

(北大電子研) ○中林孝和・太田信廣

【序】電場変調分光法は、電場印加に伴う電子吸収や蛍光のシュタルクシフトから、光遷移に伴う電気的特性の変化を調べる方法である。電子吸収バンドの個々の遷移への分離および電場による蛍光強度の変化から、光励起ダイナミクスの機構を解明することができる¹⁾。この方法は振動スペクトルについても有効であり、振動スペクトルの外部電場効果は、分子構造を調べる新たな分光学的手法として注目を集めている²⁻⁵⁾。外部電場による振動バンドの変化から、振動遷移に伴う電気的特性の変化の決定およびブロードな振動バンドの個々の異性体への分離も行うこともできる。本研究では、様々な高分子の赤外吸収スペクトルの外部電場効果(赤外電場吸収スペクトル)の測定を行い、振動励起に伴う双極子モーメント・分子分極率の変化の解析を行った。また外部電場と赤外光の電場ベクトルの間の角度依存性の測定を行ない、電場誘起配向変化について検討した。

【実験】赤外電場吸収スペクトルの測定には、SNIFTIRS (Subtractively Normalized Interfacial FT-IR spectroscopy)を用いた^{4,5)}。DC電場がONのときの赤外吸収スペクトルとOFFのときの赤外吸収スペクトルを交互に測定・積算を行う。ONとOFFの赤外吸収スペクトルの比の常用対数を計算することにより、赤外電場吸収スペクトル(ON-OFF)を得る。バックグラウンドを測定する必要がないために、 10^{-5} 以下の微小変化を検出することができる。赤外用偏光子を用いて入射赤外光を直線偏光とし、赤外電場吸収スペクトルの入射光角度依存性の測定を行った。高分子膜試料は、半透明アルミニウムが蒸着されたCaF₂基板上にキャスト法またはスピコート法によってランダム配向となるように作成した。作成した高分子膜上にさらに半透明アルミニウムを真空蒸着させ、2つのアルミニウム間に電圧を印加した。

【結果】Fig. 1 にポリメタクリル酸メチル(PMMA)、ポリビニルアルコール(PVA)、ポリ- γ -ベンジル-L-グルタメート(PBLG)の赤外電場吸収スペクトルを示す。用いた高分子の分子構造はFig. 2に示してある。吸収スペクトルの外部電場による変化成分は、吸収スペクトルの0次微分、1次微分、2次微分の線形結合で表すことができる¹⁾。0次微分の項は分子の遷移分極

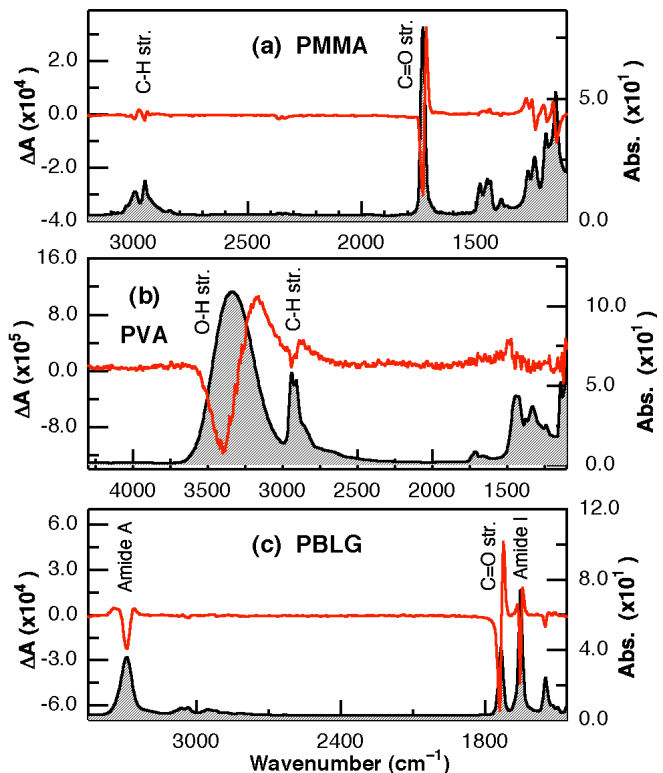


Fig. 1. IR absorption spectra (shaded line) and IR electroabsorption spectra (red line) of PMMA (a), PVA (b) and PBLG (c). Applied field strength was 0.6 MV cm^{-1} (a and c) and 0.8 MV cm^{-1} (b).

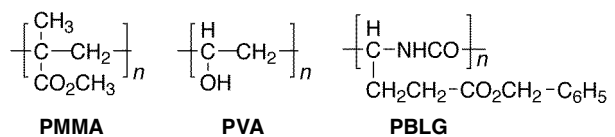


Fig. 2. Chemical structures of PMMA, PVA, and PBLG.

率および電場による配向変化に依存し、1次微分の項は電場による配向変化および光励起に伴う分子分極率の変化に依存する。2次微分の項は光励起に伴う双極子モーメントの変化に依存する。実際に各高分子の赤外電場吸収スペクトルは、赤外吸収スペクトルの0次、1次、2次微分の線形結合で表すことができた。

PMMAとPVAはほぼすべてのバンドにおいて1次微分の寄与が大きいのに対し、PBLGは0次微分や2次微分の寄与が大きい振動バンドも存在する。PBLGはタンパク質と同じくペプチド基を骨格に持ち、 α -ヘリックスの立体構造を示す。PBLGのアミドI振動とアミドA振動バンドの赤外電場吸収スペクトルは2次微分の形を示し、振動励起に伴う双極子モーメントの変化が、電場によるスペクトル変化に対して支配的であることがわかる。一方PBLGのC=O伸縮振動バンドは、PMMAと同様に一次微分の形を示し、振動励起に伴う分子分極率の変化または電場による配向変化の寄与が非常に大きいことがわかった。PVAのOH伸縮振動は、OH基の不均一効果によって、非常に大きなバンド幅を示す。観測されたOH伸縮振動の赤外電場吸収スペクトルは、単一振動バンドの1次微分として再現することができ、OH伸縮振動バンドを複数のバンドへ分離することはできなかった。

Fig. 2aとbにPMMAのC=OおよびC-H伸縮振動バンドにおける赤外電場吸収スペクトルの入射光角度依存性をそれぞれ示す。C=O伸縮振動バンドにおいて、入射光角度がマジックアングル(54.7°)に近くなるにつれて、0次微分の寄与が小さくなることがわかる。一方、C-H伸縮振動バンドにおいては、顕著な入射光角度依存性は観測されなかった。外部電場による高分子の配向変化は、赤外電場吸収スペクトルの0次微分または1次微分の項として現われ、マジックアングルの角度では、配向変化の寄与は小さくなる。C=O伸縮振動バンドの

角度依存性は、PMMAのC=O基が電場によって大きく配向変化を起こしていることを示している。外部電場による配向変化は、高分子の誘電率の配向分極に対応する。今回の結果は、C=O基の電場配向がPMMAの配向分極の主な原因であることを示している。0次微分の寄与の角度依存性を解析することによって、高分子の誘電率について分子レベルでの情報が得られることがわかる。講演では、タンパク質の赤外電場吸収スペクトルから外部電場によるタンパク質の高次構造変化⁶⁾についても検討を行う。

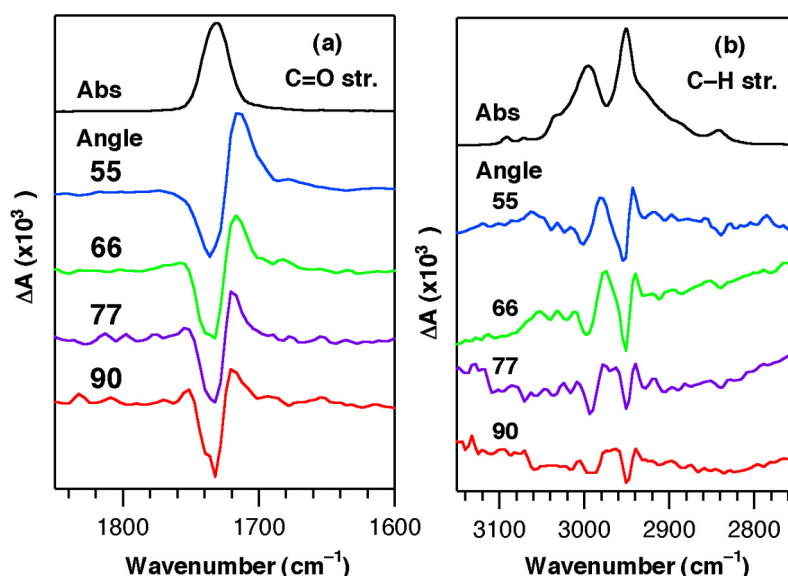


Fig. 2. Angle-dependence of IR electroabsorption spectrum of PMMA in the C=O stretching region (a) and in the C-H stretching region (b). The corresponding IR spectrum is also shown in each panel. The angle between the electric vector of the incident IR light and the applied electric field is given on the left side of each spectrum.

- 1) N. Ohta, Bull. Chem. Soc. Jpn. 75 (2002) 1637. 2) S. S. Andrews and S. G. Boxer, Appl. Spectrosc. 55 (2001) 1161. 3) H. Hiramatsu and H. Hamaguchi, Appl. Spectrosc. 58 (2004) 355. 4) K. Suzuki, K. Takashima, Y. Furukawa, Sci. Technol. Adv. Mater. 7 (2006) 456. 5) T. Nakabayashi, and N. Ohta, Chem. Lett. 34 (2005) 1194. 6) Y. Tsuji, T. Yasunaga, T. Sano, H. Ushio, J. Am. Chem. Soc. 98 (1976) 813.