

非晶質高分子固体薄膜中における単一ゲスト分子の三次元追跡

(大阪大学¹, 富山県立大²) 伊都将司¹, 多賀悠平¹, 竹井 敏², 宮坂 博¹

Three-dimensional single molecule tracking of fluorescent guest dyes in polymer thin films

(Osaka Univ.¹, Toyama Prefectural Univ.²) Syoji Ito¹, Yuhei Taga¹, Satoshi Takei², Hiroshi Miyasaka¹

【序】 高分子などの非晶質固体は、マクロな観点からは均一と見なせる場合においてもナノメートル（分子）レベルでは空間的な不均一性が存在することはよく知られており、例えばスペクトルホールバーニングやフォトンエコー法などの集団系計測による研究が展開されてきた。しかし分子論的な解明が充分なされたとはいえず、個々の分子の状態とマイクロ環境との相関を計測、理解することは凝縮相中の分子ダイナミクスを解明する上で重要な課題である。また、高分子材料をフォトリソグラフィなどの超微細加工に用いる場合には、高分子固体内部のマイクロ不均一性が加工精度に大きく影響する場合もあるため、ナノメートルスケール程度の高い空間分解能で高分子固体材料を評価することは応用的にも重要である。我々は近年、凝縮相固体のナノスケール空間的不均一性の解明に対して、単一分子蛍光イメージングによるゲスト分子の並進・回転運動の詳細な解析が有効であることを指摘し、種々の高分子固体材料や、メソポーラスシリカ系材料を対象に測定を行ってきた[1,2]。しかし、光学顕微鏡によるイメージングは一般に二次元的であり、基板とゲスト分子、界面とゲスト分子との相互作用がゲスト分子の拡散挙動に与える影響を評価するには至っていなかった。そこで本研究では高分子固体の界面効果をより詳細に明らかにすることを目的とし、単一分子蛍光イメージングを三次元に拡張する装置を構築し、ゲスト分子の並進拡散挙動の測定を行った。

【実験】 レーザーを励起光源とする蛍光顕微鏡の結像光路にシリンドリカルレンズ (f: 300 mm) を挿入し結像系に非点収差を導入した。これにより、CCDカメラに結像される各蛍光分子の像は楕円となり、そのアスペクト比が試料中における分子の光軸方向の位置に依存して変化する[3]。試料として種々のペリレンビスイミド誘導体 (PDI, BP-PDI) を極微量添加した poly(2-hydroxyethyl acrylate) [polyHEA] 薄膜をスピコート法によりガラス基板上に作製した。スピコートで滴下する溶液のポリマー濃度、スピコートの回転数を変化させることで膜厚

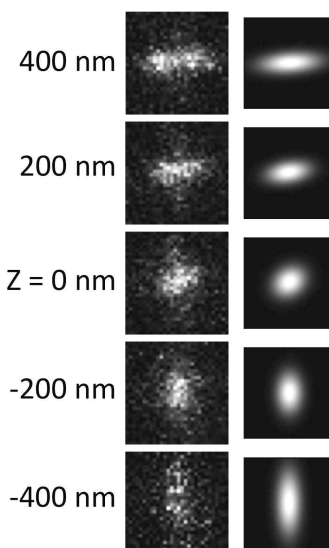


Fig. 1. Correlation between the Z-positions of a guest dye and shapes of elongated fluorescence spots.

数十 nm から 1 μm の polyHEA 薄膜を準備した。薄膜作製の際、ポリエチレングリコール鎖を有する PDI 誘導体 (BisPEG-PDI) を親水性相互作用によりガラス基板上に固定することで光軸方向の位置の基準とした。スポット径を数十 μm に調整した連続発振レーザー光 (波長 488nm or 532 nm) を試料薄膜に照射し、薄膜中単分子群からの蛍光を高感度 EM-CCD カメラにより撮影した。

【結果と考察】 まず蛍光分子の光軸 (Z) 方向の変位量とスポット形状との相関を取得した。参照試料としてペリレンジイミド誘導体 (PDI) を微量含む PMMA 薄膜を用い、試料薄膜を Z 方向に 10 nm ずつ移動させて各 Z 座標に対応する蛍光像を CCD カメラで取得した。図 1 に Z 座標に対する単一 PDI 分子の蛍光スポット形状変化の一例を示す。この測定により得られた蛍光分子の Z 位置と楕円蛍光スポットのアスペクト比との相関から校正曲線を取得した。

図 2 に膜厚 1 μm 程度の polyHEA 薄膜中の BP-PDI に対する単一分子蛍光イメージの一例を示す。この像には、(i)で示された縦長の蛍光スポットと、(ii)で示された横長の蛍光スポットが確認できる。縦長のスポットは並進拡散を示さなかった

ことより、これはガラス基板に強く吸着した BisPEG-PDI であると判断できる。一方、横長のスポットは並進拡散を示した。スポット形状が(i)の BisPEG-PDI とは明らかに異なるため、この分子はガラス基板から離れた位置を拡散している事が分かる。先述の校正曲線より見積もると、この分子は基板からのおよそ数百 nm 離れた領域を並進拡散することが明らかとなった。また種々の膜厚の試料における拡散の成分数を累積確率分布を用いて調べたところ、膜厚約 1 μm の試料においては膜厚約 80nm の場合と比べて二成分の拡散となる分子が少ない結果が得られた。講演では、基板 (界面) からの距離がゲスト分子の並進拡散挙動に与える影響、ゲスト分子に依存した 3 次元的な拡散挙動などについても報告し、議論する。

文献

- [1] S. Ito et al, *Chem Commun.*, **2009**, 6165; S. Ito et al, *APEX 2*, **2009**, 075004; 伊都将司・宮坂博, 高分子, **2011**, 60, p54.
- [2] S. Ito, et al, *J. Phys. Chem. C*, **2009**, 113, 11884.
- [3] B. Huang, W. Wang, M. Bates, X. Zhuang, *Science*, **2008**, 319, 810.

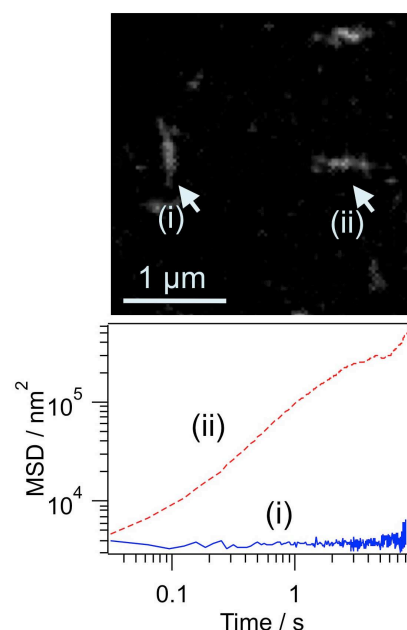


Fig. 2. (a) A fluorescence image of guest dyes in a polyHEA film and (b) MSD vs. time plots of (i) BisPEG-PDI and (ii) BP-PDI.