

平成 21 年 5 月 21 日現在

研究種目：若手研究 (A)

研究期間：2006～2008

課題番号：18685028

研究課題名 (和文) 高分子一本鎖のナノサイエンス

研究課題名 (英文) Nanoscience of Single Polymer Chain

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：高分子一本鎖を釣り上げる。1986年の原子間力顕微鏡発明によってそのようなことが可能になり、高分子科学の基礎中の基礎を研究できるようになった。本研究では、従来行ってきた「ナノフィッシング」と研究代表者自身が名付けた手法による高分子一本鎖のエントロピー弾性（ゴム弾性の源泉）に関する研究のみならず、粘性（はちみつのようなねばねばの源泉）についても議論できるようにするべく、装置を改良しつつ研究を推進した。従来、この分野は理論先行の学問であったが、数多ある理論に対して実験的検証を与えられるようになった。それが本研究の最大の成果であると考えている。

交付額

(金額単位：円)

| | 直接経費 | 間接経費 | 合計 |
|--------|------------|-----------|------------|
| 2006年度 | 11,300,000 | 3,390,000 | 14,690,000 |
| 2007年度 | 4,900,000 | 1,470,000 | 6,370,000 |
| 2008年度 | 6,900,000 | 2,070,000 | 8,970,000 |
| 年度 | | | |
| 年度 | | | |
| 総計 | 23,100,000 | 6,930,000 | 30,030,000 |

研究分野：高分子物理学，ナノテクノロジー

科研費の分科・細目：材料科学，高分子・繊維材料

キーワード：高分子一本鎖，原子間力顕微鏡，ナノフィッシング，エントロピー弾性，粘弾性

1. 研究開始当初の背景

高分子のエントロピー弾性は、その名の示す通り金属などの他の物質がもつエネルギー弾性と異なり、熱力学の範ちゅうで議論されるものである。その構成要素である高分子一本鎖は統計力学的取り扱いによってさらに微視的な形で理解できる。いわゆるランダムウォークとのアナロジーによる理解である。このような取り扱いの便利なところは、目に見えない小さな物体の運動をイメージしやすくし、かつさまざまな巨視的力学諸量を計算することができることにある。しかし、

気体分子が四方八方に飛び回っている様子を誰もが見たことがないのと同様、高分子一本鎖の両端を引っ張って本当に弾力があることを確かめた人はつい最近までいなかった。

ところが1986年に開発された原子間力顕微鏡 (AFM) を用いると、これが実験可能となる。AFMを原子・分子分解能をもつ顕微鏡として普通に利用すると、例えば表面に吸着した高分子一本鎖を可視化することができる。これらの研究によれば、実際に高分子一本鎖は一本の紐であり、吸着の弱い自然な状態

では小さく丸まろうとすることもわかる。一方で AFM を単一分子レベルでの力学的分光を実現する技術として利用することもできる。私はこれまでこの方法を高分子一本鎖の伸長実験に適用してきた。ゴムを引っ張って応力—ひずみ曲線を得るように、高分子一本鎖の力—伸長距離曲線を得ようというのである。すべてが溶媒中での測定であるために、私はこの手法を「ナノフィッシング」と呼んでいる。そして後で紹介する本研究で開発した動的な方法との比較のために、この単に“ゆっくり”伸長する方法を準静的なナノフィッシングと呼んで区別している。世界的に見ると基板に物理吸着させた合成高分子鎖で同様の実験を行った事例が報告されている。しかしこれらの事例では両末端を正しく釣り上げているケースが少なく、伸び切り鎖長や持続長などの情報が高分子本来の数字を正確に表している保証はない。一方私が利用した試料では末端以外に吸着点が存在しないため、より正確な実験が可能となる。それでも合成高分子がもつ宿命である分散の影響、吸着が切れる結合破断現象が確率的な事象である点、また原点決定法の曖昧さゆえにデータには自然とばらつきが生じる。それでも、これまでの研究によって従来は光散乱法などで検討されてきた高分子鎖の統計力学的性質が一本鎖レベルで解明できることが分かってきた。具体的には温度変化によって溶媒の質を θ 溶媒から良溶媒へ変化させると持続長に変化が見られることを確認している。貧溶媒中でグロビュール状態にある一本鎖を、無理矢理伸長すると θ 溶媒や良溶媒中で伸長した場合とはまったく異なる曲線を得ることもできる。ここまでくると、ナノフィッシングはアンサンブル集合に対して行える測定を凌駕した新たな手法であると明言してよいだろう。

2. 研究の目的

本研究では探針を共振点・非共振点で振動させることで高周波領域の周波数掃引を可能にする装置を開発することを目的とした。これによって高分子一本鎖の動的性質を調べることができるようになる。さらに特別に外力を加えなくても系の熱振動スペクトルを計測することで有用な知見を得るための基礎研究を行うことを検討した。特に一本鎖の動的スケールリング則との対応について議論したいと考えた。また各種の相転移現象（温度感応性、一本鎖の結晶化、コイル—グロビュール転移など）を一本鎖レベルで調べることができるように、精密な温度制御技術、溶媒交換技術、光照射技術をシステムに組み込むことを目論んだ。その先には生命現象にも深く絡んでいるノイズが支配する秩序構造の数理モデルである確率共鳴現象への応

用も考えていた。従来は高分子一本鎖のサイエンスは理論先行型の学問であった。「高分子一本鎖のナノサイエンス」を実験先行型の学問にしたい。それが私の夢である。

3. 研究の方法

実験に用いた高分子はリビング重合で合成されたカルボキシル基 (-COOH) 末端のポリスチレン（分子量、分子量分布に関連して数種類）を 1,10-デカンジチオールとの縮合によって末端を SH 基に改変したものである。合成されたこの高分子を θ 溶媒であるシクロヘキサンまたは良溶媒であるジメチルホルムアミドやトルエンに 20 $\mu\text{g/ml}$ の濃度になるように溶解し、その 10 μl を金(111)基板上に滴下した。5 分間保持し、その後純溶媒で単に物理吸着している分子を洗い流して測定に供した。対照実験として SH 基に改変していない試料では分子が基板上にまったく残っていないことを確認している。従って、高分子と基板は斥力的な相互作用しか持ち得ない（少なくとも引力的ではない）。末端のみで吸着しているはずである。またこの濃度での調整では、分子は基板上に各々孤立して吸着していることが AFM 観察結果よりわかっている。引き続き行ったナノフィッシング測定では 2 匹の「魚」を同時に釣り上げるということは非常にまれにしか起こらない。

4. 研究成果

図 1 に示したのはナノフィッシングの成功事例である。シクロヘキサン中、35°C の実験である。このように「釣り」に成功するとカンチレバーが基板表面から離れた後、ある程度の距離を進んだところで伸長された高分子鎖にかかる張力によって引力側にカンチレバーが反れる現象が観測される。現象としては分かりやすいカーブが描けるのであるが、詳細な解析をしようとするとき原点決めに関して困難が生じる。詳細は文献に譲るが、三種類の基準に対してプロットしたものを図には掲載している。さらにそれぞれの

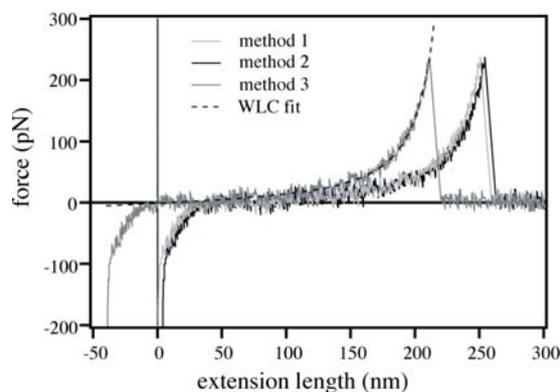


図 1 ナノフィッシングの成功事例

プロットに対して、ミミズ鎖(WLC)モデル、自由連結鎖(FJC)モデル、それらの拡張版を適用して contour 長、持続長、Kuhn 長、セグメント弾性率などの値を得るのであるが、原点の異なる三つのプロットではそれらの値に違いが出て来るので注意が必要である。

「強制振動ナノフィッシング」はカンチレバーをその共振点において微小振幅で強制振動させ、ナノフィッシングの際に生じる振幅および位相変化から高分子一本鎖の見かけのバネ定数と見かけの摩擦係数を求めるものである。この方法の利点は後に述べるノイズ解析法のようにカンチレバーの熱ゆらぎに頼らず十分な振幅の強制振動をカンチレバーに加えるのでよりよい S/N を取れること、共振点での操作なので、例えば連結 Voigt 模型で解析する際に数学的に取り扱いが簡略化できることが挙げられる。カンチレバー側の粘性項は溶媒中で振動するカンチレバーの粘性減衰項であり、高分子のそれも溶媒との摩擦によって生じる散逸過程を表現している。一方、不利な点は安定したロックイン検波を行うためにゆっくり伸長しなくてはならないこと、周波数掃引が難しいことなどが挙げられる。

図2に結果を示す。弾性項の情報は準静的ナノフィッシングで得られる情報と本質的に等価である。すなわち伸び切り鎖近傍までの一定のバネ定数と伸び切り鎖効果によるみかけのバネ定数の増大である。一方粘性項は強制振動ナノフィッシングで得られる新しい情報、高分子の摩擦係数である。既報での溶媒依存性、温度依存性の議論からこの物理量が高分子溶液の固有粘度に比するべきものであることがわかっているが、ランダムコイル状態である一定の値をもち、伸び切り鎖近傍で値がバネ定数同様に増大する。高分子と溶媒の摩擦を記述する理論として、極端には高分子を剛体球とみなし、その表面だけが溶媒との摩擦にさらされるとする理論がある。一方で「すぬけ」モデルと呼ばれるす

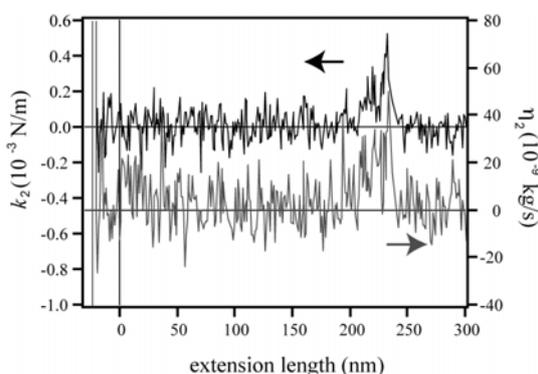


図2 強制振動ナノフィッシング

べての構成分子が溶媒と同一の相互作用をするという理論もある。現在最も受け入れられている理論はその両極端ではなく、分子内の溶媒の流れはそんなに単純ではないというものである。この場合は、本実験結果が支持しているようにランダムコイル状態と伸び切り鎖近傍では摩擦係数に違いがでてもおかしくない。ただし伸長状態にある高分子も含めて摩擦現象を扱った理論が現時点で存在しないためにこれ以上の議論は不可能である。今後の理論の発展に期待したい。また実験的には分子量依存性、周波数依存性などを確かめてさらに詳細に検討を深めていきたい。

最後に強制振動法とは相補的な立場にあるもうひとつの動的ナノフィッシング法であるノイズ解析法について述べる。この方法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校正に利用できる。カンチレバーが試料表面に近づいてくると、液中では約数 μm 程度の距離からスペクトル形状に変化がみられる。報告によれば、これは試料表面とカンチレバーの間の流体力学的相互作用の帰結で、もし試料が粘弾性をもつソフトマテリアルの場合にはその試料の粘弾性情報をスペクトル変化から求めることも可能である。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を変化させるために結果としてスペクトルに変化が生じる。高分子一本鎖の伸長距離はせいぜい 200 ~ 300 nm 程度であるが、高分子が伸長されていない場合には、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。

実験で用いた市販装置ではコントローラ内で未知のフィルターがかかっており、そのためカンチレバーの反り信号のノイズレベルの絶対値は信用できない。またサンプリングレートもおおよそ 2 kS/sec と遅い。そこで外部の AD コンバータを用いてカンチレバーの液中での共振点を十分にカバーする 150 kS/sec (ナイキスト周波数 75 kHz) でデータを取得した。データ長は 350,000、データ収録時間は約 2.33 秒とした。得られたナノフィッシング生データは割愛するが、その際得られるノイズレベルは溶媒の熱運動によってもたらされるカンチレバーの熱ゆらぎに起因する原理的なノイズレベルにだいぶ近い。ここに含まれる豊富な情報から高分子一本鎖に関する情報を得ようというのである。実際、上述のように基板との接触によってもたらされるノイズレベルの減少に加え、伸び切

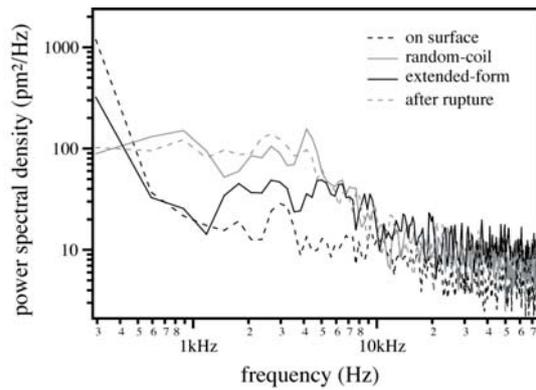


図3 ノイズ解析ナノフィッシング

り鎖近傍の状態でもノイズレベルが減少した。この点をより詳細に検討するために、信号のノイズ解析を行った。全データ長350,000のカー伸長距離曲線を100分割し、各々のデータ長3,500の部分についてパワースペクトル密度(PSD)を算出した。基板と接触時、高分子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のそれぞれのパワースペクトル密度の周波数依存性を図3に示す。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た。図4は破断直前の伸び切り鎖近傍領域およびその時の基板探針間距離に相当する接近過程(分子鎖吸着無し)のPSD(赤線と緑線)である。黄線と青線は、探針および一本鎖をそれぞれ強制振動ナノフィッシング法と同様の連結フォークト模型をもとに得られる

$$\langle |x(f)|^2 \rangle = \frac{2k_B T \eta}{[k - m(2\pi f)^2]^2 + \eta^2 (2\pi f)^2}$$

に対してフィッティングを行った結果である。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ての結果となるので、差し引き分子鎖のみの情報を得ることができる。例えばこの場合、伸び切り鎖近傍でのバネ定数として 1.7×10^{-3} N/m、粘性係数として 2.0×10^{-9} kg/sを得た。得られた値の静的ナノフィッシングや強制振動ナノフィッシングで得られた結果との対応はよい。またこの式では探針および分子鎖にそれぞれ単一の緩和時間しかあてがわれない単純なモデルなので、せつかくの周波数依存性が有効に解析できない。そのことを考慮した別のモデルによる解析は現在進行中である。

時間的制約で目標の一部として掲げた相

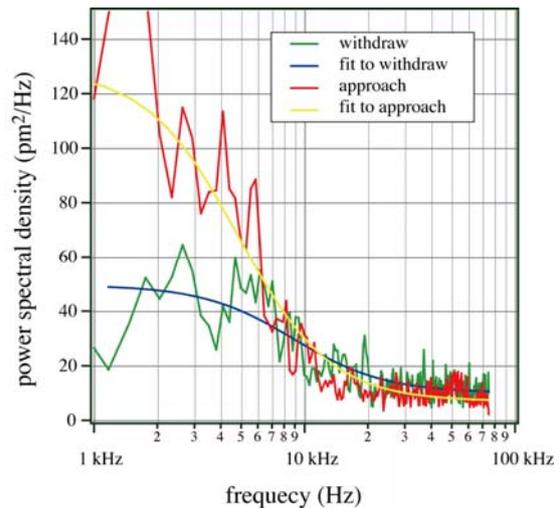


図4 ノイズスペクトルの解析結果

転移現象、確率共鳴現象への展開は残念ながら行えなかった。しかし、「高分子一本鎖のナノサイエンス」を実験先行型の学問にしたいという私の夢は今回の研究でかなり前進することができたと確信している。

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12件)

1. 中嶋 健, 西 敏夫, 原子間力顕微鏡でみえてくるもの, 日本接着学会誌, 45(4), 150-157, (2009), 査読無
2. S. Nagai, S. Fujinami, K. Nakajima, T. Nishi, Nanorheological Investigation of Polymeric Surfaces by Atomic Force Microscopy, Compos. Interf., 16, 13-25 (2009), 査読有
3. T. Nishi, S. Nagai, S. Fujinami, K. Nakajima, Recent Progress of Nanomechanical Mapping, Chinese J. Polym. Sci., 27, 37-47 (2009), 査読有
4. 中嶋 健, 藤波 想, 西 敏夫, 原子間力顕微鏡による高分子材料表面の物性評価, 色材協会誌, 81(9), 354-360 (2008), 査読有
5. 永井さえ, 藤波 想, 中嶋 健, 西 敏夫, ナノ力学物性測定の最近の進展, 日本レオロジー学会誌, 36(2), 99-106 (2008), 査読有
6. 中嶋 健, 大野直人, 渡辺謙治, 西 敏夫, 高分子一本鎖のフォース・スペクトロスコピー, 高分子論文集, 64(7), 441-451 (2007), 査読有
7. T. Nishi, H. Nukaga, S. Fujinami, K. Nakajima, Nanomechanical mapping of carbon black reinforced natural

- rubber by atomic force microscopy, *Chinese J. Polym. Sci.*, **25**, 35-41 (2007), 査読有
8. 額賀英幸, 藤波 想, 渡部浩行, 中嶋 健, 西 敏夫, 原子間力顕微鏡によるカーボンブラック充てん天然ゴムの力学物性評価, *日本ゴム協会誌*, **79**(11), 509-515 (2006), 査読有
 9. 中嶋 健, 渡部浩行, 大野直人, 永山聡士, 渡辺謙治, 西 敏夫, ゴムの非アフィン変形と単鎖の変形, *日本ゴム協会誌*, **79**(10), 466-471 (2006), 査読有
 10. K. Nakajima and T. Nishi, Nanoscience of Single Polymer Chains Revealed by Nanofishing, *Chem. Rec.*, **6**(5), 249-258 (2006), 査読有
 11. H. Watabe, K. Nakajima, Y. Sakai and T. Nishi, Dynamic Force Spectroscopy on a Single Polymer Chain, *Macromolecules*, **39**(17), 5921-5925 (2006), 査読有
 12. K. Nakajima, H. Watabe and T. Nishi, Single polymer chain rubber elasticity investigated by atomic force microscopy, *Polymer*, **47**, 2505-2510 (2006), 査読有
- [学会発表] (計22件)
1. K. Nakajima and T. Nishi, Single polymer Chain physics investigated by AFM-based nanofishing, de Gennes Discussion Conference, Chamonix, France, Feb. 2-5 (2009).
 2. K. Nakajima and T. Nishi, Comparison between Static & Dynamic Nanofishing Techniques of a Single Polymer Chain, 16th International Colloquium on Scanning Probe Microscopy (ICSPM 16), Atagawa, Japan, Dec. 11-13 (2008).
 3. K. Nakajima and T. Nishi, Recent Progress in Nanofishing of Single Polymer Chains, International Symposium on Polymer Physics (PP'2008), Xiamen, China, Jun. 8-12 (2008).
 4. K. Nakajima and T. Nishi, Nanofishing of a Single Polymer Chain, International Symposium on Engineering Micro/Nano-Materials based on Self-Assembling and Self-Organization (ISEM2008), Tokyo, Japan, Mar. 3-5 (2008).
 5. 中嶋 健, 西 敏夫, 原子間力顕微鏡が切り拓くナノ力学物性計測—一本鎖からナノ材料まで— (招待講演)、文科省科研費特定領域「非平衡ソフトマター物理学の創成：メソスコピック系の構造とダイナミクス」第2回公開シンポジウム「メソスコピック系の構造とダイナミクス最前線」、名古屋、1月8日(2008).
 6. 中嶋 健、ナノフィッシングが切り拓く高分子基礎科学 (招待講演)、日本ゴム協会関東支部 第49回講演会、東京、12月12日 (2007).
 7. K. Nakajima and T. Nishi, Noise Analysis during Nanofishing of a Single Polymer Chain, 15th International Colloquium on Scanning Probe Microscopy (ICSPM15), Atagawa, Japan, Dec. 6-8 (2007).
 8. K. Nakajima and T. Nishi, Basic Physics of Single Polymer Chains Verified by Nanofishing (invited), International Conference on Natural Polymers, Bio-Polymers, Bio-Materials, their Composites, Blends, IPNs and Gels: Macro to Nanoscales (ICNP-2007), Kottayam, India, Nov.19-21 (2007).
 9. K. Nakajima and T. Nishi, Several Nanofishing Techniques for Single Polymer Chain Science, Japan-Korea Young Scientist Symposium, Tokyo, Japan, Nov. 14 (2007).
 10. 中嶋 健、原子間力顕微鏡によるナノ触診技術—ナノ力学物性マッピングからナノフィッシングまで— (招待講演)、第69回高分子若手研究会 [関西]、京都、11月10日 (2007).
 11. K. Nakajima and T. Nishi, Dynamic Nanofishing of Single Polymer Chains, International Rubber Conference 2007 (IRC-2007), Cleveland, OH USA, Oct. 16-18 (2007).
 12. 中嶋 健、高分子一本鎖の溶媒摩擦・絡み合いの直接計測 (招待講演)、日本ゴム協会第74回トライボロジー研究分科会、東京、10月9日 (2007).
 13. 中嶋 健、Nanofishing of a Single Polymer Chain - Current State of Art and Future Prospect (招待講演)、東京工業大学 フロンティア・セミナー、東京、9月25日 (2007).
 14. 中嶋 健、高分子一本鎖ナノフィッシングの最近の展開 (依頼講演)、応用物理学会 有機分子・バイオエレクトロニクス分科会 有機バイオSPM研究会 (2007)、千葉、8月28-29日 (2007).
 15. K. Nakajima and T. Nishi, Dynamic nanofishing -from forced oscillation to noise analysis-, Asia/Australia Meeting Polymer Processing Society (PPS-2007), Shanghai, China, Jul. 11-14 (2007).
 16. 中嶋 健、高分子一本鎖の力学物性計測

- の現状 (招待講演)、応用物理学会 有機分子・バイオエレクトロニクス分科会 M&BE研究会 (2007)、山形、6月29-30日 (2007)。
17. K. Nakajima and T. Nishi, Dynamic Behaviors of Single Polymer Chains Investigated by Single Molecule Force Spectroscopy, International Nanofiber Symposium 2007, Tokyo, Japan, Jun. 18-19 (2007).
 18. K. Nakajima, N. Ohno, K. Watanabe and T. Nishi, Dynamic Behavior of Single Polymer Chain Investigated by Force Spectroscopy, 4th International Conference on Molecular Electronics and Bioelectronics (M&BE4), Tokyo, Japan, Mar. 14-16 (2007).
 19. K. Nakajima, K. Watanabe, N. Ohno and T. Nishi, Interim Report on Dynamic Nanofishing –from Forced Oscillation to Noise Analysis–, 14th International Colloquium on Scanning Probe Microscopy (ICSPM14), Atagawa, Japan, Dec. 7-9 (2006).
 20. K. Nakajima, H. Watabe and T. Nishi, Single Polymer Chain Viscosity Investigated by Dynamic Force Spectroscopy, International Conference on Nanoscience and Technology (ICN+T 2006), Basel, Switzerland, Jul. 30-Aug. 4 (2006).
 21. K. Nakajima, H. Watabe and T. Nishi, Single polymer chain viscosity investigated by dynamic force spectroscopy, 9th International Conference on Non-contact Atomic Force Microscopy (NC-AFM 2006), Kobe, Japan, Jul. 16-20 (2006).
 22. K. Nakajima, H. Watabe and T. Nishi, Viscosity of Single Polymer Chain Revealed by Atomic Force Microscopy, International Symposium on Polymer Physics (PP'2006), Suzhou, China, Jun. 1-5 (2006).
- (以上、ただし国内会議は招待、セミナー講演のみ記載)

[図書] (計5件)

1. 中嶋 健 (分担執筆)、高分子の弾性計測、「走査プローブ顕微鏡 –正しい実験とデータ解析のために必要なこと–」(重川秀実、吉村 雅満、河津 璋編)、共立出版 (2009年3月24日)
2. K. Nakajima and T. Nishi, “Nanorheology of polymer nanoalloys and nanocomposites,” in *Polymer Physics: From Suspensions to Nanocomposites*

to Beyond, (Ed. L. Utracki and A. Jamieson), John Wiley & Sons, NJ, USA (2009/3/20).

3. 西 敏夫、中嶋 健 (分担執筆)、ナノ力学物性、「精密高分子の基礎と実用化技術」(中濱 精一編)、シーエムシー出版 (2008年12月)
4. K. Nakajima and T. Nishi, “Recent developments in rubber research using atomic force microscopy,” in *Current Topics on Elastomers Research* (Ed. A. K. Bhowmick), CRC Press, NY, USA, (2008/5/8).
5. 中嶋 健、陣内 浩司、西 敏夫 (分担執筆)、ナノレオロジー、三次元電子顕微鏡、「粘着技術の3A」(地畑 健吉、北崎 寧昭、加納 義久、杉崎 俊夫編)、リアライズAT、(2006年8月31日)

[その他]

ホームページ等

<http://west.wpi-aimr.tohoku.ac.jp/~knakaji/>

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

(2) 研究分担者

該当なし

(3) 連携研究者

該当なし