

3P088

電子線照射ポリスチレン自己集合体の二光子励起特性の究明 (早大院先進理工) ○香村惟夫, 井村考平

Optical properties of electron beam irradiated polystyrene nanosphere assembly studied by linear and nonlinear optical microscopy (Waseda University) ○Yoshio Kamura, Kohei Imura

【序】ポリスチレン球は、自己組織化により容易に集合体を形成する。ポリスチレン自己集合体は光と強く相互作用するため、線形光学や非線形光学の分野で応用が期待される。また、ポリスチレン粒子のサイズや色素ドーブにより自己集合体の光学特性の制御が可能である。さらに、ポリスチレン分子に光化学反応を誘起し、光学特性の制御も可能である。本研究では、電子線照射したポリスチレン自己集合体の光学特性や反応生成物を究明することを目的とした。

【実験】ポリスチレン自己集合体は、ガラス基板上にポリスチレン球(直径：500 nm)を展開し自己組織化により作製した。試料の光学特性は、カソードルミネッセンス (CL) 測定および一光子・二光子発光測定により評価した。一光子発光測定では、紫外光を光源として用いた。一方、二光子発光測定では、モードロックチタンサファイアレーザー (中心波長：800~820 nm, パルス幅：<60 fs) を光源として用いた。さらに、化学反応生成物の同定には、電子吸収分光法, 全反射赤外吸収分光法, マトリックス支援レーザー脱離イオン化 (MALDI) 質量分析法を用いた。

【結果と考察】図1に電子線照射時間を変化させて測定したポリスチレン自己集合体の CL スペクトルを示す。スペクトルには、330 nm および 500 nm 近傍にピークが観測された。短波長のピークは、ポリスチレンのエキシマー発光に帰属される [1]。この発光ピークは、電子線照射の時間とともに減少する一方、500 nm 近傍の発光ピークが相対的に増加することが観測された。可視域に生じる発光は、通常ポリスチレンからは観測されない発光である。したがって、可視域の発光は電子線により誘起された反応生成物由来であることを示唆している。電子線照射前後の試料の一光子励起発光スペクトルでは、330 nm 近傍にエキシマー発光のピークが観測された。この発光ピーク強度は、CL スペクトルと同様に電子線の照射時間とともに減少することが分かった。しかし、CL スペクトルで観測された可視領域における発光ピークは観測されなかった。図2に、電子線照射前後のポリスチレンの二光子励起発光スペクトルを示す。電子線照射後の試料において、500 nm 近傍に CL スペクトルと類似した二光子励起由来の発光ピークが観測された。一方、電子線照射前の試料には二光子励起由来の発光ピークは観測されなかった。以上の結果より、電子線照射した試料の可視域の発光は一光子禁

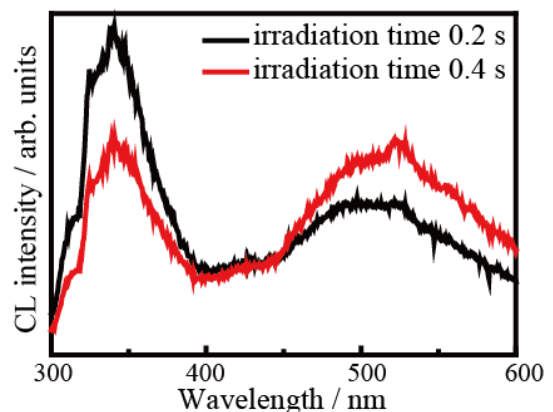


図1. ポリスチレン自己集合体の CL スペクトル。電子線照射時間 (黒線：0.2 秒間, 赤線：0.4 秒間)。

制，二光子許容の励起状態が発光過程に関与することが分かった。

次に，電子線照射したポリスチレン自己集合体の反応生成物の同定について述べる。図3に電子線照射前後の規格化赤外吸収スペクトルを示す。規格化には，電子線照射前後で吸収強度が等しい 1452 cm^{-1} のバンドを用いた。図3のスペクトルから，電子線照射後に新たな振動バンドが観測されない一方で，幾つかのバンドにおいて強度変化が観測された。図3のインセットに電子線照射前後の差スペクトルを示す。差スペクトルでは， 700 cm^{-1} 近傍において顕著な変化が観測される。このバンドはフェニル基のC-H面外変角振動に帰属される[2]。図4に電子線照射前後の試料のMALDI質量スペクトルを示す。電子線照射前では低質量側であった質量分布が，電子線照射後では高質量側に分布がシフトすることがわかる。スペクトル中に観察される周期的なピークの隣接ピークとの質量差は，104でありモノマーの質量と一致する。電子線照射前後のスペクトルは，ともにこの周期性が保たれている。このことは，電子線照射後の試料においてポリスチレン骨格が保持されていることを示す。また，電子線照射前の試料の重合度は約10であり，電子線照射後の試料は重合度が約20である。以上の結果は，電子線照射により概ね2本のポリスチレンが架橋していることを示唆する。電子線照射前後の電子吸収スペクトルは，照射前の試料では 260 nm 近傍に，照射後の試料では 280 nm 近傍に吸収ピークを示す。吸収ピークの長波長シフトは，共役系の生成を示唆する。以上の結果から，電子線照射によりポリスチレンにおいて架橋反応が進行するとともに共役系部位が生成し，これが一光子禁制・二光子許容の励起特性を示すことが明らかとなった。

【参考文献】

- [1] M.T. Vala Jr., J. Haebig, and S. A. Rice, *J. Chem. Phys.*, **43**, 886 (1965).
- [2] C.Y. Liang, and S. Krimm, *J. Polymer Sci.*, **27**, 241 (1958).

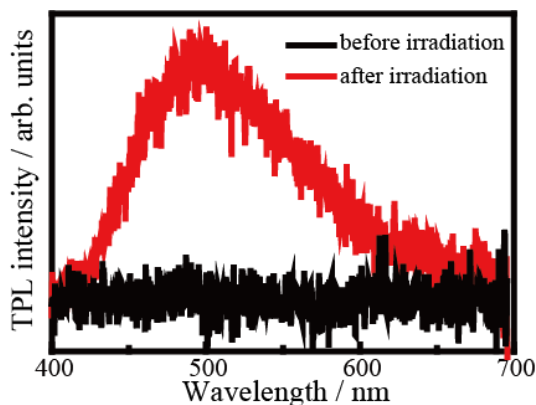


図2. 電子線照射前後のポリスチレン自己集合体の二光子励起発光スペクトル (黒線：電子線照射前，赤線：電子線照射後)。

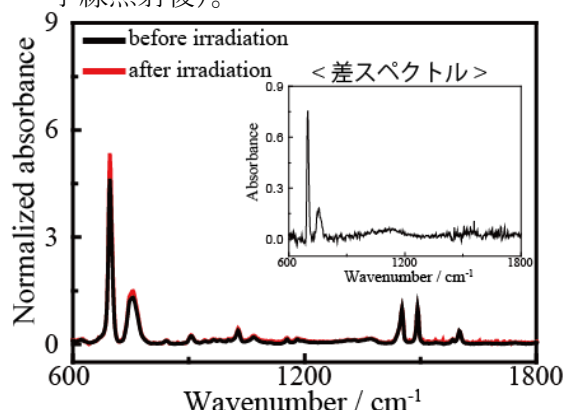


図3. 電子線照射前後のポリスチレン自己集合体の赤外吸収スペクトル (黒線：電子線照射前，赤線：電子線照射後)。インセット：差スペクトル (電子線照射後－電子線照射前)。

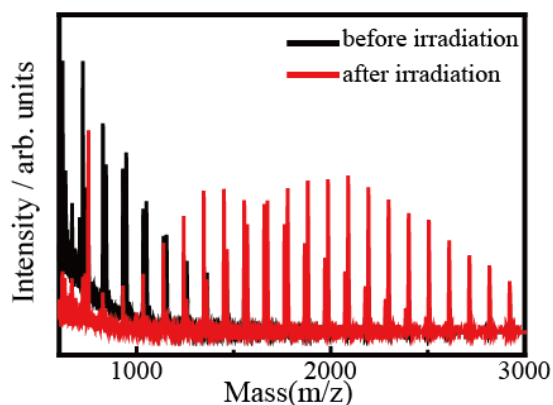


図4. 電子線照射前後のポリスチレン自己集合体の質量スペクトル (黒線：電子線照射前，赤線：電子線照射後)。