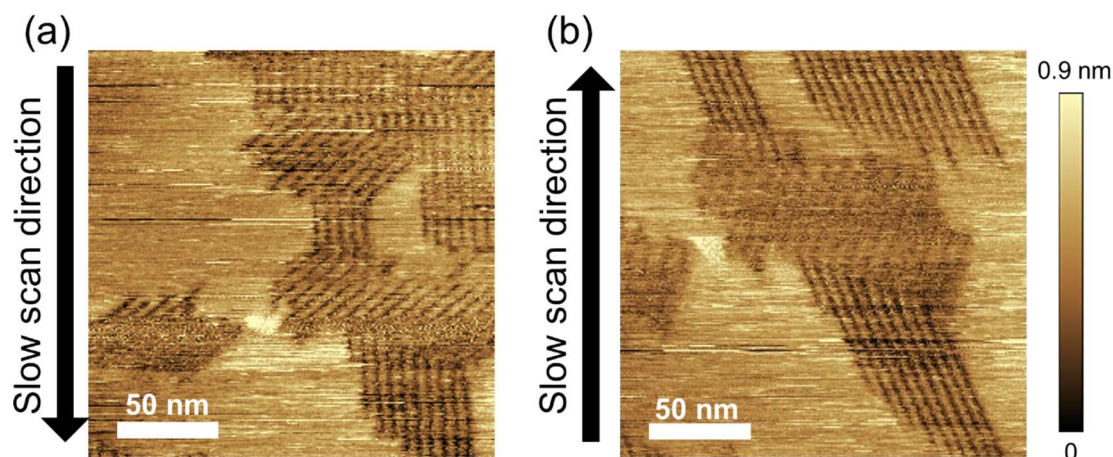


Figure S3.1 Trace height images of gas layers adsorbed on HOPG surface. The image (a) was scanned from top side to bottom side and (b) was obtained by scanning in the opposite direction.

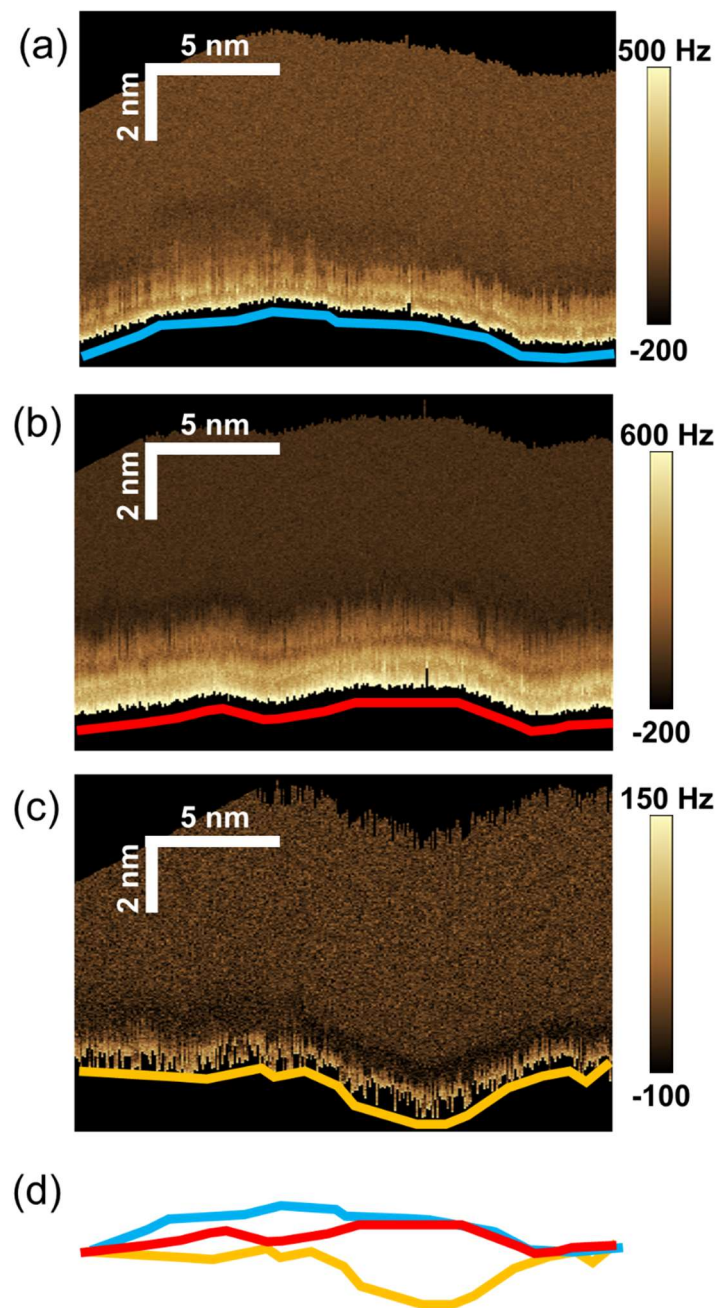


Figure S3.2 2D frequency-shift maps in the approach on an HOPG surface with adsorbed gas layers. Oscillation amplitude was 0.3 nm. Preset frequency shift amounts were (a) 333 Hz, (b) 666 Hz, and (c) 83 Hz, respectively. These images were obtained at the same position and shown in time order. (d) shows the base lines of the 2D frequency-shift maps.

付録 4 探針のダメージが FM 計測に与える影響

FM モードでの計測時，特に計測領域が小さくなると，探針先端の状態が計測結果に影響するようになる．例えば Figure S4.1 は，コンタクトモードによって探針先端がダメージを受ける前後での気体分子層の計測結果である．ダメージを受ける前の高さ像(Figure S4.1(a-d))では整列層がきれいな列を成しているが，ダメージを受けた後の高さ像(Figure S4.1(e-h))ではその列が歪んでいるのがわかる．正確な形状像を得るには，状態の良い探針を用いた計測が必要不可欠である．

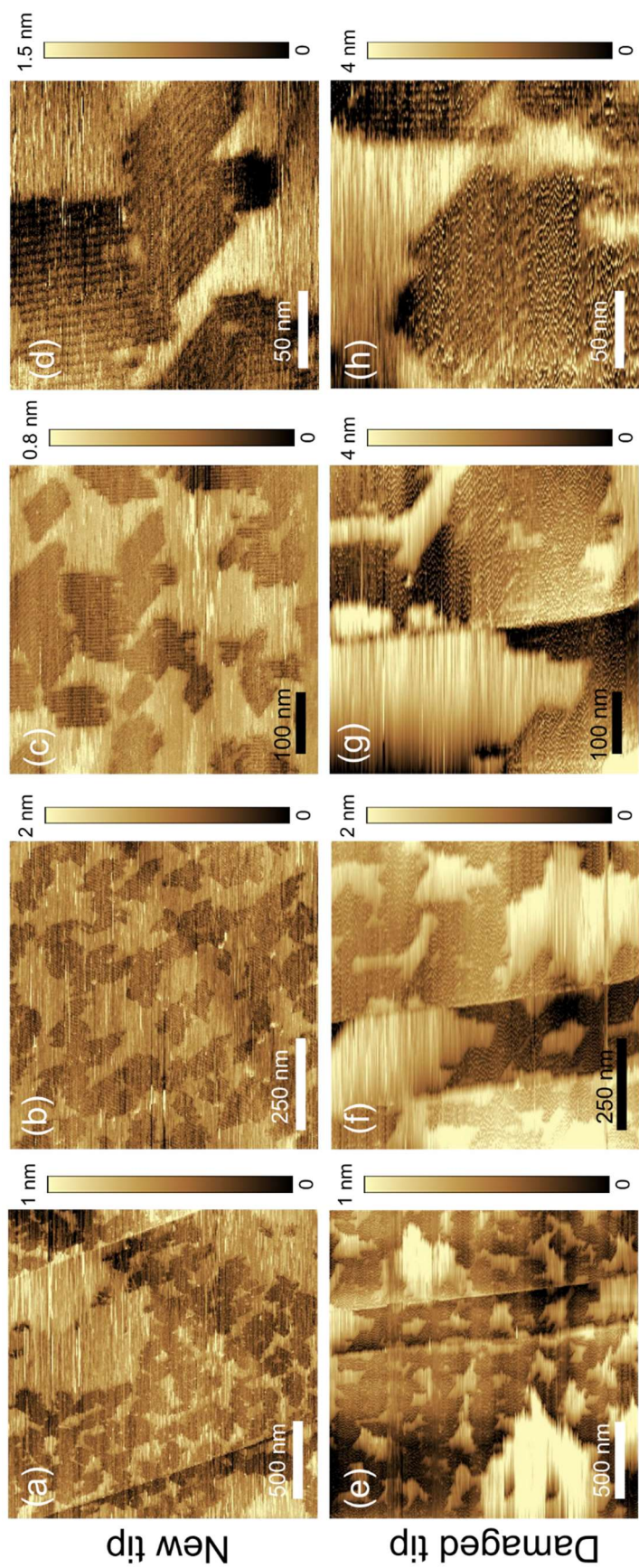


Figure S4.1 Height images of adsorbed gas layers obtained by (a-d) a new tip and by (e-f) the tip of which the apex was damaged by a contact mode scanning. Scanning area were (a, e) $2 \times 2 \mu\text{m}$, (b, f) $1 \times 1 \mu\text{m}$, (c, g) $500 \times 500 \text{ nm}$, (d, h) $200 \times 200 \text{ nm}$, respectively.

付録 5 加熱に対する界面ナノバブルの超安定性の理論的検討

1.2.1.3 節で述べたように，界面ナノバブルは加熱に対する超安定性を持っている．この超安定性には三相界線のピンングが関わっているとされているが，それを説明する理論的なアプローチは未だにない．付録では，界面ナノバブルの三相界線のピンングを考慮に入れた上で，熱に対する超安定性を理論的に考察する．

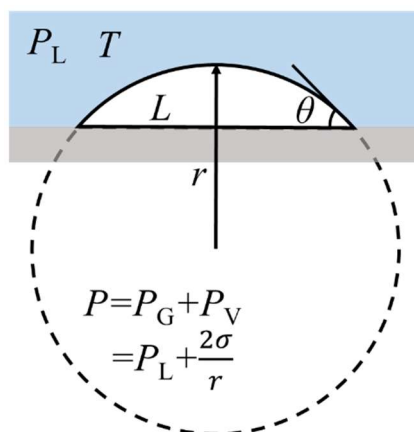


Figure S5.1 Schematic diagram of the parameters of surface nanobubbles.

Fig.S5.1 のように界面ナノバブルを考える．パラメータは θ : 気相側の接触角[degree], r : 曲率半径[m], L : フットプリント半径[m], T : 液中の温度[°C], P : ナノバブル内の圧力[Pa], P_L : 液中の圧力[Pa], P_V : 飽和蒸気圧[Pa], P_G : ナノバブル中の気体分子による圧力, σ : 気液界面の表面張力[N/m]とする．

温度 T_0 においてフットプリント半径 L_0 かつ接触角 θ_0 の界面ナノバブルが，温度 T になった際の θ を求める．このとき界面ナノバブルにはピンングが働くためフットプリント半径は常に L_0 で一定であるとする．また幾何学的に $r = L/\sin \theta$ が与えられる．界面ナノバブル内の圧力 P は周囲の圧力 P_L (本実験では大気圧)とラプラス圧の和で与えられるため，Young-Laplace の式(1.4)から

$$P = P_L + \frac{2\sigma}{L \sin \theta} \quad (\text{S5.1})$$

と表せる．加えて， P は気体分子による圧力 P_G と水の飽和蒸気圧 P_V の和でも表せるため

$$P = P_G + P_V \quad (\text{S5.2})$$

とも表せる． ナノバブル中の気体分子の物質質量 n_G は温度によって増減しないと仮定すると，状態方程式より

$$n_G = \frac{\pi L^3 P_G (2 + \cos \theta)(1 - \cos \theta)^2}{3RT} \quad (\text{S5.3})$$

と表せる． $T=T$ および $T=T_0$ において n_G は等しいため，式(S5.3)から以下の関係が成り立つ．

$$\frac{\pi L_0^3 P_G(T) (2 + \cos \theta)(1 - \cos \theta)^2}{3RT} = \frac{\pi L_0^3 P_{G0} (2 + \cos \theta_0)(1 - \cos \theta_0)^2}{3RT_0} \quad (\text{S5.4})$$

式(S5.4)を整理すると，式(S5.5)が得られる．

$$P_G(T) = \frac{T \sin^3 \theta (2 + \cos \theta_0)(1 - \cos \theta_0)^2}{T_0 \sin^3 \theta_0 (2 + \cos \theta)(1 - \cos \theta)^2} \times P_{G0} \quad (\text{S5.5})$$

ここで， P_V は Tetens の近似式[153]によって式(S5.6)のように与えられる．

$$P_V = 610.78 \times 10^{\left(\frac{7.5T}{T+237.3}\right)} \quad (\text{S5.6})$$

式(S5.2)に式(S5.1)，(S5.6)をそれぞれ代入すると，式 S(5.7)が得られる．

$$P_L + \frac{2\sigma}{\sin \theta} = P_G(T) + 610.78 \times 10^{\left(\frac{7.5T}{T+237.3}\right)} \quad (\text{S5.7})$$

$T=T$ および $T=T_0$ のときの条件をそれぞれ式(S5.7)に代入することで，連立方程式(S5.8)が得られる．ここで，表面張力の温度依存性は無視できるものとする．

$$\left\{ \begin{array}{l} T = T, \quad P_L + \frac{2\sigma}{\sin \theta} = \frac{T \sin^3 \theta (2 + \cos \theta_0)(1 - \cos \theta_0)^2}{T_0 \sin^3 \theta_0 (2 + \cos \theta)(1 - \cos \theta)^2} \times P_{G0} + 610.78 \times 10^{\left(\frac{7.5T}{T+237.3}\right)} \\ T = T_0, \quad P_L + \frac{2\sigma}{\sin \theta_0} = P_{G0} + 610.78 \times 10^{\left(\frac{7.5T_0}{T_0+237.3}\right)} \end{array} \right. \quad (\text{S5.8})$$

式(S5.8)の両辺を引いて整理すると，式(S5.9)のようになる．

$$P_{G0} \left\{ 1 - \frac{T \sin^3 \theta (2 + \cos \theta_0)(1 - \cos \theta_0)^2}{T_0 \sin^3 \theta_0 (2 + \cos \theta)(1 - \cos \theta)^2} \right\} + 610.78 \left\{ 10^{\left(\frac{7.5T_0}{T_0+237.3}\right)} - 10^{\left(\frac{7.5T}{T+237.3}\right)} \right\} - \frac{2\sigma}{L_0} (\sin \theta_0 - \sin \theta) = 0 \quad (S5.9)$$

ここで、式(S5.1), (S5.2)から P_{G0} は式(S5.10)のようになる。

$$P_{G0} = P_L - 610.78 \times 10^{\left(\frac{7.5T_0}{T_0+237.3}\right)} + \frac{2\sigma}{L_0} \sin \theta_0 \quad (S5.10)$$

式(S5.10)を式(S5.9)に代入することで、最終的に θ と T の関係は式(S5.11)のように得られる。

$$\left\{ P_L - 610.78 \times 10^{\left(\frac{7.5T_0}{T_0+237.3}\right)} + \frac{2\sigma}{L_0} \sin \theta_0 \right\} \times \left\{ 1 - \frac{T \sin^3 \theta (2 + \cos \theta_0)(1 - \cos \theta_0)^2}{T_0 \sin^3 \theta_0 (2 + \cos \theta)(1 - \cos \theta)^2} \right\} + 610.78 \left\{ 10^{\left(\frac{7.5T_0}{T_0+237.3}\right)} - 10^{\left(\frac{7.5T}{T+237.3}\right)} \right\} - \frac{2\sigma}{L_0} (\sin \theta_0 - \sin \theta) = 0 \quad (S5.11)$$

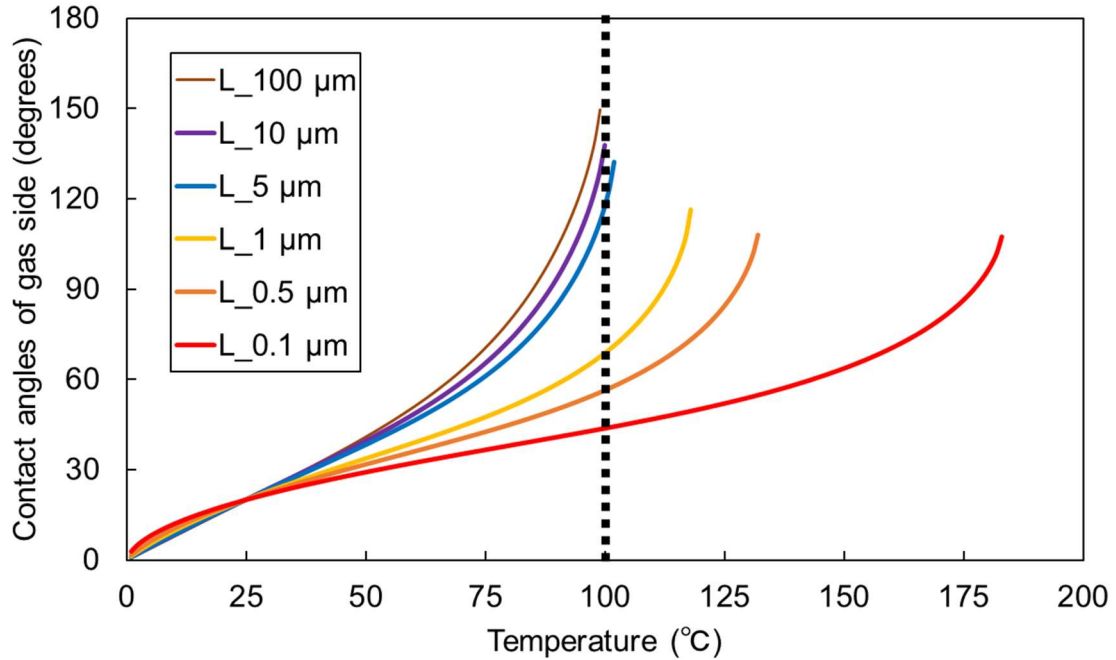


Figure S5.2 Relationship between contact angles of interfacial nanobubbles and temperature ($T_0 = 25$ °C, $\theta_0 = 20$ °)

式(S5.11)を満たす θ と T をプロットすると, Figure S5.2 が得られる. この時, $\sigma = 0.072$ N/m, $T_0 = 25^\circ\text{C}$, $\theta_0 = 20^\circ$, $P_L = 101300$ Pa である. それぞれの曲線の終端における温度が, その気泡が安定して存在しうる限界の温度であり, それより高い温度では式(S5.11)を満たす角度が無くなるため不安定になると考えられる.

Figure S5.2 から, フットプリント半径が小さなバブルほど高温でも安定でいられることがわかる. $0.1 \mu\text{m}$ の界面ナノバブルは 180°C 付近まで安定して存在できることになる. それより大きなフットプリント半径を持つ界面バブルにおいても不安定になる温度は 100°C を超えており, フットプリント半径 $10 \mu\text{m}$ の界面バブルでようやく限界温度が 100°C となった. この結果は, 界面ナノ(マイクロ)バブルが加熱に対して超安定性を持つことを理論的に示している. Figure S5.2 の結果は, 90°C に加熱された基板上で界面ナノバブルが安定に存在し続けるという Zhang らの結果とも一致する[29] (Figure 1.7).

しかしながら, この理論は界面ナノバブル内部の気体分子量が温度によって変化しないという仮定の下に成り立っている. 一方, 界面ナノバブルは液中からの溶存ガスの流入とナノバブル内部からのガス流出が釣り合うことでその形状を保っているというのが現在有力な解釈であり[84,88], また実験でも液中とナノバブル間で気体分子の交換が起きていることが示唆されている[123]. したがって本付録で示した理論は完璧であるとは言えず, さらに厳密な内容へと改善させるには, 気体分子量の交換・変動を考慮する必要がある.