HOKKAIDO UNIVERSITY

Title	原子間力顕微鏡を用いた水分子ネットワークの可視化
Author(s)	杉本, 宜昭; 塩足, 亮隼
Citation	低温科学, 78, 71-78
Issue Date	2020-03-24
DOI	10.14943/lowtemsci.78.71
Doc URL	http://hdl.handle.net/2115/77769
Type	bulletin (article)
File Information	10_p071-078.LT78.pdf

Instructions for use

Hokkaido University Collection of Scholarly and Academic Papers : HUSCAP

低温科学 78 （2020） 71–78
doi: 10.14943/lowtemsci. 78. 71

原子間力顕微鏡を用いた水分子ネットワークの可視化

杉本　宜昭[1)]*，塩足　亮隼[1)]

2019 年 11 月 6 日受付，2019 年 11 月 8 日受理

氷の表面が化学反応の場として重要であることが知られている．したがって，氷表面を微視的に観察して，さらにその上に吸着する個々の原子分子を可視化する研究が求められている．原子間力顕微鏡（AFM）は，それを実現するポテンシャルを有している．超高真空環境で動作する高分解能 AFM は，広く用いられている大気中 AFM と異なる点が多くある．本稿では，原子分解能を有する AFM の原理と装置について説明し，試料表面の観察例をいくつか示した後，金属基板に低被覆率で水分子を吸着して形成される水分子ネットワークのイメージングの結果を示す．そして，この技術を用いて氷表面を調べる展望について述べる．

Imaging water molecule networks with atomic force microscopy (AFM)

Yoshiaki Sugimoto[1] and Akitoshi Shiotari[1]

AFM is a powerful tool for investigating various sample surfaces with atomic resolution. Here, the principles and instruments used in AFM are described. After showing a number of sample AFM images, AFM images of water networks are shown and discussed. Finally, the prospects for future works on ice surfaces using our AFM techniques are discussed.

キーワード：原子間力顕微鏡，走査プローブ顕微鏡，氷表面
Atomic force microscopy, Scanning probe microscopy, Ice surface

1．はじめに

宇宙空間で，原子から分子，さらにより複雑な分子が形成されていく過程を化学進化という（渡部・香内, 2005; 日高ほか, 2007）．これまでの研究で，星間空間にある分子雲で様々な化学進化が起こっていることがわかってきた．生命の材料となりうるような有機分子までもが，形成されていることが明らかになっている．気相反応に対する優位性から，分子雲では星間塵表面で起こる化学反応の重要性が指摘されている．星間塵は，アモルファス状態の氷が覆っていると考えられており，その氷表面で起こる化学反応を理解することが重要である．分子雲内部では 10 K 程度の低温になっているので，活性化障壁が大きい反応はほとんど起こらないと考えられ，触媒効果やトンネル効果の重要性が指摘されている．しかし，氷表面への原子・分子の吸着，表面拡散，化学反応に関して，基礎的な実験データが不十分であるというのが現状である．

氷表面上の原子・分子の吸着，拡散，反応の過程が実空間で可視化されれば，化学進化の理解が劇的に進むと考えられる．そこで，表面の個々の原子分子を可視化する走査プローブ顕微鏡を用いた研究が本分野に大きく貢献できると期待される．特に，原子間力顕微鏡（AFM）は絶縁体表面も観察できるので，基板に成長させた様々な氷を使って研究することができる（図 1）．

本稿では，まず AFM の原理や装置について説明して，

*連絡先
杉本　宜昭
東京大学大学院新領域創成科学研究科
〒277–8561 千葉県柏市柏の葉 5–1–5
e-mail：ysugimoto@k.u-tokyo.ac.jp
1）東京大学大学院新領域創成科学研究科
Graduate School of Frontier Science, The University of Tokyo, Kashiwa, Japan

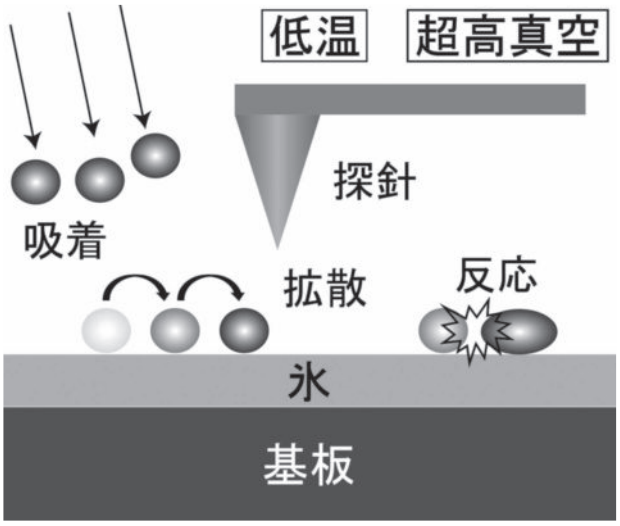

図 1：AFM を用いた氷表面の微視的な研究の模式図

原子分子が可視化されることを示す．そして，AFM を用いた水分子のネットワークを観察した研究を紹介する．そして，最後に展望を述べる．

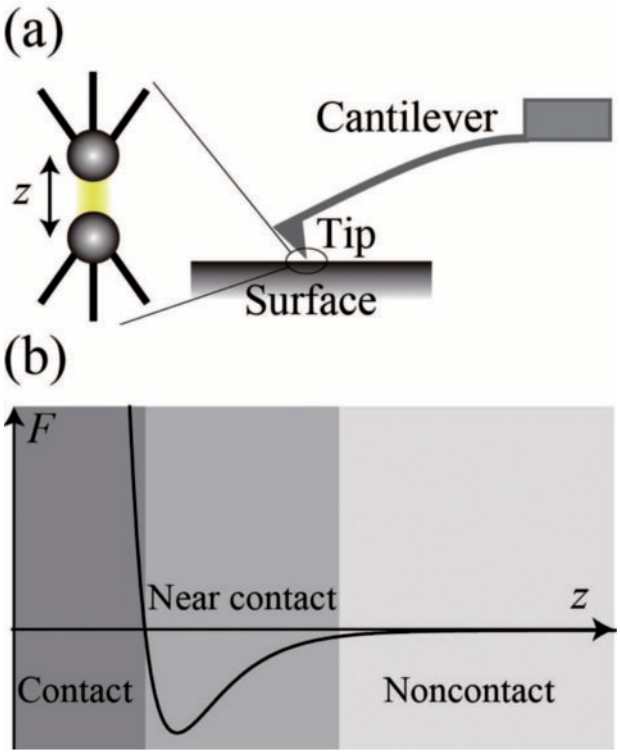

図 2：(a) AFM の概念図　(b) 原子間力の模式図

2. 原子間力顕微鏡の原理

AFM では，鋭い探針の先端の原子と試料を構成する原子との間に働く原子間力を計測することで，表面の原子を観察する（Binnig et al., 1986）．鋭い針で表面の凹凸を検出するという意味において，AFM の原理はレコードプレーヤーと似ている．AFM の基本原理は古典的であるにも関わらず，その空間分解能は光学顕微鏡を超える．光学顕微鏡の分解能が，光の波長によって制限されるのに対して，AFM の分解能は探針先端の鋭さによって決まる．100 nm をきる分解能が必要な時に AFM は広く用いられている．また，針先端は 1 つの原子で終端されているので，もし試料表面が原子レベルで平らであれば，原子分解能が得られる．いわば「視覚」よりも「触覚」の方が高い空間分解能が得られるといえる．

空間分解能と同様に重要なのが，力の検出感度である．つまり，どれだけ微弱な力まで検出することができるかが重要で，それが不十分だと信号がノイズに隠れてしまう．表面の個々の原子を可視化するためには，針先端の 1 つの原子と表面の 1 つの原子との間に働く力を検出する必要がある．その力の強さは，共有結合などの化学結合力では 1 nN のオーダー，水分子と関わる水素結合力では最大で 100 pN のオーダーである．したがって少なくとも 10 pN の精度で力を検出する必要がある．力のセンサーとして，片持ち梁（カンチレバー）を用い，力をカンチレバーの変位量に変換して検出する［図 2(a)］．バネ秤と同じ仕組みであるという意味で，古典的な検出法であるといえる．もし 10 N/m のバネ定数を持つカンチレバーを用いるとすると，10 pN 働いたときの変位量は 1 pm となる．それは水素原子の大きさよりも小さい．このような微小な変位を静的に計測することは，通常は困難である．なぜなら周波数が低いほどノイズが増大する 1/f ノイズが支配的であるためである．そこで AFM で原子分解能を得るために，周波数変調法という技術が用いられる（Albrecht et al., 1991）．この方式では，カンチレバーをその共振周波数で振動させる．そして，力による共振周波数の変化（周波数シフト）を検出する．この周波数の変化の検出は，共振周波数付近の変位ノイズの影響しか受けない．したがって，1/f ノイズの影響を著しく下げることができる．加えて，周波数シフトを利用することで力を感度よく検出することができる．ただし，周波数シフトは力そのものではなく，力の勾配によって引き起こされることに注意が必要である．

以上のように，空間分解能と力の検出感度が十分に高いと AFM によって原子分解能を得ることができる（Giessibl, 2003; 杉本, 2015）．次に検出する力の種類について述べる．典型的な力のカーブを図 2(b) に示す．縦軸が原子間力で，横軸が 2 原子間の距離である．便宜的に，距離を次の 3 つの領域に分ける．(1) 遠方から力が弱い領域である Noncontact 領域，(2) 引力が強い領域

である Near contact 領域，(3) 斥力が働く Contact 領域である．古典的には Noncontact 領域と contact 領域とをはっきり区別できるが，量子的には電子雲の重なりによる微弱な引力が生じるので，接触の定義があいまいになり，そこが Near contact 領域となる．

AFM で原子スケールの研究を行うとき，探針と試料の間の距離がこれら 3 つの領域のどこに位置しているか理解することが重要である．まず，Noncontact の領域で，探針を試料に近づけていくと，ファンデルワールス力や静電気力などの長距離的な力が働く．これらは，探針が表面上のどの場所に位置していても，力の大きさが変わらないので，原子分解能をもたらさない．探針がさらに試料に近づくと，電子雲が重なり始め，短距離的な力が働き始める．この Noncontact と Near contact の境界で，AFM の原子分解能を得ることができる．Near contact の領域では，引力が強くなり，AFM 像の信号雑音比が向上する（Sugimoto et al., 2010）．しかし，強い引力によって，探針や試料の原子が動く可能性があり，AFM 像の取得には注意が必要となる．強い引力でも原子が動かないような試料表面でのみ，安定な AFM イメージングが可能である．ただし，この Near contact の領域は，化学結合など化学情報に富んだ領域であり，元素同定などの可能性に満ちている（杉本, 2017）．最後に，Contact 領域は，探針と試料間の制御が不十分だと，探針と試料の破壊を伴う領域である．実際，開発当初の AFM では，その破壊によって真の原子分解能は達成されていなかった．しかし，現在では探針と試料間の距離が精密に制御できるようになり，Contact 領域においてでさえ，非破壊に原子分解能が得られるようになった．Contact 領域は，物理的な接触領域であるので，化学的な情報は得られないが，原子位置の情報を直接教えてくれる．Contact 領域に到達するには，必ず Near contact の領域を通過する必要があるので，試料を破壊しないように引力を抑制する必要がある．そのため，探針先端は不活性である方が，Contact 領域のイメージングには適している．そこで，探針先端に CO 分子を付着させて，AFM イメージングする方法が，定着している（Gross et al., 2009）．そのような分子修飾探針による実験を行うために，低温の AFM が広く用いられている．5 K に冷やした金属基板に CO 分子を吸着させ，そのうちの 1 つを探針でピックアップして CO 修飾探針を準備する．CO 分子は不活性であり，表面との引力を抑制することができ，探針を Contact 領域まで近づけやすい．また，この CO 修飾により，探針が先鋭化するという利点がある．これにより元々の探針がさほど先鋭でなくても空間分解能を向上させることができる．さらに，探針先端の CO 分子は，しなやかに角度を変えることができて，探針が破壊されないように，力を緩和してくれる．また，CO 分子は，炭素原子側が金属と結合し，酸素原子が真空側を向いて，吸着する．したがって，探針先端の原子が酸素原子となり，よく定義された探針となる．この CO 修飾探針は，後述する水分子のイメージングにも用いられた．

3. AFM の装置

本研究で用いた超高真空 AFM の装置について説明する．力センサーとして，Si カンチレバーを用いるものと，水晶振動子を用いるものの，2 つのタイプに大別される．それぞれの模式図を図 3(a)，(b) に示す．Si カンチレバーは，カンチレバーと探針が一体となったものが市販されており，シリコン微細加工技術により探針先端はとても鋭い．一方，水晶振動子には，接着剤で探針を取り付ける必要がある．エッチングによって先鋭化した金属の探針を接着することが多い．

Si カンチレバーの AFM では，その変位はマイケルソン干渉計で検出している．この光干渉計の原理について簡単に説明する．光ファイバーにレーザーを通すと，光ファイバーの端面でレーザーが反射する光と，端面を透過する光に分かれる．さらに光ファイバーをカンチレバーの背面に近づけると，光ファイバーから出たレーザーがカンチレバーの背面で反射して，再び光ファイバーに入って戻る．この時，2 つの光路のレーザーが干渉することになる．干渉した反射光の強度は，光ファイバーの端面とカンチレバーの背面の距離に敏感に依存する．したがって，カンチレバーのわずかな変位も検出することができる．この方式は，変位検出の感度が高いという利点がある．また，光の強度を上げるほど，変位検出の感度を上げることができる．

一方，水晶振動子を用いる AFM では，水晶時計に用いられるチューニングフォークを用いる．水晶は圧電性があるので，変形するとピエゾ電流を生じる．したがって，チューニングフォークの 1 本の水晶をカンチレバーとして用いれば，その変位を自己検出することができる．この方式はカンチレバーの変位に光学系を用いないため，装置構成を単純化できるという利点があり，低温の AFM によく用いられている．

Si カンチレバーと水晶振動子のどちらのタイプの AFM を行うにしても，高精度な実験を行うためには，装置の除振が大切である．特に，低温の装置の場合，寒

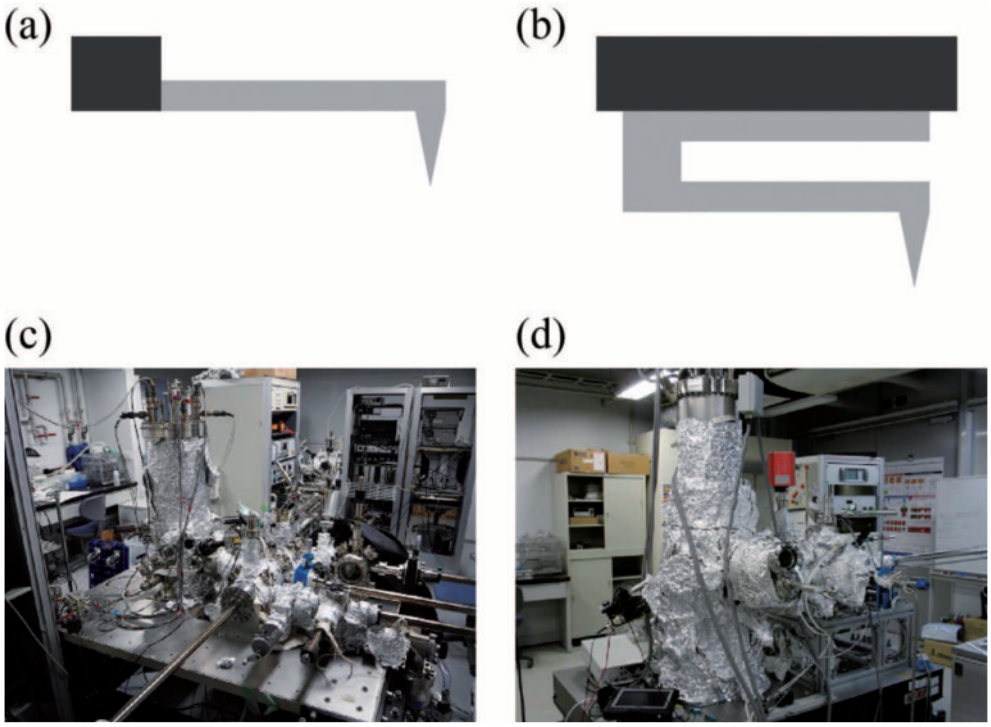

図 3：力センサーの模式図（a）Si カンチレバー　（b）チューニングフォーク．超高真空 AFM の装置の写真　（c）Si カンチレバータイプ　（d）チューニングフォークタイプ．

剤を溜めるタンクが備え付けられており，装置の重心が高くなる傾向にあり，振動の影響を受けやすい．装置を建物の梁の上に載せて設置したり，顕微鏡のユニットをバネで吊ったりするなどして，除振対策を徹底して行うことが，高精度な計測を行うのに重要である．図 3 に本研究室が有している（a）Si カンチレバータイプと（b）水晶振動子タイプの低温 AFM 装置の写真を示す．

4. 基板の AFM イメージング

AFM による原子のイメージングについて理解するために，いくつかの基板のイメージングの例を紹介する．図 4 に，我々が Si カンチレバーを用いて取得した（a）Si（001）表面，（b）KCl（001）表面，（c）TiO_2（110）表面の AFM 像を示す．いずれの試料においても，個々の原子がイメージングされている．全て探針との引力でイメージングが行われており，明るい箇所ほど引力が強いことを意味する．

Si（001）表面は，半導体デバイスで用いられる重要な試料である．Si 原子上での引力は共有結合力が起源であると考えられている．表面の Si 原子は不対電子を 1 つずつ持っている．そこに先端が Si など不対電子を持った原子である探針を近づけると，共有結合しようとして探針が引力を受ける．この機構は，半導体表面など

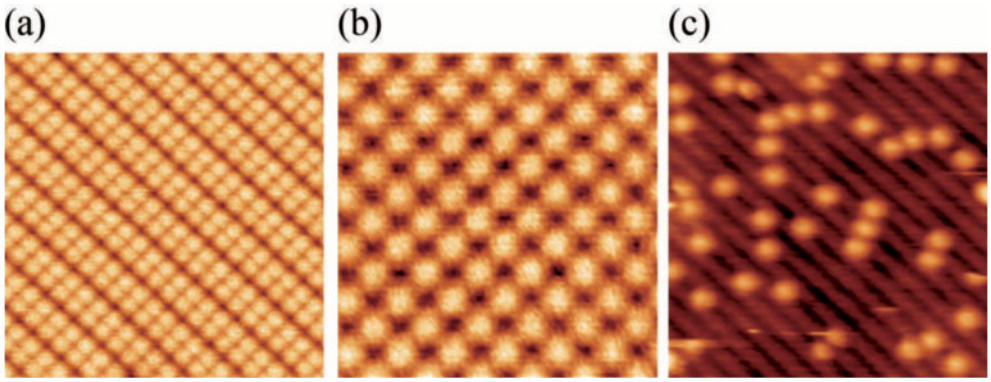

図 4：AFM 像　（a）Si（001）表面，（b）KCl 表面，（c）TiO_2（110）表面

不対電子を有する試料表面に共通である．

一方，KCl などイオン結晶の表面では不対電子は存在しない．イオン結晶では２つの構成元素の電気陰性度の差が大きいため，電子を完全に移動させて，陽イオンと陰イオンとなり，それらがクーロン力で凝集している．このような表面では，探針とのクーロン力がイメージングの起源となる．すなわち，探針先端が電荷を持つ場合，それと異符号のイオンとの間に引力が働く．実際に，イオン結晶の AFM 像では，片方のイオンしかイメージングされないことが知られている．アルカリハライドの場合，陽イオンと陰イオンが等価な配列をしているため，どちらのイオンをイメージングしているのかを決定することは困難である．しかし，探針先端の電荷が決まっている探針を用いたり（Teobaldi et al., 2011），静電気力を抽出して検出したり（Gross et al., 2014）することによって，陽イオンと陰イオンの識別が可能になってきている．

次に，TiO_2 は極性結合性の物質である．このような表面の AFM によるイメージングは，イオン性も含んだより複雑な化学結合力が起源となる（Yurtsever et al., 2012）．AFM 像のパターンは，イオン結晶と同様に探針先端の電荷によってほぼ決定される．つまり，探針先端が正である場合は，TiO_2 の酸素原子がイメージングされ，負である場合は，チタン原子がイメージングされる．この表面のいくつかの酸素原子の上には水素原子が吸着しているため，酸素原子とチタン原子の位置を識別することができ，したがって探針先端の電荷の正負も識別できる．図 4(c) は，負電荷の探針を用いた時の AFM 像であり，Ti 原子の並びが明るい線でイメージングされ，酸素原子に吸着した水素原子が輝点としてイメージングされている．探針先端はおそらく酸素原子であり，表面の水素原子との水素結合を検出していると言える．なお，TiO_2 で観察された水素原子は超高真空チャンバーに残留した水分子が TiO_2 表面で解離して生成されたと考えられている．

以上，共有結合性，イオン結合性，極性結合性の表面の AFM 像を示した．このように，AFM の引力によるイメージングの機構としては，観察対象の物質の凝集の機構と等しいことが多い．したがって，今後，水分子が凝集した氷を引力で観察すれば，水素結合力がイメージングの機構となると予想される．

5. 水分子ネットワークのイメージング

分子雲における化学進化はアモルファス氷上で起こっていると考えられている．とはいえ，より秩序だった結晶氷表面をモデル系として用いて，AFM によるイメージングの機構，氷表面への原子分子の吸着状態や拡散を研究することは重要である．触媒表面のモデル系として TiO_2 の清浄表面が長く研究されてきたことと同様である．固体表面への水分子の吸着を理解することは，星間における化学進化のみならず，金属材料の腐食や触媒表面での化学反応とも関わる．

水分子のイメージングを行う第一歩として，金属表面に低被覆率で水分子を吸着して得られる水分子ネットワークの AFM 観察から始めた．金属表面上に吸着した水分子は，分子同士が水素結合することで多彩なネットワーク構造を形成することが知られている．その中でも Cu（110）表面を超高真空中で 80 K に保って，水分子を吸着させてできる一次元の水分子ネットワークが興味を持たれてきた．この一次元鎖は，走査トンネル顕微鏡（STM）で発見され（Yamada et al., 2006），その後，赤外分光法と理論計算によって構造モデルが提唱された（Carrasco et al., 2009）．Cu 基板の異方性と格子定数に起因して，５つの水分子が五員環を作り，その五員環を連ねるようにしてネットワーク構造をとるという大変ユニークな構造をしている［図 5(a)］．１つの五員環のユニットに着目するとチェーンの外側に位置する１つの水分子が Cu 基板へ水素原子を向けて吸着しており，他の４つの水分子が分子面を基板に平行にして互いに水素結合で連結している．STM でこの水分子ネットワークをイメージングすると，チェーンの外側に位置する水分子の近傍が大きな明点となって画像化される．それは STM 像が空間的に広がった電子状態を反映するためであると考えられる．したがって，五員環のネットワーク構造が実空間で確かめられていなかった．

そこで，我々は低温 AFM を用いて，基板表面に形成される水分子のネットワークを可視化することにした．まず，Cu（110）の清浄表面は超高真空中でアルゴンイオンスパッタリングと 600℃のアニールを繰り返して得た．そして，その試料を AFM のユニットにセットして 80 K に冷却した．そして，冷却した Cu（110）に水分子を吸着させて，試料を作製した．その後，AFM ユニットを 5 K に冷却し，AFM 観察した．チューニングフォークタイプの AFM を用いて，CO 修飾探針によって，イメージングを行った．高さ一定でスキャンした結果，図 5(b) のような像が得られた．この像の全体に渡って，周波数シフトが負であり，暗い箇所ほど周波数シフトがより負に大きいことを表している．明るい箇所に着目すると，五員環が連なった構造が可視化されている．五員環の頂点に水分子が配置していると考えられ，過去

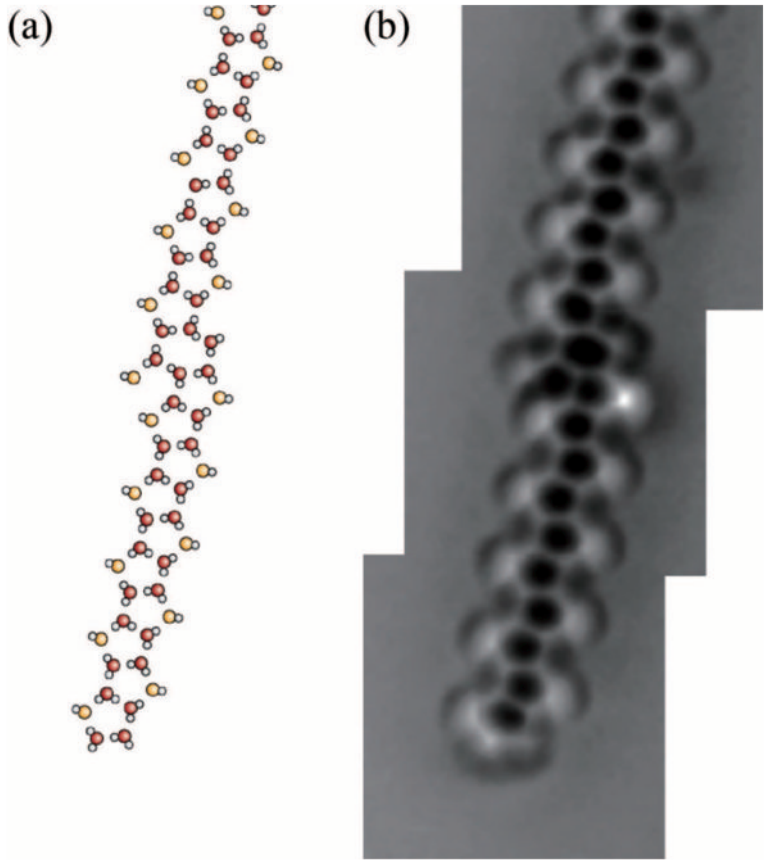

図 5：Cu（110）表面の水分子ネットワークの（a）モデルと（b）AFM 像（Shiotari and Sugimoto, 2017）

に提唱されていた構造モデルを直接検証することに成功したといえる（Shiotari and Sugimoto, 2017）．

AFM 像で明るい箇所では，周波数シフトが周りに比べて相対的に正の方向になっており，それはその箇所で斥力が働いていることを意味している．つまり，五角形状に配列している水分子のネットワークに沿って，探針は斥力を受けている．これは，AFM で多数研究されている有機分子のイメージングと同様に理解することができる（Gross et al., 2009）．AFM で有機分子を観察すると，図 6 に示すように（Shiotari et al., 2017），有機分子を構成している個々の炭素原子が可視化されるのではなく，炭素原子の結合のネットワークに沿って，斥力が働きイメージングされる（杉本, 2015）．有機分子を構成している炭素原子の間隔は狭く，2 つの炭素原子からくる斥力分布は重なり合っている．これは 2 つの炭素原子を完全に分解するほど AFM の分解能が高くないことを意

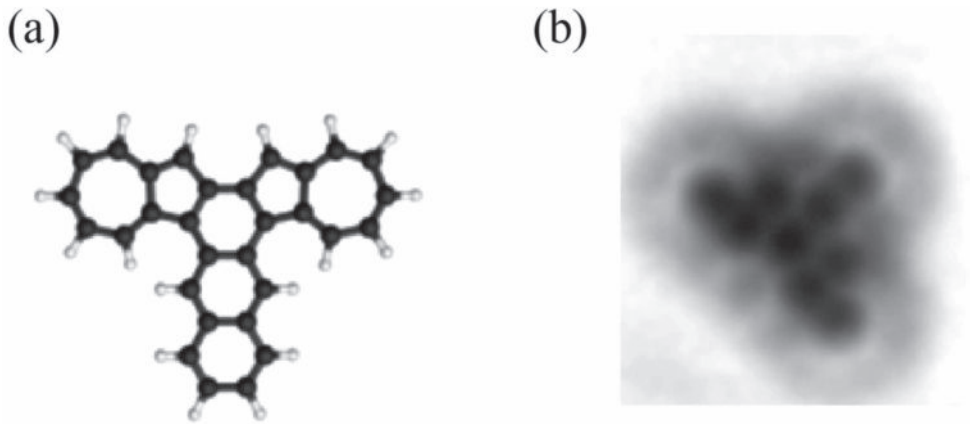

図 6：多環芳香族炭化水素の（a）構造式と（b）AFM 像（Shiotari et al., 2017）

味している．ただし，探針先端の CO 分子が緩和することによって，炭素原子の結合手の部分が先鋭化してイメージングされるという機構が存在する（Hapala et al., 2014）．すなわち，探針先端の CO 分子は水平力を受けるとその向きに少し倒れる．炭素原子の直上や 2 つの炭素原子を結ぶ結合手の真上では，対称性がよく CO 分子は倒れず，探針は強い斥力を受ける．対して，そのような対称性のよい位置から少しでもずれた位置に探針がいると，CO 分子は水平力を受けて倒れ，探針先端が感じる斥力が弱められてしまう．結果として，炭素原子の結合手を反映した AFM 像が得られることとなる．今回得られた水分子のネットワーク構造でも同様の機構が働いてると考えられる．すなわち，水分子の直上に加えて，近接している水分子を結ぶように探針が斥力を感じて，水分子ネットワーク構造が可視化されている．より具体的には，水分子中の酸素原子を結んだネットワーク構造を可視化していると解釈している（Shiotari and Sugimoto, 2017）．

さらに詳しく図 5(b) の AFM 像を見ると，チェーンの外側に位置する水分子が内側に位置する水分子よりも斥力が強くなっている．これは，チェーンの外側に位置する酸素原子が内側に位置する酸素原子よりも，高い位置にいることを反映している．過去の理論計算によると高さの差は 39 pm と見積もられており（Carrasco et al., 2009），その差を反映して，より高い酸素原子は探針との距離が近く，探針がより強い斥力を受けたと解釈することができる．このように，AFM によって原子の水平位置のみならず，垂直方向の位置の情報も得られる．

AFM によって，水分子のネットワーク構造が直接可視化されることがわかった．このことは，過去に提唱された構造モデルが正しいことを直接示しただけではなく，一次元鎖の端の構造や欠陥の構造を直接決定することもできることを示している．実際，図 5 に示す一次元鎖には，途中で鎖の位置がずれるキンク構造がある．このような不規則な構造であっても，図 5(a) のモデル図に示すように構造を決定することができる．キンク構造は六員環を含んだ構造を有している．また，端の構造として，図 5 のように五員環で終端しているものに加えて，五員環にさらに 1 つ水分子が付着した末端が共存していることも確認できた．このように，水分子の吸着構造を理解するのに，AFM が強力なツールであることが示された．

6. まとめと展望

AFM の原理と装置について説明し，AFM の探針が受ける力の種類について述べた．そして，AFM によって様々な試料が原子分解能で観察できる例を示し，そのイメージングの機構について説明した．そして，金属表面上の水分子のネットワーク構造が高分解能で可視化される実験を紹介した．

AFM による超高解像イメージング技術を応用することによって，今後，さらに厚い氷表面の個々の水分子を観察できる可能性がある．そして，様々な原子・分子が，氷表面のどのサイトに吸着して，どのように拡散し，どのように反応が起こるのかを調べる研究へ発展させることができる．氷表面では複数の吸着サイトがあり，それぞれ異なるポテンシャル極小値を持っていることが知られている．これまでの分光学的な手法などでは，表面の広い範囲にわたって平均化された情報しか得られなかったが，AFM によって，個々の原子・分子の素過程に対してサイト依存性を調べることができる．すると，どの吸着サイトが化学反応を律速するのかなどを調べることができ，分子進化のモデル構築のための有力なデータとなる．宇宙でありふれた固体物質である氷とその上の原子・分子の吸着，拡散，反応を直接可視化する研究は宇宙分子進化と表面科学の分野で大きな相乗効果を生むと期待できる．

参考文献

Albrecht T. R., P. Grutter, D. Horne and D. Ruger (1991) Frequency modulation detection using high-Q cantilevers for enhanced force microscope sensitivity. *Journal of Applied Physics*, **69**, 668–673.

Binnig G., C. F. Quate and Ch. Gerber (1986) Atomic Force Microscope. *Physical Review Letters*, **56**, 930–933.

Carrasco J., A. Michaelides, M. Forster, S. Haq, R. Raval and A. Hodgson (2009) A one-dimensional ice structure built from pentagons. *Nature Materials*, **8**, 427–431.

Giessibl F. J. (2003) Advances in atomic force microscopy. *Reviews of Modern Physics*, **75**, 949–983.

Gross L., F. Mohn, N. Moll, P. Liljeroth and G. Meyer (2009) The Chemical Structure of a Molecule Resolved by Atomic Force Microscopy. *Science*, **325**, 1110–1114.

Gross L., B. Schuler, F. Mohn, N. Moll, N. Pavlicek, W. Steurer, I. Scivetti, K. Kotsis, M. Persson and G. Meyer (2014) Investigating atomic contrast in atomic force microscopy and Kelvin probe force microscopy on ionic systems using functionalized tips. *Physical Review B*, **90**, 155455.

Hapala P., G. Kichin, C. Wagner, F. S. Tautz, R. Temirov and P.

Jelinek (2014) Mechanism of high-resolution STM/AFM imaging with functionalized tips. *Physical Review B*, **90**, 085421.

日髙宏，渡部直樹，香内晃（2007）分子雲で生じる低温表面反応．低温科学，**66**，13–21.

Shiotari A. and Y. Sugimoto (2017) Ultrahigh-resolution imaging of water networks by atomic force microscopy. *Nature Communications*, **8**, 14313.

Shiotari A., T. Nakae, K. Iwata, S. Mori, T. Okujima, H. Uno, H. Sakaguchi, and Y. Sugimoto (2017) Strain-induced skeletal rearrangement of a polycyclic aromatic hydrocarbon on a copper surface. *Nature Communications*, **8**, 15155.

Sugimoto Y., Y. Nakajima, D. Sawada, K. Morita, M. Abe and S. Morita (2010) Simultaneous AFM and STM measurements on the Si(111)-(7x7) surface. *Physical Review B*, **81**, 245322.

杉本宜昭（2015）原子間力顕微鏡による単原子計測と原子操作．固体物理，**50**，235–247.

杉本宜昭（2015）原子間力顕微鏡で化学結合は見えるのか？化学，**70**，32–36.

杉本宜昭（2017）原子間力顕微鏡を用いた化学結合理論の検証．表面科学，**38**，514–519.

Teobaldi G., K. Lammle, T. Trevethan, M. Watkins, A. Schwarz, R. Wiesendanger and A. L. Shluger (2011) Chemical Resolution at Ionic Crystal Surfaces Using Dynamic Atomic Force Microscopy with Metallic Tips. *Physical Review Letters*, **106**, 216102.

渡部直樹，香内晃（2005）表面反応実験で探る星間塵上での分子進化．日本物理学会誌，**60**，39–44.

Yamada T., S. Tamamori, H. Okuyama and T. Aruga (2006) Anisotropic Water Chain Growth on Cu(110) Observed with Scanning Tunneling Microscopy. *Physical Review Letters*, **96**, 036105.

Yurtsever A., D. Fernandez-Torre, C. Gonzalez, P. Jelinek, P. Pou, Y. Sugimoto, M. Abe, R. Perez and S. Morita (2012) Understanding image contrast formation in TiO2 with force spectroscopy. *Physical Review B*, **85**, 125416.