



HOKKAIDO UNIVERSITY

Title	時間分解蛍光偏光解消法によるLB膜分子の揺動運動の測定
Author(s)	木村, 尚仁; Kimura, Naohito; 常田, るり子 他
Citation	北海道大學工學部研究報告, 153, 103-107
Issue Date	1990-11-29
Doc URL	https://hdl.handle.net/2115/42268
Type	departmental bulletin paper
File Information	153_103-108.pdf



時間分解蛍光偏光解消法によるLB膜分子の揺動運動の測定

木村 尚仁 常田るり子 荒磯 恒久*
石井 淑夫** 武笠 幸一

(平成2年8月31日受理)

The Measurement of Molecular Wobbling Motion in LB Films Using a Time-Resolved Fluorescence Depolarization Method

Naohito KIMURA, Ruriko TSUNETO, Tsunehisa ARAISO,
Toshio ISHII and Kōichi MUKASA

(Received August 31, 1990)

Abstract

Langmuir-Blodgett(LB) films have the advantages of well-ordered structure, and have been investigated to develop functional molecular devices. Because molecules wobble thermally, we employed a "time-resolved fluorescence depolarization method" in order to characterize the LB films dynamically. We assumed a model which described the oriented molecules in wobbling motion on a substrate, and evaluated the LB films with three layers of stearic acid including 1,6-diphenyl-1,3,5-hexatriene as a fluorescence probe.

In the experimental results (1) the orientation angle was about 13° , (2) the wobbling angle was $7\sim 8^\circ$ and (3) the wobbling angle was independent of the temperature below 35°C .

1. 序

有機薄膜の作製法としては、回転塗布法、真空蒸着法、NBE法等があるが、面内配列制御の点でもっとも優れているのが、ラングミュア-プロジェクト(LB)法である。このLB膜でデバイスを作製することを考えると、より均質で欠陥の少ないことが要求されるが、この状態を実現するにはまず膜の構造を明らかにすることが必要である。一方、分子は本来動的であり、置かれている温度に応じて熱運動をしていることから、分子集合体としての膜の構造、性質、成膜性、機能を議論するためには、その様な動的性質を、明らかにする必要があると考えられる。

現在のところ、LB膜の構造解析、観察法としては、電子顕微鏡¹⁻⁸⁾、電子線回折^{7, 8)}、X線回折⁹⁻¹³⁾、蛍光顕微鏡¹⁴⁾、FTIR¹⁵⁻¹⁷⁾、その他¹⁸⁾が知られているが、これらの方法は全て分子を静的状態、或は時間平均された状態を観るものである。従って動的挙動を直接観る方法は今のところは全く無い。

電子工学科 固体電子工学講座

* 応用電気研究所 生理部門

** 鶴見大学 歯学部

本研究に於いて我々は、従来、生体物理化学の分野に於いて生体膜やリポソームの研究に用いられてきた¹⁹⁻²²⁾「ナノ秒時間分解蛍光偏光解消法」を用い、LB膜の動的な挙動を調べることとした。そこで、三層のステアリン酸LB膜に蛍光プローブを挿入し、測定、解析を行った。

2. 実験方法

2.1 試料の作製

LB膜を累積するための基板には、石英ガラス板(60×8×1mm)を用いた。これをアルカリアルコール(KOH, 20g; 水, 150cc; エタノール, 150cc)に一昼夜漬け、純水で洗浄する。この処理により表面は親水性となる。

下層水には0.4mMの塩化カドミウム溶液を用い、炭酸水素ナトリウムの添加により、pHは6.3に調整される。用いた水は、MILLI-Q Labo (Millipore, USA)で純水処理されたものである。濃度2mMのステアリン酸(キシダ化学製)のクロロホルム溶液を作製し、そこに5mol%の1,6-ジフェニル-1,3,5-ヘキサトリエン(1,6-diphenyl-1,3,5-hexatriene; DPH, 東京化成製)を加える。

このクロロホルム溶液をマイクロシリンジにより下層水面上に展開し、膜の表面圧が25dyn/cmになるまで20cm²/minの速さで膜を圧縮して、単分子膜を形成する。圧縮された単分子膜を、垂直浸漬法により0.5cm/minの速さで基板上に移し取り、三層のY型LB膜を得る。以上の累積は、下層水表面温度、表面圧一定($\pi = 25.0 \pm 0.3$ dyn/cm, $T = 20 \pm 2^\circ\text{C}$)の条件下で、協和界面科学製のLB膜採取装置により行った。

2.3 時間分解蛍光偏光解消法

測定装置系を図1に、また、入射光、蛍光の放射方向、試料を記述する座標系を図2に示す。従来の時間分解蛍光偏光解消法の研究では、蛍光プローブを埋め込んだ膜を水中に分散させ、石英セルに入れて試料とした。本研究では、石英基板上に累積されたLB膜が試料となる。

入射パルス光は水素放電ランプ(堀場製, NFL-111)を光源とし、Glan-Taylorプリズムにより偏光し、ガラスフィルター(HOYA製, U-360)を通して試料に照射される。LB膜に埋め込まれたDPH分子は、このパルス光により励起され蛍光を発する。この蛍光はガラスフィルターとポラロイドHNP'Bシート偏光子を通り、光電子増倍管(浜松ホトニクス製, R446)に集光される。偏光子はコンピュータ制御により、一定時間でその方向を90°回転し、縦偏光強度(I_z : Z軸に平行な成分)および水平偏光強度(I_x : X軸に平行な成分)とが交互に検出されることになる。

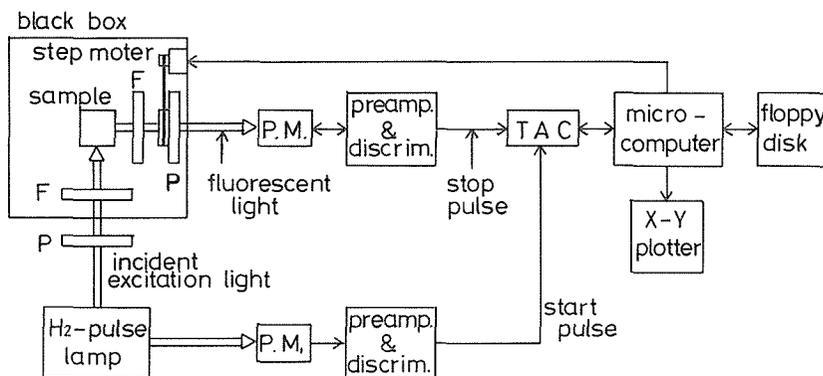


図1 時間分解蛍光偏光解消測定装置系 (P.M.: 光電子増倍管, T.A.C.: 時間電圧変換器, P: 偏光子, F: フィルタ)

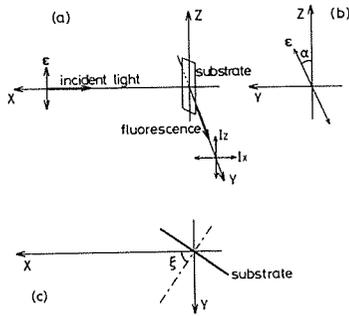


図2 測定座標系

- (a) 全体図：励起光は X 軸に沿って進み、原点に置かれた試料に入射する。蛍光は、Y 軸方向から、X 軸方向と Z 軸方向の二つの偏光成分に分けて観測される。
- (b) X 軸方向からの図：入射励起光の偏光面は、Z-X 平面に対して α だけ傾いている。
- (c) Z 軸方向からの図：試料基板の法線は、X 軸と ξ の角度をなす。

3. 解析法

LB 膜内の分子の配向状態を次の様に仮定する。

- (1) 分子は、図3に示すように角度 θ_c (これを揺動角と呼ぶ) の円錐内に束縛されて、揺動運動をしている。
- (2) この円錐の軸は、基板の法線方向から角度 δ (これを配向角と呼ぶ) だけ傾いている。
- (3) 基板は完全な平滑平面であり、分子はその上に一様に並んでいる。
- (4) 蛍光分子の吸収双極子及び発光双極子の電気ベクトルは、共にその分子の長軸に平行である。この仮定は DPH 分子に対しては妥当である²³⁻²⁶。

このモデルの下で、測定された蛍光強度比 $\rho(t)$ ($=I_z(t)/I_x(t)$) の内、励起時の値 ρ_0 と充分時間が経ったときの値 ρ_∞ より平面膜について我々が確立した理論式を用いて、 δ と θ_c とを求めることが出来る²⁷。

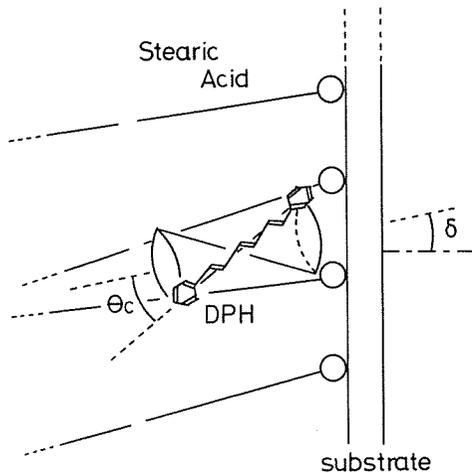


図3 基板上での分子揺動モデル

ステアリン酸の極性基部を球で、炭化水素鎖を棒線で表している。蛍光分子は基板法線に対し δ だけ傾き、 θ_c の円錐内で揺動運動している。分子の配向状態を表すための座標系 $(x, y, z$ 或は $\theta, \phi)$ は、 (X, Y, Z) を Z 軸の回りに ξ 、次いで Y 軸の回りに δ だけ回転させたものである。

4. 実験結果と考察

図4は、三層のステアリン酸 LB 膜に埋め込まれた DPH の蛍光強度および蛍光強度比の減衰曲線である。このグラフより、ピーク位置から $\rho_0=2.11$ 、および $\rho(t)$ の定常値から $\rho_\infty=1.57$ であることが読み取れる。これらの測定値より、 δ および θ_c を各々 12.6° 、 7.8° と決定される。同様の条

件で作製された3つのLB膜について同様の測定を行い、その結果を表1にまとめた。これを見ると、配向角は約 13° 、揺動角はほぼ $7\sim 8^\circ$ であることが分かる。

配向角に関しては、京大化学研の木村らによる、ゲルマニウム基板上に累積した一ないし九層のステアリン酸LB膜のFTIR-ATRスペクトル測定に関する報告があり、配向角は約 30° であると結論されている¹⁵⁾。この結果は本実験の時間分解蛍光偏光解消測定から算出した値より大きい。この食い違いの理由として、彼らの値は二層目以降のもの（一層目は基板に垂直に配向）であるが、我々の場合は三層を平均化した値であること、また本研究で仮定した分子の配向状態モデルの過度の単純化等が考えられる。

図5に揺動角の温度依存性を示す。揺動角は、少なくとも室温付近においては、温度によらずほとんど一定であることが分かる。これはステアリン酸の極性基と基板との間の結合が強く、室温程度の温度範囲ではこの相互作用力は影響を受けない為であろうと考えられる。

5. 結 論

LB膜構成分子の動的挙動についての知見を得るために、時間分解蛍光偏光解消法を用いて、LB膜に埋め込まれたDPH分子から放出される蛍光の時間減衰を測定、解析し、以下の結論を得た。

- (1) DPH分子は平均すると、基板の法線に対して約 13° 傾いている。
- (2) 周囲のステアリン酸分子の状態を反映し、 $7\sim 8^\circ$ の範囲内で揺動している。
- (3) この揺動角は 35°C 以下では温度に依存しない。

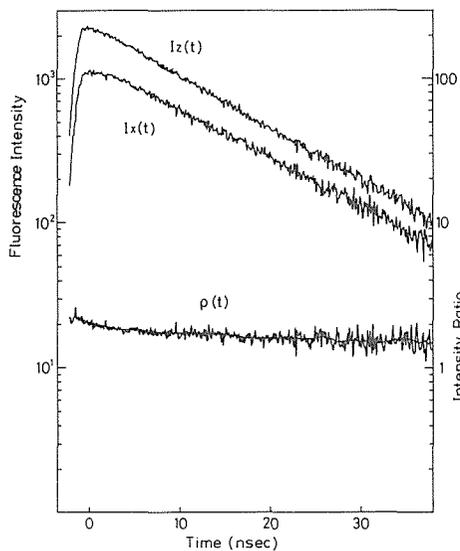


図4 DPHを挿入したステアリン酸LB膜の偏光蛍光減衰曲線

測定は、室温、 $\alpha=0^\circ$ 、 $\xi=80^\circ$ の条件の下で行った。 $\rho(t)$ の平滑化曲線は21点で平均したものである。

表1 DPHを挿入したステアリン酸LB膜の蛍光偏光強度比と配向角、揺動角

同一条件下で作製した四つの、DPHを挿入したステアリン酸LB膜について、図4と同じ条件で測定した。

	$\rho_{ }$	ρ_{\perp}	δ ($^\circ$)	$\theta_{ }$ ($^\circ$)
sample 1	2.11	1.57	12.6	7.8
sample 2	2.10	1.61	12.8	7.4
sample 3	2.01	1.55	12.5	7.1
sample 4	2.11	1.65	12.9	7.1

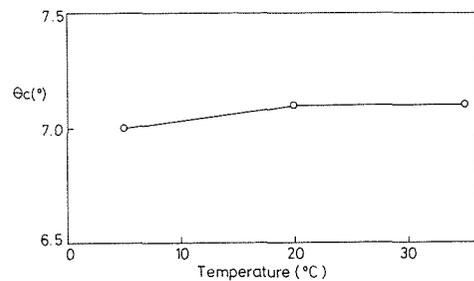


図5 揺動角の温度依存性

謝 辞

本研究の遂行にあたり、LB法全般について協力、助言をいただいた固体電子工学講座博士課程3年八田英嗣氏、時間分解蛍光偏光解消測定についてご協力をいただいた応用電気研究所生理部門の金城政孝助手、神 隆助手に深く感謝致します。また、LB製膜装置を貸与して下さったアルプス電気、空調設備の面でご協力をいただいたダイキン工業、日立製作所に厚く感謝の意を表します。なお本研究の一部は、文部省科学研究費(02205004)及び、小笠原財団による科学研究基金の援助によった。

参考文献

- 1) Itoh, K., Yokota, T. and Fujishima, A.: *Thin Solid Films*, 144 (1986), L115~L117
- 2) Barraud, A., Leloup, J., Maire, P. and Ruauadel-Teixier, A.: *Thin Solid Films*, 133 (1985), p. 133~139
- 3) Braun, H. G., Fuch, H. and Schrepp, W.: *Thin Solid Films*, 159 (1988), p. 301~314
- 4) Tieke, B. and Weiss, K.: *J. Colloid Interface Sci.*, 101 (1984), 1, p. 129~148
- 5) Neuman, R. D., Fereshtekhou, S. and Ovalle, R.: *J. Colloid Interface Sci.*, 101 (1984), 2, p. 309~313
- 6) Fereshtekhou, S., Neuman, R. D. and Ovalle, R.: *J. Colloid Interface Sci.*, 109 (1986), 2, p. 385~397
- 7) Stephens, J. F. and Tuck-Lee, C.: *J. Appl. Cryst.*, 2 (1969), p. 1~10
- 8) Petron, I. R. and Russell, G. J.: *Philosophical Magazine A*, 49 (1984), 3, p. 463~473
- 9) Allain, M., Benattar, J. J., Rieutord, F. and Robin, P.: *Europhys. Lett.*, 3 (1987), 3, p. 309~314
- 10) Prakash, M., Ketterson, J. B. and Dutta, P.: *Thin Solid Films*, 134 (1985), p. 1~4
- 11) Nakagiri, T. and Sakaki, K.: *Thin Solid Films*, 133 (1985), p. 219~225
- 12) Mizushima, K., Nakayama, T. and Azuma, M.: *Jpn. J. Appl. Phys.*, 26 (1987), p. 772~773
- 13) Mizushima, K., Egusa, S. and Azuma, M.: *Jpn. J. Appl. Phys.*, 27 (1988), p. 715~720
- 14) Lösche, M., Rabe, J., Fischer, A., Rucha, B. U., Knoll, W. and Möhwald, H.: *Thin Solid Films*, 117 (1984), p. 269~280
- 15) Kimura, F., Umemura, J. and Takenaka, T.: *Langmuir*, 2 (1986), p. 96~101
- 16) Kamata, T., Kato, A., Umemura, J. and Takenaka, T.: *Thin Solid films*, 3 (1987), p. 1150~1154
- 17) Lotta, T. I., Laakkonen, L. J. and Kinnunen, P. K. J.: *Chem. Phys. Lipids*, 46 (1988), p. 1~12
- 18) Lesieur, P., Barrand, A. and Vandevyver, M.: *Thin Solid Films*, 152 (1987), p. 155~164
- 19) Tao, T.: *Biopolymers*, 8 (1969), p. 609~632
- 20) Kinoshita, K., Jr., Kawato, S. and Ikegami, A.: *Biophys. J.*, 20 (1977), p. 289~305
- 21) Lipari, G. and Szabo, A.: *Biophys. J.*, 30 (1980), 6, p. 489~506
- 22) Araiso, T., Shindo, Y., Arai, T., Nitta, J., Kikuchi, Y., Kakiuchi, Y. and Koyama, T.: *Biorheology*, 23 (1986), 5, p. 467~483
- 23) Shinitzky, M. and Barenholz: *J. Biol. Chem.*, 249 (1974), 8, p. 2652~2657
- 24) Shinitzky, M. and Inbar, M.: *J. Mol. Biol.*, 85 (1974), p. 603~615
- 25) Andrich, M. P. and Vanderkooi, J. M.: *Biochemistry*, 15 (1976), 6, p. 1257~1261
- 26) Shinitzky, M. and Barenholz: *Biochem. Biophys. Acta*, 515 (1978), p. 367~394
- 27) Kimura, N., Tsuneta, R., Araiso, T., Koyama, T., Hasegawa, N., Ishii, T. and Mukasa, K.: *Chem. Phys. Lipids* (投稿中)