

ナイロン 66 の振動シュタルク効果

(早大先進理工) 添田有貴, 古川行夫

【序】ナイロンはポリアミドの中でも代表的な化合物であり, アミド結合間のモノマー成分の炭素数によって様々な性質を示す. それにより, 合成繊維から圧電材料といった用途まで, 幅広く応用することが可能となっている. ナイロンの幅広い用途を根幹で支えているのはアミド結合である. そのアミド結合に着目し, 外部電場の印加による電子分布や配向状態の変化 (外部電場効果) を研究することは重要である. 外部電場効果の中でも, 外部電場を印加することによる化学結合の振動状態の変化を振動シュタルク効果と言う. 今回は代表的な物質であるナイロン 66 (図 1) に関して, N-H 伸縮とアミドバンドの振動シュタルク効果を, 差赤外分光法を用いて観測した.

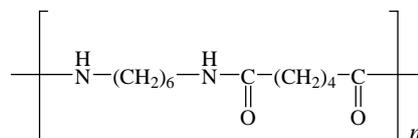


図 1 ナイロン 66 の化学構造

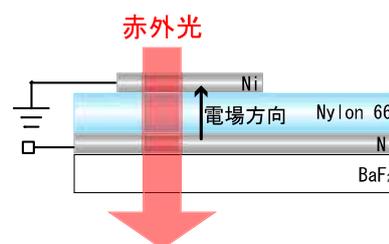


図 2 素子構造

【実験】ナイロン 66 の 2,2,2-trifluoroethanol 溶液を調製し, 濃度を 5.12 wt% とした. Ni 半透過膜電極 (5 nm) を真空蒸着した BaF₂ 板上に, スピンコート法を用いてナイロン 66 の薄膜を作製した. その膜厚は 850 nm であった. 更に Ni 半透過膜電極 (5 nm) を真空蒸着し, 図 2 のような金属電極で試料膜を挟んだコンデンサ型の素子を作製した. FT-IR 分光計でこの素子の赤外吸収スペクトルを測定した. 直流電圧 (60, 80, 90, 100, 110 V) を印加した時と印加していない時の赤外スペクトルの差 (シュタルクスpectル) を測定した.

【結果と考察】ナイロン 66 薄膜の N-H 伸縮バンド (3304.3 cm⁻¹) の薄膜スペクトルを図 3 (a) に, アミド (1636.2 cm⁻¹) の薄膜スペクトルを図 4 (a) に示す. また, ナイロン 66 薄膜に電場 0.94 MV cm⁻¹ を印加して得られたシュタルクスpectルをそれぞれのバンドに関して, 図 3 (b) と 4 (b) に示した. シュタルクスpectルは無配向試料について, 印加

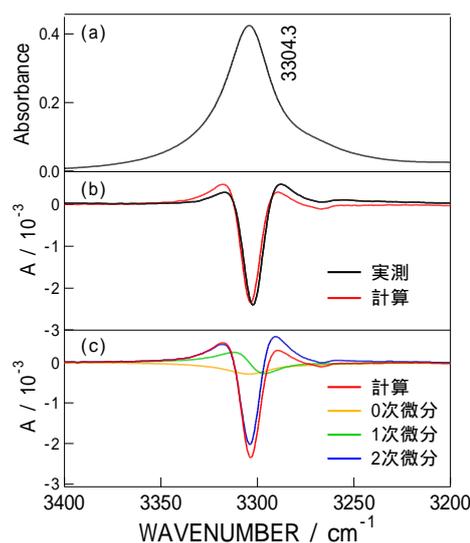


図 3 N-H 伸縮バンドに関する

- (a) 薄膜のスペクトル
- (b) 電場 0.94 MV cm⁻¹ 印加時の差スペクトルと全成分の和
- (c) 0, 1, 2 次微分形への分割と全成分の和

電場 F_{ext} の二乗に比例し，赤外吸収スペクトルの 0, 1, 2 次微分スペクトルの線形結合で次式(1)のように表わされる．

$$\Delta A(\tilde{\nu}) = (fF_{ext})^2 \left\{ A_\chi A(\tilde{\nu}) + \frac{B_\chi}{15hc} \tilde{\nu} \frac{d}{d\tilde{\nu}} \frac{A(\tilde{\nu})}{\tilde{\nu}} + \frac{C_\chi}{30h^2c^2} \tilde{\nu} \frac{d^2}{d\tilde{\nu}^2} \frac{A(\tilde{\nu})}{\tilde{\nu}} \right\} \quad (1)$$

ここで，

$$B_\chi = \frac{5}{2} \text{Tr}(\Delta\alpha) + (3\cos^2\chi - 1) \left\{ \frac{3}{2} \frac{{}^t\mathbf{M} \cdot \Delta\alpha \cdot \mathbf{M}}{|\mathbf{M}|^2} - \frac{1}{2} \text{Tr}(\Delta\alpha) \right\} \quad (2)$$

$$C_\chi = |\Delta\mu|^2 \left\{ 5 + (3\cos^2\chi - 1)(3\cos^2\zeta - 1) \right\} \quad (3)$$

であり， B_χ では遷移分極率からの寄与を無視した．ここで $\Delta\alpha$ は励起状態と基底状態における分極率変化であり， $\Delta\mu$ は双極子モーメント変化である．また \mathbf{M} は遷移モーメント，そして， χ は $\Delta\mu$ と \mathbf{M} とのなす角度である． ζ は外部電場と光電場のなす角度， f は局所電場補正である．式(2)と(3)に示すように，1次微分に関する B_χ には $\Delta\alpha$ が，2次微分に関する C_χ には $\Delta\mu$ が寄与する．本測定では， $\chi = 90^\circ$ である．N-H 伸縮振動とアミド I を 2 原子分子の振動と仮定し， $\zeta = 0^\circ$ として計算を行った．したがって， $C_\chi = 3|\Delta\mu|^2$ となる．

観測された電場 0.94 MV cm^{-1} におけるシュタルクススペクトルを実測薄膜スペクトルの 0, 1, 2 次微分形に分割した．分割された微分成分のスペクトル及び全成分の和を図 3(c) と 4(c) に示した．同様の操作を各電場におけるシュタルクススペクトルについて行い，2 次微分の係数の大きさを電場の二乗に対してプロットし，実測結果から N-H 伸縮バンド及びアミド I の $|\Delta\mu|$ を算出した(表 1)．ナイロン 66 の $|\Delta\mu|$ は，PBLG と比較すると，大きな値を示している．PBLG は α ヘリックス構造を，ナイロン 66 は分子間水素結合を有した構造をしており，水素結合状態が違いますが $|\Delta\mu|$ の大きさに影響を与えていると考えられる．

表 1. 室温におけるナイロン 66 の N-H 伸縮とアミド I の双極子モーメント変化

	$ \Delta\mu / Df$	
	ナイロン 66	PBLG [1]
N-H 伸縮	0.58 (± 0.02)	0.11
アミド I	0.28 (± 0.02)	0.05

カッコ内は標準偏差

[1] T. Nakabayashi and N. Ohta, *Chem. Lett.*, **34**, 1194 (2005).

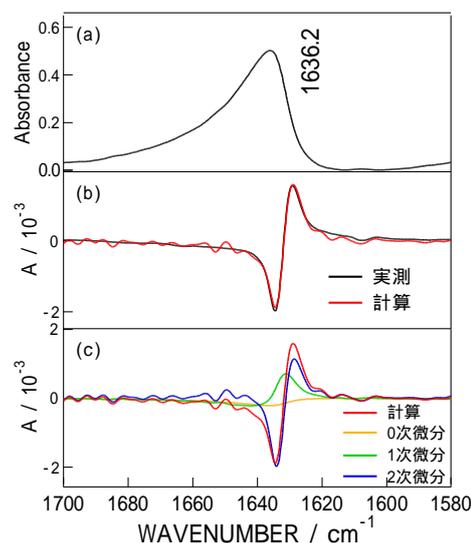


図 4 アミド I に関する
(a) 薄膜のスペクトル
(b) 電場 0.94 MV cm^{-1} 印加時の差スペクトルと全成分の和
(c) 0, 1, 2 次微分形への分割と全成分の和