AFM による単一高分子鎖のナノ力学物性

中嶋 健

原子間力顕微鏡 (AFM) は、pN に至る力の検出分解能で物質の力学物性を探索する手段として利用することができる。この特色を利用して高分子試料の弾性率分布を nm スケール分解能で実空間観察することも可能である¹⁾。そして、この流れの究極的な応用例として存在するのが単一高分子鎖のナノフィッシングである。基板表面に物理・化学吸着させた単一高分子鎖を AFM 探針で釣り上げ、そこで得られた伸長-力曲線から力学的知見を得ようとするものである。この方法はおもにタンパク質や DNA などの生体関連巨大分子の力学物性評価の手段として認識され、世界的にも複数のグループが精力的に研究を進めている。一方で筆者らは、より純粋に単一高分子鎖の統計力学的挙動を理解するために、分子内水素結合などのないポリスチレン (PS) をモデル試料として用いている^{2)~4)}。この場合にはたとえば自由連結鎖やみみず鎖モデル (あるいはそれらの拡張版) との比較や溶媒効果の検討が可能で、この方法以前には検証が不可能であったエントロピー弾性などの基礎物性の実験的検証を与えることができる。

図 1 はシクロヘキサン中の PS の典型的な伸長-力曲線である。両末端にチオール基を有している PS のため、基板または探針への吸着は両末端のみで生じる。図中の破線はみみず鎖モデルによるフィッティングで実験結果をよく再現している。ただし、通常得られる持続長は溶液の研究から得られる値よりも低い値となる。ここから議論できることはモデルの妥当性であり、今後の検討が必要な部分である。伸び切り鎖効果にかかわるエネルギー弾性的な寄りも含む形で議論がなされるべきではないか、そのためにはシミュレーションによる援助が不可欠であろう。

静的な方法における問題点は低伸長領域で力検出の S/N 比が十分でないという点である。この点を克服するために基板⁵⁾または探針⁶⁾を 1 nm 程度の振幅で振動させ、応答をロックイン検波する方法も試みている。この動的な方法ではさらに溶媒との摩擦、すなわち粘性に関する情報を得ることが可能であり、すでに得られた摩擦係数と固有粘度との相関を見いだしている。また図 2 に示したように探針の熱雑音に対するノイズ解析から単一高分子鎖の情報が引き出せないかを検討し始めている。この方法では周波数掃引せずに伸長過程の緩和スペクトルを導き出すことが可能

図 1 シクロヘキサン中のポリスチレン単一高分子鎖の伸長-力曲線 (35°C)

図 2 単一高分子鎖の伸長中の探針のノイズスペクトル

となるかもしれない、実際には周波数掃引が難しい AFM で緩和スペクトルを議論しうる唯一の方法となるであろう。このような方法論の進歩と PS 以外の合成高分子への適用拡大によってナノフィッシングは今後ますます発展するものと確信している。

文 献

- 1) 中嶋 健ほか: 高分子論文集, **62**, 476 (2005)
- 2) K. Nakajima, H. Watabe, T. Nishi: *Polymer*, **47**, 2505 (2006)
- 3) K. Nakajima, H. Watabe, T. Nishi: *Kautsch. Gummi Kunstst.*, **5-06**, 256 (2006)
- 4) K. Nakajima, T. Nishi: *Chem. Rec.*, **6**, 249 (2006)
- 5) Y. Sakai, T. Ikehara, T. Nishi, K. Nakajima, M. Hara: *Appl. Phys. Lett.*, **81**, 724 (2002)
- 6) H. Watabe, K. Nakajima, Y. Sakai, T. Nishi: *Macromolecules*, **39**, 5921 (2006)

Ken NAKAJIMA 東京工業大学大学院理工学研究科有機・高分子物質専攻・助教, 博士(工学). 専門は高分子物理, 高分子ナノテクノロジー.

Nanomechanical Properties of Single Polymer Chains Investigated by AFM