

研究課題別評価書

1. 研究課題名

多角入射分解分光法の構築: 光計測の新たな概念

2. 氏名

長谷川 健

3. 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[1]。

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、理論的記述とは無相関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[1]。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と構築を目指した。

4. 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[1]。

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るとすると、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、仮想光が使える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。

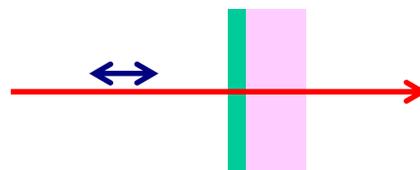


図1 仮想光による基板(桃)上の薄膜(緑)の解析の概念図

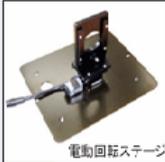
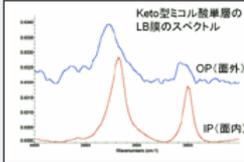
そこで、仮想光の光学理論を直接作るのではなく、仮想光の存在を仮定することで斜入射光の透過光強度の‘一部’を簡単な線形結合様式(行列の積)で表現し、残りを放置したまま回帰式で表現した。その結果、まるで仮想光が使えたかのような測定結果を回帰計算から算出することに成功し、世界初の‘非金属基板上での純面外振動モードの測定’を実現した。この方法は、膜面に平行な振動モードのスペクトルも同時に得ることができるため、純面外モードスペクトルとバンド強度を比較するだけで、簡単に分子配向解析を官能基単位で行える。多角入射分解(multiple-angle incidence resolution; MAIR)分光法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

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、偏光子を使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の一つで同時に取得
- ・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

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。図3に、ゲルマニウム(非金属)基板上に作製したステアリン酸5層LB膜を用いて得た、初めての赤外 MAIR スペクトル(指紋領域のみ)を示す[1]。この薄膜は、以前から構造がよく検討されているため、標準試料として利用した。

図3のIPスペクトルには、従来の透過分光法で得られるスペクトルと形も強度もよく一致する結果が得られていることがわかった。一方、OPスペクトルでは、バンドの強弱関係がIPスペクトルと相補的な性質を示しており、従

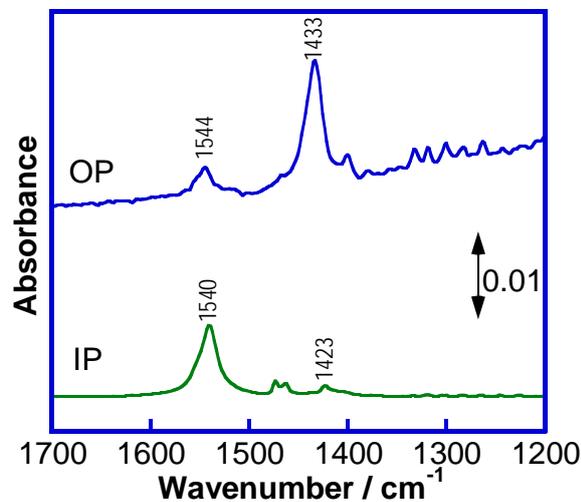


図3 初めて測定に成功した赤外 MAIR スペクトル。試料はゲルマニウム板上のステアリン酸カドミウム5層LB膜。

来の反射吸収(RA)スペクトルによく対応する結果であることがわかった。RAスペクトルに相当する結果を得るには、これまで金属基板上での反射光学系を必要とすると考えられてきたため、このOPスペクトルは、初めてその既成概念を覆した。こうして、従来法の透過および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同時に取得でき、期待通りにMAIR分光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変化を与え、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 β 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。

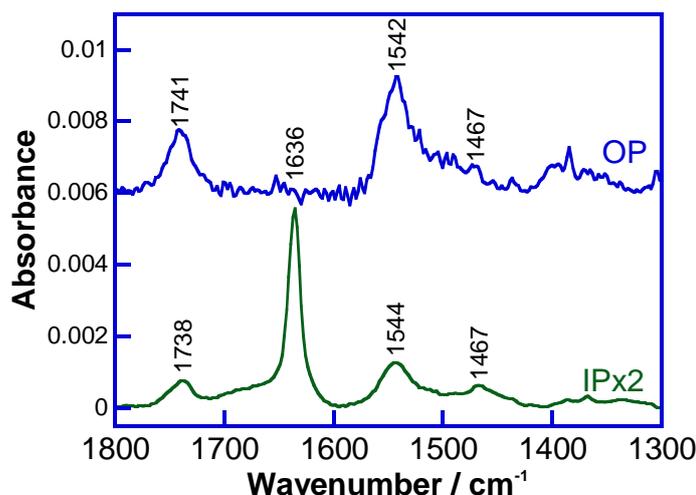


図4 ゲルマニウム基板上に作製した人工ペプチド脂質からなるLB単層膜の赤外MAIRスペクトル

図4に、一例として人工ペプチド脂質からなる単層LB膜の赤外MAIRスペクトルを示す[3]。非金属

であるゲルマニウムを基板として使えるため、 β シートの構造が維持でき、アミドIバンド(1636 cm^{-1})がシャープなピークのまま現れている。また、このバンドはIPスペクトルにのみ現れ、OPスペクトルにはまったく出ていないことから、C=O基が膜面内に平行に配向していることが明確になった。このように、赤外MAIR分光法は、生体関連物質からなる薄膜の構造解析を強力な手法となりうることを示された。

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[4]。

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($n > 3$)を示す基板上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。この限界は、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 MAIR 分光法を拡張できないことを意味する。この原理的な限界を克服するため、MAIR 分光法の根幹を担う回帰式の性質に注目した検討を行った結果、 p 偏光を用いた改訂型の MAIR 分光法(p MAIRS)によって問題を解決できる見込みを得ることができた[5]。 p MAIRS は、可視・近赤外領域での MAIR 分光法を実施するうえで重要な理論的論拠となるが、オリジナルの MAIR 分光法とは異なり、基板の屈折率や厚みに応じた実験最適化が必要であることもわかった[6]。

【文献】

1. T. Hasegawa J. Phys. Chem. B 106, 4112 (2002).
2. T. Hayden Anal. Chem. 79, 4745 (2007).
3. T. Hasegawa, H. Kakuda and N. Yamada J. Phys. Chem. B 109, 4783 (2005).
4. T. Hasegawa Anal. Bioanal. Chem. 388, 7 (2007).
5. T. Hasegawa Anal. Chem. 79, 4385 (2007).
6. T. Hasegawa, Y. Itoh and Akiyoshi K. Anal. Sci. 24, 105 (2008).

5. 自己評価

仮想光計測と銘打って始めた MAIR 分光法の開発が、FT-IR との相性の良さに支えられて順調に進み、多くの応用的事例によってその信頼性と有用性が確認できた。また、期間内に製品化が実現したことは想定以上の成果で、この意味では目標を上回る成果が得られたといえる。

また、アメリカ化学会の Anal. Chem. 誌に MAIR 分光法が News 記事として一ページを割いて紹介してもらえたことは、本方法のユニークな位置づけと価値が国際的にも評価されたと考えている。これに関連して、二件の受賞が実現したことも望外の成果であった。

その一方で、本来計画していた可視部での MAIR 分光法の構築が期間内に実現できなかった。これは当初の想定範囲を超えた深刻な原理的問題が途中で明らかになり、克服に時間がかかったことや、導入した分光器の駆動ソフトに多数のバグがあり、納入業者を通じた間接的なバグ取り作業に一年近くを費やしたことなどが主な原因である。しかし、なんとか期間内にこれらの問題克服にめどがついたため、予定した研究内容は全体として概ね順調に推移したと考えている。

6. 研究総括の見解

薄膜・吸着分子の構造異方性解析を目的とした多角入射分解分光法(赤外 MAIR 分光法)という独創的な発想による赤外分光計測法の提案である。仮想的な縦波光を考えた全く新しい計測理論に基づいて実験を行い、これまで不可能だった非金属基板上での純面外振動スペクトルの測定と、光学定数不要の分子配向解析が本分光法により可能であることを証明した。この方法により面内、面外スペクトルともに完全同一試料から測定することが始めて可能となるため、科学技術に対するインパクトは極めて大きくその実用価値は高く評価される。

研究成果は17篇の原著論文、22件の学会招待講演にまとめられている。この研究成果に基づく特許2件を出願している。さらに、本研究の成果は平成19年度にサーモフッシャーサイエンティフィック社より分子配向解析装置/MAIRS 自動分析システムとして実用化されている。また、これらの成果により、平成19年度に「第7回山崎貞一賞(計測評価部門)」、平成17年度に「第2回堀場雅夫賞」を受賞している。

界面の計測科学に新しい道を拓く光計測概念を提唱し、新規性の高い技術の開発に成功した実績は高く評価される。実験と平行して進めた既存の光学理論との対応原理の解明も明らかになりつつあり、この方法が一般論として確立されることが強く期待される。今後、本分析法はナノ薄膜分野での解析や新材料創出のますます重要なツールとして発展すると考えられる。さらに本計測法を可視吸域まで拡張する研究も進展中とのことで、新たな物理化学研究に道を開くと期待される。

7. 主な論文等

(A) さきがけの個人研究者が主導で得られた成果

(1) 論文(原著論文)発表

論文(国際)

- Takeshi Hasegawa, Yoshiko Sato, Hiroyuki Kakuda, Chanqing Li, Jhony Orbulescu, Roger M.

Leblanc “Study of Molecular Aggregation of Artificial Amyloid in a Langmuir Monolayer by Infrared Spectroscopy” J. Phys. Chem. B 112(5), 1391 – 1396 (2008).

- Takeshi Hasegawa “Advanced Multiple-Angle Incidence Resolution Spectrometry for Thin-Layer Analysis on a Low-Refractive-Index Substrate” Anal. Chem. 79(12), 4385 – 4389 (2007). (Accelerated Article) 翌号にインタビュー記事も掲載
- Takeshi Hasegawa, Yu Iiduka, Hiroyuki Kakuda and Tetsuo Okada “Analysis of Structurally Heterogeneous Langmuir-Blodgett Films of Folded/Unfolded Long-Chain Molecules by Infrared Multiple-Angle Incidence Resolution Spectroscopy” Anal. Chem. 78(17), 6121 – 6125 (2006)
- Takeshi Hasegawa, Yusuke Nakano and Yasuyoshi Ishii “Molecular Orientation Analysis of a Single-Monolayer Langmuir-Blodgett Film on a Thin Glass Plate by Infrared Multiple-Angle Incidence Resolution Spectrometry” Anal. Chem. 78(6), 1739 – 1742 (2006). (Accelerated Article)
- Takeshi Hasegawa, Hiroyuki Kakuda and Norihiro Yamada “Leucine-Fastener Formation Mechanism between Peptide β -Sheets in a Monolayer Studied by Infrared Multiple-Angle Incidence Resolution Spectroscopy” J. Phys. Chem. B 109(10), 4783 – 4787 (2005).

(2) 特許出願

発明者: 長谷川健

発明の名称: 分光解析装置

出願人: 東京工業大学

出願日: 平成 19 年 2 月 16 日 (未公開)

*出願番号: 特願 2007-037051

発明者: 長谷川健

発明の名称: 分光解析装置および分光解析方法

出願人: 東京工業大学

出願日: 2007 年 12 月 21 日 (未公開)

*出願番号: PCT/JP2007/001453

(3) 受賞

- ・ 平成 2007 年 11 月 第 7 回山崎貞一賞 (計測評価部門)
- ・ 平成 2005 年 10 月 第 2 回堀場雅夫賞

(4) 学会発表

口頭発表 (国際)

- ・ Takeshi Hasegawa “Advanced Multiple-Angle Incidence Resolution Spectrometry for Thin-Layer Analysis on a Low-Refractive-Index Substrate” Pittsburgh Conference, New Orleans, LA, delivered on March 3, 2008.

- ・ Takeshi Hasegawa “Analysis of Molecular Folding of Mycolic Acid Extracted from Living Bacteria by Infrared Multiple-Angle Incidence Resolution Spectrometry (MAIRS)” International Conference on Advanced Vibrational Spectroscopy, Corfu, Greece delivered on June 14, 2007.
- ・ Takeshi Hasegawa, Hiroyuki Kakuda, Norihiro Yamada “Characterization of Leucine Fastener Formed between Peptide β -Sheets by Infrared Multiple-Angle Incidence Resolution Spectroscopy” Pittsburgh Conference, Orlando, FL, delivered on March 2, 2005.

口頭発表(国内)

- ・ 長谷川健 “赤外 p-偏光 MAIR 分光法と実験最適化”, 日本化学会第 88 回春季年会(東京)2008 年 3 月 27 日.
- ・ 長谷川健 “低屈折率基板上の薄膜を解析可能にする新しい赤外多角入射分解分光法”, 日本分析化学会第 56 年会(徳島市)2007 年 9 月 19 日.

(5)招待講演

招待講演(国際)

- ・ Takeshi Hasegawa “Multiple-Angle Incidence Resolution Spectroscopy: A Novel Concept of Optical Measurements for Thin-Film Analysis (Plenary Lecture)” Third International Conference on Advanced Vibrational Spectroscopy (ICAVS -3) (Delavan, WI) on August 14, 2005.
- ・ 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)” 3rd International Workshops on Vibrational Spectroscopy of Monolayer Films (Quebec City, Canada) on July 26, 2005.
- ・ Takeshi Hasegawa “ Multiple-angle incidence resolution spectrometry: A fruit of chemometrics (Invited Lecture)” (中国・上海)2004 年 10 月 17 日

招待講演(国内)

- ・ 長谷川健, “「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」”, 第 7 回山崎貞一賞贈呈式(受賞講演), (日本学士院会館)2007 年 11 月 16 日.
- ・ 長谷川健, “仮想光計測概念が拓く新しい界面分析”, 日本分析化学会 第 55 年会:シンポジウム企画「分光分析法の新展開」(大阪)2006 年 9 月 20 日.

(B) その他の主な成果

- | | |
|---------------|----|
| (1)論文(原著論文)発表 | なし |
| (2)特許出願 | なし |
| (3)著書 | |

- ・ Takeshi Hasegawa, Veeranjanyulu Konka and Roger M. Leblanc “Vibrational Spectroscopy of Biological and Polymeric Materials” ed. by J. Mark Braiman and Vasilis Gregoriou (Taylor & Francis), pp. 99–162 (2006).
- ・ 長谷川健 “スペクトル定量分析”, 講談社サイエンティフィック, 2005.(単著)