

非晶質高分子固体中単一ゲスト分子の異常拡散と拡散係数の空間相関

(¹阪大院基礎工・阪大極量セ、²富山県立大工、³JST CREST)○伊都将司¹・前田健太郎¹・竹井敏²・宮坂博^{1,3}

【序】ポリマー等の非晶質凝縮相固体中のミクロスコピックな環境が場所により異なることは一般によく知られた事実である。このような非晶質高分子固体のミクロスコピックな不均一性の解明には、spectral hole burning、fluorescence line narrowing、photon echo などの分光手法を用いた研究がなされてきた。しかしこれらのアンサンブル計測では、ゲスト分子の電子遷移に与える周辺微環境の不均一性に関して平均化された情報を得ることは可能であるが、数ナノメートルからマイクロメートル程度のサイズの不均一性など、場所や空間サイズに依存した知見を得ることは困難である。

凝縮相固体中では内在するマイクロ不均一性のため、ゲスト分子のエネルギー準位や輻射・無輻射遷移の速度定数は分子ごとに異なり、またゲスト分子の並進・回転拡散速度も分子を取り巻くナノ環境に強く依存する。近年我々はゲスト分子の挙動を一個一個詳細に観測、解析することで、宿主材料のナノ構造、局所物性などを高い時空間分解能で、原理的には *in situ* で評価可能であることを指摘し、メソポーラス有機シリカ系材料や架橋高分子などを対象に研究を展開してきた[1-5]。今回はナノスケール不均一性に関する情報をより定量的に解明することを目指し、時間分解能を向上させた測定装置を用いゲスト分子の拡散挙動をより詳細に測定・解析し、並進拡散係数に現れる不均一性を種々の解析法を用い評価した。

【試料と実験】試料には実際の半導体加工プロセス等でも使用される poly(2-hydroxyethyl acrylate) (polyHEA) を主として用いた。polyHEA の乳酸エチル溶液に、ゲスト蛍光色素としてペリレンビスイミド誘導体を微量添加し、その溶液をガラス基板上にスピんキャストすることで厚さ数十～数百 nm の polyHEA 薄膜を得た。CW レーザー光(波長 488nm)を対物レンズ($\times 100$, NA1.35)を介し落射配置でサンプル薄膜に均一に照明し、従来と比べて 10 倍以上の時間分解能である露光時間 31ms で試料薄膜からの単分子蛍光像を取得した。画像解析により各蛍光像における単一ゲスト分子の位置を 10 nm 程度の精度で追跡し、

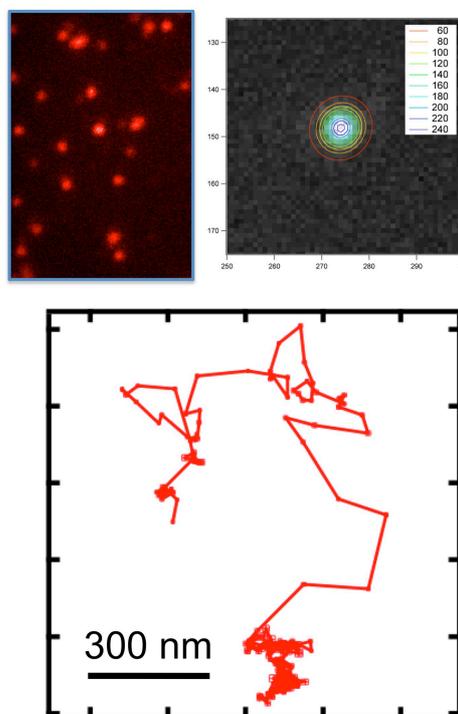


図1. ゲスト蛍光分子イメージング(左上)、画像解析結果(右上)と並進拡散の軌跡(下)の例。

その時間変化から並進拡散の軌跡を得た。

【実験結果と考察】 測定結果の一例を図 1 に示す。フレーム間隔(31 ms)あたりの変位は図 1 下図の下部中央周辺では短く、一方中～上部では比較的長く、ゲスト分子が存在する領域により異なる値を示すことがわかる。他の分子を観測した場合にも同様の挙動が得られ、単位時間あたりの変位の小さい部分と大きい部分は、それぞれ数十から数百 nm 程度のサイズであった。

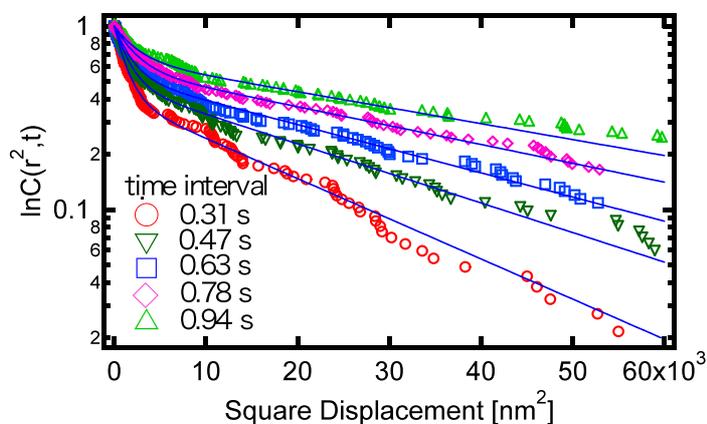


図 2. 累積確率による解析結果の例。

この不均一性をより定量的に解析するために、変位 r^2 とその時間間隔 t の関係 $C(r^2, t)$ (累積確率) を求めた。図 2 にその解析結果の例を示す。均一な媒体における累積確率は 1 つの Gauss 分布を示すが、図 2 から明らかなように、測定結果は 1 つの Gauss 関数では再現できず、2 成分の Gauss 分布を仮定するとよく再現された。また、並進拡散速度の速い成分、遅い成分それぞれの平均二乗変位 $\langle r^2(t) \rangle$ と時間間隔 t の間には、線形の関係が得られたことから、本研究で用いた polyHEA 薄膜では、PBI 分子が早く拡散できる領域と、拡散の遅い領域の 2 つに大別できると結論した。

多数個のゲスト分子に対して上記と同様の解析を行い、早い拡散成分、遅い拡散成分それぞれに対して拡散係数のヒストグラムを得た。速い成分と遅い成分の拡散係数は 10 倍以上異なり、またそれぞれに分布が存在した。特に速い成分に対応する大きな拡散係数の分布は幅広く、これは μm サイズの領域の高分子密度や運動性の差異を示唆する。各分子の示した 2 成分の拡散係数間での相関を多数のゲストに対してプロットしたところ、データにばらつきはあるが正の相関を示した。講演ではこのデータに関して深く議論すると共に、重合度依存性、膜厚依存性などについても議論する。

参考文献

- [1] Syoji Ito, Takatsugu Kusumi, Satoshi Takei, and Hiroshi Miyasaka, *Chemical Communications* **2009** pp6165-6167.
- [2] Syoji Ito, Kou Itoh, Smritimoy Pramanik, Takatsugu Kusumi, Satoshi Takei, and Hiroshi Miyasaka, *Applied Physics Express* **2009**, *2*, 075004.
- [3] 伊都将司：分光研究, 第 58 卷 6 号, pp259-267 (2009).
- [4] 伊都将司、宮坂 博：化学, Vol.65, No. 1, pp38-43 (2010).
- [5] 伊都将司、宮坂 博：高分子, Vol.60, pp54-57 (2011).