



Title	原子間力顕微鏡によるアモルファス氷表面構造の直接観察
Author(s)	日高, 宏; 渡部, 直樹; 香内, 晃
Citation	低温科学, 78, 27-33
Issue Date	2020-03-24
DOI	https://doi.org/10.14943/lowtemsci.78.27
Doc URL	https://hdl.handle.net/2115/77763
Type	departmental bulletin paper
File Information	06_p027-033.LT78.pdf



原子間力顕微鏡によるアモルファス氷表面構造の 直接観察

日高 宏^{1)*}, 渡部 直樹¹⁾, 香内 晃¹⁾

2019 年 11 月 26 日受付, 2019 年 12 月 3 日受理

星間分子雲中には, 大量のガスとともにアモルファス氷に覆われた鉱物微粒子 (氷星間塵) が存在する. 近年, 分子雲内で生じる物質進化において, この氷星間塵表面が重要な役割を果たすことが明らかになってきた. しかし, 塵の表面を覆っているアモルファス氷の構造については, 実はほとんど解っていない. 一般に, 固体表面が関与する物理化学素過程は表面構造に依存するので, それを明らかにすることは物質進化を理解する上で非常に重要である. アモルファス氷は結晶氷のように定まった構造をとらないが, その構造には形成条件に依存した何らかの傾向があるはずである. したがって, 実際の氷星間塵表面構造の解明には, 実験室で様々な条件で作製したアモルファス氷の表面構造を調べることが, その第一歩になる. 本稿では, 原子間力顕微鏡を用いてアモルファス氷表面の構造を明らかにする試みの現状を報告する.

Direct observation of surface structure of amorphous solid water by atomic force microscopy

Hiroshi Hidaka¹, Naoki Watanabe¹ and Akira Kouchi¹

In interstellar molecular clouds, there are small icy dust grains, which are mineral particles covered with amorphous solid water. In recent years, it has become clear that the surfaces of icy dust grains play an important role in the chemical evolution and dust aggregation in molecular clouds. However, the structure of the amorphous solid water covering the dust surfaces is not well understood. Although amorphous solid water does not have a fixed structure like crystalline ice, its structure should have some rigidity depending on the conditions of its formation. It is important to understand the surface structure of the amorphous solid water because the physicochemical processes involving the solid dust surfaces depend on this structure. In this paper, we report the current status of research into this topic to clarify the surface structure of amorphous solid water using an atomic force microscope.

キーワード: 分子雲, 氷星間塵, 原子間力顕微鏡, 表面構造

molecular clouds, interstellar icy grains, NC-atomic force microscopy, surface structure

1. はじめに

星間分子雲内には, 鉱物粒子が H₂O を主成分とするアモルファス氷マントルで覆われた, サブミクロンサイズの氷星間塵が存在している. この氷星間塵の分子雲における存在度は, 数密度で 10^{-8} 個 cm⁻³, ガスに対する質量比はおおよそ 1/100 程度であり, 構成要素としては微量である. しかしながら, その存在度とは裏腹に, 分子雲内で生じる化学進化 (Hama and Watanabe, 2013) や原始惑星系円盤内で生じる惑星形成 (Wada et al., 2007) において, きわめて重要な役割を果たしている事

*連絡先

日高 宏

北海道大学低温科学研究所

〒060-0819 北海道札幌市北区北 19 条西 8 丁目

e-mail: hidaka@lowtem.hokudai.ac.jp

1) 北海道大学低温科学研究所

Institute of Low Temperature Science, Hokkaido University, Sapporo, Japan

が近年明らかになってきた。たとえば、分子雲の主成分となる H_2 や比較的存在度が多く、生命にとっても重要となる H_2O 、さらには複雑な有機分子合成の前駆体となるホルムアルデヒドやメタノールといった様々な分子の生成には、氷星間塵表面反応が必要不可欠である事が報告されているし、氷星間塵の衝突合体による微惑星形成には氷星間塵の構造や物性が大きく関わってくる。

このように分子雲における物質進化の理解は、近年、著しい進歩を遂げているが、実は、これまでの研究を通して考慮されていない重要な物理的要素が存在する。それは、氷星間塵表面を覆うアモルファス氷マンツルの表面構造である。低温 (~ 10 K) の氷星間塵表面で生じる化学反応には、反応物同士の会合の前段階に、吸着・拡散という物理過程が必要となるが、一般にこれらの過程は、表面の幾何構造に強く依存することが知られている。また、氷星間塵の合体成長過程において重要になる衝突時の運動エネルギーの散逸では、塵間で生じる滑り・ねじれ・転がり等の運動への散逸および熱エネルギーへの変換が鍵を握るが、これらのプロセスは、塵同士の接触面に働く吸着力や摩擦力、つまり塵の表面構造に大きく依存する(既存のモデルでは、塵の形状は完全球体を仮定している)。

これまでの研究で、本来考慮に入れるべき表面幾何構造という要素が扱われてこなかった主たる要因は、アモルファス氷表面の直接観察が実験的に非常に困難であったからである。そのため、アモルファス氷の物性測定が、この困難を補うための主な研究手段となった。常温の水蒸気を低温の基板に吹き付ける方法(蒸着法)で作製したアモルファス氷の密度、表面積、熱伝導率などの測定が精力的におこなわれた。これらの研究から、低温で作製したアモルファス氷は多孔質であり、表面構造も起伏

に富んでいると考えられてきた。氷以外のアモルファス物質では、蒸着時の温度、蒸着速度等によって表面構造が変化することが直接観察されている。当然、アモルファス氷でも作製方法に依存した表面構造をとることが考えられる。我々は、アモルファス氷の表面構造を明らかにするために、低温超高真空原子間力顕微鏡を用いたアモルファス氷表面の直接観察を試みた。本稿では、現在までに得られた知見を報告する。

2. アモルファス氷の表面構造に関連する先行研究

2.1 物性測定によるアプローチ

蒸着法で作製したアモルファス氷の表面構造やバルクの欠陥構造を調べるために、種々の物性測定が行われてきた。密度 (Seiber et al., 1970; Ghormley and Hochanadel, 1971; Berland et al., 1995; Brown et al., 1996; Westley et al., 1998)、表面積 (Ghormely, 1967; Ocampo and Klinger, 1982; Mayer and Pletzer, 1986; Pletzer and Mayer, 1989; Leu et al., 1997; Stevenson et al., 1999; Kimmel et al., 2001; Maté et al., 2012)、熱伝導率 (Kouchi et al., 1992) 等である(表 1)。密度測定の結果から、一般に低温ほど低密度になる傾向が見て取れる。しかし、温度依存性のない結果もあり、その原因はよくわからなかった。表面積測定の結果を見ると、アモルファス氷は非常に大きな表面積を持ち、多孔質 (porous) であることがわかる。ちなみに、通常の氷 Ih の表面積は $6 \text{ cm}^2/\text{g}$ であり、いかにアモルファス氷の表面積が大きいかがわかる。アモルファス氷の表面積は温度によって大きく変化し、高温になるに従って表面積は小さくなる。しかしながら、研究者によるばらつきが大きく、この原因も不明であった。Stevenson et al. (1999) および Kimmel et

表 1: 先行研究で報告されたアモルファス氷の密度および表面積

密度 (g/cm^3)	氷の作成温度 (K)	測定方法	文献
0.81	82	光干渉法	Seiber et al. (1970)
0.94	80-110	浮遊法	Ghormley and Hochanadel (1971)
0.70-0.93	35-140	光干渉法	Berland et al. (1995)
0.6-0.9	20-140	光干渉法	Brown et al. (1996)
0.82	30-120	光干渉法	Westley et al. (1998)
表面積 (m^2/g)			
241	77	N_2 吸着法	Ghormley (1967)
3-10	77	N_2 吸着法	Ocampo and Klinger (1982)
40	113	N_2 吸着法	Mayer and Pletzer (1986)
252-321	77	N_2 吸着法	Pletzer and Mayer (1989)
250-411	77	N_2 吸着法	Leu et al. (1997)
640, 2700	77, 22	N_2 吸着法	Stevenson et al. (1999)
			Kimmel et al. (2001)
280	40	CH_4 吸着法	Maté et al. (2012)

al. (2001) は、これらの原因を解明するために、蒸着法で作製したアモルファス氷の表面積を系統的に測定した。蒸着法としては、一方向から入射するコリメートされた分子線を用いる方法、および真空槽内に H_2O を充満させて吸着させる充満法の2種を採用した。前者では、 H_2O 分子線の入射角度も変化させている。さらに、基板温度や膜厚も変化させた。その結果、測定された表面積がそれぞれのパラメータに対して、大きく変化する事を示し、これまでの研究者によるばらつきの原因が、これらのパラメータに依存していることを明らかにした。このことは、氷の作製条件によって表面構造にも大きな変化が現れることを示唆している。

2.2 表面構造の直接観察の重要性

Stevenson et al. (1999) や Kimmel et al. (2001) らの研究は、先行研究に見られる表面積値のばらつきの原因を上手く説明することに成功してはいるが、得られた表面積とアモルファス氷表面の構造を直接結びつけることは困難である。例えば、Kimmel et al. (2001) では、入射角 60° の H_2O 分子線法で蒸着した氷の表面積の基板温度依存性は、充満法で作製した氷の基板温度依存性とはほぼ等しい事が示されている。しかし、これをもって、表面凹凸の高低差やその構造体の大きさ等、表面構造を特徴付けるものが同じであるとは必ずしもいえない。一例として、図1に Gwyddion というソフトウェアを使い Simple Monte Carlo deposition 法によるシミュレーションで作成した、(a) 分子線による斜め蒸着（入射角 60° ）で作製された氷と (b) 充満法にて作製された氷の表面構造像を示す。氷の平均膜厚はどちらも50分子層（およそ20 nm）である。このモデルでは、分子形状は球体を仮定し、直線的に飛んできた粒子が衝突した際に2分子分拡散した後に吸着するという単純なモデルであるため、温度は規定できない。よって、実際とは異なることが考えられるが、それにしても蒸着法の違いによる表面構造の違いが明白である。つまり、アモルファス氷表面における幾何学的構造を正確に理解するためには、実際に表面構造を直接観察することが必要であることがわかる。

2.3 走査型プローブ顕微鏡による研究例

近年、固体表面の構造を直接観察する手段としての走査型プローブ顕微鏡が目覚ましい発展を遂げている。基本的な動作としては、先端の尖った針状のものを固体表面に近づけ、表面を走査することにより表面構造を読み取るものであるが、針先と固体表面間に作用する様々な物理現象のうち、どのような物理量をプローブとして走

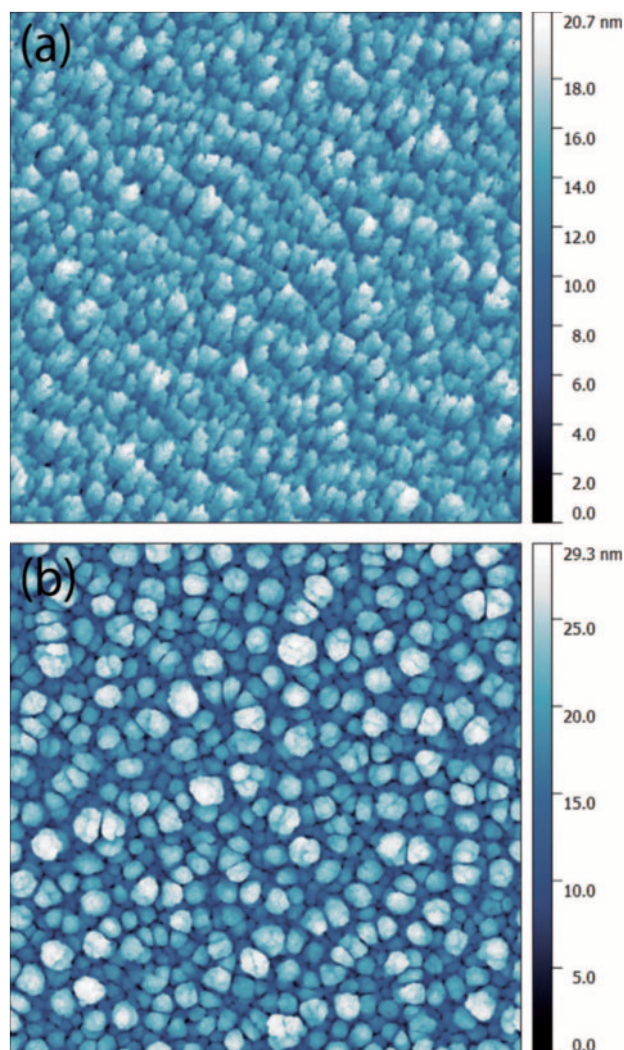


図1：Ballistic deposition 法によるアモルファス氷表面のシミュレーション。(a) 斜め蒸着法（入射角 60° ）により作製したアモルファス氷。(b) 充満法により作製したアモルファス氷。氷厚はどちらも50分子層（約20 nm）。視野は250 nm $\times$ 250 nm。

査動作を制御するかにより顕微鏡の名前が異なる。代表的なものは、固体表面と針先間に電位差をつけ、その間を流れるトンネル電流をプローブとする走査型トンネル顕微鏡（STM：Scanning Tunneling Microscope）と、針先と固体表面間に働く原子間力をプローブとする原子間力顕微（AFM：Atomic Force Microscope）である。STMによるアモルファス氷の観察例はいくつか報告されているが（たとえば、Mehlhorn and Morgenstern, 2007; Lee et al., 2008）、ほぼ1分子層程度の氷を観察しており、我々が対象としているアモルファス氷とはほど遠いものである。そもそも氷は電気伝導体ではないので、STMを用いて厚い氷を観察するのは困難である。一部、数 nm を超える厚い氷に対する観察例もあるが（Thürmer and Bartelt, 2008）、測定のために高い電位差をかけてお

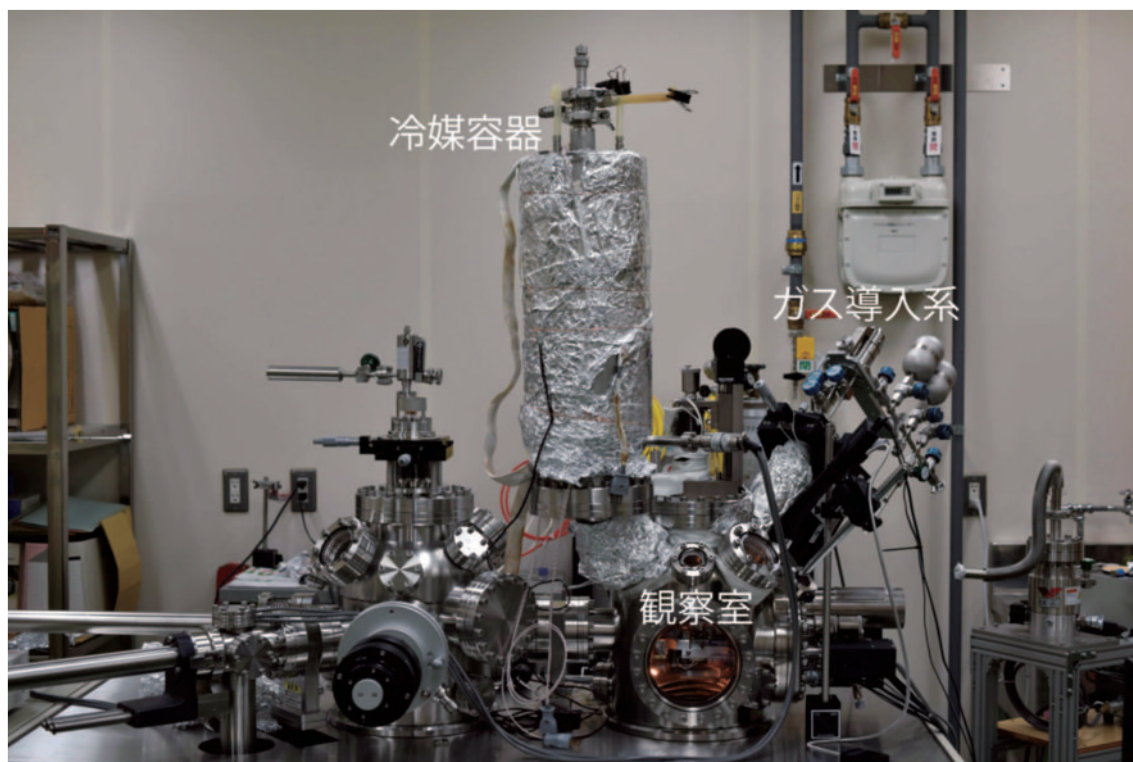


図2：低温測定用に改良した日本電子製超高真空走査型プローブ顕微鏡（JSPM-4500A）の全体図。

り、必ずしも氷表面構造を変化させずに観察できているとは言い切れない。一方、AFMは原子間に働く力をプローブとするため、導電性に関係なく表面構造の観察が可能である。従って、厚い氷の測定ではAFMが適しているが、アモルファス氷を対象としたAFM研究例は非常に少ない。AFM観察が行なわれた例としては、Donev et al. (2005) による、80–108 K の Au (111) 基板上に作製した 14 nm のアモルファス氷に関するものがある。しかし、アモルファス氷の表面をあまり高くない分解能で観察しただけであり、表面構造の氷作製条件依存性は未だ解明されていない。

3. 実験装置および実験方法

我々は、蒸着法や蒸着温度が異なることによるアモルファス氷の表面構造の違いを理解するため、低温超高真空非接触原子間力顕微鏡（NC-AFM）を用いた、アモルファス氷表面構造の直接観察を行なった。AFMの測定原理については、本書別稿に杉本宜昭氏による解説があるので参照されたい（杉本・塩足, 2020）。ここでは、本研究で使用した実験装置と実験方法のみを紹介する。

本研究は、日本電子製の超高真空走査型プローブ顕微鏡（JSPM-4500A）を用いて行なった（図2）。この装置は室温用の装置であったが、独自に設計・製作した冷媒

容器および容器－基板間をつなぐヒートコンダクター（図3）を導入することで低温での測定を可能にした。冷媒として液体窒素および液体ヘリウムを使用すれば、それぞれ 105 K および 45 K のアモルファス氷表面観察が可能である。観察室内の真空度は 8×10^{-9} Pa 程度に保たれており、作製したアモルファス氷への残留ガスの堆積を抑制している。アモルファス氷を作製する基板には Si (111) を用い、 H_2O 蒸着の前には約 1200°C まで昇温することで不純物の除去および 7×7 再構成表面の形成を行なっている（図4(a)）。 H_2O の蒸着は、充満法および斜め蒸着法（入射角 60° 固定）どちらも可能なセットアップになっているが、本研究では斜め蒸着法のみを用いた。作製したアモルファス氷の厚さは、表面構造測定後に氷表面にカンチレバーを接触させて削り取ることにより実測した（図4(b)）。カンチレバーは、市販の Si カンチレバー（Olympus OMCL-AC160TS）を用いた。カンチレバーの先端を、イオン銃（Specs IQE-11/35）を用いた Ar^+ スパッタリングでクリーニングした。アモルファス氷の作製は、45 K および 105 K の基板に、それぞれ室温の H_2O ガスを蒸着することで行い、蒸着速度、氷厚はともにおよそ 1.7 pm/s 、3 nm と同条件にした。すべての表面構造測定は周波数変調検出法で行ない、カンチレバーの振動制御には励振一定モードを用いた。

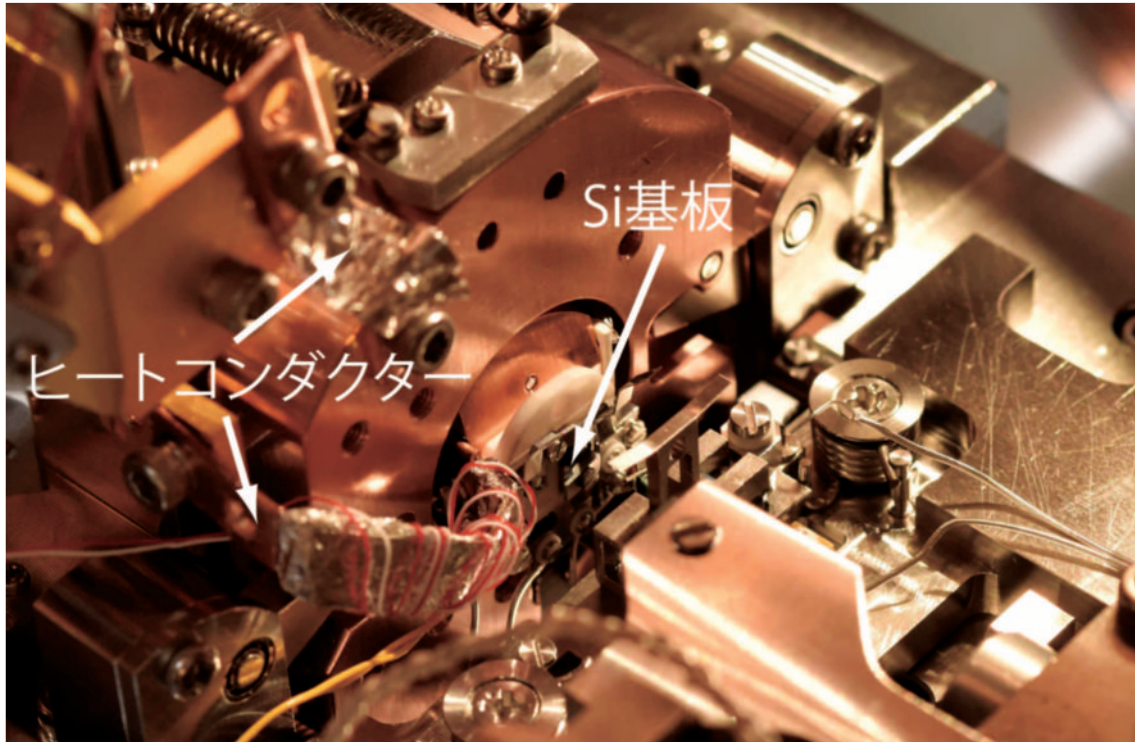


図3：走査型プローブ顕微鏡の観察室内および基板周辺部の拡大図。冷媒容器とSi基板周りのステージ間を、銀箔を束ねたヒートコンダクター2本で接続することにより、冷却を行なっている。Si基板の縦横サイズは7 mm×1 mm.

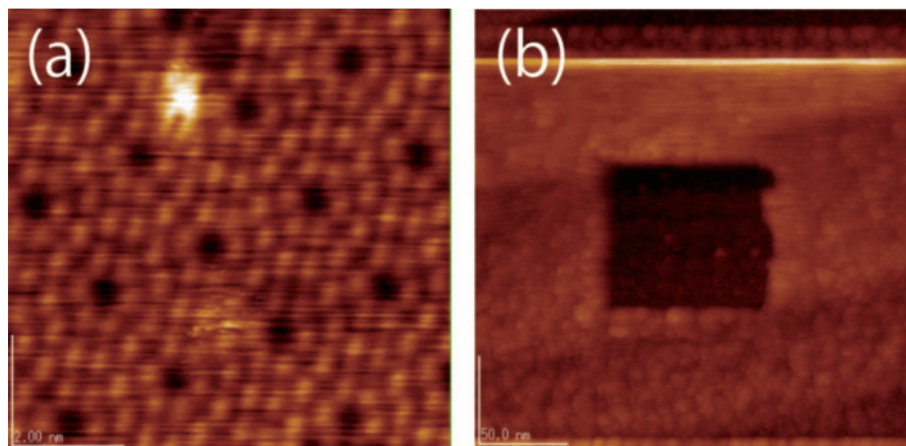


図4：(a) Si (111) 7×7 再構成構造のAFM像。白い輝点の一つ一つがSi原子を示している。視野は8 nm×8 nm。(b) アモルファス氷の厚さ測定のために、カンチレバーで氷部分を削り取った場所のAFM像。視野は200 nm×200 nm.

4. 実験結果と考察

図5の(a)と(b)に、45 Kと105 KのSi基板に作製したアモルファス氷の表面構造像をそれぞれ示す。(a)に見られる斜めに走る数本の線(段差)は、H₂O蒸着前にもともとあったSi基板のステップを示している。下のグラフは、構造像内に引いてある白線位置(ステップ位置や特徴的に高いもしくは低い構造の場所を避けた)の、高さ方向のプロファイルを示している。どちらの像

も、視野は250 nm×250 nmである。二つの構造像を見比べると、明らかにアモルファス氷表面の構造が異なっていることがわかる。特に高さプロファイルを見比べると、凹凸を構成する構造体の微細さが大きく異なっていることが容易に見て取れる。使用したカンチレバーの先端曲率半径が数nm程度あるので、必ずしも構造像に見られる構造体の大きさが実際の大きさを反映しているわけではないが、45 Kと105 Kでの像内に見られる大きさの分布はそれぞれ4-5 nmおよび3-15 nm程度であっ

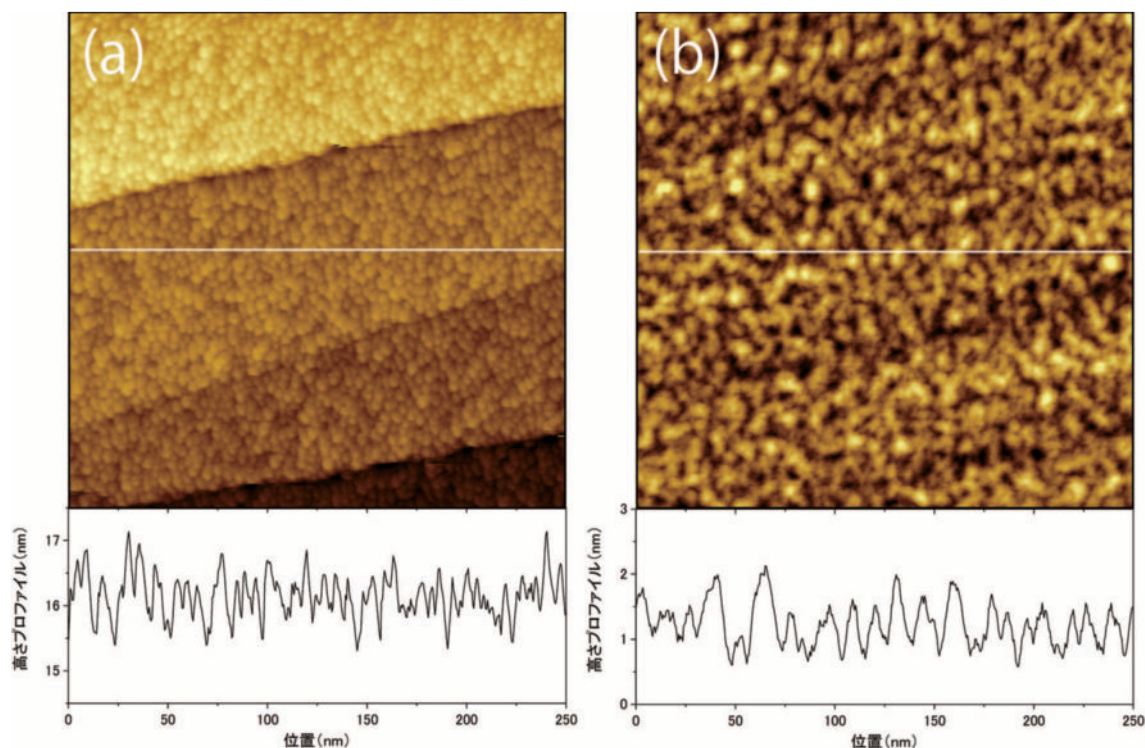


図5: (a) 45 K の Si 基板上に作成したアモルファス氷の表面構造像. (b) 105 K の Si 基板上に作製したアモルファス氷の表面構造像. 下部のグラフは, 構造像内の白線部分における高さ方向のプロファイルを示している. 視野は共に 250 nm × 250 nm.

た, 低温で作製した氷の方が, 比較的均質な表面構造であることが解る. 図5に示した高さプロファイルの結果から, 表面の凹凸具合はどちらも同程度 (± 0.75 nm) であるように見えるが, この凹凸具合は高さプロファイルを調べる位置に強く依存するため, その認識は正しいとはいえない. むしろ構造像全体を見ると, 105 K 蒸着の方が凹凸 (高低差) が大きいことがわかる.

これらの基板温度による構造の違いは, 室温の H_2O が表面に吸着する際の, 運動エネルギー散逸過程や氷表面における H_2O 分子の自己拡散速度の温度依存性に起因すると考えられる. 100 K 付近で測定された H_2O の表面拡散係数 (Berland et al., 1995; Zondlo et al., 1997) から, 105 K において H_2O 分子が 1 nm 進むのに必要な時間を見積もると, 200 秒程度である. 対して, 45 K では 10^6 年以上になりほぼ拡散しない事がわかる (45 K の表面拡散係数は 100 K 付近の値を外挿した). 本実験の蒸着速度では, アモルファス氷が 1 分子層積層するまでに 300 秒以上かかるため, 105 K ではアモルファス氷最表面に吸着した H_2O 分子は (室温の H_2O が持つ運動エネルギーを考えると) 数 nm 程度は拡散すると見積もられる. これは, 氷表面の構造体同士が H_2O 分子の拡散により繋がり, 大きな構造体となる事が可能である事を示唆する. 一方, 45 K では, 吸着した H_2O 分子はほとん

ど動かず, 図1(a)に示した Simple Monte Carlo deposition 法による氷のように, 個々の構造体の大きさは比較的均一で, 氷厚のみが厚くなっていくと考えられる.

観察された構造像から, 高い温度 (105 K) で作られたアモルファス氷は, 低い温度 (45 K) で作られた氷に比べて表面の凹凸が大きく, より粗い構造をしていることが明らかになった. Kimmel et al. (2001) らは, 基板温度 45 K で作製した場合, 105 K のそれと比べて表面積は約 18 倍大きくなることを報告している. 本研究の結果は, 一見, この先行研究によって示された, 「低温で作られた氷は表面積が大きく高温で作られた氷は表面積が小さい」ことと矛盾するように思える. なぜなら, 一般に, 表面が粗い方が表面積も大きいと考えられるためである. しかしながら, Kimmel らが行ったガス蒸着法で測定される表面積は, 分子スケールの凹凸を反映していて, 本研究で得られた構造像に見られるような数 nm スケールの構造を反映しないと考えると, 実は必ずしも矛盾は生じない. 測定法により, 検出している表面構造のスケールが異なっているということである. これは, AFM による高分解能の直接観察でなければ数 nm スケールで現れる構造の特徴をとらえる事ができない事を意味する.

5. まとめ

NC-AFM を用いて、アモルファス氷の表面構造の直接観察を行い、異なった蒸着温度で作製した氷の表面構造の違いを示すことに成功した。今後は、蒸着法や蒸着角を変えたときに、アモルファス氷の表面構造にどのような影響を与えるのかを実験的に明らかにしていく予定である。本研究で用いた実験装置が、本研究課題を遂行する上で十分なスペックを保持していない面もあり、測定は困難を極めた。しかし、最近、高性能の極低温 AFM が導入されたため、今後の研究の進展が期待できる。

参考文献

- Berland B. S., D. E. Brown, M. A. Tolbert and S. M. George (1995) Refractive index and density of vapor-deposited ice, *Geophys. Res. Lett.*, **22**, 3493–3496.
- Brown D. E., S. M. George, C. Huang, E. K. L. Wong, K. B. Rider, R. S. Smith and B. D. Kay (1996) H₂O condensation coefficient and refractive index for vapor-deposited ice from molecular beam and optical interference measurement, *J. Phys. Chem.*, **100**, 4988–4995.
- Donev J. M. K., Q. Y. B. R. Long, R. K. Bollinger and S. C. Fain Jr. (2005) Noncontact atomic force microscopy studies of ultrathin films of amorphous solid water deposited on Au (111), *J. Chem. Phys.*, **123**, 044706.
- Ghormley J. A. (1967) Adsorption and occlusion of gases by the low temperature forms of ice, *J. Chem. Phys.*, **46**, 1321–1325.
- Ghormley J. A. and C. J. Hochanadel (1971) Amorphous ice: Density and reflectivity, *Science*, **171**, 62–64.
- Hama T., and N. Watanabe (2013) Surface Processes on Interstellar Amorphous Solid Water: Adsorption, Diffusion, Tunneling Reactions, and Nuclear-Spin Conversion, *Chem. Rev.*, **113**, 8783–8839.
- Kimmel G. A., K. P. Stevenson, Z. Dohnálek, R. S. Smith and B. D. Kay (2001) Control of amorphous solid water morphology using molecular beams. I. Experimental results, *J. Chem. Phys.*, **114**, 5284–5294.
- Kouchi A., J. M. Greenberg, T. Yamamoto and T. Mukai (1992) Extremely low thermal conductivity of amorphous ice: Relevance to comet evolution. *Astrophys. J. Lett.*, **388**, L73–L76.
- Lee J., D. C. Sorescu, K. D. Jordan and J. T. Yates Jr. (2008) Hydroxyl chain formation on the Cu(110) surface: Watching water dissociation, *J. Phys. Chem. C*, **112**, 17672–17677.
- Leu M., L. F. Keyser and R. S. Timonen (1997) Morphology and surface areas of thin ice films, *J. Phys. Chem. B*, **101**, 6259–6262.
- Loerting T., M. Bauer, I. Kohl, K. Watschinger, K. Winkel and E. Mayer (2011) Cryoflotation: Density of amorphous and crystalline ices, *J. Phys. Chem. B*, **115**, 14167–14175.
- Maté B., Y. Rodríguez-Lazcano and V. J. Herrero (2012) Morphology and crystallization kinetics of compact (HGW) and porous (ASW) amorphous water ice, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **14**, 10595–10602.
- Mayer E. and R. Pletzer (1986) Astrophysical implications of amorphous ice - a microporous solid, *Nature*, **319**, 298–301.
- Mehlhorn M. and K. Morgenstern (2007) Faceting during the transformation of amorphous to crystalline, *Phys. Rev. Lett.*, **99**, 246101.
- Ocampo J. and J. Klinger (1982) Adsorption of N₂ and CO₂ on ice, *J. Colloid Interface Sci.*, **86**, 377–383.
- Pletzer R. and E. Mayer (1989) Type I isotherms for N₂ adsorption on Vapor deposited amorphous solid water, *J. Chem. Phys.*, **90**, 5207–5208.
- Seiber B. A., B. E. Wood, A. M. Smith and P. R. Müller (1970) Density of low temperature ice, *Science*, **170**, 652–654.
- Stevenson K. P., G. A. Kimmel, Z. Dohnálek, R. S. Smith and B. D. Kay (1999) Controlling the morphology of amorphous solid water, *Science*, **283**, 1505–1507.
- 杉本宜昭, 塩足亮隼 (2020) 原子間力顕微鏡を用いた水分子ネットワークの可視化. 低温科学, **78**, 71–78.
- Thürmer K. and N. C. Bertelt (2008) Growth of multilayer ice films and the formation of cubic ice imaged with STM, *Phys. Rev. B*, **77**, 195425.
- Wada K., H. Tanaka, T. Suyama, H. Kimura and T. Yamamoto (2007) Numerical simulation of dust aggregate collisions. I. Compression and disruption of two-dimensional aggregates, *Astrophys. J.*, **661**, 320–333.
- Westley M. S., G. A. Baratta and R. A. Baragiola (1998) Density and index of refraction of water ice films vapor deposited at low temperatures, *J. Chem. Phys.*, **108**, 3321–3326.
- Zondlo, M. A., T. B. Onasch, M. S. Warshawsky, M. A. Tolbert, G. Mallick, P. Arentz and M. S. Robinson (1997) Experimental studies of vapor-deposited water-ice films using grazing-angle FTIR-reflection adsorption spectroscopy, *J. Phys. Chem. B*, **101**, 10887–10895.

