

蛍光相関分光法を用いた水溶液中の合成高分子の拡散挙動の研究

(福岡大理^a, 福岡大学院理^b) ○石原弘哲^a 勝本之晶^a 真田雄介^a 池本澁加^b

Study of diffusion behavior of synthetic polymers in aqueous solution by using fluorescence correlation spectroscopy.

(Faculty of Fukuoka university^a, Graduate School of Science Fukuoka university^b)

Hironori Ishihara^a Yusuke Sanada^a Reika Ikemoto^b Yukiteru Katsumoto^a

This study describes the application of Fluorescence Correlation Spectroscopy (FCS) for the diffusion behavior of synthetic polymers in aqueous solution. Monitoring the fluorescence signal fluctuations, it is possible to obtain diffusion dynamics in molecular crowding solution previously unobservable by Dynamic Light Scattering. To understand the dynamics in molecular crowding solution, we have focused on the characteristic phase behaviors of poly(N-isopropylacrylamide) (PNiPAm) in water.

【序論】溶液中の拡散挙動を調べる手法として、光子相関分光法 (PCS) の1種である動的光散乱法 (DLS) が一般的である。しかしながら、DLS は大きな粒子ほど散乱強度が強調されるため、大粒子が混在している場合、小粒子の散乱光を観察することが困難である。また、全ての散乱体からの信号を検出するため、混雑した状況での測定が困難なことから、クラウディング溶液、生体内凝集系といった複雑な系でのダイナミクスを正確に把握するには不向きであった。そこでこれらの系での合成高分子のダイナミクスを知るために蛍光相関分光法 (FCS) での観測を行った。

【実験】Methacryloxyethyl thiocarbonyl Rhodamine B (RhB) を蛍光標識モノマーとし、PNiPAm を合成した。モノマーとRhBの仕込み比は1000:1とし、RAFT重合を用いて蛍光標識高分子として P(NiPAm-co-RhB) を得た。溶液の濃度調整は、無標識の PNiPAm と P(NiPAm-co-RhB) とを混合して行った。FCS は自作の共焦点光学系に、ダイクロイックミラー、バンドパスフィルタを組み込み、フォトンカウンティングモジュール (浜ホト, H10682-110) からの信号を、光子相関器 (correlator.com, FLEX02-12D/C) に導入して行なった。S/N を上げるために2つのモジュールからの信号の相互相関を取っている。

【結果と考察】Fig. 1 に、PNiPAm (m=52%) の 0.1 wt%水溶液を昇温したときの、FCS 信号の温度依存性を示す。得られた自己相関関数のフィッティングには以下の式を用いた。

$$G(t) = 1 + \frac{1}{\langle N \rangle} \left\{ f \left(\frac{1}{1+t/\tau_1} \right) \left(\frac{1}{1+(1/s)^2 t/\tau_1} \right)^{1/2} + (1-f) \left(\frac{1}{1+t/\tau_2} \right) \left(\frac{1}{1+(1/s)^2 t/\tau_2} \right)^{1/2} \right\} \quad (1)$$

ここで、n は異なる拡散成分であり、s は共焦点領域の形状因子である。22 °C では1つの緩和成分でフィッティングでき、PNiPAm は単分子鎖として存在していることがわかった。また、26 °C と 31 °C では2つの緩和成分でフィッティングする必要があり、単分子鎖と会合体の2つの状態が共存していることを示唆している。

