

単一高分子鎖の非平衡ダイナミクスと粘弾性計測

大阪大学工学研究科・准教授 影島賢巳

成果概要

本年度は、単一高分子鎖の粘弾性応答を AFM を用いて計測するための方法として、周波数掃引による方法と相補的なステップ応答計測法の可能性を探った。AFM 力センサーに磁気力によってステップ状の力を印加し、その変位応答から複素コンプライアンスの形で粘弾性を取得できることを示した。また、周波数掃引による粘弾性計測法では、外力で構造相転移をするモデル分子であるデキストランについて、周波数依存粘弾性の計測を行い、構造相転移との相関などを考察中である。また、解析においては AFM センサーの高次振動モードの等価弾性係数を詳細に知る必要があり、これを実験的に評価する方法も考察した。

1. はじめに

本研究では、単一高分子鎖の粘弾性応答を計測する新たな技術と、計測された粘弾性から高分子ダイナミクスを議論するための枠組み作りを大きな目標としている。一連の一分子計測法の中でもダイナミックレンジと制御性に優れた原子間力顕微鏡 (AFM) を中心技術とし、その力センサーに電磁石によって広帯域で力を加える手法を用いて研究を行う方針である。これまでに、試験的にデキストラン単一分子鎖の周波数依存粘弾性計測に一度だけ成功しており [1]、当面の課題は、より信頼度と再現性の高い計測を実現することである。

2. 広帯域磁気励振 AFM によるステップ応答計測の可能性

上記の計測は、測定可能な周波数が離散周波数に限られ、さらに、分子を捕捉した状態で周波数を掃引するために長い時間を要する。そこで、相補的な方法として、この問題を解消できるステップ応答計測法を試行した [2]。試料と相互作用している力センサーの、ステップ力に対する応答を計測すれば、力センサーと試料の合成系の複素コンプライアンスが得られる。

まず、水中で力センサーにステップ力を印加した際に、共振によって生じる複数周波数でのリングングをアクティブダンピング法を用いて抑圧した。ダンピング回路中にカットオフを置いたため、解析は 100 kHz 以下で行った。試行系として、親水性のマイカ表面と相互作用する水について計測を行った。純水中で探針がマイカ基板からおよそ 600 nm 離れて、基板と弱く相互作用している状態 (図 1 中 “mild”) と、約 3 nm 程度の距離で強く相互作用している状態 (同 “strong”) について、500 Hz の矩形波状の力を力センサーに印加して、ステップ応答計測を行った。これらから得られた複素コンプライアンスの実部と虚部を、それぞれ図 2 (a) および (b) に示す。データはノイズが多く、計測および解析全般に改善の余地はある。また、実部の低周波数端には、“strong” 状態で矩形波のパルス幅が短いために生じたアー

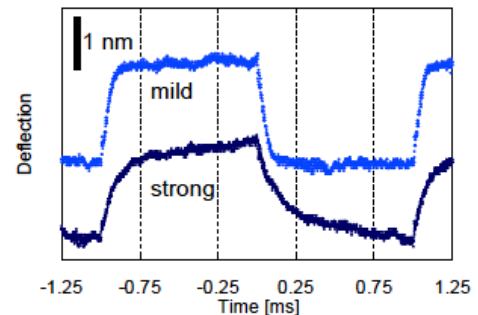


図 1 水中でマイカ表面と相互作用する AFM 力センサーのステップ応答.

ティファクトもあるが、ほぼ全帯域で実部、虚部ともに抑圧された様子が見られ、有意な差を検出していると考えられる。手法の精度・信頼性の改善につとめ、いずれ高分子の緩和計測に適用したい。

3. デキストラン単一分子鎖の粘弾性計

従来どおりの、単一分子を探針で捕捉した状態での周波数掃引による粘弾性応答計測法をより信頼性あるものとするため、装置の低ノイズ化や、高周波数動作での安定化を図った。その結果、単一分子鎖の粘弾性を 500kHz 以下の 4 周波数で計測することが可能になった。また、デキストランに特有な、外力によるモノマー内の構造相転移が粘弾性スペクトルにどのように影響するかについても、少ないながらデータが得られつつある。今後、詳細な解析と、更なるデータの積み重ねによる再現性チェックなどを行う予定である。

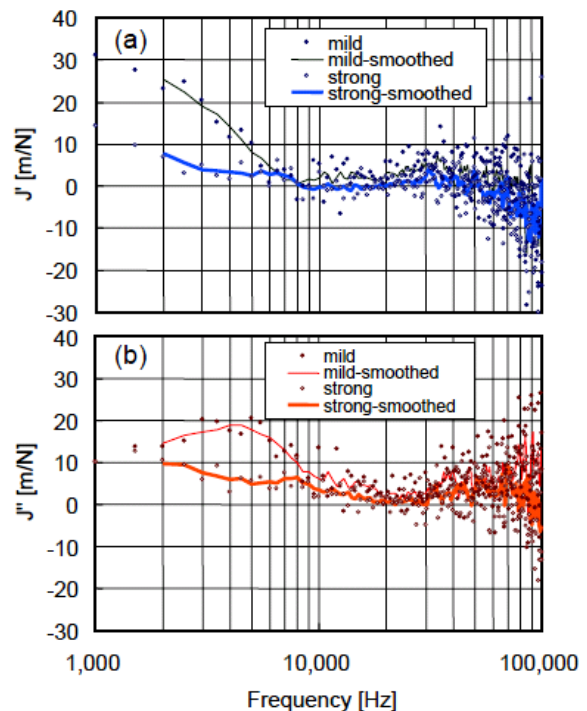


図2 カンチレバーと水の合成系の複素コンプライアンスの実部(a)と虚部(b)。

4. AFM 力センサー高次振動モードの解析

周波数掃引による粘弾性計測を行うためには、AFM の力センサーの各高次振動モードについて、その等価的な弾性係数の値が必要であるが、これまで理論計算しか提示されていないため、単一高分子粘弾性のデータ解析においてはこの理論値を用いていた。しかし実際のセンサーは、理論で用いられたモデルと異なるため、実験的に計測する方法を考案した。本研究を含めて多くの AFM では、センサーの変位はレーザー光線の反射角で計測されるため、厳密には角度変位である。そこで、角度変位を先端の変位量に換算し等価弾性係数を定めるため、センサーの熱振動スペクトルを計測し各振動モードにエネルギー等分配則を適用する一方、全周波数帯域にわたって一定の力でセンサーを磁気励振して振動伝達関数を計測し、両者を連立して解析することで、等価弾性係数を 3 次モードまで計測した。この結果については理論との差が極めて大きいため、引き続き詳細な検討が必要である。

<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.
- 2) T. Ogawa, S. Kurachi, M. Kageshima, Y. Naitoh, Y. J. Li and Y. Sugawara, Ultramicroscopy, in press.