

2P054

振動和周波発生分光法による PNiPAm 薄膜のイソプロピル基の配向解析

(¹筑波大院・数理解物質, ²広島大院・理, ³福岡大・理)

○深谷和玄¹, 奥野将成¹, 力山和晃², 勝本之晶³, 石橋孝章¹

Vibrational sum-frequency study on the orientation of the isopropyl group of PNiPAm thin films

(¹Graduate School of Pure and Applied Sciences, University of Tsukuba,

²Graduate School of Science, Hiroshima University,

³Faculty of science, Fukuoka University)

○Kazuharu Fukaya¹, Masanari Okuno¹, Kazuaki Rikiyama², Yukiteru Katsumoto³,
and Taka-aki Ishibashi¹

【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高分子であり、水溶液中において加熱すると LCST の前後で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為、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]。

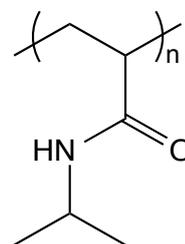


図 1. PNiPAm の構造式

ヘテロダイン検出-振動和周波発生 (HD-VSFG) 分光法は、表面・界面の二次非線形感受率の分子振動共鳴項を、位相を含めて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所発振器 (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 CaF₂ 基板にスピッコートした 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 つで、CH 伸縮振動領域について測定を行った。

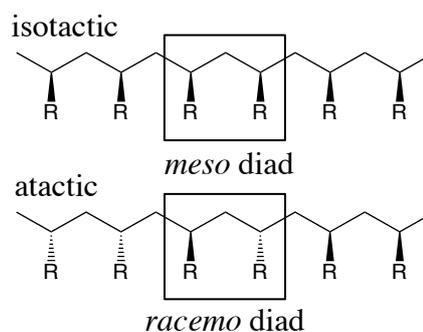


図 2. 立体規則性の例と隣接する不斉炭素の立体配置 (*meso diad*, *racemo diad*)

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 CaF_2 基板へスピ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 であるとみなすことができる。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 CH 伸縮領域での PNiPAm 薄膜の二次非線形感受率の測定結果を示す (図 3)。 $m = 46\%$ と $m = 90\%$ の 2 つの PNiPAm 薄膜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は、 $m = 90\%$ で検出されない 2970 cm^{-1} 付近の正のバンドが検出された。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。

さらに他の偏光条件 (SPS、PPP) の結果も合わせて使用することでイソプロピル基の配向解析を試みた。イソプロピル基は C_{2v} 対称をとるものとし、イソプロピル基の配向を C_2 軸の傾き角 θ と σ_v 面のねじれ角 ψ の 2 つの角度で表し、それぞれ δ 関数的分布をとると仮定した。また 2 つのメチル基の間の角は 110° とした。この条件下で CH 伸縮振動領域におけるピーク強度比からイソプロピル基の配向解析を行った。 CH_3 対称伸縮、および CH_3 逆対称伸縮の面内成分、面外成分のそれぞれから得たイソプロピル基が取りうる配向を θ - ψ 曲線で示す (図 4)。これら 3 本の θ - ψ 曲線が交差する点がイソプロピル基の配向に対応

する。しかし $m = 46\%$ においては 3 本の曲線が同時に交差する点が無く、 $m = 90\%$ に関しては CH_3 逆対称伸縮の面外成分において解が得られず、配向角を上記の仮定のもとで推定することができなかった。この原因の一つとして配向角 θ, ψ が δ 関数的分布であるとする仮定が不十分であることが考えられる。そこで上記の解析モデルおよび手法が妥当なものであるかを検証するため、現在より簡単な系であり配向解析の報告例 [4] もある 2-プロパノールの空気-液界面に対して、PNiPAm と同様にイソプロピル基の配向解析を行っている。本講演ではその結果についても報告する。

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).
- [4] S. Kataoka, and P. S. Cremer, *J. Am. Chem. Soc.* **128**, 5516 (2006).

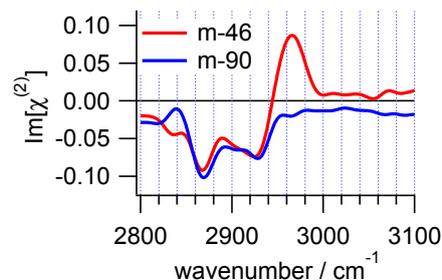


図 3. SSP 偏光条件下の CH 伸縮領域における $m = 46\%$ と $m = 90\%$ の PNiPAm 薄膜の二次非線形感受率の虚部スペクトル

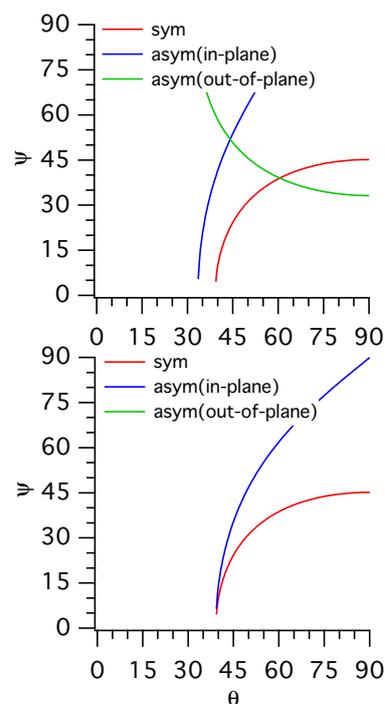


図 4. (上) $m = 46\%$ (下) $m = 90\%$ におけるイソプロピル基の配向の θ - ψ 曲線