三次元走査型顕微鏡を用いた 分子吸着抑制能を有するシリカナノ粒子の水和構造計測

Hydration Layer Structure of Biofouling-Resistant nanoparticles measured by 3D-SFM 金大 WPI-NanoLSI¹, Australian Research Council², University of Wollongong³, RMIT University⁴, BlueScope Innovation Laboratories,⁵, °宮澤 佳甫¹, P. J. Molino^{2,3}, D. Yang^{2,3}, M. Penna^{2,4}, B. R. Knowles^{2,5}, S. MacLaughlin^{2,5}, 福間 剛士¹, I. Yarovsky^{2,4}, M. J. Higgins^{2,3} Kanazawa Univ. WPI-NanoLSI¹, Australian Research Council², University of Wollongong³, RMIT University⁴, BlueScope Innovation Laboratories⁵, °Keisuke Miyazawa¹, P. J. Molino^{2,3}, D. Yang^{2,3}, M. Penna^{2,4}, B. R. Knowles^{2,5}, S. MacLaughlin^{2,5}, Takeshi Fukuma¹, I. Yarovsky^{2,4}, M. J. Higgins^{2,3} E-mail: k.miyazawa@staff.kanazawa-u.ac.jp

周波数変調原子間力顕微鏡 (FM-AFM) をベースに開発された三次元走査型力顕微鏡 (3D-SFM) は、 固液界面で AFM 探針に作用する 3 次元相互作用力分布をサブナノスケールで取得する。これまでに、 本手法を用いて、マイカやカルサイト等の結晶表面における 3 次元水和構造や、脂質/水界面の 3 次 元水和揺動分子構造の計測が行われてきた。さらに近年では、従来よりも複雑かつ非周期的な立体構 造を有する産業実用材料への応用計測例としてハードディスク用潤滑剤分子や液晶分子の 3 次元分子 吸着構造計測が行われており、本手法の産業材料分野への応用可能性が示唆されている。今後、本手 法を様々な産業分野に実用的に応用させるためには、本手法を用いた産業実用材料計測例を拡大し、 幅広い産業実用材料のサブナノスケール水和揺動分子構造計測が可能であることを示す必要がある。

本研究では、タンパク質等の分子吸着抑制能を有するシリカ粒子表面の 3 次元水和構造計測を行っ た。このシリカ粒子は、glycidoxypropyltrimethoxysilane (GPS)で修飾された親水的な物性を有しており、 産業材料表面の防汚性の向上のための塗布剤として用いられている(Fig. la)。このシリカ粒子が有す る分子吸着抑制能は、シリカ粒子表面に形成する水和構造(水分子密度分布)と強い相関性があると 考えられており、これを明らかにするためにはサブナノスケールの水分子密度分布を理解する必要が ある。そこで、本研究では、3D-SFM を用いてシリカ粒子表面のサブナノスケール3次元水和構造計測 を行った。Fig. 1b-c は、10 mM の NaCl 溶液中で取得した未修飾のシリカ粒子(Fig. 1b) と GPS 修飾さ れたシリカ粒子(Fig. 1c)表面の3次元力分布像である。どちらも、試料表面近傍に水和構造に起因す ると思われる引力成分が計測されたが、未修飾のシリカ粒子と比べて GPS 修飾されたシリカ粒子上に は水平方向に一様かつ垂直方向に厚みのある力分布が見られ、界面の水分子が高い流動性と高い水分 子密度分布を有する可能性がある結果が得られた。また、同様に MD シミュレーションを用いて未修 飾のシリカ粒子(Fig. 1d)と GPS 修飾されたシリカ粒子(Fig. 1e)表面上の水分子密度分布を計算す ると、3D-SFM で得られた結果と同様に、GPS 修飾されたシリカ粒子表面上では水平方向に一様かつ 垂直方向に厚みのある水和構造が形成される結果が得られた。このような厚みのある水和構造が、シ リカ粒子表面の分子吸着抑制能向上に寄与すると考えられる。以上のように、本研究では、3D-SFM で 分子吸着抑制能を有するシリカ粒子表面のサブナノスケール3次元水和構造計測に成功し、GPS 修飾 されたシリカ粒子表面のサブナノスケール水和構造と分子吸着抑制能の関係性を議論した。



Fig. 1: (a) Schematic of glycidoxypropyltrimethoxysilane (GPS) modified SiO₂ nanoparticles. 3D force images obtained on (b) Silica nanoparticles (SiNPs) and (c) GPS modified particles measured by 3D-SFM. Water oxygen density maps of (d) SiNPs and (e) GPS modified particles calculated by MD simulation.