

**1. 緒言** 高分子薄膜の特性は表面の分子構造に大きく影響される。表面に高感度な和周波発生 (SFG) 分光法を用いると高分子の表面における分子構造及び配向を選択的に知ることが出来る。SFG は二次の非線形光学効果に基づく現象であり、振動数  $\omega_1$  と  $\omega_2$  の強いレーザ光を同時に同一点に集光すると  $\omega_3 = \omega_1 + \omega_2$  となる和の振動数の光が発生する。二次の非線形光学過程は反転対称性をもつバルクでは禁止され、反転対称性が破れる界面や表面のみで活性となる極めて界面敏感な過程である。本研究では高分子鎖の一部を固体表面に固定したポリマーブラシの合成過程の各段階における表面の分子構造変化を空気中で追跡するとともに、乾燥窒素・気体及び液体の水に接した際のブラシ表面の分子構造 (配向) 変化についてアルキル側鎖長依存性に着目して評価した。

**2. 実験** アルキル化ポリビニルピリジン (CnPVP,  $n=0,2,6,12$ )

を 4 級化反応により石英基板上に固定したポリマーブラシ (図 1) を試料とした。本 SFG システムの詳細は既報であり [1,2]、ピコ秒の Nd:YAG レーザを使用し、可視パルス光 (532 nm) と OPG/OPA/DFG システムで生成した波長可変の赤外パルス光 (2.3 ~ 8.5  $\mu\text{m}$ ) を試料表面に集光させ、発生した SFG 光を光電子増倍管 (PMT) により検出した。

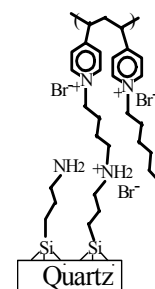


図 1 アルキル化ポリビニルピリジンブラシ (C=6) の構造

**3. 結果** 図 2(a)は C6PVP/乾燥窒素界面の CH 伸縮領域の SFG スペクトルである。2879  $\text{cm}^{-1}$  と 2940  $\text{cm}^{-1}$  のピークは各々側鎖末端のメチル基の対称伸縮及びフェルミ共鳴、3030-3070  $\text{cm}^{-1}$  のブロードなピークはピリジン環の芳香族 CH 伸縮に帰属される。2859  $\text{cm}^{-1}$  と 2913  $\text{cm}^{-1}$  付近のショルダーは主鎖あるいは側鎖のメチレン基の対称及び非対称伸縮に帰属される。この試料を飽和水蒸気に接触させると図 2-(b)に示す様にメチル基由来のピーク強度の減少とメチレン基由来のピーク強度の増加が見られ、側鎖の配向性が低下した事がわかる。なお 2968  $\text{cm}^{-1}$  のピークはメチル基の非対称伸縮である。3100  $\text{cm}^{-1}$  にかけてのブロードなピークは水のピークであり、表面に水が存在する事を示している。さらに試料を液体の水に接触させると図 2-(c)に示す様に、スペクトルは劇的に変化し、CH 領域のピークは完全に消滅し、水に起因するピークのみが見られた。乾燥窒素を導入し、表面の水を取り除くと、図 2-(d)のように再び CH に由来するピークが観測され、側鎖の配向が元に戻った事を示している。

図 3 は C6PVP を乾燥窒素、飽和水蒸気、水に接触させた場合の OH 伸縮領域の SFG スペクトルである。水が存在する場合には、この領域に 2 本の幅広いピークが期待される。乾燥窒素中で

はピークはほとんど観測されず (図 3(a))、水が吸着していないことがわかる。飽和水蒸気に接触させると、図 3(b)に示すように、OH 伸縮に起因するブロードなピークがはっきりと現れ、表面に水が吸着したことがわかる。水の OH 伸縮ピークに関しては  $3200\text{ cm}^{-1}$  の“ice-like water” と呼ばれる order な水によるものと、 $3450\text{ cm}^{-1}$  の“liquid-like water” と呼ばれる disorder な水による幅広いピークが報告されている。図 3(b)のスペクトルは ice-like ピークに支配され、表面に吸着した水は order な構造であると言える。さらに液体の水に接触した状態での SFG スペクトル (図 3(c)) では強い信号が観測され ice-like、liquid-like 両方のピークがはっきりと観測される。このスペクトルは電荷が存在する表面に特徴的な形状をしているため、水中でポリカチオンと対イオンが電離し電気二重層が形成されていると考えられる。図 3(d)で再び乾燥窒素に接触させると水の信号はほぼ消滅した。

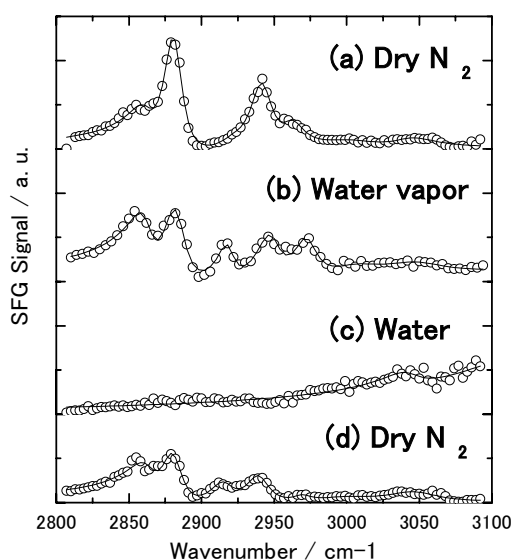


図 2 C6PVP/Quartz 界面の CH 伸縮領域の SFG スペクトル。(a)乾燥窒素中、(b)飽和水蒸気中、(c)水中、(d)乾燥窒素中。

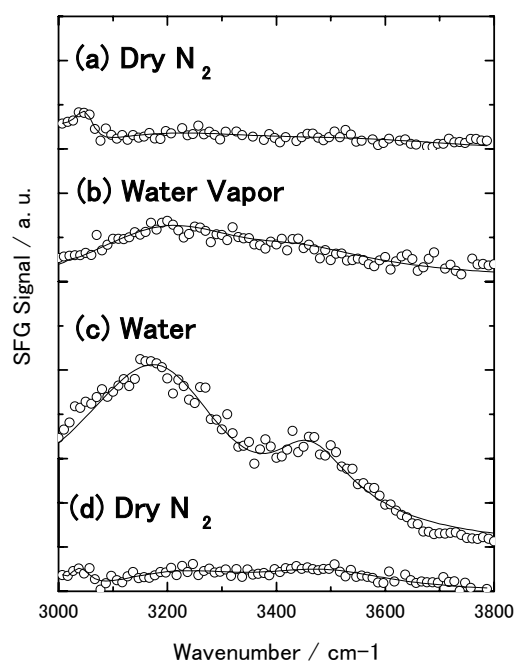


図 3 C6PVP/Quartz 界面の OH 伸縮領域の SFG スペクトル。(a)乾燥窒素中、(b)飽和水蒸気中、(c)水中、(d)乾燥窒素中。

## 参考文献

- [1] S. Ye, S. Nihonyanagi and K. Uosaki, *Chem. Lett.*, 734-735 (2000)
- [2] S. Nihonyanagi, S. Ye and K. Uosaki, *Electrochim. Acta.* 3057-3061 (2001)