

単一高分子鎖の粘弾性とその周波数依存性の計測について

(大阪大学大学院工学研究科精密科学・応用物理学専攻) 影島 賢巳

【はじめに】

タンパク質に代表される生体高分子の構造相転移現象は、生命現象においてきわめて本質的な役割を演じている。その中で大きな関心を集めている側面の一つが、特定の空間構造を形成（フォールディング）する過程である。一般に、タンパク質は複雑で階層的な空間構造を持つため、そのフォールディング時間のスケールも同様に階層的で幅広い時間スケールにわたる。そのフォールディング現象は、天然状態という自由エネルギーの極小へと落ち込んでいく非平衡過程と見なすことができるので、非平衡系ソフトマターの物理的アプローチが有効であると考えられる。

一般に高分子などの複雑系の非平衡応答は、その弾性的な要素と粘性的な要素で決まる、ある特徴的な緩和時間を持つ。フォールディング時間とは、その分子の構造がもつ種々の特徴的な緩和時間の重ね合わせと考えられる。単一の高分子鎖の粘性の起源については、いくつかのメカニズムが提唱されており、いまだに不明なことも多い。高分子物理の歴史を紐解いてみると、まず単一の鎖のモデル化から理論的研究がスタートし、より複雑な鎖の絡み合いを議論していく方向に発展してきたが、その根本である単一分子鎖に対しては実験的なアプローチが困難であった。

近年、いくつかの単一分子計測技術が提案され、こうした実験的状況は大きく変わりつつある。ここでは、その中の1つの手法である原子間力顕微鏡(AFM)を、高分子計測に特化させ、高分子の周波数依存粘弾性を計測する手法について述べる。

【結果と考察】

本来 AFM は、実空間での微小な領域での力学相互作用を検出し、表面の画像化を行う顕微鏡手法である。しかし、その高い力検出感度と局所性は、顕微鏡としての用途以外に、微小な系の力学応答計測としての可能性を内在している。特に、力センサー（カンチレバーと呼ばれる）を振動させて、その応答を計測する一連の手法は、周期的外力を印加して複素応答を計測するという点で、本質的に粘弾性計測に他ならない。

AFM を用いた粘弾性応答計測の実験例はいくつかが知られているが、その中のほとんどは単一、もしくは非常に狭い周波数帯域での粘弾性計測である。そこで、これを可能な限り広い帯域での検出に応用できるよう、装置開発を行った。

本研究では、薄膜状もしくは粒状の磁性体を付加したカンチレバーに電磁石を用いて外力をおよぼす磁気励振法と呼ばれる方法を用いている。この手法では、駆動外力が正確にカンチレバーだけに加えられるため、液中環境でも不要な寄生振動を生じず、カンチレバー振動応答関数の正確な計測が可能である。高周波化のため、インダクタンスの小さな直径 1mm の電磁石と、その周波数によるインピーダンス変化を補償する定電流駆動回路を製作し、1MHz までの帯域で 1A_{pp} 程度の電流を制御できる電磁石システムを実現し、カンチレバーの駆動に使用した（文献 1）。

一般に、広帯域で励振されたカンチレバーは、複数の共振モードを持つ。そのおのおのは、粘性環境に置かれた調和振動子として近似できるので、高分子鎖を捕捉したカンチレバーの振動の伝達関数を広帯域で計測し、分子の有無によって生じる摂動分を算出することにより、各共振モードの周波数における、高分子鎖の粘弾性を離散的周波数に対して計測できる。

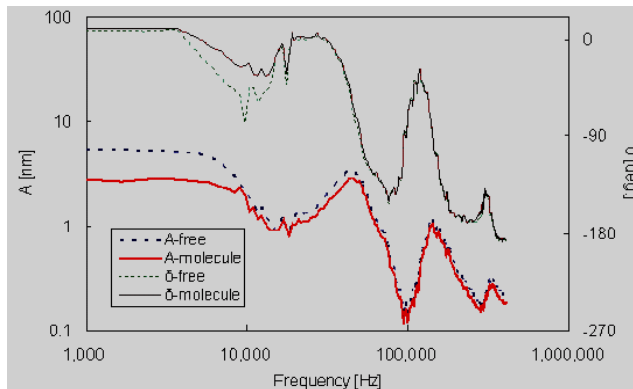


図1 AFM カンチレバーの振動伝達関数の、高分子鎖の有無による変化。太線が振幅、細線が位相を示し、点線が分子鎖なしのもの、実線が分子鎖ありのものに相当。

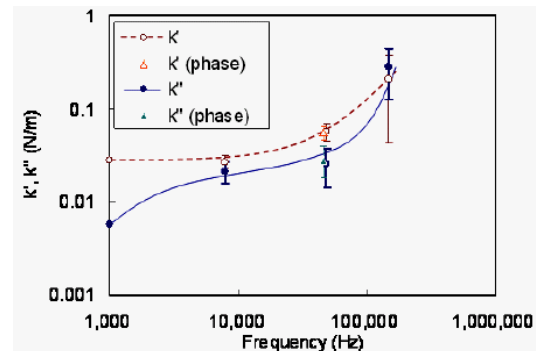


図2 図1のデータより算出した、デキストラン単分子鎖の複素弾性係数。1kHz から150kHz までの間の4つの周波数について示す。線は目安を示すだけのものである。

ここでは、計測の第一歩として、生体分子よりも単純な構造を持つデキストランの単分子鎖をモデル系として用いて粘弾性計測を行った。測定は、ガラス基板上に吸着させたデキストラン分子鎖を AFM 探針により純水中でランダムに釣り上げる形で行われた。釣り上げた分子鎖の両端に印加される力を 150 pN 以下にした状態で励振周波数を掃引し、10 秒以下の時間の間に、図1に示すようなカンチレバーの振動伝達関数を取得した。これらの各共振ピーク周辺をフィッティングし、分子の有無の比較をして、図2に示すような分子の複素弾性係数を得た(文献1)。約 50 kHz のデータは、カンチレバーの2次共振ピークに相当し、その振動振幅・位相の双方から独立して良好なフィッティングが可能であり、良い一致を示している。その反面、約 8kHz (1次共振) では、探針と基板の流体効果により共振ピークが極度に抑圧されて精度が低く、150kHz (3次共振) では、S/N的に精度が低い。それ以上の周波数では十分な感度を得ることができず、測定手法上の改善が必要である。また、正確な解析のためにはカンチレバーの各共振モードの等価的な弾性係数を定量性良く定める必要もあり、実験手法としては未完成な面があるのは否めない。

今後は、より測定手法を改良するとともに、外力によって分子鎖内の構造に生じた相転移がどのようにスペクトルに影響するかなどを検証していきたい。

【参考文献】

- (1) M. Kageshima, T. Chikamoto, T. Ogawa, Y. Hirata, T. Inoue, Y. Naitoh, Y. J. Li and Y. Sugawara, Rev. Sci. Instrum. **80** (2009) 023705.