

## 立体規則性の異なる PNiPAm 薄膜のヘテロダイン検出振動和周波発生分光

(1 筑波大院・数理解物質, 2 福岡大・理, 3 広島大院・理)

○深谷和玄<sup>1</sup>, 奥野将成<sup>1</sup>, 勝本之晶<sup>2</sup>, 力山和晃<sup>3</sup>, 石橋孝章<sup>1</sup>

## Heterodyne-detected vibrational sum-frequency generation study of thin films of stereocontrolled PNiPAm

(<sup>1</sup>Graduate School of Pure and Applied Sciences, University of Tsukuba,<sup>2</sup>Graduate School of Science, Fukuoka University,<sup>3</sup>Graduate School of Science, Hiroshima University)○Kazuharu Fukaya<sup>1</sup>, Masanari Okuno<sup>1</sup>, Yukiteru Katsumoto<sup>2</sup>, Kazuaki Rikiyama<sup>3</sup>,  
and Taka-aki Ishibashi<sup>1</sup>【序】 poly(*N*-isopropylacrylamide) (以下 PNiPAm、図 1)

は下限臨界溶解温度 (LCST) を有する温度応答性分子であり、水溶液中において LCST 以上の温度に加熱すると親水性から疎水性へと変わる性質を持つ。PNiPAm の LCST は生体の温度に近い、薬物送達の制御への応用や生体センサーとしての応用などが広く研究されている。また、PNiPAm は立体規則性を操作することによってその水溶液の LCST が変化することが報告されている[1]。

ヘテロダイン検出-振動和周波発生 (HD-VSFG) 分光法

は表面・界面分子の二次非線形感受率の位相を決定することができる有用な手法である[2]。従来のホモダイン検出-VSFG 測定では試料の SFG 信号光強度、つまり光電場の絶対値二乗を測定するため、得られる情報は二次非線形感受率の絶対値二乗のみであった。HD-VSFG 測定では位相が規定されている局発振器 (LO) 光を用い、試料表面からの SFG 光と干渉させて得られる信号を解析することで試料の二次非線形感受率の位相を決定することができる[3]。本研究では CaF<sub>2</sub> 基板にスピンコートした PNiPAm 薄膜の二次非線形感受率を HD-VSFG によって測定した。

【実験】 測定には当研究室で構築した HD-VSFG

装置を用いた。広帯域赤外光と狭帯域可視光を使用したマルチプレックス方式で発生させた SFG 信

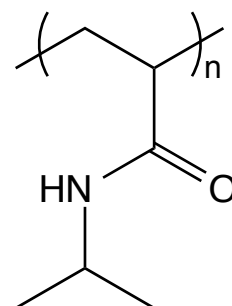
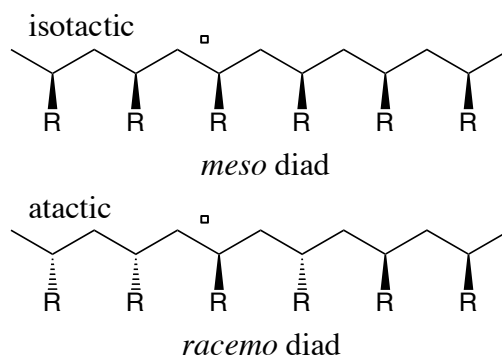
図 1. poly(*N*-isopropylacrylamide)の構造式

図 2. 立体規則性の例と隣接する不斉炭素の立体配置 (meso diad, racemo diad)

号を、プリズム分光器と回折格子を組み合わせた非対称ダブル分光器によって分散させ、マルチチャンネル検出器を用いて一度に検出した。LO 光には y-cut 水晶の透過 SFG 光を用いた。得られたスペクトルは同一条件下で得た z-cut 水晶のスペクトルで規格化した。可視光は 630 nm とし、偏光条件は SSP (左から SFG 光、可視光、赤外光の偏光)、PPP、SPS の 3 つの条件に設定して、CH および NH 伸縮振動領域について測定を行った。

PNiPAm の立体規則性は、主鎖中において隣接した 2 つのモノマーの不斉炭素が、等しい立体配置を持つ *meso* diad である確率  $m$  によって表される (図 2)。 $m = 46\%$  と  $90\%$  の 2 種類の PNiPAm を、それぞれ  $\text{CaF}_2$  基板へスピンコートすることによって薄膜を作製し、SFG 測定用の試料とした。 $m = 46\%$  のものは規則性が低い atactic な PNiPAm であり、 $m = 90\%$  のものは規則性が高い isotactic に近い PNiPAm であると思なすことができる。この 2 種類の基板について HD- VSFG 測定を行った。

【結果と考察】 SSP 偏光条件下における PNiPAm 薄膜の二次非線形感受率の測定結果を示す。CH 伸縮領域 (図 3) と NH 伸縮領域 (図 4) において  $m = 46\%$  と  $m = 90\%$  の複素二次非線形感受率に有意に差が現れた。 $m = 46\%$  の二次非線形感受率の虚部スペクトルに、 $m = 90\%$  で検出されない  $2970\text{ cm}^{-1}$  付近の正のバンドが検出された。また NH 伸縮領域において、 $m = 46\%$  では弱く正のバンドが見られるのに対して、 $m = 90\%$  においては負の符号を持つバンドが観測された。この測定結果から、異なる立体規則性を持つ PNiPAm 薄膜が異なる二次非線形感受率を有することが測定によって明らかになった。

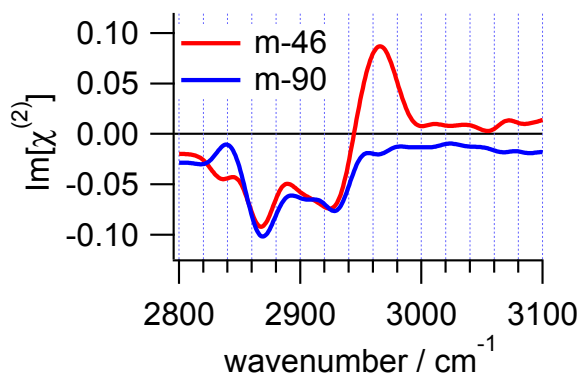


図 3. SSP 偏光条件下の CH 伸縮領域における  $m = 46\%$  と  $m = 90\%$  の PNiPAm 薄膜の二次非線形感受率の虚部スペクトル

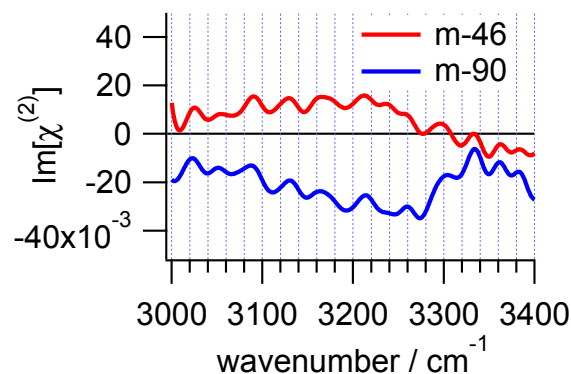


図 4. SSP 偏光条件下の NH 伸縮領域における  $m = 46\%$  と  $m = 90\%$  の PNiPAm 薄膜の二次非線形感受率の虚部スペクトル

## 参考文献

- [1] Y. Katsumoto, and N. Kubosaki, *Micromolecules*. **41**, 5955-5956 (2008).
- [2] R. Superfine, J. Y. Huang, and Y. R. Shen, *Opt. Lett.* **15**, 1276-1278 (1990).
- [3] S. Yamaguchi, and T. Tahara, *J. Chem. Phys.* **129**, 101102 (2008).