

Feature Article

特集論文

第2回 堀場雅夫賞 受賞者論文

多角入射分解分光法の構築： 仮想光概念を利用した計測法の構築

長谷川 健

材料が示す物性と一分子の構造は、一対一の関係では結ばれていない。分子構造とは別に、分子の配列が重要な役割を果たすからである。分子の配列を細かく見るには、各官能基が向いている方向を知ることが必要となり、これを分子配向という。このたび、赤外分光法を使って分子配向を明らかにする方法として、現実にはない仮想的な縦波光を想定した計測理論を構築した。実際の光でこの計測を実現できる仕掛けは、回帰式と呼ばれる古典的な様式の式の新しい機能に着目することで実現できた。

はじめに

分光計測科学のおもしろさの一つは、分子の科学に始まり、装置開発、スペクトルの解析に至るまで幅広い分野を横断できることにある。分光計測の目的は、分子と光の相互作用をスペクトルとしてあぶり出すことにあるわけだが、一口に分子といっても、その配列や集合状態によって、光との相互作用の仕方は大きく異なる。

これはなにも分光計測に限ったことではない。一例として酸化マグネシウム(MgO)の反応性について考えてみよう。MgOは、高校化学の範囲で言えば典型的な塩基性酸化物であり、酸であるHClと反応して溶けてしまう。しかし、これはあくまでもMgOが分子一個あるいは分子配列を考えていない固体の場合である。もしMgOの“結晶”をうまく切り出して酸素のみが並ぶ面を作り出せたとしたら、その面はHClとまったく反応しなくなってしまう。このように、分子の配列を考えることは、化学を理解する上でも大切なことなのである。

光と分子の相互作用も、同様に分子配列に大きく影響を受ける。例えばステアリン酸がランダムに配列した状態(熔融状態)と結晶になった状態では、分子振動数に変化が生ずるだけでなく、スペクトルを測定する方向によって、異なるスペクトルパターンを与える。特に、結晶状態では測定方向に依存したスペクトルとなり、これを“構造異

方性を反映したスペクトル”という。

昨今のナノテクブームでは、設計・合成した機能性分子を“特定の配列で並べる”ことで、目的とする機能を発揮させることが多い。つまり、構造異方性が一個の分子とマクロな物性をつなぐ架け橋となっている。このため、構造異方性を詳細に調べることは、現代のナノテクノロジーの鍵となる基盤技術の一つとして認識されるようになってきている。

本稿では、構造異方性(つまり分子配向)を明らかにする新しい分光分析の手法の構築を、新しい概念の創案から実現した例を紹介する。

強い分子配向性を示す薄膜

ここで話題にする薄膜とは、厚さがナノメートルレベルのもの、すなわち数分子層程度の厚さを持つ超薄膜である。特に一分子層の厚みを持つ薄膜を単分子膜といい、自己凝集膜(SAM)とラングミュア・ブロジェット膜(LB膜)^[1]の2つの作り方に話題を絞って紹介する。

SAMは、金などの固体基板にチオール基などを介して分子を共有結合させ、分子を固体基板につなぎとめることで、単分子膜で固体を覆う方法である。この際、分子同士が疎水性相互作用などを通じて自己凝集するため、比較的分子密度が高く、配向性の高い薄膜が得られ、厚さ

もちょうど一分子分になる。チオールと金との反応は接触させるだけで簡単に進むため、金属を溶液に浸すだけで、非常に容易にSAM膜を作製することができる。

一方、LB膜は、水面上に作製した単分子膜を固体基板に写し取ったもので、水面上に膜を作製するためには、気水界面でラングミュア吸着を起こす分子が必要である。これには、一分子中に親水基と疎水基を併せ持つ両親媒性化合物が適している。図1に示すステアリン酸は典型的な両親媒性化合物で、水面上にラングミュア吸着するが、有機溶媒に溶かして水面上に滴下した直後は、分子は乱雑に広がっており、配列性はあまり見られない。ところが、膜面積を縮めることで分子間に圧力がかかり、分子のパッキングが良くなると同時に、各分子鎖がトランスジグザグ構造を持った形に伸びる。このように、SAMとは違い、分子に外圧をかけて凝集させるため、LB膜では膜分子の密度や圧縮の程度を自在に制御できる。また、複数層を累積することができる点もLB膜の素材材料としての可能性を示すポイントと言える。

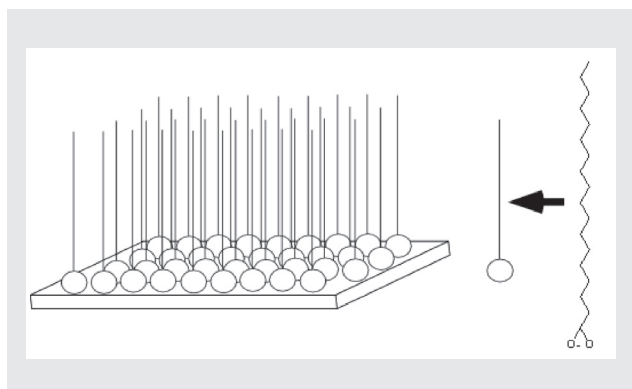


図1 ステアリン酸金属塩1層LB膜の概念図

薄膜解析のための旧来の赤外分光分析

赤外分光法は、官能基単位で分子情報を取り出すことのできる分析手法として、極めて有力な方法である。図2にステアリン酸カドミウムの赤外スペクトルを示す。このうち、(a)はKBr錠剤法^[1]で測定したもので、(b)は5層LB膜の透過及び反射吸収(RA)スペクトル^[1,2]である。KBr錠剤スペクトルは、試料分子がランダムに配向している様子をとらえているので、配向という因子を除いた吸光係数(absorptivity)^[1]のみを反映したスペクトルと言える。一方、LB膜のスペクトルは分子が整然と配列(配向)して

いるため、スペクトルには吸光係数のみならず、分子配向情報も強く反映されている。

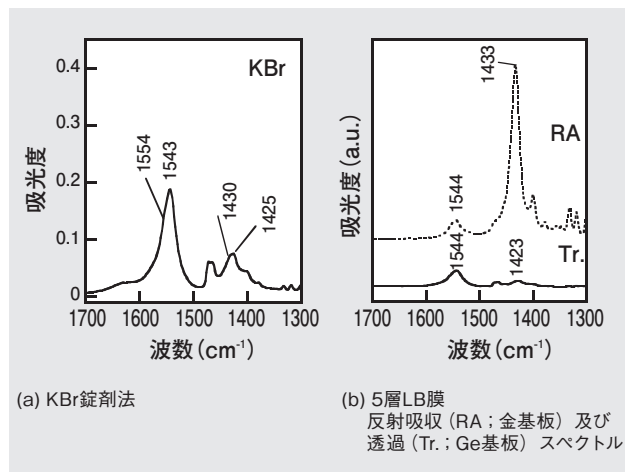


図2 ステアリン酸カドミウムの赤外スペクトル

さて赤外スペクトルの測定では、赤外線電場のベクトルとグループ振動の方向(正しくは振動遷移モーメント)が平行になった時が最も強い吸収を与える^[3]。例えば膜に対して垂直入射で測定する場合、光の進行方向に垂直な電場が膜面に平行になっているため、“膜面に平行な振動”がスペクトルに現れる。一方、RA法では基板に金属を配しているため、膜面に垂直な電場が生じ、このため“膜面に垂直な振動”がスペクトルに現れる。すなわち、透過法とRA法とは、互いに相補的な表面分析法と言える。

このため、同じ薄膜を赤外透過法と赤外RA法の両方で分析できれば、2つのスペクトルの比較から、各グループ振動の配向が予測できる^[4]。グループ振動は、分子結合軸の向きから予想できることが多いので、結局、分子の官能基の配向が読み取れることになる。

ところがよく考えてみると、透過法とRA法は、それぞれ赤外線に透明な板及び金属面を必要とするため、物理的にも化学的にも性質の大きく異なる2種類の基板を使わねばならない。しかし、実際に分析の対象としているのは単分子厚レベルの薄膜である。これほど薄い薄膜が性質の異なる基板に直接載れば、当然基板から異なる作用を受けることになり、もはや“同一”の薄膜を比較することにはならない。

*1: 試料とKBr(臭化カリウム)結晶を乳鉢の中ですりつぶして型に入れ、場合によっては真空中に引きながらプレスして透明な錠剤に成型して透過測定する方法。

薄膜の構造異方性を分光学的に明らかにするためには、この他にも偏光ATR法^[5]や外部反射法^[6]など、代表的な方法がいくつかある。しかし、定量的に分子配向を明らかにするには、いずれの方法を用いても、基板や薄膜の光学定数を詳しく知ることや任意性の残る誘電率解析などが避けられない。こうしたジレンマを克服するには、発想をガラッと変えた新しい計測法を一から考えるほうが良さそうである。

仮想光計測とそれを可能にするアイデア

垂直入射の透過測定法は、膜面に平行な振動を選択的に測定でき、また光学系が簡単なため、得られるスペクトルの定量的な解釈も比較的簡単に行える優れた方法である。RA法も透過法と相補的な役割を持つため優れた方法には違いないが、基板が金属に限定されることと、それによって得られるバンド強度が透過法の強度とは異なる尺度になってしまう点が惜しい。金属板を使うRA法の利点は、“膜面に垂直な電場”を界面付近に作り出せることにあるので、これを他の方法で実現できないだろうか。

もっとも単純なアイデアは、**図3**に示すような光学系である^[7]。ここでは、光の進行方向に平行な電場ベクトルを持つ特殊な光を考える。実際にはこのような縦波光を定量的に赤外線領域で作り出すことは不可能なので、これはいわば絵に描いた餅である。しかしこの“仮想的な光”で測定できたとしたら、垂直透過法で膜面に垂直な分子振動情報が得られるに違いない。垂直透過の光学系なら、通常の透過法と同じ光学系だから、同じ尺度でスペクトルを比較できるだろうし、ATRや非金属基板上での外部反射スペクトル^[8]のように膜に平行・垂直な振動情報が混ざることもない。仮想光が実際に作り出せない以上、あきらめてしまいたくなるアイデアだが、理論的にうまくこれを回避できることに気づいた。

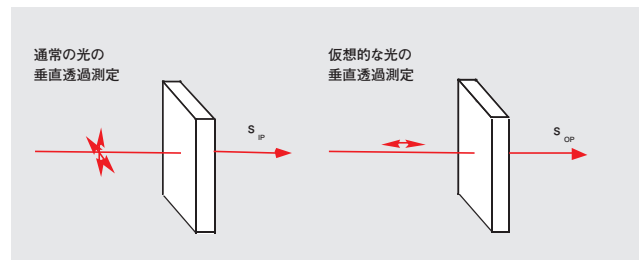


図3 常光と仮想光の垂直透過測定概念図
矢印は電場ベクトルのイメージ
 S_{parallel} : 膜面に平行(面内方向)の電場ベクトルをもつ透過光強度
 S_{perp} : 膜面に垂直(面外方向)の電場ベクトルをもつ透過光強度

仮想光計測を可能にするアイデアは、意外なところに転がっていた。回帰式と呼ばれる式がそれである。回帰式とは“予想式”という意味で、科学以外の分野でも広く使われ、スペクトル解析の分野ではLambert-Beerの拡張式としても導入できる。すなわち、化学種が複数混在する系を多波長で測定したスペクトルデータを丸ごと使うための式としてしばしば用いられ、最も簡単なものは**式(1)**のスタイルで表現できる^[1]。

$$A = CK + U_d \dots \dots \dots \text{式(1)}$$

A はスペクトルの束、 C は濃度情報を格納した行列である。 K は純成分スペクトルで、これはモル吸光係数の多波長版に相当する。従って、**式(1)**はLambert-Beer則の拡張とみなせる。ポイントは、最後に C で説明できない項 U_d (undescribed) が付加してあることである。実はたったこれだけの工夫で、通常の等式とは大きく異なる世界が開けるのである。この式の扱いの詳細な説明は省くが、要点だけまとめると、 A の中に C でうまく説明できない部分が混ざっていたとしても、それを除いた部分 $A - U_d$ は CK と表現できてしまうことになる。

これまで、この U_d 項はスペクトルのノイズなど、微小な量だけを格納することが普通であったが、今述べた論理を考えると、本来 U_d が微量である必然性はない。 U_d が C に対してランダムな性質さえ持っていれば、この回帰式はうまく機能し、 $A - U_d$ に相当する測定量をうまく引き出せるようにできている。

多角入射分解分光(MAIRS)法

今述べたことは、次のように拡大解釈できる。すなわち、測定量のうち一部の量($A - U_d$)についてだけ理論式を立て、それ以外(U_d)を放置しても構わないということである。

ある。もちろんこんな乱暴な話は無制限には適用できず、CKというスタイル(すなわち線形結合)で理論式が書ける場合についてのみ使える。制限があるとはいえ、こんな理論構築の仕方は前例がないので、非常におもしろく、ぜひとも新しい計測理論構築をしてみたい。幸いなことに、この考え方が先に述べた仮想光計測の話とうまくつながるのである。図4に示すように、斜入射透過測定を行った場合、透過光強度の“一部”は図3の透過光強度 s_{IP} 及び s_{OP} (K に相当)の線形結合で表現できる。従って、あとは線形結合の際の重み因子(C に相当)をうまく理論的に構築できれば、 s_{IP} 及び s_{OP} が実測可能な A から得られることになる。つまり、仮想光による直接測定はできない s_{OP} が、まるで測定してきたかのように得られることになる。 A の測定には、入射角を変えた複数のシングルビーム測定を行えばよく、FT-IR上で実施できる。幸い、 C に相当する部分(式(2)(3)の R)の理論構築に成功し、結果として他の方法では得られない s_{OP} が s_{IP} と共に得られた。委細の説明は省くが、基本式を記しておく^[7]。

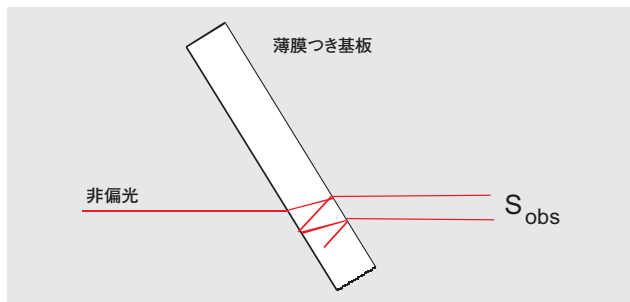


図4 斜入射透過測定イメージ

$$S = R \begin{pmatrix} s_{IP} \\ s_{OP} \end{pmatrix} + U_d \dots\dots\dots \text{式(2)}$$

$$R = \left(\frac{4}{\pi} \right)^2 \begin{pmatrix} 1 + \cos^2 \theta_j + \sin^2 \theta_j \tan^2 \theta_j & \tan^2 \theta_j \\ \cdot & \cdot \\ \cdot & \cdot \end{pmatrix} \dots\dots\dots \text{式(3)}$$

ただし、実際に測定するのは吸光度スペクトルではなく、シングルビームスペクトルなので、 A を S に変更してある。また、 θ は基板の法線方向から測った入射角で、インデックスの j は異なる入射角で複数測定することを表して

いる。実測で S が得られた後は、測定に使用した入射角を式(3)にいれ R 行列を作り、式(2)を基にして計算すればよい(式(4))。これを妥協解計算という。

$$\begin{pmatrix} s_{IP} \\ s_{OP} \end{pmatrix} = (R^T R)^{-1} R^T S \dots\dots\dots \text{式(4)}$$

この測定法を多角入射分解分光法(MAIRS)と名づけた^[9]。仮想光という特殊な概念を用いた測定のため、得られる成果も特殊である。以下に代表的な成果を列挙する。

1. 透過光学系で反射吸収スペクトル相当の結果が得られる。
2. 垂直透過スペクトルと反射吸収スペクトルが同一試料から同時に得られる。
3. 偏光子を使わずに偏光スペクトル相当の結果が得られる。
4. 光学定数をまったく使わずに分子配向解析ができる。

図5に世界初の赤外MAIRS測定の結果を示す^[7]。ゲルマニウム基板(非金属)上に作製したステアリン酸カドミウム5層LB膜の結果だが、図2の透過及びRAスペクトル

とよく対応する結果が得られている。非金属上でRAスペクトル相当の結果が出せる^[10-12]のは、このMAIRS法以外にない。

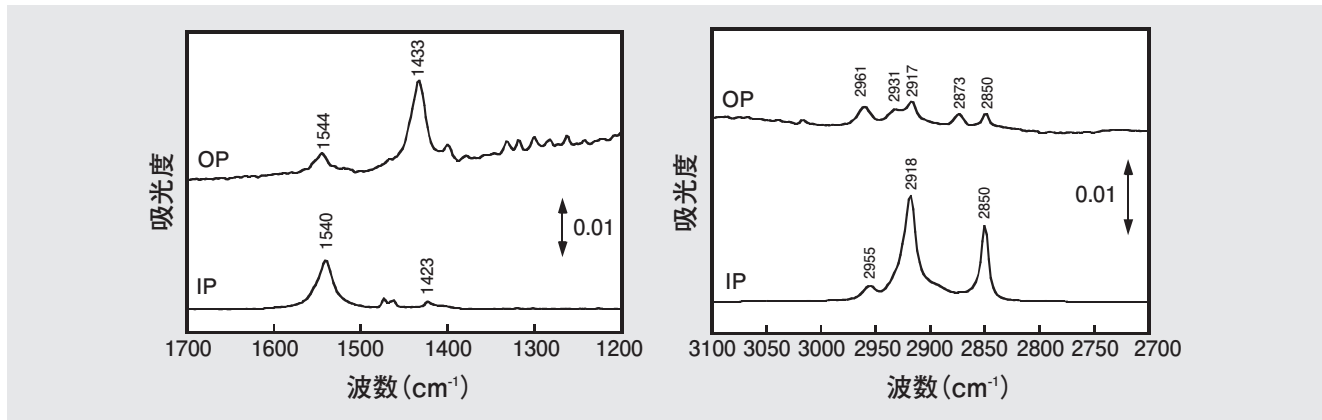


図5 世界初の赤外MAIRSスペクトル
試料はGe基板上に作成したステアリン酸カドミウム5層LB膜(両面)。OP及びIPは、それぞれ面外及び面内方向の振動スペクトルを表す。

おわりに

“新しい計測法は新しい科学分野を作る”ことを目指して研究を続けているが、既存の方法の改良や組み合わせではなく、できる限り新しい概念を伴うものを構築したいと常々思っている。新しい概念の創出を伴って実現したMAIRS法の研究は、狙ってできたものではなく、最高の心の遊びから生まれたもので、まさに“おもしろおかしく”な研究であると思っている。この方法自体、まだまだ未知の可能性を持っており、現在、特異な機能を持つ本方法ならではの科学の世界を広げようとしているところである。

参考文献

- [1] 長谷川健, スペクトル定量分析, 講談社(2005).
- [2] J. Umemura, “Reflection-Absorption Spectroscopy of Thin Films on Metallic Substrates” in “Handbook of Vibrational Spectroscopy” (vol. 2) (ed. John M. Chalmers and Peter R. Griffiths), John Wiley, Chichester, p. 982 (2002).
- [3] 日本分析化学会編, 基本分析化学, 朝倉書店(2004).
- [4] J. Umemura, T. Kamata, T. Kawai, and T. Takenaka *J. Phys. Chem.*, **94**, 62 (1990).
- [5] F. M. Mirabella, *Modern Techniques in Applied Molecular Spectroscopy*, Wiley-Interscience, New York, p. 127 (1998).
- [6] V. P. Tolstoy, I. V. Chernyshova, V. A. Skryshevsky, *Handbook of Infrared Spectroscopy of Ultrathin Films*, Wiley-Interscience, New York, (2003).
- [7] T. Hasegawa, *J. Phys. Chem. B*, **106**, 4112 (2002).
- [8] T. Hasegawa, S. Takeda, A. Kawaguchi, and J. Umemura, *Langmuir*, **11**, 1236 (1995).
- [9] T. Hasegawa, L. Matsumoto, S. Kitamura, S. Amino, S. Katada, and J. Nishijo, *Anal. Chem.*, **74**, 6049 (2002).
- [10] T. Hasegawa, D. Moriya, H. Kakuda; C. Li, J. Orbulescu, and R. M. Leblanc, *J. Phys. Chem. B* **109**, 12856 (2005).
- [11] T. Hasegawa, H. Kakuda, and N. Yamada, *J. Phys. Chem. B*, **109**, 4783 (2005).
- [12] H. Kakuda, T. Hasegawa; T. Tanaka, K. Tanaka, and M. Shionoya, *Chem. Phys. Lett.*, **415**, 172 (2005).



長谷川 健

Takeshi Hasegawa

東京工業大学大学院
理工学研究科化学専攻
助教授

JST さきがけ「構造機能と計測分析」兼任
博士（理学）