

## 微小液滴中における単一ゲスト分子の動的挙動： 単一分子計測による検出

(阪大院基礎工・極量セ) ○安田雅一、福谷祥平、伊都将司、宮坂 博

微小液滴系の分子ダイナミクスは、界面における吸着・脱離、また液滴内外における分子拡散等、バルクの液体では観測されない過程が重要な役割を果たしている。これらの過程はマイクロリアクターや生体など微小で閉じた領域における化学反応と深く関連している。これら微小領域でのダイナミクスの解明を目的として、1～数個の色素分子を内包する液滴一粒ずつの分光計測を行い、吸着・拡散挙動の考察を行った。

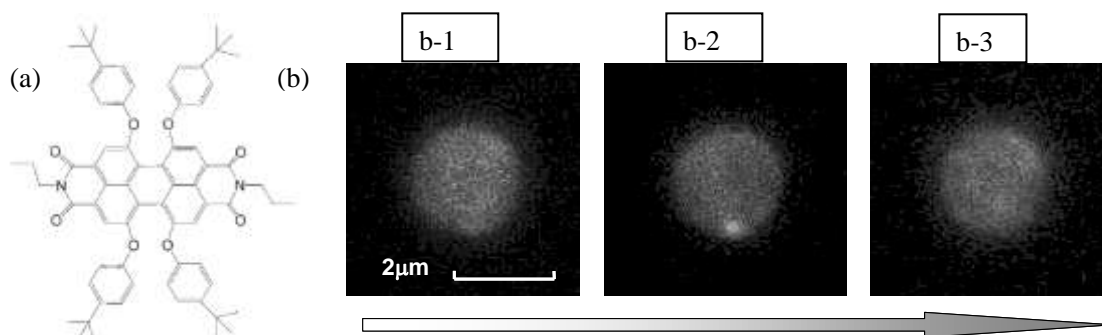


Fig.1 Structure of N,N'-Dipropyl-1,6,7,12-tetrakis(4-tert-butylphenoxy)-3,4,9,10-Perylenetetracarboxybisimide (BP-PBI)(a), Time evolutionary fluorescence image of BP-PBI molecule in a liquid droplet(b).

試料には、Fig.1(a)に示すペリレンビスイミド誘導体 (BP-PBI) のオクタン溶液( $2.0 \times 10^{-11}$  molL $^{-1}$ )と水の混合溶液を超音波処理し、1～数個のPBI分子を含む液滴を作成した後、アガロースゲルで液滴を固定化した系を用いた。また、蛍光像の撮影には波長 488nm の CW レーザー光を、蛍光強度の時間変化測定には波長 532nm、繰り返し周波数 8MHz のパルスレーザー光を励起光源として用いた。

蛍光分子を内包する単一液滴に対して、その蛍光像を 500ms ごとに連続撮影した結果の一例を Fig.1(b)に示す。BP-PBI 分子が液滴内を拡散している状態 (b-1) から界面に吸着された状態 (b-2) を経て、再び液滴内で拡散する様子(b-3)が観測された。

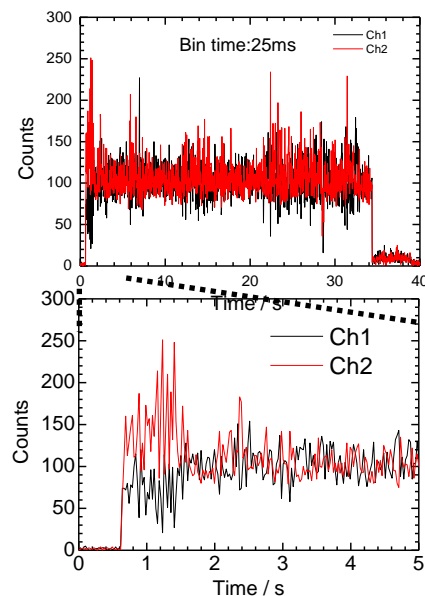


Fig.2 Fluorescence intensity trajectory of BP-PBI molecule in a liquid droplet.

吸着挙動の詳細を調べるために、励起光口径より小さい直径をもつ液滴について、検出側に偏光ビームスプリッタを用いて蛍光強度の時間変化を測定した結果を Fig.2 に示す。測定開始から数秒の間、2台の検出器で観測された蛍光強度の違いが確認できた。この結果は、界面への BP-PBI 分子の吸着・脱離が秒単位の時間スケールで起こっていることを示している。

次に拡散挙動の詳細を調べるために、励起光口径より大きい直径を有する液滴の蛍光強度の時間変化を測定した結果が Fig.3 である。測定の間、速い時間領域で起こる蛍光強度の増減(A)が連続的に観測された。さらに 80s~90s の間では蛍光強度の増減が数秒という遅い時間領域で起こる現象(B)を確認できた。蛍光強度の増減は観測領域への分子の出入りに由来するものである。上記の結果は、(A)の現象が液滴内での分子の速い拡散、(B)の現象が界面への分子の吸着、あるいは分子の遅い拡散に由来することを示唆している。

さらに、蛍光強度の自己相関関数を計算した結果を Fig.5 に示す。溶液中と比較して液滴内においては分子の拡散が遅いことが確認できた。得られた自己相関関数を、三重項状態への項間交差、及び多成分の拡散を考慮した以下の計算式

$$G(\tau) = 1 + \frac{1}{(\sum N_k)^2} \left\{ 1 + \frac{p}{1-p} \exp\left(-\frac{\tau}{\tau_T}\right) \right\} \sum N_j \left( 1 + \frac{\tau}{\tau_{Dj}} \right)^{-1} \left\{ 1 + \left( \frac{w_{xy}}{w_z} \right)^2 \left( \frac{\tau}{\tau_{Dj}} \right) \right\}^{-\frac{1}{2}}$$

{

$\tau_D$  : 微小観測領域内平均滞在時間,  $\tau_T$  : 三重項寿命

$N$  : 微小領域内平均分子数,  $p$  : 三重項状態の存在割合

}

により解析した結果、液滴系における分子の平均滞在時間は 12 $\mu$ s、1.1ms、22ms と求まった。12 $\mu$ s の時定数を持つ拡散成分は、溶液系での解析結果と一致していることから、液滴内において分子が界面からの影響を受けずに速く拡散していることを示唆している。一方、溶液系では観測されない 1.1ms、22ms の時定数を持つ拡散成分は、液滴内における局所的な粘度の違い、あるいは吸着といった界面と分子の相互作用を反映したものであることを示唆している。

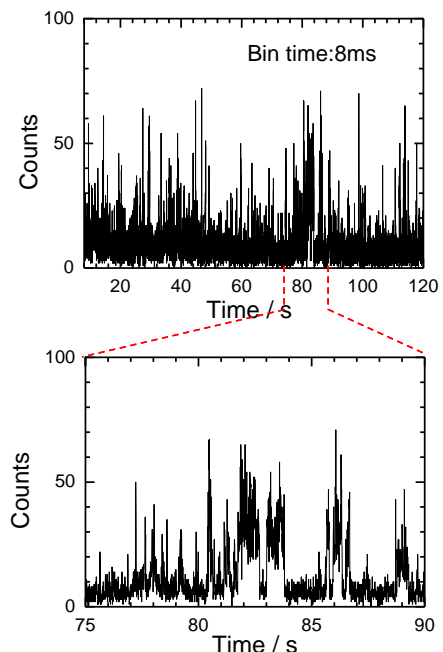


Fig.3 Fluorescence intensity trajectory of BP-PBI molecule in a liquid droplet.

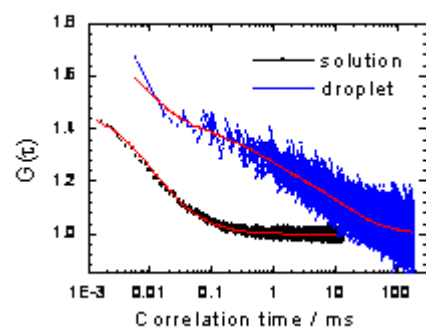


Fig.4 Auto-correlation function of BP-PBI molecule in a liquid droplet and solution.