

多角入射減衰全反射遠紫外分光法による
ポリスチレンナノ粒子のスペクトルの解析

(近畿大学・理工¹, 関西学院大学・理工², 分子科学研究所³)

○森澤 勇介¹, 越智 高士¹, 植松 祐貴², 江原 正博³, 尾崎 幸洋²

Study of electronic spectra of nano particle made by polystyrene
using variable angle attenuated total reflection far-ultraviolet

(Kinki Univ.¹, Kwansai Gakuin Univ.², Institute for Molecular Science³)

○Yusuke Morisawa¹, Takashi Ochi¹, Yuki Uematsu²,

Masahiro Ehara³, Yukihiro Ozaki²

【序論】遠紫外(FUV)領域(140-200 nm)には分子の許容電子遷移に相当する強い吸収が観測され、古くから気相分子に対する基礎研究が進められてきた。しかし、吸光係数が大きすぎ、これまで国内・国外において液体や固体のFUV領域の分析応用はされていない。我々はこの吸収の強さを利用すればnmサイズの小さな試料でも測定することができることに着目し、減衰全反射(ATR)法を用いたFUV分光分析およびFUV領域の電子遷移研究を行ってきた。ATR-FUVを用いてこれまで測れなかった液体のFUVスペクトルに対し研究を進め、この領域に現れる遷移のスペクトル帰属法を確立した。[1]また、近年この極表面分析特性を生かした高分子固体用のATR-FUVの開発を進めている。しかし、高密度ポリエチレンなど結晶性が高い高分子では、硬い表面の凹凸が原因となり測定面が一定せず、スペクトルの再現性を得ることが難しかった。これは、言い換えれば固体に対するATR-FUV法がnmサイズの凹凸に対して敏感であるが為の問題ともいえる。この問題を解決すれば、この敏感な変化を利用した、極表面分析に応用可能となる。

凹凸のある表面に対する解析法の開発を行うために、まずはモデル化可能な制御された表面をもつサンプルの作製が必要である。本研究では、単分散粒径をもつポリスチレンビーズを堆積させることにより、界面において、ビーズ径に沿った凹凸に制御する。この表面をATR-FUVスペクトル入射角依存測定を行い、解析することを目的とした。

<実験>ATR-FUVスペクトルの入射角依存測定においては、サファイア製

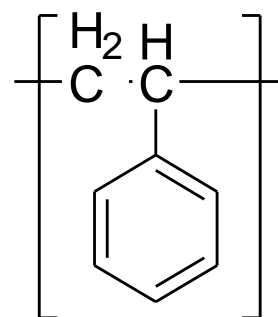


図1 ポリスチレンの分子構造

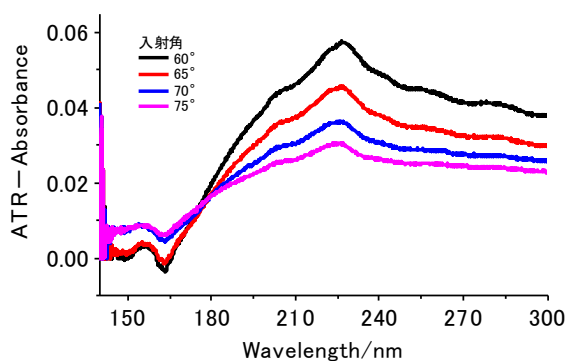


図1 ポリスチレンナノ粒子(直径 500nm)のATR-FUVスペクトル

の半球型内部反射部材を用い、入射角 75~60° で測定を行った。サンプルは表面修飾のないmicromer®ポリマーラテックス粒子分散液を用いた。粒径は直径500 nmのものを用いた。

<結果及び考察>図1に上記の測定で得られたポリスチレン粒子をIRE上で乾燥したときのATR-FUVスペクトルの入射角依存性を示す。入射角が大きいところでは、もぐりこみ深さが小さく、大きくなるにつれて強度は減少した。

スペクトルの形状は226nmにピークを持つものとなった。これはキャストフィルムにより作成したポリスチレン膜のATR-FUVスペクトルとは大きく異なる形状となった。(図2(a))ポリスチレンキャストフィルムのスペクトルは、クラマース・クローニッヒ変換(KK変換)を通じて、図2(b)のように算出される。このスペクトルについては、ペンダント基のベンゼン $\pi-\pi^*$ 遷移($S_0 \rightarrow S_3$ 遷移)が180nm付近に観測されていると考えられる。

ポリスチレンナノ粒子の構造は赤外の研究などから、キャストフィルムを作成したGPPSと同様にアモルファスとなっていることがわかっている。構造ではなく、形状による紫外・遠紫外スペクトルの変化について、ATR表面における光の吸収、反射を考慮した解析モデルの形成を議論する。

【参考文献】

[1]: Y. Ozaki, Y. Morisawa, A. Ikehata, N. Higashi, *Appl. Spectrosc.*, **66**, 1-25 (2012)

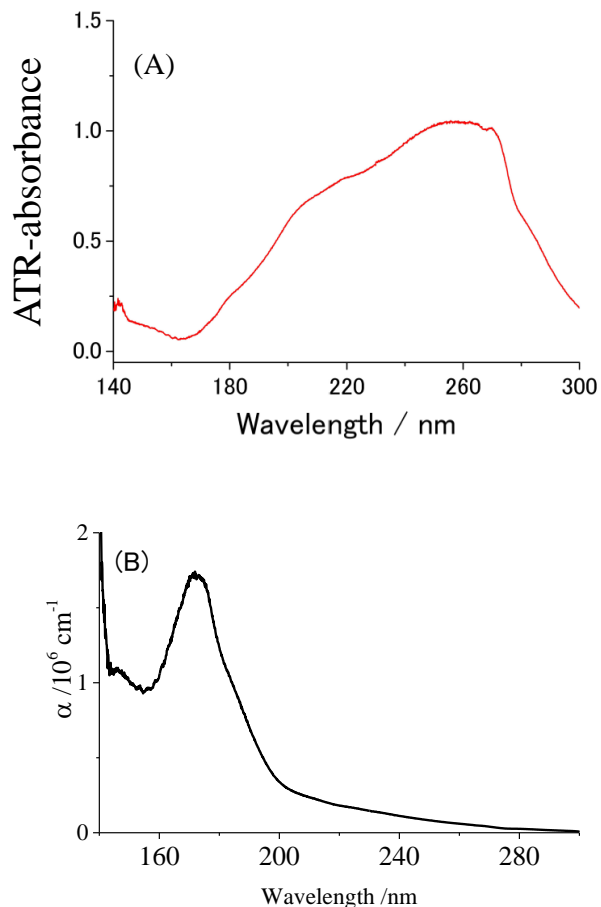


図2 ポリスチレンキャストフィルムの ATR-FUV スペクトルおよび、(B)KK 変換後のスペクトル