

令和 2 年 5 月 25 日現在

機関番号：13301

研究種目：若手研究(B)

研究期間：2017～2019

課題番号：17K17760

研究課題名（和文）3次元走査型AFMによる界面分子鎖の立体構造・ダイナミクス実空間計測

研究課題名（英文）Spatial conformation and dynamics of interfacial chains investigated by 3D-AFM

研究代表者

浅川 雅 (Asakawa, Hitoshi)

金沢大学・ナノマテリアル研究所・准教授

研究者番号：90509605

交付決定額（研究期間全体）：（直接経費） 3,400,000円

研究成果の概要（和文）：固体と液体が接する界面に存在する鎖状分子構造は、機能性材料や医薬品など幅広い分野で重要な役割を果たしていると考えられている。しかし、極めて微小な領域に僅かに存在する鎖状分子構造を観察することはあらゆる分析手法を用いても困難であり、その役割は十分に理解が進んでいない。そこで本研究では、原子間力顕微鏡（AFM）と呼ばれる顕微鏡技術を発展させた3次元走査型AFMを駆使し、鎖長分子構造の立体構造や動的特性を可視化する手法を確立した。

研究成果の学術的意義や社会的意義

ミクロな世界で生じている固液界面現象は摩擦、吸着、反応、溶解など目に見えるマクロ現象の起源となっています。固液界面に存在する分子鎖の構造・ダイナミクスを理解できれば、マクロな現象を原子・分子スケールで理解し、それを制御する技術に発展させることができます。これらを実現できれば、高効率エネルギーシステムや高機能な薬剤、環境浄化材料など社会問題解決に資する幅広い分野の材料開発に貢献できます。

研究成果の概要（英文）：Nanoscale molecular chain structures at the interfaces between solids and liquids are considered to have important roles in a wide range of fields such as functional materials and pharmaceuticals. However, the almost roles remain unclear because of the difficulty of direct observation of such molecular chain structures that exist only in quite small nanospace at the interfaces. In this study, we have established a method to visualize the spatial distribution of molecular chain structures and their dynamics by using a three-dimensional scanning atomic force microscopy (3D-AFM) technique.

研究分野：ナノ計測

キーワード：原子間力顕微鏡 界面 分子鎖 原子・分子分解能 ナノ計測 ナノサイエンス

科研費による研究は、研究者の自覚と責任において実施するものです。そのため、研究の実施や研究成果の公表等については、国の要請等に基づくものではなく、その研究成果に関する見解や責任は、研究者個人に帰属されます。

様式 C-19、F-19-1、Z-19 (共通)

1. 研究開始当初の背景

高分子や生体分子の表面に存在するナノサイズの鎖状分子構造は、さまざまな分子現象に関わっていると考えている。そのためナノ分子鎖の構造やダイナミクスを理解することは材料開発や創薬・医薬など広範な研究分野や産業応用で重要である。また液中では溶媒分子やイオンとの相互作用がナノ分子鎖の構造・ダイナミクスに与える影響を理解すること重要であると考えられる。しかしながら、固液界面や気液界面などの微小空間に存在するナノ分子鎖の構造情報を得ることはあらゆる計測手法を用いても容易ではない。一方、原子間力顕微鏡 (Atomic force microscopy: AFM) の装置改良の進歩により、固液界面のナノ空間をサブナノスケール空間分解能、ピコニュートン力分解能で計測できる3次元走査型 AFM (three-dimensional AFM: 3D-AFM) が開発された。我々は、独自に開発してきた 3D-AFM 手法が固液界面に存在するナノ分子鎖の立体構造・空間分布を1分子スケールで実空間計測できる新しい手法として利用できると考えた。

2. 研究の目的

固液界面に存在するナノ分子鎖の立体構造・空間分布を1分子スケールで実空間計測できる新しい手法を 3D-AFM により確立することを目的にした。固液界面には鎖長・柔軟性・親水性/疎水性・分岐構造などさまざまな特徴が異なるナノ分子鎖が存在するが、直接計測によりそれらを見分けることが最終的に目指す目標である。本研究では、まずナノ分子鎖が可視化できるのかという実証とその可視化メカニズムの理解を進展させることを目指した。可視化メカニズムを詳細に理解することで、得られた AFM 像の解釈や可視化条件の最適化に有用であると考えた。そこで鎖長や親水性・疎水性の異なる界面分子鎖モデルを構築し、AFM 計測による可視化をめざした。

3. 研究の方法

液中 3D-AFM でナノ分子鎖を可視化することができることを実証するためには、構造既知のナノ分子鎖を配向・配列を制御しながら基板上に固定化した界面ナノ分子鎖モデルを調製することが重要である。そこでまずナノ分子鎖モデルを固定化・配列する方法を確立することを目指した。さらに固定化基点を利用して、鎖長や親水性・疎水性の特徴が異なる界面ナノ分子鎖モデルを調製する条件を検討した。さらにこれらのナノ分子鎖モデルを液中 AFM 計測し、得られた AFM 像からその可視化メカニズムについて議論した。この研究方針に従って、以下のような研究課題に取り組んだ。

本研究で取り組んだ課題

- (1) 界面ナノ分子鎖を固定化・配列する固定化基点の開発
 - アルカンチオール自己組織化膜を利用した固定化基点
 - テトラポッド型有機分子を用いた固定化基点の評価
 - テトラポッド型分子を固定化基点としたナノ分子鎖の配列制御
- (2) 界面分子鎖モデルの調製方法の検討
 - 親水性・疎水性評価用のナノ分子鎖モデル
 - 鎖長評価用のナノ分子鎖モデル
 - 光応答性を有する界面分子鎖モデル
- (3) 液中 AFM によるナノ分子鎖モデルの直接計測と可視化メカニズムの解明
 - 液中 FM-AFM によるナノ分子鎖の直接計測
 - 液中 3D-AFM によるナノ分子鎖の直接計測

4. 研究成果

(1) 界面ナノ分子鎖を固定化・配列する固定化基点の開発

アルカンチオール自己組織化膜を利用した固定化基点

アルカンチオールをナノ分子鎖モデルとなるオリゴエチレングリコール [oligo(ethylene glycol): OEG] で終端した分子とアルカンチオールだけの分子の混合比を調整しながら金基板表面に自己組織化膜 (Self-assembled monolayer: SAM) を形成することで、OEG 鎖が分散、孤立したナノ分子鎖モデルを調製できた。そこで鎖長の異なるヘキサエチレングリコール (hexaethylene glycol: EG6) およびトリエチレングリコール (triethylene glycol: EG3) をナノ分子鎖モデルとした表面を調製した。

テトラポッド型有機分子を用いた固定化基点の評価

(1)- で調製したナノ分子鎖モデルは EG6 や EG3 の分子鎖構造がランダムに分布しており、実証モデルとしては不十分であることが分かった。そこでナノ分子鎖構造が規則的かつ配向をそろえて固定化された界面を分子設計することにした。原子レベルで平坦な基板にナノ分子鎖が垂直配向で規則的に配列した界面分子構造のさまざまな分子設計を検討した結果、高配向性熱分解グラファイト (Highly oriented pyrolytic graphite: HOPG) の表面に自己組織化する分子としてテトラポッド型のテトラフェニルメタン (tetraphenylmethane: TPM) 構造が有用であることを見出した。特に末端構造がエチニル基であるテトラエチニルフェニルメタン (tetrakis(4-ethynylphenyl)methane: TEPM) が特徴的なストライプ状の分子配列を有する自己組織化膜を形成

し、その自己組織化膜が分子配列にもとづくキラリティを有することを発見した。このテトラポッド型分子 TEPM の自己組織化による単分子層形成メカニズムについても詳細に検討し、末端構造や高いテトラフェニルメタン構造が重要であることも分かった。

テトラポッド型分子を固定化基点としたナノ分子鎖の配列制御

(1) で固定化基点として検討した TEPM 分子は4つの等価なエチニルフェニル基を有するが、3つのエチニルフェニル基が HOPG 表面と接するように配向することで、残り1つのエチニルフェニル基は基板表面に対して垂直方向に配向することになる。そこで1つのエチニルフェニル基にナノ分子鎖モデルとなる化学構造を導入することができれば垂直配向制御できると考えた。そこでエチニル基とアジド基の反応としてヒュスゲン環化付加を用いて、アジド末端ナノ分子鎖構造を導入したナノ分子鎖1置換 TEPM を合成した。

次にナノ分子鎖1置換 TEPM の HOPG 上での自己組織化について検討した。クロロホルム等の有機溶媒に溶解し、基板を高速に回転させながら 10 μ L 程度の溶液を滴下することで単分子層を形成するスピニング法を確立した。溶液濃度を調整することで再現性良く単分子層を形成することができるようになった。ナノ分子鎖1置換 TEPM の単分子層を液中 FM-AFM で観察すると、TEPM の分子配列とは全く異なることが分かった。詳細に AFM 像を解析すると、分子間の特徴的な相互作用ネットワークにより六方晶系の分子配列を形成していることが明らかになった。これまでほとんど報告例の無い相互作用様式での2次元ネットワーク形成であることから論文投稿を準備中である。

鎖長が長くなると分子鎖間の相互作用を無視できなくなるため、ナノ分子鎖の間隔を制御して配列する必要があった。そこで HOPG 基板へ固定化する基点構造である TPM 骨格の三脚部位に直鎖アルキル基によるスペーサーを導入した分子設計を考案した。複数の異なるスペーサー部位を導入した界面分子鎖モデル分子を設計後、それらを有機合成・精製した。これらの成果により、種々の鎖長、親・疎水性や構造自由度の異なる界面分子鎖モデルをそれらの分子間隔を制御しながら配列できるようになった。

(2) 界面分子鎖モデルの調製方法の検討

親水性・疎水性評価用のナノ分子鎖モデル

親水性・疎水性を評価するためのナノ分子鎖モデルとしてオリゴエチレングリコール(OEG)、シアノブタン、フェニルアセトアルデヒドを選択し、これらの化学構造をテトラポッド型固定化基点である TEPM に1つ導入した1置換 TEPM 分子群を合成した。これらの分子群をスピニング法で自己組織化単分子層を調製すると、すべて同じ六方晶系の特徴を有する分子配列を形成することが分かった。

鎖長評価用のナノ分子鎖モデル

鎖長の違いを見分けることができるかという評価を行うナノ分子鎖モデルとして、OEG の鎖長の異なる EG2 および EG4 を TEPM に導入した OEG-TEPM を合成した。EG4 は固定化基点となる TEPM のサイズと同程度の長さとなるため、ナノ分子鎖間の相互作用を考慮する必要がある。ナノ分子鎖間の相互作用を抑制するために TEPM 骨格にスペーサー構造を導入した固定化基点を使うこととした。

光応答性を有する界面分子鎖モデル

光異性化により立体構造を変化するアゾベンゼンをナノ分子鎖モデルの固定化リンカー部に導入したカチオン性環状分子を合成した。カチオン性環状分子はアニオン性のマイカ基板上で自己組織化単分子層を形成できることから、光応答性分子鎖モデルとして使用できることを示した。

(3) 液中 AFM によるナノ分子鎖モデルの直接計測と可視化メカニズムの解明

液中 FM-AFM によるナノ分子鎖の直接計測

界面分子鎖モデル群の液中超解像 FM-AFM 計測を実施し、その特徴について詳細な解析を行った。その結果、親水的なオリゴエチレングリコール鎖(OEG)は等方的かつ均一に分布しているのに対して、疎水的なシアノブタン鎖(CNb)は OEG 鎖と比較して、異方的で各分子間で空間分布にばらつきが大きいことが分かった。これはシアノブタン鎖が固定化基点構造として用いたテトラエチニルフェニルメタン(TEPM)構造と相互作用することで、OEG 鎖と比較してダイナミクスが低下したことを反映している可能性がある。液中 AFM を用いて、ナノ分子鎖の鎖長がほぼ同じでも親水性・疎水性など化学的特徴に基づく空間分布の違いを可視化できることを実証した。

液中 3D-AFM によるナノ分子鎖の直接計測

アゾベンゼンをナノ分子鎖モデルの固定化リンカー部に有する分子をマイカ基板上に固定化し、紫外光(UV)と可視光(vis)を照射した後のナノ分子鎖モデルの立体構造変化を可視化することに取り組んだ。まず UV 光の照射によりシス体に変化させたナノ分子鎖モデルの 3D-AFM 計測を実施した後、vis 光の照射によりトランス体に変化させて 3D-AFM 計測を繰り返した。その結果、シス体からトランス体への変化により生じる3次元空間の相互作用力分布を可視化できた。これらの成果より、ナノ分子鎖の化学構造やその性質の違いだけではなく、その立体構造の違いも 3D-AFM で可視化できることを実証できた。

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計5件（うち査読付論文 5件/うち国際共著 3件/うちオープンアクセス 0件）

| | |
|---|-------------------------------|
| 1. 著者名 Hitoshi Asakawa, Eero Holmstrom, Adam S. Foster, Sunao Kamimura, Teruhisa Ohno and Takeshi Fukuma | 4. 巻 122 |
| 2. 論文標題 Direct Imaging of Atomic-Scale Surface Structures of Brookite TiO ₂ Nanoparticles by Frequency Modulation Atomic Force Microscopy | 5. 発行年 2018年 |
| 3. 雑誌名 J. Phys. Chem. C | 6. 最初と最後の頁 24085-24093 |
| 掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acs.jpcc.8b06262 | 査読の有無 有 |
| オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難 | 国際共著 該当する |
| 1. 著者名 Ogoshi T, Takashima S, Inada N, Asakawa H, Fukuma T, Shoji Y, Kajitani T, Fukushima T, Tada T, Doteru T, Kakuta T, Yamagishi T | 4. 巻 1 |
| 2. 論文標題 Ring shape-dependent self-sorting of pillar[n]arenes assembled on a surface | 5. 発行年 2018年 |
| 3. 雑誌名 Communications Chemistry | 6. 最初と最後の頁 92 |
| 掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1038/s42004-018-0094-z | 査読の有無 有 |
| オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難 | 国際共著 - |
| 1. 著者名 Asakawa Hitoshi, Inada Natsumi, Hirata Kaito, Matsui Sayaka, Igarashi Takumi, Oku Norihisa, Yoshikawa Norinobu, Fukuma Takeshi | 4. 巻 28 |
| 2. 論文標題 Self-assembled monolayers of sulfonate-terminated alkanethiols investigated by frequency modulation atomic force microscopy in liquid | 5. 発行年 2017年 |
| 3. 雑誌名 Nanotechnology | 6. 最初と最後の頁 455603 - 455603 |
| 掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1088/1361-6528/aa8aa7 | 査読の有無 有 |
| オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難 | 国際共著 - |
| 1. 著者名 Holmstrom, E.; Ghan, S.; Asakawa, H.; Fujita, Y.; Fukuma, T.; Kamimura, S.; Ohno, T.; Foster, A. S. | 4. 巻 121 |
| 2. 論文標題 Hydration Structure of Brookite TiO ₂ (210) | 5. 発行年 2017年 |
| 3. 雑誌名 J. Phys. Chem. C | 6. 最初と最後の頁 20790-20801 |
| 掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acs.jpcc.7b05524 | 査読の有無 有 |
| オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難 | 国際共著 該当する |

| | |
|--|---------------------------|
| 1. 著者名 Asakawa Hitoshi, Matsui Sayaka, Trinh Quang Thang, Hirao Hajime, Inokuma Yasuhide, Ogoshi Tomoki, Tanaka Saki, Komatsu Kayo, Ohta Akio, Asakawa Tsuyoshi, Fukuma Takeshi | 4. 巻 124 |
| 2. 論文標題 Chiral Monolayers with Achiral Tetrapod Molecules on Highly Oriented Pyrolytic Graphite | 5. 発行年 2020年 |
| 3. 雑誌名 The Journal of Physical Chemistry C | 6. 最初と最後の頁 7760 ~ 7767 |
| 掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acs.jpcc.9b11246 | 査読の有無 有 |
| オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難 | 国際共著 該当する |

〔学会発表〕 計12件 (うち招待講演 1件 / うち国際学会 8件)

| |
|---|
| 1. 発表者名 Hitoshi Asakawa |
| 2. 発表標題 Macrocyclic host-guest complexations visualized by frequency-modulation atomic force microscopy in water |
| 3. 学会等名 The 21st International Conference on Non-contact Atomic Force Microscopy (国際学会) |
| 4. 発表年 2018年 |

| |
|---|
| 1. 発表者名 Kayo Komatsu |
| 2. 発表標題 Spatial distribution of interfacial nanochains visualized by 3D-SFM in liquid |
| 3. 学会等名 4th International Conference on Scanning Probe Microscopy on Soft and Polymeric Materials (国際学会) |
| 4. 発表年 2018年 |

| |
|---|
| 1. 発表者名 Shumpei Takano |
| 2. 発表標題 3D potential map of host-guest interactions investigated by 3D-SFM in liquid |
| 3. 学会等名 4th International Conference on Scanning Probe Microscopy on Soft and Polymeric Materials (国際学会) |
| 4. 発表年 2018年 |

| |
|---|
| 1. 発表者名 Sayaka Matsui |
| 2. 発表標題 AFM investigation of self-assembled monolayers of tetraphenylmethane derivatives |
| 3. 学会等名 4th International Conference on Scanning Probe Microscopy on Soft and Polymeric Materials (国際学会) |
| 4. 発表年 2018年 |

| |
|--|
| 1. 発表者名 Yuta Sawada, Shu Takashima, Tomoki Ogoshi, Hitoshi Asakawa |
| 2. 発表標題 In situ visualization of host-guest complex formation by FM-AFM in liquid |
| 3. 学会等名 9th International conference on molecular electronics and bioelectronics (国際学会) |
| 4. 発表年 2018年 |

| |
|---|
| 1. 発表者名 Hitoshi Asakawa |
| 2. 発表標題 Direct observation of host-guest complex formations by frequency-modulation atomic force microscopy in water |
| 3. 学会等名 The 6th Symposium on Challenges for Carbon-based Nanoporous Materials (招待講演) (国際学会) |
| 4. 発表年 2018年 |

| |
|---|
| 1. 発表者名 松井 彩香、高野 駿平、太田 明雄、浅川 毅、浅川 雅 |
| 2. 発表標題 液中3D-SFMによるホスト-ゲスト相互作用力分布の単分子スケール実空間計測 |
| 3. 学会等名 第78回 応用物理学会 秋季学術講演会 |
| 4. 発表年 2018年 |

| |
|--|
| 1. 発表者名 高野 駿平、松井 彩香、太田 明雄、浅川 毅、浅川 雅 |
| 2. 発表標題 3次元走査型力顕微鏡によるホスト-ゲスト相互作用力分布の実空間計測 |
| 3. 学会等名 第78回 応用物理学会 秋季学術講演会 |
| 4. 発表年 2018年 |

| |
|---|
| 1. 発表者名 Hitoshi Asakawa, Shumpei Takano, Sayaka Matsui |
| 2. 発表標題 Macrocyclic host-guest interactions investigated by 3D-SFM in liquid |
| 3. 学会等名 International Symposium on Atomic Force Microscopy at Solid-Liquid Interfaces (国際学会) |
| 4. 発表年 2018年 |

| |
|--|
| 1. 発表者名 Hitoshi Asakawa |
| 2. 発表標題 AFM investigation of biological molecules in liquid with sub-nm resolution |
| 3. 学会等名 The 1st NanoLSI International Symposium - Towards Establishment of New Research Field: Nanoprobe Life Science- (国際学会) |
| 4. 発表年 2018年 |

| |
|--|
| 1. 発表者名 高野 駿平、松井 彩香、生越 友樹、太田 明雄、浅川 毅、浅川 雅 |
| 2. 発表標題 分子認識に関わるホスト-ゲスト相互作用の3次元ポテンシャルマップ |
| 3. 学会等名 第65回応用物理学会春季学術講演会 |
| 4. 発表年 2018年 |

| |
|--|
| 1. 発表者名 小松 佳代、松井 彩香、高野 駿平、太田 明雄、浅川 毅、浅川 雅 |
| 2. 発表標題 3次元SFMによる界面ナノ分子鎖の実空間計測に向けたモデル構築 |
| 3. 学会等名 第65回応用物理学会春季学術講演会 |
| 4. 発表年 2018年 |

〔図書〕 計1件

| | |
|---------------------------|-----------------|
| 1. 著者名 浅川 雅、岡嶋 孝治、大西 洋 | 4. 発行年 2017年 |
| 2. 出版社 共立出版 | 5. 総ページ数 128 |
| 3. 書名 走査型プローブ顕微鏡 | |

〔産業財産権〕

〔その他〕

-

| | | | |
|---------|---------------------------|-----------------------|----|
| 6. 研究組織 | 氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号) | 所属研究機関・部局・職 (機関番号) | 備考 |
|---------|---------------------------|-----------------------|----|