

キラル VSFG 分光法によるらせん構造を持つポリマー界面の配向解析

(筑波大院・数理物質)

○奥野将成、石橋孝章

Orientational analysis of helical polymers at the interface
by chiral VSFG spectroscopy

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

○Masanari Okuno and Taka-aki Ishibashi

【序】近年開発されたキラル振動和周波発生 (Vibrational Sum Frequency Generation: VSFG) 分光法は、キラルなバルク相や界面を研究する強力な手法として注目されている。この手法は、従来のキラル振動分光法と比べて高い感度を持ち、単分子膜や薄膜のキラリティーの検出が可能である[1]。我々はこれまでに、ヘテロダイン検出キラル振動和周波発生 (HD-キラル VSFG) 分光法を開発し、従来のホモダイン検出キラル VSFG 分光法よりも高感度にキラリティーの検出が可能であることを示した[2]。本研究では HD-キラル VSFG 分光法を、らせん構造を持つポリマーの界面に応用した。らせん構造はキラリティーを持つことから、キラル VSFG 活性となる。本研究では、L-乳酸および D-乳酸を単量体として高分子化したポリ-L-乳酸 (poly-L-lactic acid: PLLA) およびポリ-D-乳酸 (PDLA) に着目した。PLLA および PDLA はそれぞれ左巻きおよび右巻きのらせん構造を取り、アニーリング温度によってバルク中において異なる結晶構造をとることが知られている[3]。これら薄膜試料のキラル VSFG スペクトルを量子化学計算結果とあわせて解析することで、空気/ポリマー界面における分子配向の解析を行った。

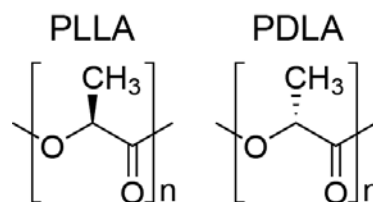


図 1 PLLA および PDLA の構造式

【実験】 PLLA、PDLA (図 1) のクロロホルム溶液を石英基板上にスピコートしたものを試料として測定した。ポリマーの重量平均分子量 (M_w) および数平均分子量 (M_n) はそれぞれ $240,000 \text{ g mol}^{-1}$ および $170,000 \text{ g mol}^{-1}$ である。スピコートした試料は、 200°C で 1 時間アニーリングしたのち直ちに液体窒素にて冷却を行うことで、アモルファス状態とした。その後 80°C もしくは 140°C で 1 時間アニーリングを行った。アモルファス状態および 80°C 、 140°C でアニーリングした試料を HD-VSFG 分光装置にて測定を行った。SFG 過程の可視光を 630 nm 、赤外光を CH 伸縮振動領域に設定した。また、キラル成分の測定には PSP および SPP (左から順に SFG 光、可視光、赤外光の偏光) 偏光配置を、アキラル成分の測定には SSP および PSS 偏光配置を用いた。また、キラルおよびアキラルな HD-VSFG 信号は、バルク相ではなく界面相から発生していると仮定し、スペクトルの解析を行った。

【結果と考察】 図 2 に SSP 偏光配置で測定された HD-アキラル VSFG スペクトルの虚部を示す。観測された 2945 cm^{-1} 付近の負のバンドおよび 3000 cm^{-1} 付近の正のバンドは、それぞ

れ CH_3 対称伸縮および CH_3 逆対称伸縮と帰属した。試料の状態やアニーリング温度によって、SSP および PSS 偏光配置におけるスペクトルに有意な差は見られなかった。また、キラリティーが異なる PLLA と PDLA についても、スペクトルに差は見られなかった。

図 3 に PSP 偏光配置で各試料を測定して得た、HD-キラル VSFSG スペクトルを示す。アキラル偏光配置と異なり、試料の間で大きく異なったスペクトルが得られた。第一に、異なるキラリティーを持つ PLLA と PDLA から、同一アニーリング温度において、符号が反転したスペクトルが得られた。これは、HD-キラル VSFSG スペクトルが試料のキラリティー、すなわちポリマーのらせんの向きを反映していることを意味している。第二に、試料の状態・アニーリング温度で異なったスペクトルが得られた。アモルファス状態の試料と 80°C でアニーリングした試料は類似したスペクトルを示したのに対して、140°C でアニーリングした試料は、これらの 10 倍程度の大きさでかつ PLLA と PDLA で符号が反転したスペクトルを示した。

以上のように、アキラルな HD-VSFSG スペクトルは非常に類似していたのに対して、キラル HD-VSFSG スペクトルには試料によって大きな差が観測された。これは、アキラルな信号とキラルな信号が異なる分子種に由来することを示唆している。ポリ乳酸の一本のらせん構造は C_{10} 対称性を持つが、結晶中においてはらせん同士が反並行に配列した D_2 対称性を持つことが知られている[4]。我々は、幾つかの偏光条件で測定したアキラル (SSP、PSS) およびキラル (PSP、SPP) VSFSG スペクトルの測定結果を、分子分極率と各偏光条件で観測される二次非線形光学感受率の関係と照合した結果、アキラルな信号は C_{10} 対称性を持つ分子種から、キラルな信号は D_2 対称性を持つ分子種から発生していると考察した。さらに、モデル分子の量子化学計算の結果に基づき、らせん構造における CH_3 対称および逆対称伸縮振動の超分極率の符号を求め、実験で得られた各振動バンドの符号とあわせて解析し、分子配向の決定を試みた。その結果、アキラルなスペクトルから C_{10} 対称性を持つ一本のらせん構造について、各状態のキラルなスペクトルから D_2 対称性を持つ反並行のらせん構造の配向を推定した。また、観測されたアニーリングの方法によるキラル VSFSG 信号の大きな変化についても、 D_2 らせん構造の配向方向の変化として解釈できることがわかった。

【参考文献】

- [1] M. Oh-e, et al., *Phys. Rev. Lett.*, **93**, 267402 (2004).
- [2] M. Okuno and T. Ishibashi, *J. Phys. Chem. Lett.*, **5**, 2874-2878 (2014).
- [3] J. M. Zhang, et al., *Macromolecules.*, **38**, 8012-8021 (2005).
- [4] C. Aleman, et al., *Macromolecules*, **34**, 4795-4801 (2001).

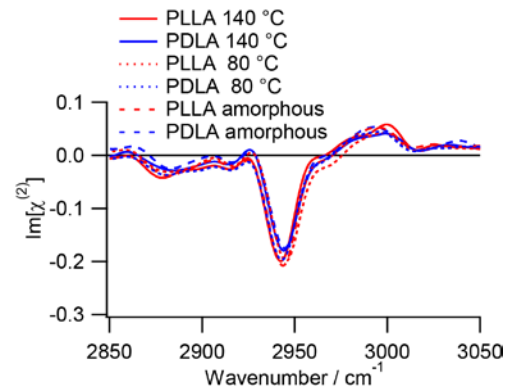


図 2 SSP 偏光配置で得られた各試料の $\chi^{(2)}$ 虚部スペクトル。

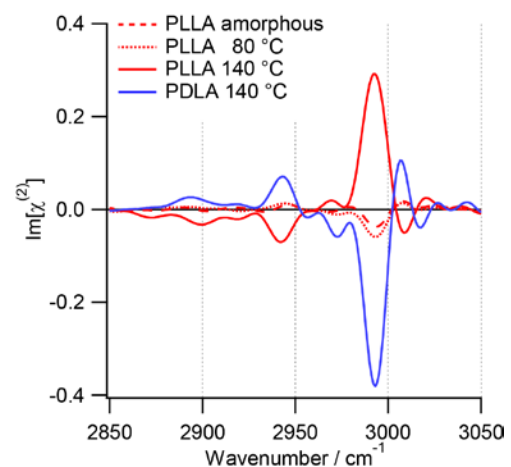


図 3 PSP 偏光配置で得られた各試料の $\chi^{(2)}$ 虚部スペクトル。