



Title	ピコ秒パルスレーザーを用いたLangmuir膜の動的構造に関する研究
Author(s)	木村, 尚仁
Citation	電子科学研究, 3, 45-47
Issue Date	1996-01
Doc URL	https://hdl.handle.net/2115/24342
Type	departmental bulletin paper
File Information	3_P45-47.pdf



ピコ秒パルスレーザーを用いた Langmuir 膜の動的構造に関する研究

並列分散処理研究分野 木村尚仁

本研究では LB 膜の前駆状態である Langmuir 膜の動的構造、すなわち膜分子の揺動運動に着目し、ピコ秒パルスレーザーを用いた時間分解蛍光偏光解消法による測定実験を行った。その結果、膜分子の揺動運動がナノ秒の時間領域で起こっている様子を捉えることが可能となった。また分子占有面積の異なる膜についての測定結果から、膜の凝集に連れて揺動運動は狭い角度領域に制限されるようになり、揺動緩和時間が短くなることを見出された。

1. はじめに

LB 法による製膜は、有機分子デバイス構築の基盤をなす技術である。Langmuir 膜(水面上単分子膜)は、LB 膜の前駆状態であるため、その構造・物性は有機薄膜の構造制御、および機能発現を論じる上で重要な意味を持っていると云える。

従来、蛍光顕微鏡等の限られた方法を除いては Langmuir 膜の直接的な観察・測定は困難であったため、実際の構造に関しては不明な点が少なくなかった。しかし近年、位相差顕微鏡^[1]、変位電流法^[2]、プリュースター角顕微鏡^[3]等の新たな手法を用いた研究により、多くの知見が得られつつある。本研究ではこれらに加えて新たに膜の動的構造、すなわち膜分子の揺動運動に着目し、ピコ秒パルスレーザーを用いた時間分解蛍光偏光解消法による測定を行った。

2. 実験方法

本研究では β -DPH HPC (2-(3-(diphenylhexatrienyl) propanoyl)-1-hexadecanoyl-sn-glycero-3-phosphocholine) の Langmuir 膜を測定試料として用いた。偏光蛍光強度の減衰曲線は、時間相関単一光子計数法を用いて測定し、その偏光の度合いの時間変化から揺動運動状態の評価を行った^[3]。励起光源にモードロック付きアルゴンイオンレーザーおよびキャビティダンパー付き色素レーザーを使用し、さらに

SHG を用いて水平方向に偏光した紫外パルス光 ($\lambda = 350 \text{ nm}$) を発生させ、低角度で膜試料に入射する(図 1 参照)。照射点の真上に置かれた偏光子を通して、発生された蛍光の、励起光と平行な偏光成分 ($I_{//}$)、および垂直な偏光成分 (I_{\perp}) それぞれを受光する。

3. 実験結果および考察

β -DPH HPC 水面上単分子膜の π -A 曲線を図 2 に示す。本実験では気体膜状態の点 A、表面圧が上昇し始める直前の点 B、および膜が凝集した状態にある点 C の 3 点において測定を行った。

点 A における偏光蛍光減衰曲線を図 3 (a) に示す。励起直後は、励起光の偏光方向と平行な偏光成分 ($I_{//}$) が垂直な成分 (I_{\perp}) よりも大きい。時間とともに両者の差が減少し、最後にはほぼ一致する。これは膜分子が揺動運動を行っていることを示している。偏光の度合いを表すために、偏光蛍光強度の比

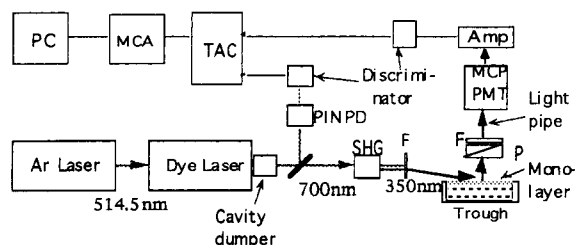


図 1 測定ブロック図

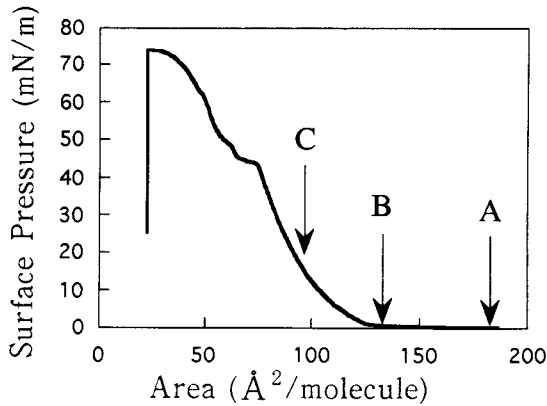


図2 β-DPH HPC 水面上単分子膜のπ-A 曲線

$$\rho(t) = \frac{I_{//}(t)}{I_{\perp}(t)} \quad (1)$$

を求め、同じく図3(a)に示す。この時間変化は次の式(2)で近似することができる。

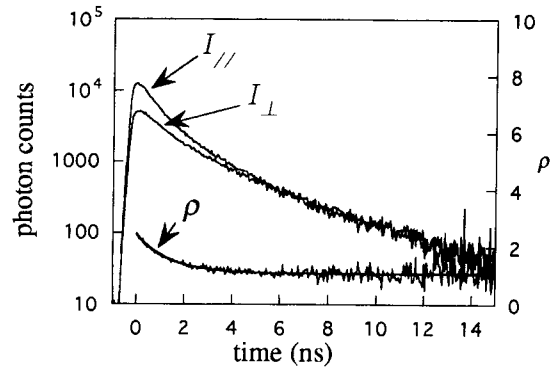
$$\rho(t) = (\rho_0 - \rho_{\infty}) \exp\left(-\frac{t}{\sigma}\right) + \rho_{\infty} \quad (2)$$

ここで ρ_0 は偏光蛍光強度比の初期値、 ρ_{∞} は励起から充分時間が経ったときの最終値、 σ は緩和時間を表している。また図中の滑らかな実線は式(2)を用いた最小二乗法によるフィッティング曲線である。

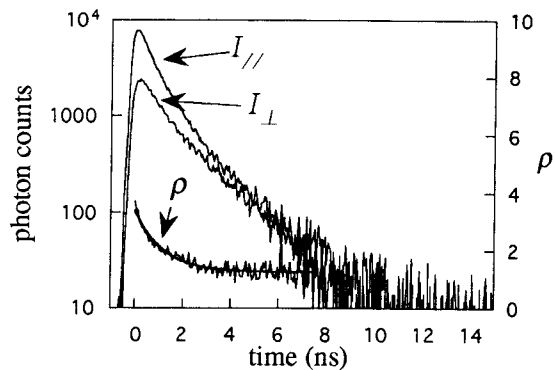
同様の測定を点B、Cで行った結果をそれぞれ図3(b)、(c)に示す。これらの結果を図3(a)と比較すると、励起から充分時間が経っても $I_{//}$ と I_{\perp} の差が残っていることが分かる。さらに膜の凝集状態の違いによる分子の揺動状態の変化を明らかにするために、占有面積に対して偏光蛍光強度の最終値(ρ_{∞})と緩和時間(σ)をプロットしたグラフを図4に示す。このプロットから、占有面積が狭くなるに連れて ρ_{∞} は増加し、 σ は短くなる傾向が見出される。これは、占有面積が大きな場合には膜分子が広い角度範囲で比較的自由に揺動運動しているが、膜の凝集に伴って運動が狭い角度範囲に制限される様子を反映していることを示唆している^[4]。また ρ_{∞} が1よりも大きな値をとっていることから、膜分子は平均して水面法線から傾いて配向していることが分かる。

4. 結 論

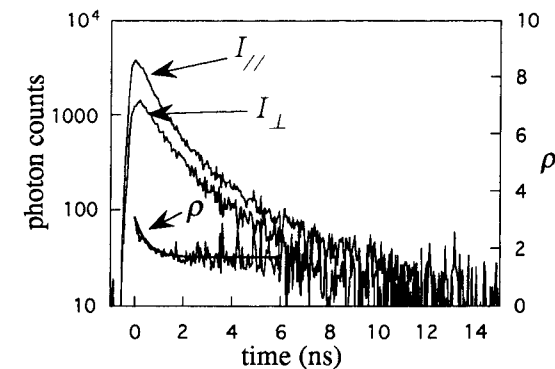
リン脂質分子のLangmuir膜の時間分解蛍光偏光消滅測定を行うことによって、膜分子の揺動運動を捉



(a) 気体膜状態 (点A)



(b) 表面圧上昇の直前 (点B)



(c) 凝集状態 (点C)

図3 各状態におけるLangmuir膜の偏光蛍光強度減衰曲線

えることができた。また膜が凝集するに連れてこの揺動運動は狭い角度範囲に制限され、緩和時間が短くなることが見出された。

今後は分子揺動運動に関する定量的な解析法を確立し、膜の種類、作製条件との相関を系統的立てて明らかにしたいと考えている。

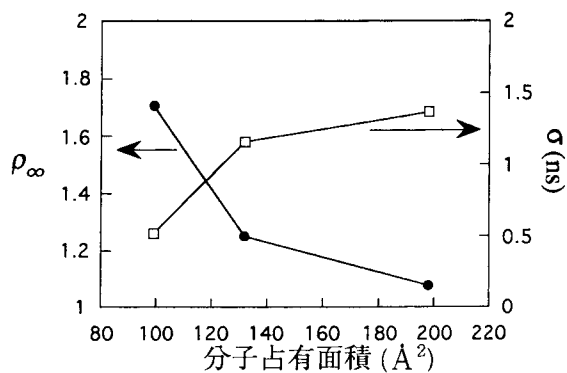


図4 偏光蛍光強度比・緩和運動緩和時間の分子占有面積依存性

謝 辞

本研究の遂行にあたり御指導、御協力頂きました、細胞機能素子研究分野の小山富康教授ならびに荒磯恒久助教授に感謝申し上げます。

【参考文献】

- [1] 津田健吾, 蛸島武尚, 増田厚子, 武笠幸一, 松本伍良, 信学技報, 91, MBE 91-19 (1991)
- [2] Y. Majima and M. Iwamoto, JJAP, 29, 564 (1990)
- [3] D. Hönlig and D. Möbius, J. Phys. Chem., 95, 4590 (1991)
- [4] 木村尚仁, 荒磯恒久, 第 56 回応用物理学会学術講演会予稿集 No.3 26-a-SQ-18, 966 (1995)
- [5] 木村尚仁, 荒磯恒久, 第 48 回コロイドおよび界面化学討論会講演予稿集 P 049, 458 (1995)

ピコ秒パルスレーザーを用いた Langmuir 膜の動的構造に関する研究

並列分散処理研究分野 木村尚仁

本研究では LB 膜の前駆状態である Langmuir 膜の動的構造、すなわち膜分子の揺動運動に着目し、ピコ秒パルスレーザーを用いた時間分解蛍光偏光解消法による測定実験を行った。その結果、膜分子の揺動運動がナノ秒の時間領域で起こっている様子を捉えることが可能となった。また分子占有面積の異なる膜についての測定結果から、膜の凝集に連れて揺動運動は狭い角度領域に制限されるようになり、揺動緩和時間が短くなることを見出された。

1. はじめに

LB 法による製膜は、有機分子デバイス構築の基盤をなす技術である。Langmuir 膜(水面上単分子膜)は、LB 膜の前駆状態であるため、その構造・物性は有機薄膜の構造制御、および機能発現を論じる上で重要な意味を持っていると云える。

従来、蛍光顕微鏡等の限られた方法を除いては Langmuir 膜の直接的な観察・測定は困難であったため、実際の構造に関しては不明な点が少なくなかった。しかし近年、位相差顕微鏡^[1]、変位電流法^[2]、プリュースター角顕微鏡^[3]等の新たな手法を用いた研究により、多くの知見が得られつつある。本研究ではこれらに加えて新たに膜の動的構造、すなわち膜分子の揺動運動に着目し、ピコ秒パルスレーザーを用いた時間分解蛍光偏光解消法による測定を行った。

2. 実験方法

本研究では β -DPH HPC (2-(3-(diphenylhexatrienyl) propanoyl)-1-hexadecanoyl-sn-glycero-3-phosphocholine) の Langmuir 膜を測定試料として用いた。偏光蛍光強度の減衰曲線は、時間相関単一光子計数法を用いて測定し、その偏光の度合いの時間変化から揺動運動状態の評価を行った^[3]。励起光源にモードロック付きアルゴンイオンレーザーおよびキャビティダンパー付き色素レーザーを使用し、さらに

SHG を用いて水平方向に偏光した紫外パルス光 ($\lambda = 350 \text{ nm}$) を発生させ、低角度で膜試料に入射する(図 1 参照)。照射点の真上に置かれた偏光子を通して、発生された蛍光の、励起光と平行な偏光成分 ($I_{//}$)、および垂直な偏光成分 (I_{\perp}) それぞれを受光する。

3. 実験結果および考察

β -DPH HPC 水面上単分子膜の π -A 曲線を図 2 に示す。本実験では気体膜状態の点 A、表面圧が上昇し始める直前の点 B、および膜が凝集した状態にある点 C の 3 点において測定を行った。

点 A における偏光蛍光減衰曲線を図 3 (a) に示す。励起直後は、励起光の偏光方向と平行な偏光成分 ($I_{//}$) が垂直な成分 (I_{\perp}) よりも大きい。時間とともに両者の差が減少し、最後にはほぼ一致する。これは膜分子が揺動運動を行っていることを示している。偏光の度合いを表すために、偏光蛍光強度の比

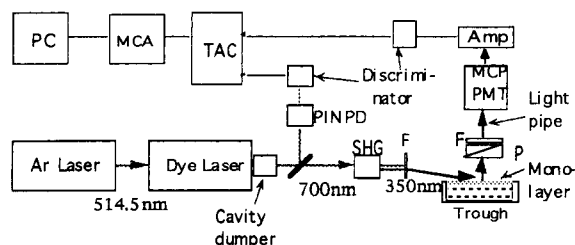


図 1 測定ブロック図

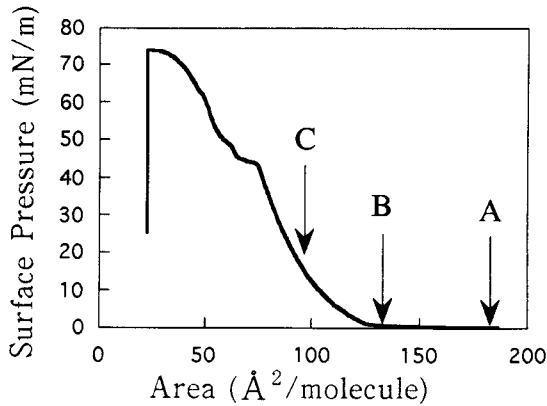


図2 β -DPH HPC 水面上単分子膜の π -A 曲線

$$\rho(t) = \frac{I_{//}(t)}{I_{\perp}(t)} \quad (1)$$

を求め、同じく図3(a)に示す。この時間変化は次の式(2)で近似することができる。

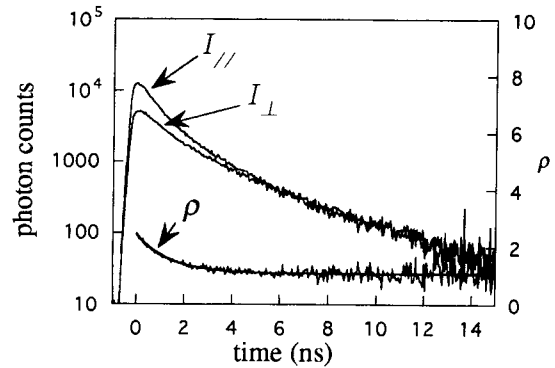
$$\rho(t) = (\rho_0 - \rho_{\infty}) \exp\left(-\frac{t}{\sigma}\right) + \rho_{\infty} \quad (2)$$

ここで ρ_0 は偏光蛍光強度比の初期値、 ρ_{∞} は励起から充分時間が経ったときの最終値、 σ は緩和時間を表している。また図中の滑らかな実線は式(2)を用いた最小二乗法によるフィッティング曲線である。

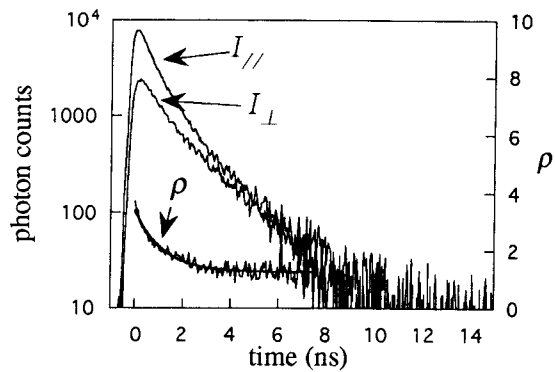
同様の測定を点 B, C で行った結果をそれぞれ図3(b), (c)に示す。これらの結果を図3(a)と比較すると、励起から充分時間が経っても $I_{//}$ と I_{\perp} の差が残っていることが分かる。さらに膜の凝集状態の違いによる分子の揺動状態の変化を明らかにするために、占有面積に対して偏光蛍光強度の最終値 (ρ_{∞}) と緩和時間 (σ) をプロットしたグラフを図4に示す。このプロットから、占有面積が狭くなるに連れて ρ_{∞} は増加し、 σ は短くなる傾向が見出される。これは、占有面積が大きな場合には膜分子が広い角度範囲で比較的自由に揺動運動しているが、膜の凝集に伴って運動が狭い角度範囲に制限される様子を反映していることを示唆している^[4]。また ρ_{∞} が1よりも大きな値をとっていることから、膜分子は平均して水面法線から傾いて配向していることが分かる。

4. 結 論

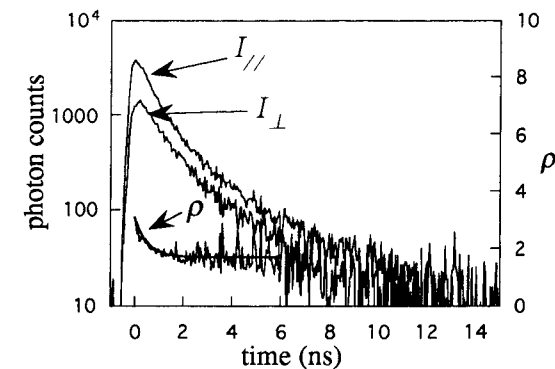
リン脂質分子の Langmuir 膜の時間分解蛍光偏光消滅測定を行うことによって、膜分子の揺動運動を捉



(a) 気体膜状態 (点A)



(b) 表面圧上昇の直前 (点B)



(c) 凝集状態 (点C)

図3 各状態における Langmuir 膜の偏光蛍光強度減衰曲線

えることができた。また膜が凝集するに連れてこの揺動運動は狭い角度範囲に制限され、緩和時間が短くなることが見出された。

今後は分子揺動運動に関する定量的な解析法を確立し、膜の種類、作製条件との相関を系統的立てて明らかにしたいと考えている。

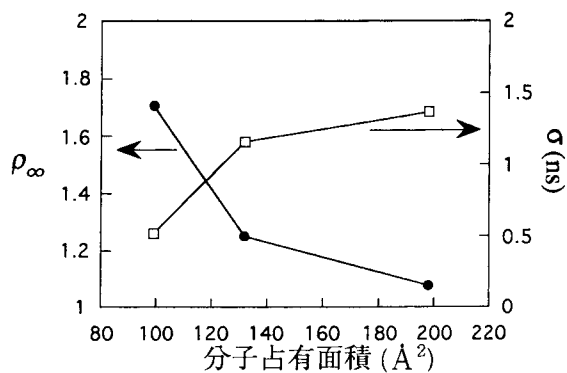


図4 偏光蛍光強度比・揺動運動緩和時間の分子占有面積依存性

謝 辞

本研究の遂行にあたり御指導，御協力頂きました，細胞機能素子研究分野の小山富康教授ならびに荒磯恒久助教授に感謝申し上げます。

【参考文献】

- [1] 津田健吾，蛸島武尚，増田厚子，武笠幸一，松本伍良，信学技報，91，MBE 91-19 (1991)
- [2] Y. Majima and M. Iwamoto, JJAP, 29, 564 (1990)
- [3] D. Hönl and D. Möbius, J. Phys. Chem., 95, 4590 (1991)
- [4] 木村尚仁，荒磯恒久，第 56 回応用物理学会学術講演会予稿集 No.3 26-a-SQ-18, 966 (1995)
- [5] 木村尚仁，荒磯恒久，第 48 回コロイドおよび界面化学討論会講演予稿集 P 049, 458 (1995)