

## 偏光ラマン分光法による固体基板上的有機薄膜の分子配向解析

(1 東工大院・理工、<sup>2</sup>京大・化研) ○伊藤雄樹<sup>1</sup>・長谷川健<sup>2</sup>

## 序論

偏光ラマン分光法は、配向試料の構造解析に広く用いられる分析法のひとつで、液晶や高分子薄膜のように配向性がやや低く X 線結晶構造解析を適用できない試料の分析に適している。孤立分子のラマンスペクトルの偏光依存性を表現するには、ラマンテンソルの各成分の値を群論に基づいて考察するだけで充分だが、薄膜中で配向した分子の場合には、入射・散乱光の界面での反射と光学異方性媒質中での光伝播を取り入れた電場計算が必要である。しかし、従来の偏光ラマン分光法による薄膜の分析では、電場計算に散乱光の反射の効果を反映させている例は少なく、また、光学異方性を取り入れた解析にはほとんど前例がない。

本研究では、従来の薄膜の偏光ラマン分光法による分子配向解析法を拡張・厳密化するため、基板上的薄膜を多層モデルで表現し、入射・散乱光の反射と薄膜の光学異方性を取り入れて電場を計算し、薄膜の偏光ラマン散乱強度の表式を解析的に導出した。理論を実験的に検証するため、多層モデルを無理なく適用できる光学的に平滑な表面と高度に整った配向を持つステアリン酸カドミウム(CdSt) Langmuir-Blodgett (LB) 膜を試料とし、偏光ラマン分光法による分子配向解析をおこなった。

## 実験

ラマン分光測定には、Princeton Instruments 製の液体窒素冷却型 CCD 検出器を備えた Photon Design 製 PDP320 分光器を用いた。光源には、波長 532 nm の固体レーザー(昭和オプトロニクス製)を用いた。入射光と散乱光は偏光子と 1/2 波長板を通し、1/2 波長板を回転させることで入射・散乱光の偏光面を変化させた。測定は、PS (P 偏光入射かつ S 偏光検出)、SP、SS、そして PP の偏光条件でおこなった。

## 計算

ラマン散乱過程での入射・散乱電場と分子配向・ラマンテンソルを関係づけるため、ラマン散乱強度の定式化には Ushioda らが提案した計算方法[1]を用いた。この方法に界面での反射と薄膜の光学異方性の影響を取り入れるため、入射電磁場を Yeh の伝達行列法[2]で計算した。計算には、大気/薄膜/基板からなる 3 層モデルを用い、薄膜は基板に垂直な光学軸をもつ一軸性媒質とした。散乱光の電場計算には、ローレンツ相反定理[1]を用いて自然に異方性と反射の効果を取り込めるようにした。

ラマン散乱強度の偏光依存性を解析するには、着目する振動モードの対称性が既知であることが必要である。all-trans 配座のアルキル鎖の C-H 逆対称伸縮振動( $\nu_a\text{CH}_2$ )の対称性が  $B_{1g}$  であることは既に知られており、本実験で用いた LB 膜中で CdSt のアルキル鎖が all-trans 配座を有することは赤外スペクトルで確認した。そこで、配向解析では  $\nu_a\text{CH}_2$  のバンド強度に着目し、偏光依存性と配向

角の関係を表す理論式を得た。この式に薄膜近似を適用し、 $B_{1g}$  モードのラマンテンソルには未知量が1つしか含まれないことを利用して理論式を単純化した結果、異なる偏光条件でのラマンバンドの強度比を分子配向角、入射・散乱角、基板・膜の屈折率の関数として表現できた。この理論式により、ラマンテンソルを他の実験や量子化学計算で予め決めることなく分子配向解析ができる。

## 結果と考察

図1にガラス基板上に作製した CdSt5 層および 1 層 LB 膜の偏光ラマンスペクトルを示す。5 層 LB 膜の SP・PS スペクトルでは、C-H 対称伸縮振動( $\nu_s\text{CH}_2$ )のバンドがほぼ観測されない。 $\nu_s\text{CH}_2$ の対称性は  $A_g$  であるので、群論的考察のみで 5 層膜ではアルキル鎖はほぼ基板に垂直であると推定できる。実際、赤外分光法による先行研究[3]で、アルキル鎖の傾きは膜法線から約  $5^\circ$  であると求められており、群論のみによる解析結果が裏付けられた。他方、1 層 LB 膜の SP・PS スペクトルでは  $\nu_s\text{CH}_2$  バンドが観測でき、1層膜でのアルキル鎖の傾き(配向角)は 5 層膜にくらべて大きいことがわかる。

バンド強度を定量的に解析して配向角を決定するため、 $\nu_a\text{CH}_2(B_{1g})$  のバンド強度について導出した理論式を用い、SP と PS 条件での散乱強度比 ( $R_{sp/ps}$ ) を配向角の関数として表わし、実測値と比較した。1 層および 5 層 LB 膜の  $R_{sp/ps}$  の実測値は、それぞれ約 1.0 および 1.15 であり、理論値との比較から、アルキル鎖の傾きがそれぞれ膜法線から  $28^\circ$  および  $0^\circ$  と求めた。この結果は実験誤差の範囲で、先行研究の結果[3]と一致しており、本研究で構築した解析法の正当性を示す。

## 参考文献

- [1] H. Sano and S. Ushioda, *Phys. Rev. B*, **53**, 1958 (1996).
- [2] P. Yeh, *Surf. Sci.*, **96**, 41 (1980).
- [3] T. Hasegawa, Y. Nakano and Y. Ishii, *Anal. Chem.*, **78**, 1739 (2006).

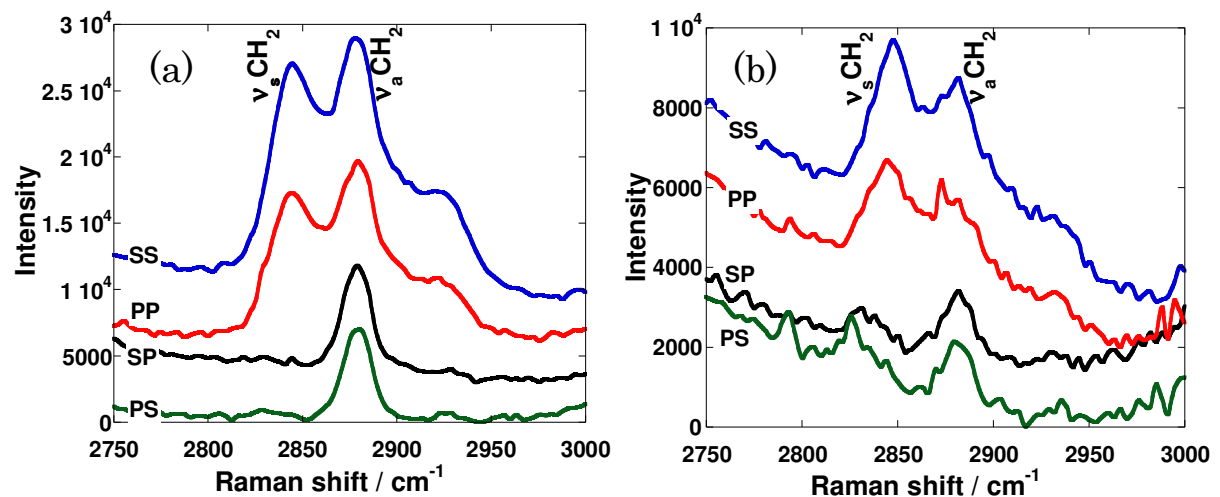


図1 ガラス基板上に作成したステアリン酸カドミウム (a) 5 層および (b) 1 層 LB 膜の偏光ラマンスペクトル