

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 27 年 5 月 22 日現在

機関番号：34419

研究種目：若手研究(B)

研究期間：2013～2014

課題番号：25870938

研究課題名(和文)表面修飾ナノ粒子分析を目指した、ATR-FUV分光測定による分析深さの精密化

研究課題名(英文)Refinement of surface analysis of nanoparticle with surface modification by using ATR-FUV measurement

研究代表者

森澤 勇介(MORISAWA, Yusuke)

近畿大学・理工学部・講師

研究者番号：60510021

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,300,000円

研究成果の概要(和文)：ポリスチレンナノ粒子(PSNP)および表面修飾されたPSNPの電子状態を多角入射減衰全反射遠紫外分光法(VIA-ATR-FUV)によって測定した。VIA-ATR-FUVは、固体試料の遠紫外スペクトルを測定し、表面からの深さの変化を研究することができる。PSNPを規則正しく配置し凹凸ある面での測定精度向上を目指して研究を行い、波長より大きいPSNPではエバネッセント波の散乱の影響を受けること、一方で、より小さなナノ粒子のスペクトルはPS均一膜と同様のスペクトルが観測された。電磁波計算との比較により、表面100nm以内に焦点を当てた電子状態分析の可能性を見出した。

研究成果の概要(英文)：Electronic states of polystyrene nano particle (PSNP) whose diameters are 50-500 nm and surface modified PSNP were observed by variable-incidence-angle (VIA) measurement of attenuated total reflectance spectroscopy in the far-ultraviolet region (ATR-FUV). The VIA-ATR-FUV has enabled us to measure the FUV spectra for solid samples without peak-saturation by nitrogen gas purge, and to study the variation in the depth from the surface. In order to arrange the PSNP on the surface with regularity, spin coater was used to form films. The spectra of spin-coated PSNP film could be measured with good reproducibility. It was found that PSNP with larger diameters than wavelength are strongly affected by the real part of refractive index, that is effect of scattering, on the other hand, the spectra of the smaller nano-particle was similar to that of the uniform PS film. The variation in the depth were analyzed by using FDTD method of electromagnetic wave.

研究分野：分子分光学

キーワード：遠紫外分光学 ポリスチレンナノ粒子 減衰全反射法 電子状態 表面分析

1. 研究開始当初の背景

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。申請者ら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。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 の開発を進めていた。しかし、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。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。

2. 研究の目的

本応募課題はこの実験結果に着想を得て、申請者は nm サイズの不均一さに対して精度の高い解析法を開発すれば、上記の問題を解決するだけでなく、ナノサイズの表面に対する使いやすいうえに分光情報を含んだ分析手法として確立できるのではないかと考えた。高分子ナノ粒子分散液は制御された不均一さをもつ試料系であり、この測定により高精度な深さ解析法を開発することができる。これを用いて、ATR-FUV スペクトルの入射角依存性およびナノ粒子粒径依存性をあきらかにし、制御された不均一さをもつ測定物に対する分析深さに対して分解能の高い測定法を確立し、さらには修飾された官能基およびそのベースとなるナノ粒子骨格の電子状態がどのように変化するかを明らかにする。

3. 研究の方法

高精度な深さ見積もりを実現するために、入射角依存測定を行う必要があり、角度再現性のよい入射可変プローブを開発する。角度依存測定により、もぐりこみ深さの異なる ATR-FUV スペクトルを得ることができる。スペクトルから深さ情報を得るためには、精度よく深さに対する情報が制御された試料の測定が必要である。その資料としてナノ粒子分散液を用いる。ナノ粒子分散液の粒子径を変えることで、系内の溶媒が埋める空隙部と粒子が存在する部分とを見積もることができる。ナノ粒子分散液の ATR-FUV スペクトル角度依存測定結果における溶媒による吸収と粒子による吸収の比をモデル化した不均一系によって再現することで、ATR-FUV の深さ情報が実証できる。解析法を確立し、表面修飾ナノ粒子の測定を行う。

4. 研究成果

ポリマーを ATR-FUV で測定した時に、官能基と主鎖の電子状態が別々に観測されることが、この研究により明らかになった。(論文1)このことを利用して、以下のスペクトルを解析した。

ポリスチレンナノ粒子(PSNP)および表面修飾された PSNP の電子状態を多角入射減衰全反射遠紫外分光法(VIA-ATR-FUV)によって測定した。VIA-ATR-FUV は、固体試料の遠紫外スペクトルを測定し、表面からの深さの変化を研究することができる。(図1)



図1 界面上に並んだ PSNP と dp を変えることによる深さ依存測定。特定面を制御された凹凸が形成される。

PSNP を規則正しく配置し凹凸ある面での測定精度向上を目指して研究を行い、波長より大きい PSNP ではエバネッセント波の散乱の影響を受けること、一方で、より小さなナノ粒子のスペクトルは PS 均一膜と同様のスペクトルが観測された。(図2)

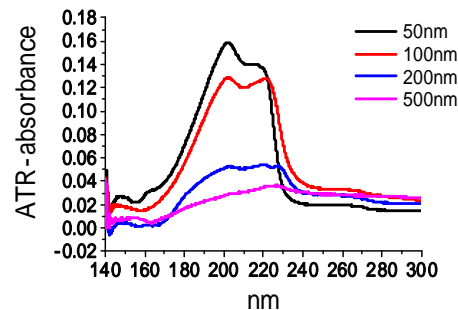


図2 入射角 70°における PSNP の ATR-FUV スペクトルのサイズ依存性。

測定波長と同程度の 200nm 以上においては長波長側に屈折率の実数による影響と思われるピークが観測された。一方で、100nm 以下では側鎖にあるベンゼン環に特有の吸収が観測された。これをクラマース・クローニツヒ変換を行って、屈折率の虚部となる吸収係数の入射角依存性を算出した。(図3)

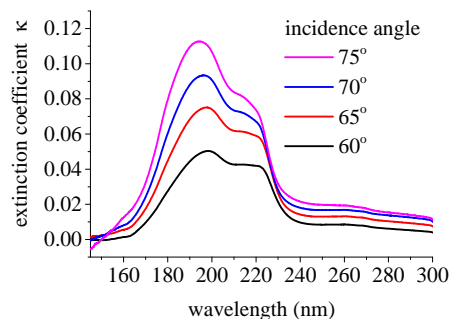


図3 100nm 径の PSNP 粒子の吸収係数スペクトルの入射角依存性

吸収係数はベンゼン環に特有の3つの遷移のバンド(A-X; 260nm、B-X; 220nm、C-X; 200nm)を示した。一方で、入射角が小さくなり、dpが大きくなるにつれて、吸光係数が小さくなることは、モデルと一致しないことも明らかになった。
 新たなモデル計算として電磁波計算との比較により、表面100nm以内に焦点を当てた電子状態分析の可能性を見出した。(図4)

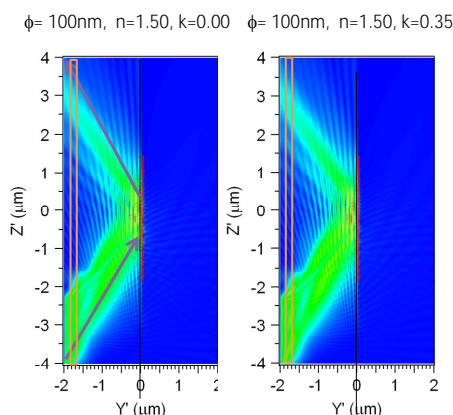


図4 電磁波計算のFDTD計算実施例。y=0にがIREとサンプルのかいめんとなっており、界面にPSNPが並んでいる。下から光が入射し、界面において全反射し右に抜けていく。左がPSNPに吸収がある場合、右が吸収のない場合の計算結果。左右の比較により、吸光度を算出できる。

5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文](計 1件)

1. Yusuke Morisawa, Manaka Yasunaga, Harumi Sato, Ryoichi Fukuda, Masahiro Ehara, and Yukihiro Ozaki, "Rydberg and π - π^* Transitions in Film Surfaces of Various Kinds of Nylons Studied by Attenuated Total Reflection Far-Ultraviolet Spectroscopy and Quantum Chemical Calculations: Peak Shifts in the Spectra and Their Relation to Nylon Structure and Hydrogen Bondings" The Journal of the Physical Chemistry B, 査読有, Vol.118, p.p.11855-11861 (2014)

[学会発表](計 10件)

1. 森澤勇介、越智高士「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表面分光分析」平成27年度日本分光学会年次講演会、2015年6月1日~3日(東京工業大学、東京)
2. 森澤勇介、越智高士「減衰全反射遠紫

外分光法による、表面修飾したポリスチレンナノ粒子の分析」日本分析化学会第75討論会、2015年5月23日~24日(山梨大学、山梨)

3. 森澤勇介、越智高士、領木貴之、田中嘉人、田邊一郎、尾崎幸洋「減衰全反射遠紫外分光法を用いたポリスチレンナノ粒子表面の電子状態分析」日本化学会第95春季年会、2015年3月26日~29日(日本大学、千葉)
4. Yusuke Morisawa, Erika Tanimura, Masahiro Ehara, Yukihiro Ozaki, "Study of the electronic state on nano-surface of cast LDPE film by using ATR-FUV spectroscopy; Redcution of the HOMO-LUMO gap on the surface" SciX2014 2014年9月28日~10月3日(Reno, NV, アメリカ)
5. 森澤勇介、越智高士、植松祐貴、尾崎幸洋「多角入射減衰全反射遠紫外分光法を用いたポリスチレンナノ粒子のスペクトル解析」第8回分子科学討論会、2014年9月21日~24日(広島大学、広島)
6. 森澤勇介、谷村恵里香、江原正博、尾崎幸洋、「減衰全反射遠紫外分光法を用いた固体表面の分光分析」日本分析化学会第63年会、2014年9月17日~19日(広島大学、広島)
7. 森澤勇介、植松祐貴、尾崎幸洋「減衰全反射遠紫外分光法を用いたポリスチレンビーズの電子状態の研究」平成26年度日本分光学会年次講演会、2014年5月26日~28日(理化学研究所、埼玉)
8. 森澤勇介、谷村恵里香、江原正博、尾崎幸洋、「アニーリングによるポリスチレン表面の電子状態の変化」日本化学会第94春季年会、2014年3月27日~30日(名古屋大学、愛知)
9. 森澤勇介、立花慎、谷村恵里香、江原正博、尾崎幸洋「減衰全反射遠紫外分光を用いたポリマー表面の電子状態」第7回分子科学会、2013年9月24日~27日(京都テルサ、京都)
10. 森澤勇介、江原正博、尾崎幸洋「減衰全反射遠紫外分光法を用いた凝縮相における分子の電子遷移を用いた分析」日本分析化学会第62年会、2013年9月10日~12日(近畿大学、大阪)

[図書](計 0件)

〔産業財産権〕
出願状況（計 0件）

取得状況（計 0件）

〔その他〕
ホームページ等
<http://www.chem.kindai.ac.jp/spectroscopy/information2.html>

6．研究組織

(1)研究代表者

森澤 勇介（MORISAWA Yusuke）

近畿大学工学部・講師

研究者番号：60510021