

## 科学研究費助成事業（科学研究費補助金）研究成果報告書

平成24年5月24日現在

機関番号：12604

研究種目：基盤研究（B）

研究期間：2008～2011

課題番号：20360019

研究課題名（和文） ソフトマターメゾスコピック系ダイナミクスの極限計測

研究課題名（英文） Advanced dynamical study of soft-matter mesoscopic systems

## 研究代表者

影島 賢巳（KAGESHIMA MASAMI）

東京学芸大学・教育学部・准教授

研究者番号：90251355

研究成果の概要（和文）：粘弾性はソフトマターの動的性質を探るうえで重要な手がかりである。高分子や液体溶媒和構造などのナノメートルスケールのソフトマター系の粘弾性を、周波数分解されたスペクトルの形で計測するため、原子間力顕微鏡（AFM）を応用して、空間分解能を有する粘弾性スペクトル計測法を開発した。AFM に用いる力センサーの高次振動モードを利用して周波数領域で粘弾性を計測する方法と、逆に力センサーの振動モードを抑圧して時間領域で計測する方法の2種を開発した。

研究成果の概要（英文）：Viscoelasticity is a crucial idea for understanding dynamics of soft matters. Novel methods for obtaining frequency-resolved viscoelasticity of nanometer-scale soft-matter systems like polymers or liquid solvation were developed based on atomic force microscopy (AFM) having an ultimate spatial resolution. A frequency-domain method utilizing multiple resonance modes of the AFM force sensor and a time-domain method in which resonances of the force sensor are suppressed were developed.

## 交付決定額

（金額単位：円）

	直接経費	間接経費	合計
2008年度	4,100,000	1,230,000	5,330,000
2009年度	4,400,000	1,320,000	5,720,000
2010年度	2,000,000	600,000	2,600,000
2011年度	2,000,000	600,000	2,600,000
年度			
総計	12,500,000	3,750,000	16,250,000

## 研究分野：工学

科研費の分科・細目：応用物理学・工学基礎、薄膜・表面界面物性

キーワード：走査プローブ顕微鏡、原子間力顕微鏡、ソフトマター、粘弾性スペクトル

## 1. 研究開始当初の背景

（1）高分子や有限空間中の液体など、ソフトマターから構成される微小な系は、その非平衡的性格に由来するダイナミクスが科学的に興味深いだけでなく、固液界面の物理現象や生体の分子レベルでの活動のダイナミクスを理解するうえで本質的である。

（2）生命活動を司るDNAやタンパク質など

の性質は、単一もしくはごく限られた数の生体高分子鎖のダイナミクスが基本となっており、多数分子鎖の相互作用を巨視的・平均的に取り扱った従来の高分子物理学の概念をそのまま適用することが困難である。実験的には、単一分子計測法と呼ばれる一連の手法がいくつか考案され、単一の高分子鎖は実

験的に手が届く実体となってきた。それらの手法の中でも、感度が高く、動的特性の計測に適している原子間力顕微鏡 (AFM) を用いて、単一分子鎖の粘弾性計測を実現する例がいくつか提示されてきた。しかし、これらのほとんどが単一の周波数での計測であり、周波数分解されたスペクトルの形でデータを提示しない限り、ダイナミクスに直結した議論には繋げにくい。

(3) 微小な有限空間内や固液界面上の液体の物性はバルクのそれとはまったく異なることが知られており、特に生命現象の鍵を握る親水性表面での水和水のダイナミクスに興味が集まっている。これについても AFM や表面力計測装置 (SFA) によって種々の研究がなされており、非接触式の AFM によって、脂質膜の親水性面上でのイオンの水和水が実空間観測されるなどの成果が上げられているが、周波数分解された形での計測の実現例はない。

(4) 上記のような状況を踏まえ、研究代表者らは、先行研究として、AFM の力センサーに永久磁石の粒子を付与して電磁石で変調する手法で粘弾性計測する手法を、力センサーの広帯域での励振に応用できるよう、改良を重ねてきた。

## 2. 研究の目的

(1) 研究代表者らが開発してきた磁気変調 AFM の装置の感度や帯域をさらに向上させ、探針と相互作用する微小なソフトマター系の粘弾性応答を周波数分解された形で計測できるシステムを構築する。

(2) 単一の生体高分子鎖および親水性表面上の水の 2 種の系について、上記の測定システムを用いて周波数分解された粘弾性スペクトルの計測を実現する。

## 3. 研究の方法

(1) ① 研究代表者らが独自開発した広帯域磁気励振 AFM 装置の測定帯域や S/N を改善し、可能な限り微弱な変調によって粘弾性スペクトルを取得できる水準のものに高度化するため、装置本体や駆動および検出回路等の高度化を行う。

② 広帯域で励振された AFM の力センサーの伝達関数から、探針と相互作用する試料の粘弾性を周波数スペクトルとして抽出する方

法を確立する。これには、周波数領域での計測法と時間領域での計測法の 2 種のアプローチが可能であるため、両者を実現したうえで比較検討する。

(2) 単一生体高分子鎖の粘弾性計測のモデルとなる、単一高分子鎖を、AFM 探針と試料基板の間に架橋した状態で、粘弾性スペクトルの計測を行い、理論計算により提示されている周波数スペクトルとの比較を行う。

(3) 固液界面での溶媒和、特に種々の研究により近年議論的になっている、親水性表面での水和水の粘弾性から探られるダイナミクスについて、AFM によって周波数スペクトルを取得し、議論する。

## 4. 研究成果

(1) ① 力センサーを磁気励振する電磁石の駆動回路をより高度化させ、従来 1.2MHz 程度であった帯域を約 3MHz にまで広げた。これによって、高周波域全体にわたって位相遅れが改善され、センサー振動の伝達関数がより正確に計測できるようになった。また、力センサーに取り付けた磁石粒子を着磁するため、約 3T のパルス磁場を発生させる着磁装置を導入し、従来の永久磁石による着磁に比べて飛躍的に高い着磁率を実現できたため、より小さな電磁石電流や磁石粒子でも十分な励振磁気力が得られるようになり、この点でも広帯域化に有利となった。さらに、力センサーの変位を検出する光学系を全面的に見直し、用いる光学素子の数を大幅に削減した結果、端面反射やレーザー光源内への迷光などが大幅に低減されて S/N 比と安定性が大幅に向上した。これら一連の改良によって、本研究のベースとなる広帯域磁気励振 AFM 装置は、S/N、安定性、帯域のいずれの点でも著しい性能向上を見せ、研究を遂行するうえで有用なものとなった。

② AFM に標準的に用いられるカンチレバー型の力センサーは、広帯域で励振された場合に複数の共振モードを示し、複雑である。ソフトマター計測に適する典型的なセンサーの場合、1 次モードが 10-100kHz 程度の範囲にあるので、本研究での MHz オーダーの励振帯域中には複数の振動モードが含まれる。そこで、液中で周波数掃引しながら励振した力センサーのこれらの振動モードをそれぞれダンピングを受けた調和振動子として、ローレンツ型曲線でフィッティングすることによって、そのパラメーターから各モードに印加される粘弾性的な摂動を抽出する周波数領域計測法を考案した。この方法では得られるデータは各振動モードに対応する離散的な周波数のものである。そこで、相補的な方

法として、力センサーの共振モードを、運動方程式の粘性項を擬似的に増大することで抑圧して共振のないセンサーとし、これにステップ状およびパルス状の磁気力を印加して応答関数をフーリエ・ラプラス変換し、粘弾性スペクトルを得る、時間領域計測法も考案した。

(2) ピラノース環が連結した構造を持つデキストラン分子鎖は、臨界張力で個々のピラノース環が構造相転移を起こすため、生体単一分子の構造相転移現象を実験的に扱うモデル系として広く用いられている。AFM を用いた粘弾性計測も報告されているが、粘弾性を周波数依存の形で捉えない限り構造相転移のダイナミクスへの議論へは繋げにくい。そこで、AFM 探針とガラス基板の間に架橋したデキストラン単一分子鎖におよそ 100pN 程度の張力が印加された状態で力センサーに加える変調周波数を 1kHz—400kHz の範囲で掃引し、力センサーの伝達関数を測定した。この伝達関数と、試料分子が無い状態で計測されたデータの差から、デキストラン単一分子鎖の離散周波数での粘弾性スペクトルを図 1 のように求めた。ここでは、それぞれ約 8kHz, 50kHz, 150kHz の 1-3 次の振動モードの他に、1 次モード周波数より十分に低いとして近似処理できる 1kHz を加えた 4 つの離散周波数で粘弾性を算出している。特に S/N の良好な計測ができた 2 次モードについては、振幅と位相の両方から別個に粘弾性を算出してみたが非常に良い一致を見せているのがわかる。これは、単一高分子鎖の周波数依存粘弾性を報告した最初の例であると考えており、今後の高分子物理学における根本的な研究変革の可能性を示したものと言える。

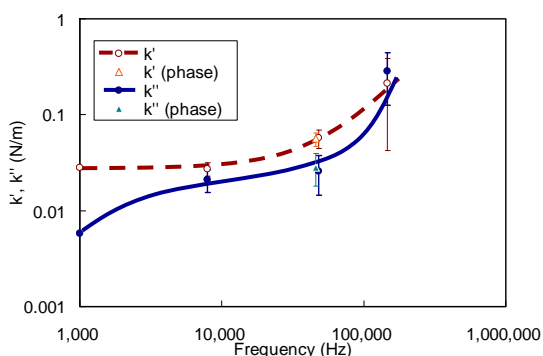


図 1 デキストラン単一分子鎖の粘弾性

(3) 親水性表面上での水和層において観測される種々の異常なダイナミクスは物理学的に大きな議論の的になっている。こうした問題への新たなアプローチの嚆矢として、時間領域計測の手法による粘弾性スペクトルの計測を試みた。これに先立ち、計測の障害となりうる力センサーの複数の高次振動モ

ードを抑圧するため、負帰還による Q 値制御をまず行った。力センサーの変位を微分して速度信号にし、これを力センサーの駆動用信号にミックスして帰還をかけることにより、水中での 1 次および 2 次の共振モードを実用上有効なレベルまで抑圧することが可能になった。また、広帯域磁気励振回路はステップ入力に対して 1  $\mu$ s 以下の応答時間を有しているため、本実験に十分な追随性がある。実際の時間領域での計測法としては、力センサーに入力としてそれぞれステップ状およびパルス状の力を印加する 2 種の方法がある。当初はより実現が容易なステップ応答法を試行した。試料は、純水中に置かれたマイカ劈開面近傍での水和水を用いた。この系は、特に AFM による粘弾性計測で異常に長い時間スケールが観測され大きな議論を巻き起こしているものである。得られた応答関数信号の時間微分をフーリエ・ラプラス変換し、力センサーと水和水の複合系全体の粘弾性を 1kHz から 100kHz までの周波数範囲で算出することに成功した。しかしこの方法では微分処理に伴うノイズの増加が避けられず、得られたスペクトルから力センサーの寄与を差し引いて水和水の粘弾性を抽出できなかった。そこで、入力信号を幅 10  $\mu$ s のパルス状矩形波として、図 2 のようなパルス応答計測を行い微分操作を不要にしたところ、より S/N に優れた計測が実現でき、水和水の粘弾性スペクトルが図 3 のように算出できた。このデータでは、貯蔵弾性  $\Delta k'$  は高周波域でわずかに減少する兆候を見せているのに対し損失弾性  $\Delta k''$  は増加する傾向を示しているように見える。このデータを的確に解釈するには、より測定帯域や S/N を向上させた計測が必要である。また、AFM の空間分解能を活かして空間マッピングへ発展させていくことも重要である。しかし、本研究で得られた成果は、本来周波数選択制の著しく強い測定手段である AFM を用いて、周波数分解した形の粘弾性スペクトルが計測可能であることを示した点で大きな意義を持つと考える。

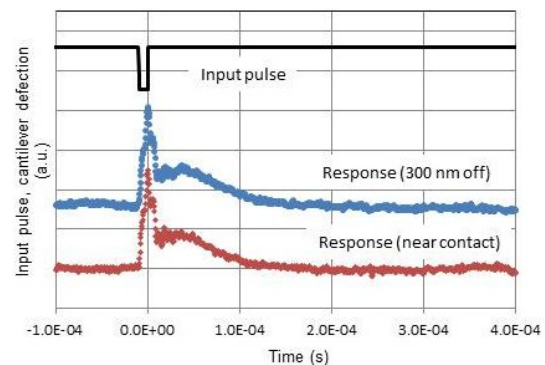


図 2 入力パルス及びマイカ表面近傍と約 300nm の位置で比較した力センサー応答波形

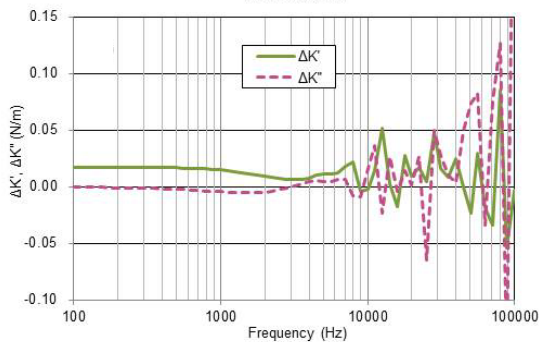


図3 水と水の粘弾性スペクトル（カセンサーの緩和時間に相当する約 3kHz 以上の帯域のデータが実質的に有意なもの）

## 5. 主な発表論文等

（研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線）

〔雑誌論文〕（計 5 件）

- ① Masami Kageshima, Magnetically-modulated atomic force microscopy for analysis of soft matter systems, *Current Pharmaceutical Biotechnology*, 査読有、掲載決定
- ② Masami Kageshima, Pulse-response measurement of frequency-resolved water dynamics on a hydrophilic surface using a Q-damped atomic force microscopy cantilever, *Beilstein Journal of Nanotechnology*, 査読有 Vol. 3, 2012, pp.260-266.
- ③ Tatsuya Ogawa, Shinkichi Kurachi, Masami Kageshima, Yoshitaka Naitoh, Yan Jun Li and Yasuhiro Sugawara, Step Response Measurement of AFM Cantilever for Analysis of Frequency-Resolved Viscoelasticity, *Ultramicroscop*, 査読有, Vol. 110, 2010, pp.612-617.
- ④ Masami Kageshima, Takuma Chikamoto, Tatsuya Ogawa, Yoshiki Hirata, Takahito Inoue, Yoshitaka Naitoh, Yan Jun Li and Yasuhiro Sugawara, Development of atomic force microscope with wide-band magnetic excitation for study of soft matter dynamics, *Review of Scientific Instruments*, 査読有, Vol. 80, 2009, 023705 (1-7).

〔学会発表〕（計 16 件）

- ① 影島賢巳 他、Experimental Study of Water Dynamics in Nanometer-scale Gap, Phase Transition Dynamics in Soft Matter: Bridging Microscale and Mesoscale, 2012年2月20日、京都大学基礎物理学研究所（京都）

- ② 影島賢巳、Frequency-Resolved Analysis of Hydrated Water through Pulse-Response Measurement of Atomic Force Microscopy Cantilever, 19th International Colloquium on Scanning Probe Microscopy (ICSPM19), 2011年12月19日、洞爺湖万世閣（虻田郡洞爺湖町）
- ③ 影島賢巳、Pulse-response measurement of frequency-resolved water dynamics on a hydrophilic surface using a Q-damped AFM cantilever, 14th International Conference on Non-Contact Atomic Force Microscopy, 2011年9月19日、Inselhalle（リンダウ）
- ④ 影島賢巳 他、Application of atomic force microscopy for study of nanometer-scale dynamics of soft matters, International Symposium on Non-Equilibrium Soft Matter 2010, 2010年8月17日、奈良県新公会堂（奈良）
- ⑤ 小川達也 他、Analysis of hydration dynamics using cantilever's higher eigenmodes, 13th International Conference on Non-Contact Atomic Force Microscopy, 2010年8月2日、石川県立音楽堂（金沢）
- ⑥ 小川達也 他、Frequency-Resolved Water Dynamics on a Hydrophilic Surface Studied with Wideband Magnetic Excitation AFM, The 12th International Scanning Probe Microscopy Conference, 2010年5月11日、京王プラザホテル札幌（札幌）
- ⑦ 影島賢巳 他、Step-response measurement with magnetically-driven AFM cantilever, 17th International Colloquium on Scanning Probe Microscopy, 2009年12月11日、熱川ハイッ（東伊豆）
- ⑧ 影島賢巳 他、Toward Transient Measurement of Mesoscopic Soft-Matter Systems Using Wideband Magnetic Excitation AFM, XI International Scanning Probe Microscopy Conference, 2009年6月17日、Holiday Inn Hotel Madrid（マドリード）
- ⑨ 影島賢巳 他、Viscoelasticity Spectrum Measurement Using Atomic Force Microscopy for Analysis of Single Polymer Chain Dynamics, International Symposium "New Approaches to Complexity of Protein Dynamics by Single Molecule Measurements: Experiments and Theories", 2008年12月7日、大阪大学銀杏会館（吹田）

⑩ 倉地新吉 他、Analysis of Higher Eigenmodes of Magnetically-driven Atomic Force Microscopy Cantilever in Liquid, 16th International Colloquium on Scanning Probe Microscopy, 2008年12月11日、熱川ハイツ (東伊豆)

⑪ 影島賢巳 他、Frequency-resolved analysis of mesoscopic soft-matter system using AFM, 16th International Colloquium on Scanning Probe Microscopy, 2008年12月11日、熱川ハイツ (東伊豆)

⑫ 影島賢巳 他、Development of atomic force microscope with wideband magnetic excitation of cantilever in liquid, 11<sup>th</sup> International Conference on Non-contact Atomic Force Microscopy, 2008年9月17日, Rafaelhoteles Atocha (マドリード)

⑬ 影島賢巳 他、Study of soft matter dynamics using wideband magnetic modulation atomic force microscopy, International Conference on Nanoscience and Technology (ICN&T) 2008, 2008年7月22日, Keystone Conference Center (コロラド)

#### 6. 研究組織

##### (1) 研究代表者

影島 賢巳 (KAGESHIMA MASAMI)  
東京学芸大学・教育学部・准教授  
研究者番号：90251355

##### (2) 研究分担者

(無し)

##### (3) 連携研究者

(無し)