

スペクトル全領域を使った定量解析：  
誘電率解析と赤外分光法

長谷川 健

京都大学化学研究所  
京都府宇治市五ヶ庄（〒611 - 0011）

（2022 年 11 月 11 日受領，2022 年 月 日受理）

**Quantitative Analysis Using  
Full-Wavenumber Region of Spectra:  
Permittivity Analysis for Infrared  
Spectroscopy**

Takeshi HASEGAWA

Institute for Chemical Research, Kyoto University,  
Gokasho, Uji, Kyoto-fu 611-0011, Japan

(Received                      , 2022; Accepted                      , 2022)

**Synopsis:**

Analytical methods of full-wavenumber range infrared spectra based on classically-established analysis of electric permittivity are described in detail. Permittivity analysis is a core of infrared spectra for revealing molecular orientation and phonon in thin films. In this article, theoretical fundamentals on electric permittivity that are mostly skipped in general textbooks are described in a detailed manner from the beginning.

**Keywords:** Infrared spectroscopy, Permittivity analysis, Thin films, Molecular orientation, Phonons

## 和文要旨

スペクトル全領域を利用した定量解析の手法として、すでに古典として確立している誘電率解析を利用した赤外スペクトル解析について解説する。誘電率の解析は、薄膜の分子配向解析やフォノンの解析を通じた分子集合系の構造を解析するうえで、その屋台骨となるものである。本講座では、普段、あまり解説されない誘電率にまつわる基礎理論を、スペクトル解析と関連させて詳しく述べる。

## 1. はじめに

あらゆる波長領域でのスペクトル測定が可能になりつつある現在、スペクトルを測定する技術とは別に、スペクトルを定量的に解析する手法への関心がこれまで以上に高まっている。

スペクトル全領域を使った定量解析，すなわちスペクトルを間引かずに計算機によって定量的な解析をすることは，任意性の排除という点からも望ましい．この発想自体は古くからあり，計算機の発展とともに現実のものとなって普及が進んできた．たとえば，Kramers-Kronig (クラマース・クロニツヒ；K-K) の関係式を使って，誘電体固体の反射スペクトルから吸収スペクトルに変換する手法は，当初，Robinson and Price method という名前で 1960 年代には実用化していた<sup>1)</sup>．また，固体基板上の薄膜<sup>2)</sup>のスペクトルを Fresnel や Abeles の多層膜についての光学理論を利用して解析し，複素誘電率の分散を取得したり分子配向を解析したりする挑戦<sup>3-5)</sup>も，同時期に始まっていた．これらは，物理の原理をそのままスペクトル解析に活用することで，スペクトルをただ眺めているだけではわかりえない情報を定量的に引き出すことができる画期的なもので，現在でも研究の重要な手法としてよく利用されている．

一方，ケモメトリックス (chemometrics)<sup>5,6)</sup>として知られる多変量解析は，こうした物理的な原理にこだわらず，

スペクトルと物性値に Lambert-Beer (L-B) 則のような線形的な相関があれば、線形代数の応用として隠れた情報を引き出せる手法である。ここでは、ベクトル量であるスペクトルを複数束ねて行列として表記し、それを多次元空間での点の集まりとして考え、固有ベクトルで効率的に直交軸を張りなおすなどの工夫が自在にできる点で優れている。多くの場合、内挿的なイメージで定量分析に利用するが、外挿的に利用して新たな測定法に活用した多角入射分解分光法 (MAIRS) <sup>7-10)</sup> のような特殊な例もあり、いずれも単一波長での解析と異なる、全領域スペクトルの解析ならではの手法である。

本講座では、こうした動きに加えて、機械学習に代表される非線形の変量解析や、相関分光法のようなダイナミクスに関わる解析手法も解説される予定である。第1回は、スペクトル全体を活用した解析の古典的な手法として、誘電率解析の基礎と赤外分光法 <sup>5,11)</sup> との関わりについて解説する。

## 2. 吸収スペクトルと誘電率関数

ここでは、吸収スペクトルの物理的背景と、それを利用したスペクトル解析の実際について、赤外分光法を例に述べる。

光を使った分子の吸収分光法を記述する物理の枠組みは、大きく分けて二つある。すなわち、量子力学と電磁気

学である。このうち量子力学は、赤外分光法の場合、双極子モーメントの振動と赤外光の電場振動の結合を忠実に描いており、選択律を Fermi の黄金律を介して演繹的に導出できる唯一の理論という意味でも極めて重要である。ただ、多変量解析のイメージには合わない。

一方、電磁気学は分子ひとつを相手にするのではなく、凝縮系のひとかたまり (matter) の光物性を誘電率で記述し、赤外光との結合を議論する。また、電場と磁場のそれぞれの連続性により界面を組み込める理論である点も重要で、とくに多層薄膜や反射光学系を扱う分光法では電磁気学的議論は欠かせない。そして、多変量解析としての扱いに適している点も重要である。すなわち、試料の誘電率分散が手に入れば、種々の測定法で得られるスペクトルが、定量的に正確に描き出せる。この、理論予測と実測がよく一致するのは電磁気学的シミュレーションの醍醐味であり、これを利用して実測へのフィッティングから、必要なパラメータを逆問題的に求めることも可能である。

## 2.1 誘電率の定義

双極子のかたまりと見なせる誘電体 (非金属) に外部から電場をかけると、誘電体内部には外部電場  $\mathbf{E}$  とは逆向きに電場を与える双極子  $\mathbf{p}$  が多数生じ、それらをまとめて誘起分極  $\mathbf{P}$  と見ると、これは内部に生じた見かけの分極電荷  $\rho_p$  (表面電荷) と定量的な相関がある。誘起分極を、双極子モーメントのマクロ版として位置座標  $r$  と電位の移動  $\mathbf{d}$

を用いて次式で表す.

$$\mathbf{P}(r) = \rho_p(r) \mathbf{d}(r)$$

一方, 微小面積  $d\mathbf{S}$  を通過する電荷に着目して, 系に含まれる電荷をすべて数え上げると,

$$\int_V \rho_p dV = -\oint_S \mathbf{P} \cdot d\mathbf{S} \quad (1)$$

である. 符号は微小体積から見て外側が正となるように面積素  $d\mathbf{S}$  が定義されているので, 内側に生じる電荷は  $-d\mathbf{S}$  方向に電荷が通過したと考えて負で表す. 式(1)を微分形で書くと式(2)である.

$$\rho_p(r) = -\nabla \cdot \mathbf{P} \quad (2)$$

つぎに, 真の電荷  $\rho$  と見かけの分極電荷  $\rho_p$  をまとめて Maxwell 方程式のひとつである Gauss の法則に当てはめると, 次式になる.

$$\varepsilon_0 (\nabla \cdot \mathbf{E}) = \rho + \rho_p = \rho - \nabla \cdot \mathbf{P} \Leftrightarrow \nabla \cdot (\varepsilon_0 \mathbf{E} + \mathbf{P}) = \rho \quad (3)$$

ここで,  $\varepsilon_0$  は真空の誘電率と呼ばれる定数である. 誘電率の定義の前に, 誘電率の名を冠した定数が出てくるのは違和感があるが, これは後でわかる. 同値変形は, 右辺を  $\rho$  だけにして見かけの分極電荷を考えなくてよくする工夫である. そこで, 式(3)の一部を

$$\mathbf{D} \equiv \varepsilon_0 \mathbf{E} + \mathbf{P} \quad (4)$$

として電束密度  $\mathbf{D}$  を定義すると, 真の電荷  $\rho$  だけが議論の対象となって便利である. この利便性のため, 電束密度というやや遠回りに見える物理量を導入する.

一方, 誘起分極  $\mathbf{P}$  は外部電場  $\mathbf{E}$  が弱い時, 互いに近似

的に比例関係にあり，

$$\mathbf{P} = \varepsilon_0 \chi_e \mathbf{E} \quad (5)$$

と書く．赤外分光法のような強度の弱い光を使った吸収分光法はこの近似が良くあてはまる． $\chi_e$ は電気感受率（またはバルク分極率）という． $\mathbf{P}$ と $\mathbf{E}$ は同じ方向である必要がないので，本来， $\chi_e$ は異方性のあるテンソル量である．ここでは簡単のためスカラー量で表す．式(4)と(5)をまとめると，

$$\mathbf{D} = \varepsilon_0 \mathbf{E} + \varepsilon_0 \chi_e \mathbf{E} = \varepsilon_0 (1 + \chi_e) \mathbf{E} \equiv \varepsilon_0 \varepsilon_r \mathbf{E} = \varepsilon \mathbf{E} \quad (6)$$

と書け，電束密度もまた電場に比例する近似が使える．

ここで登場する $\varepsilon (= \varepsilon_0 \varepsilon_r)$ が誘電率であり，これも正しくはテンソル量である． $\varepsilon_r$ は比誘電率と言い，真空のとき $\varepsilon_r = 1$ （単位テンソル）となるように決めている．このため，真空の誘電率は $\varepsilon = \varepsilon_0 \varepsilon_r$ より $\varepsilon_0$ である．

## 2.2 誘電率関数

こうして定義されたマクロなパラメータである比誘電率は，誘電体を構成する双極子とどのような関係にあるのだろうか．実は，簡単な物理モデルからボトムアップ的に意外と容易に双極子との関係を式で表すことができる．

双極子と外部電場振動の結合による“電子の振動”は，自由電子とは違って極めて微小な位置 $r(t)$ での個別の振動であることから，ばねに括り付けた1個の電子が振動するという，古典的なニュートン方程式でモデル化できる．

$$m^* \ddot{r}(t) + m^* \gamma \dot{r}(t) + m^* \omega_0^2 r(t) = -eE(t) \quad (7)$$

ただし,  $m^*$  は電子の有効質量で  $e$  は素電荷,  $\omega_0$  はばね定数  $\kappa$  を  $\omega_0 = \sqrt{\kappa/m^*}$  により陰に表している. また,  $\gamma$  は振動の減衰定数である.

二階の微分方程式である式(7)は, フーリエ変換に関するつぎの公式を利用すると非常に楽に解くことができる. ただし,  $i$  は虚数単位である.

$$\frac{d^n}{dt^n} g(t) \rightarrow (-i\omega)^n G(\omega) \quad (8)$$

式(8)は, フーリエ変換後に微分演算が単なる乗数に化けることを意味するから, 式(7)をフーリエ変換した後は簡単に代数的に解けて, 角周波数ドメイン (いわゆるスペクトル) の式(9)となる.

$$\begin{aligned} r(\omega)(-\omega^2 - i\gamma\omega + \omega_0^2) &= \frac{-e}{m^*} E(\omega) \\ \Leftrightarrow r(\omega) &= \frac{-eE(\omega)}{m^*(\omega_0^2 - \omega^2 - i\gamma\omega)} \end{aligned} \quad (9)$$

ところで, 前節で登場した誘起分極  $P$  は, 双極子モーメント  $p$  が単位体積中で  $N$  個集まった簡単なモデルで近似し, さらに  $p = -er$  であることを考慮すると, 式(9)から次式で書ける.

$$P(\omega) \approx Np = -Ner(\omega) = \frac{e^2 NE(\omega)}{m^*(\omega_0^2 - \omega^2 - i\gamma\omega)} \quad (10)$$

こうして, 誘起分極  $P$  の関数の形が早くも表れる. さて, 式(4)と(6)より,

$$\varepsilon_0 \varepsilon_r E = \varepsilon_0 E + P$$

だから，ここに式(10)を入れて  $E$  を除外すると，

$$\varepsilon_0 \varepsilon_r(\omega) = \varepsilon_0 + \frac{e^2 N}{m^* (\omega_0^2 - \omega^2 - i\gamma\omega)} = \varepsilon_0 + \frac{\varepsilon_0 \omega_p^2}{\omega_0^2 - \omega^2 - i\gamma\omega} \quad (11)$$

となって，誘電率の基本的な関数の姿が現れる．ただし，

$$\omega_p^2 \equiv \frac{e^2 N}{\varepsilon_0 m^*}$$

で定義される  $\omega_p$  はプラズマ周波数である．また，ここでの  $\omega_0$  は吸収ピークの位置に対応する角周波数である．式(11)からわかるように，誘電率関数は複素関数である．これはスペクトルの理解のあらゆるところに顔を出し，のちのK-Kの関係式の頭出しでもある．

なお，比透磁率を1と近似できる一般的な有機化合物の系では  $n = \sqrt{\varepsilon_r}$  が成り立つから<sup>5)</sup>，屈折率  $n$  も複素数であることがわかる．

ところで，式(11)で角周波数  $\omega$  を無限大に外挿すると  $\varepsilon_0$  に収束してしまい，高周波の光で測定すると何でも真空に見えることになってしまう．これは，モデルである式(7)があまりに単純すぎて，定性的には本質を正しく表現しているものの，定量的にはまったく現実を表現できないからである．そこで，高周波極限の値だけ実験値  $\varepsilon_{r,\infty}$  で置き換える(式(12))．

$$\varepsilon_r(\omega) = \varepsilon_{r,\infty} + \omega_p^2 \sum_j \frac{f_j}{\omega_j^2 - \omega^2 - i\gamma_j \omega} \quad (12)$$

また，ひとつのスペクトルに複数の吸収ピークが表現できるように，ピークの数だけ用意した誘電率関数を $\Sigma$ 記号により重ね合わせて，ひとつの誘電率関数とする．

### 2.3 誘電率関数を使ったスペクトル解析

誘電率の関数が決まると，ここからはスペクトル全体を使った解析がいよいよ行える．吸収スペクトルは，つぎの5種類に大別できる．

1. 複素屈折率 $\tilde{n}$ の虚部 ( $\tilde{n}=n+ik$ の $k$ ) に支配されるバルク測定
2. 複素誘電率の虚部 ( $\text{Im}(\epsilon_r)$ ; いわゆる TO 関数 <sup>3.5,12)</sup>) に支配される薄膜の垂直透過測定，MAIRS-IP スペクトル，および各種 s 偏光測定
3. いわゆる LO 関数 ( $\text{Im}(-1/\epsilon_r)$ ) <sup>3.5,12)</sup> に支配される薄膜の反射吸収 (**R**eflection-**A**bsorption; RA) 測定 <sup>13)</sup>，もしくは MAIRS-OP スペクトル
4. TO および LO 関数が重なった ATR および p 偏光外部反射スペクトル
5. 複素屈折率の実部がスペクトルを支配する正反射測定

これ以外に，拡散反射測定があるが，電磁気学的な位置づけが特殊なので議論から外す．また，以下に示す Maxwell 方程式の解は，式の導出にかなりの紙面を要するので導出過程は成書 <sup>4.5)</sup>に譲り，ここでは結果のみを示す．

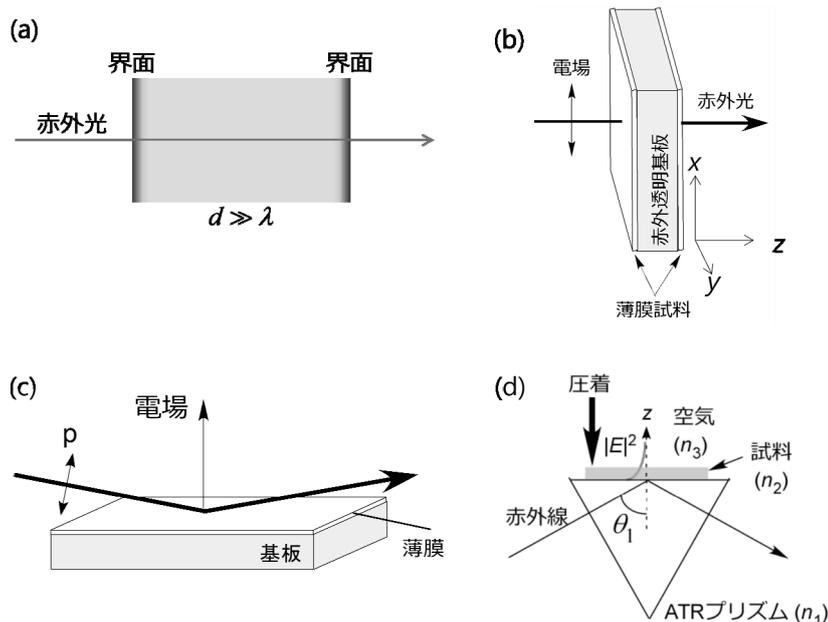


図1 赤外分光法の代表的な光学系. (a) 界面が無視できるバルク測定 of イメージ. (b) 薄膜の垂直透過分光法, (c) 薄膜の反射分光法. 基板が金属のときは反射吸収 (RA) 法, 非金属のときは外部反射法. (d) ATR 法.

まず, 1. の代表は KBr 錠剤スペクトルである (図 1a). これは, 界面を考えずに Maxwell 方程式を解いて得られる簡単なもので<sup>5)</sup>, 複素屈折率の虚部  $k$  だけに依存し, 実部  $n$  には影響されない点が, 薄膜測定との決定的な違いである. また, 錠剤を作る際に試料をつぶして無配向化するため, スカラー量で書ける. 具体的な解は式(13)で与えられる<sup>5)</sup>. ただし,  $d_2$  は試料の厚みである.

$$A = \frac{1}{\ln 10} \frac{4\pi k}{\lambda} d_2 \quad (13)$$

この式は L-B 則の電磁気学的表現である. L-B 則は界面を無視した近似則であることは注意すべきである.

これに比べると，KBr 錠剤法の試料を薄くしただけに思える 2. の薄膜の垂直透過法（図 1b）によるスペクトル  $A_{\theta=0}^{\text{Tr}}$  は，界面の影響をまともに受けてずいぶんと形の違う式で与えられる<sup>3,5)</sup>．なお，これ以降の薄膜スペクトルの定式化には，振幅透過・反射係数が十分に小さいという，いわゆる「弱吸収近似」を用いている．この近似は，あらゆる薄膜測定で表面選択律の成立に必要なものである．イメージとしては，吸光度が 0.01 程度以下である．この近似の結果， $A_{\theta=0}^{\text{Tr}}$  は次式で与えられる．

$$A_{\theta=0}^{\text{Tr}} = \frac{1}{\ln 10 \cdot \lambda} \cdot \frac{8\pi d_2}{n_1 + n_3} \text{Im}(\varepsilon_{xx,2}) \quad (14)$$

TO 関数中の比誘電率に  $x$  が下付き文字で付いているのは，一軸配向のときに膜面内 ( $x$ - $y$ ) 方向の誘電率だけがスペクトルに影響するという，いわゆる表面選択律を表している．また，空気層と基板の屈折率（各々  $n_1$  および  $n_3$ ）が見られるのも薄膜の透過のときの重要な特徴である．

基板の屈折率  $n_3$  が吸光度の式に残るのは，L-B 則しか知らない人には驚きの結果であるに違いない．すなわち，L-B 則は，試料とバックグラウンドのシングルビームスペクトルをそれぞれ  $I_{\text{sample}}$  と  $I_{\text{BG}}$  で表すとき，

$$A = -\log_{10} \frac{I_{\text{sample}}}{I_{\text{BG}}} \quad (15)$$

で表される．薄膜測定の場合，試料とは薄膜が基板に載ったものであり，バックグラウンドとは基板のみのことを指

す。したがって、これらの比をとることで基板の影響はキャンセルされて、薄膜だけの結果がスペクトルに現れると考えがちである。しかし、これこそがバルクの発想による近似則であり、薄膜では成り立たない。薄膜では基板界面に生じた、直観ではわからない電場（図 1a のグラデーション部分）にさらされる結果、 $n_3$  が吸光度に残るのである。

このことを象徴する実験結果を示す。図 2 にシリコン (Si) 基板およびアルミナ基板上に作製した自己組織化膜 (SAM) の赤外垂直透過スペクトルを示す。それぞれ、用いた基板でバックグラウンド測定をしているにもかかわらず、吸光度に明確な差がある。

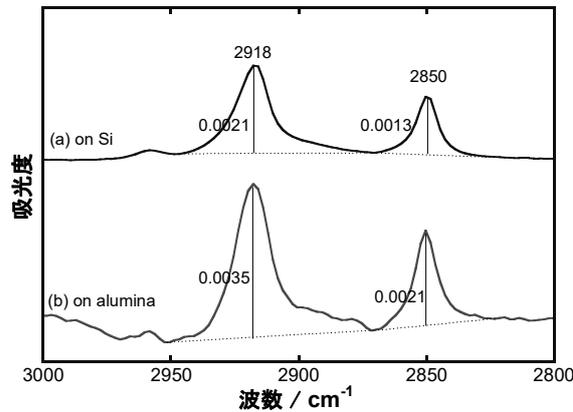


図 2 (a) Si 基板および(b) アルミナ基板上に作製した SAM 膜の赤外垂直透過スペクトル。 <sup>14)</sup>

この図を、L-B 則の感覚で見ると、アルミナに比べて Si 基板には膜があまり付いていないとか、配向が異なるといった印象を持つことだろう。しかし、実際には、式(14)を参照して Si とアルミナの屈折率（各々 3.4 および 1.7）を入れると、式(16)のように実測の吸光度の違いが見事に説明

できる．このように，式(14)は薄膜スペクトルの定量的な議論に極めて有用であることがわかる．

$$A_{\text{alumina}} = A_{\text{Si}} \frac{n_{\text{Si}} + 1}{n_{\text{alumina}} + 1} = 0.0021 \times \frac{3.4 + 1}{1.7 + 1} = 0.0034 \quad (16)$$

一方，3.の RA 分光法（図 1c）によるスペクトル  $A^{\text{RA}}$  は，次式で表わされる．ただし， $\theta_1$  は入射角である．

$$A^{\text{RA}} = \frac{8\pi d_2}{\ln 10 \cdot \lambda} n_1^3 \frac{\sin^2 \theta_1}{\cos \theta_1} \text{Im} \left( -\frac{1}{\varepsilon_{r,z,2}} \right) \quad (17)$$

この式は，金属基板の誘電率  $\varepsilon_3$  が  $|\varepsilon_3| \gg \varepsilon_1 \tan^2 \theta_1$  を満たすという近似計算により得ている．その結果，透過法とは違って，基板の光学定数が式に残らないのも特徴である．また，LO 関数中の比誘電率に  $z$  が付いているのは，膜面に垂直 ( $z$ ) な成分だけがスペクトルに現れるという，RA 法の表面選択律を表す．

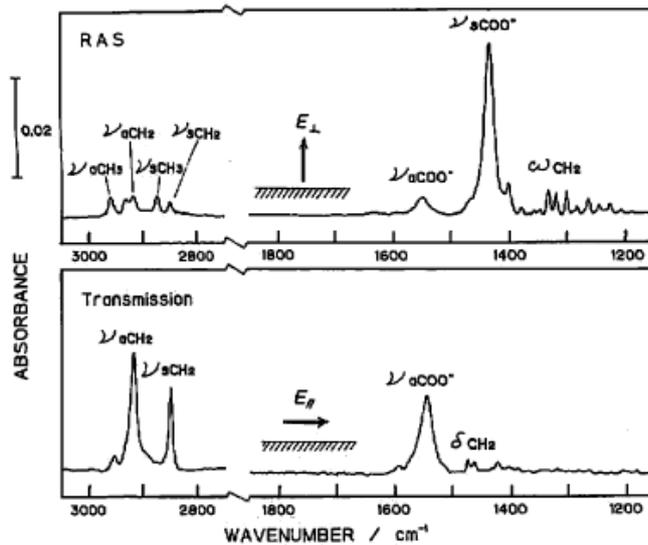


図 3 ステアリン酸カドミウム 7 層 LB 膜の赤外 RA スペクトル (上) と垂直透過スペクトル．RA 法の基板は銀，透過法の基板は ZnSe. <sup>16)</sup>

表面選択律を明快に表した例を図3に示す<sup>16)</sup>。ステアリン酸カドミウム塩の7層 Langmuir-Blodgett (LB) 膜という共通の膜を、赤外線に透明な ZnSe 基板に載せて垂直透過法で測ったスペクトルと、銀基板に載せて RA 法で測ったスペクトルを示している。膜面に対して分子鎖が垂直に近い配向をしていることを反映して、両者のスペクトルは形が大きく異なっており、互いにバンド強度に関して相補的である。

つぎに、4.の測定法のうち、とくに p 偏光外部反射法(図1c)によるスペクトルは、まさに垂直透過および RA スペクトルの重ね合わせになっている<sup>14,15)</sup>。外部反射法は、基板が非金属であることが重要で、その結果 RA スペクトルの時のような近似計算ができず、このような複雑な式になる。

$$A^{ER,p} = \frac{8\pi d_2}{\ln 10 \cdot \lambda} \frac{(\sin^2 \theta_1 - \epsilon_{r,3}) \cdot TO + \epsilon_{r,3}^2 \sin^2 \theta_1 \cdot LO}{\cos \theta_1 (\epsilon_{r,3} - 1) (\epsilon_{r,3} - \tan^2 \theta_1)} \quad (18)$$

TO および LO 関数が重なっている外部反射スペクトルの場合、2つの入射角で測定した2つのスペクトルを、同時に説明可能な誘電率関数が、薄膜の本質を表すことになる。

ここで、全領域スペクトルを使った計算が活躍する。

式(18)中の TO および LO 関数には、2つの比誘電率関数(各々  $\epsilon_{r,2}$  および  $\epsilon_{r,2}$ ) が含まれるが、これはまさしく薄膜の構造異方性を表すものである。つまり、2つの誘電率関数を、実験で得たスペクトルから決めることができれば、

薄膜の構造異方性をかなり詳細に明らかにできる。

それには、薄膜の面内 ( $x$ ) および面外 ( $z$ ) 方向を表す 2 つの誘電率関数を式(12)に従って用意し、誘電率関数に含まれるパラメータをフィッティングで 2 つ同時に最適化する。具体的には、解析するバンドをひとつ決めて、そのバンドがうまく説明できるようなバンド位置、バンド強度(振動子強度)、バンド幅(減衰定数)を最適化する。ひとつうまくいったら次のバンドも同様に最適化し、シミュレーション結果と実測スペクトルがよく合うまで続ける。このフィッティング解析は、いわゆる多変量解析のような瞬時にできる計算ではなく、非常に根気の必要な解析方法である。また、フォノンバンドの場合、LO-TO 分裂が生じて(後述)面外と面内の 2 つのバンド位置にずれが生じるので、より丁寧に進める必要がある。かなり面倒な作業なので、筆者も限られた数の解析経験しかない。

実例として、ステアリン酸カドミウム塩の 5 層 LB 膜について、 $p$  偏光外部反射測定を行った結果が図 4 の鎖線スペクトルである。非金属基板上に作製した薄膜の外部反射スペクトルは、 $p$  偏光で測定すると正と負のピークが入り混じった独特の特徴を示す。ここでの吸光度は、正しくは反射吸光度  $A^R$  といい、反射率  $R$  を介した式(19)で定義される。

$$A^R = -\log_{10} \frac{R_{\text{sample}}}{R_{\text{BG}}} \quad (19)$$

すなわち、負の吸光度は、薄膜がつくことで反射率が増加

することに対応する。

より具体的には，式(18)が示す通り，TO 関数の係数が負，LO 関数の係数が正であることから，透過および RA スペクトルが互いに反対の符号で重なった結果である．この係数は，入射角の影響を大きく受けるため，入射角の違いを反映してスペクトルの形が大きく異なっている．これらを同時に説明可能な誘電率関数をフィッティングで得るわけである．

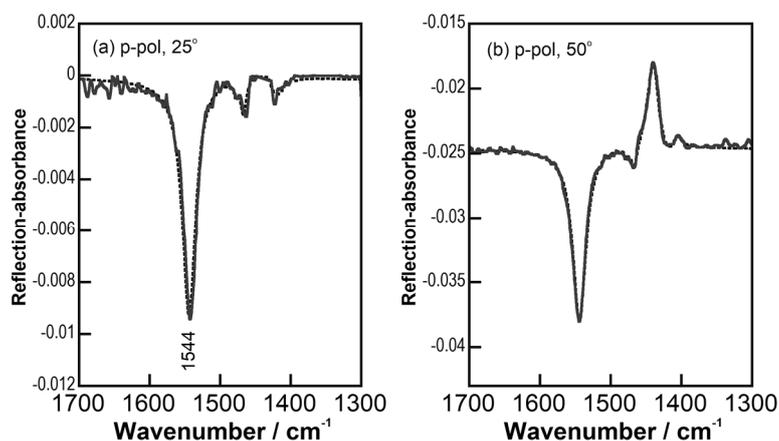


図4 GaAs 基板上に作製したステアリン酸カドミウム 5 層 LB 膜の赤外 p 偏光外部反射スペクトル (鎖線). フィッティング後の誘電率に基づいた計算結果が実線. 入射角はそれぞれ (a) 25°, (b) 50°. <sup>7)</sup>

このとき，2つの誘電率関数の振動子強度をばらばらに動かしてはならない．すなわち，対応する複素屈折率の虚部  $k_x$  と  $k_z$  が，分子配向によって連動していることに注意する．無配向の時の虚部を  $k_{iso}$  と書くと，一軸配向の仮定 ( $k_x = k_y \neq k_z$ ) では，

$$k_{\text{iso}} = \frac{k_x + k_y + k_z}{3} = \frac{2k_x + k_z}{3}$$

となる．完全に水平配向の場合は  $k_z = 0$  だから，

$$k_x = \frac{3}{2}k_{\text{iso}}$$

となり，同様に完全垂直配向の場合は，

$$k_z = 3k_{\text{iso}}$$

と書ける．任意の配向角  $\phi$  を反映させるには，これら二つの値を二軸とする楕円体を考えて，

$$k_x(\phi) = \frac{3}{2}k_{\text{iso}} \sin^2 \phi \quad \text{および} \quad k_z(\phi) = 3k_{\text{iso}} \cos^2 \phi \quad (20)$$

とすればよい．すなわち， $k_{\text{iso}}$  と  $\phi$  をパラメータとして  $k_x$  と  $k_z$  を連動して動かしながらフィッティングを行う．

このようにしてフィッティングした後の結果を，図4に実線で重ねて示す．実測とシミュレーションがかなり良く一致している．こうして得られた複素比誘電率から  $n = \sqrt{\epsilon_r}$  によって得た複素屈折率の結果を図5に示す．この関数が一度手に入ると，あとは式(13)～(18)を用いて様々な光学系での測定結果を自在に，かつ定量的に正確に予想できる<sup>5)</sup>．言い換えると，複素屈折率（または誘電率）こそが測定系に依存しない，材料の本質的な光学的性質を示していると言える．もちろん，ここから薄膜における分子配向角を，式(20)を逆に解いて定量的に求めることもできる（ $\phi = \tan^{-1} \sqrt{2k_x/k_z}$ ）<sup>5,7,10,14)</sup>．これは，屈折率表示の利点であ

る。

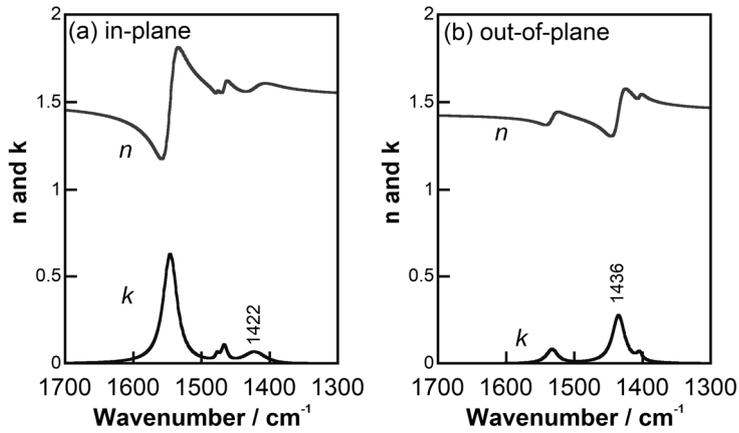


図5 誘電率フィッティング法で得た複素屈折率の実部および虚部. 面に平行 (in-plane) および垂直 (out-of-plane) な方向の結果をそれぞれ(a) および(b)に示す. <sup>7)</sup>

ところで、複素屈折率の虚部は、吸光度スペクトルのような形をしているが、本節冒頭の 1.~5.に示すように、分子が配向した薄膜試料の「純粋な屈折率虚部」を測る方法はなく、厳密にはこれらの曲線を直接測ることはできない。

この場合、比誘電率  $\epsilon_r (=n^2)$  として見た方がよい (図6)。屈折率表示と似た形をしているが、比誘電率表示の場合、図6aの虚部はTO関数そのもので垂直透過スペクトルと形が完全に一致する。すなわち、TO関数の形を知りたいときは、薄膜の透過測定で実験的に知ることができる。

屈折率と比誘電率のいずれの表示でも、虚部のピーク強度が大きいほど、対応する位置での実部の微分形をした分散はきつくなる。図6aでは、実部の一部が虚部のピークに重なるほどに大きな分散を示している。一般に、逆対称伸

縮振動の吸収強度の方が対称伸縮振動よりも強く，これに対応して実部の分散も大きくなる．

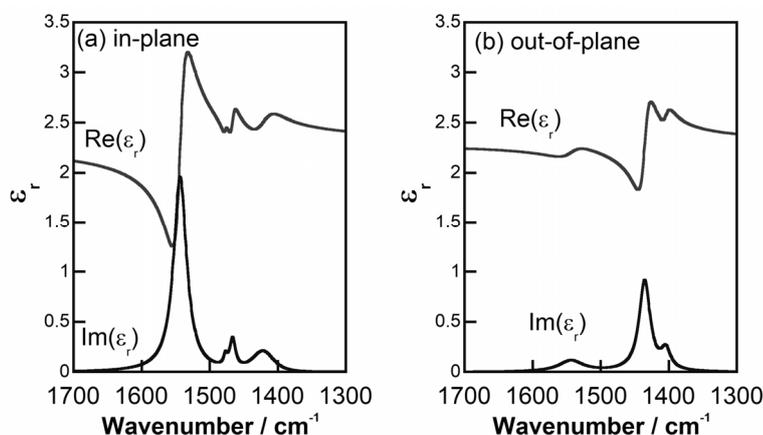


図6 図5の結果と同じ内容の比誘電率による表示

実際，ここに現れているのは  $\text{COO}^-$  基の逆対称および対称伸縮振動バンドで，屈折率表示での  $k$  の値は大きく（図5），とくに逆対称伸縮振動バンドは 0.5 を超えている．このように大きな吸収を示す永久双極子をもつ官能基は，分子間で双極子間相互作用を起こしてフォノンとなる．

薄膜中のフォノンは膜の両面に電荷の変化を与え，分子配向というよりは膜面間での面外分極がスペクトルに現れる．これを表面モードと言う．膜厚が波長に比べて十分に小さい時，両面の表面モードが相互作用してエネルギー分裂を起こす．このうち 0TH モード<sup>17)</sup>と呼ばれるモードだけは例外的に radiative な（観測可能な）モードになってバルク LO モードに近い位置に現れることが知られており，導波路などの特殊な仕掛けがなくても測定できる．言い換えると，バルク試料を薄くして薄膜にすると，表面モード

がスペクトルに顔を出す。とくに、金属基板上で測定したとき (RA 法), 薄膜のモードは強く増強され, 膜外の電場は radiative モードになることが知られており, これを Berreman モード<sup>3,18)</sup>という。これは 0TH モードと同様に誘電率がゼロになる位置, すなわちバルク LO とほぼ同じ位置に現れる。

結局, Berreman モードと 0TH モードのいずれの場合も, p 偏光測定によって表面モードが測定でき, 同じ位置にピークが現れる。より具体的には, RA 法と MAIRS の面外 (OP) スペクトルに特異的に現れる。図 5 には COO<sup>-</sup>基の対称伸縮振動バンドが膜面外に 1436 cm<sup>-1</sup>, 面内方向に 1422 cm<sup>-1</sup> と明確な波数差を伴って現れており (LO-TO 分裂)<sup>12,19)</sup>, まさしくフォノンとなっていることを実験的に断定できる。

このように, 誘電率解析により, 測定法に依存しない真の吸収ピークの位置がわかることは, 凝縮系の物理化学的な議論にとって強力な武器となる。

Nagai ら<sup>20)</sup>は, 有機高分子化合物でこのフォノンが双極子間の結合だけでなく赤外光との強結合まで引き起こし, ポラリトン状態<sup>21)</sup>になり得ることを誘電率フィッティング法により明らかにしている。熱可塑性プラスチックであるポリオキシメチレン (POM; [CH<sub>2</sub>O]<sub>n</sub>) を熱延伸させた後, 延伸方向を 0° としたときの偏光角を変えながら測定した赤外反射率スペクトルを図 7 に示す。

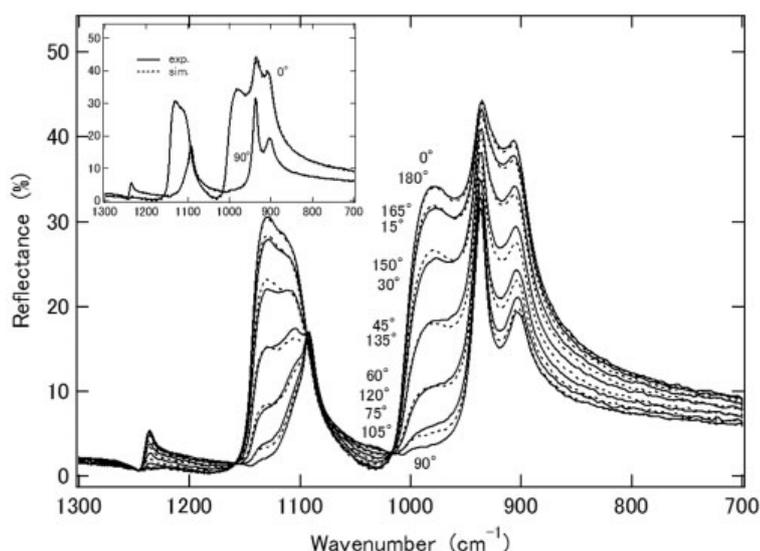


図7 POMの赤外反射率スペクトルの偏光角依存性。実線が実測スペクトルで、破線がフィッティング後の結果。<sup>20)</sup>

900~1000  $\text{cm}^{-1}$  付近と 1100  $\text{cm}^{-1}$  付近にブロードなバンドが現れ、入射角に大きく依存している。この非対称形のバンドは、塩化ナトリウムなど無機結晶で見られるフォノンと赤外光の強結合によって生じるポラリトンが生み出す残留線 (Reststrahlen) バンド<sup>21)</sup>を思わせる形をしている。

彼らはこのスペクトルを使って誘電率解析を行った (図8)。左図の偏光の電場の向きが延伸方向に一致した ( $0^\circ$ ) ときの結果を見ると、残留線と思わしきところで比誘電率の実部が負に落ち込んでおり、これは明確にポラリトン状態<sup>19)</sup>であることを示す。一方、延伸方向に垂直な方向では (右図) 実部の陥没が小さく、ほぼ正の領域に収まっている。これは、POMに数多く存在するC-O結合由来の強い吸収がフォノンとなってさらに赤外光と強く結合するため、延伸によるC-O結合の配向が光物性に強く影響すること

を示唆する。

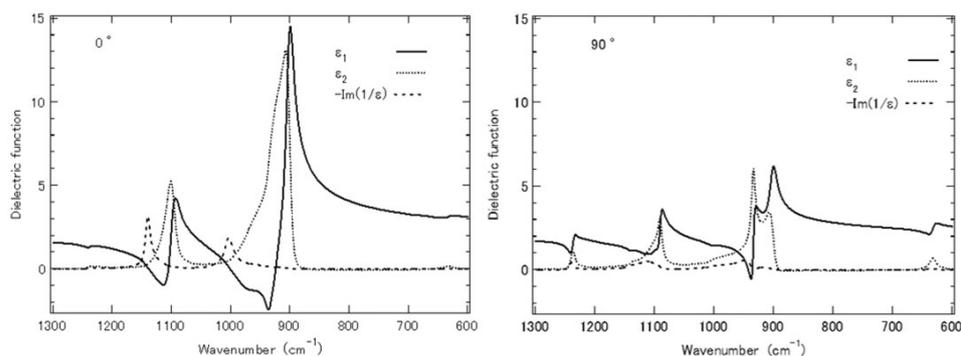


図8 熱延伸させたPOMの反射率スペクトルからフィッティング法で得た比誘電率の波数分散. 実線が実部, 点線が虚部. 参考としてLO関数が破線で示してある. (左) 偏光角 $0^\circ$ , (右) 偏光角 $90^\circ$ .

また, 参考として描かれているLO関数(破線)を見ると, 偏光角に平行な電場の際にLO関数が顕著に強く, かつ誘電率の虚部(TO関数)から波数が大きくずれており, 典型的なLO-TO分裂を示している. これもまた, 誘電率関数があるからこそ議論である.

なお, 図1dに示すAttenuated Total Reflection(ATR)法は, 光学的には外部反射法と本質的に同じで, 式(18)で第1層と第3層を入れ替えるだけで記述できる. 当然, ここで述べたフィッティングによる誘電率解析を, ATR法でも同様に行える.

### 3. 誘電率関数の活用

K-Kの関係式を利用して誘電率が解析できると, スペクトルの理解が大いに深まり, とくに薄膜や界面を扱う分光測定には不可欠な道具となる.

例として、有機フッ素化合物の薄膜の解析について述べる。炭化水素の水素をフッ素に置換した全フッ素化合物は、C-F結合が大きな永久双極子モーメントをもつため、赤外吸収が強い。これは、そのまま分子間での双極子間相互作用が強く、振動モードが分子間で結合して、フォノンやポラリトン状態を作ることを意味する。

ポリテトラフルオロエチレン (PTFE; 通称テフロン) の赤外反射スペクトル<sup>23)</sup>を図9aに示す。1150 cm<sup>-1</sup>付近のバンドはCF<sub>2</sub>対称伸縮振動に帰属されるが、炭化水素のCH<sub>2</sub>対称伸縮振動とは本質的に異なる。すなわち、Fの原子質量が炭素より大きいため、Fの振動は小さく、骨格の炭素原子の方が大きく揺れる。これにより、「CF<sub>2</sub>対称伸縮振動」と炭化水素のときと同じような名前を持つものの、実際には骨格振動であり、遷移モーメントの概念も大きく異なる。

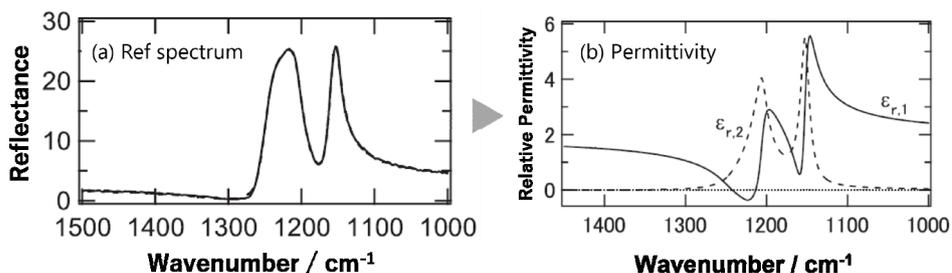


図9 PTFEの(a) 反射率スペクトルと(b) 解析で得られた比誘電率<sup>23)</sup> [転

載許諾 SAGE]

炭化水素の概念でこのスペクトルを見ると、1230 cm<sup>-1</sup>付近のバンドは、CF<sub>2</sub>逆対称伸縮振動と言いたくなることろだが、そう簡単ではない。このバンドは、バンドの形が

左右非対称で、とくに高波数側の足元のゆがみが大きい。  
この形を見て残留線にピンときたらかなりの誘電率通である。無機化合物のイオン結晶なら、反射率が 80%を超えていてもおかしくない。

無機のイオン結晶とは違い、有機化合物の凝縮系は振動の相互作用がずいぶん違う。有機化合物は、分子内の原子同士は共有結合で強く結びつく一方、分子間は分散力や双極子間力といった弱い相互作用が働いており、多くの場合、分子間の振動相互作用は無視できる。すなわち、一分子近似での量子化学計算が凝縮系のスペクトルをうまく説明できる。しかし、C-F 結合のように双極子間相互作用が大きくなると、一分子近似は成り立たず、振動相互作用のあるフォノンの性質が顕著となる。こうなると、量子化学計算の結果をスペクトルに無理に当てはめてはならず、実験でフォノンの見極めをすべきである。

図 9b に、誘電率解析の結果を示す。1230  $\text{cm}^{-1}$  付近で比誘電率の実部 ( $\epsilon_{r,1}$ ) が負に落ち込んでいることがわかる。これは、フォノンが赤外光と強く結合した連成状態であるポラリトンになっていることを示す。

ちなみに、同じ PTFE を KBr 錠剤法で測るとまた面白い。KBr 錠剤法は、乳鉢で試料をすりつぶす過程で微結晶が無配向化して、配向に左右されない赤外スペクトルが得られ、それは先述の通り複素屈折率の虚部に支配される。ところが、ポラリトンになるほど吸収の強い化合物になると、そ

う単純にはいかなくなる。

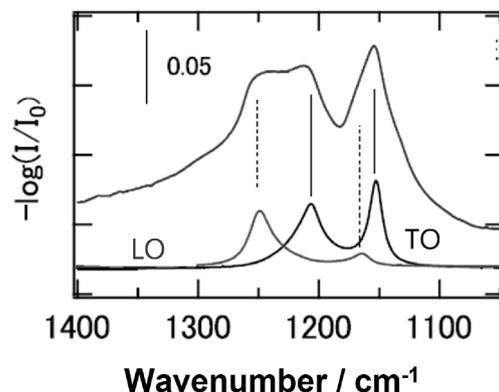


図 10 PTFE の赤外 KBr 錠剤スペクトル。TO および LO 関数は、図 9b で得た比誘電率関数から計算したもの。<sup>23)</sup> [転載許諾 SAGE]

図 10 に KBr 錠剤法で測定した PTFE の赤外スペクトルを示す。1200~1250  $\text{cm}^{-1}$  にかけてブロードなバンドが現れており、図 9a の反射率スペクトルとも形がかなり違う。

図 10 には、図 9b から計算した TO および LO 関数も載せてある。これを見ると、くだんのブロードなバンドの両端は、TO および LO 関数の位置に対応しており、KBr 錠剤スペクトルが LO スペクトルの影響を受けるという、一見、不思議なことが起きている。本来、LO モードは光導波路を使うか、薄膜にして p 偏光を使わないと見えないはずなのに、KBr スペクトルに現れている理由は、LO ピークに該当する位置に吸収ピークをもつことでわかるであろう。すなわち、上述の Berreman モードのところでも述べたように、表面モードが現れていることを意味する。実際、誘電率がゼロまたは負に落ち込む波数領域を“表面活性”という。

つまり端的に言うと、錠剤の中で試料が微結晶になるこ

とで比表面積が大きくなり、その結果、表面モードがスペクトルに現れてやすくなったのである。このように、LOピークの位置を見定めることができると、KBr スペクトルであっても表面モードを見逃すことがなくなる。また、吸光度の強いバンドに着目して表面モードのピークを探すことで、モルフォロジーの変化やその量を測ることに使えるのである。

いちばんやってはいけないことは、こうしたフォノン由来のバンドを無理に量子化学計算で得られる一分子計算の結果に結び付けて帰属することである。たとえば、薄膜での測定の場合、0TH および Berreman モードはともに膜の両面の間でできたモードであり、当然、膜面に垂直な遷移モーメントである。これを一分子の基準振動に結び付けると、このモードだけが垂直配向のような妙な結論を導いてしまい、他のバンドとつじつまが合わないことになってしまう。

#### 4. Kramers-Kronig の関係式

誘電率や屈折率の実体は複素関数であり、それを便宜上、実部と虚部に切り分けて見ているが、本来、これらは一体のもので K-K の関係式で結ばれている。ここでは、その背景を述べる。

先述の式(5)は、時間の関数として  $\mathbf{E}(t)$  のように簡単に表示することができない。これは  $\mathbf{E}$  が原因となって  $\mathbf{P}$  が生

じていることからわかるように、 $P$ は $E$ に比べて時間遅れが生じるからである。このことが、誘電率を複素数にする本質的な要因である。このような入力信号とその応答を考えるには、考えている系がつぎの三つの条件を満たすと仮定して話をすると議論しやすい。

1. 因果律 (Causality)
2. 線形性 (Linearity)
3. 時不変性 (Time-Invariance)

これらを簡単に説明すると、以下のとおりである。

1. 結果が原因より先に起こることはない、という単純な要請ながら、重要な式の展開を与える。

2.  $x(t)$ という入力信号を考えている「系」に入力し、 $y(t)$ という出力信号を記録する場合を考える。この場合、次式の線形性が成り立つことを要請する。

$$a \cdot x_1(t) + b \cdot x_2(t) \rightarrow \boxed{\text{系}} \rightarrow a \cdot y_1(t) + b \cdot y_2(t) \quad (21)$$

3. 次式のように、入力の時間シフトが出力の時間シフトにそのまま反映することを要請する。

$$x(t-u) \rightarrow \boxed{\text{系}} \rightarrow y(t-u) \quad (22)$$

さて、ここから先は、系の内部構造がまったくわからない状況のまま、入力と出力の関係を定式化することを目指す。これには、あらかじめ様々な周波数の電磁波でスキャンして、それぞれの周波数での応答を調べて記録し、系の応答関数として利用する。

スキャンする代わりに、広い範囲の周波数の光を重ねた

ブロードバンド光を利用したやりかたの方が，話が簡単になるので，以後はこの方式で述べる．周波数によらず強度分布が一定な，理想的なブロードバンド光は  $f(\omega)=1$  で表せる．これをフーリエ逆変換すると，次のようになる．

$$\frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{\infty} 1 \cdot e^{i\omega t} d\omega = \delta(t) \quad (23)$$

ここで  $\delta(t)$  は，つぎの二つの式で定義される Dirac のデルタ関数である．

$$\begin{cases} \delta(t) = 0 & (t \neq 0) \\ \int_{-\infty}^{\infty} \delta(t) dt = 1 \end{cases} \quad (24)$$

逆変換（式(23)）の係数  $1/2\pi$  は，式(24)を成立させるためにも必要なものである．

デルタ関数のようなインパルスを系に一発当てて時間ドメインの応答関数を得ることと，ブロードバンド光を周波数スキャンして応答を測ることは同じである．そこで，ここからはデルタ関数を中心に考える．

ここで，任意の関数  $f(t)$  をフーリエ変換と逆変換を組み合わせ合わせて展開し，さらに積分の順序を入れ替えるとつぎのようになる．

$$\begin{aligned} f(t) &= \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{\infty} \left( \int_{-\infty}^{\infty} f(\tau) e^{-i\omega\tau} d\tau \right) e^{i\omega t} d\omega \\ &= \int_{-\infty}^{\infty} f(\tau) \left( \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{\infty} e^{i\omega(t-\tau)} d\omega \right) d\tau \end{aligned} \quad (25)$$

この式を式(24)と「時不変性」を使って整理すると，次式のようにデルタ関数により簡略化できる．

$$f(t) = \int_{-\infty}^{\infty} f(\tau) \delta(t-\tau) d\tau \quad (26)$$

これは、超関数であるデルタ関数を扱いやすくする式と言ってもよい。このデルタ関数をプローブとして系に入力し、その出力を測り、系の基本的な性質を知ろうというわけである。この出力波形を“インパルス応答関数” $h(t)$ という。すなわち、

$$\delta(t) \rightarrow \boxed{\text{系}} \rightarrow h(t)$$

である。

系を演算子 $\hat{S}$ で表現すると、同じことが次式で書ける。

$$\hat{S}[\delta(t)] = h(t) \quad (27)$$

いま、系に任意の信号 $x(t)$ を入力したとき $y(t)$ が出てくるとするとき、式(26)および(27)に加えて「線形性」と「時不変性」を利用すると、次式が得られる。

$$\begin{aligned} y(t) &= \hat{S}[x(t)] = \hat{S}\left[\int_{-\infty}^{\infty} x(\tau) \delta(t-\tau) d\tau\right] \\ &= \int_{-\infty}^{\infty} x(\tau) \hat{S}[\delta(t-\tau)] d\tau \\ &= \int_{-\infty}^{\infty} x(\tau) h(t-\tau) d\tau \equiv (x * h)(t) \end{aligned} \quad (28)$$

この式は、畳込み(コンボリューション)として知られ、 $*$ は畳込みを表す。すなわち、インパルス応答関数が手元があれば、畳込みの計算により、任意の入力信号に対する系の出力信号が得られるのである。

この考え方を、誘電体に光の電場振動 $E(t)$ を入力して誘起双極子 $P(t)$ を得る場合に当てはめてみよう。ここでは、誘電体の分子構造などは一切不明でよい。いま、誘電体の

装置演算子を  $\hat{A}$  とすると,

$$\hat{A}[E(t)] = P(t)$$

これを先ほどと同様に記述すると,

$$\hat{A}\left[\int_{-\infty}^{\infty} E(\tau)\delta(t-\tau)d\tau\right] = \int_{-\infty}^{\infty} E(\tau)\hat{A}[\delta(t-\tau)]d\tau = P(t) \quad (29)$$

と書ける. つまり,  $\hat{A}[\delta(t-\tau)]$  というインパルス応答関数さえわかれば,  $P(t)$  は予測できる. いま, 時不変性を考慮してインパルス応答関数を  $G(t-\tau)$  と書くと, 式(29)は畳込み (式(28)) を使って,

$$P(t) = \int_{-\infty}^{\infty} E(\tau)G(t-\tau)d\tau = (E * G)(t) \quad (30)$$

と書ける. 式(30)を式(5)と比較すると,

$$\chi_e(t) = G(t)$$

となり, 誘電体のインパルス応答関数が電気感受率であることがわかる. すなわち, 赤外光を吸収して誘起双極子に変換する機構の本体は, 一次の電気感受率であり, これがゆえに赤外分光法は線形分光法に分類される. ちなみに, 式(30)をフーリエ変換すると次式となり,

$$P(\omega) = \chi_e(\omega) \cdot E(\omega) \quad (31)$$

角周波数ドメインでは, 式(5)がそのまま成り立つことがわかる.

つぎに, いよいよ因果律を活用する. 因果律は, つぎのステップ関数  $s(t)$  を使うと便利である.

$$s(t) = \begin{cases} 1 & (t \geq 0) \\ 0 & (t < 0) \end{cases} \quad (32)$$

これを使えば，因果律に従う  $\chi_c(t)$  を  $\chi_c(t)s(t)$  と置き換えられる．これをフーリエ変換 ( $\mathcal{F}$ ) し，畳込みを使って書くと，次式となる．

$$\mathcal{F}[\chi_c(t)s(t)] = \frac{1}{2\pi} \chi_c(\omega) * \mathcal{F}[s(t)] \quad (33)$$

ここで出てくる式(32)のステップ関数のフーリエ変換は，次式で与えられる．

$$\mathcal{F}[s(t)] = \pi\delta(\omega) + \frac{i}{\omega}$$

これを使って  $\chi_c(t) = \chi_c(t)s(t)$  のフーリエ変換を計算する．

$$\begin{aligned} \chi_c(\omega) &= \int_{-\infty}^{\infty} \chi_c(\varpi) \left[ \frac{1}{2} \delta(\omega - \varpi) + \frac{i}{2\pi(\omega - \varpi)} \right] d\varpi \\ &= \frac{1}{2} \chi_c(\omega) + \frac{i}{2\pi} \int_{-\infty}^{\infty} \frac{\chi_c(\varpi)}{\omega - \varpi} d\varpi \\ \Leftrightarrow \chi_c(\omega) &= \frac{i}{\pi} \int_{-\infty}^{\infty} \frac{\chi_c(\varpi)}{\omega - \varpi} d\varpi \end{aligned} \quad (34)$$

ここで  $\chi_c(\varpi) \equiv \operatorname{Re}\{\chi_c(\varpi)\} + i \operatorname{Im}\{\chi_c(\varpi)\}$  として実部と虚部分けると，

$$\begin{aligned} \operatorname{Re}(\chi_c(\omega)) &= -\frac{1}{\pi} \int_{-\infty}^{\infty} \frac{\operatorname{Im}(\chi_c(\varpi))}{\omega - \varpi} d\varpi \\ \operatorname{Im}(\chi_c(\omega)) &= \frac{1}{\pi} \int_{-\infty}^{\infty} \frac{\operatorname{Re}(\chi_c(\varpi))}{\omega - \varpi} d\varpi \end{aligned} \quad (35)$$

という実部と虚部が互いに従属の関係にある一対の式が得られる．ただし，積分はコーシーの主値である．

ここで、 $\chi_c(\omega)$  のフーリエ変換を三角関数で表示すると、

$$\begin{aligned}\chi_c(\omega) &= \int_{-\infty}^{\infty} \chi_c(t) e^{-i\omega t} dt \\ &= \int_{-\infty}^{\infty} \chi_c(t) \cos \omega t dt - i \int_{-\infty}^{\infty} \chi_c(t) \sin \omega t dt\end{aligned}$$

となるから、角周波数の符号を反転させると、

$$\chi_c(-\omega) = \int_{-\infty}^{\infty} \chi_c(t) \cos \omega t dt + i \int_{-\infty}^{\infty} \chi_c(t) \sin \omega t dt$$

となって、 $\text{Re}(\chi_c(\omega))$  と  $\text{Im}(\chi_c(\omega))$  はそれぞれ偶関数および奇関数であることがわかる。これを考慮して次のような計算をする。

$$\begin{aligned}-\int_{-\infty}^{\infty} \frac{\text{Im}(\chi_c(\varpi))}{\omega - \varpi} d\varpi &= \int_{-\infty}^0 \frac{\text{Im}(\chi_c(\varpi))}{\varpi - \omega} d\varpi + \int_0^{\infty} \frac{\text{Im}(\chi_c(\varpi))}{\varpi - \omega} d\varpi \\ &= \int_0^{\infty} \frac{\text{Im}(\chi_c(\varpi))}{\varpi + \omega} d\varpi + \int_0^{\infty} \frac{\text{Im}(\chi_c(\varpi))}{\varpi - \omega} d\varpi \\ &= \int_0^{\infty} \frac{2\varpi \text{Im}(\chi_c(\varpi))}{\varpi^2 - \omega^2} d\varpi\end{aligned}$$

こうして、積分範囲を正の範囲だけに変更でき、結果として次式が得られる。

$$\begin{aligned}\text{Re}(\chi_c(\omega)) &= \frac{2}{\pi} \int_0^{\infty} \frac{\varpi \text{Im}(\chi_c(\varpi))}{\varpi^2 - \omega^2} d\varpi \\ \text{Im}(\chi_c(\omega)) &= -\frac{2\omega}{\pi} \int_0^{\infty} \frac{\text{Re}(\chi_c(\varpi))}{\varpi^2 - \omega^2} d\varpi\end{aligned}\tag{36}$$

これを K-K の関係式という。式(5)と(6)から

$$\varepsilon_r(t) = 1 + \chi_c(t)\tag{37}$$

が得られるので、これを使えば式(36)は次式のように比誘電率で表示する形式でも知られる。

$$\begin{aligned}\text{Re}(\varepsilon_r(\omega)) - \varepsilon_{r,\infty} &= \frac{2}{\pi} \int_0^{\infty} \frac{\varpi \text{Im}(\varepsilon_r(\varpi))}{\varpi^2 - \omega^2} d\varpi \\ \text{Im}(\varepsilon_r(\omega)) &= -\frac{2\omega}{\pi} \int_0^{\infty} \frac{\text{Re}(\varepsilon_r(\varpi)) - \varepsilon_{r,\infty}}{\varpi^2 - \omega^2} d\varpi\end{aligned}\tag{38}$$

ところで，この導出過程で用いた複素積分は，Cauchy-Riemann 方程式を満たす正則条件を必要とする．いま，角周波数も複素数に拡張して  $\omega = \omega_1 + i\omega_2$  と書くと，式(38)はつぎのように書け，

$$\begin{aligned}\operatorname{Re}(\varepsilon_r(\omega_1, \omega_2)) &= \varepsilon_{r,\infty} + \int_0^\infty G(\varpi) \cos \omega_1 \varpi e^{-\omega_2 \varpi} d\varpi \\ \operatorname{Im}(\varepsilon_r(\omega_1, \omega_2)) &= \int_0^\infty G(\varpi) \sin \omega_1 \varpi e^{-\omega_2 \varpi} d\varpi\end{aligned}$$

これは，Cauchy-Riemann 方程式（式(39)）を満たす．

$$\frac{\partial \operatorname{Re}(\varepsilon_r)}{\partial \omega_1} = \frac{\partial \operatorname{Im}(\varepsilon_r)}{\partial \omega_2} \quad \text{および} \quad \frac{\partial \operatorname{Re}(\varepsilon_r)}{\partial \omega_2} = -\frac{\partial \operatorname{Im}(\varepsilon_r)}{\partial \omega_1} \quad (39)$$

つまり，複素誘電率は K-K の関係式で記述できると言える．

誘電率以外にも K-K の関係式を満たす複素関数で記述される物理パラメータがある．その代表は振幅反射係数の実部と虚部が，それぞれ反射率と位相角変化に相当する例で，正反射測定の解析<sup>3,5,22)</sup>によく用いられており，十分によく知られているのでここでは説明しない．

なお，式(37)を使って式(31)を比誘電率の式に書き換えると，

$$\begin{aligned}\mathbf{P}(\omega) &= \varepsilon_0 [\varepsilon_r(\omega) - 1] \mathbf{E}(\omega) \\ &= \varepsilon_0 \left[ (\operatorname{Re}(\varepsilon_r(\omega)) - 1) + i \operatorname{Im}(\varepsilon_r(\omega)) \right] \mathbf{E}(\omega)\end{aligned}$$

が得られる．これを見ると，誘起分極の時間の遅れが発生する原因は，誘電率の虚部，すなわち凝縮系の光吸収であることがわかる．言い方を変えると，光吸収に関係のない波数の赤外光を当てた場合，時間遅れが生じるような分子

振動は起こらず、光吸収も生じないということである。

## 5. ATR スペクトルの活用

初期の ATR 法は、台形または平行四辺形の ATR プリズムを用いて多重反射の測定をするのが一般的だったが、光軸合わせが難しく、あまり普及しなかった。ところが、一回反射型の ATR 装置が登場してから、分光器の試料室に置くだけで容易にスペクトル測定ができるようになり、前処理不要の測定を実現するとして、FT-IR とセットで売れるほどに普及した。その結果、KBr 錠剤法が影を潜め、粉末測定と言えは ATR 法が一般的になりつつある。

ただ、これは 1985 年頃には強く警鐘が鳴らされていたように <sup>24,25)</sup>、非常に大きな問題を秘めている。2.3 節でも触れたように、ATR 法と KBr 錠剤法は与えるスペクトルの性質が大きく異なり、互いに代用にならないことに注意が必要である。

図 11a にメタノールの液膜を、透過法と ATR 法という異なる二種類の測定法で測定した赤外スペクトルを示す。吸収の強い C-O 伸縮振動領域で、二つのスペクトルは大きく位置のずれたバンドを示す。ところが、これを複素屈折率にすると、図 11b のようにお互い完全に一致する。つまり、物質が示す本質的なスペクトルは複素屈折率または複素誘電率に現れ、実測のスペクトルには界面の影響を被った“見かけのスペクトル”が現れていることに注意が必要である。

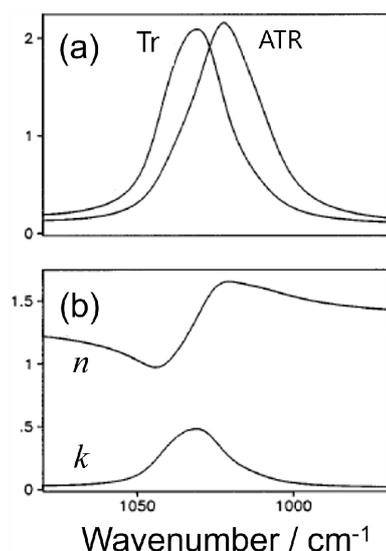


図 11 (a) メタノール液膜を透過 (Tr) 法および ATR 法で測定した赤外スペクトルと、これらに対応する (b) 複素屈折率分散の実部 ( $n$ ) および虚部 ( $k$ ) <sup>24)</sup> [転載許諾 SAGE]

こうなる理由は、吸収が強くなると屈折率実部の分散が大きくなるからである。KBr 錠剤法以外の測定方法ではスペクトルが実部の影響を受けて、分散の強いモードはバンドが変形してピークシフトを与えるのである。

図 12a に、シミュレーションの複素屈折率を示す。吸収が弱い場合と強い場合をそれぞれ実線と破線で示す。吸収が弱いときは、実部の分散が小さく、ほぼ定数で近似できることがわかる。一方、強吸収の場合は分散が顕著である。これを反映して、強吸収の場合は LO 関数の位置が明確に高波数シフトしている (図 12b) のに対し、弱吸収の場合は LO と TO 関数のピーク位置が一致している (図 12c)。このように、吸収の強いバンドを扱うときは、LO-TO シフトがはっきりと見えるようになり、その結果、測定法によって

バンドの出現位置に違いが現れることがわかる。

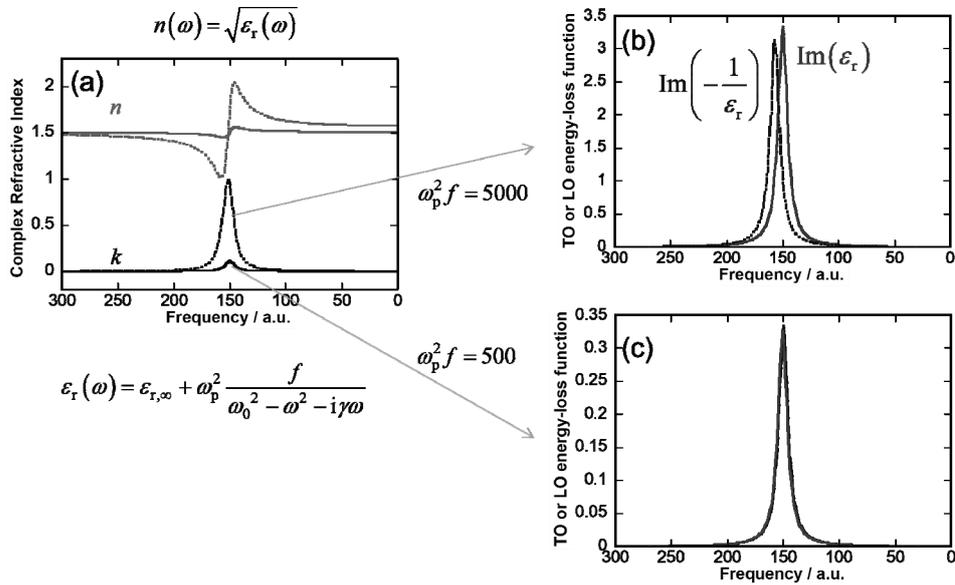


図 12 (a) 複素屈折率の吸収が弱い場合 (実線) と強い場合 (破線). (b) 吸収が強い場合の LO (破線) および TO 関数 (実線). (c) 吸収が弱い場合の LO (破線) および TO 関数 (実線). LO と TO の強度は見やすいように適当に調整してある.

従って、異なる手法で測定したスペクトルを比較する場合には、スペクトルを共通したパラメータに変換しなければならない。2.3 節に述べたように、KBr スペクトルは複素屈折率の虚部 ( $k$ ) と波長のみ依存して簡単なので、ATR スペクトルを何とかして複素屈折率のスペクトルに変換できるとよい。

ATR スペクトルから複素屈折率を得るには、反射測定に伴う電場の振幅と位相情報がともに必要である。しかし、FT-IR のようなふつうの分光器で測定すると、反射率  $R$  しか測っておらず、本来必要な振幅反射係数  $r$  を測ることが

できない。

$$R = |r|^2$$

絶対値の二乗を計算することで、反射率にすると振幅反射係数の位相はつぶれてなくなり、振幅  $\sqrt{R}$  の情報しか得られない。そこで、振幅反射係数の位相  $\phi$  が顕わになるように、つぎのように書く。

$$r(\omega) = \sqrt{R(\omega)} e^{i\phi(\omega)} \quad (40)$$

この式の両辺の対数をとると、

$$\ln r(\omega) = \frac{1}{2} \ln R(\omega) + i\phi(\omega)$$

が得られ、この実部と虚部は Cauchy-Riemann の関係式を満たすことが知られ、このことから K-K の関係式に当てはめて次式が得られる <sup>1)</sup>。

$$\phi(\omega) = -\frac{2\omega}{\pi} \int_0^\infty \frac{\ln \sqrt{R(\varpi)}}{\varpi^2 - \omega^2} d\varpi + 2 \tan^{-1} \frac{\sqrt{\varepsilon_{r,\infty} - \sin^2 \theta}}{\cos \theta} \quad (41)$$

なお、第 2 項は任意の入射角  $\theta$  での ATR 測定に対応させた項である <sup>26)</sup>。また、 $\varepsilon_{r,\infty}$  は ATR プリズムの高周波比誘電率である。

固気界面での入射角が小さく垂直透過と近似できるとき、固体の複素屈折率を  $\tilde{n}$  とすると、次式が成り立つ。

$$r = \frac{\tilde{n} - 1}{\tilde{n} + 1} \quad (42)$$

式(40)と(42)を組み合わせて変形すると <sup>5)</sup>、有名な次式が得られる。

$$n = \frac{1-R}{1-2\sqrt{R}\cos\phi+R} \quad \text{および} \quad k = \frac{2\sqrt{R}\sin\phi}{1-2\sqrt{R}\cos\phi+R} \quad (43)$$

すなわち，ひとたび位相項が求まると，材料の複屈折率の全貌がわかり，もちろん比誘電率も同時に求まる．

## 6. K-K の関係式の活用

最近の分光器には，K-K の関係式によるスペクトル変換の手法（5 節）を使って，ATR スペクトルを誘電率関数や屈折率関数に変換する機能が搭載されているものが増えてきた．つまり，細々とした難しいことを知らなくても，ATR スペクトルから簡単に欲しい複素誘電率が得られる．

複素誘電率が得られることのメリットのひとつに，容易にバルクの LO や TO 関数が計算できることがあげられる．前節で述べたように，強吸収のバンドを扱うときに，このことが顕著になる．その一例として，有機フッ素材料を解析した例について紹介する．

図 13a に，4 つの化合物の赤外 ATR スペクトルを示す．この化合物 MA-R<sub>f</sub>n（図 13 の構造式参照）は，ミリスチン酸（MA）のアルキル末端を長さの異なるパーフルオロアルキル鎖（R<sub>f</sub>鎖）に置き換えたもので，R<sub>f</sub>鎖長を CF<sub>2</sub> 基数 *n* で表している．一見して，鎖長に応じてスペクトルの形が大きく変わっている．これは炭化水素には見られない R<sub>f</sub> 化合物に特有の現象<sup>27)</sup>である．

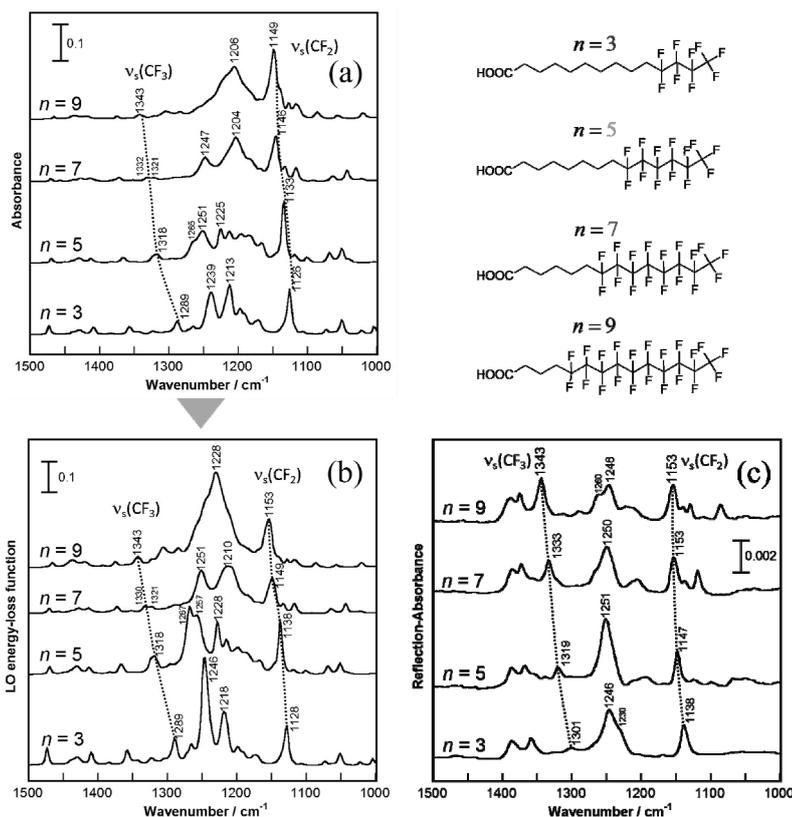


図 13 MA-R<sub>n</sub> の(a) ATR スペクトル (未補正), (b) LO 関数に変換後のスペクトル, および(c) 単層 LB 膜の RA スペクトル[転載許諾 Wiley]

さて、この無配向状態でのスペクトルを参考に、同じ化合物の単層 LB 膜を金板上で測った赤外 RA スペクトルを図 13c に示す。単層の LB 膜とは思えぬほど明瞭なスペクトルが現れているのは、C-F 結合の大きな永久双極子モーメントを反映している。ここで、鎖長が  $n=9$  のときについて、同じ  $\nu_s\text{CF}_2$  バンドを比較すると、ATR で測った固体では  $1149\text{ cm}^{-1}$  に (図 13a), LB 膜中では  $1153\text{ cm}^{-1}$  に現れている (図 13c)。このバンドは分子のパッキングが緩くなると高波数シフトする傾向にあることから、LB 膜中での分子パッキングは固体に比べて緩いことを意味するように見える。

しかし、ここで気をつけねばならないのが ATR 法と RA 法という異なる測定法による結果を直接比較してしまっていることである。RA 法が LO 関数のみに支配されていることを考慮すると、ATR スペクトルを LO 関数スペクトルに変換できるとよい。前節で述べた変換がここで使える。すなわち、ATR スペクトルを K-K の関係式を通じていったん複素誘電率に変え、それを使って LO 関数スペクトルにするのである。

LO 関数スペクトルに変換すると (図 13b)、くだんのバンドのピーク位置が  $1153\text{ cm}^{-1}$  となり、LB 膜でのバンド位置と完全に一致する。すなわち、正しい結論は「LB 膜中の分子パッキングは固体中のものと同様である」に変わる。これは、有機フッ素化合物の自発的な二次元パッキング<sup>28)</sup>を分光学的に裏付けするうえで極めて重要なデータであり、K-K の関係式の恩恵を強く印象付けるスペクトルである。

なお、 $n = 3$  の短鎖の場合は、LO に変換後も LB 膜での波数が ATR に比べて  $10\text{ cm}^{-1}$  も高く、膜中での分子パッキングがルーズであることを明確に物語っている。

## 7. 終わりに

スペクトルの全領域を使った定量的解析法として、古典的な手法である誘電率解析と、それに付随した K-K の関係式について解説した。改めて、赤外分光法のような線形の吸収分光法は、複素誘電率に依存していることが理解でき

る。また、赤外分光法が分子一次構造の解析よりは、分子集合構造の理解により適した強力な手法であることが、これらを通じて改めて浮き彫りになる。

### 参考文献

1. J. S. Plaskett and P. N. Schatz: *J. Chem. Phys.* **38**, 612 (1963).
2. K. Ariga: *Anal. Sci.* **37**, 1331 (2021).
3. V. P. Tolstoy, I. V. Chernyshova and V. A. Skryshevsky: *Handbook of Infrared Spectroscopy of Ultrathin Films* (Wiley, Hoboken, NJ, 2003).
4. P. Yeh: *Optical Waves in Layered Media* (Wiley, Hoboken, NJ, 2005).
5. T. Hasegawa: *Quantitative Infrared Spectroscopy for Understanding of a Condensed Matter* (Springer, Tokyo, 2017).
6. 長谷川健：スペクトル定量分析（講談社，2005）。
7. T. Hasegawa: *J. Phys. Chem. B* **106**, 4112 (2002).
8. T. Hasegawa: *Anal. Chem.* **79**, 4385 (2007).
9. T. Hasegawa, Y. Itoh and A. Kasuya: *Anal. Sci.* **24**, 105 (2008).
10. T. Hasegawa and N. Shioya: *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **93**, 1127 (2020).
11. Y. Ozaki: *Anal. Sci.* **37**, 1193 (2021).

12. V. M. Agranovich and D. L. Mills: *Surface Polaritons* (North-Holland Publishing Company, 1982).
13. T. Shimoaka, Y. Itoh and T. Hasegawa: *J. Phys. Chem. C* **116**, 17142 (2012).
14. S. Norimoto, S. Morimine, T. Shimoaka and T. Hasegawa: *Anal. Sci.* **29**, 979 (2013).
15. T. Hasegawa, S. Takeda, A. Kawaguchi and J. Umemura: *Langmuir* **11**, 1236 (1995).
16. J. Umemura, T. Kamata, T. Kawai and T. Takenaka: *J. Phys. Chem.* **94**, 62 (1990).
17. K. L. Kliewer and R. Fuchs: *Phys. Rev.* **150**, 573 (1966).
18. D. W. Berreman: *Phys. Rev.* **130**, 2193 (1963).
19. M. Kobayashi and M. Sakashita: *J. Chem. Phys.* **96**, 748 (1992).
20. N. Nagai, M. Okawara and Y. Kijima: *Appl. Spectrosc.* **70**, 1278 (2015).
21. 中嶋貞雄, 豊沢豊, 阿部龍蔵: *物性 II・素粒子の物理* (岩波書店, 2013).
22. M. Tasumi (Ed.): *Introduction to Experimental Infrared Spectroscopy* (Wiley, New York, 2015).
23. N. Nagai, H. Okada and T. Hasegawa: *AIP Adv.* **9**, 105203 (2019).
24. J. E. Bertie and K. H. Michaelian: *J. Chem. Phys.* **109**, 6764 (1998).

25. 錦田晃一，岩本令吉：赤外法による材料分析—基礎と応用（講談社，1986）.
26. A. E. Tshmel and V. I. Vettegren: *Spectrochim. Acta: Mol. Spectrosc.* **29**, 1681 (1973).
27. T. Shimoaka, M. Sonoyama, H. Amii, T. Takagi, T. Kanamori and T. Hasegawa: *J. Phys. Chem. A* **121**, 8425 (2017).
28. T. Hasegawa: *Chem. Rec.* **17**, 903 (2017).

## 著者プロフィール

氏名：長谷川 健

京都大学化学研究所，教授，博士（理学）

〔略歴〕1989年早稲田大学理工学部化学科卒業，1993年京都大学大学院化学専攻博士後期課程中退，同年神戸薬科大学助手．1995年京都大学博士（理学）．2001年神戸薬科大学講師，2003年日本大学生産工学部応用分子化学科助教授，2004年JST さきがけ「構造機能と計測分析」（兼任），2006年東京工業大学大学院理工学研究科化学専攻助教授，2011年京都大学化学研究所教授（現職）

〔専門〕MAIRS法による薄膜構造解析，階層双極子アレー（SDA）理論による有機フッ素材料の学理構築

htakeshi@scl.kyoto-u.ac.jp,

(<https://www.scl.kyoto-u.ac.jp/~yoeki/>)