

高分子溶液のフェムト秒ダイナミクス

Femtosecond Dynamics in Polymer Solutions

(高分子学会推薦)

代表研究者 東京大学 城 田 秀 明 University of Tokyo Hideaki SHIROTA

The picosecond to nanosecond solvation dynamics in liquid poly (ethylene glycol) s (PEG) with the molecular weights of 150–600 and liquid crown ethers (CE), 12-crown-4 and 15-crown-5, have been characterized using a picosecond time-resolved fluorescence spectroscopy. The observed solvation dynamics for the PEGs and CEs shows a biexponential function. The faster solvation time constant of 130 ps is insensitive to the molecular weight and the molecular geometric structures. The slower solvation time constant (0.5–1.6 ns) depends on the molecular weight and the molecular geometric structure of the macromolecules.

The deuterium isotope effect of the end hydroxyl groups of PEG on the solvation dynamics has also been investigated to see the role of the end groups on the solvation dynamics. The slower solvation component becomes slower by deuterium isotopic substitutions of the PEG's end groups. The result indicates that the slower solvation dynamics for the poly(ethylene oxide)s is influenced by the molecular structure including the presence of the hydroxyl groups.

In order to investigate the faster dynamics of polymer solutions the femtosecond optical Kerr effect spectroscopy set-up is now constructing. About 10 fs pulse from a lab-built titanium sapphire laser is obtained. I believe new facts regarding the dynamics of polymer solutions will appear by the femtosecond optical Kerr effect spectroscopy.

研究目的

高分子溶液に代表される複雑な凝縮相において、時間スケールの全く異なる局所運動と全体運動が同調し、重要な機能を担うということが多々ある。例えば、高分子の側鎖やセグメントのダイナミクスは数ピコ (10^{-12}) 秒から数十ピコ秒、高分子全体のダイナミクスはナノ (10^{-9}) 秒以上であるにもかかわらず、これらのダイナミクスが結合しているということが示唆されている。さらに短い時間領域であるフェムト (10^{-15}) 秒スケールの高分子溶液の挙動は、分子運動の最も重要な初期時間領域にあるが、これまでほとんど研究されてこなかった。本研究の目的は、フェムト秒領域における様々な高分子と溶媒の分子間運動のダイナミクスに注目し、その運動がどのように他の運動と同調、結合して

いるか、また鍵となる分子間運動は何なのかについて明らかにすることである。本研究では、この目的を達成すべく、フェムト秒分光装置の作製およびピコ秒からナノ秒領域の液体高分子のダイナミクスにおける分子量依存性や分子構造の影響について検討した。

研究経過と考察

(1) 線形高分子液体のピコ秒ダイナミクスの分子量依存性

まず、ピコ秒ダイナミクスの測定を行った。ターゲットの高分子として、典型的な水溶性高分子の一つであるポリエチレングリコールを選んだ。この高分子は主鎖のみから成る高分子なので、側鎖基を考慮せずに主鎖と末端基の運動性のみに注目

できる。分子量依存性を検討するために、6種類の液体ポリエチレングリコール（分子量：150, 194, 238, 300, 400, 600）について、蛍光プローブ（クマリン 153）を用いて、その動的蛍光ストークスシフトを測定することにより、ピコ秒からナノ秒領域の高速ダイナミクスをキャラクタライズした。

Figure 1 にクマリン 153 の異なる分子量のポリエチレングリコール中における溶媒和ダイナミクスの相関関数 $S(t)$ を示す。 $S(t)$ は、時間分解蛍光スペクトルの極大波数の規格化された時間変化であり、次式で表される。

$$S(t) = \frac{\nu(t) - \nu(\infty)}{\nu(0) - \nu(\infty)} \quad (1)$$

ここで、 $\nu(t)$, $\nu(0)$, $\nu(\infty)$ は、それぞれ、時間 t , 0, 無限大（平衡に達した時）における蛍光スペクトルの極大波数である。各サンプルにおける $S(t)$ は、二成分の指数関数で解析できた。速い溶媒和の成分 (τ_{s1}) は、約 130 ピコ秒であり、ポリエチレングリコールの分子量に依存しない。一方、遅い溶媒和の成分 (τ_{s2}) は、0.5–1.6 ナノ秒の範囲で、ポリエチレングリコールの粘度および分子量に線形的に依存する。

他の報告との比較から、この研究で観測された分子量に依存しない約 130 ピコ秒の成分は、高分子主鎖のセグメントの協奏的な運動であることが明らかになった。一方、0.5–1.6 ナノ秒の遅い溶媒和成分であるが、通常、この分子量範囲の高分子の緩和時間は、分子量の二乗に比例する。しかしながら、ポリエチレングリコールでは、通常の

高分子には見られない分子量依存性を示すことが明らかになった。

また、液体巨大分子中で、蛍光プローブがどのような時間スケールで回転運動を行っているかを明らかにするために、時間分解蛍光異方性測定を行った。その動的挙動は、二成分の指数関数で示すことができた。興味深いことに、溶媒和ダイナミクスの結果と同様、速い成分はポリエチレングリコールの分子量に依存せず、遅い成分はポリエチレングリコールの分子量および粘度に線形的に依存することがわかった。このような溶媒和時間とプローブの回転時間の関係は、アルコールやアセトニトリルなど分子溶液で認められるものであり、高分子としては低分子量の液体ポリエチレングリコールについても類似の関係があることを示している。

(2) 液体巨大分子の幾何構造の影響

ポリエチレングリコールは線形的な幾何構造を持つが、構成単位 ($\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}$) が同じで環状の幾何構造を持つクラウンエーテルとの比較を行うことにより、局所的な分子運動や集団的なダイナミクスについて構成単位と幾何構造のダイナミクスに与える影響を知りえることが期待できる。

試料の液体クラウンエーテルとして、12 員環（4 つの構成繰り返し単位）と 15 員環（5 つの構成繰り返し単位）を用いた。これら 2 種類のクラウンエーテルについて、クマリン 153 を用いて、溶媒和ダイナミクスの測定を行った。クラウンエーテルの溶媒和ダイナミクスについても、ポリエチレングリコールと同様、二成分の指数関数で解析できた。興味深いことに、速い溶媒和時間は、ポリエチレングリコールと同じく約 130 ピコ秒であった。遅い成分の溶媒和時間は、4 員環と 5 員環でそれぞれ、約 1.0 ナノ秒と 1.6 ナノ秒であった。一方、重合度が 4 と 5 のポリエチレングリコールは、それぞれ、約 0.66 ナノ秒、約 0.80 ナノ秒である。

約 130 ピコ秒の速い溶媒和については、ポリエチレノキシドの分子量が変化しても、また、その幾何構造が線形、環状にかかわらず一定である。先に述べたように、この成分は、高分子主鎖のセグメントの協奏的な運動によるものである。構成単位が二つであるジオキサンの溶媒和ダイナミクスについては、米国 Maroncelli のグループによって報告されているが、このような時定数を持つ

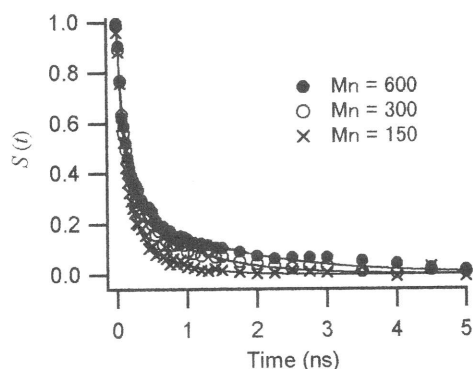


Figure 1. Solvation correlation functions $S(t)$ for C153 in poly(ethylene glycol)s with the molecular weights of 600, 300, 150.

溶媒和成分は、報告されていない。このことから、環状の分子でも構成単位が四つ程度になれば、線形のポリマーとあまり変わらない(環状という形状のために動きが拘束されるということなく)局所運動を行うことができることが明らかになった。

一方、クラウンエーテルの遅い溶媒和成分であるが、同じ構成繰返単位数を持つポリエチレングリコールに比べ遅い時定数を持つ。それぞれの粘度は、ポリエチレングリコールの方がクラウンエーテルのものより大きい。通常、溶媒和ダイナミクスは、分子(もしくはその局所部分)の持つ双極子の配向運動によるものなので、粘度が大きくなると遅くなる。

クラウンエーテル中におけるクマリン 153 の回転運動ダイナミクスを、時間分解偏光解消の測定から求めたところ、これも二成分の時定数を持ち、速い成分はポリエチレングリコールとほぼ同じであり、遅い成分についてはポリエチレングリコール中よりもかなり速いことがわかった(約 2~3 倍程度)。これは、クマリン 153 の回転時間が粘度と良い相関があることを示している。

Figure 2 に遅い溶媒和時間(τ_{s2})とクマリン 153 の遅い回転時間(τ_{r2})の関係を示す。丸はポリエチレングリコールを四角はクラウンエーテルを示す。ポリエチレングリコールとクラウンエーテルでは、溶媒和時間とプローブ回転時間の関係が明らかに異なることがわかる。単純な分子液体において、水酸基を持つ一級のアアルコールは、アセトニトリル

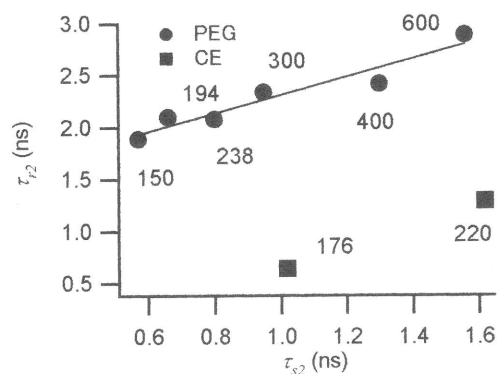


Figure 2. Slower solvation time constants (τ_{s2}) vs. slower probe reorientation time constants (τ_{r2}) for coumarin 153 in poly(ethylene glycol)s and crown ethers. Figures around marks indicate the molecular weights.

などのアプロテックな溶液とは異なる溶媒和時間とプローブ回転時間の関係を示すことが、1997年にアメリカのグループにより報告されている。Figure 2 に示す本研究結果は、純粋な幾何構造の影響だけではなく、ポリエチレングリコールやクラウンエーテルなどの液体巨大分子についても水素結合を行う水酸基の影響が現れている可能性があることを示すものである。

(3) 液体ポリエチレングリコールの末端水酸基の重水素化効果

上記(1)および(2)の研究で、ポリエチレングリコール末端水酸基が遅い溶媒和ダイナミクスになんらかの影響を与えていることが示唆された。そこで、この末端水酸基が行っている水素結合の影響を見るために、分子量 150, 194, 400 のポリエチレングリコールの重水素化効果について検討を行った。これらの試料は、重水と混合攪拌の後、真空乾燥することにより調製した。赤外吸収スペクトルから、いずれも 90 %以上の末端水酸基が重水素化されていることを確認し、実験サンプルとした。

Figure 3 に分子量 400 を持つポリエチレングリコールの重水素化されたものとされていないものについての溶媒和ダイナミクスの比較を示す。白丸は非重水素化ポリエチレングリコール、黒丸は重水素化ポリエチレングリコールを示す。Figure 3 からわかるように、重水素化ポリエチレングリコールの溶媒和ダイナミクスは、約 0.15 ナノ秒くらいまではほとんど非重水素化ポリエチレングリコールと変わらないが、それより長い時間領域において、若干遅くなっていることが分る。こういった重水素効果は、分子量が 150 や 194 のポリエチレングリコールについても確認された。

これらの重水素化ポリエチレングリコールの溶媒和ダイナミクスについても、非重水素化ポリエチレングリコールと同様、二成分の指数関数で特性付けられた。約 130 ピコ秒の速い溶媒和は非重水素化ポリエチレングリコールと変わらないが、サブナノからナノ秒の時定数を持つ遅い溶媒和成分は非重水素化ポリエチレングリコールのものとは比べ約 1.2 倍程度遅くなることが明らかになった。これは、メタノールなど他の水素結合性溶液の溶媒和ダイナミクスにおける重水素効果と同程度である。

一方、蛍光プローブクマリン 153 の重水素化ポ

リエチレングリコール中の回転運動ダイナミクスについて実験を行ったところ、速い成分、遅い成分共に、非重水素化ポリエチレングリコールのものとほぼ同じであることが明らかになった。通常、重水素化された水素結合溶液中では、そのバルク粘度が重水素化されることにより大きくなるため、プローブ分子の回転運動時間は遅くなることが知られている。このことは、ポリエチレングリコールの末端水酸基が直接的に蛍光プローブと水素結合をしていないものと考えられる。対照的に、サブナノ秒から数ナノ秒の遅い溶媒和ダイナミクスは、重水素効果が見られる。これは、ポリエチレングリコールの末端水酸基による直接的なクマリン 153 への溶媒和の寄与ではなく、間接的な運動が溶媒和へ寄与していることが示唆されている。これらの結果から、ポリエチレングリコールとクラウンエーテルにおける遅い溶媒和成分の違いは、末端水酸基の寄与がある。しかしながら、その大きな時定数の違い(構成繰返単位が同じもので比較した場合、クラウンエーテルの方がポリエチレングリコールよりも溶媒和時間が遅い)と異なる分子量依存性の違いから、幾何構造の違いによる影響がより大きいものと考えられる。

(4) フェムト秒光カー効果分光装置の作製

一方、高分子液体の超高速ダイナミクスを観測するため、フェムト秒光カー効果分光装置の光源となるフェムト秒チタンサファイアレーザーのパーツを購入し作製した。Figure 4(a)にレーザーの概略を示す。短パルスを得るため、チタンサファイアの結晶の厚さが薄いもの(3 mm)を用いて

いる。レーザー光のキュラクタイゼーションを行ったところ、出力が約 300 mW、中心波長が 790 nm、半値幅は約 70 nm (Figure 4(b))であった。これは、時間に換算すると約 10 fs であり、フェムト秒光カー効果分光装置の光源として十分な性能を有す。現在、この光源を使って分光測定系を作成中である。

まとめ

本研究では、フェムト秒領域における高分子溶液のダイナミクスおよびそのダイナミクスと遅いダイナミクスの結合性を明らかにするために、フェムト秒分光装置の作製およびピコ秒からナノ秒領域の液体高分子のダイナミクスにおける分子量依存性や分子構造の影響について検討した。ピコ秒からナノ秒領域のポリエチレングリコールのダイナミクスについては、分子量や分子構造による

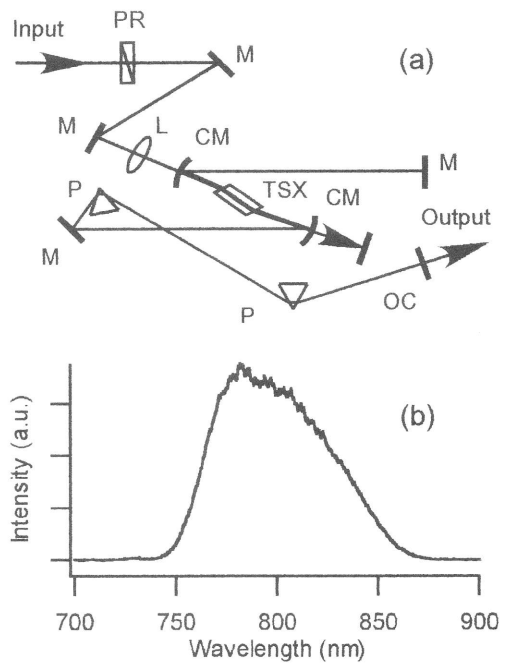


Figure 4. (a) Schematic diagram of a lab-built Ti:sapphire laser. PR: polarization rotator, L: lens, M: high refraction mirror, P: fused silica prism, CM: curvature mirror, high reflector for 800 nm and high transmission for 532 nm, TSX: titanium sapphire crystal. (b) Spectrum of the Ti: sapphire laser. $\Delta\lambda = 72$ nm (corresponds to 9.4 fs).

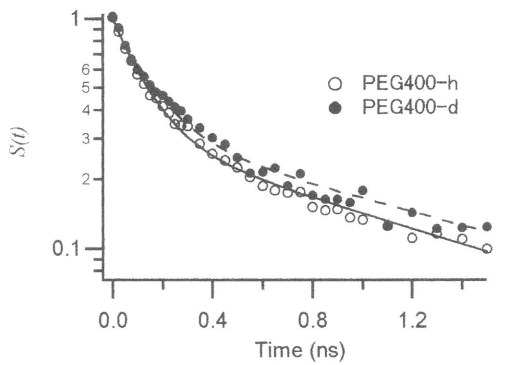


Figure 3. Solvation dynamics for deuterated and undeuterated poly(ethylene glycols) with the molecular weight of 400.

影響が現れるダイナミクスとそれらに依らないダイナミクスを明らかにした。また、フェムト秒分光装置の光源レーザーを作製し、約 10 フェムト秒のパルスを得た。今後、この作製した光源レーザーを用いたフェムト秒光カー効果分光装置をさせ、フェムト秒領域の高分子溶液のダイナミクスを明らかにし、ピコ秒、ナノ秒領域のダイナミクスとの比較からダイナミクスの結合性などを検討していく。

研究発表

学会発表

1. 城田秀明、瀬川浩司; 液体ポリエチレングリコールの溶媒和ダイナミクス、第 51 回高分子学会年次大会、横浜、2002 年 5 月
2. 城田秀明、瀬川浩司; 蛍光プローブでみるポリエチレンオキシドの動的挙動、第 51 回高分子討論会、北九州、2002 年 10 月
3. H. Shirota, H. Segawa; Picosecond Solvation Processes in Liquid Poly (Ethylene Oxide)s, IUPAC-PC 2002, Kyoto, Dec. 2002.

論文発表

1. H. Shirota, H. Segawa; Time-Resolved Fluorescence Study on Liquid Oligo (Ethylene Oxide)s: Coumarin 153 in Poly (Ethylene Glycol)s and Crown Ethers, *J. Phys. Chem. A*, In press.
2. H. Shirota, H. Segawa; Deuterium Substitution Study on Solvation Dynamics of Liquid Poly (Ethylene Glycol)s, Submitted to *Chem. Phys.*