

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 29 年 6 月 7 日現在

機関番号：34417

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2014～2016

課題番号：26390069

研究課題名(和文) ナノスケール誘電緩和計測法の開発と動的物性計測の新地平

研究課題名(英文) New approach to dielectric relaxation of nanometer-scale systems

研究代表者

影島 賢巳 (KAGESHIMA, Masami)

関西医科大学・医学部・教授

研究者番号：90251355

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,900,000円

研究成果の概要(和文)：原子間力顕微鏡を用いて、ソフトマターのナノスケールの系について、粘弾性と誘電緩和特性の両方を計測する研究に取り組んだ。粘弾性を通じての計測では、親水性表面の間に拘束された水分子層の緩和時間が顕著な非ニュートンの特性を見出すことを報告した。水和生体適合性高分子の粘弾性による緩和時間の振幅依存性計測では、巨視的な非ニュートン特性と異なる不連続的挙動が観測された。慎重に解析を進め今後の研究の新たな芽としたい。外部電場で探針分極を制御して、高分子薄膜の誘電緩和的特性を計測した実験では、巨視的な誘電緩和関数と大きく異なる興味深い結果が得られ、解釈には系の新たなモデル化の必要性が示唆された。

研究成果の概要(英文)：Viscoelasticity and dielectric relaxation of nanometer-scale soft-matter systems were studied by using atomic force microscopy technique. In the former research a marked non-Newtonian character of nanoconfined water between hydrophilic surfaces was reported. A remarkably discrete dependence of relaxation time of hydrated biopolymer that differs strikingly from macroscopic non-Newtonian behavior was also discovered. Its thorough analysis will provide a new subject of forthcoming new research. On the other hand, a dielectric relaxation profile of polymer thin film curiously different from a plausible relaxation function was obtained in relaxation measurement by modulating polarization of AFM probe via external electric field. It suggests necessity of remodeling the probe-sample system for more appropriate analysis of dielectric relaxation in the present method.

研究分野：表面・界面物理学

キーワード：原子間力顕微鏡 ソフトマター 緩和 粘弾性

1. 研究開始当初の背景

(1) 誘電緩和はソフトマターを含む物質の動的物性を評価するための代表的な手法であり、ナノメートルスケールの力学計測を行う代表的な手段である原子間力顕微鏡 (AFM) と複合することで、新たな動的物性の計測・可視化の道が拓かれることが期待された。

(2) AFM を用いた粘弾性計測については、いくつかのグループで精力的に研究がなされていたが、AFM の強い周波数選択性のため、多くの場合単一の周波数だけの計測に留まり、真に動的物性を議論できる状況には至っていなかった。研究代表者らは、この周波数選択性を乗り越えることの意義を主張し、計測例のデータを提示していた。

2. 研究の目的

(1) AFM の利点は、上記の2つの相補的なアプローチが同一の装置で可能であることである。そこで、本研究では、まず、探針分極を外部電場によって制御して、試料との分極間相互作用を計測する新しい誘電緩和スキームを提示することを1つの目的とした。

(2) 研究代表者らがこれまでに進めてきた粘弾性による緩和計測法もさらに押し進め、また、従来の巨視的粘弾性計測法との接続性も重視して、新たに探針のシア振動によるシア粘弾性を計測し、系の流体的特性にまで踏み込む新たなアプローチの創出をも目的とした。

3. 研究の方法

(1) AFM を用いた誘電応答計測法の開発においては、図1に示すように、誘電性のAFM探針を用いて、上部に置いた電極と高分子薄膜の基板の間に交番電場を印加し、探針と試料の両者の間に分極を生じさせてその応答を計測する方式を考案した。なお、これに先立ち、横方向に対向する電極を置いて、水平に電場を印加する方式も試行したが、有意な誘電応答を得ることはできなかった。これは、逆に、図1に示す様式で得られた応答が、確かに試料と探針の分極によるものであることを示唆していると考えられる。

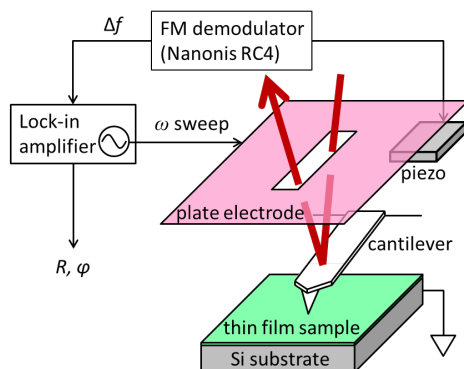


図1 探針の分極制御による誘電応答計測

(2) 流動性を持つ系の粘弾性を考える際には、従来から、シアに対する応答の形で議論がなされることが多い。本研究では、特にナノ空間の水の緩和応答にも注目したので、水分子のサイズのオーダーの微小振幅でシアを及ぼしながら、分子レベルでギャップ厚を制御して粘弾性応答を計測したい。従来のAFMによる粘弾性計測は、ほとんどが基板垂直方向に探針を変調する方式でなされており、従来の議論との接続性が十分には確保できていない。そこで、図2に示すようなシア粘弾性計測の方法を開発した。AFM探針の背面に永久磁石粒子を貼り付け、水平方向に着磁して下方の電磁石から交番磁場を印加し、カンチレバーのねじれ振動を誘起して探針と基板の間でシアを及ぼす方式である。水中で熱振動限界に迫る精度での振動検出が可能である。また、カンチレバーの静的な変位より、探針 - 試料間の接触力を、シア粘弾性を同時に計測できる。

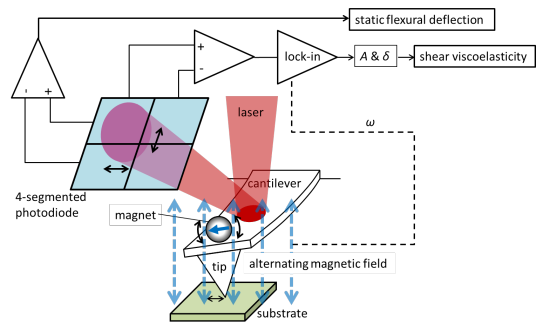


図2 シア粘弾性計測方式の模式図

4. 研究成果

(1) 誘電緩和検出法の検証を行うにあたり、ポリビニルアセテート (PVAc) とポリスチレン (PS) を 1 : 3 の割合で混合して Si 基板上にスピコートし相分離させた薄膜を試料として用いた。試料基板と電極の間に印加する交番電圧の周波数を掃引し、ダイヤモンドライクカーボン (DLC) でコーティングした AFM 探針の共振周波数が、試料との相互作用によってシフトするのを計測し、その変動の振幅と位相を交番電圧の周波数でロックイン検出した。図3(a)の形状像 (3 μm x 3 μm) 中で、高い位置にある点 A は PS、低い点 B は PVAc と考えられる。点 B で得られたデータから算出した周波数応答関数の実部と虚部 (図3(b) を見ると、特異性の生じる周波数は PVAc で期待されるものに近いが、実部、虚部ともに、一般に知られるようなデバイ型および類似の緩和関数とは異なった形状を示している。この原因については、多くの考察を重ねたが現時点では不明であり、電極 - 探針 - 試料の間の電位と分極の状況を詳細に検討すべきである。しかし、この研究によって、外場による探針分極制御を用いた誘電応答検出という方向自体の有効性は確認できたと考えており今後の研究展開の指針となる。

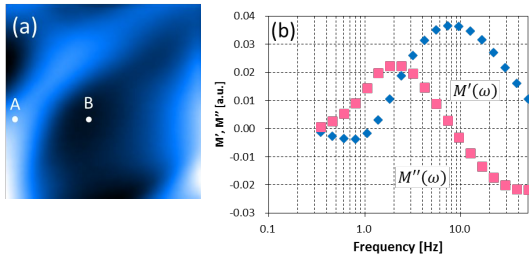


図3 (a)相分離高分子薄膜のAFM像、(b) B点で得られた誘電応答関数の周波数依存性

(2) 親水性AFM探針と親水性のマイカ基板の間のナノ空間に拘束された水分子に微小振幅でシアを及ぼし、探針と基板を接近させながら粘弾性を計測したところ、典型的には図4に示すような粘弾性プロファイルが得られた。探針が、水分子の層ごとに階段状に滞留しながら、接近していく様子がわかる。

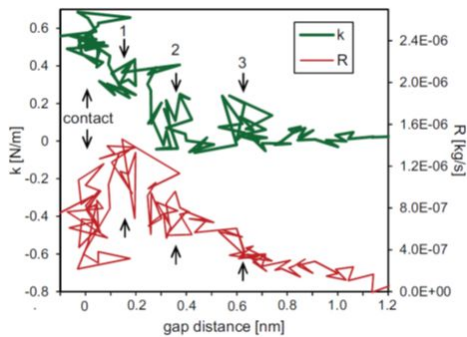


図4 水分子層の弾性(k)および粘性抵抗係数(R)の探針 - 試料間距離との関係

図4のようなデータを数多くの条件で計測し、粘弾性より算出した緩和時間をひずみ速度に対してプロットしたグラフを図5に示す。1分子層(オレンジ色)および2分子層(緑)の2種についてのデータを示しているが、両者ともに、全体として緩和時間がひずみ速度の-1乗に比例するシア・シンニングの顕著な傾向が現れている。これは、ガラス転移を起こした流体について理論的に提唱されている特徴でもあり、ナノ空間の水がガラス的であるとする他のいくつかの報告とも合致していると言える。理論的には、トータルの緩和頻度(緩和時間の逆数)はシアによる緩和頻度と熱的な緩和頻度の和になるとされている。もし定ひずみ速度領域で熱的な緩和頻度が支配的になればグラフの左端ではニュートン流体的な平坦部が現れるはずである。図5では、1分子層、2分子層の各データ群について、この理論曲線に対するフィッティングの結果も示している。熱的緩和時間をパラメータとして振った上限と下限がそれぞれのデータ群に対する2本の曲線である。当データでは、熱的緩和時間(0)が0.2 msから無限大までの値であると考えるのが妥当であり、ナノ空間の水の長い緩和時間を示唆している。この結果は、通常ニュートン流体的とされる水がナノ空間で非ニュートンの性格を示す興味深い例である。

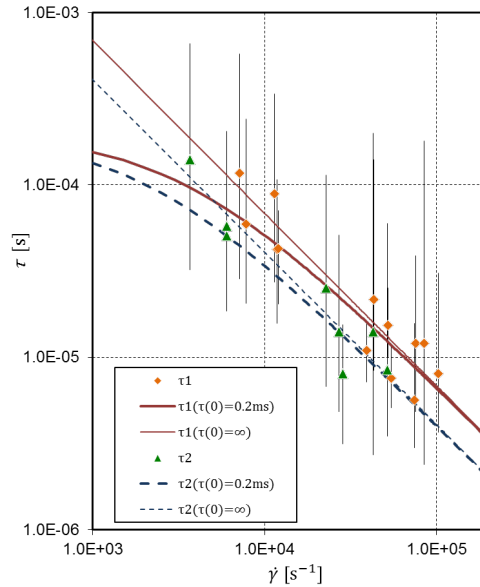


図5 1分子層(橙)および2分子層(緑)の水分子の緩和時間のひずみ速度依存性

(3) 体内へのインプラント治療などに用いられる生体適合性高分子の一つである2-methacryloyloxyethyl phosphorylcholine (MPC)は、ホスホリルコリン基の強い分極に起因する高い親水性を示し、水和状態で良好な潤滑性を示す。この潤滑性について、10 nmレベルのシアに対して非線形的な粘弾性を示唆する報告があることから、MPC分子中の基や水分子などのスケールに近い微小振幅でどのような応答をするかが非常に今日意味深い。そこで、AFMによる微小振幅シアの粘弾性計測を応用してその非線形性の起源に迫った。

試料は、Si基板上にスピコートで塗布したMPC膜で、乾燥状態での厚さはエリブソメトリーを用いて約40 nmと計測されている。AFMのカセセンサーとして直径20 μmのホウケイ酸ガラスのコロイド球を付着させたコロイドプローブを使用した。プローブに加える25 kHzの交番磁場の振幅を約2桁程度の範囲でおおよそ10秒をかけて大振幅から小振幅へと掃引し、探針試料間接触の粘弾性を算出した。緩和時間の振幅依存性を図5(a)に示す。測定は、図5(b)に示した探針試料間の負荷力値の各点で試料の接近動作を停止して行われている。

振幅の値によって緩和時間の挙動が3つに大別されることがわかる。およそ0.12 nm以上の領域では、緩和時間は不安定な変動をしているように見えるが、個々のカーブを詳しく見ると、2値的とみられる振動をしながら、そのギャップが振幅減少とともに拡大していくのがわかり、ニュートン的な平坦部分も随所に認められる。次に0.03-0.12 nmの間の領域では、この2値的挙動が固定化され、上下の2分枝に分かれている。どちらの分枝を選択するかは確率的であるが、前後する掃引の間で若干の相関性が認められ、高荷

重の極限では必ず上の分枝に収束している。また、上の分枝の緩和時間は荷重力とともに増加する傾向を示し、特に約 $1 \mu\text{N}$ 以下の低荷重で依存性が顕著である。それに対し、下の分枝の緩和時間は荷重力に対して顕著な依存性を示していない。最後に 0.03 nm 以下の領域では、上記 2 領域での 2 値的性格は見られず、緩和時間は荷重力に対して単調な依存性を示す。ただし、他のデータを見ると、この領域での緩和時間の値や荷重力への依存性にはかなりの差異があり、試料の状態に依存するとみられる。加えて、データ全体に顕著な特徴は、各領域の間の境界がきわめて急峻で不連続的であるという点である。

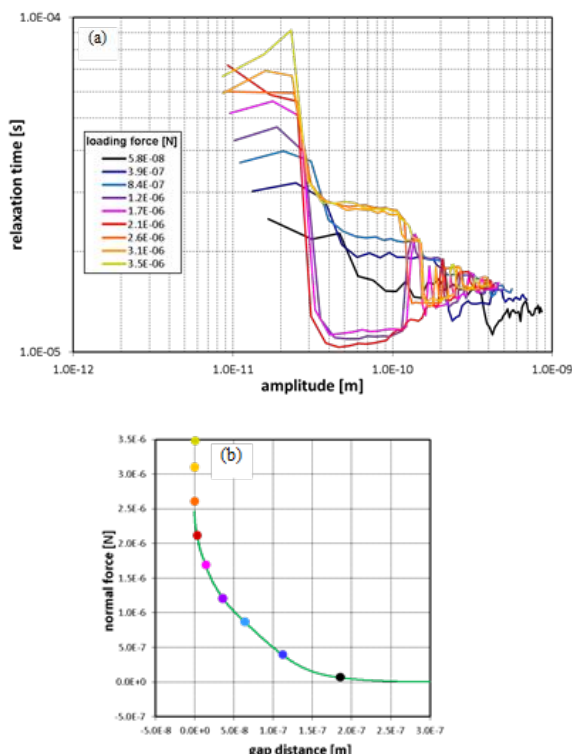


図6 水和 MPC の緩和時間のシア振幅依存性 (a)、および荷重力と探針 - 試料間距離の関係 (b)

非ニュートンの特性は、ひずみ速度の増加とともに線形域から徐々に遷移して顕在化することが多いが、微小振幅での計測では明確に閾値を持った突発的・不連続的現象であることがわかる。こうした摩擦特性の不連続的な振幅への依存性は、固体間摩擦を微小振幅で計測した報告例があり、原子・分子レベルのスティック&スリップ現象として解釈されている。本研究の結果もこれらと類似のものである可能性がある。その場合、領域 と の境界は、その振幅値 (peak-to-peak 値の半分を表示) から考えて、原子レベルのスリップが消失する点、領域 と の境界は、原子より大きい分子もしくはいずれかの基のレベルでのスリップが消失する点、というのが 1 つの解釈である。領域 と に見られる 2 値的挙動の起源については慎重な判断

が必要であるが、領域 の上下の分枝の荷重力に対する依存性の違いが、1 つの手掛かりになると考えられる。上の分枝は荷重力によって変わる物性をより強く反映するからである。可能性として、相対運動する 2 表面に直接接しているのが高分子なのか水分子なのかによって差が出ることは考えられる。慎重に議論を進めて論文発表する予定である。

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕(計 3 件)

Masami Kageshima, Layer-resolved relaxation dynamics of confined water analyzed through subnanometer shear measurement, Masami Kageshima, Europhysics Letters, 査読有, 107 巻, 2014, 66001 (1-6). DOI: 10.1209/0295-5075/107/66001

影島賢巳、原子間力顕微鏡による物性計測技術の最近の進歩、ぶんせき、査読有、2014 年第 6 号、292-297.

影島賢巳、原子間力顕微鏡を用いた動的物性計測 ナノメータースケールの粘弾性をいかに測るか、検査技術、査読無、2014 年 8 月号、8-16.

〔学会発表〕(計 10 件)

Masami Kageshima, Shintaro Itoh and Kenji Fukuzawa, Probing Origin of Non-Newtonian Fluidity with Sub-nanometer Shear, 24th International Colloquium on Scanning Probe Microscopy (ICSPM24), ホノルル (米国), 2016 年 12 月 16 日.

影島賢巳、伊藤 伸太郎、福澤 健二、水和した生体適合性高分子が示す微視的非ニュートン挙動 (招待講演), 第 13 回バイオプティクス研究会, 前橋テルサ (前橋市), 2016 年 12 月 2 日.

Masami Kageshima, Shintaro Itoh and Kenji Fukuzawa, Nonlinear response of hydrated polymer under sub-nanometer oscillatory shear, Annual Meeting on Rheology and Fluid Mechanics, アリカンテ (スペイン), 2016 年 11 月 10 日.

Masami Kageshima, Shintaro Itoh and Kenji Fukuzawa, Viscoelasticity of Hydrated Phospholipid Polymer Measured with Sub-Nanometer Shear, International Conference on Rheology (ICR2016), 京都テルサ (京都市), 2016 年 8 月 11 日.

Masami Kageshima, AFM for probing dynamical properties of nanometer-scale systems, EMN Bangkok Meeting (招待講演),

バンコク(タイ) 2015年11月11日.

影島賢巳, 原子間力顕微鏡を用いた誘電緩和計測, 第76回応用物理学会秋季学術講演会, 名古屋国際会議場(名古屋市)2015年9月16日.

影島賢巳, 親水性表面間のサブナノメートル厚さの水の非ニュートンのシア特性, 第4回ソフトマター研究会, 名古屋大学(名古屋市), 2015年1月6日.

影島賢巳, せん断応答から見たナノ空間水分子の非線形緩和(招待講演), 第11回バイオプティクス研究会, 大阪大学(豊中市)2014年12月6日.

Masami Kageshima, Non-Newtonian Relaxation of Confined Water Layers Studied with Sub-nanometer Shear Modulation of AFM Probe, 17th International Conference on Non-contact Atomic Force Microscopy, つくば国際会議場(つくば)2014年8月6日.

Masami Kageshima, Is hydrated water in nanometer-scale space glassy at room temperature?-a molecularly resolved shear study with atomic force microscopy, 9th Liquid Matter Conference, リスボン(ポルトガル), 2014年7月24日.

6. 研究組織

(1)研究代表者

影島 賢巳 (KAGESHIMA, Masami)

関西医科大学・医学部・教授

研究者番号: 90251355