

学位論文題名

時間分解蛍光法による LB 膜分子の動的構造に関する基礎研究

学位論文内容の要旨

Langmuir-Blodgett 膜 (LB 膜) は有機分子素子、バイオ素子を開発する上での重要な基盤技術である。そのため、LB 膜の構造、物性に関して様々な角度から研究が行われている。本研究はそれら従来の研究では見逃されていた新たな観点から LB 膜を捉え直すことを目指すものである。すなわち、膜を構成する分子は決して静止しているわけではなく絶えず熱によって揺らいでいて、これが薄膜機能発現に対して大きな役割を演ずるはずであると思われる。本研究は、この分子の揺らぎ運動の測定法および解析法の基礎を確立することを目的とした。

分子の揺らぎを測定する方法として、時間分解蛍光偏光解消法を用いた。これは、試料に蛍光分子をプローブとして挿入しておき、ある方向に偏光したパルス光を照射することで励起した後、発せられる蛍光の偏光の度合いを微小な時間領域 (ナノ秒、マイクロ秒等) で追跡・観測し、その変化から分子の動きを捉える方法である。従来一般には、液体、粘性体、あるいは生体膜やベシクル中の脂質分子、タンパク質分子の分子運動を測定するために用いられてきた。これらの測定対象は系全体として分子の分布が等方的であるために、理論的にも実験的にも比較的取扱いが容易であり、数多くの研究が行われてきたが、LB 膜のように平面的に配向した系を扱うためには新たな理論・測定法を確立する必要があった。その際第一に問題となるのは、LB 膜から発せられる蛍光の偏光の度合いを、どのような指標をもって表すかと云うことである。従来一般的に使用されてきた異方性比は、それがもつ物理的な意味において、この場合には余り適当ではない。そこで本論文ではこれに替わって、互いに直交する三つの蛍光偏光成分を、トータルの蛍光強度で規格化した量、

$$M_x(t) = \int d\mu \, n(\mu; t) (\mu \cdot \hat{X})^2$$

$$M_y(t) = \int d\mu \, n(\mu; t) (\mu \cdot \hat{Y})^2$$

$$M_z(t) = \int d\mu \, n(\mu; t) (\mu \cdot \hat{z})^2$$

を定義し、これを偏光率と名付けて、これを用いてLB膜等の平面的に配向した分子膜系の偏光性の指標とすることにした。ここで μ は分子の方位ベクトル、 $n(\mu; t)$ は励起分子の配向分布関数、「 $\hat{\cdot}$ 」は各軸方向の単位ベクトルを示す。偏光率の各成分 $M_x(t)$ 、 $M_y(t)$ 、 $M_z(t)$ はそれぞれ0から1までの値をとり、分子がX、Y、Z各軸にどれだけ近寄って分布しているかを表している。軸に近寄って分布しているほど1に近い値をとり、逆に軸から遠く分布するほど0に近い値をとる。これらの基本的性質をもとにして、測定された偏光率の時間変化から、容易に分子の分布に関して定性的な考察を行うことができる。

さらに、分子の配向状態、運動状態に関する定量的な解析は、分子分布を表すモデルを仮定することにより、偏光率の測定値を用いて詳細に行うことができる。本研究ではこのモデルとして一軸配向円錐内揺動運動モデルを仮定した。これは、分子が角度 θ 。(揺動角)の角度の仮想錐内に束縛され、その中で揺動拡散定数 D_w で表される速度で揺らぎ運動を行っているとするものである。また、この円錐は基板に対して極角 δ 、方位角 γ で表される角度だけ傾いていると仮定した。これらのパラメータ θ 、 δ 、 γ 、 D_w と偏光率の関係を理論的に定式化すると、偏光率の定値を用いることにより、パラメータの値が算出され、膜構成分子の揺動、配向状態を定量的に評価できる。また、偏光率の時間変化をシミュレーション計算することは、理論的考察、解析を行う上での重要な手段となる。そのためには励起分子の任意の時間における配向分布関数を求める必要がある。この分布関数はスモルコフスキー方程式(拡散方程式)に従う。通常はこの場合、分布関数は球面調和関数を用いて展開することができるが、円錐内揺動運動モデルのように特定の角度内に分布が限られている場合にはこの方法は使うことができない。この場合その代わりに、境界条件を満たすような実数添字のルジャンドルの陪関数を使えばこの分布関数を展開し、表現することができる。その表現式に対して、揺動角(θ)、配向角(δ 、 γ)の値を与えると、偏光率の時間変化を数値的に計算することができる。実際にシミュレーションを行った結果、偏光率の基本的性質から予想される通り、配向角 δ が大きくなることで、揺動円錐がX軸、Z軸から遠ざかり、Y軸に近づくと、 $M_x(t)$ 、 $M_z(t)$ は小さく、 $M_y(t)$ は大きくなることが分かった。また、揺動角が大きくなると、偏光率の $t=0$ と $t=\infty$ における値の差が大きくなり、緩和時間が長くなっていることが分かった。

時間分解蛍光偏光解消の測定は次のように行われる。アルゴン-色素レーザーによるパルス光を試料(蛍光プローブを挿入したLB膜)に照射し、発せられる蛍光の偏光成分をナノ秒の時間領域で測定した。蛍光の測定は、感度、時間分解能の点で優れている時間相関単一光子計数法

により行った。

偏光率を求めるためには、直交する3つの蛍光偏光成分を測定しなければならない。そのためには、試料に対して、直交する二方向から偏光解消測定を行う必要があるが、本研究では基板（試料）の置き方を変えて、二度の測定をすることでこれと等価な測定を行い得ることを示した。すなわち、第1の測定において、基板法線と励起光の入射方向のなす角度を θ とする。この測定の後、法線と入射方向のなす角度を $\pi/2 - \theta$ に設定し、基板を上下逆さにして第2の測定を行う。ただし、励起光は縦に偏光しているものとする。この第2の測定は、第1の測定の条件下で入射方向側から偏光測定を行うことと等価であるために、従って蛍光偏光の3成分が得られることとなる。

本研究の実験試料としては、DPH-プロピオン酸を蛍光プローブとして混入させたステアリン酸のLB膜を用いた。LB膜製膜用トラフ（水槽）に塩化カドミウムの水溶液を滴し、その水面にステアリン酸とDPH-プロピオン酸を溶かしたクロロホルム溶液を滴下する。クロロホルムが蒸発し、水面上に単分子膜が形成されるのを待ってから、その膜の圧縮を開始し、表面圧が設定した値に達した時点で溶融石英基板上に垂直浸漬法に依って1層累積した。

このステアリン酸LB膜について時間分解蛍光偏光解消測定を行った。その結果より、偏光率を指標とする表し方は直観性に優れ、他の指標を用いた場合に比べて有効であることが示された。加えて全蛍光強度のカーブも求められることから、プローブ分子の蛍光寿命に関する推定が可能となった。実際の測定から、プローブ量を増すことでプローブ間の相互作用も増加することを示唆する結果が得られた。最後に、累積の際の表面圧を変えてLB膜の累積を行ったところ、 π -A曲線上で固体膜になった直後の膜は分子分布がかなり乱雑であるが、完全な固体膜状態においては比較的分子配向が揃い、その後膜が崩壊してしまうと、再び分子分布が乱れることが分かった。

学位論文審査の要旨

主 査 教 授 武 笠 幸 一

副 査 教 授 小 川 吉 彦

副 査 教 授 田 頭 博 昭

副 査 助教授 荒 磯 恒 久（応用電気研究所）

学位論文題名

時間分解蛍光法によるLB膜分子の動的構造に関する基礎研究

ラングミュアープロジェクト膜（LB膜）は有機分子素子、バイオ素子を開発する上での重要な基盤技術であり、そのため、LB膜の構造、物性に関して様々な角度から研究が行われている。本研究では薄膜機能発現に対して大きな役割を演ずる分子の熱ゆらぎに着目し、新たな視点よりLB膜を捉え直すことを目指す。従って本研究は、この分子の揺らぎ運動の測定法および解析法の基礎を確立することを目的とした。

分子の揺らぎを測定する方法としては、時間分解蛍光偏光解消法を用い、試料に蛍光分子をプローブとして挿入し、偏光したパルス光を照射することで励起した後、発せられる蛍光の偏光の度合いを微小な時間領域（ナノ秒、マイクロ秒等）で追跡・観測、その変化から分子の動きを捉える方法である。従来一般に、液体、粘性体、あるいは生体膜やベシクル中の脂質分子、タンパク質分子の分子運動を測定するために用いられてきたが分子の分布が等方的であるために、理論的にも実験的にも比較的取扱いが容易である。一方LB膜のように平面的に配向した系を扱うためには新たな理論・測定法を確立する必要があった。その際第一に問題となるのは、LB膜から発せられる蛍光の偏光の度合いを表す指標であり、従来の異方性比に対して、互いに直交する三つの蛍光偏光成分を、トータルの蛍光強度で規格化した偏光率という物理量を新たに導入した。

さらに、分子の配向状態、運動状態に関する定量的な解析は、分子分布を表すモデルを仮定することにより、偏光率の測定値を用いて詳細に行うことができた。本研究ではこのモデルとして一軸配向円錐内揺動運動モデルを仮定し、モデル中のパラメータと偏光率の関係を理論的に定式化すると、偏光率の測定値を用いることにより、パラメータの値が算

出され、膜構成分子の揺動、配向状態を定量的に評価できる。また、偏光率の時間変化をシミュレーション計算することは、理論的考察、解析を行う上での重要な手段である。励起分子の任意の時間における配向分布関数は境界条件を満たすような実数添字のルジャンドルの陪関数を使い展開し、表現することができるため、その表現式に対して、揺動角、配向角の値を与えることにより、偏光率の時間変化を数値的に計算することができる。実際にシミュレーションを行った結果、偏光率の基本的性質から予想される通り、配向角が大きくなることで、揺動円錐がX軸、Z軸から遠ざかり、鉛直軸であるY軸に近づくと、偏光率のX、Z成分は小さく、Y成分は大きくなることが分かった。また、揺動角が大きくなると、偏光率の $t=0$ と $t=\infty$ における値の差が大きくなり、緩和時間が長くなっていることが分かった。

時間分解蛍光偏光解消の測定は次のように行われる。アルゴン—色素レーザーによるパルス光を試料（蛍光プローブを挿入したLB膜）に照射し、発せられる蛍光の偏光成分をナノ秒の時間領域で測定した。蛍光の測定は、感度、時間分解能の点で優れている時間相関単一光子計数法により行った。

偏光率を求めるためには、直交する3つの蛍光偏光成分を測定しなければならない。そのためには、試料に対して、直交する二方向から偏光解消測定を行う必要があるが、本研究では基板（試料）の置き方を変えて、二度の測定をすることでこれと等価な測定を行い得ることを示した。

本研究の実験試料としては、DPH—プロピオン酸を蛍光プローブとして混入させたステアリン酸を垂直浸漬法により1層累積したLB膜を用いた。このステアリン酸LB膜について時間分解蛍光偏光解消の測定を行った。その結果より、偏光率を指標とする表し方は直感性に優れ、他の指標を用いた場合に比べて有効であることが示された。加えて全蛍光強度のカーブも求められることから、プローブ分子の蛍光寿命に関する推定が可能となった。プローブ量を増すことでプローブ間の相互作用も増加することを示唆する結果が得られた。最後に、累積の際の表面圧を変えてLB膜の累積を行ったところ、 π -A曲線上で固体膜になった直後の膜は分子分布がかなり乱雑であるが、完全な固体膜状態においては比較的分子配向が揃い、その後膜が崩壊してしまうと、再び分子分布が乱れることが分かった。

これを要するに本論文は、時間分解蛍光偏光解消法を用いてLB膜分子の揺動運動、配向状態を測定するための基盤を確立したもので、分子エレクトロニクス、電子材料工学、電子デバイス工学の進展に寄与するところ大である。よって著者は博士（工学）の学位を授与される資格あるものと認める。