

# 時間分解角度可変全反射蛍光分光法による固／固，固／ 液界面における蛍光ダイナミクスの研究

## 学位論文内容の要旨

近年，界面層あるいは表面層における動的な化学構造や分子間相互作用などの研究に全反射蛍光分光法が適用されている。1986年，Masuharaらは時間分解全反射蛍光分光法が高い深さ分解能を有していることを，蛍光プローブとして p-bis(2-(5-phenyleneoxazolyl)benzene) (POPOP) をドーブしたポリスチレンフィルムと N-エチルカルバゾールをドーブしたポリスチレンフィルムの 2 層膜を用いて初めて示し，この分光法が界面層・表面層における動的な蛍光特性の解析手法として有力な手段となることを提案した。しかしながら，これに関する基礎的研究は十分であるとは言いがたい。例えば，試料に対する励起光の入射角度を変えることにより evanescent 波の浸み込み深さを制御し，界面・表面層の性質の depth profiling を行うことが可能であるが，その研究例は未だ少数である。更に，試料が励起光を吸収する場合における evanescent 波の浸み込み深さに関する考察は皆無である。又，時間分解測定を行うことにより，表面・界面の動的挙動のみならず，微環境に関する貴重な情報を得ることができるにも関わらず，その研究例も多いとは言いがたい。

そこで，本研究ではピコ秒時間分解角度可変全反射蛍光分光システムを構築し，高分子フィルムや溶液などの系を対象としてサブミクロンオーダーの固体／固体，固体／液体界面層における蛍光の時間分解・空間（角度）分解測定を行うことにより，界面層における深さ方向に沿った特性・構造の変化，あるいはバルク層とは異なった界面層特有の性質・構造の変化を明らかにすることを目的とした。

第 1 章では，全反射分光法に関する背景と本研究の目的を述べた。

従来の全反射蛍光分光においては，試料による励起光の吸収を考慮せずに行われてきた。しかしながら，本研究では励起波長において吸収の大きい試料を対象とするため，内部反射における励起光の吸収の効果を考慮する必要がある。そこで，第 2 章では全反射蛍光の理論的取り扱いを吸収のある系にまで拡張し，その理論式を導出した。

第 3 章，4 章では固体／固体界面における蛍光測定結果について述べた。本研究では，生体適合材料として用いられるセグメント化ポリウレタンウレア (SPUU)，半導体プロセスにおいてレジスト材料のベース樹脂となるポリヒドロキシスチレン (PHST) を用い，これらの材料の表面層における化学的な特異性と不均一構造について，ビレンの励起二量体（エキシマー）形成を指標として研究を行った。

その結果，SPUU フィルム界面層におけるビレンの会合状態やマイクロ極性はバルク層とは異なっていることが示された。ビレン濃度はバルク層より界面層の方が高いにも関わらず，エキシマー蛍光強度はバル

ク層でより強く観測された。この結果は、フィルム中におけるビレン分子の存在する微視的な環境の違いに起因しており、界面層ではビレン分子は極性基を有するウレタンセグメント近傍に存在し、バルク層では非極性セグメント付近に存在することが示唆された。一方、PHSTフィルムにおいても、界面層からバルク層に沿ってビレンの濃度勾配が生じていることが示され、化学的な不均一構造が明らかにされた。バルク層では、ビレン分子の周囲のミクロ環境は界面層とバルク層で変わらないものの、界面層ではビレン濃度が高くエキシマーを形成しやすいが、バルク層では安定な孤立したサイトにビレンが分布している確率が高いことが示唆された（第3章）。次に、試料に対する励起光の入射角度を変化させることにより、試料中の深さ方向に沿ったビレンの分布に関する情報を得ることを試みた。入射角度を変化させた場合、浸み込み深さに応じて試料による励起光の吸収の寄与が異なる。そこで、第2章で導出した理論式に基づいた計算結果と測定結果を比較して解析を行った。SPUUフィルム系におけるビレンの蛍光強度の角度依存性を解析を行うことにより、界面層からバルクに沿ってビレンの濃度勾配が生じていることが確認された（第4章）。

第5章においては固体／液体界面の蛍光測定結果について述べた。第3章、4章で用いた高分子フィルムは、高分子溶液からスピンコート法により作製している。従って、上に述べたフィルムの不均一構造は高分子溶液からのフィルム形成過程に由来すると考えられる。特に、高分子フィルムと基板であるサファイアとの界面層における不均一構造は溶液と基板表面間の相互作用が関与すると予想されるため、溶液と基板界面近傍における分子運動がバルク層とどのように違うのかを明らかにすることは重要である。そこで、固体（基板）／液体（溶液）界面における相互作用の特徴を蛍光ダイナミクス測定に基づいて明らかにすることを試みた。本研究では、アルコールの溶媒緩和とプロトン移動反応を対象とし、蛍光プローブを溶解した溶液とサファイア基板との界面層からの蛍光を時間分解全反射蛍光分光法を用いて検討した。

アルコール分子はサファイア基板表面との水素結合などによる相互作用により、界面から数十nmの層までバルク層とは異なった挙動を示すことが明らかになった。アルコール分子が界面層においてクラスターを形成しているか、あるいはクラスター自身の運動が遅くなっているためであると考えられる。また、アルコールクラスターの分布は2層モデルで表されるのではなく、界面からバルクに沿って徐々にその分布が変化していることがわかった。一方、水／サファイア界面層における1-ナフトールの光誘起プロトン移動反応について調べ、プロトン移動反応の速度定数を界面層の厚さの関数として解析した。その結果、界面から30nm層の領域では、1-ナフトールから水へのプロトン移動反応速度はバルク層より遅くなることが示された。これは界面層における水のクラスター構造がバルク層とは異なった構造をとっていることによると考えられる。また、そのクラスター構造は界面から離れるに従って徐々にバルクの構造に変化していくと考えられる。NaClを添加した系では水のクラスター構造が破壊され、プロトン移動反応を起こしにくい構造に変化し、その構造変化が界面近傍にまで及んでいることが明らかにされた。

第6章においては、本研究を総括し今後の展望について言及した。

このように、時間分解角度可変全反射蛍光分光法は固／固、固／液界面における特徴的な化学的挙動を明らかにできる、極めて有力な手段であることを示した。界面とバルク層における挙動の相違は必ずしも大きいものでは無いため、微環境を鋭敏に反映する蛍光ダイナミクスの測定は極めて重要であると結論できる。時間分解・空間（角度）分解測定を取り入れることにより、様々な異相界面における化学の特異性が明らかにできるものと期待される。

# 学位論文審査の要旨

主 査 教 授 喜多村 昇

副 査 教 授 魚 崎 浩 平

副 査 教 授 下 村 政 嗣

副 査 助 教 授 金 幸 夫

## 学 位 論 文 題 名

### 時間分解角度可変全反射蛍光分光法による固／固，固／ 液界面における蛍光ダイナミクスの研究

近年，界面層あるいは表面層における動的な化学構造や分子間相互作用などの研究に全反射蛍光分光法が適用されているが，その基礎的研究は十分であるとはいいがたい。例えば，試料に対する励起光の入射角度を変えることにより光の浸み込み深さを制御し，界面・表面層の性質のデプスプロファイリングを行うことが可能であるが，その研究例は未だ少数である。また，試料が励起光を吸収する場合における光の浸み込み深さに関する考察は皆無である。更に，時間分解測定を行うことにより，表面・界面の動的挙動のみならず，微環境に関する貴重な情報を得ることができるにも関わらず，その研究例も多いとはいいがたい。本論文は，このような現況にある全反射蛍光分光法について，時間分解角度可変全反射蛍光分光システムを構築し，これを用いて固体／固体，固体／液体界面層における化学的な特性を明らかにすることを目的として研究を行った結果をまとめたものである。

第1章では，全反射分光法に関する背景と研究の目的を述べている。

第2章では，全反射蛍光の理論的取り扱いを吸収のある試料系にまで拡張し，その理論式を導出した結果について述べている。

第3章，4章では固体／固体界面における蛍光測定結果について述べている。生体適合材料として用いられるセグメント化ポリウレタンウレア（SPUU），レジスト材料のベース樹脂となるポリヒドロキシシスチレン（PHST）を用い，これらのフィルムの表面層における化学的な特異性と不均一構造について，ピレンの励起二量体（エキシマー）形成を指標として研究を行った。SPUUフィルム界面層におけるピレンの会合状態やミクロ極性はバルク層とは異なっていることを示した。ピレン濃度はバルク層より界面層の方が高いにも

関わらず、エキシマー蛍光強度はバルク層でより強く観測された。この結果は、フィルム中におけるピレン分子の存在する微視的な環境の違いに起因しており、界面層ではピレン分子は極性基を有するウレタンセグメント近傍に存在し、バルク層では非極性セグメント付近に存在することを明らかにした。PHSTフィルムにおいても、界面層からバルク層に沿ってピレンの濃度勾配が生じていることが示され、高分子固体／固体界面層においては、化学的な不均一構造を持つことが一般的であることを明らかにした。更に、試料に対する励起光の入射角度を変化させることにより、試料の厚さ方向に沿ったピレンの分布を測定した。SPUUフィルム系におけるピレンの蛍光強度の角度依存性の測定結果と第2章で導出した理論式に基づいた計算結果とを比較した結果、界面層からバルクに沿ってピレンの濃度勾配が生じていることを確認した。

第5章においては固体／液体界面の蛍光測定結果について述べている。まず、クマリン色素の励起状態緩和ダイナミクスの測定から、アルコール分子はサファイア基板表面との水素結合などによる相互作用により、界面から数十nmの層までバルク層とは異なった挙動を示すことを明らかにした。アルコール分子が界面層においてクラスターを形成しているか、あるいはクラスター自身の運動が遅くなっているためであると考えられる。また、アルコールクラスターの分布は2層モデルで表されるのではなく、界面からバルクに沿って徐々にその分布が変化していることを示した。一方、水／サファイア界面層における1-ナフトールの光誘起プロトン移動反応について調べ、プロトン移動反応の速度定数を界面層の厚さの関数として解析した。その結果、界面から30nm層の領域では、1-ナフトールから水へのプロトン移動反応速度はバルク層より遅くなることが示された。これは界面層における水のクラスター構造がバルク層とは異なった構造をとっていることによるものである。また、そのクラスター構造は界面から離れるに従って徐々にバルクの構造に変化していくと考えられる。

第6章においては、本論文を総括し今後の展望について言及している。

これを要するに、著者は、時間分解角度可変全反射蛍光分光法を開発することにより、固／固、固／液界面における特徴的な化学的挙動を明らかにした。特に、試料による励起光の吸収を考慮した理論式を導出し、これにより実験結果を解析したことは世界的に初めての試みであり、高く評価することができる。従って、本研究結果は全反射蛍光分光法の発展に大きく貢献するものである。

よって著者は、北海道大学博士（理学）の学位を授与される資格あるものと認める。