

4P035

高分子薄膜内部におけるゲスト分子の 三次元単一分子追跡

(阪大院基礎工¹、富山県大工²、阪市大院工³) ○平塚研吾¹、
多賀悠平¹、竹井 敏²、北川大地³、小島誠也³、伊都将司¹、宮坂 博¹

Three-dimensional single-molecule tracking of guest molecules in polymer thin films.

(Graduate School of Engineering Science, Osaka University¹; Faculty of Engineering, Toyama Prefectural University²; Graduate School of Engineering, Osaka City University³) ○Kengo Hiratsuka¹; Yuhei Taga¹; Satoshi Takei²; Daichi Kitagawa³; Seiya Kobatake³; Syoji Ito¹; Hiroshi Miyasaka¹

【序】高分子化合物などの非晶質固体内部に存在するマイクロな空間的不均一性は、高分子固体の物性に深く関わると共に、フォトリソグラフィ用レジストやその関連材料などのナノファブリケーションの精度に深刻な影響を及ぼす。したがって、基礎的また応用的な観点からも、ナこれらの不均一性をノメートルスケールの高い空間分解能で評価することは非常に重要な課題となっている。我々は近年、高分子薄膜内部に存在するナノスケールの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を対象に研究を展開してきた[1-3]。本研究では高分子薄膜の評価、特に界面効果をより詳細に明らかにすることを目的とし、従来二次元的であった単一分子蛍光イメージングを三次元に拡張する装置を自作し、ゲスト分子の三次元並進拡散挙動の測定を行った。

【実験】 蛍光顕微鏡の結像光路にシリンドリカルレンズ (f: 300 mm) を導入し非点収差を導入

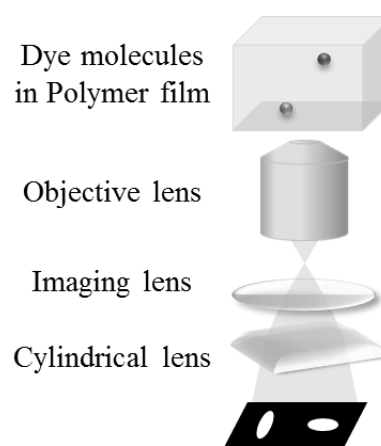


Fig.1. A schematic illustration of the astigmatism imaging. Inserting a cylindrical lens in the imaging path introduces astigmatism into a wide-field fluorescence microscope. Fluorescence spots of single molecules obtained by the method show elongated shapes depending on their z-positions.

することで[4]、分子の光軸方向の位置により輝点の楕円率が変化する光学系を実現した (Fig.1)。試料として、種々のゲスト分子を極微量添加した poly(2-hydroxyethyl acrylate) [polyHEA]薄膜 (膜厚：約 1 μm) をスピコート法によりガラス基板上に作製した。用いたガラス基板には PDI 誘導体を共有結合させ、光軸方向の位置の基準とした。試料薄膜に連続発振レーザー光 (波長 532 nm) を照射し、蛍光像を高感度 CCD カメラにより撮影した。得られた蛍光スポットの楕円率から単一ゲスト分子の光軸方向の位置を、楕円スポットの重心から物体面上の位置を詳細に決定した。

【結果】 上記の手法により、ゲスト分子の三次元的な位置の時間変化を追跡したところ、薄膜中のゲスト分子はガラス基板近傍には接近せず、基板表面から数百 nm 離れた、100~200 nm 程度の層に閉じ込められたような挙動を示した(Fig.2 [5])。一方、ガラス基板と水平な方向にはほぼ理想的なランダムウォークを示した。一般に固体表面と高分子の相互作用が及ぶ距離はせいぜい 100 nm 程度と言われており、それに比べ遙かに長距離に存在するゲスト分子が示す挙動は従来の表面効果では説明することができない特異な現象である。これらの薄膜状高分子中のゲスト分子の膜厚方向のミクロスコピックな遍在の距離はゲスト分子に依存しており、これらの結果を示し、本現象のメカニズムに関して議論する。

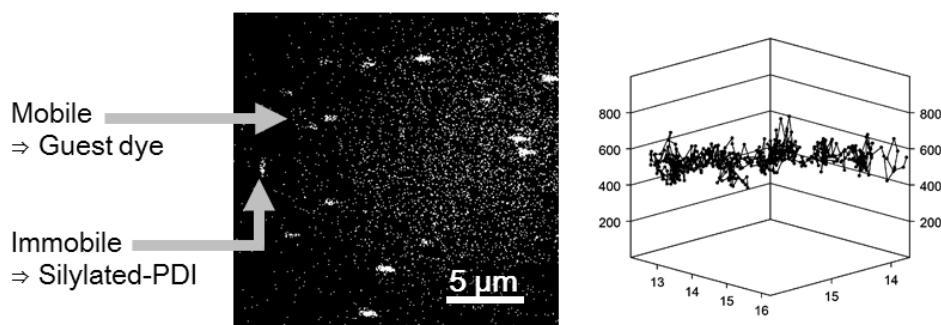


Fig.2. (Left) Fluorescence image of the guest dyes in a 1 μm -thick polyHEA film. (Right) Three-dimensional trajectory of a guest dye.

- [1] S. Ito, T. Kusumi, S. Takei, H. Miyasaka, *Chem. Commun.*, **2009**, 6165
- [2] S. Ito, K. Itoh, S. Pramanik, T. Kusumi, S. Takei, H. Miyasaka, *APEX*, **2009**, 2, 075004
- [3] 伊都将司・宮坂博, *高分子*, **2011**, 60, p54
- [4] H. Bo, W. Wenqin, M. Bates, Z. Xiaowei, *Science*, **2008**, 319, 810
- [5] S. Ito, Y. Taga, K. Hiratsuka, S. Takei, D. Kitagawa, S. Kobatake, H. Miyasaka, *Chem. Commun.*, in press (**2015**)