

高分子表面上の AFM 探針操作に関するモデルシミュレーション

科技団 森田 裕史¹、神奈川大工 池原飛之
東工大院工 西敏夫、名大院工 土井正男

1. 緒言

近年、原子間力顕微鏡(AFM)を用いた高分子表面の物性解析が多く報告されるようになってきた。それらの方法は、1)探針の押し込み—引き離し過程の力を測定したフォースカーブ、2)サンプルに接触させた探針を横方向に動かした際の摩擦力測定に大別される。これらの解析は、接触している AFM 探針—高分子膜表面の間に働くナノオーダーの力を計測することにより行っている。しかしながら、接触している探針近傍の高分子鎖の詳細については、AFM 自体が最小のプロブ技術であるため、現状実験では観測できていない。

本研究では、AFM 探針—高分子表面の接触領域における高分子鎖の状態について、octa システムをベースとした粗視化分子動力学(MD)シミュレーションによって研究を行ったので報告する。本研究の目的は、高分子表面のより簡単なモデル作成法を開発すること、また、探針を高分子表面に接触させて、実験で得られているフォースカーブ、及び摩擦力の測定結果である Friction Loop を再現し、同時に可視化された鎖の状態と比較することでさらなる解析を行うことである。

2. 高分子表面—探針のモデル作成

まず、界面の鎖の密度をシミュレーションする方法として、Self Consistent Field(SCF)法がある。SCF 法をベースとした方法は表面の相分離による凹凸形状に既に用いられており、実験によって得られている様々な現象の再現に成功している。[1] その SCF 法によって得られた密度プロファイルどおりに beads-spring 鎖を配置する Density Biased Monte Carlo(DBMC)法が青柳らによって提案されており、OCTAに組み込まれている。[2] 本研究では、この DBMC 法を用いて高分子表面を作成することを検討した。結果として、SCF 法で得られている全密度プロファイルに似た分布が MD の初期構造としても得られた。また、実験等で指摘されている表面における末端偏析も SCF 法及び MD 初期構造双方で再現できている。

また、AFM 探針のモデルであるが、本研究では LJ 球 1 個を用いている。この LJ 球を一定速度で押し込み—引き離し、もしくは押し込んだ後横方向に動かすことで、AFM の探針操作を表現している。

¹ E-mail: hmorita@stat.cse.nagoya-u.ac.jp

3. 探針の押し込みー引き離し過程のシミュレーション

得られた構造を初期構造とし、そこに AFM 探針代わりの LJ 球を一定速度で下げ上げを行い、探針の押し込み、引き離し過程のシミュレーションを行った。現実系との対応として polystyrene のデータと比較すると、探針の直径は、約 11 nm と実験と同じオーダーを再現、押し込み速度は、 10^4 Hz 程度と実験に比べてかなり速い速度となっている。

探針を押し込むと、表面近傍の鎖は、押し込み力により変形していることが示された。注目している点として、探針近傍の表面では、へこむ方向に変形している結果が得られた。これは、探針により押し込まれた鎖に引きずられて周りの鎖まで引っ張られているためと推測される。一方、探針の引き離し過程では、途中で Fig.1 に示すようなポリマー鎖を引っ張り上げる様子が観察できた。ここでの最も大きな特徴は、鎖と探針の接触形態が鎖の壁への吸着構造と似た train 状になっていることが挙げられる。よって、AFM の探針でも壁への吸着と同様の現象が起こっている可能性が示唆された。

4. 探針摩擦過程のシミュレーション

3. で示した押し込みの途中より探針を横方向に動かすことで摩擦力顕微鏡の現象を再現した。本研究では、高さを一定にしたシミュレーションとしている。よって、繰り返し探針を走査する過程で、はじめに探針が通過した際と2回目以降の場合とで物理現象が異なっている。初めの探針通過の場合には、鎖を引っかいていく様子が観察され、探針近傍で鎖の絡み合いをほどいていく様子が観察できた。一方、2 回目以降は、弾性変形した鎖が元に戻る過程として捉えられ、その間の探針にかかる横方向の力により、Fig.2 に示す Friction Loop が得られた。実験は、押し込み圧一定の条件のため、実際はこの2つの現象の混合状態と考えられる。

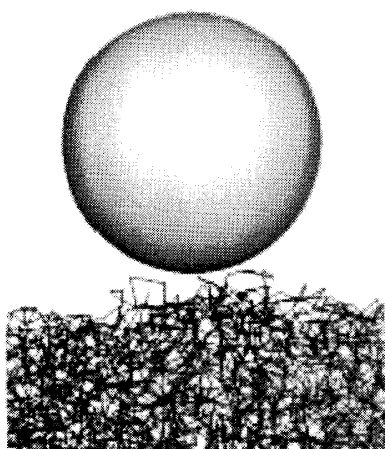


Fig.1 探針接触部拡大図

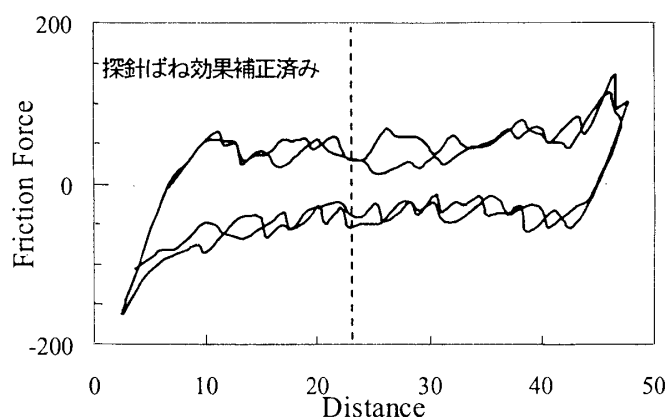


Fig.2 MDで得られたFriction Loop

参考文献

- [1] Morita, Kawakatsu, and Doi, *Macromolecules*, **34**, 8777 (2001).
- [2] Aoyagi, Sawa, Shoji, Fukunaga, Takimoto, and Doi, *Comp. Phys. Comm.*, **145**(2), 267 (2002).