

ポリカーボネート薄膜の振動シュタルク効果に関する研究

早大先進理工

○吉中健, 古川行夫

Study on the vibrational Stark effect of polycarbonate thin films

○Ken Yoshinaka, Yukio Furukawa

Waseda University, Japan

【Abstract】 Vibrational Stark effect (VSE) on the infrared spectrum of a polycarbonate thin film has been studied. Voltage-induced infrared difference (VSE) spectra of a polycarbonate film were measured by the FT-IR difference spectrum method at 78 K. The VSE spectrum due to the C=O stretching mode was observed. The asymmetric C=O stretching infrared band was observed, and attributable to the overlap of the bands of two isomers around the O-CO bonds. The observed infrared band was decomposed into two bands, ν_1 (peak wavenumber, 1770–1779 cm^{-1}) and ν_2 (1778–1789 cm^{-1}); the observed VSE spectrum was decomposed into the 0th, 1st, 2nd derivative spectra of these two bands by the least-squares method. On the basis of the sums of deviation squared, the coefficients of the second derivative spectra were obtained. The absolute values of the change in electric dipole moment between vibrational ground and excited states ($|\Delta\mu|$) were determined to be 0.0502 and 0.0731 Df^{-1} for ν_1 and ν_2 , respectively.

【序】物質に外部電場をかけると、分子や官能基の配向、電子・振動エネルギー準位、遷移モーメントなどが変化する。振動エネルギー準位や遷移モーメントの変化に起因する赤外スペクトルの変化（吸光度で 10^{-3} 以下）は、振動シュタルク効果（vibrational Stark effect, VSE）と呼ばれており、赤外バンドごとの分子の局所的な電場応答を測定することが可能である。しかし、複数のバンドの重ね合わせで表されるバンドの VSE については、体系的な解析方法が確立されていないのが現状である。本研究では、エンジニアリングプラスチックとして広く利用されているポリカーボネート（Fig. 1）をサンプルとして、VSE を測定し、観測された C=O 伸縮赤外バンドの分割と VSE の解析に関して詳しく検討した。

【理論】電場印加時と無印加時の赤外スペクトルの差である電場差スペクトルすなわち VSE スペクトル $\Delta A(\tilde{\nu})$ は、次式のように、赤外スペクトル $A(\tilde{\nu})$ とその 1, 2 次微分スペクトルの線形結合で表される。

$$\Delta A(\tilde{\nu}) = (fF)^2 \left\{ A_x A(\tilde{\nu}) + \frac{B_x}{15hc} \tilde{\nu} \frac{d}{d\tilde{\nu}} \left(\frac{A(\tilde{\nu})}{\tilde{\nu}} \right) + \frac{C_x}{30h^2c^2} \tilde{\nu} \frac{d^2}{d\tilde{\nu}^2} \left(\frac{A(\tilde{\nu})}{\tilde{\nu}} \right) \right\} \quad (1)$$

ここで、 F は印加電場、 f は局所電場補正係数、 h はプランク定数、 c は光速である。CO 伸縮振動を 2 原子分子の振動と近似して、今回の実験配置では赤外光の電場ベクトルと印加電場ベクトルが垂直であることから、 C_x は、振動基底と第一励起状態間の双極子モーメント差の絶対値 $|\Delta\mu|$ と次式の関係にある[1]。

$$C_x = 3|\Delta\mu|^2 \quad (2)$$

【実験】 BaF₂ 基板上に Al を 5.5 nm 真空蒸着し、その上にポリカーボネートの薄膜（膜厚約 500 nm）をスピコートにより作製した。さらに Al を 5.5 nm 真空

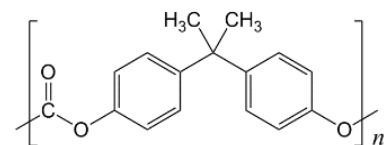


Fig. 1 Polycarbonate

蒸着し、測定用セルとした。このセルを真空クライオスタットに取り付けて、78 Kで、FT-IR分光計を用いて、差スペクトル法により $\Delta A(\nu)$ を測定した[1]。

【結果・考察】 ポリカーボネートの C=O 伸縮バンドの赤外スペクトルと VSE スペクトルをそれぞれ Fig. 2a と 2b に示した。赤外バンドは非対称であり、O-CO 結合まわりのコンホメーションが異なる2つの異性体のC=O伸縮バンドの重なりと帰属されている[2, 3]。この報告を参考に、2つのバンド(ガウスとローレンツの混合関数)、 ν_1 と ν_2 、に分割する方法を検討した。赤外スペクトルに関して ν_1 のピーク波数を1770~1779 cm^{-1} 、 ν_2 のピーク波数を1778~1789 cm^{-1} の範囲で1 cm^{-1} 毎に変化させて、バンド分割を行った。分割に伴う1665~1865 cm^{-1} 領域の残差の2乗和を Fig. 3a に示した。残差の2乗和は、白い領域で小さな値を示している。分割した2つのバンドの1次と2次微分スペクトルを計算し、最小2乗法により、VSE スペクトルを0, 1, 2次微分スペクトル成分に分けた。このときの残差の2乗和を Fig. 3b に示した。小さな値をもつ白い領域が2つあり、赤外バンド分割の残差の2乗和が小さくなる領域と異なっている。そこで、赤外とVSEスペクトルの残差の2乗和を規格化して、それらの和が最も小さい組み合わせを最適値とした。ピーク波数は、1773と1782 cm^{-1} であった。この時の赤外とVSEスペクトルをそれぞれ Fig. 2a と 2b に破線で示した。 $F=0, 2.0, 2.4, 2.8 \text{ MV/cm}$ のデータから求めた2次微分成分の係数から C_x を得た。式(2)を用いて、1773と1782 cm^{-1} バンドの $|\Delta\mu|$ を計算すると、それぞれ0.0502と0.0731 Df^{-1} となった。

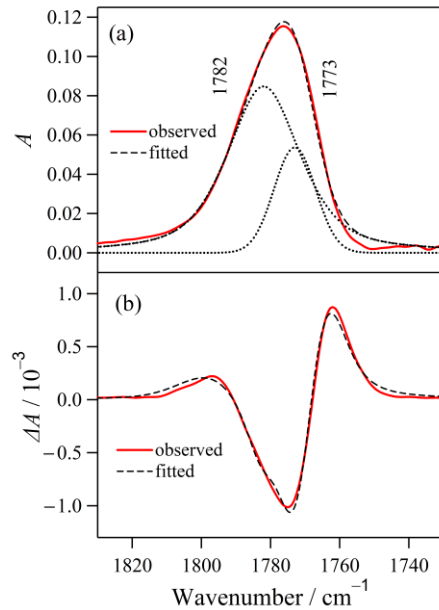


Fig. 2 (a) Infrared spectrum and (b) VSE spectrum of a polycarbonate film in the C=O stretching region.

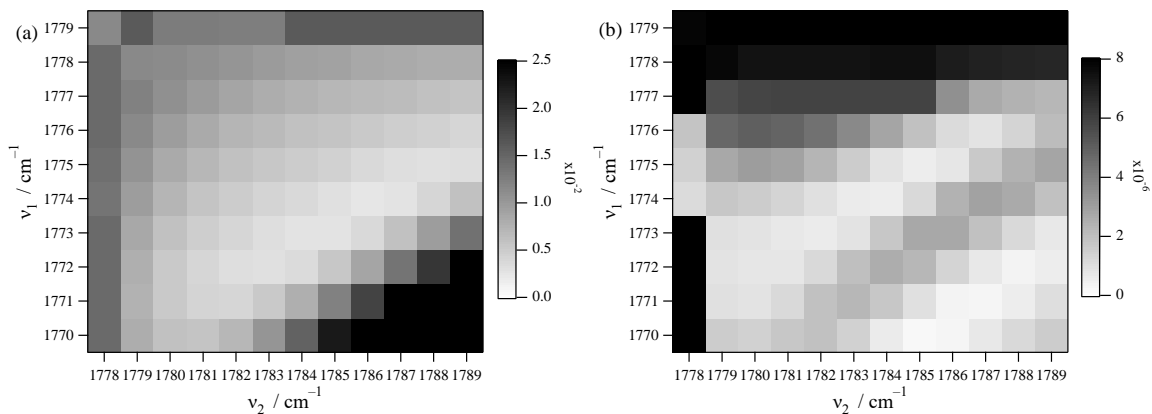


Fig. 3 Sums of deviation squared for (a) infrared band decomposition and (b) VSE spectrum fitting.

【引用文献】

- [1] K. Takashima and Y. Furukawa, *Vib. Spectrosc.* 78, 54 (2015).
- [2] J. Lu, Y. Wang and D. Shen, *Polym. J.* 32, 610 (2000).
- [3] N. Nagai, I. Nishiyama, and H. Ito, *Appl. Spectrosc.* 67, 1132 (2013).