カット=分子の回転ブラウン運動によるけい光の偏光成分強度の減衰曲線*

けい光法による高分子の分子運動と分子配向の研究

西島安則・山本雅英・小野木禎彦

Yasunori Nishijima, Masahide Yamamoto, Yoshihiko Onogi, 京都大学工学部

1. けい光法の発展

光励起されたけい光性分子（あるいは基）の（a）回転拡散によるけい光の偏光解消，（b）分子内回転によるけい光の消光，また，（c）並進拡散によって律速される二分子衝突によるけい光の消光などの現象が，それぞれ，高分子の分子運動の研究に応用されてきた。一方，高分子固体中に分散されたけい光性分子の発するけい光の偏光特性の角度分布の解析から，分子配向挙動についての新しい情報が得られることが見いだされた。こうして，けい光法（Fluorescence Method）による高分子の研究の基礎が確立してから20年ほどになる^{1),2)}。

分子運動の研究においては，ミクロブラウン運動など高分子系での分子運動を特徴づける緩和時間領域とナノ秒域にあるけい光寿命の好都合な重なるために，高分子研究の広い分野でけい光法は顕著な発展をしている^{3)~5)}。特に，最近になってパルス励起によるけい光発光特性の時間分解測定技術が進歩し，前述

の（a）の回転偏光解消では，分子回転の緩和時間の多重性の解析が可能になり，けい光性プローブの開発と相まって，高分子鎖の運動について，より詳細な定量的解析が進められている。また，（c）のけい光消光では，けい光の消光と励起2量体（excimer）や励起錯体（exciplex）の発光の両者の減衰過程の解析から，分子内けい光消光による分子鎖のコンホメーションの緩和過程の研究に新しい途が開かれた。さらに，（b）の分子内回転によるけい光消光は励起分子の一分子的なエネルギー緩和に対するミクロ環境の効果がより詳しく研究され，今後，界面や多相系の研究に新しく発展することが期待される。

分子配向の研究においては，けい光の偏光特性の角度分布の解析におけるけい光性分子の配向分布関数の理論的な取り扱い，ならびに，マトリックスの光学的異方性の効果についての解析法が確立して，分子配向挙動についての，定量的評価が可能になった。さらに，最近になって，配向下での分子運動についても，その緩和時間の分布や異方性が評価できるようになった。高分子膜や液晶系におけるこの方法の発展が期待される。

最近のけい光法の広い分野での活用を示す総説などをあげておく^{6)~10)}。

* Z軸方向に電気ベクトルをもつ線偏光パルス励起光で励起した場合に，けい光寿命(τ)を10 ns，回転緩和時間(ρ)を3 nsとして，15 nsの間の $i_{||}(t)$ および $i_{\perp}(t)$ の減衰過程を計算して，各軸方向のプロファイルを示した。

Studies on Molecular Motion and Orientation of High Polymers by the Fluorescence Method

西島安則 京都大学工学部（606 京都市左京区吉田本町）教授・工博（写真中央）

昭和24年京都大学工学部卒。京都大学大学院特別研究生となる。28~31年ブルックリン工科大学留学。34年京都大学工学部講師，38年助教授，44年より現職。現在，高分子構造・高分子光化学物理の研究に従事。＜趣味＞自然科学史

山本雅英 同上，助教授・Ph.D.（写真左）

昭和36年京都大学大学院工学研究科修士課程修了。36~40年ブルックリン工科大学留学。40年京都大学工学部講師，44年より現職。専門は高分子系の光物理・光化学。＜趣味＞美術鑑賞，園芸

小野木禎彦 同上，助手・工博（写真右）

昭和44年京都大学大学院工学研究科博士課程修了。44年より現職。52~54年米国テネシー州立大学研究員。専門は高分子構造・物性。＜趣味＞スポーツ，園芸

●: θ 溶媒 (20°C), ■: ジオキサン溶媒 (60°C), ▲: ジオキサン溶媒 (30°C)

図 1 PEO 鎖の分子内末端基間エキシマー形成速度定数 k_1 と鎖長 l との関係

2. 高分子の分子運動の研究

2-1. 希薄溶液中の高分子鎖の運動

けい光性プローブ、アントラセン (An), 9, 10-ジフェニルアントラセン (DPA), ペリレン (Pe) などを、ポリスチレン (PS) 鎖, ポリエチレンオキシド (PEO) 鎖などの主鎖中, 側鎖あるいは分子鎖末端に結合して, けい光の偏光成分強度 ($i_{//}$ および $i_{\perp}$) をそれぞれ時間分解測定すると, 発光異方性比 (anisotropic ratio) $r(t)$ の減衰過程が解析できる。ここで, $r(t) = [i_{//}(t) - i_{\perp}(t)] / [i_{//}(t) + 2i_{\perp}(t)]$ であり, もしも単一の緩和時間をもつ回転偏光解消であれば, $r(t)$ は単純な指数関数的減衰を示す。このような方法で高分子鎖の運動の緩和時間を解析する研究が成果をあげている^{11), 12)}。Pe 基を PS 鎖の側基や末端に結合した系では, 緩和時間が分子鎖長とともに増大するが, 分子量にして数万程度から飽和する傾向が見られる。分子鎖末端の緩和時間は分子鎖の中間のそれより常に短く, たとえば, 30°C のベンゼン溶媒中での PS 鎖では, 飽和値にして, 鎖末端で 2 ns, 中間で 3.5 ns の値が得られている¹¹⁾。 $r(t)$ はともに単一の緩和時間でシミュレートされた。けい光性プローブの遷移モーメントが分子鎖軸に平行になるように主鎖中に結合させると, $r(t)$ の解析から主鎖ボンドの角度相関時間が評価できる。 $r(t)$ の解析に, Valeur らはダイヤモンド格子鎖上の 3 ボンドおよび 4 ボンドの運動を想定したモデルを用いた¹³⁾。このモデルによると, 角度

PS: $M_w = 5.6 \times 10^4$, $M_w/M_n = 1.07$, 溶媒: ベンゼン (25°C), けい光性プローブ: DPO, $r(t) = r_0[A_1 \exp(-3t/\rho_1) + A_2 \exp(-3t/\rho_2)]$

図 2 PS 濃厚溶液中の緩和時間

の自己相関関数は二つの緩和時間 ρ と θ で記述される。 ρ はコンホメーションの変化を特性づけ, ボンド回転の頻度と格子特性の関数である。 θ は分子鎖のより遅い運動モードかあるいは理想格子からのずれの寄与を表わす相関時間であると解釈される。このモデルは, けい光の偏光解消, 誘電緩和, 電子スピン緩和, 核スピン緩和などの結果の解析に用いられているが, ρ と θ との実在鎖との対応は必ずしも明確でなく, 今後さらに, $r(t)$ の測定の精密化と, 分子鎖モデルの発展が望まれる^{14)~16b)}。

DNA や RNA のヘリックスにインターカレートしたけい光性分子エチジウムのけい光の $r(t)$ が測定され, ヘリックスを弾性的な棒とみなしたモデルによる解析が試みられている^{17), 18)}。

高分子電解質, ポリアクリル酸などにけい光性プローブを結合させて, 解離にともなう分子鎖の形態変化と分子鎖運動の緩和時間の変化が比較されている^{19), 20)}。

分子鎖の運動を解析する今一つの方法として, 分子鎖末端間での excimer 形成速度 (k_1) と分子鎖長 (l) の関係を求める研究がなされている。このためには数百 ns という比較的長い寿命をもって, excimer 形成の容易なピレン (Py) 基をポリメチレン鎖^{21), 22)}, PS 鎖²³⁾, PEO 鎖^{24)~26)}, ポリジメチルシロキサン (PDMS) 鎖²⁷⁾ などの両末端に結合させた系が用いられる。図 1 には PEO 鎖について, ジオキサン溶媒および θ 溶媒 (アセトニトリル: イソプロピルエーテル = 45:55, 20°C) 中における k_1 と l との関係を示

す²⁶⁾。良溶媒中よりも θ 溶媒中の方が分子内末端間衝突頻度は高い。Wilemski-Fixman の理論では、 k_1 は非すぬけ鎖で l の -1.5 乗、すぬけ鎖で -2.0 乗に比例することが示されているが、PEO の高分子量の領域ではこれに近い値が得られた。分子内での末端間 excimer 形成速度は PS 鎖、PDMS 鎖についても分子鎖の最長緩和時間を反映していると考えられた²⁷⁾。

より長寿命プローブとして、分子鎖の両末端に An 基などの三重項プローブを導入して、遅延けい光や T-T 吸収の測定から分子内末端間反応が研究されている。三重項プローブについては、総説を参照されたい^{28), 29)}。なお、活性化律速および拡散律速の分子内反応についての総説をあげておく^{30), 31)}。

2-2. 濃厚溶液中での高分子鎖の運動

けい光の偏光解消の時間分解測定によって、 $r(t)$ の減衰曲線からけい光プローブの運動緩和時間の多重性が解析できるので、高分子濃厚溶液やゲル中での構造緩和機構の解析に有効に適用される。

PS 濃厚溶液にジフェニルオクタテトラエン (DPO) を分散し、このけい光性分子の回転緩和時間の多重性を求めた例を図 2 に示す³²⁾。比較的低濃度領域では約 1 ns の単一の緩和時間を示すが、高濃度になるにつれて、 $r(t)$ の減衰は長短二つの緩和時間 ρ_1 と ρ_2 をもつ二つの指数関数の和としてシミュレートされるようになる。長い方の緩和時間は高分子濃度とともに顕著に長くなり数十 ns に達する。また、この長い緩和時間をもつ成分の分率も高分子濃度とともに増大することが示されている。

溶融体についても、DPO や DPA をけい光性プローブとして、ポリエチレンオキシド、ポリプロピレンオキシド、PDMS などの系で緩和機構が調べられた^{33), 34)}。いずれの場合も $r(t)$ の減衰は単一の指数関数で表わされている。PDMS については、観測された緩和時間がセグメントの自由体積で支配されることが示された。

分子鎖の両末端に Py 基を結合した長鎖長プローブを高分子濃厚溶液中に分散させて、分子内末端間 excimer の形成速度から濃厚溶液の動的な内部構造を調べることが試みられている^{35)~37)}。

PS 鎖末端に結合したベンジル基の三重項状態を PS 鎖末端に結合した An 基で消光する高分子-高分子反応を高分子濃厚溶液中やゲル中で調べ興味ある結果が得られている^{38), 39)}。

3. 高分子の分子配向の研究

高分子固体中に分散した異方性の強いけい光性プローブを、線偏光励起光で選択励起して、系から発する

○: 2 次の配向因子, ●: 2 次の運動因子, ただし ω は延伸軸に対するプローブの配向角, γ はプローブの回転角である。

図 3 PVC 皮膜の 75°C 一軸延伸過程中的のプローブの配向性と運動性

けい光の偏光特性の角度分布を解析すると、原理的にプローブの配向分布の 2 次モーメントおよび 4 次モーメントが求められる。したがって、単に配向度でなく配向分布についての情報が得られることになる³⁹⁾。具体的に配向評価をするには、けい光性プローブの光物理学的異方性、媒体である高分子固体の光学的異方性による効果を正確に補正して、けい光の偏光特性を解析する必要がある。このような解析方法が検討され、そのために必要な測定量を得る装置が設計された³⁹⁾。

解析の理論面でも、球面調和関数を活用したけい光偏光成分強度の一般式が多くの研究グループによって構成され⁴⁰⁾、高分子固体の非晶領域の分子配向評価に多くの成果があげられた。

けい光性プローブを分散させた場合、プローブ分子の配向と高分子鎖自身の配向との関係が問題とされるが、たとえば、ポリ塩化ビニルの主鎖に部分的にポリエンを生成させたり⁴¹⁾、ポリイソブレンや PS 鎖の主鎖中に直接けい光性プローブを導入する方法⁴²⁾が試みられている。Kevlar 繊維の場合のように分子鎖自身がけい光性の場合には、直接高分子鎖の配向評価が可能である⁴³⁾。

異方性の強いけい光性プローブを適切に選択すれば、十分、分子鎖配向が評価できる。PET テープ⁴⁴⁾、PVA³⁸⁾、PVC³⁹⁾、PE⁴⁵⁾、PP⁴⁶⁾などのフィルムについて、この間接的な配向評価がされている。配向分布の 2 次モーメントと 4 次モーメントの比較から、多くの場合、配向分布関数の形は擬アフィン変形機構で解釈できることが明らかとなった。

ゴム状態や液晶系のように、配向下でもけい光性プローブがある程度の回転運動をする場合には、けい光偏光成分強度の理論式中に、この分子運動の寄与を加

えて解析することができる³⁹⁾。図3に、一例として、PVC フィルムを 75°C で定速一軸延伸を行なった場合を示す。延伸過程中的分子の配向挙動と同時に配向下での分子運動の解析をした結果、延伸過程で配向因子は単調に増加して一軸配向度が高くなるが、運動因子は、延伸初期には一時運動性が増加し、配向が進むにつれて、運動が抑えられることを示している。延伸配向による構造形成過程の研究に適用できるものである。液晶系や累積膜系などの異方性構造と機能の解明にけい光法が活用されるようになった⁴⁷⁾。けい光の偏光特性の時間分解測定は配向系への応用が望ましいが、実験装置の開発など今後の発展が期待される。これまでに、分子膜系における制限された領域内での分子運動が解析されており⁴⁸⁾、組織化された分子集合体での動的構造の研究が進められている。

4. お わ り に

けい光法による高分子の分子運動や分子配向の研究について、最近の動向をまとめたが、紙面の制限上多くの研究を省略した。ナノ秒さらにサブ・ナノ秒パルス励起による時間分解測定によって、けい光法は新たな展開の時期にある。また、けい光性プローブとして高分子系の構造と運動の研究に用いられ開発されてきた数多くのけい光性分子やけい光性基の導入は、高分子系における電子励起状態のエネルギー変換という新しい側面からの研究分野へと発展しつつある。これについては、別の機会に述べることにしたい。

文 献

- 1) 西島安則：高分子，**13**，80，166，238 (1964)
- 2) 西島安則：高分子，**15**，868 (1966)
- 3) Y. Nishijima：J. Polym. Sci., **C-31**，353 (1970)
- 4) Y. Nishijima：J. Macromol. Sci. -Phys., **B-8**，389 (1973)
- 5) Y. Nishijima：Progress in Polymer Science, Japan (Eds. S. Onogi, K. Uno), Kodansha (1973) Vol. 6, p. 199
- 6) R. F. Chen, H. Edelhoch, Eds.: Biochemical Fluorescence, Concepts, Vols. 1, 2, Marcel Dekker (1976)
- 7) E. V. Anufrieva, Y. Y. Gotlib: Advances in Polymer Sci., **40**，1 (1981)
- 8) K. P. Ghiggino, A. J. Roberts, D. Phillips: Advances in Polymer Sci., **40**，69 (1981)
- 9) I. Soutar: Developments in Polymer Photochem. (Ed. N. S. Allen), Applied Science (1982) Vol. 3, p. 125
- 10) 木下一彦，御橋廣真編：蛍光測定，日本分光学会測定法シリーズ 3，学術出版センター (1983)
- 11) 内田正明：Studies on Molecular Motion of

- Polymer Chain in Solution with Fluorescence Depolarization Method, doctoral thesis, Kyoto University (1977)
- 12) N. K. Tardiveau, B. Valeur, L. Monnerie, I. Mita: Polymer, **24**，205 (1983)
 - 13) B. Valeur, J. -P. Jarry, F. Génay, L. Monnerie: J. Polym. Sci., Polym. Phys. Ed., **13**，667 (1975)
 - 14) A. N. Jones, W. H. Stockmayer: J. Polym. Sci., Polym. Phys. Ed., **15**，847 (1977)
 - 15) J. Skolnick, R. Yaris: Macromolecules, **16**，266 (1983)
 - 16a) H. Yamakawa, T. Yoshizaki: J. Chem. Phys., **78**，572 (1983)
 - 16b) J. L. Viovy, L. Monnerie, J. C. Brochon: Macromolecules, **16**，1845 (1983)
 - 17) M. D. Barkley, B. H. Zimm: ibid., **70**，2991 (1979)
 - 18) D. P. Millar, R. J. Robbins, A. H. Zewail: Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A., **77**，5593 (1980)
 - 19) K. L. Tan, F. E. Treloar: Chem. Phys. Lett., **73**，234 (1980)
 - 20) Y. Matsumura, M. Yamamoto, Y. Nishijima: Repts. Progr. Polym. Phys. Japan, **26**，487 (1983)
 - 21) T. Kanaya, K. Goshiki, M. Yamamoto, Y. Nishijima: J. Am. Chem. Soc., **104**，3580 (1982)
 - 22) 金谷利治：Dynamics of Chain Molecules Studied by Intramolecular End-to-End Excimer and Exciplex Formation, doctoral thesis, Kyoto University (1981)
 - 23) A. E. C. Redpath, M. A. Winnik: Ann. N.Y. Acad. Sci., **366**，75 (1981)
 - 24) A. Perico, C. Cuniberti: J. Polym. Sci., Polym. Phys. Ed., **15**，1435 (1977)
 - 25) S. -T. Cheung, M. A. Winnik, A. E. C. Redpath: Makromol. Chem., **183**，1815 (1982)
 - 26) M. Maruta, T. Kanaya, M. Yamamoto, Y. Nishijima: Polymer Preprints, Japan, **31**(6)，1117 (1982); **32**(2)，276 (1983)
 - 27) P. Svirskaya, J. Danhelka, A. E. C. Redpath, M. A. Winnik: Polymer, **24**，319 (1983)
 - 28) I. Mita: Ann. N.Y. Acad. Sci., **366**，62 (1981)
 - 29) 堀江一之，三田 達：高分子，**27**，637 (1978)；堀江一之，高分子，**32**，196 (1983)
 - 30) Y. Imanishi: J. Polym. Sci., Macromol. Rev., **14**，1 (1979)
 - 31) M. A. Winnik: Chem. Rev., **81**，491 (1981)
 - 32) Q. Tran-Cong: Studies on the Internal Structures and Their Relaxation Processes in Concentrated Polymer Solutions and Polymer Melts by the Fluorescence Depolarization Method, doctoral thesis, Kyoto University (1982)

(241 頁へ続く)

合いに由来する項と見なすことができるから、剛性率に関するこれまでの実験を総合すると、幻網目項に比べからみ合いに由来する項は、同程度かそれより大きいと結論してさしつかえないであろう。

しかしこの結論に対し第2の質問が待っている。からみ合いをゆらぎ抑制という観点からみると、幻網目 $\Rightarrow$ 橋かけ点アフィン $\Rightarrow$ 管モデルの順に熱運動の抑制が進むにつれて剛性率も慣性半径の λ 依存性も急激に増大するはずであるが((7)式および(14)式)、実験では剛性率の方は幻網目の値より大きいが慣性半径の λ 依存性の方はほとんど零か幻網目の程度であるという完全に逆の結果が得られている。この矛盾は「からみ合い」=「ゆらぎ抑制」という図式から出てくるものである。しかし、からみ合いとは本来、高分子の集団運動に関することであり、それを1本の高分子の運動の抑制という(一体近似)モデルに還元してよいという保障はない。この問題は「からみ合い」=「トポロジ-的拘束条件」というより根本的立場に立って初めて理解されることである。

文 献

- 1) M. Doi, S.F. Edwards: *J. Chem. Soc., Faraday Trans., II* **74**, 1789, 1802, 1818 (1978)
- 2) A.J. Staverman: *Adv. Polym. Sci.*, **49**, 73 (1982)
- 3) P.J. Flory: *Proc. Roy. Soc. London*, **A 351**, 351 (1976)
- 4) G. Ronca, G. Allegra: *J. Chem. Phys.*, **63**, 4990 (1975)
- 5) P.J. Flory: *Macromolecules*, **15**, 99 (1982)
- 6) N.R. Langley: *ibid.*, **1**, 348 (1968); N.R. Langley, K.E. Polmanteer: *J. Polym. Sci. Polym. Phys. Ed.*, **12**, 1023 (1974)
- 7) L.M. Dossin, W.W. Graessley: *Macromolecules*, **12**, 123 (1979); E.P. Pearson, W.W. Graessley: *ibid.*, **13**, 1001 (1980)
- 8) S.F. Edwards: *Proc. Roy. Soc. London*, **A 351**, 397, 513 (1967); *J. Phys.*, **A 1**, 15 (1968); R.T. Deam, S.F. Edwards: *Philos. Trans. Roy. Soc. London*, **A 280**, 317 (1976)
- 9) K. Iwata, T. Kimura: *J. Chem. Phys.*, **74**, 2039 (1981); K. Iwata: *ibid.*, **78**, 2778 (1983)
- 10) K. Iwata: *J. Chem. Phys.*, **76**, 6363, 6375 (1982)
- 11) M. Gottlieb, et. al: *Macromolecules*, **14**, 1039 (1981)
- 12) J.E. Mark: *Adv. Polym. Sci.*, **44**, 1 (1982)
- 13) B. Erman, P.J. Flory: *Macromolecules*, **13**, 1554 (1980)
- 14) K. Iwata: *Polymer Preprint, Japan*, **32**, 1663 (1983)
- 15) S. Hvidt, et. al: *Macromolecules*, **13**, 933 (1980); S. Granick, J.D. Ferry: *ibid.*, **16**, 39 (1983)
- 16) H. Benoit, et. al: *J. Polym. Sci. Polym. Phys. Ed.*, **14**, 2119 (1976)
- 17) J. Bastide et. al: Annual report of the Institute Laue-Langevin, p. 371 (1980)
- 18) S. Candau, J. Bastide, M. Delsanti: *Adv. Polym. Sci.*, **44**, 27 (1982)
- 19) J.A. Hinkley, et. al: *Macromolecules*, **11**, 836 (1978)
- 20) M. Beltzung, et. al: Proc. 27th International Symp. Macromolecules, Strasbourg, 275 (1981), 文献 18) も参照のこと
- 21) 文献 18) 参照
- 22) S.B. Clough, et. al: *Macromolecules*, **13**, 774 (1980)
- (236 頁より続く)
- 33) Q. Tran-Cong, Y. Nishijima: *Repts. Progr. Polym. Phys. Japan*, **25**, 553 (1982)
- 34) Q. Tran-Cong, Y. Nishijima: *ibid.*, **25**, 557 (1982)
- 35) T. Kanaya, M. Maruta, M. Yamamoto, Y. Nishijima: *ibid.*, **24**, 477 (1981)
- 36) A.E.C. Redpath, M.A. Winnik: *Polymer*, **24**, 1286 (1983)
- 37) M.A. Winnik, A.E.C. Redpath, P. Svirskaya, A. Mar: *ibid.*, **24**, 473 (1983)
- 38) 小野木 禎彦: Studies on the Molecular Orientation Behaviors by the Fluorescence Method, doctoral thesis, Kyoto University (1977)
- 39) 西尾 嘉之: Molecular Orientation and Relaxation Phenomena in Polymer Solids Studied by Analysis of Fluorescence Polarization, doctoral thesis, Kyoto University (1982)
- 40) I. Kimura, M. Kagiya, S. Nomura, H. Kawai: *J. Polym. Sci., A-2*, **7**, 709 (1969)
- 41) S. Hibi, M. Maeda, H. Kubota, T. Miura: *Polymer*, **18**, 143 (1977)
- 42) R. Fajolle, J.F. Tassin, P. Sergot, C. Pambrum, L. Monnerie: *Polymer*, **24**, 379 (1983)
- 43) L.L. Chapoy, K. Spaseska, K. Rasmussen, D.B. DuPré: *Macromolecules*, **12**, 680 (1979)
- 44) J.H. Nobbs, D.I. Bower, I.M. Ward: *Polymer*, **15**, 287 (1974)
- 45) M. Hennecke, J. Fuhrmann: *Colloid Polym. Sci.*, **258**, 219 (1980)
- 46) F. Pinaud, J.P. Jarry, P. Sergot, L. Monnerie: *Polymer*, **23**, 1575 (1982)
- 47) Y. Nishio, K. Kimura, Y. Onogi, Y. Nishijima: *Repts. Progr. Polym. Phys. Japan*, **25**, 565 (1982)
- 48) K. Kinoshita, S. Kawato, A. Ikegami: *Biophys. J.*, **20**, 289 (1977)