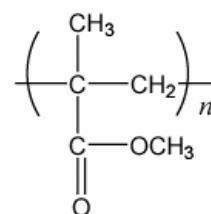


1P132

赤外分光法を用いたポリメタクリル酸メチル(PMMA)の振動シュタルク効果

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. 本研究では, 測定されたポリメタクリル酸メチル(PMMA, 図 1)のシュタルクスペクトルを, 赤外吸収スペクトルの 0,1,2 次微分スペクトルに分割し, C=O 伸縮振動に関して, 分割した 1 次微分スペクトルからシフト量を求める解析法により分極率変化を求めた. さらに, 一般的な解析法である分割した 1 次微分スペクトルの強度から分極率変化を, 2 次微分スペクトルの強度から双極子モーメント変化を求めた. また, この二つの解析法によって求められた値について比較・考察を行った.



poly (methyl methacrylate)

図 1. 分子構造

【実験】図 2 に示したように, ボトム電極としてドーブした Si 上に, 絶縁層として均一な熱酸化膜を作製した基板上に, PMMA をスピンコート法により成膜した. 膜厚は約 100 nm であった. トップ電極として Au を用いて楕形電極を真空蒸着した. 楕の幅と間隔はともに 50 または 75 μm とした. 楕型電極を用いることにより, PMMA 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. また, 楕型電極のコンデンサ容量から電場の補正を行った. 楕型電極の有効電場は平行板コンデンサの約 25% だった. 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.

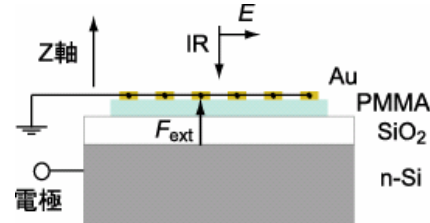


図 2. 測定素子構造

【結果・考察】図 3 上段(a)に, PMMA の C=O 伸縮振動における実測赤外吸収スペクトルを示した. また, この赤外吸収スペクトルを Voigt 関数を用いて 2 つに分割した((b) 低波数側, (c) 高波数側, (d) 高波数, 低波数の 2 つのバンドの足し合わせ). 図 3 下段に, 200 V の電圧を印加した時と電圧を印加していない時の赤外差スペクトルを示した. この時の電場は, PMMA の比誘電率を 3.9, 楕型電極の有効電場を平行板コンデンサの 25% として計算すると約 0.75 MV cm^{-1} だった. ここで, 無配向の試料に関して, シュタルクスペクトルは次の式(1)のように赤外吸収スペクトルの 0,1,2 次微分形の和として表される[1].

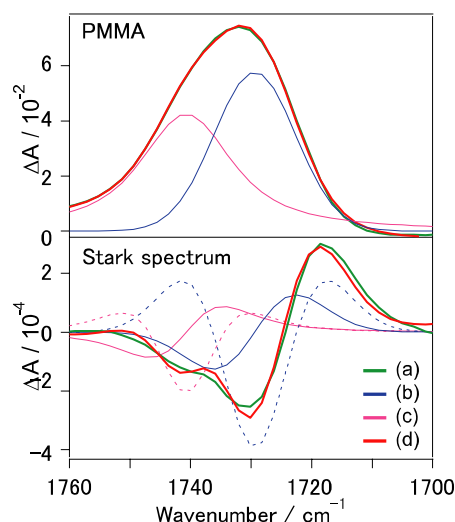


図 3. (a) 実測スペクトル
(b) ピーク分割した低波数側
(c) ピーク分割した高波数側
(d) (b), (c)二つのピークの足し合わせ

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

ここで、 h はプランク定数、 c は光速である。 f は局所電場補正であり、PMMAの形状が球体であると仮定し、比誘電率 ϵ を用いて $f=(\epsilon+2)/3$ とした(PMMAは $\epsilon=3.9$ なので $f=1.97$)[2]。この式における A_χ (0次微分の係数)は主に配向分極信号による寄与によるものあり、 B_χ (1次微分の係数)は分極率変化による寄与(遷移分極率からの寄与を無視)と C_χ (2次微分の係数)は双極子モーメント変化による寄与は以下の式で表される。

$$B_\chi = \frac{5}{2} \text{Tr}(\Delta\alpha) + (3\cos^2\chi - 1) \left(\frac{3}{2} \Delta\alpha_m - \frac{1}{2} \text{Tr}(\Delta\alpha) \right), \quad C_\chi = 5|\Delta\mu|^2 + (3\cos^2\chi - 1)(3\cos^2\zeta - 1)|\Delta\mu|^2$$

ここで、 $\Delta\alpha$ は分極率変化、 $\Delta\alpha_m$ は遷移双極子モーメント方向における $\Delta\alpha$ (すなわち、遷移双極子モーメント \vec{m} を用い $\Delta\alpha_m = (\vec{m} \cdot \Delta\alpha \cdot \vec{m}) / |\vec{m}|^2$ と表される)。本研究では $\Delta\alpha_m = (1/3)\text{Tr}(\Delta\alpha)$ と近似した。 $\Delta\mu$ は双極子モーメント変化、 χ は電場 F と光電場との間の角、 ζ は双極子モーメント変化 $\Delta\mu$ と遷移双極子モーメントの間の角である。本研究では、測定した物質が固体であったことを考慮すると、配向分極信号を表す A_χ の値は極めて小さいと考えられる。このため、分極率変化による B_χ 、双極子モーメント変化による C_χ の2つに着目して考察する。次に、分割した2つのバンドそれぞれに対し、その1次2次微分を作成し、シュタルクスペクトルと適合するように最小二乗法により最適化した。(図3下段 実線:1次微分, 破線:2次微分) さらに、この1,2次微分の強度を電場の二乗に対しプロットした(図4)ところ、それぞれのピーク強度は電場の二乗に比例していた。本研究では、 $\chi=90^\circ$ であり、また $\zeta=0^\circ$ とした。したがって、 $B_\chi=(5/2)\text{Tr}(\Delta\alpha)$ 、 $C_\chi=3|\Delta\mu|^2$ となり、PMMA低波数側は $B_\chi=3.86 \times 10^{-40} / \text{J m}^2 \text{V}^{-2}$ 、 $C_\chi=1.64 \times 10^{-61} / \text{J}^2 \text{m}^2 \text{V}^{-2}$ であり、PMMA高波数側は $B_\chi=2.86 \times 10^{-40} / \text{J m}^2 \text{V}^{-2}$ 、 $C_\chi=2.17 \times 10^{-61} / \text{J}^2 \text{m}^2 \text{V}^{-2}$ だった。これらの式により $\text{Tr}(\Delta\alpha)$ と $|\Delta\mu|$ を算出した。その結果を表1に示す。一方で、シュタルク効果によるスペクトル変化はシフト量として捉えることもできる。1次微分のバンドは高波数シフト又は低波数シフトのどちらかとして捉えられる。また、2次微分のバンドは高波数・低波数シフトの両方として捉えられる。PMMAの場合、分割した1次微分のバンドを低波数シフトとして捉えシフト量と電場の関係式を分子固定座標系として、分極率テンソルの主軸にとり、空間平均をとると、 $\Delta\tilde{\nu} = -\text{Tr}(\Delta\alpha)f^2 F^2 / 6hc$ のように表される。この式により $\text{Tr}(\Delta\alpha)$ を算出したところ表1第4列のように求められた。この2つの解析法により算出した分極率変化を比較するとほぼ同じ値が得られた。このことから、シフト量からの解析法は、新たなシュタルク効果の解析法として確立できたといえる。

表 1. 双極子モーメント変化と分極率変化

	$ \Delta\mu / \text{D}$	$\text{Tr}(\Delta\alpha) / \text{Å}^3$	$\text{Tr}(\Delta\alpha) / \text{Å}^3$
PMMA(低波数側)	0.070	1.39	1.43
PMMA(高波数側)	0.081	1.03	1.04

: バンド強度より算出, : シフト量より算出

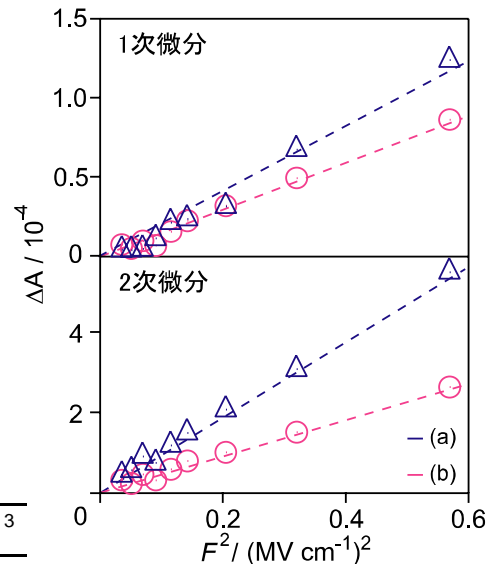


図 4. バンド強度の電場依存性
(a) ピーク分割した低波数側
(b) ピーク分割した高波数側

[1] G.U.Bublitz and S.G.Boxer, *Annu. Rev. Phys. Chem.*, 48, 213 (1997).

[2] T.Nakabayashi, Md. Wahadoszamen, and N.Ohta, *J.Am.Chem. Soc.*, 127, 7041 (2005).