

# 多角入射分解分光法の構築：光計測の新たな概念

長谷川 健

東京工業大学大学院理工学研究科化学専攻

## 1. 研究のねらい

本研究は、以下に述べる二つの異なる背景を、仮想光計測という特殊な概念で結びつけることで、新しい薄膜構造解析法を構築することを目指したものである。

液晶素子などの超薄膜による分子デバイスは、高度に設計された分子が配列することによって実現される。このため、分子の配向を官能基単位で理解することは、材料開発にとって基本的な技術となりうる。官能基単位で分子情報を解析できる手法としては赤外分光法が有力で、種々の測定方法が提案されてきたが、細かな既知の光学定数を使った高度な光学計算が必要である。また、測定に必要な二種類の異なる基板が構造解析の精度を原理的に劣化させる原因になるなど、誰でも簡単に分子配向を明らかにするというのは、意外に難しいという背景があった。

一方、物理法則は、等式を用いて記述するのが常識である。すなわち、左辺の物理量は、右辺の理論的記述と完全に結び付けられている。ところが、物理量が‘測定値’の場合、状況は変わってくる。測定値にはノイズなど、理論的に説明できない部分が付随し、理論的記述とは無関係の因子が必ず含まれる。こうした系を表現できる式を回帰式といい、無相関因子を収めた残余項が付随するのが特徴である。しかし、この残余項をノイズに限定する必要はなく、理論的な記述に無相関な量ならばよいはずだと考えた。つまり、測定値の半分程度しか理論化できなくても、回帰式を使えば理論式として測定値を表現できることになる。これは‘計測理論’ならではの面白い特徴であると考え、これを利用した計測法の創案を目指した。

## 2. 研究成果

### 1) 赤外 MAIR 分光法の構築と成果の概要

上で述べた二つの背景は、仮想光計測という考え方により、一つにつながった。

ここでいう仮想光とは、図1に示すような光の進行方向に平行な電場振動(図中の矢印)を持つ、いわば縦波の光である。縦波の光が仮に実験に使えたとすると、これを垂直透過させるだけで、膜面に垂直な方向に振動する分子振動が選択的にスペクトル測定できる。従来、膜面に垂直な電場を発生させるには、薄膜支持基板を金属にして、表面で光を反射させることが常識であった。しかし、仮想光が使えればこの呪縛がなくなり、金属基板を使う必要がなくなる。

そこで、仮想光の光学理論を直接作るのではなく、仮想光の存在を仮定することで斜入射光の透過光強度の‘一部’を簡単な線形結合様式(行列の積)で表現し、残りを放置したまま回帰式で表現した。その結果、まるで仮想光が使えたかのような測定結果を回帰計算から算出することに成功し、世界初の‘非金属基板上での純面外振動モードの測定’を実現した。この方法は、膜面に平行な振動モードのスペクトルも同時に得ることができるため、純面外モードスペクトルとバンド強度を比較するだけで、簡単に分子配向解析を官能基単位で行える。多角入射分解(multiple-angle incidence resolution; MAIR)分光法と名づけられたこの方法は、製品化されて現在、企業や大学で利用され始めている(次ページの図2)。

### 2) MAIR 分光法の薄膜解析への応用

MAIR 分光法では、測定結果が二つのスペクトルとなって現れる。すなわち、膜面に平行および垂直な遷移モーメントをとらえた IP および OP スペクトルである。はじめに、ゲルマニウム基板上に作製したステアリン酸 5 層 LB 膜を、赤外 MAIR 分光法の標準試料として実験を行った結果、従来法の透過および反射吸収(RA)スペクトルに相当する二つのスペクトルが、それぞれ IP および OP スペクトルとなって現れ、期待通りに測定法が機能していることがわかった。

一方、金属基板を必要とする RA 法では、金属という特異な誘電体が薄膜の構造や物性に变化

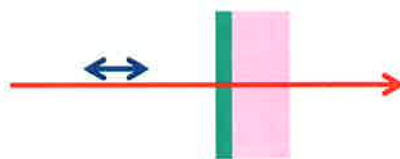


図1 仮想光による基板(桃)上の薄膜(緑)の解析の概念図

を与え、正しい構造解析ができない問題があった。たとえば、アミノ酸配列間の水素結合による $\beta$ シート構造は、金属と接することで構造が崩れ、解析が困難となる。このような系に MAIR 分光法は強力な解析ツールとなり、系を一切乱さずに簡易に構造解析を実現した。

また、結晶性が低く、かつ分子配向を示す液晶や高分子薄膜のような X 線回折法で解析の難しい材料の解析に大きな威力を発揮することが、一連の実験から明確になった。

### 3) MAIR 分光法の問題点と解決

MAIR 分光法は、当初、ゲルマニウムやシリコンなど、大きな屈折率 ( $n > 3$ ) を示す基板でのみ実施可能な測定法であった。これは、分光器の光学系による実験限界と考えていた。しかし、この制限は、単に基板の種類を限定するだけでなく、赤外部以外の波長領域に拡張できないことを意味する。最近、p 偏光での MAIR 分光法によって問題を解決できる見込みを得ることができ、現在、実験的な検討を進めている。

## 3. 主な発表

### 論文

- T. Hasegawa, Hiroyuki Kakuda and Norihiro Yamada "Leucine-Fastener Formation Mechanism between Peptide  $\beta$ -Sheets in a Monolayer Studied by Infrared Multiple-Angle Incidence Resolution Spectroscopy" *J. Phys. Chem. B*, **109** (10), 4783-4787 (2005).
- T. Hasegawa "A New Spectroscopic Tool for Surface Layer Analysis: Multiple-Angle Incidence Resolution Spectrometry" *Anal. Bioanal. Chem.* **388**, 7-15 (2007).
- T. Hasegawa "Advanced Multiple-Angle Incidence Resolution Spectrometry for Thin-Layer Analysis on a Low-Refractive-Index Substrate" *Anal. Chem.* **79**(12), 4385-4389 (2007).

### 招待講演

- Takeshi Hasegawa "Multiple-Angle Incidence Resolution Spectroscopy: A Novel Concept of Optical Measurements for Thin-Film Analysis" (Plenary Lecture) The 3rd International Conference on Advanced Vibrational Spectroscopy, 2005 年 8 月 19 日 Delavan, WI.
- Takeshi Hasegawa "Simultaneous Measurement Technique of In-Plane and Out-of-Plane Infrared Spectra in Ultrathin Films on a Dielectric Substrate Using a Concept of Virtual Light" (Invited Lecture) The 3rd International Workshop on Vibrational Spectroscopy of Monolayer Films, 2005 年 7 月 26 日 Quebec City, Canada

## 4. その他

### 特許

- 長谷川 健、分光解析装置、特願 2007-037051、出願人：東京工業大学

### 受賞

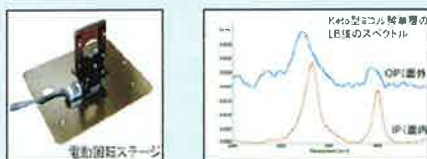
- 第 2 回堀場雅夫賞受賞、「多角入射分解分光法：仮想光概念を利用した計測法の構築」(2005 年 7 月)
- 第 7 回山崎貞一賞 (計測評価分野) 受賞、「多角入射分解分光法の開発と超薄膜の構造解析への応用」(2007 年 10 月)

## 製品案内 > FT-IR/ラマン > FT-IRアプリケーションキット、アナライザー

FT-IR分光装置にアクセサリ・ソフトウェア・メソッドを組み合わせた、アプリケーション 専用の分析システムです。

### 分子配向解析装置 MAIRS自動分析システム **NEW**

MAIRS(メアーズ)は、「仮想光」理論に基づく新しい薄膜分析手法として注目を集めています。自動分析システムは、FT-IRに電動回転ステージと専用ソフトを含みます。入射角度の異なるスペクトルを自動測定し、偏光子を問わずに有機超薄膜の分子配向を解析します。



- 赤外MAIRS (多角入射分解分光)を応用した、世界初の分析システム
- 東京工業大学 長谷川研究室 共同開発品
- 有機薄膜の面内、面外スペクトルがボタン一つで同時に取得
- 機能性コーティング剤、自己凝集膜、LB膜、半導体表面分析の研究に最適
- Nicolet Magna, Nexus, 6700/8700 シリーズ FT-IRに対応

図 2 製品化された MAIR 分光法の販売資料