

平成 21 年 5 月 28 日現在

研究種目：基盤研究 (B)
 研究期間：2007 ~ 2008
 課題番号：19350055
 研究課題名 (和文) 磁場変調型近接場 AFM 表面測定装置の開発と
 高分子超薄膜-水界面の解析への応用
 研究課題名 (英文) Construction of Magnetic Field-Modulation Near-Field AFM
 Surface Analyzing System and Its Application to Analysis of
 Polymer Thin Film-Water Interfaces
 研究代表者
 北野 博巳 (KITANO HIROMI)
 富山大学・大学院理工学研究部 (工学)・教授
 研究者番号：40115829

研究成果の概要：

高分子超薄膜-液界面のナノスケールでの水和状態に関する情報を、膜表面の微細構造、化学組成、さらには表面電位に関する情報と共に *in situ* で捉えることを目的として、原子間力顕微鏡装置 (AFM) と掃引型核磁気共鳴装置を組み合わせた磁場変調型原子間力顕微鏡表面測定装置 (MF-M-AFM) を試作した。さらに、特定官能基に水和した水のスペクトルの実験的な帰属の可能性に関する検討を行った。また、高分子ブラシや自己組織化単分子膜の機能と構造との相関についての検討や、高分子薄膜への収着水の構造解析も併せて行った。

交付額

(金額単位：円)

| | 直接経費 | 間接経費 | 合計 |
|--------|------------|-----------|------------|
| 2007年度 | 12,300,000 | 3,690,000 | 15,990,000 |
| 2008年度 | 2,300,000 | 690,000 | 2,990,000 |
| 年度 | | | |
| 年度 | | | |
| 年度 | | | |
| 総計 | 14,600,000 | 4,380,000 | 18,980,000 |

研究分野：化学

科研費の分科・細目：複合化学・高分子化学

キーワード：水・高分子膜・振動分光・磁場・赤外光・変調

1. 研究開始当初の背景

材料表面の微細構造や界面物性と機能との関係の解明は、材料開発にとって極めて重要である。たとえば、医用高分子材料では、界面近傍での水の動態や、材料表面の微細構造、さらに微小場の表面電位に関する情報が必須である。また材料の濡れ性や接着性、環境応答性等の界面特性や、吸湿による劣化現象を分子レベルで調査する上でも、水の動態や構造と、これに対応する材料表面の微細構造や電位の解明は重要である。近年、全反射吸収測定法、反射吸収分光法等により、界面に

おける分子構造に関する情報が得られつつあるが、固-液界面におけるナノスケールでの分子配向や構造変化を *in situ* で追跡できる手法は限られている。

2. 研究の目的

本研究では、高分子超薄膜-液界面のナノスケールでの表面電位および分子配向に関する情報を、膜表面の微細構造に関する情報と共に *in situ* で捉えることを目的として、赤外分光法と原子間力顕微鏡 (AFM) 法を組み合わせた新規の磁場変調型近接場原子間力顕

微鏡表面測定装置を試作する。本装置では、エバネッセント波を励起光として用い、膜に近接させたカンチレバーの共振振動数の変化から、高分子薄膜表面の微小場の電位や微細な化学種分布、さらに、膜の極近傍に存在する水の構造に関する情報を得ることができる。

赤外光は、膜を形成している個々の分子のコンホメーションや、配向、局所的雰囲気敏感であり、溶液中 *in situ* で構造の変化を観察できるという特長を有している。特に全反射法では、プリズム面で全反射する入射光の角度変化により、高分子-プリズム界面からの距離の関数としての水の構造、高分子の微細構造や表面電位に関する情報が得られる。

赤外法と組み合わせる原子間力顕微鏡 (AFM) のなかでも、AC ノンコンタクト AFM の空間分解能は原子レベルに達している上に、探針と試料間に働く極微小の力を検出できる。さらに、自己共振型のカンチレバーを使用したノンコンタクト AC フィードバック方式の AFM を用いれば、液中での観測が容易になり、しかも従来多用されてきた「光てこ」方式の場合に生ずる検出用レーザー光の干渉という問題点を回避できる。

本装置の開発により、赤外光で励起された界面の分子構造、配向に関する情報をとりだし、画像化することが可能となれば、水と高分子超薄膜との接触により引き起こされる膜界面での現象を *in situ*、かつ 3 次元的に解析することが可能となる。

3. 研究の方法

振動光法と原子間力顕微鏡 (AFM) 法を組み合わせた近接場原子間力顕微鏡表面測定装置 (NF-AFM, Fig. 1) に掃引型核磁気共鳴装置を組みあわせ、新規に磁場変調型近接場原子間力顕微鏡表面測定装置 (MFM-NF-AFM) の試作をめざした。さらに本装置を用いて、静磁場の強度を、水素結合サイト (原子) あるいは水 (水素、原子、酸素原子) のスピン共鳴周波数となるように変調し、共鳴、非共鳴時に、上述の NF-AFM 測定を行った。また、スピン共鳴前後に得られる赤外スペクトルの変化を調査し、特定官能基に水素結合した水のス

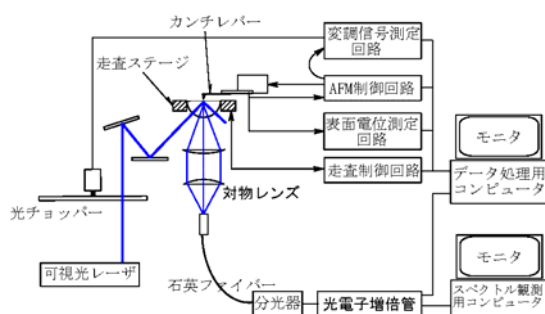


Figure 1. Schematic of NF-AFM

ペクトル帰属から、膜の極近傍における水和状態に関する検討を試みた。

また、高分子ブラシの機能化を目的とし、グルコシルウレア基を側鎖に有する新規生体不活性ブラシの構築を試みた。さらに、双性イオン型高分子からなるブラシを、原子移動ラジカル重合により構築し、その表面特性の評価を行った。また、その場測定が可能で OH 伸縮振動に対して高い感度を有する赤外分光法を用いて、固体高分子中における水の再結晶化挙動について検討した。

4. 研究成果

(1) 高分子ブラシの機能化に関する研究

① 緒言

医用材料やバイオセンサーを作成する際に常に問題となるタンパク質等の非特異吸着を解決する手段として、種々の生体不活性材料の開発が試みられてきたが、高分子ブラシもその一つである。

② ポリグルコシルウレアブラシのタンパク質吸着抑制効果

制御ラジカル重合の一種である可逆的付加解裂連鎖移動反応 (Reversible addition-fragmentation chain transfer, RAFT) 法は、使用可能なモノマーや溶媒が多岐にわたり、得られたポリマーの分子量を制御できる。本研究では、開始剤 (4,4'-Azobis(4-cyanopentanoic acid))、及び連鎖移動剤 (4-Cyanopentanoic acid dithiobenzoate) を用いる RAFT 法により得られた Glucosylureaethyl methacrylate (GUMA) の重合体の末端を NaBH_4 により還元した PolyGUMA-SH を用いて、ガラス板に単層吸着させた金コロイド上にポリマーブラシを構築した。

局在表面プラズモン共鳴法 (Localized surface plasmon resonance, LSPR) により、PolyGUMA ブラシへのタンパク質の吸着特性を検討したところ、ウシ血清アルブミン (BSA) や lysozyme、 γ -globulin、fibrinogen の非特異吸着が強く抑制された。一方、RAFT 重合により得られたアニオン性およびカチオン性ポリマーブラシの場合、PGUMA ブラシに比べ BSA が多く吸着していた。

一方グルコース、マンノースに対する親和性を有する糖結合性タンパク質 (レクチン) の Concanavalin A (Con A) や、N-アセチルグルコサミンに対する親和性を有する小麦胚芽レクチン (WGA) の PolyGUMA ブラシへの特異的吸着がほとんどなかった。これは GUMA 中の糖が、天然の糖類には例がない C2 炭素を経由して高分子主鎖と結合しているためと考えられ、従来のグルコース担持ポリマーなどとは異なる GUMA の特異的な性質が見出された。

③ ATRP による双性イオン型高分子ブラシの構築とその特性解析

本研究では、医療用材料への応用が盛んになされている双性イオン型高分子である Poly(sulfopropyl betaine) (PSPB) や、Poly(carboxymethyl betaine) (PCMB) からなるブラシを、原子移動ラジカル重合 (Atom Transfer Radical Polymerization, ATRP) により構築し、その表面特性の評価を行った。また、ブラシ末端への糖結合性タンパク質の修飾により、双性イオン型高分子ブラシの性質と末端の特異的認識部位を併せ持つ複合ブラシの構築を試みた。

ブラシ調製時に、遊離のポリマーの分子量と高分子ブラシの膜厚に直線関係がみられることから、リビング性が確認された。また、各基板に対して、液滴及び気泡接触角測定を行ったところ、明瞭な表面の変化が観察された。また、各基板に対するタンパク質 BSA, lysozyme の吸着を Bicinchoninic Acid (BCA) 法により評価したところ、双性イオン型ブラシがタンパク質の吸着を強く抑制していることが確認できた。

ブラシ末端を修飾した場合においても双性イオン型高分子ブラシの性質を保持していることも判明した。さらに、末端を Con A で機能化したブラシについては、LSPR 法により糖の特異的認識能の保持を確認した。

④ ATRP を用いた温度応答性ポリマー修飾基板の構築

下限臨界溶液温度 (Lower Critical Solution Temperature, LCST) を境に Coil-globule 転移する温度応答性高分子は、そのユニークな特性ゆえに多くの研究がなされている。

本研究では、ATRP を用いて温度応答性高分子である Poly(methoxy diethylene glycol methacrylate, PMDM) をグラフトした基板を構築した。さらに、得られた高分子ブラシの界面における温度応答性の検討を行った。

遊離 PMDM の分子量と高分子ブラシの膜厚には比例関係があり、リビング的に重合が進行していることが示された。分子量増加に伴って分子間力が強くなり、Coil-globule 転移が促進されるために LCST の低下が観察された。PMDM 修飾基板に対するタンパク質 immunoglobulin G (IgG), BSA の吸着を BCA 法により評価したところ、PMDM の極性が高い 15 °C では吸着が抑えられたのに対し、極性の低い 37 °C では吸着が増加した。また、PMDM 修飾基板の各温度における気泡接触角を測定したところ、25 ~30 °C の間で変化が観察され、PMDM の Coil-globule 転移に伴う、極性の低下に起因すると考えられる。

⑤ 阻害剤分子と両性イオン分子を用いた混合自己組織化単分子膜による酵素検出素子の構築

の構築

本研究では、標的酵素の検出素子界面への特異吸着挙動を観測した。また、形成させた単分子膜の情報を得るために、サイクリックボルタンメトリー (CV), 偏光変調赤外反射吸収分光 (PM-IR RAS) 測定を行った。

Dithiobisundecanyl 基を有するアスパルチルプロテアーゼ阻害剤分子 (DTU-KMI360) と、タンパク質の非特異吸着抑制が報告されている両性イオン (スルホベタイン) 部位を有する分子 (C₆-SPB) からなる混合自己組織化単分子膜 (Mixed SAM) を、金コロイド基板上に形成させた。

調製した検出素子を任意の濃度の酵素溶液に浸し、LSPR を測定した。また、金電極、金蒸着板に混合 SAM を形成させ、それぞれ CV, PM-IR RAS 測定を行った。

アルツハイマー病治療のターゲットとして有力な β -secretase の溶液にセンサーチップを浸漬すると、吸光度が増加した。さらに遊離の阻害剤存在下、非存在下では両者の吸着挙動には明らかな差異が見られ、 β -secretase が基板上の阻害剤を特異的に認識していることが示された。

SAM 形成溶液中の各分子の組成比を変化させると、仕込み比が DTU-KMI360 : C₆-SPB = 9 : 1 のときに最も高感度に酵素を検出した。このときの基板上の実際の組成比は CV, PM-IR RAS 測定の結果より、DTU-KMI360 : C₆-SPB = 1 : 11 と算出された。

(2) 高分子薄膜に収着した水の動態に関する研究

高分子の機能と水の構造との相関を調査することを目的とし、高分子の水和構造評価に大きな役割を果たすことが期待される振動分光法を高分子薄膜に適用した。

① ポリ(2-メトキシエチルアクリレート)中の水の再結晶化挙動に関する研究

昇温過程で生じる水の結晶化は、再結晶化と呼ばれている。一般に、高分子-水系における再結晶化は、アモルファス氷 (ASW) から結晶氷 (氷 I_h) への相転移と考えられている。これまでは水溶性高分子系に限って知られていたが、優れた血液適合性が見いだされているポリ(2-メトキシエチルアクリレート) (PMEA) 中にも再結晶化水が存在することが、最近報告された。当該系も、熱量測定 (DSC) に基づき ASW の氷 I_h への相転移と解釈されているが、DSC はその測定原理からその場測定はできない。

本研究では、その場測定が可能で OH 伸縮振動に対して高い感度を有する赤外分光法を用いて、固体高分子中における水の再結晶化挙動について検討した。

PMEA 中に収着した水の赤外スペクトルは、一定湿度雰囲気暴露したポリマーと減圧

乾燥したポリマーの差スペクトルとして得た。温度依存測定は、冷却速度 0.25 - 5.0 K \cdot min⁻¹、昇温速度 0.5-4 K \cdot min⁻¹で 298 K-170 K の範囲で行った。

冷却速度 5.0 K \cdot min⁻¹、昇温速度 0.5 K \cdot min⁻¹では、冷却過程において、収着水は全ての温度領域で氷 I_h とは全く異なる形状をとり、結晶化しないことがわかった。昇温過程においては、211 K-267 K の温度領域で氷様のスペクトルが得られ、再蒸着が確認された。この際の吸収強度の大幅な増加から、PMEA 中に分散した単分子水が蒸着様の過程のみで結晶化し、アモルファス氷からの相転移ではないことが明らかになった。

一方、冷却速度が 0.25 K \cdot min⁻¹ と遅い場合には、冷却過程でも結晶化が確認された。この結晶化は明確な液化を経ずに蒸着様の過程により進行した。さらに昇温過程でも、蒸着様の過程による再結晶化が確認された。このように、PMEA 中の水の結晶化および再結晶化はいずれも蒸着過程でなされており、再結晶化現象は冷却によって、ある温度以下で拡散できなくなった水が昇温により再び拡散可能になることで生じると考えられる。

② 固体高分子中における単分子水の拡散抑制および再蒸着による氷 I_h の成長

水は種々の固体高分子に収着し、溶解-拡散を経て固体高分子内部へ浸透する。これらの水は高分子の水素結合サイトに局在化し、熱量測定によれば、高分子鎖と直接水素結合した水は、極低温下においても凍結しない水として存在している。本研究では、赤外分光法を用い、ポリスチレン (PS) 中の水の熱振動に対する動態を調査した。

温度依存測定は、冷却速度 0.5, 5 K \cdot min⁻¹、昇温速度 0.5 K \cdot min⁻¹で 298-140 K の範囲で行った。PS 膜はキャスト法によりサファイア基板上に製膜し、減圧加熱処理した。

298 K における PS 膜内部の水は、高波数側に鋭いピークを有していることから単分子で存在することが確認された。冷却速度 0.5 K \cdot min⁻¹、昇温速度 0.5 K \cdot min⁻¹では、冷却過程において単分子水のピークが減少するとともに、3400 cm⁻¹ 付近に液体水様の波形が現れ、さらに冷却を続けると氷 I_h と類似の波形が得られた。これは、単分子水が凝縮、結晶化することを示しており、これまでの常識とは一致しない。この単分子水の凝縮、結晶化は冷却速度 5 K \cdot min⁻¹でも確認できたが、昇温過程では 180 K 程度で、単分子水の減少に伴う氷の増加が観られ、蒸着過程を経た再蒸着が生じたことを示している。この現象は、結晶成長の新しい過程として、はじめて見出されたものである。この再蒸着は、水分子の拡散と、ポリスチレン側鎖のベンゼン環 π 電子と水分子間の静電相互作用力の均衡によるもの

と考えられる。

(3) 磁場変調型原子間力顕微鏡表面測定装置 (MFM-AFM) の構築の試み

構築する装置では、一定強度の静磁場で外部磁場を加え、周波数の変調が可能なコイルを外部磁場に対して直交方向に配置し、交流磁界を発生させる。コイルが発生した交流磁界の周波数を、水素結合サイト (原子) あるいは水 (水素原子、酸素原子) のスピン共鳴周波数と同じになるように変調し、共鳴、非共鳴時に、AFM 測定を行う。

さらに、カンチレバーを磁性体あるいは磁性体をコートしたものに替えて同様の測定を行い、スピン共鳴時に得られる AFM 画像の変化を調査することで、特定官能基に水素結合した水のスペクトル帰属が実験的に可能になる。また、AFM 測定中にロックインアンプで特定周波数を抽出することにより、膜の極近傍における水和状態に関する情報が得られ、より詳細な検討が可能になる。

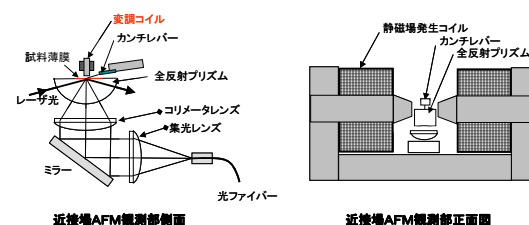


Figure 2. Schematic of MFM-NF-AFM

掃引型核磁気共鳴装置と組み合わせる AFM は、自己共振型のカンチレバーを使用した非接触型斥力圏帰還方式 (NC) を用いる。これにより、従来多用されてきた光てこ式の場合に生じる「検出用レーザー光の干渉」という問題点を回避できるほか、強磁場中におけるドリフトの影響を最小限にとどめることができる。本節では、MFM-NF-AFM (Fig. 2) の前身となる MFM-AFM の構築を試みた結果について述べる。また、磁場変調を用いたスピン共鳴の検出の可能性と今後の展望についても報告する。

n-Butyl methacrylate (BMA) と 1-Carboxy-N,N-dimethyl-N-(2-methacryloyloxyethyl)-methanaminium inner salt (CMB) との共重合体 Poly(CMB-*r*-BMA) (CMB 含率 29%) を測定試料とした。これをメタノールに溶解し、キャスト法でマイカ基板上に製膜し、非接触型 AFM (NC-AFM) の斥力圏で測定した。また、高磁場下 (3000 G, 14.50 A) で交流磁界を変調 (50-1000 Hz, 12.77 \pm 0.4 MHz) し、共鳴周波数の検出を試みた。交流磁界は、フェライトコアにコイルを巻き静磁場に対して直交方向より発生させた。

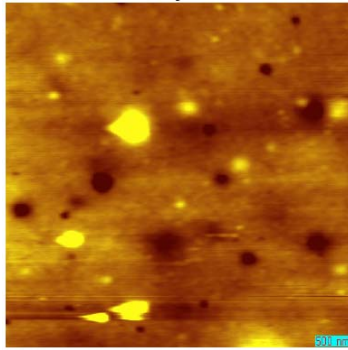


Figure 3. Sample, CMB29. In the open air. External magnetic field, resonant frequency (3 kG, 650 Hz (0.3 Vpp)).

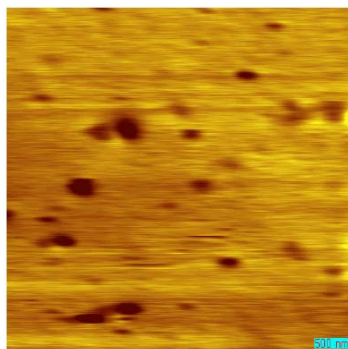


Figure 4. Lock-in Amplifier output. Sample, CMB29. In the open air. External magnetic field, resonant frequency. 3 kG, 650 Hz (0.3 Vpp).

ロックインアンプ出力の変化から共鳴周波数の検出を行い、共鳴ピークが得られた周波数 (650 Hz) で磁場変調測定を行った。その結果を Figure 3 に、またロックインアンプ出力画像を Figure 4 に示した。

ロックインアンプ出力画像は、磁場変調下 (Figure 4) でのみ画像が得られた。これは、共鳴周波数に同期した成分のみを検出できたためと考えられ、ロックインアンプで低周波数領域において共鳴ピークを検出し、相互作用を捉えることに成功したといえる。

得られた共鳴周波数がサンプルあるいは水分子に由来するものであるか確認するために、マイカ基板と HOPG についても共鳴周波数の検出を行ったところ、マイカ基板と HOPG でも、サンプルと同様の周波数にピークを検出していることがわかった (Figure 5)。このことから、装置上のノイズを検出している可能性が考えられたため、変調コイルをサンプルホルダーと分離固定した。この配置で、共鳴周波数の検出をサンプル、マイカ基板、HOPG に対して行ったところ、共鳴周波数の

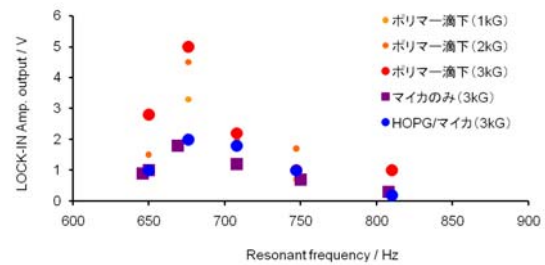


Figure 5. Resonant frequencies of CMB29, mica, and HOPG. In the open air.

ピークが消失した。これより、低周波数 (50-1000 Hz) で検出した共鳴ピークは振動であることがわかった。

これらの結果から、目的とするスピン共鳴の検出には至らなかったが、ロックインアンプでカンチレバーの出力を捉えることに成功していることから、スピン共鳴を検出する回路を組み上げることができたと考えられる。今後、外部磁場、変調コイル、カンチレバーの磁場条件を整えることで、目的とするスピン共鳴の検出が可能であると期待される。

5. 主な発表論文等

(研究代表者及び研究分担者には下線)
〔雑誌論文〕 (計 22 件)

1. Anti-biofouling Properties of a Telomer Brush with Pendent Glucosylurea Groups. Kitano, H.; Hayashi, A.; Takakura, H.; Suzuki, H.; Saruwatari, Y.; Kanayama, N., *Langmuir* (2009) in press. (査読あり)
2. Anti-Biofouling Property of Polymers with a Carboxybetaine Moiety. Tada, S.; Inaba, C.; Mizukami, K.; Fujishita, S.; Gemmei-Ide, M.; Kitano, H.; Mochizuki, A.; Tanaka, M.; Matsunaga, T., *Macromol. Biosci.* **9**, 63-70 (2009). (査読あり)
3. Temperature Responsive Polymer Brush Constructed on a Colloidal Gold Monolayer. Kitano, H.; Kago, H.; Matsuura, K., *J. Colloid Interface Sci.* **331**, 343-350 (2009). (査読あり)
4. Kinetic study on the binding of lectin to mannose residues in a polymer brush. Kitano, H.; Takahashi, Y.; Mizukami, K.; Matsuura, K. *Colloids Surfaces B: Biointerfaces* **70**, 91-97 (2009). (査読あり)
5. 「生体適合性と水和」北野博巳 源明誠 *高分子* **58**, 74-77 (2009). (査読なし)
6. Structure of Water Incorporated in Amphoteric Polymer Thin Films As Studied by FTIR Spectroscopy. Kitano, H.; Nagaoka, K.; Tada, S.; Gemmei-Ide, M.; Tanaka, M., *Macromol. Biosci.* **8**, 77-85 (2008). (査読あり)
7. Binding of *Ricinus communis* agglutinin to a galactose-carrying polymer brush on a colloidal gold monolayer. Mizukami, K.; Takakura, H.;

Matsunaga, T.; Kitano, H., *Colloids Surfaces B: Biointerfaces* **66**, 110-118 (2008). (査読あり)

8. Interaction of wheat germ agglutinin with an *N*-acetylglucosamine-carrying telomer brush accumulated on a colloidal gold monolayer.

Kitano, H.; Nakada, H.; Mizukami, K., *Colloids Surfaces B: Biointerfaces* **61**, 17-24 (2008). (査読あり)

9. Drug Assessment Based on Detection of L-Glutamate Released from C6 Glioma Cells Using an Enzyme-Luminescence Method. Zakir Hossain, S. M.; Shinohara, H.; Kitano, H., *Anal. Chem.* **80**, 3762-3768 (2008). (査読あり)

10. Spectroscopic Evidence of Phase Transition of Monomolecular Water in Solid Polystyrene. Gemmei-Ide, M.; Kitano, H., *J. Phys. Chem. B* **112**, 2764-2766 (2008). (査読あり)

11. Recrystallization of Water in a Non-Water-Soluble Polymer Examined by Fourier Transform Infrared Spectroscopy: Poly(2-methoxyethylacrylate) with Low Water Content. Gemmei-Ide, M.; Kitano, H., *J. Phys. Chem. B* **112**, 12863-12866 (2008). (査読あり)

12. Crystal Growth of Ice I_h by Re-vapor-deposition and Diffusion Suppression of Monomolecular Water in a Polymer Solid: Spectroscopic Observation of Phase Transition of Water Sorbed into Polystyrene. Gemmei-Ide, M.; Kitano, H., *J. Phys. Chem. B* **112**, 13499-13502 (2008). (査読あり)

13. Effect of Zwitterionic Polymers on Wound Healing. Fujishita, S.; Inaba, C.; Tada, S.; Gemmei-Ide, M.; Kitano, H.; Saruwatari, Y., *Biol. Pharm. Bull.* **31**, 2309-2315 (2008). (査読あり)

14. 北野博巳 源明誠 「高分子材料の機能と水和構造の相関」 *日本接着学会誌* **44**, 485-490 (2008). (査読あり)

15. Functionalization of Single-walled Carbon Nanotube by the Covalent Modification with Polymer Chains. Kitano, H.; Tachimoto, K.; Anraku, Y., *J. Colloid Interface Sci.* **306**, 28-33 (2007). (査読あり)

16. Resistance of Surface-confined Telomers with Pendent Glucosylurea Groups against Non-specific Adsorption of Proteins. Kitano, H.; Gemmei-Ide, M.; Anraku, Y.; Saruwatari, Y., *Colloids Surfaces B: Biointerfaces* **56**, 188-196 (2007). (査読あり)

17. Carboxybetaine Polymer Protected Gold Nanoparticles: High Dispersion Stability and Resistance against Non-specific Adsorption of Proteins. Matsuura, K.; Ohno, K.; Kagaya, S.; Kitano, H., *Macromol. Chem. Phys.* **208**, 862-873 (2007). (査読あり)

18. Recognition of sugars on surface-bound cap-shaped gold particles modified with a polymer

brush. Anraku, Y.; Takahashi, Y.; Kitano, H.; Hakari, M., *Colloids Surfaces B: Biointerfaces* **57**, 61-68 (2007). (査読あり)

19. Breaking of Supercooled State of Water by a Nanocavity with Disordered Atomic Configuration I: Freezing Behavior of Sorbed Water into Polymethylmethacrylate Film as Examined by Fourier Transform Infrared Spectroscopy. Gemmei-Ide, M.; Motonaga, T.; Kitano, H., *J. Phys. Chem. B* **111**, 5533-5535 (2007). (査読あり)

20. Structure of Water in the Vicinity of Amphoteric Polymers As Studied by Raman Spectroscopy. Kitano, H.; Nagaoka, K.; Tada, S.; Gemmei-Ide, M., *J. Colloid Interface Sci.* **313**, 461-468 (2007). (査読あり)

21. Real-Time Detection of L-Glutamate Released from C6 Glioma Cells Using a Modified Enzyme-Luminescence Method. Zakir Hossain, S. M.; Shinohara, H.; Kitano, H., *Anal. Bioanal. Chem.* **389**, 1961-1966 (2007). (査読あり)

22. Hydration Changes of Poly(2-(2-methoxyethoxy)ethyl methacrylate) during Thermosensitive Phase Transition in Water. Maeda, Y.; Kubota, T.; Yamauchi, H.; Nakaji, T.; Kitano, H., *Langmuir* **23**, 11259-11265 (2007). (査読あり)

〔図書〕 (計 3件)

1. Kitano, H.; Mizukami, K., Sensing Capabilities of Self-assembled Monolayer Using Localized Surface Plasmon Spectroscopy in "Bottom-Up Nanofabrication: Supramolecules, Self-Assemblies, and Organized Films. Vol. 3" (Ariga, K.; Nalwa, H. S. Eds.) American Scientific Publishers, pp.395-415 (2009).

2. 竹内茂彌 北野博巳 「高分子の化学」 (荻野和子 竹内茂彌 柘植秀樹 編) 「環境と化学」第2版 第7章 東京化学同人 (2009).

3. 北野博巳 功刀滋 編 「高分子の化学」 (著者 功刀滋 宮本真敏 前田寧 伊藤研策 福田光完 北野博巳) 三共出版 (2008).

6. 研究組織

(1) 研究代表者

北野 博巳 (KITANO HIROMI)

富山大学・大学院理工学研究部 (工学)・教授

研究者番号 : 40115829

(2) 研究分担者

源明 誠 (GEMMEI-IDE MAKOTO)

富山大学・大学院理工学研究部 (工学)・助教

研究者番号 : 70334711