

可視-赤外光和周波分光法による
同位体を混合したステアリン酸カドミウム LB 膜の観測
(鈴木 隆則 教授に捧ぐ)

宮内 良広*

(平成 26 年 3 月 31 日受付 : 平成 26 年 6 月 13 日受理)

Visible-IR sum frequency generation spectroscopy of
stearic acid cadmium LB films mixed with the deuterated stearin acid

Stearic acid ($\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{16}\text{COOH}$) cadmium Langmuir-Blodgett (LB) films have been formed with changing the mixing ratio between stearin acid and the deuterated one. Then, vibrational sum frequency generation (SFG) spectra of the top odd layer of the mixed LB films have been taken. In the SFG spectra, there were no peaks attributed to CH_2 stretching vibrational modes. These results indicate that the mixed LB films were constructed by nearly all-trans stearin acid molecules, and had well-ordered packing structure. With increase of the mix ratio of deuterated stearin acid, the peak position of CH_3 symmetric stretching mode was red-shifted with $\sim 2 \text{ cm}^{-1}$, while the peak position of CD_3 symmetric stretching mode was blue-shifted. This tendency is qualitatively consistent with vibrational modulation due to dipole-dipole interaction.

1. 緒言

Langmuir-Blodgett (LB) 法は分子レベルで欠陥の無い薄膜を成膜できる技術として知られている[1]。近年、3次元構造を持つ金属有機構造体[2]や金属錯体薄膜[3]等が作製されており、デバイスの新しい作製法として注目されている。

LB 法で作製されたアラキジン酸カドミウム薄膜は配向、配列が整った薄膜として知られ、また最もよく研究されてきた LB 膜であ

る[1]。図 1(a)はその模式図である。しかし、精力的な研究にもかかわらず未だに理解されていない問題がある。その最たる問題は図 1(a)の様に分子先端が向き合う様な Y 膜と呼ばれる積層を続けると、いずれ疎水性の性質を持つ X 膜になり、最終的に成膜できなくなる。しかも X 線回折等で観察された構造自体は Y 膜構造のままである[1]。

この問題の原因の 1 つは偶数層の成膜過程における欠陥にあると言われている。偶数層は一様な奇数層と異なり、多数のドメイン構造を持つ。柴田らはそのドメイン構造形成

* 防衛大学校 応用科学群 応用物理学科 講師

過程を理解するために奇数層の上にアルキル鎖長の異なる偶数層を成膜し、その膜厚の高さを原子間力顕微鏡(AFM)で観測することにより、偶数層成膜過程がオーバーターニング(図 1b)で説明できることを示した[4]。しかし、さらにその上層の奇数層積層過程はまだよく理解されていない。特に単純に図 1(c)の様にオーバーターニングした層がドメイン構造として留まるのか、それとも図 1(d)の様に分子が一様に拡散するかどうかは定かではない。例えば、ドメイン構造のない奇数層でも subphase に浸しておく時間を長くすると、複雑なドメイン構造を形成する[1]。このことは奇数層の積層も単純な積層ではなく、分子がダイナミックに動いていることを示唆している。

しかしながら、奇数層成膜過程を理解する手法として柴田らの様にアラキジン酸の鎖長を変える実験は適切ではない。もしアラキジン酸の鎖長を変えると奇数層の積層構造はファンデルワールス力の異なる2種類の分子で形成されるため、非常に複雑で恐らく分子配向状態が乱れることが予想される。それ故、奇数層積層過程の理解には異なるアプローチが必要となる。

この問題へのアプローチとして、鎖長を変えるのではなく、奇数層内のアラキジン酸の末端のメチル基間の双極子-双極子相互作用を利用することが効果的であると期待される。アラキジン酸カドミウム LB 膜は分子同士の距離が 0.4~0.7 nm[1]であり、またアルキル鎖末端にあるメチル基の双極子モーメントはその非対称性から~0.1 D 以上あると期待されるので、メチル基間で双極子-双極子相互作用が起こる可能性が高い[5]。双極子-双極子相互作用がおきるのであれば、メチル基と重水素化した同位体の混合の仕方、混合比によって分子振動は大きく変調する[5]。この分子振動を観測すれば、分子配向状態を保ったまま奇数層の成膜過程も理解できると期待される。

図 1(c)の様にドメイン構造を保っている場合と図 1(d)の様にランダムに同位体を混合した場合の LB 膜では双極子-双極子相互作用による分子振動の変調の度合いが大きく異なることが期待される。同位体混合比が増えるに従い、前者はほとんどピークシフトが起きないことに対し[6]、後者は分子の振動数が数 cm^{-1} 程度変移することが予想される[5]。即ち、アラキジン酸の同位体で偶数層を成膜し、オーバーターニングした後、アラキジン酸の奇

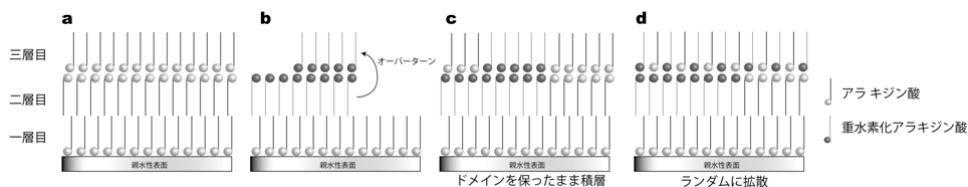


図 1 アラキジン酸カドミウム LB 膜の模式図 (a)三層積層したときの LB 膜 (b)二層積層したときの LB 膜 (c)奇数層でドメインを保ちながら積層した場合 (d)奇数層で分子がランダムに混ざった場合の積層モデル

数層の積層を行い、そのメチル基の分子振動の変調を調べれば、その積層過程を理解できるはずである。

それ故、本研究はそのアプローチの第一歩として、ステアリン酸と重水素化ステアリン酸を混合した LB 膜を作製し、その LB 膜を可視-赤外光和周波(SFG)分光法によって観測した。本研究の目的は、まず同位体が混合しても成膜状態が崩れないこと、さらにランダムに同位体を混合した場合、双極子-双極子相互作用により分子振動の変調が起きることを確かめるところにある。なお、分子振動の変調を観測する手法として赤外分光法ではなく、反転中心構造に敏感な SFG 分光法[7]を利用した意義は2つある。まず、図1の様な Y 膜構造の場合、偶数層では分子層同士が向き合っているため、偶数層間の SFG 信号はキャンセルされ、奇数層(最上層)だけを選択的に観測することができる[8]。なお、第一層からの SFG 信号の影響も懸念されるが、実際にはほぼ無視できると言える。例えばオーバーターニングが起きないようなリン脂質の LB 膜(Y 膜)の場合、二層間で SFG 信号がほぼキャンセルされていることが確認されている[9]。それ故、ステアリン酸を奇数積層した場合も最下層の信号は二層目の信号とほぼキャンセルされていると考えられる。また、ゴーシュ欠陥の有無も判別することができ、成膜状態も同時に理解できるという利点もある[10]。それ故、本研究の目的に適した SFG 分光法による観測を行った。

2. 実験方法

LB 膜の作製方法の手順は以下の通りである。まず、ステアリン酸($\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{16}\text{COOH}$)と 2 種類の重水素化したステアリン酸($\text{CD}_3(\text{CD}_2)_{16}\text{COOH}$)98%、 $\text{CD}_3(\text{CH}_2)_{16}\text{COOH}$ 98%(シグマ-アルドリッチ製)を用意した。次にステアリン酸を 0.5 mg/ml となるように重水素化したものとの混合比を調整しながらクロロホルム展開溶媒を作成した。LB 膜作成には USI 社製成膜装置(USI-3-22)を用いた。また 2L の超純水に CdCl_2 110 mg, NaHCO_3 8.4 mg を入れ pH=6 の subphase を作成した。バリアトリフトの速度は 0.052 mm/s とし、また、ガラス基板に Y 膜を作成するため垂直方向の転写を行った。尚、転写時の圧力は 25 mN/m で行い、9 層積層した。また、ガラス基板はクロム混酸に数日浸漬したものを純水で洗浄した後使用した。

SFG 分光法の光学配置、測定方法は他で詳しく述べているため[11]、簡易的な説明に留める。Mode-locked Nd^{3+} : YAG laser (EKSPLA 社製) [パルス幅: ~30 ps, 繰り返し周波数: 10 Hz] 及び Harmonic Unit から出射される可視光 532.1 nm を励起可視光として用い、また光パラメトリック発生/増幅器(OPG/OPA)(EKSPLA 社製)[波長領域: 0.4~18 μm , 波数分解能: 6 cm^{-1}]から出射される波長可変赤外光を励起赤外光に用いた。試料から発生する SFG 光は high pass filter を通って分光器、光電子増倍管(浜松ホトニクス)で検出された。試料直前の可視光と赤外光のパワーは ~25 $\mu\text{J}/\text{pulse}$ (IR) ~200 $\mu\text{J}/\text{pulse}$ であり、可視光と赤外光の入射角は 84°, 53°

とした。また、成膜状況を把握するために適切な偏光として SFG, Vis, IR の偏光はそれぞれ s,s,p 偏光を採用した[12]。測定は室温、大気圧下で行った。なお観測された実験で得られた SFG の振動ピークは以下の式

$$\chi^{SFG} = \chi^{NR} e^{i\varphi} + \sum \frac{\chi_v}{\omega - \omega_v + i\gamma} \quad (1)$$

を用いてフィッティングを行った。

χ^{NR} , χ_v , φ , γ はそれぞれ非共鳴、共鳴感受率、感受率間の位相差、減衰項を示す。なお、OPG/OPA から出射される赤外光の線幅は $\sim 6 \text{ cm}^{-1}$ であるが、実際には $\sim \pm 0.15 \text{ cm}^{-1}$ の精度で SFG スペクトルのピーク位置を決めることができることをすでに報告している [5]。

3. 実験結果及び解析

3.1 ステアリン酸カドミウム LB 膜の SFG スペクトル

まず、LB膜の配向状態を調べるため、化学気相法 (CVD) 法で石英基板上に蒸着した OTS(Octadecyltriethoxysilane; $\text{CH}_3[\text{CH}_2]_{17}\text{Si}[\text{OC}_2\text{H}_5]_3$)蒸着膜とステアリン酸カドミウムLB膜のSFGスペクトルを観測した。それぞれを図

2(a)、(b)に示す。図2(a)ではまず、 2880 cm^{-1} に CH_3 対称伸縮振動、 2950 cm^{-1} に CH_3 変角振動と対称振動の Fermi 共鳴の高いピークが観察される [10,12]。また、 2850 cm^{-1} に CH_2 対称伸縮、 2910 cm^{-1} に非対称伸縮振動が観測されている [10]。アルキル鎖がすべてトランス構造をとる場合、反転中心のある対称性となるためこれらのピークはSFGでは禁制となる[10]。即ち、このピークが観察されたことは基本的にはゴーシユ欠陥がこのSAMs膜に存在することを意味する。一方、図2(b)ではこれら CH_2 由来のピークは観察されていない。このことはステアリン酸カドミウムLB膜のアルキル鎖が殆どトランス構造となっており、非常に整った配向状態となっていることを示している。尚、図2(b)の 2960 cm^{-1} のピークは CH_3 面外伸縮振動を示しており [12]、これは CH_3 基の表面に対する角度が変化したため観察されたと思われる。これらのスペクトルはステアリン酸LB膜の分子配向がよく整っていることを示している。

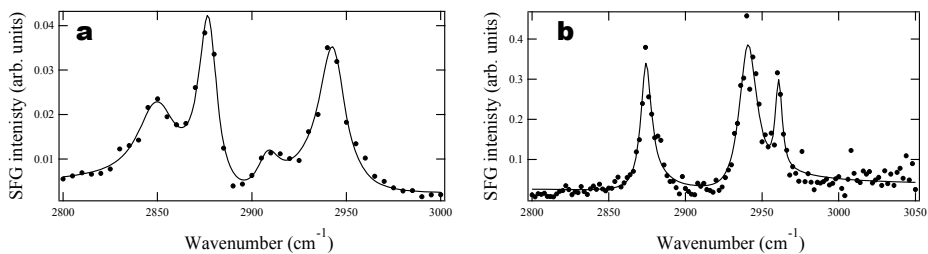


図2 (a) OTS 蒸着膜のSFGスペクトル(CVD法) (b) ステアリン酸カドミウムLB膜のSFGスペクトル

3.2 同位体を混合したステアリン酸カドミウム LB 膜の SFG スペクトル

まず、重水素化したステアリン酸とステアリン酸を 3:7 の割合で混合した LB 膜の SFG スペクトルを観測した。なお、この観測では重水素化ステアリン酸として $(\text{CD}_3(\text{CD}_2)_{16}\text{COOH})$ を用いた。その結果を図 3 に示す。 CH_3 由来のピークは観測されたが、 2850 cm^{-1} の CH_2 対称伸縮、 2910 cm^{-1} の非対称伸縮振動に由来するピークは観測されていないため、同位体を混合してもアルキル鎖の配向状態はほぼトランス構造となっていることが分かった。

なお、図 3 の CH_3 面外の振動ピーク (2960 cm^{-1}) が図 2 (b) から変調している原因は主に双極子-双極子相互作用の効果やそれに伴う他の振動モードとの結合状態の変化によるものと考えられるが、その原因解明には更なる理論的な計算による研究が不可欠である。

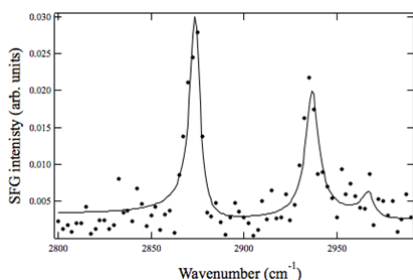


図 3 ステアリン酸と重水素化ステアリン酸の混合比が 3:7 であるときの SFG スペクトル

次に混合比を変え、 CH_3 伸縮振動のピークの変調を観測した。なお、この観測でも重水

素化ステアリン酸は $(\text{CD}_3(\text{CD}_2)_{16}\text{COOH})$ を用いた。その結果を図 4 に示す。図中の H:D はそれぞれステアリン酸と重水素化ステアリン酸の混合比を表している。ピークは重水素化ステアリン酸の割合が増加するにつれ、強度比が減少し、かつピーク位置が $\sim 2\text{ cm}^{-1}$ 程度赤方変移していることが分かる。

一方、 CD_3 対称伸縮振動 [13] の変化を図 5 に示す。なお、この観測には重水素化ステアリン酸として $\text{CD}_3(\text{CD}_2)_{16}\text{COOH}$ より CD_3 全対象振動モードの解析がより容易であると予想される $\text{CD}_3(\text{CH}_2)_{16}\text{COOH}$ を用いた。

重水素化ステアリン酸の割合が増加するとピーク強度が増強し、ピーク位置が $\sim 2\text{ cm}^{-1}$ 程度青方変移していることが分かる。

これらのピークシフトは双極子-双極子相互作用による分子振動の変調と定性的に一致している [14,15]。ただし、このピークシフトの原因を帰属するためにはピーク幅や強度も含めて双極子-双極子相互作用の理論の計算結果と比較する必要がある [5, 16]。

なお、図 5 では H:D=5:5 のときの CD_3 対称伸縮振動のピークの full width half maximum (FWHM) は $\sim 5\text{ cm}^{-1}$ であり、明らかに D only の FWHM ($\sim 12\text{ cm}^{-1}$) より細くなっている。このピーク幅が先鋭化した原因は不明である。ただし、あくまで仮説にすぎないが、メチル基の増加に伴いこの重水素化メチルの振動ピークの不均一幅において motional narrowing 等が起き、先鋭化した可能性もある。しかし、この幅の先鋭化の原因についてはより細かく比率を変えて同膜の SFG スペクトルを取得し、詳細に解析する必要がある。

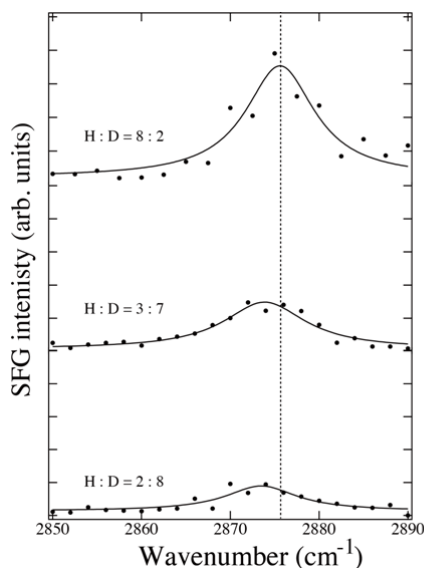


図4 ステアリン酸と重水素化ステアリン酸の混合比を変えたときの CH_3 対称伸縮振動の変化 図中スペクトル左上の H:D はステアリン酸と重水素化ステアリン酸の混合比を表す

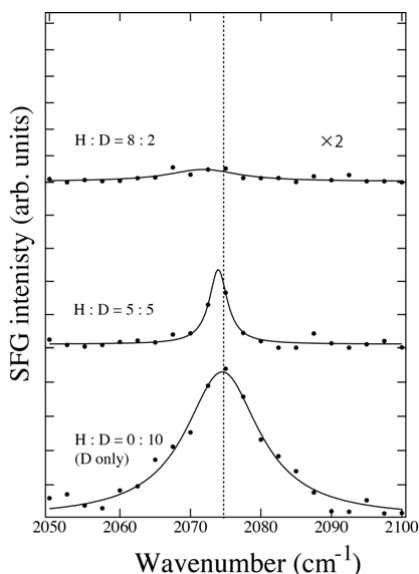


図5 ステアリン酸と重水素化ステアリン酸の混合比を変えたときの CD_3 対称伸縮振動の変化 図中スペクトル左上の H:D はステアリン酸と重水素化ステアリン酸の混合比を表す

4. まとめ

ステアリン酸と重水素化したステアリン酸の混合比を変えながら LB 膜を作成し、最上層にある奇数層を SFG 分光法によって観測した。その結果、同位体が混合しても SFG スペクトルに CH_2 伸縮振動のピークが現れなかったため、同位体を混合したステアリン酸カドミウム LB 膜の分子配向はよく整っていることが分かった。また、同位体混合比を変えた LB 膜の SFG スペクトルでは重水素化ステアリン酸の割合が増加するにつれ CH_3 対称伸縮振動は $\sim 2 \text{ cm}^{-1}$ 赤方変位し、 CD_3 対称伸縮振動は青方変位した。この傾向は双極子-双極子相互作用による分子振動の変調が関与していることを示唆している。

謝辞

北陸先端科学技術大学院大学、マテリアルサイエンス研究科の水谷五郎教授には光和周波分光法のご指導をして頂きました。また、LB 膜の作製に関して防衛大学校応用化学科の梅村泰史教授に御指南して頂きました。先生方に深く感謝致します。最後に防衛大学校応用物理学科の鈴木隆則教授の下で研究することができ、研究者としての心構えや非線形光学分光法の深い知見を教えて頂きました。深く感謝の意を表したいと思います。

参考文献

- [1] D. K. Schwartz, Surf. Sci. Rep. **27**, 241 (1997).
- [2] R. Makiura, S. Motoyama, Y. Umemura, H. Yamanaka, O. Sakata and H. Kitagawa,

- Nat. Mat. **9**, 565 (2010).
- [3] Y. Umemura, A. Yamagishi, R. Schoonheydt, A. Persoons and F. E. Schryver, J. Am. Chem. Soc. **124**, 992 (2002).
- [4] 柴田幹、片岡昭郎、岡田裕之、女川博義、宮下和雄、電子情報通信学会論文誌 **8**, 537 (1993).
- [5] Y. Miyauchi, C. Hien and G. Mizutani, Surf. Sci. **614**, 24 (2012).
- [6] P. Jakob, Y. J. Chabal and K. Raghavachari, Chem. Phys. Lett. **187**, 325 (1991).
- [7] Y. R. Shen, *The Principles of Nonlinear Optics* (Wiley, 1984).
- [8] T. Nishida, C. Magnus Johnson, J. Holman, M. Osawa, P. B. Davies and Shen Ye, Phys. Rev. Lett. **96**, 077402 (2006).
- [9] J. Liu and J. C. Conboy, J. Am. Chem. Soc. **126**, 8376 (2004).
- [10] M. Himmelhaus, F. Eisert, M. Buck and M. Grunze, J. Phys. Chem. B **104**, 576 (2000).
- [11] K. Hien, Y. Miyauchi, M. Kikuchi and G. Mizutani, Surf. Int. Anal. **44**, 662 (2012).
- [12] Y. Yang, A. M. Bittner, S. Baldelli, K. Kern, Thin Solid Films **516**, 3948 (2008).
- [13] Y. Tong, N. Li, H. Liu, A. Ge, M. Osawa and S. Ye Angew, Chem. Int. Ed. **49**, 2319 (2010).
- [14] B. N. J Persson and R. Ryberg, Phys. Rev. B **24**, 6954 (1981).
- [15] H. Luo, and C. E. D. Chidsey, Appl. Phys. Lett. **72**, 477 (1998).
- [16] E. H. G. Backus and M. Bonn, Chem. Phys. Lett. **412**, 152 (2005).