

単分子計測によるメソポーラス有機シリカ材料のマイクロ構造評価

(阪大院基礎工・極量セ¹, JST さきがけ², JST-CREST³, 豊田中研⁴) ○福谷 祥平¹, 楠見 崇嗣¹, 伊都 将司^{1,2}, 宮坂 博^{1,3}, 猪飼 正道^{3,4}, 後藤 康友^{3,4}, 谷 孝夫^{3,4}, 稲垣 伸二^{3,4}

【序】

シリカ系メソポーラス材料は、数ナノメートルサイズのメソ細孔を均一かつ周期的に有する、比表面積の大きな物質であり、一般的に界面活性剤を鋳型にして作製される。作製条件や鋳型となる界面活性剤の種類を変更することで、構造(球状、直線状、層状)、壁厚、細孔径を容易に調節できるため、細孔内に様々なサイズのゲスト分子を内包させることが可能である。これにより分子の選択的な吸着、分別、細孔内での分子輸送が実現できる。このように、メソポーラス材料は工業応用上の観点からも極めて重要な機能を持っており、1990年代初頭に合成手法が確立されて以来^{1,2}、触媒、吸着システム、分子センサー、ドラッグデリバリーをはじめとした様々な応用を目指し、多岐にわたる研究がなされてきた。近年では、メソポーラス材料のさらなる機能拡張を目標とし、シリカ骨格に有機基を組み入れた有機-無機ハイブリッド材料の研究が進められ、注目を集めている^{3,4}。

メソポーラス材料の構造を評価する手法として一般的に用いられているのは、小角X線回折法や透過型電子顕微鏡である。小角X線回折法は、メソポーラス材料の細孔間距離に関する情報を取得できる。しかしながら測定によって得られる細孔間距離は、X線照射範囲内の平均情報であるため、試料の局所領域における構造の均一性については評価することができない。一方、透過型電子顕微鏡は優れた空間分解能を有しており、メソポーラス材料の構造や細孔径を直接計測できるが、観測領域が数100 nm程度に限られており、試料全体の構造を評価することは難しい。さらに、いずれの測定手法においても、分子の並進拡散運動を追跡するのに十分な時間分解能を有しておらず、細孔内を並進拡散するゲスト分子のダイナミクスについて評価することは非常に困難である。

メソポーラス材料の局所的な構造や、細孔内のゲスト分子のダイナミクスを測定・評価する手法として、最近、単一分子計測法に注目が置かれている^{5,6}。単一分子計測法はメソポーラス材料に蛍光分子をプローブとして内包させ、広視野顕微鏡に備え付けた高感度 CCD カメラで単分子群からの蛍光を撮影することで、小角X線回折法や透過型電子顕微鏡では観測が不可能であったゲスト分子の並進拡散運動を、優れた時間・空間分解能で観測することができる。

そこで今回我々は、1,4-フェニレン基を骨格に持つメソポーラス有機シリカ薄膜を作製し、単一分子計測により、ミクロスコピックな領域の構造評価を試みるとともに、解析結果から界面活性剤と構造の均一性、拡散挙動との相関について評価を行った。

【実験】

界面活性剤として、Brij76 とトリブロック共重合体 P123 の二種類を使用し、次の手順で試料調製を行った。酸性条件下で、1,4-Bis(triethoxysilyl)benzene (BTEB) に界面活性剤を添加しゾル溶液とした。この溶液にペリレンジイミド誘導体 (BP-PBI) を、濃度が $1 \times 10^{-9} \text{M}$ となるように加えた後、清浄なガラス基板の上にスピコートした。上記の操作により、円筒状の細孔が六方最密型にバンドルした構造(二次元ヘキサゴナル構造)を有するメソポーラス有機シリカ薄膜を作製した。試料測定は次の手順で行った。対物レンズ($\times 100$, NA 1.35)下でのスポット径を数 $10 \mu\text{m}$ に調整した CW レーザー光(波長 488 nm)を落射配置で試料薄膜に照射し、薄膜中単分子群からの蛍光を、露光時間 250 ms の条件で高感度 CCD カメラにより撮影した。解析には Single Particle Tracking (SPT) 法を用いた。これにより、分子の位置を約 10 nm の精度で決定し、時間に対する平均二乗変位 (MSD) を求めることで試料薄膜中の分子の拡散係数を一分子ごとに算出した。

【結果と考察】

界面活性剤に Brij76 を用いた試料において 105 個の単一分子の SPT 解析を行った結果、一次元的な並進拡散を示す分子と、二次元的な自由拡散を示す分子の二種類が観測された。Figure 1 (A) は SPT 解析の結果であり、個々の分子の軌跡を表している。Figure 1 (B) は四角破線部分を拡大した結果であり、一次元的な並進拡散を示した分子の例である。Figure 1 (C) は丸破線部分を拡大した結果であり、二次元的な自由拡散を示した分子の例である。一次元的な並進拡散は、周囲の二次元ヘキサゴナル構造を反映した結果であると考えられる。また、二次元的な自由拡散を示す分子の周辺領域では、二次元ヘキサゴナル構造に多数の欠陥が存在すると推察される。このため、一軸方向の並進拡散とならず、分子がランダムな拡散を示すと考えられる。

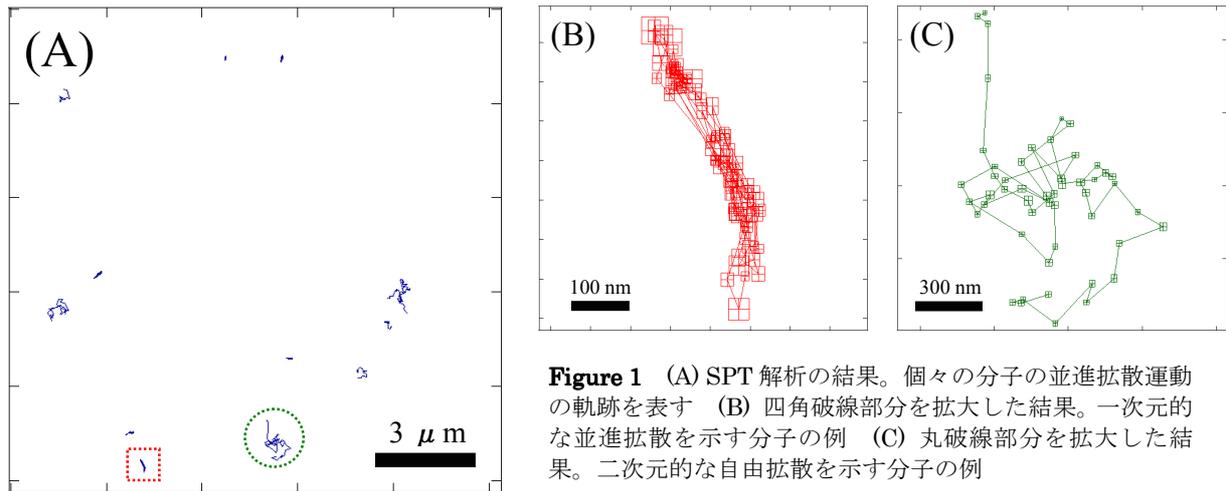


Figure 1 (A) SPT 解析の結果。個々の分子の並進拡散運動の軌跡を表す (B) 四角破線部分を拡大した結果。一次元的な並進拡散を示す分子の例 (C) 丸破線部分を拡大した結果。二次元的な自由拡散を示す分子の例

Figure 2 は 105 個の単一分子の平均二乗変位 (MSD) を、時間に対してプロットした結果である。Einstein-Smoluchowski の式にしたがい、直線の傾きから個々の単一分子の拡散係数を算出した。拡散係数は $10^5 \sim 10^3 \text{ nm}^2/\text{s}$ と幅広い分布を示した。これは、壁面に吸着している分子、一次元的な並進拡散をする分子、二次元自由拡散をする分子が存在しているためであり、構造の不均質性を支持する結果であると言える。

界面活性剤に P123 を用いた試料においても同様に、SPT 解析と平均二乗変位による拡散係数の算出を行った。発表では、二種類の界面活性剤 (Brij76, P123) による構造上の違い、構造の均一性、拡散係数の分布について議論する。

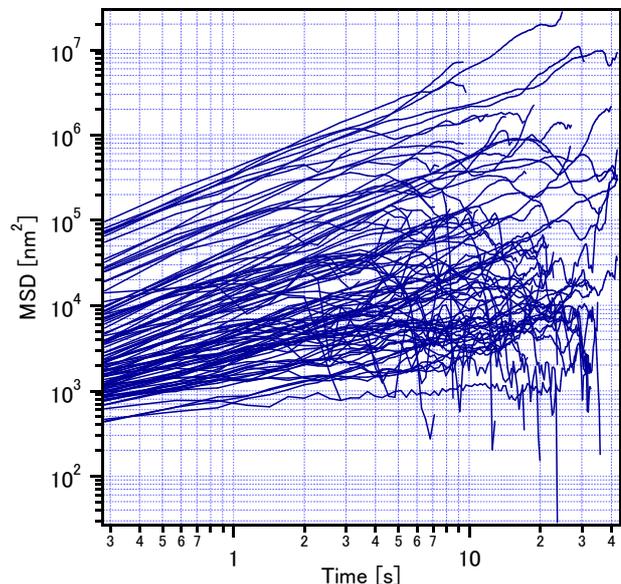


Figure 2 時間に対する平均二乗変位 (MSD)

【参考論文】

- (1) Kresge, C. T.; Leonowicz, M. E.; Roth, W. J.; Vartuli, J. C.; Beck, J. S. *Nature* **1992**, *359*, 710-712.
- (2) Beck, J. S.; Vartuli, J. C.; Roth, W. J.; Leonowicz, M. E.; Kresge, C. T.; Schmitt, K. D.; Chu, C. T.-W.; Olson, D. H.; Sheppard, E. W.; McCullen, S. B.; Higgins, J. B.; Schlenker, J. L. *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 10834-10843.
- (3) Inagaki, S.; Guan, S.; Ohsuna, T.; Terasaki, O. *Nature* **2002**, *416*, 304-307.
- (4) Fujita, S.; Inagaki, S. *Chem. Mater.* **2008**, *20*, 891-908.
- (5) Kirstein, J.; Platschek, B.; Jung, C.; Brown, R.; Bein, T.; Bräuchle, C. *Nat. Mater.* **2007**, *6* (4), 303-310.
- (6) Jung, C.; Kirstein, J.; Platschek, B.; Bein, T.; Budde, M.; Frank, I.; Müllen, K.; Michaelis, J.; Bräuchle, C. *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 1638-1648.