2A04

高分子マトリックス法による 9-シアノアントラセンの振動シュタルク効果の測定

（早大理工）　○高嶋健二・鈴木賢司・古川行夫

【序】 化学現象の多くは，原子や原子核，電子間の電気的相互作用が支配している．その中で，外部電場を印加することで分子中の化学結合の振動状態が変化するのが振動シュタルク効果である．これを測定することは難しく，報告例は少ない．振動シュタルク効果の測定法が確立すれば，多くの物質についてデータがえられ，振動シュタルク効果に関する研究が発展すると考えられる．そこで今回は図１に示した 9-シアノアントラセンをポリメチルメタクリレート(PMMA)に分散させて薄膜とし，電界効果トランジスタ配置を利用して，振動シュタルク効果を測定した．

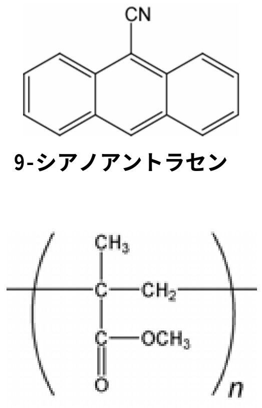

図１　化学構造

【実験】 9-シアノアントラセンと PMMA を，PMMA の繰り返し単位に対して 9-シアノアントラセンの含量が 10 mol%になるように混合し，クロロホルム溶液を調製した．スピンキャスト法により n-Si/SiO_2 膜(500 nm)基板上に製膜した．膜厚は 300 nm であった．更に櫛型電極を Au の真空蒸着法により作製した．櫛の間隔は 50 μm であった．この素子について FT-IR で赤外吸収スペクトルを測定した．素子に直流電圧をかけた時とかけない時の赤外スペクトルの差を直接測定する差スペクトル測定法を用いることにより，振動シュタルク効果を測定した．全てのスペクトル測定は分解能 4 cm^{-1}で行なった．

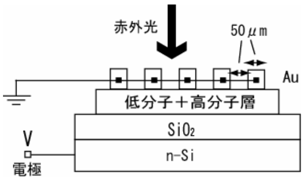

図２　素子の構造

【結果・考察】薄膜の赤外吸収スペクトルを図３(ａ)に示した．2215 cm^{-1}のバンドは 9-シアノアントラセンの C≡N 伸縮振動に帰属される．電圧をかけた状態とかけていない状態の差スペクトルの測定結果は図３(b), (c)に示したようになり振動シュタルク効果が測定された．ほぼ１次微分形のバンドが得られた．電場は，素子をコンデンサーに見立てて印加電圧および酸化膜，試料膜の比誘電率から計算し，更に今回の櫛型電極の場合では平行平板コンデンサーとして考えた電場の 25 %の効果が現れることを考慮した．また分子が実際に感じる電場 F_{local} は外部からの印加電場 F_{ext} と異なり fF_{ext} である．f は比誘電率εを用いて f=(2+ε)/3 と近似した[1]．ε=3.9 であるから f=1.97 である．一般に振動シュタルク効果は赤外吸収スペクトルの０次，１次，２次微分形の線形結合として，外部電場と光電場ベクトルの角度χに

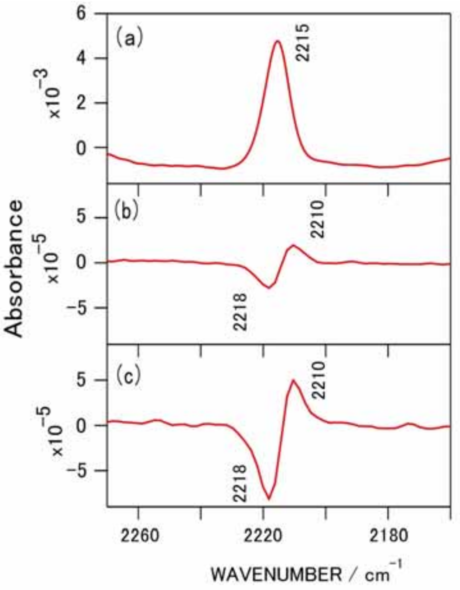

図３ (a) 薄膜のスペクトル
(b) 電場0.74 MV cm^{-1}
(c) 電場1.29 MV cm^{-1} 印加時の差スペクトル

より，無配向試料に関して，次式(1)のように表わされる．

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

ここで

$$B_\chi = \frac{5}{2}\mathrm{Tr}(\Delta\alpha) + (3\cos^2\chi - 1)\times\left(\frac{3}{2}\Delta\alpha_\mathrm{m} - \frac{1}{2}\mathrm{Tr}(\Delta\alpha)\right) \qquad (2)$$

$$C_\chi = |\Delta\mu|^2\left[5 + (3\cos^2\chi - 1)(3\cos^2\zeta - 1)\right] \qquad (3)$$

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$\Delta\alpha_\mathrm{m}$は遷移モーメント方向における$\Delta\alpha$，そしてζは$\Delta\mu$と遷移モーメントとのなす角度である．式(2), (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χ=90°である．CN 伸縮振動は２原子分子の振動とみなすことができるためζ=0°とした．また，$\Delta\alpha_\mathrm{m} = (1/3)\mathrm{Tr}(\Delta\alpha)$ と近似した．したがって $B_\chi = (5/2)\mathrm{Tr}(\Delta\alpha)$，$C_\chi = 3|\Delta\mu|^2$ となる．

観測された電場 1.29 MV cm^{-1}における差スペクトルを図４(a)に，薄膜の赤外吸収スペクトルの０次，１次，２次微分形に分割したものを図４(b)に示す．同様の操作を各電場における差スペクトルについて行い，１次，２次微分の係数の大きさを電場の二乗に対しプロットしたものが図５である．実測結果から A_χ=−2.9×10^{-23} m^{2}V^{-2}, B_χ=1.4×10^{-20} JmV^{-2}，C_χ=7.0×10^{-62} J^{2}m^{2}V^{-2} となった．これらの値から Tr($\Delta\alpha$)=5.2 Å^3, |$\Delta\mu$|=0.046 D と算出された．０次微分形をゼロと近似した場合も同じ値が算出された．Tr($\Delta\alpha$)は大きな値であるが，１次微分スペクトルから波数シフトを求めて Tr($\Delta\alpha$)を算出する解析法[2]を用いた場合でも，Tr($\Delta\alpha$)=4.7 Å^{3}であった．

以上，本研究では，高分子をマトリックスとして低分子の振動シュタルク効果の測定が可能であることを示した．

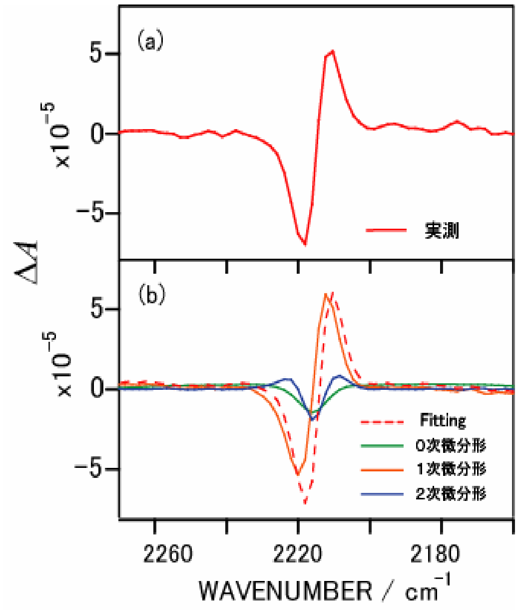

図4 (a) 電場1.29 MV cm^{-1}印加時の差スペクトル
(b) 0，1，2次微分形への分割と全成分の和

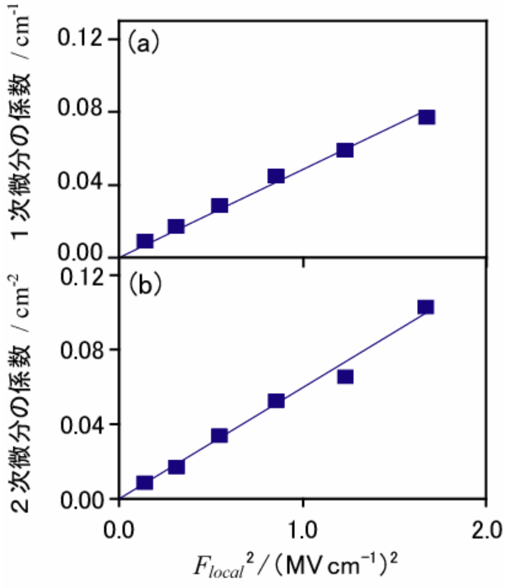

図5 $F_{local}{}^2$と (a)1次微分スペクトル，(b)2次微分スペクトルの係数の関係

[1] T.Nakabayashi, Md. Wahadoszamen, and N.Ohta. *J.Am.Chem.Soc.*, 127, 7041 (2005).
[2] 鈴木賢司，古川行夫，分子構造総合討論会 (2005) 1F132.