

## 高分子固体界面近傍で単一ゲスト分子が示す異常拡散挙動のメカニズム解明

(大阪大<sup>1</sup>, 大阪市大<sup>2</sup>, 富山県立大<sup>3</sup>) 多賀悠平<sup>1</sup>, 伊都将司<sup>1</sup>, 竹井 敏<sup>3</sup>, 北川大地<sup>2</sup>, 小嶋誠也<sup>2</sup>, 宮坂 博<sup>1</sup>

### Elucidation of the mechanism of anomalous diffusion of guest molecules in the vicinity of interfaces of polymer solids by using three-dimensional single-molecule tracking

(Osaka Univ.<sup>1</sup>, Osaka City Univ.<sup>2</sup>, Toyama Prefectural Univ.<sup>3</sup>) Yuhei Taga<sup>1</sup>, Syoji Ito<sup>1</sup>, Satoshi Takei<sup>3</sup>, Daichi Kitagawa<sup>2</sup>, Seiya Kobatake<sup>2</sup>, Hiroshi Miyasaka<sup>1</sup>

【序】 高分子非晶質固体の内部には、分子（ナノメートル）スケールのマイクロ不均一性が存在することが多く、これまで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。このような空間的な不均一性はフォトリソグラフィやナノインプリント等高分子材料を用いた超微細加工プロセスの加工精度に影響を与える可能性があるため、マイクロ不均一性の評価は応用の観点から見ても重要な課題でもある。近年我々は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高分子のマイクロ不均一性の解明に対して有効であることを指摘し、種々の高分子材料を対象に研究を行ってきた[1-3]。本研究では、界面の影響が相対的に増大する極めて膜厚の薄い高分子膜でしばしば観測される、ゲスト分子の異常拡散挙動のメカニズムをより詳細に明らかにすることを目的とし、三次元単分子追跡装置を構築し、ゲスト分子の3次元拡散挙動の測定を行った。

【実験】 単一分子蛍光イメージング装置の結像光路にシリンダリカルレンズ (f: 300 mm) を挿入し、結像系にあえて非点収差を導入した。これにより、CCDカメラで検出される各蛍光分子の像は楕円形となり、そのアスペクト比が蛍光分子の光軸 (Z 軸) 方向の位置に依存する結像系が実現される[4]。ゲスト分子としてペリレンビスイミド誘導体 (PDI, BP-PDI) を極微量添

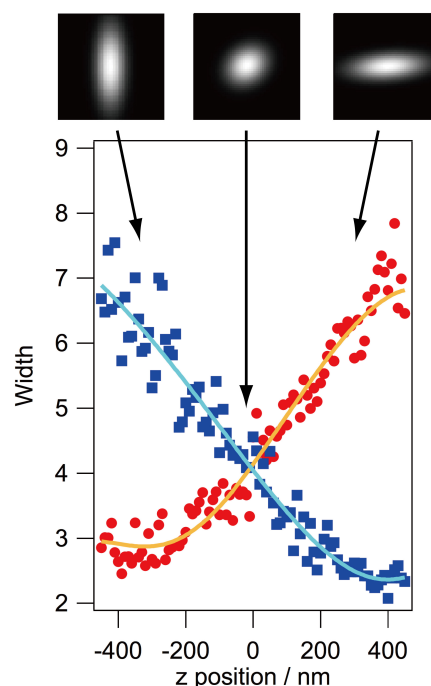


Fig. 1. Correlation between the Z-positions of a guest dye and shapes of elongated fluorescence spots.

加した poly(2-hydroxyethyl acrylate) [polyHEA] 薄膜をガラス基板上に作製し試料とした。滴下する溶液のポリマー濃度、スピンドットの回転数を変化させ polyHEA 薄膜の膜厚を数十 nm から 1  $\mu\text{m}$  の範囲で制御した。ガラス基板の表面に、親水性相互作用、或いはシロキサン結合を介して PDI 誘導体を固定化し、光軸方向の位置の基準とした。スポット径を数十  $\mu\text{m}$  に調整した波長 488 nm の連続発振レーザー光円偏光で試料薄膜に照射し、試料薄膜中のゲスト分子群からの蛍光を高感度 EM-CCD カメラにより撮影した。画像解析により、個々のゲストの拡散挙動を 3 次元追跡した。

【結果と考察】 ゲスト分子の蛍光スポット形状から光軸 (Z) 方向の位置を決定するための校正曲線を取得するため、ペリレンジイミド誘導体を微量含む PMMA 薄膜を用い、種々の Z 座標におけるゲスト分子の蛍光像を取得した。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 1)。

図 2 に膜厚の比較的厚い polyHEA 薄膜中の BP-PDI に対する非点収差イメージング結果の一例を示す。この像中の、縦長の蛍光スポットは並進拡散を示さなかったため、これらは Z 位置の基準としてガラス基板表面に固定化された蛍光分子であると判断した。一方、横長のスポットは並進拡散を示した。蛍光像のアスペクト比と校正曲線から、これらのゲスト分子は polyHEA 薄膜中において、ガラス基板表面から数百 nm 離れた位置を拡散していることが分かった。また基板との距離が数百 nm の分子と数十 nm の分子とでは拡散の成分数が異なり、基板表面に近いゲスト分子が異常拡散を示すことが明らかとなった。講演では以上の結果を踏まえ、界面効果と高分子薄膜内の物性変化の観点から、拡散挙動に影響を与える要因について議論する。

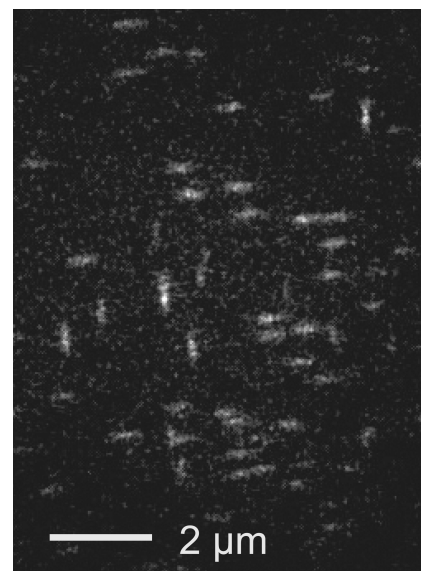


Fig. 2. Typical fluorescence image of guest dyes in a polyHEA film obtained by using the astigmatism imaging method.

## 文献

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