

## 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25年 5月22日現在

機関番号：11301  
 研究種目：基盤研究(C)  
 研究期間：2010～2012  
 課題番号：22550189  
 研究課題名（和文）ノイズ解析ナノフィッシング法の開発と高分子一本鎖ダイナミクス研究への応用

研究課題名（英文）Development of Noise-Analysis Nanofishing and its Application to Dynamics of Single Polymer Chains

研究代表者  
 中嶋 健 (NAKAJIMA KEN)  
 東北大学・原子分子材料科学高等研究機構・准教授  
 研究者番号：90301770

### 研究成果の概要（和文）：

本研究では、研究代表者が開発してきた高分子一本鎖のナノフィッシング技術を改良し、高分子一本鎖のダイナミクス研究に資するべくノイズ解析ナノフィッシング技術を新たに開発した。また静的ナノフィッシングを水溶性の温度感応性ポリマーであるポリイソピルアクリルアミドに展開し、コイル-グロビュール転移や共通貧溶媒性といった現象を調べる中で、個々の一本鎖の「個性」を浮き彫りにするような結果を得ることができた。

### 研究成果の概要（英文）：

Noise-analysis nanofishing to study single polymer chain dynamics was developed based on static nanofishing that was originally designed by myself. Furthermore, the technique was applied to water-soluble thermo-responsive poly (N-isopropyl acrylamide). The individual polymer chains showed the phenomena such as coil-globule transition and co-nonsolvency with exhibiting their “personality.”

### 交付決定額

(金額単位：円)

|        | 直接経費      | 間接経費      | 合計        |
|--------|-----------|-----------|-----------|
| 2010年度 | 1,500,000 | 450,000   | 1,950,000 |
| 2011年度 | 1,700,000 | 510,000   | 2,210,000 |
| 2012年度 | 500,000   | 150,000   | 650,000   |
| 年度     |           |           |           |
| 年度     |           |           |           |
| 総計     | 3,700,000 | 1,110,000 | 4,810,000 |

### 研究分野：化学

科研費の分科・細目：材料化学 ・ 高分子・繊維材料

キーワード：原子間力顕微鏡、高分子一本鎖、ノイズ解析、ポリスチレン、ポリイソプロピルアクリルアミド、共通貧溶媒性

#### 1. 研究開始当初の背景

研究代表者はこれまで原子間力顕微鏡 (AFM) を単なる顕微鏡ではなく、ナノ触診技術として捉え研究を進めてきた。特に高分子に特徴的な振る舞いである粘弾性を材料レベルから高分子一本鎖レベルで調べられ

るよう AFM に種々の改良を施し、高分子物理学の基礎を再検証するような研究を行ってきた。高分子物理学は「高分子一本鎖の統計力学的記述」を礎にしているが、それ自身を検証する技術が伴わないまま発展してきたと言っても過言ではない。例えば、一本鎖を

記述するためにさまざまな理論モデルが提示されているが、その検証には高分子溶液の光散乱実験などから得られた統計平均データが利用される。しかしそこでは各々の一本鎖の個性は捨て去られてしまう。そのことが如何に問題であるかを以下に示す。

(準静的) ナノフィッシングと名付けた高分子一本鎖伸長の事例では、金基板上に末端だけチオール基を導入したポリスチレンを吸着させ、金コートしたAFM探針でもうひとつの末端を引き上げ、力-伸長距離曲線を描かせる。実験のほとんどの場合は一回の測定で一本の高分子鎖を引き上げるのだが、たまたま二本同時に引き上げられる場合がある。このそれぞれの曲線にみみず鎖モデルによるフィッティングを重ねてみると、そこから得られた持続長は長い方が0.24 nmで短い方が0.35 nmであった。理論的には持続長は鎖長には関係なく、化学種が決まれば決まるはずのものだが、実験的には鎖長依存性があることが分かった。すなわち、たかだか高分子一本鎖を記述するためですら従来の理論では不足だということになる。

ナノフィッシングの威力を示すもうひとつの事例は研究代表者が動的ナノフィッシングと呼ぶもので高分子を単に伸長するのではなく、探針を微小振幅で強制振動させることで溶媒の周期的な流れを引き起こし、高分子鎖と溶媒の間の摩擦を誘起しようとする論で行う実験である。この実験では高分子の感じる摩擦係数の伸長距離依存性が得られ、それ自身従来の理論を検証するものになったが、温度や溶媒種を変えた実験からここで測定している摩擦係数が高分子溶液の固有粘度と相関があることも見いだした。このように動的ナノフィッシングは一本鎖レベルで高分子溶液の根本的物理量である粘度を議論できるのである。

## 2. 研究の目的

本研究では、研究代表者が開発してきた高分子一本鎖のナノフィッシング技術を改良し、ノイズ解析ナノフィッシング技術として昇華させるとともに、それを高分子一本鎖のダイナミクス研究に応用する。それによって、高分子物理学の中でも理論主導で実験的検証の少ない「高分子一本鎖の物理学」を実験主導の学問として確立することを目指した。また通常のナノフィッシングを新たな系(水溶性の温度感応性ポリマーであるポリイソピルアクリルアミド)に展開することも検討した(東日本大震災の影響)。

## 3. 研究の方法

動的ナノフィッシング(概念図を図1に示す)では高分子一本鎖の動的情報を得るために探針に強制振動を加えなければならない。

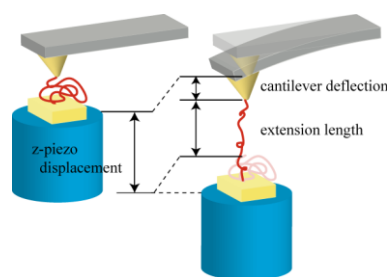


図1 ナノフィッシング概念図

一方、揺動散逸定理の一表現として、溶媒の中に置かれた「探針+高分子一本鎖」の系が溶媒分子から感じる揺動力をスペクトル解析することで動的ナノフィッシングと同等の情報取得することができるのではないかと。高分子溶液の世界では標準的な手法となりつつある準弾性光散乱と同様、ただし一本鎖レベルでの「ゆらぎ」を議論できる手法になるのではないかと。そのような考えに基づきノイズ解析ナノフィッシングの開発を行うこととした。

ノイズ解析法自身は、試料表面の影響を無視できる条件ではカンチレバーのバネ定数の校正に利用できる方法としてよく知られている。カンチレバー反り信号のフーリエ変換スペクトルには共振点およびそのハーモニクスに対応する周波数位置にピークが検出され、エネルギー等分配則の考え方から、ピーク面積を計算してバネ定数が算出できる。またカンチレバーが基板と接触すると、斥力がかかる上にカンチレバー先端が自由端から固定端へと境界条件が変化するために結果としてスペクトルに変化が生じる。一本鎖の伸長距離はせいぜい200から300 nm程度で、通常はその程度の距離の変化では観測可能なほどにはスペクトル形状は変化しない。しかしながらナノフィッシング成功時には、カンチレバーが実際に伸長された高分子鎖から力を受け、基板と接触したときと同様に境界条件が変わるためにスペクトルに変化が現れることが期待できるのである。

## 4. 研究成果

「研究の方法」の節で述べた予測のもとにナノフィッシング時に得られた信号のノイズ解析を行った結果を図2に示す。測定では伸長中任意の場所で一旦伸長を止め、約1秒間ノイズ信号を取得し、それぞれのパワースペクトル密度(PSD)を算出した。基板と接触時、ポリスチレン鎖がランダムコイル状態になっている時、高分子鎖が伸び切り鎖近傍の状態にある時、そして結合破断が生じカンチレバーが自由な状態に戻った時ではそれぞれ

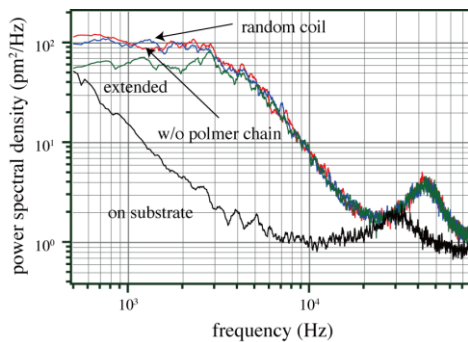


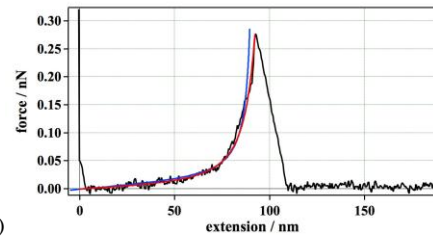
図2 ノイズ解析ナノフィッシング

れ PSD は図のように異なる。

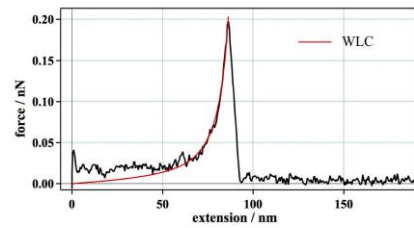
伸び切り鎖近傍では表面と接触している時ほどでないにしてもある程度の束縛を受けており、そのために kHz オーダーの領域でスペクトル密度が落ち込んでいるのが確認できる。ランダムコイル状態になっている時はスペクトルそのものでは違いはほとんど分からないが、探針および一本鎖をそれぞれバネ (バネ定数  $k$ ) とダッシュポッド (粘性係数  $\mu$ ) と見なす連結フォークト模型をもとに得られる式に対してフィッティングを行うと実際には自由な状態ではないことが判明した。接近過程ではカンチレバーのみの寄与、後退過程では分子鎖の寄与が追加される結果となるので、差スペクトルを取ると差し引き分子鎖のみの情報を得ることができるのである。この実験で得られたバネ定数や摩擦係数は強制振動法で得られたものとほぼ一致した。ノイズ解析法は強制振動法と全く同等であると結論できる。強制振動法では、その強い揺動のためにナノフィッシングの成功確率が落ちる。ノイズ解析法はその点で強制振動法に代わるツールとなり得るのである。

そこで高速デジタイザと高速コンピュータを組み合わせ、リアルタイムでのノイズ解析を可能にする装置を開発することを試みようとした。しかしその直後、東日本大震災の影響でその計画は中断せざるを得なかった。そこでそれ以降の研究では、その代替として通常的なナノフィッシングを新たな系に展開することを中心に研究を進めた。水溶性の温度感応性ポリマーであるポリイソピルアクリルアミド (PNIPAM) を主に用いた。水系の場合、これまでの有機溶媒系とは異なり、基板として用いる金の表面に付着した不純物の影響がなかなか取り除けず再現性のよい結果が得られなかったが、2012 年度新規に購入した UV オゾンクリーナーによる処理で事態が改善した。以降の報告は PNIPAM に対する結果を示したものである。

PNIPAM は下限臨界共溶温度 (LCST) 付近でコイル-グロビュール転移を示す。これまでの研究によって、溶媒の質の違いは高分子鎖



(a)



(b)

図3 PNIPAM (水中) のナノフィッシング

のコンフォメーションに影響を与えるものであり、その効果が力-伸長距離曲線として現れることが期待できる。図3は純水中において、LCST の付近で PNIPAM のナノフィッシングを行なった結果である。(a)は 24°C (良溶媒) で観察されたカーブであり、低伸長側で理想鎖のエントロピー弾性に基づく張力の線形的増加と高伸長側での伸び切り鎖効果が見られる。(b)は 38°C (貧溶媒) で観察されたカーブであり、この力-伸長曲線の低伸長側には非エントロピー弾性伸長が観察され、伸長距離にかかわらず力が一定であるプラトー領域が存在する。温度上昇に伴い、PNIPAM と水分子の水素結合が不安定化にすることで、コイル-グロビュール転移が起きているとする理論があり、そこで予言されている現象に酷似している。

PNIPAM は純水中でのコイル-グロビュール転移のみならず共貧溶媒性という興味深い現象を示す。純水もメタノールもともに良溶媒であるが純水-メタノール混合溶媒が貧溶媒となるのである。ナノフィッシングの様子は図4に示したものとほとんど同じであるので再掲載はしない。しかし非常に興味深い現象を発見することができた。表1は異なるメタノール体積分率の混合溶媒中での各種フォースカーブの出現確率である。弾性伸長が良溶媒、プラトーが貧溶媒に対応する。例えばメタノール分率が 0%の純水中でもすべての PNIPAM 鎖が弾性伸長されるわけではなく、1/4 の鎖は純水を貧溶媒だと感じている結果となった。確かにメタノール分率が 30%の混合溶媒を中心に、混合溶媒中ではプラトーの出現確率が増大する。しかしすべての PNIPAM 鎖がそれを貧溶媒と感じているわけではないのである。このような観測は一本一本を調べることで初めて分かったことで、「一本鎖の個性」を明らかにしようと始めた本研究の重要な成果の一つとなった。現在この件に関しては論文投稿中である。

表1 各種フォースカーブの出現確率

| メタノール<br>体積分率(%) | 弾性伸長(%) | プラトー(%) |
|------------------|---------|---------|
| 0 (n = 20)       | 75      | 25      |
| 10 (n = 17)      | 58      | 42      |
| 20 (n = 32)      | 39      | 61      |
| 30 (n = 36)      | 25      | 75      |
| 40 (n = 35)      | 33      | 67      |
| 50 (n = 28)      | 27      | 73      |
| 60 (n = 54)      | 48      | 52      |
| 70 (n = 36)      | 66      | 34      |
| 80 (n = 34)      | 94      | 6       |
| 90 (n = 40)      | 90      | 10      |
| 100 (n = 70)     | 92      | 8       |

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0件)

[学会発表] (計16件)

1. Xiaobin Liang, Ken Nakajima and Francoise M. Winnik, Study of stretching a single poly (N-isopropylacrylamide) chain in mixed Solvent of water/methanol, The 20th International Colloquium on Scanning Probe Microscopy (ICSPM20), 2012/12/17, Okinawa, Japan
2. Ken Nakajima, Dong Wang, Hao Liu, Makiko Ito and So Fujinami, Nano- Palpation AFM Studies on Different Levels of Polymer Heterogeneity (invited), Korea- Japan Joint Symposium 2012 (KJJS 2012), 2012/11/08, Seoul, Korea
3. Ken Nakajima, AFM-based Nano- palpation Technique -From Single Polymer Chain to Viscoelastic Surfaces- (invited), BIT' s 2nd Annual World Congress of Nanoscience and Nanotechnology (nano- S&T 2012), 2012/10/28, Qingdao, China
4. 梁 曉斌, 中嶋 健, ポリイソプロピルアクリルアミド鎖のナノフィッシング, 第 60

回レオロジー討論会, 2012/09/27, 名古屋

5. Ken Nakajima, Xiaobin Liang, So Fujinami, Hao Liu, Makiko Ito and Dong Wang, Recent Progress in Nano-palpation AFM - From Viscoelastic Surfaces to Single Polymer Chains - (invited), Japan-Taiwan Bilateral Polymer symposium 2012 (JTBPS 2012), 2012/09/06, Kita-kyusyu, Japan
6. Ken Nakajima, Dong Wang, So Fujinami, Hao Liu, Xiaobin Liang, Makiko Ito and Toshio Nishi, Nano-palpation AFM -From Single Polymer Chain to Viscoelastic Surfaces-, International Symposium on Polymer Physics (PP' 2012), 2012/06/06, Chengdu, China
7. Ken Nakajima and Toshio Nishi, Nano fishing of Single Polymer Chain XII, 第 61 回高分子学会年次大会, 2012/05/29, 横浜
8. Ken Nakajima, Relaxation Time of a Single Polymer Chain Measured by Dynamic Nanofishing, 14th International Association of Colloid and Interface Scientists, Conference (IACIS2012), 2012/05/16, Sendai, Japan
9. Ken Nakajima and Toshio Nishi, Dynamic Nanofishing for the Relaxation Time Measurement on a Single Polymer Chain, Japan-Korea Joint Seminar 2011 -Advanced Soft Nanomaterials- (invited), 2011/11/01, Sapporo, Hokkaido
10. 中嶋 健, 西 敏夫, 動的ナノフィッシングによる緩和時間計測, 第 59 回レオロジー討論会, 2011/10/07, 桐生
11. 中嶋 健, 西 敏夫, 原子間力顕微鏡による高分子一本鎖のダイナミクスの研究(4), 日本ゴム協会 2011 年年次大会, 2011/05/31, 東京
12. 中嶋 健, 西 敏夫, 高分子一本鎖のナノフィッシング XI, 第 60 回高分子学会年次大会, 2011/05/26, 大阪
13. 中嶋 健, 西 敏夫, 単一高分子鎖のナノフィッシング解析 (受賞記念依頼講演), 第 22 回エラストマー討論会, 2010/12/03, 京都
14. Ken Nakajima and Toshio Nishi, Noise-Analysis Nanofishing of a Single Polymer Chain, 5th Pacific Rim Conference on

Rheology, 2010/08/05, Sapporo, Hokkaido

15. Ken Nakajima and Toshio Nishi, Dynamic Nanofising of a Single Polymer Chain, International Symposium on Polymer Physics (PP' 2010), 2010/06/07, Ji'nan, China

16. Ken Nakajima, So Fujinami, Dong Wang, Hao Liu, Makiko Ito and Toshio Nishi, Quantitative mechanical property measurement on polymeric materials from a single polymer chain to nano-alloys, nano-composites, 23rd International Symposium on Polymer Analysis and Characterization, 2010/06/01, Pohang, Korea

[図書] (計1件)

Ken Nakajima and Toshio Nishi, Wiley, Polymer Physics: From Suspensions to Nanocomposites and Beyond (Eds. Leszek A. Utracki, Alexander M. Jamieson), 2010, pp. 129-160

[産業財産権]

○出願状況 (計0件)

名称：  
発明者：  
権利者：  
種類：  
番号：  
出願年月日：  
国内外の別：

○取得状況 (計0件)

名称：  
発明者：  
権利者：  
種類：  
番号：  
取得年月日：  
国内外の別：

[その他]

なし

## 6. 研究組織

### (1) 研究代表者

中嶋 健 (NAKAJIMA KEN)

東北大学・原子分子材料科学高等研究機構・准教授

研究者番号：90301770