

1D11 固体試料を対象とした振動シュタルク効果の新しい測定法 (早大理工) 鈴木賢司, 古川行夫

【序】化学結合, 分子間相互作用, 固体構造, 溶媒効果など化学にとって基本的な事象は, 原子核や電子間の電氣的相互作用に支配されている。この電氣的相互作用を考えるうえで外部電場に対する分子の応答を観測することは有用な情報を与える。振動シュタルク効果とは, 外部電場中で, 分子の振動スペクトル(赤外・ラマンスペクトル)が変化する現象である。シュタルク効果による振動スペクトルの変化は著しく小さいため, これまで振動シュタルク効果の測定例は少ない。本研究では, 固体試料の振動シュタルク効果を測定するための素子を作製し, FT-IR 差スペクトル法を用いて, 常温・常圧のままで測定する方法を新たに開発した。

【実験】図1に示したように, ボトム電極としてドーピングしたSi上に, 絶縁層として均一な熱酸化膜を作製した基板の上に, 高分子層としてポリメタクリル酸メチル(PMMA, 図2)を, スピンコート法により成膜した。膜厚は50~500 nmの薄膜を作製した。トップ電極としてAuを用いて櫛形電極を真空蒸着した。櫛の幅と間隔はともに50または75 μm とした。櫛型電極を用いることにより, 高分子層に電圧を印加するとともに赤外吸収を測定することが可能となる。振動シュタルク効果を観測するために, 電極間に電圧を印加した場合としない場合の差スペクトルをFT-IR 差スペクトル法により測定した。

【結果・考察】図3(a)に電極間に100 Vの電圧を印加したときと電圧を印加しないときの赤外差スペクトルを示した。100 Vの電圧をかけた時の電場は, PMMAの比誘電率を4.0とし, Au-Si電極間で完全なコンデンサになっているものとして計算すると約1 MV/cmであった。図3(b)には, 図3(a)と同じ素子でのPMMAの赤外吸収スペクトルを示した。図3(a)では1730 cm^{-1} 付近に微分形のバンドが, 1280 cm^{-1} より低波数の領域に複雑な波形のバンドが観測されている。これらのバンドが振動シュタルク効果によるものである。一般に, 振動シュタルク効果は, バンド幅の広がり, 高波数シフト, 低波数シフトとして観測される。バンド幅の広がりがピークのシフトと比べて小さい場合には, 差スペクトルは微分形を示すことが知られている。PMMAの実測スペクトルを人為的に0.25 cm^{-1} 高波数側にシフトさせたものとPMMAとの計算差スペクトルを図3(c)に, 0.25 cm^{-1} 低波数側にシフトさせたものとPMMAとの計算差スペクトルを図3(d)に示した。図3(a)で観測された1730 cm^{-1} 付近の微分形バンドは図3(d)から得られたバンドに似ていることから低波数シフトしたことがわかった。また, 微分波形のピークとピークの差(ΔI)とPMMAの1730 cm^{-1}

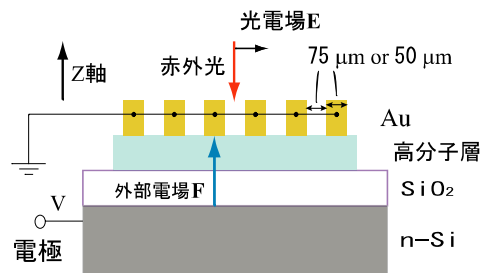


図1 測定用素子構造

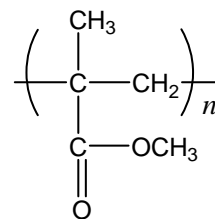


図2 PMMAの分子構造

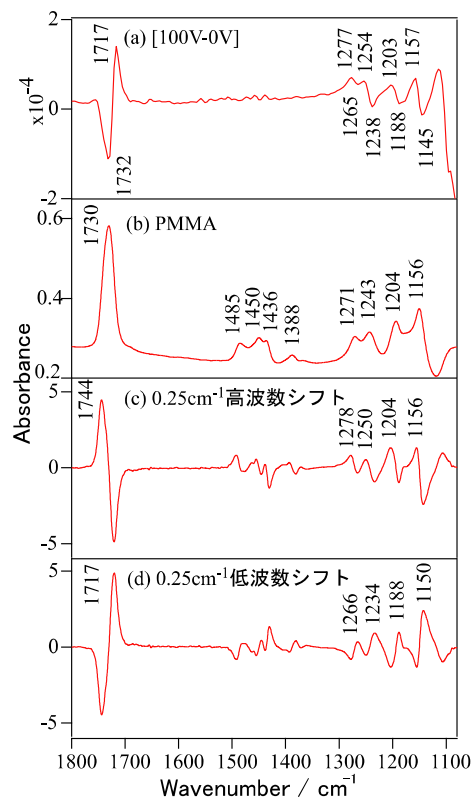


図3 PMMAの実測スペクトルと計算差スペクトル

(櫛間距離 75 μm , 膜厚 500 nm の時)

バンドの強度(I)との比($\Delta I / I$)をプロットすると、波数のシフト量はバンド強度と比例関係にあることがわかった。この比例関係を用いてシフト量を求めたところ $6.5 \times 10^{-3} \text{ cm}^{-1}$ と求められた。さらに、PMMA の C=O 伸縮振動に関して、シフト量の電場強度依存性の測定を行ったところ、図 4 のような結果が得られ、 F^2 の式で近似された。一般にシフト量は以下の(1)式

$$\Delta\tilde{\nu} = -\frac{1}{hc}(\Delta\mu_s \cdot \mathbf{F} + \frac{1}{2}\mathbf{F} \cdot \Delta\alpha_s \cdot \mathbf{F}) \quad (1)$$

で表される。ただし、 $\Delta\mu_s$ と $\Delta\alpha_s$ はそれぞれ実験室座標系での振動基底、励起状態間での永久双極子モーメント変化と分極率変化である。本実験ではスピンコート法により PMMA を成膜しているため完全な無配向状態になっていると考えることができる。(1)式の第 1 項は F の 1 次に比例し、 $\Delta\mu$ と F の内積により決まり、無配向系では、正負の値をとり得るため吸収バンドの幅の広がりとして観測される。一方、第 2 項は、 F^2 に比例し、高波数シフトまたは低波数シフト(バンド形状の 1 次微分)として観測されるはずである。実測スペクトルでは、微分波形で低波数シフトを示しているため、(1)式の第 2 項が大きく、第 1 項は小さいことがわかった。

実際のサンプルにかかる電場(局所電場)は印加した外部電場よりも大きく、 $F_{\text{local}} = f \cdot F_{\text{external}}$ のように表される。ただし f は局所電場補正と呼ばれる値で分子の形状に関連する補正值である。正確にはテンソル量であるが、たいていの場合は大きさ 1.1~1.3 のスカラー量として取り扱われる。

本実験配置では F は Z 方向であること、さらに、上で述べた局所電場補正を考慮すると、 $\Delta\tilde{\nu} = -\Delta\alpha_{zz} f^2 F^2 / 2hc$ となり、分子固定座標系として、分極率テンソルの主軸をとると、 $\Delta\tilde{\nu} = -\text{Tr}(\Delta\alpha) f^2 F^2 / 6hc$ となる。上の式より、 $\text{Tr}(\Delta\alpha) = 0.74 \cdot 3 / f^2$ と求まった。また、様々な膜厚での試料から $\text{Tr}(\Delta\alpha)$ を求めたところ下の表 1 のようになった。これをまとめると、PMMA の C=O 伸縮振動における $\text{Tr}(\Delta\alpha)$ は $0.60 \pm 0.20 \cdot 3 / f^2$ であった。

さらに、図 3(a)を図 3(c)と比較すると、図 3(a)で観測された $1280\text{-}1100 \text{ cm}^{-1}$ 領域のスペクトル波形は図 3(c)から得られたスペクトル波形に似ていることから高波数シフトしたことがわかった。また、図 3(c)や(d)でみられる $1500\text{-}1350 \text{ cm}^{-1}$ のバンドは図 3(a)ではみられない。これは、シフト量が小さくピークとして観測されなかったと考えられる。PMMA の赤外バンドの帰属とシュタルク効果による波数のシフトについて表 2 にまとめた。このように、同じ化合物においても、電場を印加した時のシュタルクシフトは振動モードに依存することがわかった。

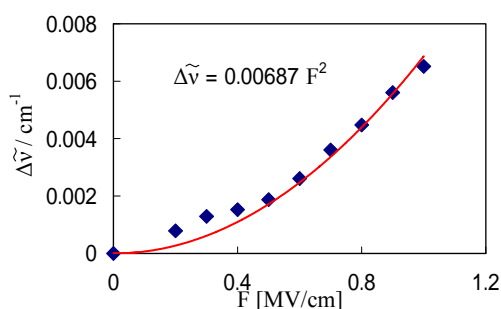


図 4 シュタルクシフトと電場依存性 (櫛間距離 75 μm , 膜厚 500 nm の時)

表 1 様々な条件での PMMA の分極率変化

櫛間距離	膜厚	2 次係数	$\text{Tr}(\Delta\alpha)$
μm	nm		$3 / f^2$
75	70	0.00638	0.68
75	100	0.00663	0.71
75	250	0.00558	0.60
75	500	0.00687	0.74
50	50	0.00595	0.64
50	100	0.00720	0.77
50	250	0.00387	0.41
50	400	0.00410	0.44

表 2 シュタルク効果による波数シフト

波数	帰属	シフト
cm^{-1}		10^{-3} cm^{-1}
1730	C=O 伸縮	-6.5
1485	αCH_3 非対称変角	-
1450	O- CH_3 非対称変角	-
1436	O- CH_3 対称変角	-
1388	αCH_3 対称変角	-
1271	αCH_3 横ゆれ	+5.1
1243	O-C 伸縮	+9.3
1204	C-C 伸縮	+4.3
1156	C-C 伸縮	+5.2