九州大学学術情報リポジトリ Kyushu University Institutional Repository

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	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	1
1.2.2.1	溶媒交換法1	1
1.2.2.2	2 マイクロ波照射12	2
1.2.2.3	電気分解1	3
1.2.3.	理論14	4
1.2.3.1	コンタミネーション理論14	4
1.2.3.2	9動的平衡理論1	5
1.2.3.3	・ピニングとガス過飽和1	7
1.2.4.	より厚みが薄い吸着気体分子層19	9
1.2.4.1	マイクロパンケーキ2	1
1.2.4.2	2 整列層と非整列層	1
1.3.	イメージング	3
1.3.1.	光学顕微鏡2	3
1.3.2.	透過型電子顕微鏡24	4
1.3.3.	原子間力顕微鏡	5
1.3.3.1	振幅変調(Amplitude modulation: AM)モード2	7
1.3.3.2	とピークフォースタッピング(Peakforce tapping: PFT)モード	7
1.3.3.3	周波数変調(Frequency modulation: FM)モード29	9
1.4.	研究目的	0
1.5.	論文の構成	0
第2章	探針の濡れ性がナノバブル計測に与える影響3	1
2.1.	概要	1
2.2.	探針の作製	1
2.3.	試料と計測の準備	3
2.4.	PFT モードによる界面ナノバブル観察	4
2.5.	界面ナノバブル形状の再構築	9
2.6.	まとめ	3
第3章	界面ナノバブルのピニング44	4

概要	44			
三相界線に働く力	44			
線張力	44			
ピニング	46			
界面ナノバブルのピニングの定量的な評価	47			
三相界線の縮小と拡大	51			
合体した界面ナノバブルの安定性	54			
界面ナノバブルの生成メカニズム	57			
まとめ	59			
吸着気体分子層と水和構造	60			
概要	60			
試料と計測の準備	60			
吸着気体分子層の可動性	61			
水和構造の計測	69			
水和構造	69			
高さ像と周波数シフトカーブの比較	70			
気体分子が水和構造に与える影響	78			
吸着気体分子層がある場合と無い場合の水和構造	79			
まとめ	81			
総括	82			
	84			
	94			
	96			
/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				
付録 3 FM モード計測中の熱ドリフトの影響				
付録4 探針のダメージが FM 計測に与える影響				
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				
	 概要			

Lists of Figures

Figure 1.1 Three-dimensional image of interfacial nanobubbles obtained by AFM2
Figure 1.2 A photo of an HOPG and a schematic image of step and terrace structures on an HOPG
surface5
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]
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 $5 \times 5 \ \mu m^2 [54]$ 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 μ m \times 5 μ 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 t	time, (c)	microwave	power,	and	(d)dissolved	oxygen	concentration	on	the
formation of	f nanobul	bbles[66]							.13

- 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]......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 1.16 (a) Schematic image of interfacial nanobubble observation by using AFM......26

- 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 μ m × 1 μ 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 2.6 (a) Penetration depth δ [calculated from Eq. (4)] scanned with the hydrophobic, unprocessed, and hydrophilic tips, and plotted as a function of rtrue; (b) scatter plot of htrue [calculated from Eq. (1)] versus happ; (c) rtrue plotted versus rapp. 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 Figure 3.2 Schematic diagram of the surface tension and pinning force working at three-phase contact Figure 3.3 Topographical PF-QNM images ($5 \times 5 \mu m$) 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) Figure 3.4 Scatter plot of the pinning force as a function of footprint radius. The pinning forces were 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 Figure 3.6 Behavior of (a, c, e, and g) small and (b, d, f, and h) large nanobubbles flattened by strong 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

- Figure 4.1 (a, b) Height images (2 μm × 2 μm) 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 nm × 200 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 4.5 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.
- Figure 4.7 Analysis of the bare HOPG/pure water interface. (a) Height image (3 μm × 3 μm). 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 4.9 HOPG surface with adsorbed gas layers under high load force. (a) Height image (2 μm × 2 μm). 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).....76

List of Tables

- 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逼く存在しており, 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て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る.

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 μm 以下の微細な気泡はファインバブルと呼ばれ,鉱物粒子の選 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 1~100 μm のものはマイクロバブル,直径 1 μm 以下のも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 μm 以下,厚み 100 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. 一般に固体基板上の気泡(あるいは液滴)の接触角 θ は、固体一気体一液体の三相界線 (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.

$$\gamma_{\rm SG} = \gamma_{\rm SL} + \gamma_{\rm LG} \cos\theta \tag{1.1}$$

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,親水性基板上の界面ナノバブルは撥水性基板上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.

	_							
determined from water sides. * indicates the static contact angles.								
substrates and nanoscopic contact angles of interfacial nanobubbles. All contact angles we	ere							
Table 1.1 Advancing and receding contact angles of macroscopic water contact angles of varies	Jus							

Table 1.1. A dynamics and manding contrast angles of managemic verter contact angles on vertexes

Substrates	Advancing (or static*)	Receding contact	Contact angles of interfacial nanobubbles
	contact angles [degree]	angles [degree]	[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]	$108 \pm 5*$		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 が示したものと同じ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.

$$t_{\text{life}} \approx \begin{cases} \frac{R_0^2 \rho_{\text{g}}}{2Dc_{\text{s}}|\zeta|} & \text{for large } R_0 \text{ and } \zeta < 0\\ \frac{R_0^2 \rho_{\text{g}}}{3Dc_{\text{s}}} & \text{for small } R_0 \text{ and any } \zeta \end{cases}$$
(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、

$$\zeta = \frac{c_{\infty}}{c_{\rm s}} - 1 \tag{1.3}$$

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

$$P = P_0 + \frac{2\gamma_{\rm LV}}{R_{\rm (t)}}$$
(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 $R_{(t)} \gg \frac{2\eta_{LV}}{P_0}$ であれば式(1.2)中の large R_0 に対する式が, $R_{(t)} \ll \frac{2\eta_{LV}}{P_0}$ 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, $\frac{2\eta_{LV}}{P_0} \approx 1.4$ µm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, $R_0 = 10$ nmでは $t_{life} = 1$ µs, $R_0 = 100$ nmでは $t_{life} = 0.1$ msとなり, 一瞬で消滅してしまうことになる[8]. また $R_0 = 10$ µm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 $5 \times 5 \ \mu m^2$ [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 相界線のピニング(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 ℃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 ℃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 ℃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 ℃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].

て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 気の純水を用いている.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}はそれぞれ以下のようになる.

$$j_{\rm in} = \frac{2\pi sLD}{\tan\theta} \tag{1.5}$$

$$j_{\text{out}} = \pi r D \left(1 - \frac{c_{\infty}}{c(L)} \right)$$
(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c₀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 m³/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].

三相界線のピニ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 ピニングとガス過飽和

固気液三相界線のピニングは、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、ピニ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 ルの三相界線がピニ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、ピニ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ニ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ニングされているこ 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ニ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ニ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.

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

ここで*f*(θ)は

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

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

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

$$\frac{d\theta}{dt} = -\frac{4D}{L^2} \frac{c_{\rm s}}{\rho_{\rm g}} (1 + \cos\theta)^2 f(\theta) \left[\frac{\rm L_c}{L} \sin\theta - \zeta\right]$$
(1.10)

ここで、 $L_c = \frac{4\gamma_L v}{P_0}$ 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.

$$\sin \theta_{\rm e} = \zeta \frac{L}{L_{\rm c}} \tag{1.11}$$

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_i 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ニ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プニングがピニ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 1.5h 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、三相界線の強いピニ 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)の自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ニ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 ℃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 分の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 ℃)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 加する必要があり、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 $5 \mu m[46]$.

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プニング(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ンジを生じさせ、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いての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.

(a) Ostwald-ripening nanobubbles





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な点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圧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,ナノバブルを圧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圧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ー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、ナノ液滴はソンブ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 μ m × 1 μ 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ニ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・親水性・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 ℃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 μ m.

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 ℃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充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圧し潰してしまい、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 μ 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.

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 (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. Separation = 0 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た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 Separation = 30 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 ヘジャンプする(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 カへの変化は、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 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 $1 \mu m$.

第1章で述べたように、界面ナノバブルに良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、ナノ液滴はソンブ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ニングが起きる 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ニングの 位置で決定されることになる.ピニ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ニ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.

$$h_{\rm true} = h_{\rm app} + \delta \tag{2.1}$$

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

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

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

境界条件 $x = r_{true}$, 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.

$$\delta = R_{\rm app} - h_{\rm app} - \sqrt{R_{\rm app}^2 - r_{\rm true}^2}.$$
 (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.

$$h_{\rm true} = R_{\rm app} - \sqrt{R_{\rm app}^2 - r_{\rm true}^2}.$$
 (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rtrue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rtrue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23,14,0nm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,0nm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ことがわかる.

rtrueに対するrapp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, rtrueとrapp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.

42

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ニング 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ニング

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 界線のピニ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,三相界線に働くピニングを 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ニングに 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"ピニングフォース"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ニングを定量的に評価する.得られたピニ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ニングがどのように寄与しているかを考察する.また,ピ ニ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)とピニ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rを考慮して拡張された Young の式は式(3.1)で表される.

$$\gamma_{\rm SG} = \gamma_{\rm SL} + \gamma_{\rm LG} \cos\theta - \frac{\tau}{r} \tag{3.1}$$

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)

$$\cos\theta = \cos\theta_{\rm Y} - \frac{\tau}{\gamma_{\rm LV}r} \tag{3.2}$$

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、少な くともフットプリント半径が 1 µm 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 µm 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な不均一(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. ピニングが強く働くような基板上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 の評価はピニングの間接的な 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ニングの評価は難しい. そのため,界面ナノバブルのピニ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ニングの定量的な評価

上述した通り,ピニングは 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、そのピニ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"ピニングフォース"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ニングを定量的に評価する.

$$\cos\theta = \cos\theta_{\rm Y} - \frac{F_{\rm P}}{\gamma_{\rm LG}} \tag{3.3}$$

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 ($5 \times 5 \mu m$) 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 分後の強い力での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.また自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 での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.

49



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ニングフ 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 $\theta_{\rm Y}$ = 89°, $\gamma_{\rm LG}$ = 72 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ニング 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、 ピニングフォースの 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, 強い力で圧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、強い力で圧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ニングフォースが 三相界線に強く働いたことを意味している. Figure 3.5 にピニ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.

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 3.1 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.

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,接触角とピニングフォースは全て の場合で増加しており,高さと内圧は減少している.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 界線のピニ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ニ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ニ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圧し潰される(Figure 3.6(c,d)).この時,界面ナノバブルの接触角はピニ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(ディピニング)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

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

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.

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(オストワルドライプニング).ディピニングされた三相 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ニングされる(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ニ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圧し潰される前よりも大きくなる.また,ピニ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,ピニ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にも最大値近傍のピニ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ニ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.

これまでにも、界面ナノバブルのオストワルドライプ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、オストワルドライプ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 り合っていても、三相界線にピニングが働けばオストワルドライプ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プ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 Figure3.3(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ニングフォースを示した Table 3.3 を見ると,半球 状部分ではピニ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ニ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、三相界線でピニングフ 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ニ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ニ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にも 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 らえる.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、ピニン 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 はこれまでには、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(ピニングフォース)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.

このピニ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け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 角がピニ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,三相界線がピニングさ 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(ピニングフォース)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、結果としてピニ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、 ピニ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、溶媒交換法から充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 での計測後にピニ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"ピニングフォース"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 働くピニングを定量的に評価した. その結果, 生成された直後はピニ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ニ 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ニ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、ピニングフォースとオストワルドライプニ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 状部分ではピニ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、ピニ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. 特にそのピニング現象は,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ニング現象を引き起こすのか全く分かっていない.例えばピニング 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ニングされるの 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 う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の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査することで、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割断し,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 × 256 pixel² 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 $(2 \ \mu m \times 2 \ \mu m)$ 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 nm × 200 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Δ*f*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.

$$F(z) = 2k \int_{z}^{\infty} \left(1 + \frac{A^{\frac{1}{2}}}{8\sqrt{\pi(h-z)}} \right) \Omega(h) \, dh - \sqrt{2}k \int_{z}^{\infty} \frac{A^{\frac{3}{2}}}{\sqrt{h-z}} \frac{d\Omega(h)}{dh} dh$$
(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], $\Omega = \frac{\Delta f}{f_{res}}$, *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 面の気相を圧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 retrace 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)の整列層もスキャンの方向に 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,固体一気 体分子間の相互作用ポテンシャルは一般に,気体一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,両者の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ニングが働き, 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 強いピニ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が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、これまでにも議論されている. 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える. 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.

67



Figure 4.6 Height images $(5 \times 5 \ \mu m)$ 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 線のピニングのみならず、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 ー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 $(3 \ \mu m \times 3 \ \mu m)$. 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.Zposition 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 $(2 \ \mu m \times 2 \ \mu m)$. Scale bar is 500 nm. (b) Magnified image $(0.5 \ \mu m \times 0.5 \ \mu m)$ 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.

74



Figure 4.9 HOPG surface with adsorbed gas layers under high load force. (a) Height image ($2 \mu m \times 2 \mu m$). 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層がかれ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にあれば, 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そ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)は溶媒交換法の後に計測した 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 μ m × 3 μ m). (b, c) 2D frequency-shift maps in the approach and retraction, respectively. (d) Averaged frequency shift curves.

アプローチ中,Zposition=2.4nm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ニ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Zposition=4nm 付近まで続いた. これ は探針表面でピニングが強く働き、気液界面の大きな変形が促されたからである.最終的に、 三相界線のピニ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 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 = 1.2-2.6 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 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 nm)よりも基板に近い位置でピークが現れた(Z = 1.4 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 nm),周波数シフト は3層目の水和層を超えて Z = 2.6 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 る時,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 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.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.

81

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 ルに働くピニ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"ピニングフォース"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 のピニ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ニングが働き、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ニ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, ピニングフォースとオストワルド ライプニ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 状部分ではピニ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, ピニングフォース 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ニ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 ニ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ァ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

- 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).
- 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. Considine, 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 selfassembly 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).
- 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. Schonherr, 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 ultrasouond 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. Schmittel, 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 H 2 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 selfassembled 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).
- 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いただきました.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 μ m.

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 ることがわかる. 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. これは強いスキャ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 μ m.
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,FigureS1.2(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 に溶媒交換法の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がある. 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2FM 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3FM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(ad))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) $2 \times 2 \mu m$, (b, f) $1 \times 1 \mu m$, (c, g) $500 \times 500 \mu m$, (d, h) $200 \times 200 \mu m$, 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ニ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ニングを考慮に入 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ニ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 $\mathbf{r} = L/\sin\theta$ 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

$$P = P_{\rm L} + \frac{2\sigma}{\frac{L}{\sin\theta}}$$
(S5.1)

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

$$P = P_{\rm G} + P_{\rm V} \tag{S5.2}$$

とも表せる. ナノバブル中の気体分子の物質量 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

$$n_{\rm G} = \frac{\pi L^3 P_{\rm G}}{3RT} \frac{(2 + \cos\theta)(1 - \cos\theta)^2}{\sin^3\theta}$$
(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.

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

式(S5.4)を整理すると、式(S5.5)が得られる.

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

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

$$P_{\rm V} = 610.78 \times 10^{\left(\frac{7.5T}{T+237.3}\right)}$$
(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.

$$P_{\rm L} + \frac{2\sigma}{\frac{L}{\sin\theta}} = P_{\rm G}(T) + 610.78 \times 10^{\left(\frac{7.5T}{T+237.3}\right)}$$
(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.

$$\begin{cases} T = T, \ P_{L} + \frac{2\sigma}{\frac{L_{0}}{\sin\theta}} = \frac{T}{T_{0}} \frac{\sin^{3}\theta}{\sin^{3}\theta_{0}} \frac{(2 + \cos\theta_{0})(1 - \cos\theta_{0})^{2}}{(2 + \cos\theta)(1 - \cos\theta)^{2}} \times P_{G0} + 610.78 \times 10^{\left(\frac{7.5T}{T + 237.3}\right)} \\ T = T_{0}, \ P_{L} + \frac{2\sigma}{\frac{L_{0}}{\sin\theta_{0}}} = P_{G0} + 610.78 \times 10^{\left(\frac{7.5T_{0}}{T_{0} + 237.3}\right)} \end{cases}$$
(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.

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

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

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

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.

$$\begin{cases} P_{\rm L} - 610.78 \times 10^{\left(\frac{7.5T_0}{T_0 + 237.3}\right)} + \frac{2\sigma}{L_0} \sin\theta_0 \\ + 610.78 \left\{ 10^{\left(\frac{7.5T_0}{T_0 + 237.3}\right)} - 10^{\left(\frac{7.5T}{T + 237.3}\right)} \right\} - \frac{2\sigma}{L_0} (\sin\theta_0 - \sin\theta) = 0 \end{cases}$$
(S5.11)



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

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, $T_0 = 25^{\circ}$ 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 µm の界面ナノバブルは 180 ℃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 ℃を 超えており, フットプリント半径 10 µm の界面バブルでようやく限界温度が 100 ℃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 ℃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.