

主 論 文

赤外外部反射分光法によるラングミュア・ ブロジェット膜の分子配向の定量的解析

長谷川 健

目 次

はじめに	3
第1章 赤外外部反射法によるラングミュア・プロジェクト 薄膜の分子配向の研究	9
1 : 緒言	11
2 : 実験	13
3 : 結果・考察	17
4 : 結論	
第2章 赤外外部反射分光法によるラングミュア・プロジェクト 膜の一軸性分子配向の定量的解析	
1 : 緒言	18
2 : 実験	20
3 : 結果・考察	21
4 : 結論	34
まとめ	35
謝辞	37

はじめに

ラングミュアーブロッジェット(LB)膜は、脂質に代表される両親媒性化合物を、有機溶媒に溶かして水面上に展開し、固体基板上に転写し、累積したもの(図1)である[1]。近年、LB膜に機能性を持たせ、電子素子等に応用しようとする試みが盛んになっている[2~4]。また、LB膜は、膜厚をナノメートル単位に自由に、かつ精密に制御できることから、基礎物理の分野でも、利用頻度が高まってきている[5]。そこで実際LB膜を設計する際、発現機能と膜分子の構造との相関を、明らかにする必要があるため、非破壊的かつその場測定で、LB膜の膜分子の構造をより詳しく評価する方法が求められている。フーリエ変換型赤外(FT-IR)分光法は、極めて高い測定感度と、優れた定量的再現性により、この目的にかなった測定手段である。

LB膜の最も一般的な測定法は、赤外線透過性材料の上に膜を累積し、これに赤外線を膜面に対して垂直に入射して、透過スペクトルを得る方法である(図2)。この方法では、基板が赤外線透過性の材料に限られる欠点があるが、偏光・非偏光に関わらず、入射する赤外線の電気ベクトルの方向が、常に膜面内方向を向くという特徴を生かした解析が可能である。すなわち、膜法線方向を向く電気ベクトルがないため、LB膜中の分子の振動の遷移モーメントのうち、膜面に対して平行な方向を向く遷移モーメント成分のみが、スペクトルに強く現れるという、透過法の選択率が発現する。よって、LB膜の透過スペクトルを一瞥すれば、振動の遷移モーメントの配向を、定性的または相対的に把握することができる。こうした透過法を更に発展させたものとしては、傾斜法がある(図3)。これは、透過スペクトルを、赤外

線の入射角を変化させながら測定する方法である。傾斜法で、入射面に平行な電気ベクトルをもつp偏光赤外線を入射した場合、通常の透過法とは異なり、膜中に生ずる電場が、xおよびz方向成分を持ち、それぞれの大きさが入射角に応じて変化する。よって、入射角を変えて測定したスペクトルのバンド強度の変化から、遷移モーメントの配向を求めることができる。Shibasakiらは、この方法により高分子LB膜中での分子配向につき議論している[6]。またTianらは、この方法を用いて、水の層を挟んだ脂質二分子黒膜の、温度による膜のゲル・液晶相転移の際の分子配向の変化を、定量的に明らかにしている[7]。

こうした透過による測定法に対し、反射法も極めて重要で、よく用いられる。中でも、図4に示すように、平滑金属表面にLB膜を累積し、これに空気側から85°前後の大きな入射角で赤外線を入射し、その反射光を測定する反射吸収法(RAS)[8]は、一般的になってきている。反射吸収法は、基板の金属表面で、入射光と反射光とが干渉して生ずる電場が、主として膜面に対して垂直な方向に強く生ずるため、LB膜中の分子の振動の遷移モーメントのうち、膜面に対して垂直な遷移モーメント成分のみが、スペクトルに強く現れるという特徴がある。こうした表面選択性に加え、測定感度が透過法の場合に比べて1桁程度大きいという特徴から、反射吸収法は薄膜の高感度測定法としても極めて有用である[9~12]。反射吸収法の他に、反射測定法には、減衰全反射法(ATR)法[13](図5)や、金属蒸着ATR法[14,15](図6)という、高感度測定法がある。ATR法は、台形(または平行四辺形)の高屈折媒質のプリズムの両面、もしくは片面に試料を密着させ、プリズム断面から赤外線を入射する。入射赤外線は、プリズム中で光路長に応じた回数だけ内部反射を繰り返し、

もう一方のプリズム断面から出てくるので、これを測定する。赤外線が内部反射する際、プリズム外部に「しみだし電場」を生じ、それが試料に吸収される。よって、反射回数が多いほど、吸収強度がより強く観測される方法である。このATR法の場合、厚みが光の波長に比べて十分薄い膜中に生ずる電場は、xおよびy方向に強く、z方向には弱い。従って、得られるスペクトルは、一見透過スペクトルに似ているが、弱いながらもz方向に電場成分を持つので、偏光を使って分子のオーダーパラメーターを決定することなどが可能である。Yarwoodらは、このATR法と反射吸収法とを組み合わせて、膜分子の配向を定量的に解析する方法を提唱している[16~18]。さらに、Ishidaらによって理論的に予測された金属蒸着ATR法は、反射吸収法における空気層を高屈折媒質のプリズムに置き換えて、赤外線を70°~80°程度の入射角で入射し、プリズム底面で1回だけ内部反射したものを測定する方法である[14]。この方法では、プリズムと金属との間で挟まれた「しみだし電場」が非常に大きな強度を持ち、反射吸収法に比べても、さらに一桁程度大きな吸光度が得られると予測された方法である[14]。この方法では、試料となるLB膜を測定系に組み入れる際、試料面とプリズム面、および試料と金属面とが、それぞれ間隙無く密着されている必要がある。申請者ら[19]は、この方法をLB膜測定に適応できるように検討し、銀を蒸着したスライドガラス上にLB膜を累積し、それを均等な力でゲルマニウムプリズムに圧着することを試みた。実際に5層のステアリン酸カドミウムLB膜を測定した結果、良好なスペクトルが得られ、観測される各バンドの相対強度は、反射吸収法の結果とほぼ完全に一致したが、バンドの絶対強度は反射吸収法に比べておよそ8倍程度大きく、計算で予想された結果とほぼ一致することが確認された[19]。

一方、反射吸収法と透過法の表面選択性が、互いに直交関係にあることを利用して、この二つの測定法を組み合わせた、Hansenの理論による定量配向解析法が実用化されている。この方法は、Umemuraらによって確立され[12]、実際にステアリン酸カドミウムLB膜の分子配向を求め、室温で分子鎖主軸が膜法線方向からなす角は、ほぼ7°であることを明らかにしている。同じ解析法によってOkamuraらは、生体モデル膜として用いられる、DPPC(dipalmitoylphosphatidylcholine)のLB膜を、異なる表面圧で作成し、圧縮状態の異なるリン脂質膜の配向をそれぞれ定量的に解析した[20]。また、Kamataらはこの解析方法をヘテロ膜に適用し、DOPC (5-(p-dodecyloxyphen-yl)pyrazine-2-carboxylic acid) 分子を含む交互型LB膜の焦電性について研究し、分子配向と膜の焦電性との相関を、それぞれ定量的に明らかにすることに成功している[21]。このようにHansenの理論は、任意のヘテロ膜に対しても、その透過率や反射吸光度などを自由に計算することができる。

以上のように、赤外分光法には多くの測定系があるが、反射もしくは透過法のどちらか一つのみで解析を行う場合、基板が赤外線透過材料や金属を蒸着した基板、それに高屈折媒質基板等に限られており、任意の基板に対応できる解析法は十分確立されていない。また、定量配向解析に、最も有効な威力を発揮する、透過法と反射吸収法とを組み合わせる場合、一つ問題点が挙げられる。それは、基板の違いがLB膜の分子構造に影響を与える恐れがあり、二種類の測定法の各々の基板の差異が、測定精度に影響を残す危険があるという問題である。こうした基板の制限は、赤外分光器の測定感度が従来型のものでは不十分であったため、高感度測定の対象となる基板が限定されていたからでもあった。しかし、分光器感度が向上し、単分子膜

レベルの薄膜でも良好なS/N比でスペクトルを測定できるようになった現在では、これまで十分な感度を得ることができないとされてきた、非金属基板上での外部反射スペクトルなども、良好なS/N比で測定できるようになっている[22~26]。そこで、むしろ得られるスペクトルの解析方法の確立が、重要な問題となってきた。

光学的に等方的な試料の吸収スペクトルの場合、吸光度スペクトルのベースラインから測ったバンドの積分強度は、Lambert-Beer則で定義される吸光度と、一般に定量的に良い一致をみる。しかし、試料が配向し、試料の複素屈折率が異方性を持つようになると、入射角を任意にとった測定法では吸光度が複雑な物理量を反映して、単純にはLambert-Beer則に従わなくなる。これは光学異方性のある媒質中では、Lambert-Beer則における吸光係数がスカラー量ではなくなるためである。分子配向による遷移モーメントの配向は、光学定数のうち、複素屈折率の虚部の異方性となって現れるが、実際には実部にも異方性が存在する。これら異方性を計算に入れ、吸光度を求めて実測値に合うように、配向角を決めていく事が望ましい。

以上のような経緯から、本研究では第一章で、あらゆる基板を用いたLB膜を評価する方法として、赤外外部反射法を測定法として実用化し、赤外外部反射法特有のスペクトルの理解の仕方を研究した。さらに、赤外外部反射法で測定する際の基板に要求される制限を調べ、測定に最適な系を見い出した。しかしここでは、光学異方性を無視したHansenの近似式を用いたため、精密な分子配向の定量的解析ができず、基板も吸収のない非金属基板に制限せざるを得なかった。そこで第二章では、任意の基板上に累積したLB膜の透過率や反射吸光度を計算できるようにするため、

Hansenの光学理論に光学異方性を一軸配向の範囲で取り入れ、計算することを検討した。その結果、LB膜の膜分子の配向を考慮してスペクトルの反射吸光度を理論的に計算することが可能となり、実測値との比較から、逐次近似的に膜分子の配向角を定量的に求めることができた。

第一章：赤外外部反射法によるLB薄膜の 分子配向の研究

緒言：

赤外分光法の外部反射測定法のうち、反射吸収法（RAS）は膜面に対して垂直な方向に特異的に強い電場強度を示す表面選択性を有するため[8]、金属基板上につけた有機薄膜中の分子配向を研究する上で重要である。一方、いわゆる非金属基板（吸光係数が1未満）の上に試料を累積した場合の、通常の赤外外部反射法（図7）も、最も注目される測定法の一つになってきている。この外部反射法の場合、バンドの反射吸光度 A は、次式によって定義される。

$$A = \log (R_0/R) \quad (1)$$

ここで、 R_0 および R は、それぞれ基板上に膜が無いときとあるときでの反射率である。外部反射法では、この反射吸光度は、吸収を起こす遷移モーメントの方向や、入射赤外線のパolarizationの方向、それに入射角によって、正の値ばかりではなく、負の値を示すことがある。Udagawa, Matsui, Tanakaは、ガラスまたはITO (indium tin oxide) 基板上に作った、100 nmの厚さのステアリン酸のキャスト膜について、外部反射スペクトルを測定した[23]。そして、空気・有機薄膜・無機素材基板からなる、三層系モデルで光学計算した結果を元に、赤外外部反射スペクトルを測定する際の、入射赤外線のパolarization方向や入射角についての最適な実験条件について検討した。Ishino-およびIshidaは、Kramers-Kronig解析法とエリブソメトリーとによって、赤外領域における、LB膜の光学異方性の性質を研究した。彼らは、シリコンもしくはPMMA (poly(methylmethacrylate)) 基板上に累積した、アラキジン酸カドミウムLB膜の、赤

赤外外部反射スペクトルを測定したときに得られる、正および負のピークについて、常光線、および異常光線に対応する光学定数に基づいてスペクトルのシミュレーションを行った。その結果、実験で得られたスペクトルと、シミュレーションで得られた結果とは、よく一致することがわかった[24]。MielczarskiとYoonは、赤外外部反射法を用いて、吸光係数の小さな Cu_2S の基板の上に自然吸着したエチルキサンテート ($\text{C}_2\text{H}_5\text{OCS}_2^-$) の分子配向について研究した。彼らは s 偏光 (膜面に対し平行な電場成分のみを持つ) および p 偏光 (膜面に対し垂直および平行な電場成分を持つ) 測定について、入射角を変えたときの、ピーク強度について計算を行った[25~26]。いずれの場合も、実験値と全体の傾向はよく一致した。しかし絶対値については、計算値と実験値との間に大きな開きがあった。この差は、吸着層の光学異方性によるか、実際の系と、計算に際してのモデル系との間に何らかの違いがある事によるものであらうと、彼らは説明していた。近頃、ParikhとAllaraも、赤外外部反射法について研究し、カーボンおよびシリカ表面のアイコサン酸カドミウムLB薄膜について検討した[27]。彼らは、Yehによって導かれた、4x4行列法[28,29]を使って計算を行った。そして、C-H伸縮振動領域について検討し、アルキル鎖の膜法線からの傾き角を評価した。

本研究では、ガリウム砒素半導体基板上に累積した、1~19層のステアリン酸カドミウムLB膜の赤外外部反射スペクトルを、赤外線のパolarization方向や、入射角を様々に変えながら、精密に測定した。主な吸収バンドの実測強度を、理論的な計算値と定量的に比較した。計算には、薄膜光学の解析理論を用い、本研究の実験系に即した計算を行った。これらの結果から、LB膜中の分子配向を議論した。バンド強度の厚み依存性も併せて確かめた。

実験：

本実験で使ったステアリン酸は、日本油脂（株）より提供されたもので、ガスクロマトグラフの分析により純粋であることが確認されている試料である[5,30]。蒸留水は、三田村理研のModel PLS-DFRを改良した装置から得た。この装置は、逆浸透膜にイオン交換カラム、それに二回蒸留装置を備えた、自動蒸留装置である。ステアリン酸カドミウムの単分子膜は、 3×10^{-4} Mの塩化カドミウムと、緩衝剤として、 3×10^{-4} Mの炭酸水素ナトリウムを含んだpH 6.2の緩衝溶液の上に、濃度1.0 mg/mLのステアリン酸のベンゼン溶液を展開して作った。展開後は、10分間放置して溶媒を完全に蒸発させた後、圧縮してできあがった単分子膜を、よく磨かれた(100)結晶面を持つ、直径50 mmの丸いガリウム砒素ウェハー（厚み0.5 mm）上に、伝統的なLB法[1]によって、表面圧30 mN/mで累積した。ウェハーは、あらかじめ、エタノール、アセトン、ジクロロメタン中で、20 °Cでそれぞれ10分間ずつ超音波洗浄を行った。このガリウム砒素ウェハーは、キャリアー密度が 1.8×10^{26} cm⁻³になるように、珪素がドーピングされている。LB膜の引き上げ速度は、5 mm/minであった。転写率は、全実験を通じて、 0.97 ± 0.05 であった。

外部反射スペクトルは、Nicolet社のModel 710型フーリエ変換型赤外(FT-IR)分光光度計に、液体窒素温度に冷却したMCT型検出器をとりつけ、分解能 4 cm⁻¹で測定した。反射測定には、Harrick社のModel RMA-1DG/VRA型多目的反射装置を用いた。入射赤外線は、sおよびp偏光は、日立のワイヤーグリッド型の偏光子を用いた。この偏光子の偏光の純度は、3000 cm⁻¹で98%で、波数が低くなるにつれて純度は高くなり、2000 cm⁻¹以下では99%以上の純度を持つ。入射角 θ は、25°から80°の範囲で変化させた。併せて、LB膜を累積していない同じ基板について、pおよび

s 偏光での赤外外部反射スペクトルを測定し、これをリファレンスとした。FT-IR 分光光度計で測定する際の干渉図形の積算回数は5000回とした。

結果と考察：

図 8 に、p 偏光を用いて測定した、ガリウム砒素基板上的のステアリン酸カドミウム 9 層 LB 膜の、赤外外部反射スペクトルを示す。入射角は各々 25°、50°、60°、80° である。2917、2850、1543、1468 cm^{-1} に観測されるバンドはそれぞれ、 CH_2 逆対称 ($\nu_a \text{CH}_2$) および対称伸縮振動 ($\nu_s \text{CH}_2$)、 COO^- 逆対称伸縮振動 ($\nu_a \text{COO}^-$)、それに CH_2 はさみ振動 (δCH_2) に帰属される。これらのバンドは、入射角が 25°、50°、60° のときは負の反射吸光度を示す。反対に、1433 cm^{-1} に観測される COO^- 対称伸縮振動 ($\nu_s \text{COO}^-$) バンドと、1200~1400 cm^{-1} に現れる CH_2 縦揺れ振動 (ωCH_2) に起因するバンドプログレッションは、同様の入射角で正の反射吸光度を示した。さらに、入射角を増していくと、すべてのバンド強度が増強していくことがわかった。しかし、入射角が 80° のとき、スペクトルに大きな変化が生じた。負の反射吸光度を示していたバンドがすべて正に転じ、正のバンドは逆に負に転じている。

同じ LB 膜についての、s 偏光による赤外外部反射スペクトルが、図 9 に示してある。今度は、観測されたすべてのバンドが負の反射吸光度を示し、入射角の増大とともに、その吸光度の絶対値は減少していく。

上述の測定結果を理解するために、薄膜光学の理論を図 10 に示すような本研究の実験系に当てはめ、s および p 偏光のときの反射吸光度の値、 A_s および A_p を計算した [25,26,31]。p 偏光測定の場合、電場は二つの成分に分けられる。一つは x 成分で、これは、膜面に対して平行な成分である。もう一つは、z 成分で、これは膜面に対して、垂直な成分である (図 10)。そこで、本研究では、x および z 成分に対応する A_{px} と A_{pz} 、それに s 偏光に対応する A_s を計算した [25,26,31]。

$$A_s = -\frac{4}{\ln 10} \left(\frac{\cos \theta}{n_3^2 - 1} \right) n_2 \alpha_{2y} h_2 \quad (2)$$

$$A_{px} = -\frac{4}{\ln 10} \left(\frac{\cos \theta}{\xi_3^2 / n_3^4 - \cos^2 \theta} \right) \left[-\frac{\xi_3^2}{n_3^4} \right] n_2 \alpha_{2x} h_2 \quad (3)$$

$$A_{pz} = -\frac{4}{\ln 10} \left(\frac{\cos \theta}{\xi_3^2 / n_3^4 - \cos^2 \theta} \right) \frac{\sin^2 \theta}{(n_2^2 + k_{2z}^2)^2} n_2 \alpha_{2z} h_2 \quad (4)$$

ここで、 n_1 、 n_2 、 n_3 は、それぞれ、空気、LB膜、ガリウム砒素基板に対応する屈折率であり、 α_{2i} および k_{2i} ($i = x, y, z$) は、LB膜の吸収係数、および、吸光係数である。また、 h_2 はLB膜の厚みである。さらに、 α_{2i} と ξ_3 は、次式によって表される。

$$\alpha_{2i} = 4\pi k_{2i} \nu \quad (5)$$

$$\xi_3 = (n_3^2 - n_1^2 \sin^2 \theta)^{1/2} \quad (6)$$

ここで、 ν は真空中での赤外線波数である。ただし、空気もガリウム砒素もともに、今回の赤外領域では透明である、という条件の下で計算した。

炭化水素鎖が、膜面に対して垂直に配向しているとしたときの、 2850 cm^{-1} での $\nu_s \text{CH}_2$ バンドについての計算結果を図11に示した。ここで用いた光学定数は、 $n_1 = 1.0$ 、 $n_2 = 1.5$ 、 $k_{2x} = k_{2y} = 0.3$ 、 $k_{2z} = 0$ [32] $n_3 = 3.28$ [33]、 $h_2 = 22.5 \text{ nm}$ である。図11の破線で示した A_{px} 成分は、入射角がBrewster 角 $\theta_B = \tan^{-1}(n_3/n_1) = 73^\circ$ 以下では負の値を示し、入射角の増大とともに、強度の絶対値が大きくなっていく。入射角が θ_B を越えると、 A_{px} 成分は、突然符号を負から正に変え、入射角の増大とともに、強度が急速に減衰していることがわかる。 A_{pz} 成分は吸収係数が $\alpha_{2z} = 0$ のため、(4) 式より、入射角の如何に関わらず、常にゼロである。s 偏光測定の場合、図11の点線で示した、反射吸光度 A_s は常に負であり、入射角の増大とともに、強度の絶対値は減少していく。

1433 cm^{-1} に現れる $\nu_s \text{COO}^-$ バンドの遷移モーメントが、膜面に対して垂直に配向

しているときについても、同様の計算を行った。このとき用いた光学定数は、 $n_1 = 1.0$ 、 $n_2 = 1.5$ 、 $k_{2x} = k_{2y} = 0$ 、 $k_{2z} = 0.33$ [34]、 $n_3 = 3.20$ [33]、 $h_2 = 22.5$ nmである。計算結果を図12に示した。図中の実線で示した A_{pz} 成分は、入射角が θ_B 以下では正の値を取り、入射角の増大とともに、値も大きくなる。しかし、 θ_B を越えると、正から負に転じ、入射角の増大とともに、値も増加する。 A_{px} と A_s の成分は、 $k_{2x} = k_{2y} = 0$ [34] ((2)および(3)式)のため、常にゼロである。

図8のスペクトルに見られる $\nu_a\text{CH}_2$ 、 $\nu_s\text{CH}_2$ 、 $\nu_a\text{COO}^-$ 、 δCH_2 のバンドの測定結果は、図11の理論値 A_{px} および A_s と、定性的によく一致している(図11)。また、同じく図9にみられる、 $\nu_s\text{COO}^-$ バンドと ωCH_2 振動に起因するバンドプログレッションは図12の A_{pz} と A_s に一致している(図12)。 $\nu_a\text{CH}_2$ 、 $\nu_s\text{CH}_2$ 、 $\nu_a\text{COO}^-$ 、それに δCH_2 振動の遷移モーメントは全トランス構造のアルキル鎖分子軸に対してほとんど垂直であり、 $\nu_s\text{COO}^-$ および ωCH_2 振動は分子軸に対してほぼ並行である。そこで、上述の結果から、まっすぐなアルキル鎖を持つステアリン酸カドミウムは、膜面に対し、垂直に近い配向をしているものと、定性的に結論できる。

次に定量的な議論をするために、 2850 cm^{-1} での $\nu_s\text{CH}_2$ バンドの反射吸光度の実測値を、pおよびs偏光について図11に示した。図で、白丸と黒丸は、それぞれpおよびs偏光に対応している。同様のことを、 1433 cm^{-1} の $\nu_s\text{COO}^-$ バンドについても行い、図12に示した。いずれの場合にも、実験値と理論値の一致は、かなり良いといえる。Brewster角近傍で、図11にみられる、理論曲線 A_{px} と実測値とのずれや、図12での A_{pz} と実験値とのずれは、実際の入射赤外線のパネルが若干収束しているための実験誤差によるものと、アルキル鎖分子軸の、膜法線方向からの傾き[9]が原因となっているものと考えられる。

ここまで述べてきた実験は、鏡面のように極めてなめらかなガリウム砒素ウェハー上に累積した、LB膜について行われたものである。しかし、磨かれていない、粗い表面を持つ基板の上に、同じLB膜を累積した場合、p 偏光および s 偏光に対する実験結果は、図 8・9 に示したものと、絶対強度と符号の両方で、大幅に異なる結果となった。このことは、表面の粗さは、赤外線拡散反射を引き起こすことを意味している。したがって、基板表面のなめらかさは、信頼性のある外部反射の結果を得るために必須な要素であるといえる。

最後に、外部反射スペクトルのバンド強度に及ぼす、LB膜の厚さの効果を調べた。図の13a・bは、1～19層のステアリン酸カドミウムLB膜の赤外外部反射スペクトルのうち、CH伸縮振動領域のみ、まとめて示したものである。入射角は、p 偏光の場合は60°、s 偏光の場合は30°である。この方法で、単分子層レベルの品質の良いスペクトルが得られていることに、注意を喚起したい。以前の論文で、非金属基板上での外部反射スペクトルの場合、S/N比が良くないと指摘されてきたが、最近のFT-IR分光器の著しい感度の増強により、本研究では単分子膜レベルの極限的に薄い膜についても、高品質のスペクトルが得られることがわかった。

2850 cm^{-1} での $\nu_s\text{CH}_2$ バンドの実測反射吸光度を、LB膜の層数に対してまとめたのが、図14である。いずれの偏光についても、非常に良い直線性が得られた。この関係は、(2)～(4)式からも予想されることである。このことから、本研究で扱ったLB膜すべてについて、ステアリン酸カドミウムの分子配向は、厚さによらず、不変であったと結論することができる。

結論：

なめらかな表面を持つ、ガリウム砒素ウェハー上に累積したステアリン酸カドミウムLB膜の、FT-IR外部反射スペクトルを p および s 偏光について測定した。入射角は、25°から80°の範囲で、変えながら行った。併せて、Hansenの式を用いて、空気・LB膜・ガリウム砒素基板の平面三層系について、反射吸光度の A_{px} 、 A_{pz} 、 A_s の入射角依存性を計算した。その結果、 $\nu_s\text{CH}_2$ バンドのピーク強度が、p 偏光および s 偏光ともに、遷移モーメントが膜面に平行に配向した系に対し、2850 cm^{-1} で理論的に求められた A_{px} や A_s 曲線に、それぞれよく一致した。また、 $\nu_s\text{COO}^-$ バンドについても同様の解析を行った結果、遷移モーメントが膜法線方向に配向した系に対し、1433 cm^{-1} で理論的に計算した A_{pz} や A_s 曲線によく一致した。これらのことから、LB膜中で、全トランス構造をしたステアリン酸カドミウム分子が、膜面に対してほぼ垂直に配向していると結論した。さらに、 $\nu_s\text{CH}_2$ バンドのピーク強度をLB膜の層数に対してまとめた結果、極めて良い直線関係を得、調べた厚さの範囲では、分子配向が変化していないことがわかった。最後に、この外部反射法は、単分子膜、もしくは数層レベルの有機超薄膜についても、信頼性のあるスペクトルを得られる、強力で、高感度な方法であり、膜内部の構造や分子配向についての情報を得られる方法であることを見いだした。しかし、ここでは光学異方性を無視したHansenの近似式を用いたため、基板は吸収のない非金属に限定され、配向角を定量的に計算することもできなかった。そこで、つづく第二章では、一軸光学異方性を考慮した理論の構築と、それを用いた任意の外部反射スペクトルの解析を行う。

第2章：赤外外部反射法によるラングミュア・ プロジェクト膜の一軸分子配向の定量的解析

緒言：

近年、フーリエ変換型の赤外分光器が、非常に良好な感度とS/N比が得られるようになり、その結果、単分子膜レベルでの有機超薄膜さえも測定可能になってきている[2,21]。実際には、透過法（図2）に反射吸収法（図4）を組み合わせた方法が、LB膜中の分子配向解析に、しばしば用いられている。これは、前述のように赤外線透過材料の上に累積したLB膜の透過測定では、膜中の電気ベクトルが、膜面に対して平行であるのに対して、金属表面に累積したLB膜を、反射吸収法で測る場合、膜中の電場が膜面に対して垂直であることを利用している。例えば、Umemuraらは、9層のステアリン酸カドミウムLB膜の分子配向を、この方法によって定量的に評価した[12]。Ozakiらも、この方法を別の機能性LB膜の研究に応用している[35,36]。分子配向を評価する他の方法としては、Yarwoodらが提唱した、減衰全反射法に、反射吸収法を組み合わせた方法がある[16~18]。彼らは4-n-ヘプタデシルアミド-4'-ニトロスチルベンとステアリン酸との交互膜、さらに、機能性ジアリルアルキン(JT11) LB膜中での、分子秩序の性質と量とを、この方法で調べた[18]。しかし、これらの方法には問題点があった。それは、透過法（もしくは減衰全反射法）と反射法とでは、二つの測定に用いる基板が異なるので、LB膜中の分子配向に差が生ずる危険性があることである。それに対して、非金属基板上に累積したLB膜を、ごくふつうの赤外外部反射法で測定すると、特徴的なことが起こる。すなわち、遷移モーメントの方向、入射角、それに入射赤外線の偏光の方向によって、反射吸光度が負

や正の値をとるのである[37~39]。典型的な例として、ラングミュア膜（水面上の展開単分子膜）の分子配向の、FT-IR外部反射法による研究が挙げられる[40,41]。一方、MielczarskiとYoon [25]は、半導体のCu₂Sに自然吸着した、エチルキサンテート(C₂H₅OCS₂⁻イオン)の分子配向について、赤外外部反射法を用いて研究した。しかしながら、この研究では、得られたスペクトルをHansenの近似式[31]を用いて解析している。Hansenの近似式は、3層系（空気・薄膜・基板）の反射吸光度を、理論的に計算する式である。この近似式は、Hansenの厳密解[42]からHansen自身により、 αd の項を展開して導かれた式である[31]。ここで α は、膜の吸収係数であり、 d は膜の厚さである。McIntyreも同様の式を導いているが[43,44]、これらの近似式は、膜の厚さが厚すぎたり、強い吸収を持つ官能基が膜中に存在したりすると、成り立たなくなる。さらに、これらの近似式は、複素屈折率が光学的に等方的であるという仮定の下に成り立っている。配向試料の分子配向角を精密に求めようとすると、光学的異方性を考慮することが望ましい。近年、ParikhとAllaraは、Yehの4x4行列法[28]を多層異方性薄膜の計算に応用することに成功した[38]。彼らはKramers-Kronig変換によって得られた複素屈折率を使って、金・カーボン・シリカの各基板上に累積した、制御薄膜の構造解析に成功している。

本章では、Hansenの多層薄膜の等方的光学理論[42]を拡張し、一軸配向LB膜を、より簡便に理論的に解析する方法を開発した。この拡張は、極めて簡単に行え、しかも、得られた式は、あらゆる材質の基板に累積されたLB膜の分子配向解析にも適用できるものである。

実験：

赤外外部反射法および反射吸収法には、Nicolet社のModel 710型FT-IR分光光度計を用い、積算回数はそれぞれ5000および3000回とした。加熱しながらの反射吸収スペクトルの測定には、アルミニウム角材の中にニクロム線を埋め込んだ形式の温度セル[9]を用いた。臭化カリウム錠剤透過法の測定には、Nicolet社のModel 6000C型FT-IR分光光度計を用い、積算回数を500回とした。臭化カリウム錠剤透過法の温度変化測定は、塩化ナトリウムの窓板の付いたHitachiのIRH-3型垂直加熱セルを用いて行った。温度の測定には、銅-コンスタンタン熱電対を用い、参照側はKomatsu-ElectronicsのZC-114型ゼロ点補正器を用いて、0 °Cに保った。

LB膜の面間隔の決定には、ShimadzuのVD-1型X線回折装置を、30 kV-30 mAの条件で使用した。X線は、銅のK α 線で、波長は1.54 Åである。また、出射スリットの幅は0.24 mmで、受け側のスリット幅は0.20 mmであった。

その他の実験条件は、第一章の条件と、全く同様である。

結果・考察

(A) 理論

理論的に反射吸光度を計算するためには、まず、p および s 偏光のいずれについても、任意の層で、電場強度と、反射・透過係数を計算できる必要がある。複雑すぎる計算をさけるため、LB膜ではよくみられる、光学的に一軸配向をした系の取扱に焦点を絞った。このとき、異方性を持った光学定数として、2つの定数が必要である。それを、 $\tilde{n}_{j_o}$ と $\tilde{n}_{j_e}$ とで表す (図15)。主軸はそれぞれ、膜面に平行な方向 (図15のxおよびy方向)、および膜面に垂直な方向 (図15のz方向) を向いている。

ここで、添字のj は階層薄膜の層位置を示し、o およびe は、それぞれ常光線 (ordinary ray : s 偏光のとき)、異常光線 (extraordinary ray : p 偏光のとき) に対応している。波印 (˜) は複素数を表す。次に、理論計算に異方性を持った光学定数を導入した意味について述べる。一般に、結晶内部に一軸配向の光学異方性がある場合、結晶に入射された光線は、複屈折により s および p 偏光という2つの偏光に分かれる。このうち、s 偏光は、通常のスネルの法則に従って屈折する。他方、p 偏光は、この法則に従わないため、異常光線と呼ばれる。s 偏光線については、スネルの法則によく従うため、光学的に等方的な理論がそのまま適用できる。Hansenの理論は、光学的に等方的な仮定がなされており、積層薄膜の光学特性を計算するのに、広く用いられている。この理論では、 $\xi (= \tilde{n}_{j_o} \cos \theta_j)$ の項が、 $(\tilde{n}_{j_o}^2 - n_1^2 \sin^2 \theta_1)^{1/2}$ と定義されている。この定義は、スネルの法則に基づいている。しかし p 偏光測定の場合は、光の伝播方向が s 偏光のときとは異なる[45]。このことが、扱っている現象全体において、2つの偏光で根本的に異なる部分である。そこで、 ξ の定義を p 偏光用に書き直す必要がある。このために、次に示すような、

Drudeの式[24,46]を参照した。

$$\tilde{r}_{12} = \frac{\tilde{n}_{2o} \tilde{n}_{2e} \cos\theta_1 - \tilde{n}_{1o} (\tilde{n}_{2e}^2 - \tilde{n}_{1o}^2 \sin^2\theta_1)^{1/2}}{\tilde{n}_{2o} \tilde{n}_{2e} \cos\theta_1 + \tilde{n}_{1o} (\tilde{n}_{2e}^2 - \tilde{n}_{1o}^2 \sin^2\theta_1)^{1/2}} \quad (7)$$

Drudeの式は、等方的な層と一軸配向した異方層からなる2層系について、その界面でのp偏光の反射係数を計算する式である。入射光は等方的な層側から入射する。

ここで問題になるのは、2層系の式をいかにして任意の多層系に拡張するかという事である。まず(7)式を次のように書き換える。

$$\begin{aligned} \tilde{r}_{12} &= \frac{\frac{1}{\tilde{n}_{1o}} \cos\theta_1 - \frac{1}{\tilde{n}_{2o} \tilde{n}_{2e}} (\tilde{n}_{2e}^2 - \tilde{n}_{1o}^2 \sin^2\theta_1)^{1/2}}{\frac{1}{\tilde{n}_{1o}} \cos\theta_1 + \frac{1}{\tilde{n}_{2o} \tilde{n}_{2e}} (\tilde{n}_{2e}^2 - \tilde{n}_{1o}^2 \sin^2\theta_1)^{1/2}} \\ &= \frac{A - B}{A + B} \end{aligned} \quad (8)$$

ただし

$$A = \frac{1}{\tilde{n}_{1o}} \cos\theta_1 \quad (9)$$

$$B = \frac{1}{\tilde{n}_{2o} \tilde{n}_{2e}} (\tilde{n}_{2e}^2 - \tilde{n}_{1o}^2 \sin^2\theta_1)^{1/2} \quad (10)$$

である。

次に、Drudeの式とHansenの式との関係を調べるために、同じ項をHansenの流儀[42]で記述してみる。

$$\tilde{r}_{12} = \frac{(\tilde{m}_{11} + \tilde{m}_{12} \tilde{q}_2) \tilde{q}_1 - (\tilde{m}_{21} + \tilde{m}_{22} \tilde{q}_2)}{(\tilde{m}_{11} + \tilde{m}_{12} \tilde{q}_2) \tilde{q}_1 + (\tilde{m}_{21} + \tilde{m}_{22} \tilde{q}_2)} \quad (11)$$

ここで、 $\tilde{q}_j = \cos\tilde{\theta}_j / \tilde{n}_{jo}$ ($j = 1, 2$)であり、2層系について考えていることを考慮

すると、次の関係が成立する。

$$\begin{bmatrix} \tilde{m}_{11} & \tilde{m}_{12} \\ \tilde{m}_{21} & \tilde{m}_{22} \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} \cos \tilde{\beta}_2 & -\frac{i}{\tilde{q}_2} \sin \tilde{\beta}_2 \\ -\frac{i}{\tilde{q}_2} \sin \tilde{\beta}_2 & \cos \tilde{\beta}_2 \end{bmatrix} \quad (12)$$

この関係を使うと、(11)式は次のように整理される。

$$\tilde{r}_{12} = \frac{\tilde{q}_1 - \tilde{q}_2}{\tilde{q}_1 + \tilde{q}_2} \quad (13)$$

A、B、 $\tilde{q}_1$ 、 $\tilde{q}_2$ は全て同一のディメンジョン（屈折率の逆数）を持つ。そこで(8)式と(13)式とを比較すると、等方理論から異方理論へ変換する原理が得られる。

$$\tilde{q}_1 = \frac{\cos \theta_1}{\tilde{n}_{1o}} \rightarrow A = \frac{\cos \theta_1}{\tilde{n}_{1o}} \quad (14)$$

$$\tilde{q}_2 = \frac{\cos \tilde{\theta}_2}{\tilde{n}_{2o}} \rightarrow B = \frac{1}{\tilde{n}_{2o} \tilde{n}_{2e}} (\tilde{n}_{2e}^2 - \tilde{n}_{1o}^2 \sin^2 \theta_1)^{1/2} \quad (15)$$

このうち(14)式は、変換の前後で変化がないのでさほど重要な意味は持たない。これは、第一層目を光学的に等方的であると仮定しているからである[24,46]。従って、変換の鍵を握るのは(15)式である。この関係は次のように簡略化できる。

$$\cos \tilde{\theta}_2 \rightarrow \frac{\xi_2}{\tilde{n}_{2e}} \quad (16)$$

こうして、変換原理が得られた。さらにこの関係は、次のように一般化できる。

$$\cos \tilde{\theta}_j \rightarrow \frac{\xi_j}{\tilde{n}_{je}} \quad (17)$$

ここで、 ξ_j は $\xi_j = (\tilde{n}_{je}^2 - \tilde{n}_{1o}^2 \sin^2 \theta_1)^{1/2}$ と定義される。既に述べたように、光学的異方性のある系をp偏光が進むときはSnellの法則に従わないため、この変数の計算

値はHansenの式から計算される値とは異なる。次に、Hansenの式のほかのパラメータについても同様の変換を行うと、(17)式から $\tilde{q}_j$ は次のようになる。

$$\tilde{q}_j = \frac{\cos \tilde{\theta}_j}{\tilde{n}_{jo}} \rightarrow \frac{\tilde{\xi}_j}{\tilde{n}_{jo} \tilde{n}_{je}} \quad (18)$$

更に(16)式を $\tilde{\beta}_j$ に適用すると、

$$\tilde{\beta}_j = \frac{2\pi}{\lambda} h_j \tilde{n}_{jo} \cos \tilde{\theta}_j \rightarrow \frac{2\pi}{\lambda} h_j \frac{\tilde{n}_{jo}}{\tilde{n}_{je}} \tilde{\xi}_j \quad (19)$$

となる。ここで h_j は j 層目の薄膜の厚さ、 λ は入射赤外線の波長である。 $\tilde{q}_j$ を(18)式で書き換えると、Hansenの残りの式は変更不要である。それらの式を以下に示す。

$$\tilde{M}_j = \begin{bmatrix} \cos \tilde{\beta}_j & \frac{-i}{\tilde{q}_j} \sin \tilde{\beta}_j \\ -i \tilde{q}_j \sin \tilde{\beta}_j & \cos \tilde{\beta}_j \end{bmatrix} \quad (20)$$

$$\tilde{N}_k(z) = \begin{bmatrix} \cos \left(\frac{2\pi}{\lambda} \tilde{\xi}_k (z - z_{k-1}) \right) & \frac{i}{\tilde{q}_k} \sin \left(\frac{2\pi}{\lambda} \tilde{\xi}_k (z - z_{k-1}) \right) \\ i \tilde{q}_k \sin \left(\frac{2\pi}{\lambda} \tilde{\xi}_k (z - z_{k-1}) \right) & \cos \left(\frac{2\pi}{\lambda} \tilde{\xi}_k (z - z_{k-1}) \right) \end{bmatrix} \quad (21)$$

$$\tilde{r}_p = \frac{\left(\tilde{m}_{11} \tilde{n}_{Ne} + \tilde{m}_{12} \tilde{q}_N \right) \tilde{q}_1 - \left(\tilde{m}_{21} \tilde{n}_{Ne} + \tilde{m}_{22} \tilde{q}_N \right)}{\left(\tilde{m}_{11} \tilde{n}_{Ne} + \tilde{m}_{12} \tilde{q}_N \right) \tilde{q}_1 + \left(\tilde{m}_{21} \tilde{n}_{Ne} + \tilde{m}_{22} \tilde{q}_N \right)} \quad (22)$$

$$\tilde{t}_{Hp} = \frac{2 \tilde{q}_1 \tilde{n}_{Ne}}{\left(\tilde{m}_{11} \tilde{n}_{Ne} + \tilde{m}_{12} \tilde{q}_N \right) \tilde{q}_1 + \left(\tilde{m}_{21} \tilde{n}_{Ne} + \tilde{m}_{22} \tilde{q}_N \right)} \quad (23)$$

$$\tilde{t}_{Ep} = \frac{\tilde{n}_{1o}}{\tilde{n}_{No}} \tilde{t}_{Hp} \quad (24)$$

$$R_p = |\tilde{r}_p|^2, \quad \delta_p^r = \arg \tilde{r}_p \quad (25)$$

$$T_p = \frac{\operatorname{Re}(\tilde{q}_N / \tilde{n}_{Ne})}{\operatorname{Re}(\tilde{q}_1 / \tilde{n}_{1e})} \left| \tilde{t}_{Hp} \right|^2, \quad \delta_p^t = \arg \tilde{t}_{Ep} \quad (26)$$

ここに登場した変数は、 $\tilde{n}_{j0}$ と $\tilde{n}_{je}$ とを除いて、すべてHansenの論文に使われたものと同じである[42]。例えば $\tilde{M}_j$ は複素特性行列で、 $\tilde{N}_{k(z)}$ は $\tilde{M}_j$ の逆行列である。ただし、 z_{k-1} および z は $k-1$ 番目の界面（ $k-1$ 層目と k 層目の界面）の基板からの距離と、そこから測った任意の位置を表す。また、 m_{ij} は $\tilde{M}_j$ のすべての j についての積 $\tilde{M}$ の行列成分を表す。 p 偏光電気ベクトルの反射係数、および透過係数は、それぞれ $\tilde{r}_p$ と $\tilde{t}_{Ep}$ である。 $\tilde{t}_{Hp}$ は p 偏光磁場ベクトルの透過係数で、 $\tilde{t}_{Ep}$ を求めるのに必要である。任意の界面において、反射や透過を起こす際の位相の変化量は、それぞれ δ_p^r と δ_p^t とで表される。 R_p と T_p は、各々反射率と透過率である。ここで、透磁率は常に1とした。 $\tilde{n}_{j0} = \tilde{n}_{je}$ が成り立つ場合、公理的にこれらの式はHansenの等方的な式に一致する。またこれらの式で、各層内に吸収がない場合には、 $R_p + T_p = 1$ が常時成立している事を確かめた。 s 偏光の場合は、(17)～(19)式の $\tilde{n}_{je}$ の代わりに $\tilde{n}_{j0}$ を代入し、 $\tilde{p}_j = \tilde{n}_{j0} \cos \theta_j$ とすれば、旧来のHansenの式がそのまま成り立つ。これらの式を使えば、異方性を持った多層膜系の透過や反射の吸光度や電場強度を、自由に計算することができる。赤外外部反射測定での実際の結果は、次の節に示す。

(B) ガリウム砒素基板上に累積したステアリン酸カドミウムLB膜の外部反射測定

第1章において、赤外外部反射スペクトルの測定から、Hansenの近似式を使って、ガリウム砒素基板上のステアリン酸カドミウムLB膜の分子配向を解析する方法について述べた。しかし、Hansenの近似式では、LB膜の吸光係数 k だけに異方性を

持たせ、屈折率 n については、異方性が考慮されていない[39]。今回は、屈折率についても異方性を取り入れることにした。図16に、ガリウム砒素基板上に累積した、ステアリン酸カドミウム9層LB膜の外部反射スペクトルを示す。p偏光測定するとき、入射角 θ_1 がBrewster角（この場合は 73° ）に近いと、実験誤差がかなり大きくなってしまったため[39]、 θ_1 は 50° とした。s偏光測定の場合には、 θ_1 は 30° とした。第1章と同様に、p偏光測定の結果をみると、 CH_2 の逆対称・対称伸縮振動（ 2917 と 2850 cm^{-1} ）、 COO^- 逆対称伸縮振動（ 1543 cm^{-1} ）、それに CH_2 はさみ振動（ 1462 と 1472 cm^{-1} ）が、負の反射吸光度のピークを与えるのに対し、 COO^- 対称伸縮振動（ 1433 cm^{-1} ）と、 CH_2 縦揺れ振動に起因するバンドプログレッション（ $1400\sim 1200\text{ cm}^{-1}$ ）が、正の反射吸光度を与えている。s偏光測定の結果では、すべてのバンドが負の反射吸光度を与えている。このうち、 COO^- 対称伸縮振動とバンドプログレッションは、強度が非常に弱い。前節の計算方法によって、遷移モーメントが膜面に対して、完全に平行なときと、完全に垂直なときに対応するp偏光のときの反射吸光度、 A_{px} と A_{pz} と、同様のことをs偏光についても求めた A_{sx} と A_{sz} とを得た。計算に当たっては、固体凝縮状態の、炭化水素鎖軸が膜面に垂直に立った、ベヘン酸単分子膜のエリプソメトリーによる結果、 $n_o = 1.48$ と $n_e = 1.56$ （ $\tilde{n}_o$ と $\tilde{n}_e$ の実部）を用いた[47]。というのも、飽和脂肪酸の屈折率 n のデータや分散は、近赤外および中赤外領域ではほとんど見当たらないためである[48,49]。 2850 cm^{-1} にみられるステアリル基の CH_2 対称伸縮振動（ $\nu_s\text{CH}_2$ ）のバルクの吸光係数（ k_{bulk} ）は、室温で 0.2 である[32]。これから、 $k_o (= k_x = k_y)$ および $k_e (= k_z)$ が決定され、それぞれ $3k_{bulk}/2 = 0.3$ と $3k_{bulk} = 0.6$ となった[39]。その結果、 $n_1 = 1.0$ 、 $\tilde{n}_{2o} = 1.48 + 0.3i$ 、 $\tilde{n}_{2e} = 1.56$ 、

$n_3 = 3.28$ [33]、 $\nu = 2850 \text{ cm}^{-1}$ 、 $\theta = 50^\circ$ それに $h = 22.5 \text{ nm}$ を、 A_{px}° と A_{sx}° の計算に用いることになった。ここで、遷移モーメントが理想的に膜面に完全に平行な場合の A_p および A_s の計算値に、下付き添字 x と上付き添字 $\circ$ 印を付け、第一章での等方的近似計算の値 A_{px} や A_{sx} に相当する値であることを示した。同様に、遷移モーメントが理想的に膜法線方向を向いた場合の A_p および A_s の計算値を A_{pz}° と A_{sz}° で表し、 $\tilde{n}_{2o} = 1.48$ と $\tilde{n}_{2e} = 1.56 + 0.6i$ を前述の対応するパラメーターと置き換えて計算した。計算結果を図17にまとめて示した。この図17にある破線は、 n_2 (LB膜の屈折率)が1.48 ($n_{2x} = n_{2y} = n_{2z} = 1.48$)としたときの、Hansenの近似式による結果である。屈折率の異方性を考慮することで、 A_{pz}° の値が、等方的なときの値とは、はっきりと異なっている。 A_{px}° と A_{sx}° の値は全く変化していない。これは、 n_{2o} が1.48のままだからである。 A_{sz}° は、電気ベクトルが常に遷移モーメントの方向と直行しているため、いつもゼロである。

次に、配向角を以下のようにして求めた。まず、一軸性結晶の光学異方性を考えて、吸収係数の楕円体を考えた。この楕円は、次のような式で表現できる。：

$$k_{2o} = k_x = k_y = \frac{3}{2} k_{bulk} \sin^2 \phi \quad (27)$$

$$k_{2e} = k_z = 3 k_{bulk} \cos^2 \phi \quad (28)$$

ここで、 ϕ は配向角である。(18)～(26)式を用いて、 p 偏光測定での反射吸光度 A_p を配向角 ϕ をいろいろと変えながら、計算した。理論的な値 A_p と実験値 A_{obs} とを比較して、逐次近似的に最適な配向角を決定した。

本研究では、このようにして、各遷移双極子モーメントの配向角を、 p 偏光測定

での理論値を計算するだけで求めた。 $\nu_s\text{CH}_2$ のバルクの吸光係数 k_{bulk} は0.2と求まっているので25 °Cでの他のバンドの吸光係数は、臭化カリウム錠剤の透過スペクトルを測ることによって決定した。 $\nu_a\text{CH}_2$ 、 $\nu_a\text{COO}^-$ 、それに $\nu_s\text{COO}^-$ の値はそれぞれ0.264、0.251、0.110である。いろいろな配向角の計算結果を表1にまとめた。 $\nu_a\text{CH}_2$ と $\nu_s\text{CH}_2$ の遷移双極子モーメントの配向角 α 、 β という2つの値から、ステアリン酸カドミウムの炭化水素鎖分子軸の、膜法線方向からの傾き角 γ を以下の直交関係式[12]を用いて計算し、 $13.8\pm 1^\circ$ と求まった。

$$\cos^2\alpha + \cos^2\beta + \cos^2\gamma = 1 \quad (29)$$

この値は、実験的に再現性がよかった。しかしこの値は、透過法と反射吸収法とを組み合わせ得られた値(7°)[12]よりも幾分大きい。そこで、同じLB膜の21層膜の面間隔をX線回折法で調べた。その結果を、図18に示した。 $2\theta = 3.58^\circ, 5.33^\circ, 7.12^\circ, 8.89^\circ$ のところに、4本のはっきりとしたピークが認められる。それぞれは、2次、3次、4次、5次の回折線に帰属できる。銅のK- α 線の波長は1.54 Åなので、2層長周期は平均4.95 nmと求まった。一方、スライドガラス上に作成した、同じ21層のステアリン酸カドミウムLB膜の面間隔は、5.03 nmである[49,50]。このことから、ガリウム砒素基板上に作ったLB膜の構造は、スライドガラス上に作ったものとは多少異なっている事が示唆される。Sugiらによると、直鎖脂肪酸カドミウム塩の2層長周期間隔 d nmは、炭素数 n に応じて次式のように変わる[51]。:

$$d = 0.53 + sn \quad (30)$$

ここで、 s は定数である。ステアリン酸カドミウムの場合、 n は18なので、 s は

0.246 nmと求められる。アルキル鎖の隣り合う炭素原子間の距離は、0.254 nmが典型的な値[52]なので、ガリウム砒素上のLB膜の主鎖の傾き角 γ は $\cos^{-1}(0.246/0.254) = 14.4^\circ$ と計算できる。これは、赤外外部反射法で求めた先の値と、よく一致している。

図16のスペクトルからS/N比を見積もった結果、求まる配向角の実験誤差は $\pm 1^\circ$ 程度である。こうして、外部反射法によって解析された配向角は、信頼性のあるものであると結論できた。同様に、 $\nu_s\text{COO}^-$ の双極子モーメントの配向角は 15.1° となった。この値は、スライドガラス基板上に作成したLB膜についての値 (18°)[12]より幾分小さい。これは、ガリウム砒素基板とスライドガラス基板の、表面エネルギーや表面構造の違いを反映しているものと思われる。

表1で、 $\nu_a\text{COO}^-$ バンドの絶対強度だけが、理論的に予測される値 A_{px}° (-0.0080)よりもずっと大きくなってしまい、結果として、配向角の計算ができなかった。現段階では、正確な理由はわからないが、次の3つの理由が考えられる。(1) ガリウム砒素のウェハーが珪素をドーピングしたn型の半導体であるため、電子が基板からカドミウムイオンへ移ったこと。(2) ガリウム砒素基板上で作成した薄いLB膜中での双極子相互作用が、バルクの結晶のときとは異なること。(3) 外部反射スペクトルに最も強く現れる $\nu_a\text{COO}^-$ バンドの形が、屈折率の異常分散のため、大きくゆがんでおり、透過スペクトルから得られる波数とは、有意に異なっていること[24]。可能性の(1)と(2)は、ガリウム砒素基板上に作成したLB膜での $\nu_a\text{COO}^-$ の吸収係数が、臭化カリウム錠剤法でのバルクの値と異なることに関連していると考えられる。最も現実的な可能性は(3)で、絶対強度の測定誤差に関わるからである。

前節に述べた式を用いて、反射吸光度の膜厚依存について、更なるシミュレーションを行った。p 偏光測定で、 CH_2 対称伸縮振動バンドについて計算した反射吸光度の値 A_{px}° を図19に示した。計算に用いた光学定数の値は、先に用いた値と同じである。比較のため、Hansenの近似式[31]によって得られた A_{px} も、同じ図に示した。この近似計算の際、 $\tilde{n}_2 = 1.48 + 0.3i$ 以外の光学定数は、すべて同じものを用いた。膜厚が50 nm以下のところでは、厳密な計算値と近似計算値とでそれほど有意な差はないが、50 nmを越えると、違いがはっきりし始め、100 nmを越えると、非常に大きなものとなる。このように、測定する膜の厚さが増すほど、より精密な扱いが必要となることがわかった。一方、反射吸光度の、LB膜中の吸光係数(k_2)依存性についてもシミュレーションを行った。 $k_2 = 0$ から $k_2 = 2.0$ の範囲で行った計算結果を図20に示した。鎖線が近似計算の結果である。この範囲では、精密計算と近似計算の結果がほとんど一致していることがわかる。

(C) 反射吸収法によるステアリン酸カドミウムLB膜の熱安定性

銀を蒸着したスライドガラス上に累積したステアリン酸カドミウム9層LB膜の熱安定性について、定性的に研究した結果は既に報告済みである[49]。そこでは、赤外反射吸収法を用い、反射吸収法に特有な表面選択性[53]を利用して、解析を行った。

本研究では、今回の新しい解析法を用いて、同じ反射吸収スペクトルから、LB膜の昇温に伴う、分子配向角の変化を定量的に求めた。この試料の反射吸収スペクトルを図21に示す。(18)～(26)式を用いて、30 °Cのとき、 $\nu_s\text{CH}_2$ バンドの反射吸光度

の大きさが、入射角によって、どのように変わるのかを計算した。用いた光学定数は、 $\tilde{n}_s$ (銀) 以外は(B)節で用いたものと同じである。銀の屈折率は、約2900、1543、1433 cm^{-1} において、それぞれ $0.62 + 25.1i$ 、 $2.20 + 47.2i$ 、 $2.56 + 50.7i$ である[12]。計算結果を図22に示す。反射吸収法における A_{px}° 、 A_{pz}° それに A_{sx}° が併せて示してある。これまで反射吸収法というとき、 A_{pz}° のみが考慮に入れられ、 A_{px}° は無視されてきた。 A_{px}° が無視し得るほど小さいと考えられてきたからである[37]。しかし、本研究で A_{px}° も計算してみた結果、特に入射角 85° 周辺で、有為な値を取ることが認められた。この結果から、 A_p を計算する際、 k_{2e} だけでなく、 k_{2o} も考慮に入れることにした。一方、温度を変化させたときの k_{bulk} の値を、臭化カリウム錠剤法で測定した。様々な温度のときの k_{bulk} の実測値を図23に示す。そこで、(27)および(28)式を用いて、各温度のときの配向角を計算した[54]。30 $^\circ\text{C}$ のときの $\nu_s\text{CH}_2$ バンドの場合、 $A_{obs} = 0.0023$ より、配向角 ϕ は 85.4° であった。ここで、この 85.4° という値は、 $k_{2o} = 0$ ($A_{px}^\circ = 0$)としたときの配向角 83.2° よりも明らかに大きい。一方、同じく30 $^\circ\text{C}$ での $\nu_a\text{CH}_2$ バンドの配向角は 83.2° となった。これらの結果から、炭化水素鎖軸の傾き角 γ は 8.2° と計算された。この値は、透過法と反射吸収法とで求めた値(7)[12]に非常に近い。いろいろな温度における、各バンドや炭化水素鎖の配向角を求めたものを、図24にまとめて示した。温度が上がるにつれて、炭化水素鎖軸の配向角 γ は90 $^\circ\text{C}$ 以下でわずかに上昇するが、90~110 $^\circ\text{C}$ のあたりで急激に大きくなり、120 $^\circ\text{C}$ を越えると γ は $50^\circ \sim 60^\circ$ の範囲で飽和している。一方、 $\nu_a\text{COO}^-$ バンドや $\nu_s\text{COO}^-$ バンドの場合、配向角の値自身は炭化水素鎖軸の配向角とは違うものの、温度依存の傾向は、両者はよく一致した。この結果は、基本的に、Naselliらの報告

[55]に一致している。90 °Cを越えて昇温すると、これらの配向角は、いわゆる magic angle と呼ばれる値 (54.7°) に向かって変化していることがわかる。54.7° という値は、分子配向が完全に無秩序な状態に対応した角度であり、このことは、本研究での解析結果が、合理的なものであることを示している。

(D) 反射吸収法によるLB膜の熱安定性の層位置依存性

これまでの実験は、均質なLB膜について行われた実験結果であった。しかし、今回の新しい方法は、任意の積層不均質膜に対しても、配向角評価をできる方法である。そこでこの節では、この方法を用いて、LB膜の熱安定性に及ぼす、層位置の効果を検討した。秩序-無秩序相転移に及ぼす層位置の効果を明らかにするため、3種類の9層LB膜を作成した。これらのLB膜は、重水素化ステアリン酸（「D」と表す）からなり、このうちの1、5、9層目がそれぞれ重水素化されていないステアリン酸（「H」と表す）で置き換えられている。これら3つの図式的なモデルが図25に示されており、それぞれ、置換層の基板からの位置に応じて1H8D、4D1H4D、8D1Hと名付けた。実測した反射吸収スペクトルは、図26にまとめてある。CH伸縮振動領域には1層分のステアリン酸カドミウムしか寄与できないので、バンド強度は非常に弱い。それにもかかわらず、薄膜にしてはかなり良いS/N比が得られていることがわかる。この図には、3種類の膜とも、似たようなスペクトル変化が現れている。ここで、配向評価を行った。2850 cm⁻¹で $k_{bulk} = 0.2$ と $k_{bulk} = 0$ という光学定数を、HおよびD層にそれぞれ当てはめて計算した。単分子あたりの厚さはどちらも2.5 nmである。その他の光学定数は、前節(C)と全く同じである。配向角の結果は、

図27にまとめた。いずれの場合も転移温度は100 °Cであった。温度の低いところでは、層位置による大きな変化の相違はみられない。しかし、122 °Cで、 $\nu_s\text{CH}_2$ バンドの配向角は、重水素化していない層が1層目、5層目、9層目になるにしたがって、それぞれ、59.8°、62.7°、66.1°となり、 γ の値はそれぞれ50.4°、44.3°、38.2°となった。これらの結果から、層位置が基板から遠くなるに従って、転移後の炭化水素鎖軸の秩序がよくなる～換言すると、層位置が基板に近づくほど、炭化水素鎖の秩序が乱れるということがわかった。この実験事実は、次のように解釈することができる。相転移温度以上の高温では、膜中の分子は液晶あるいは液体状態に近くなると考えられる。液体は自己凝集力のため、体積を出来るだけ小さくしようとする傾向を持つ。液体内部の分子一つについても同様に、凝集力が大きいほど分子全体の体積を小さくする傾向にある。LB膜の場合、一般に膜厚が増すほど膜を構成する分子（または原子）の数が多くなり、膜の内部にかかる力は大きくなると考えられる。この液体内部の凝集力は、分子を構成する原子間に働くvan der Waals力に起因しており、液体の内部圧と呼ばれる。本研究の場合、1H8D、4D 1H4D、8D 1Hのいずれの場合も全体としての膜厚は等しい。しかし、最下層の分子は基板との相互作用が最も大きく、最外層の分子は、逆に基板や他の分子との相互作用が最も小さい。このことが、基板に近い層ほど構成原子間の相互作用が増える原因となり、内部圧を増やす。この内部圧の増大は、結果として炭化水素鎖の乱れを増大させる。[10,11]。

このように、今回の新しい配向評価法によって、層位置による分子配向の違いが、以前の半定量的な方法 [10,11] に比べて、はるかに明確になった。

結 論

本章では、Hansenの積層薄膜の光学理論に、Drudeの理論的考察を取り入れることで、一軸配向型LB膜の反射吸光度を計算する新しい方法を開発した。この方法を用いて、ガリウム砒素基板上に累積したLB膜の分子配向角、および、銀を蒸着したスライドガラス上に累積したLB膜の分子配向を求めた。これらの解析から、この解析法は、 A_{px}° も考慮に入れた高感度な反射吸収法に対して、特に有用であることがわかった。この方法を用いると、ステアリン酸カドミウムLB膜の、層位置による分子鎖の秩序構造の違いが定量的に明らかになるなど、これまでに得られなかったより緻密な情報が得られるようになった。

まとめ

第1章では、赤外外部反射スペクトルを、良好なS/N比で測定するため、ガリウム砒素半導体素子用ウェハーを基板に選び、測定に最適な条件を検討した。偏光の種類や、入射角を変えることによって、スペクトルの様相は大きく変化した。特に、p偏光を用いたときのスペクトルには、正や負の反射吸光度が混在し、入射角がBrewster角を越えると、すべてのバンドの反射吸光度の符号が反転する様子が見られた。こうした特徴は、Hansenの近似式を用いて、定性的に説明することができた。さらに、各バンドの吸光係数に異方性を持たせ、Hansenの近似式で成分ごとに計算した結果、実測値も半定量的に説明でき、このことから、ガリウム砒素基板上に累積したステアリン酸カドミウムLB膜の膜分子は、膜面に対して、ほぼ垂直に配向していることがわかった。併せて、LB膜の厚さが50 nm以下のときは、膜厚に対する反射吸光度が、優れた直線性を示し、Hansenの近似式に従うことがわかった。このことは、この厚さの範囲では、LB膜中のステアリン酸カドミウム分子の分子配向が、ほぼ、不変であることを示唆している。

第2章では、膜の吸光係数のみならず、屈折率についても光学異方性を考慮して反射吸光度を計算し、分子配向を実測スペクトルから定量的に求めるため、新しい理論を作った。このため、Hansenの任意な積層多層膜のための厳密な光学理論を、光学的に異方性のある理論に拡張するため、Drudeの理論を考慮した。Drudeの理論は、真空に接した一軸配向結晶の2層系界面についてのみ、光学異方性を取り入れ

て、反射係数や透過係数を計算するものであった。本研究では、Hansenの式で同様の2層界面を表現し、Drudeの式と比較することで、等方的な理論から異方性を考慮した理論へ変換するための原理を明らかにした。また併せて、Drudeの式の括弧内の項が、複屈折現象の異常光線の屈折角を表現するものであることを明らかにした。こうして得られた変換原理により、従来より広く用いられてきたHansenの理論にほとんど手を加えることなく、一軸異方性に対応できる理論に書き換えることが可能となった。その結果、一軸配向結晶型LB膜の反射、および透過スペクトルの吸光度の計算が、容易にできるようになった。この理論を用いて、初めにガリウム砒素基板上に累積したステアリン酸カドミウムLB膜の分子配向を、赤外外部反射スペクトルの結果から求めた。その結果、赤外外部反射法から求めた分子軸の配向角は、X線回折法によって求めた値と実験誤差内で一致し、今回の方法の信頼性が確かめられた。次いで、同じ理論を反射吸収法にも適用し、ステアリン酸カドミウム9層LB膜の層位置による熱安定性の違いを調べた。その結果、熱相転移を起こす温度は層位置によらずほぼ一定であるのに対し、転移後の配向の乱れは、層位置が基板に近いほど大きくなっていることが定量的に、はじめて明らかとなった。併せて、転移後のすべての配向角は、完全無配向状態に対応するmagic angleに近づいており、本解析法によって得られる定量的な値の信頼性の高さが裏付けられた。

このように、本研究全体では、赤外外部反射法の性質を明らかにし、正確な実験技術を確立するとともに、得られる外部反射スペクトルから、薄膜の光学異方性を考慮して、遷移モーメントの配向角を定量的に求める方法を確立できた。この方法は今後種々のLB膜の外部反射法による配向解析に広く使われるものと確信している。

謝 辞

本研究は、京都大学化学研究所の梅村純三助教授に、研究全体を通じて子細にわたり適切な御指導を賜りました。ここに、厚く御礼申し上げます。また、京都大学化学研究所名誉教授、竹中亨先生の励ましと助言とを得られたことに、感謝いたします。さらに、現在の京都大学化学研究所界面物性部門(I)の中原勝教授には、本研究のまとめに当たって、有益なご助言をいただきました。心より感謝申し上げます。このほかにも、実験でお世話になった河口昭義助教授（現・立命館大学教授）、旭硝子（株）の竹田諭司氏、その他、化学研究所界面物性部門(I)を中心とした、京都大学化学研究所の多くの皆様に感謝いたします。

また、本研究をまとめることに長い時間を割くことをお許しいただいた、神戸薬科大学の永倉直敬学長、および神戸薬科大学薬品分析学研究室の西庄重次郎教授に、心より感謝を申し上げます。

最後に、研究生活を精神的に強く支えてくれた、我が妻・智美に、心を込めて、感謝を申し上げます。また阪神大震災罹災直後の、混乱した厳しい現実の中でのまとめの仕事を、最大限まで守っていただいた、妻の実家の皆様に御礼申し上げます。

参考文献

- (1) Blodgett, K. B. *J. Am. Chem. Soc.* **1934**, 56, 495.
- (2) Sugi, M.; Sakai, K.; Saito, M.; Kawabata, Y.; Iijima, S. *Thin Solid Films* **1985**, 69, 132.
- (3) Smith, G. W.; Daniel, M. F.; Barton, J. W.; Ratcliffe, N. M. *Thin Solid Films* **1985**, 132, 125.
- (4) Jones, C. A.; Petty, M. C.; Roberts, G. G.; Davies, G. ; Yarwood, J.; Ratcliffe, N. M. ; Barton, J. W. *Thin Solid Films* **1987**, 155, 187.
- (5) Kimura, F.; Umemura, J.; Takenaka, T. *Langmuir* **1986**, 2, 96.
- (6) Shibasaki, Y.; Wen, G.; Nakahara, H.; Fukuda, K. *Thin Solid Films* **1994**, 244, 732.
- (7) Tian, Y. *Langmuir* **1992**, 8, 1354.
- (8) Greenler, R. G. *J. Chem. Phys.* **1966**, 44, 310.
- (9) Hasegawa, T.; Kamata, T.; Umemura, J.; Takenaka, T. *Chem. Lett.* **1990**, 1543.
- (10) Umemura, J.; Takeda, S.; Hasegawa, T.; Takenaka, T. *J. Mol. Struct.* **1993**, 297, 57
- (11) Umemura, J.; Takeda, S.; Hasegawa, T.; Kamata, T.; Takenaka, T. *Spectrochimica Acta* **1994**, 50A, 1563.
- (12) Umemura, J.; Kamata, T.; Kawai, T.; Takenaka, T. *J. Phys. Chem.* **1990**, 94, 62.
- (13) Graf, R. T.; Koenig, J. L.; Ishida, H. *Anal. Chem.* **1986**, 58, 64.

- (14) Ishino, Y.; Ishida, H. *Appl. Spectrosc.* **1988**, *42*, 1296.
- (15) Hasegawa, T.; Umemura, J.; Takenaka, T. *Thin Solid Films* **1992**, *210/211*, 583.
- (16) Song, Y. P.; Petty, M. C.; Yarwood, J.; Feast, W. J.; Tsibouklis, J.; Mukherjee, S. *Langmuir* **1992**, *8*, 257.
- (17) Lukes, P. J.; Petty, M. C.; Yarwood, J. *Langmuir*, **1992**, *8*, 3043.
- (18) Song, Y. P.; Petty, M. C.; Yarwood, J.; Feast, W. J.; Tsibouklis, J.; Mukherjee, S. *Langmuir*, **1992**, *8*, 262.
- (19) Hasegawa, T.; Umemura, J.; Takenaka, T. *Appl. Spectrosc.* **1993**, *47*, 379.
- (20) Okamura, E.; Umemura, J.; Takenaka, T. *Can. J. Chem.* **1991**, *69*, 1691.
- (21) Kamata, T.; Umemura, J.; Takenaka, T.; Koizumi, N. *J. Phys. Chem.* **1991**, *95*, 4092.
- (22) Sakai, H.; Umemura, J. *Chem. Lett.*, **1993**, 2167.
- (23) Udagawa, A.; Matsui, T.; Tanaka, S. *Appl. Spectrosc.* **1986**, *40*, 794.
- (24) Ishino, Y.; Ishida, H. *Langmuir* **1988**, *4*, 1341.
- (25) Mielczarski, J. A.; Yoon, R. H. *J. Phys. Chem.* **1989**, *93*, 2034.
- (26) Mielczarski, J. A.; Yoon, R. H. *Langmuir* **1991**, *7*, 101.
- (27) Parikh, A. N.; Allara, D. L. *J. Chem. Phys.* **1992**, *96*, 927.
- (28) Yeh, P. *J. Opt. Soc. Am.* **1979**, *69*, 742.
- (29) Yeh, P. *Surf. Sci.* **1980**, *96*, 41.
- (30) Kamata, T.; Kato, A.; Umemura, J.; Takenaka, T. *Langmuir* **1987**, *3*, 1150.
- (31) Hansen, W. N. *Symposium Faraday Soc.* **1970**, *4*, 27.

- (32) Popenoe, D. D.; Stole, S. M.; Porter, M. D. *Appl. Spectrosc.* **1992**, 46, 79.
この文献によれば、 $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{17}\text{SH}$ の $\nu_s\text{CH}_2$ バンドの等方的なバルクの吸光係数 k は 0.2である。一般に等方的な値 k は異方的な値 k_x 、 k_y 、 k_z と $3k = k_x + k_y + k_z$ の関係にある。今、炭化水素鎖が完全に膜面に対して垂直に配向していて、 $\nu_s\text{CH}_2$ バンドの遷移モーメントが、膜面に対して平行に一軸配向しているとする、 $k_x = k_y$ かつ $k_z = 0$ より、 $3k = 2k_x$ であることが分かる。
- (33) Kudo, K.; 基礎物性図表 (*Tables for fundamental solid state physics*), 共立出版: Tokyo, **1972**; p.454.
- (34) 臭化カドミウム錠剤法により、微結晶状態のステアリン酸カドミウムの赤外透過スペクトルを測定した。得られたスペクトルから $\nu_s\text{CH}_2$ バンドと $\nu_s\text{COO}^-$ バンドの強度を比較し、Popenoeらによって得られた(文献(32)) $\nu_s\text{CH}_2$ バンドの吸光係数 $k = 0.2$ を考慮した結果、 $\nu_s\text{COO}^-$ バンドの吸光係数は $k = 0.11$ と求まった。 $\nu_s\text{COO}^-$ バンドの遷移モーメントが膜法線方向に配向しているとする、 $k_x = k_y = 0$ なので、 $3k = k_z$ が成り立つ。
- (35) Enomoto, S.; Ozaki, Y.; Kuramoto, N. *Langmuir* **1993**, 9, 3219.
- (36) Terashita, S.; Nakatsu, K.; Ozaki, Y.; Mochida, T.; Araki, T.; Iriyama, K. *Langmuir* **1992**, 8, 3051.
- (37) Allara, D. L.; Nuzzo, R. G. *Langmuir* **1985**, 1, 52.
- (38) Parikh, A. N.; Allara, D. L.; *J. Chem. Phys.* **1992**, 96, 927.
- (39) Hasegawa, T.; Umemura, J.; Takenaka, T. *J. Phys. Chem.* **1993**, 97, 9009.
- (40) Dluhy, R. A. *J. Phys. Chem.* **1986**, 90, 1373.
- (41) Gericke, A.; Michailov, A. V.; Hühnerfuss, H. *Vib. Spectrosc.* **1993**, 4, 335.
- (42) Hansen, W. N. *J. Opt. Soc. Am.* **1968**, 58, 380.
- (43) McIntyre, J. D. E.; Aspnes, D. E. *Surface Sci.* **1971**, 24, 417.
- (44) McIntyre, J. D. E. *Symp. Faraday Soc.* **1970**, 4, 61.
- (45) Hasegawa, T.; Umemura, J.; Takenaka, T. *Appl. Spectrosc.* **1993**, 47, 338.

- (46) Drude, P. *Ann. Physik U. Chem. N. F.* **1889**, 32, 584.
- (47) Paudler, M.; Ruths, J.; Riegler, H. *Langmuir* **1992**, 8, 184.
- (48) Goplen, T. G.; Cameron, D. G.; Jones, R. N. *Appl. Spectrosc.* **1980**, 34, 657.
- (49) Kamata, T.; Umemura, J.; Takenaka, T. *Chem. Lett.* **1988**, 1231.
- (50) Matsuda, A.; Sugi, M.; Fukui, T.; Iijima, S.; Miyahara, M.; Otsubo, Y. *J. Appl. Phys.* **1977**, 48, 771.
- (51) Sugi, M.; Fukui, T.; Iijima, S.; Iriyama, K. *Bull. Electrotech. Lab.* **1979**, 43, 825.
- (52) Abrahamsson, S; Sydow, E. *von Acta Cryst.* **1954**, 7, 591.
- (53) Chollet, P. A.; Messier, J.; Rosilio, C. *J. Chem. Phys.* **1976**, 64, 1042.
- (54) バルクと薄膜とでは融解の過程が異なる[11,55]ため、 k_{bulk} をLB膜の解析に用いるのは十分に適切ではない。従って、この扱いは最善策に次ぐ方法としか言えない。しかし、少なくともLB膜が乱れていない低温領域や、完全に秩序性を失う120°Cを越える程度の温度でなら、十分に当てはめてもいい値と考えられる。
- (55) Naselli, C.; Rabolt, J. F.; Swalen, J. D. *J. Chem. Phys.* **1985**, 82, 2136.

Table.1 Orientation angles ϕ of the transition moments obtained using extinction coefficients in bulk crystal (k_{bulk}) and observed reflection-absorbances (A_{obs}) of typical bands in 9-monolayer LB film of Cd stearate on GaAs.

Band	cm^{-1}	k_{bulk}	A_{obs}	ϕ / degree
$\nu_a\text{CH}_2$	2917	0.264	-0.0125	78.3
$\nu_s\text{CH}_2$	2850	0.200	-0.0102	83.0
$\nu_a\text{COO-}$	1543	0.251	-0.0119	—
$\nu_s\text{COO-}$	1433	0.110	0.00598	15.1

Amphipathic compound

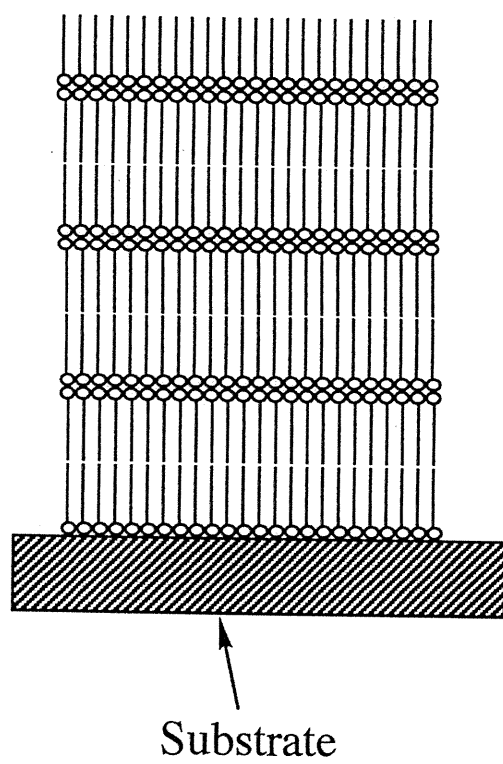


Fig. 1. Schematic diagram of LB film

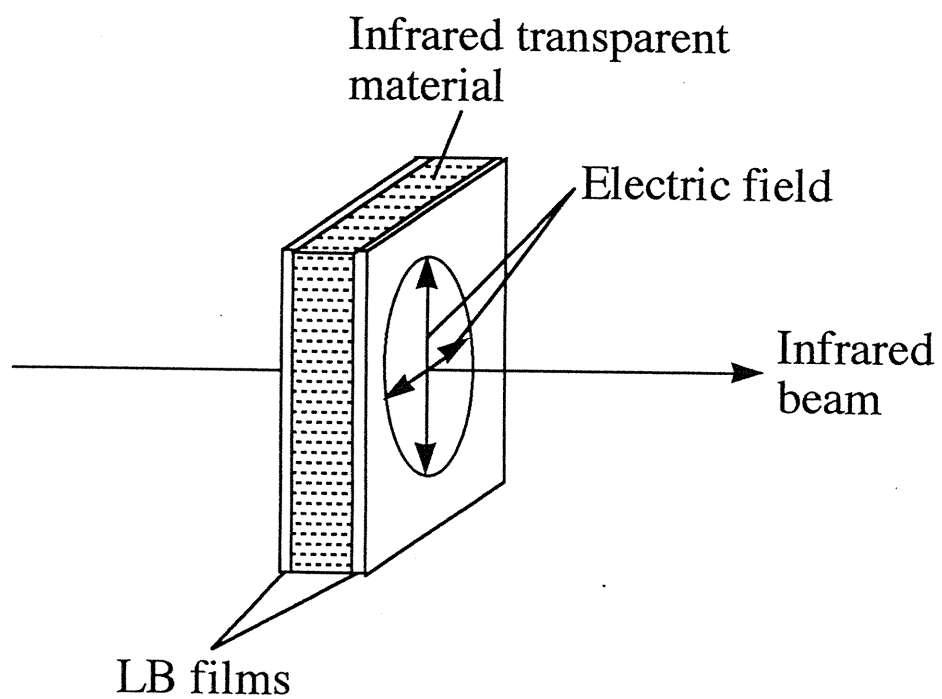


Fig. 2. Schematic diagram of IR transmission measurements

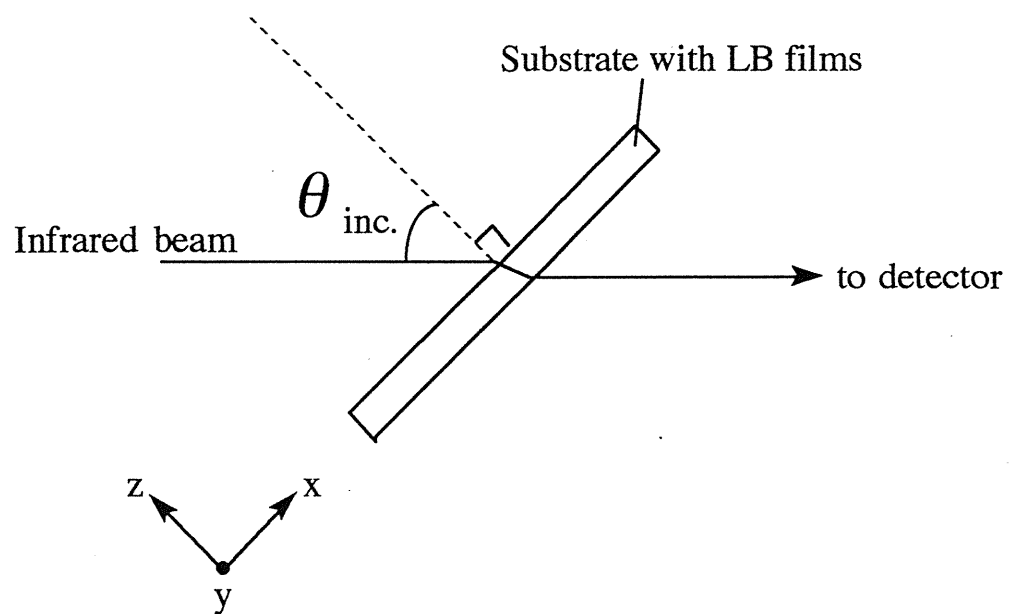


Fig. 3. Schematic diagram of tilting measurements

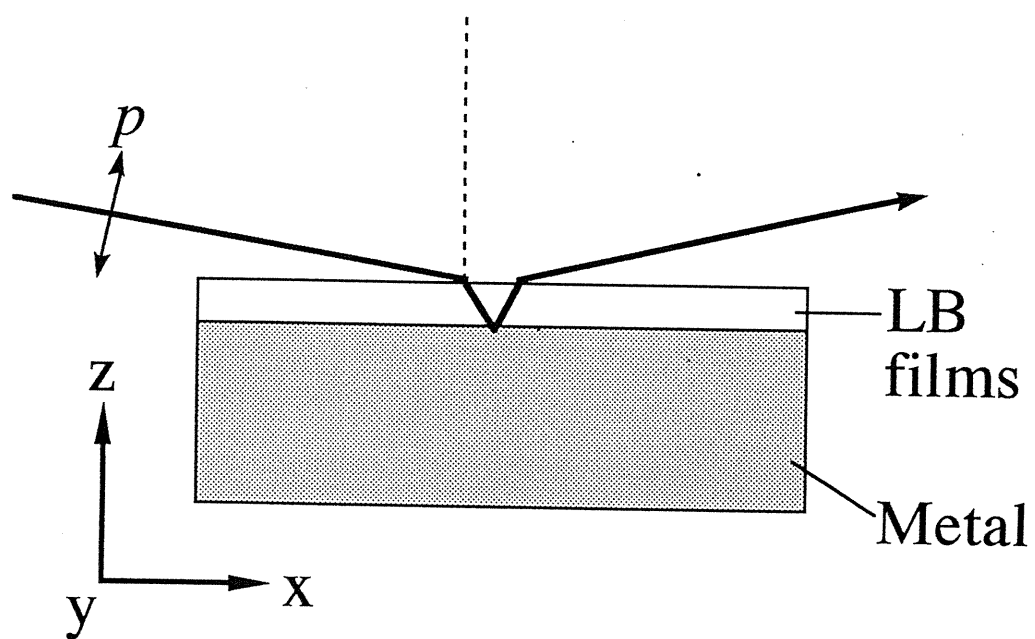


Fig. 4. Schematic diagram of RAS measurements

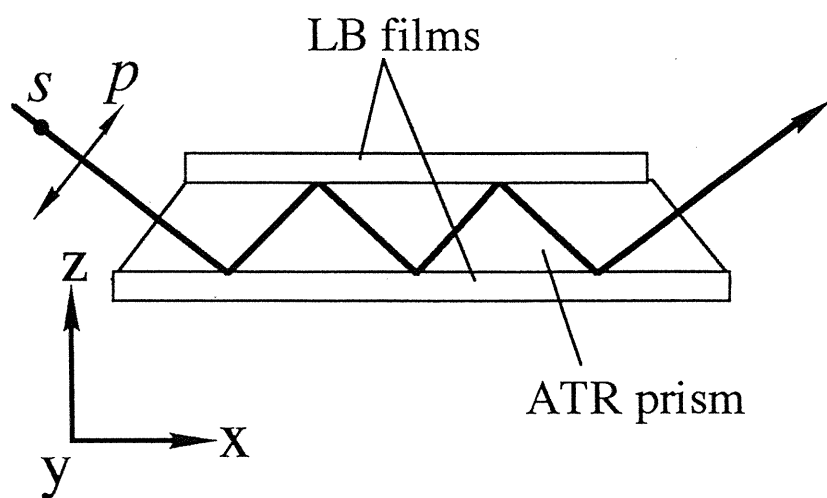


Fig. 5. Schematic diagram of ATR measurements

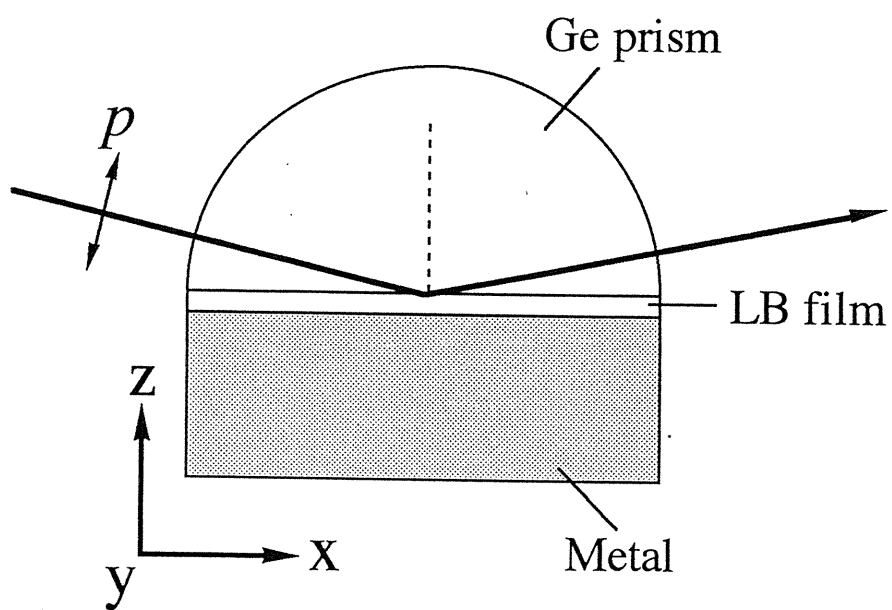


Fig. 6. Schematic diagram of metal-overlayer ATR measurements

Infrared External Reflection Spectroscopy

$$A = \log(R_0 / R)$$

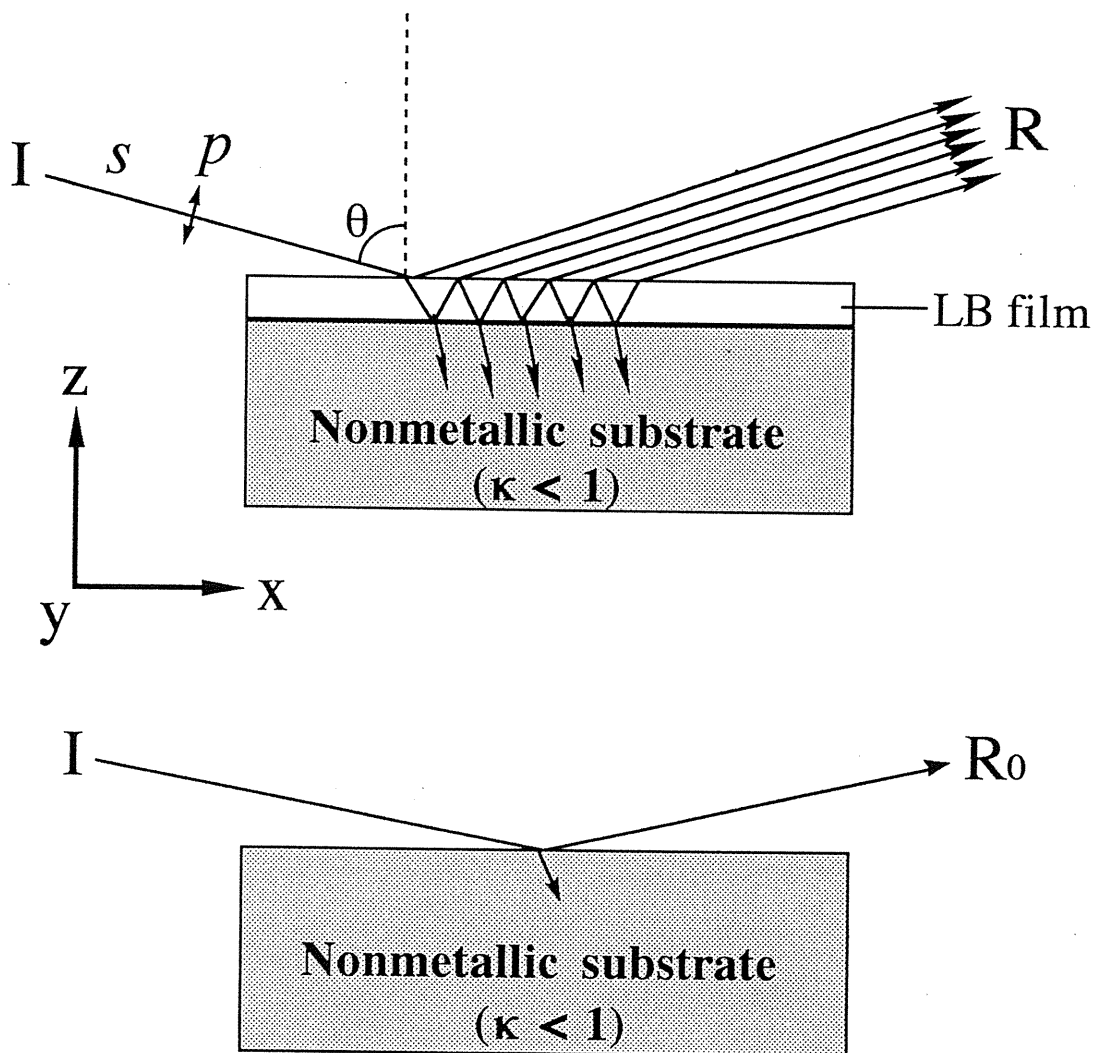


Fig. 7. Measurement system for ER method

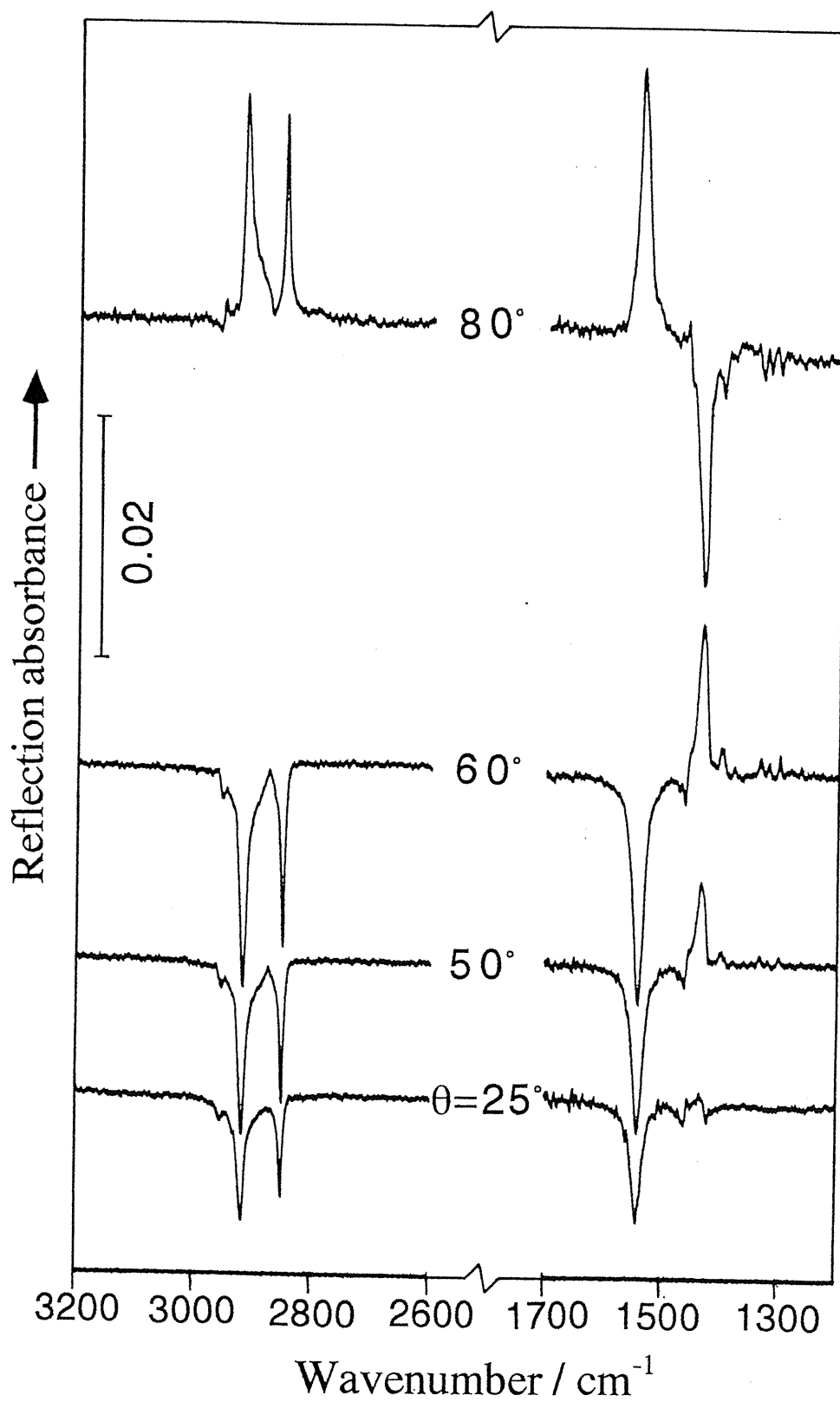


Fig. 8. p-Polarized infrared external reflection spectra of a 9-monolayer LB film of cadmium stearate on GaAs at angles of incidence of 25° , 50° , 60° , and 80° .

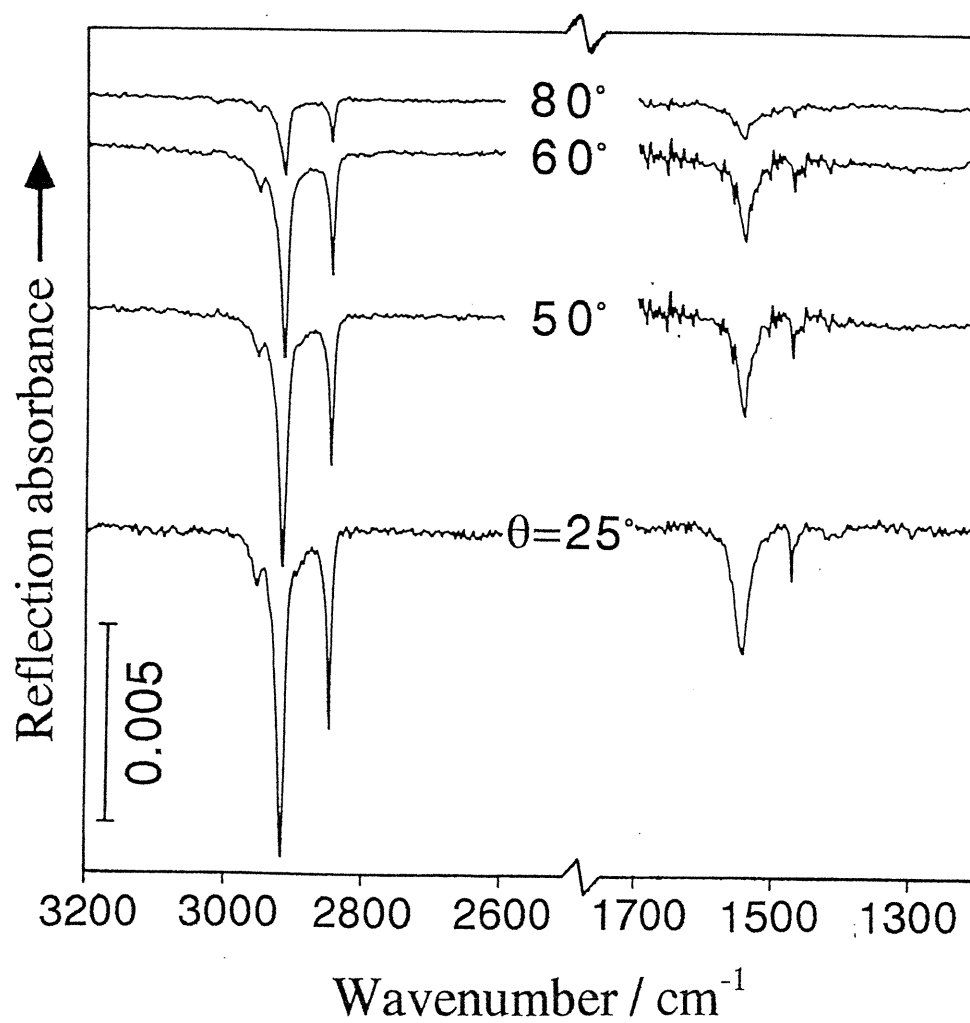


Fig. 9. s-Polarized infrared external reflection spectra of a 9-monolayer LB film of cadmium stearate on GaAs at angles of incidence of 25°, 50°, 60°, and 80°.

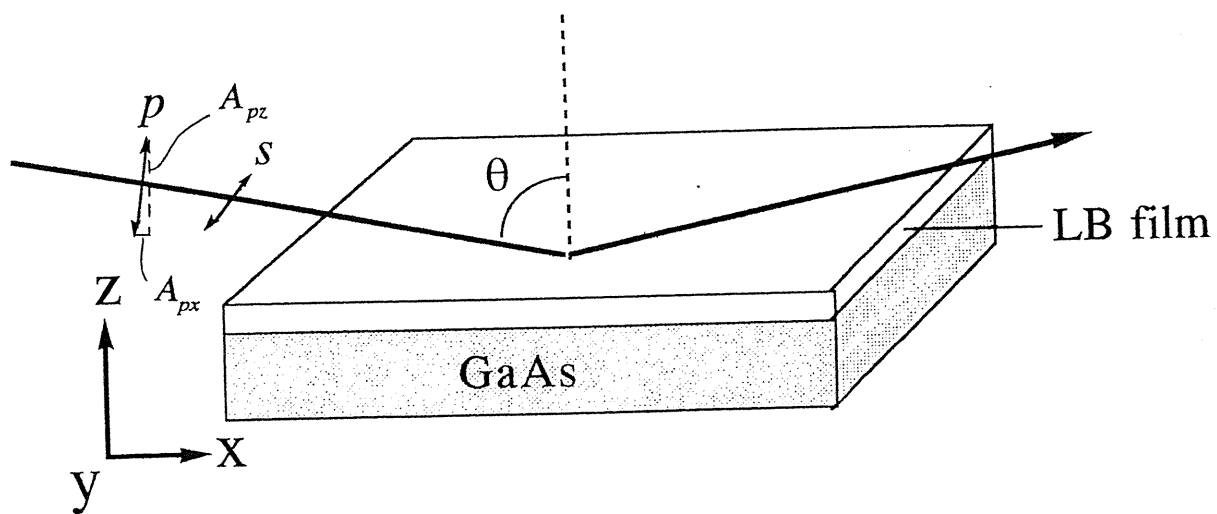


Fig. 10. Schematic diagram of the electric fields in the infrared external reflection measurements.

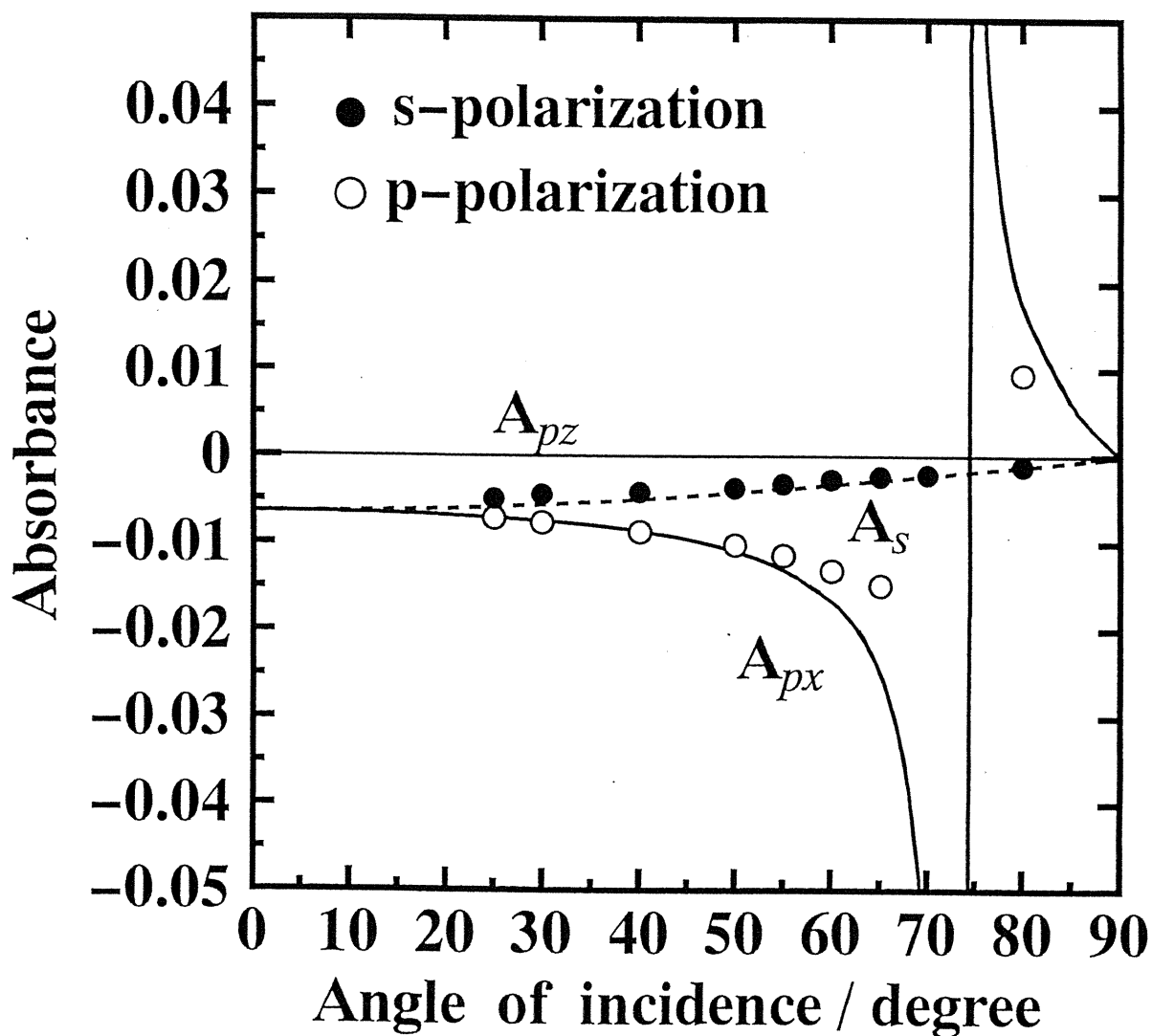


Fig. 11. Reflection absorbance curve calculated for the $\nu_s(\text{CH}_2)$ band at 2850 cm^{-1} of the perpendicularly oriented alkyl chain in 9-monolayer cadmium stearate LB film on GaAs by p - and s -polarization measurements (A_p and A_s). The former is divided into two components A_{px} and A_{pz} . The open and solid circles are the observed values for p - and s -polarized beams, respectively.

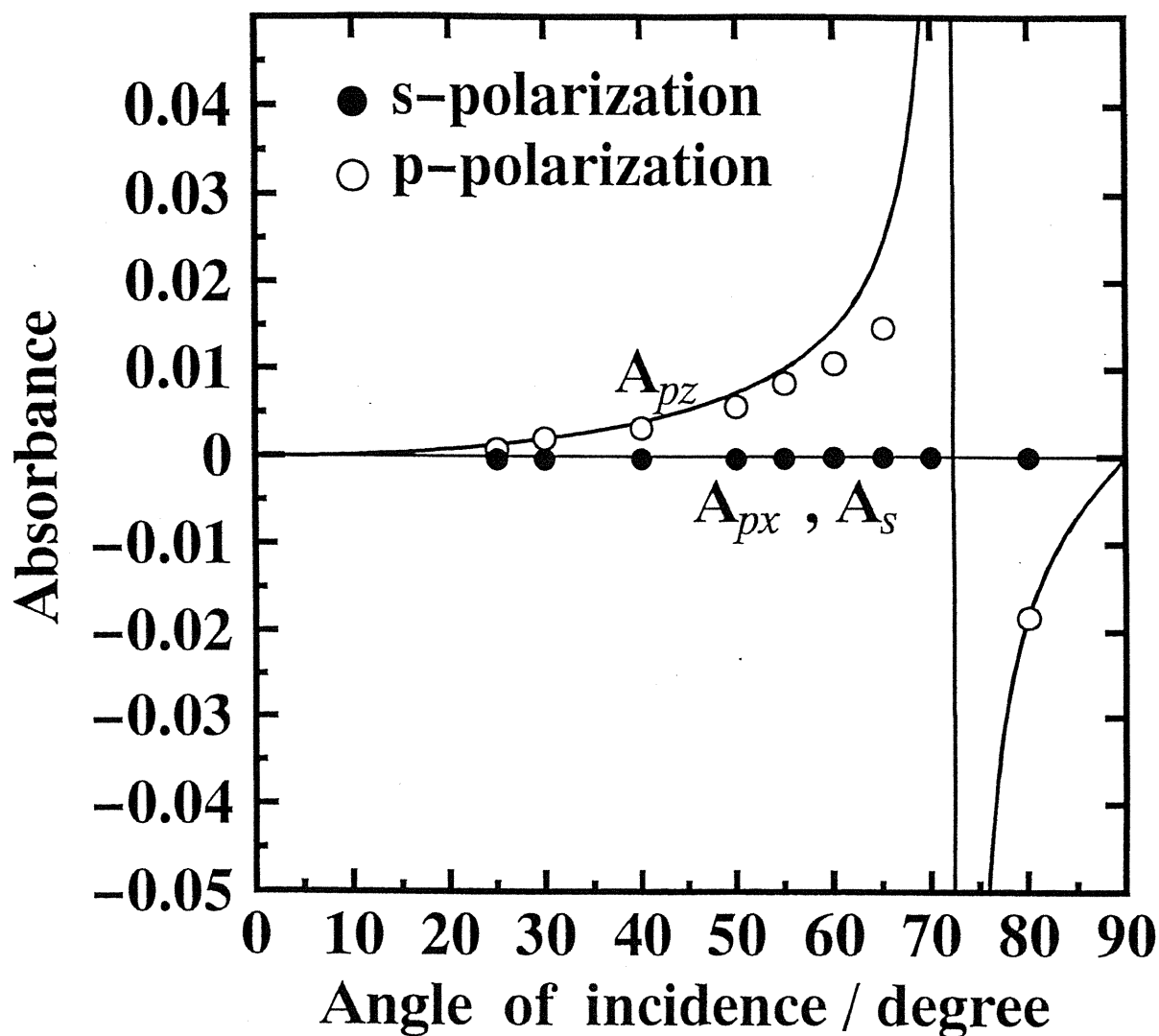


Fig. 12. Reflection absorbance curve calculated for the $\nu_s(\text{COO}^-)$ band at 1433 cm^{-1} with the normal orientation of its transition moment in 9-monolayer cadmium stearate LB film on GaAs by p - and s -polarization measurements (A_p and A_s). The former is divided into two components A_{px} and A_{pz} . The open and solid circles are the observed values for p - and s -polarized beams, respectively.

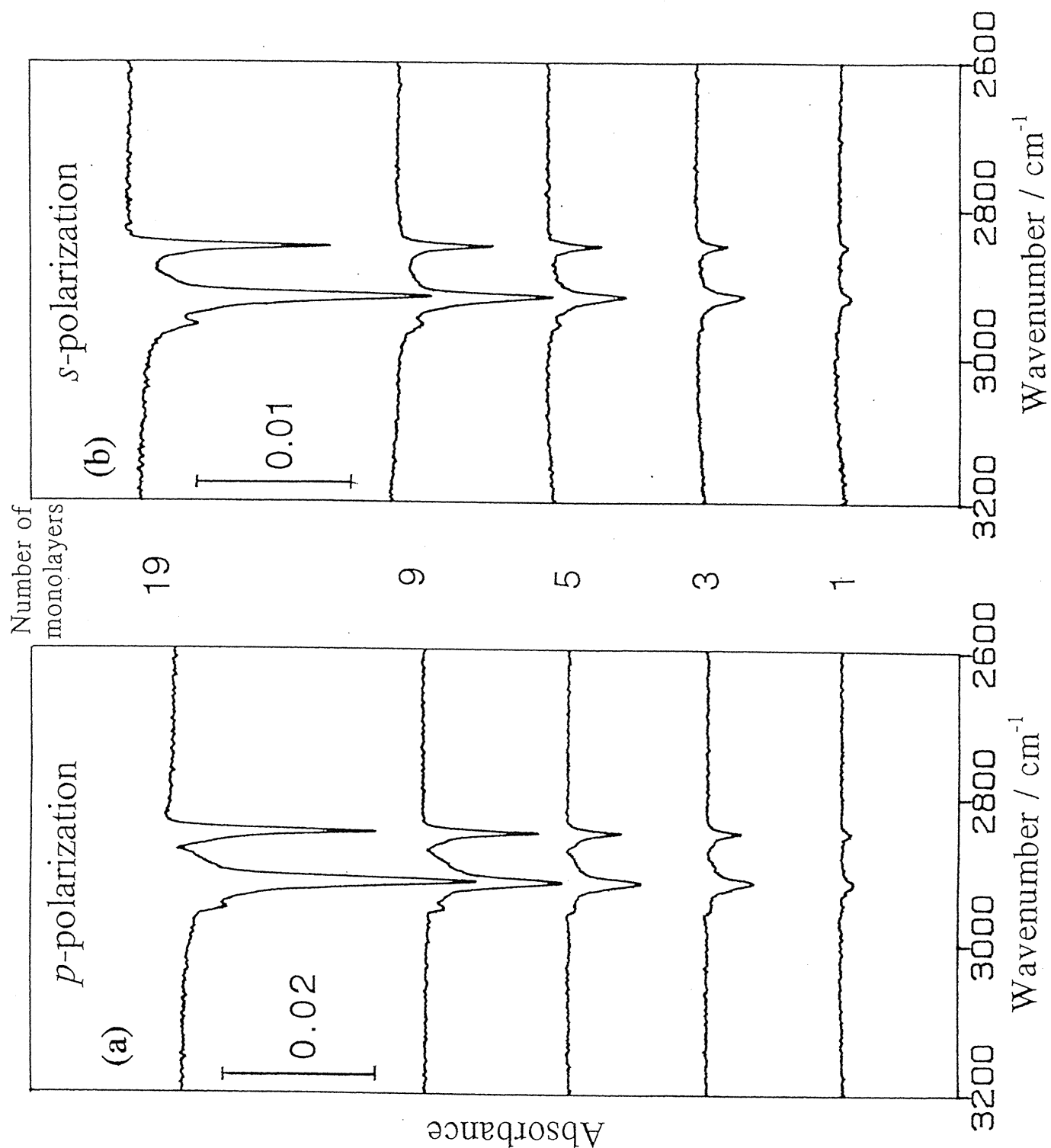


Fig. 13. Infrared external reflection spectra in the CH₂ stretching region of 1–19-monolayer LB film of cadmium stearate on GaAs observed for (a) a p-polarized beam at $\theta=60^\circ$, and (b) an s-polarized beam at $\theta=30^\circ$.

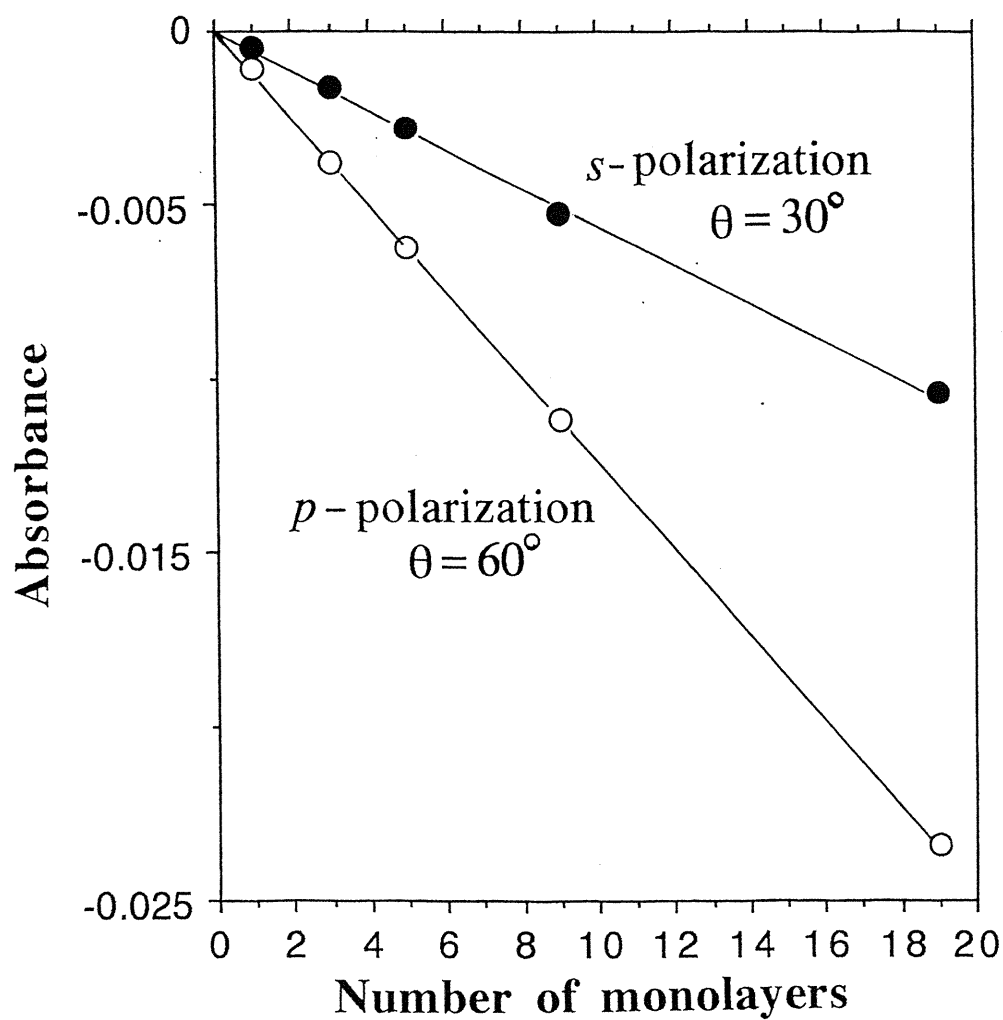


Fig. 14. Observed absorbance values of the $\nu_s(\text{CH}_2)$ band at 2850 cm^{-1} for (○) a p-polarized beam at $\theta=60^\circ$ and (●) an s-polarized beam at $\theta=30^\circ$ as a function of the number of monolayers.

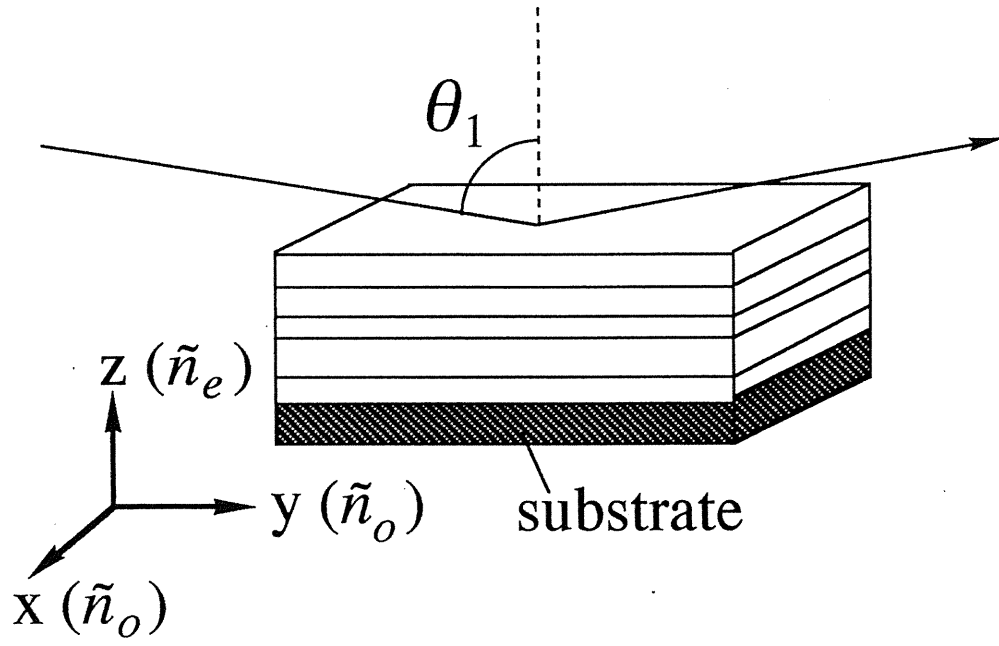


Fig. 15. External reflection measurement system

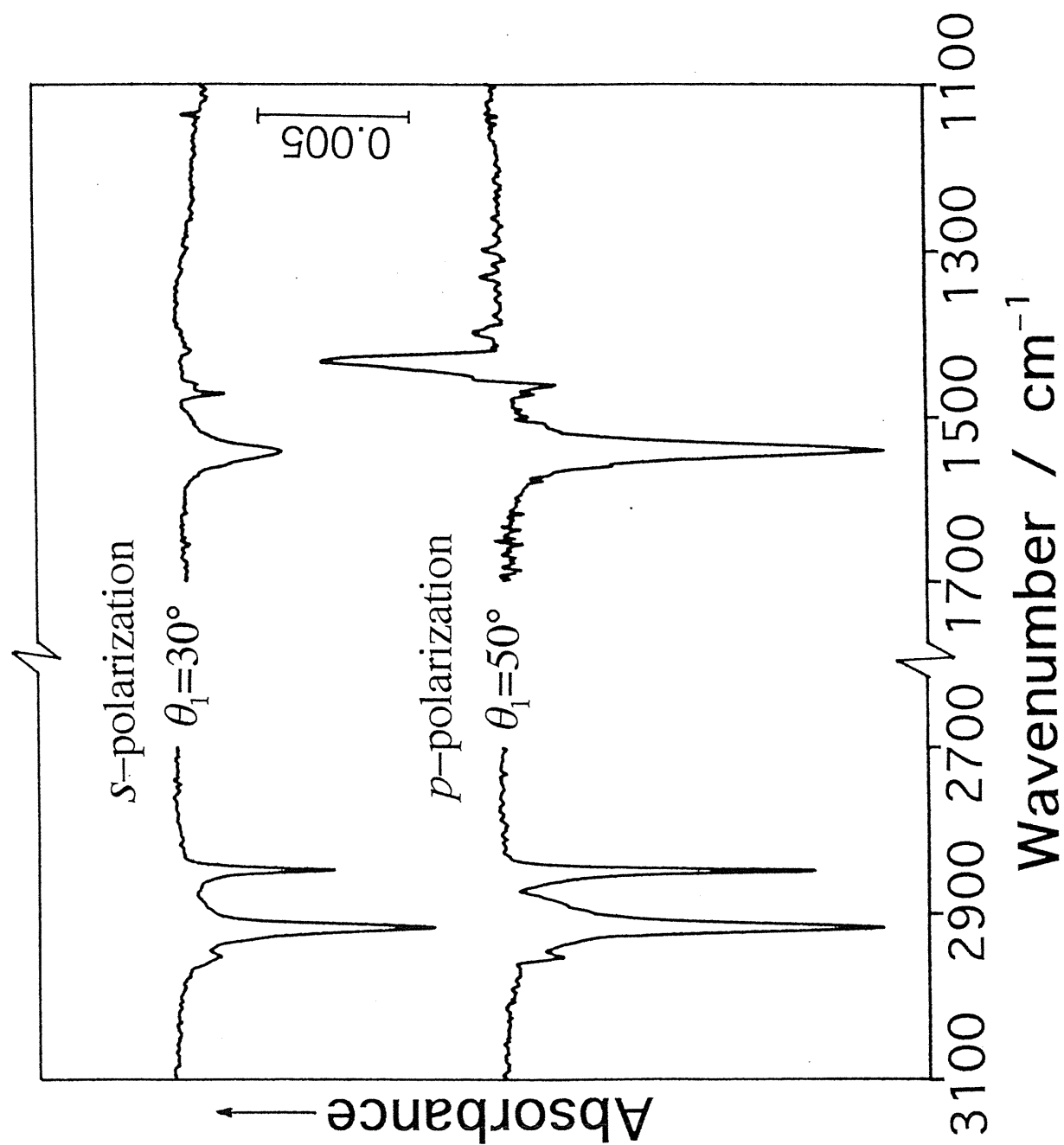


Fig. 16. Infrared external reflection spectra of 9-monolayer LB film of Cd stearate prepared on GaAs wafer measured by *s*-polarized (upper) and *p*-polarized (bottom) beams at 30° and 50°, respectively.

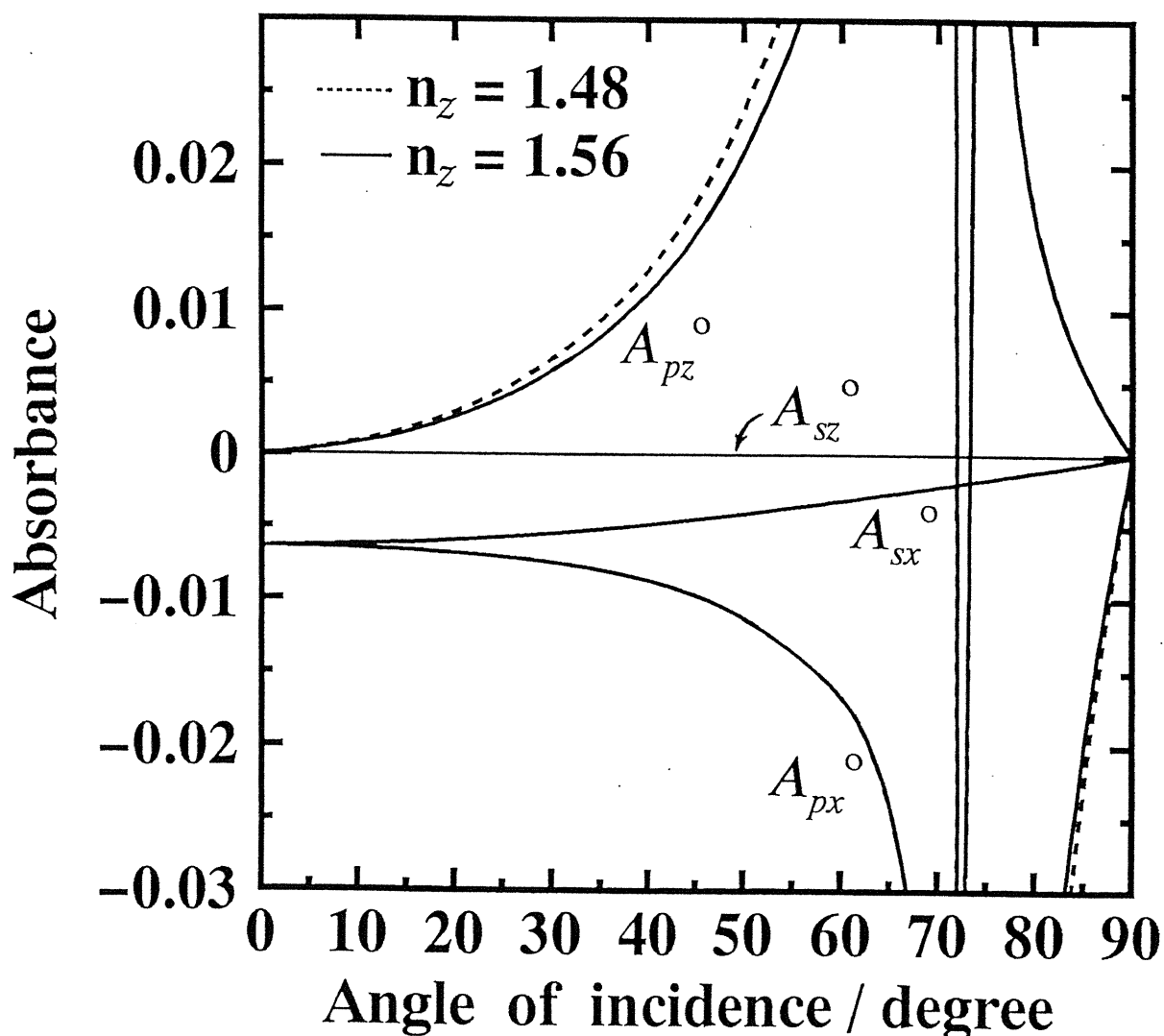


Fig. 17. Calculated anisotropic ($n_x=n_y=1.48$, $n_z=1.56$) reflection-absorbances for $\nu_s(\text{CH}_2)$ band at 2850 cm^{-1} of 9-monolayer LB film of Cd stearate prepared on GaAs as a function of the angle of incidence. The reflection-absorbance components for the transition moment oriented perfectly parallel (A_{px}^o and A_{sx}^o) or perpendicular (A_{pz}^o and A_{sz}^o) to the film surface are shown. Dashed lines show isotropic ($n_x=n_y=n_z=1.48$) results. For other optical constants, see the text.

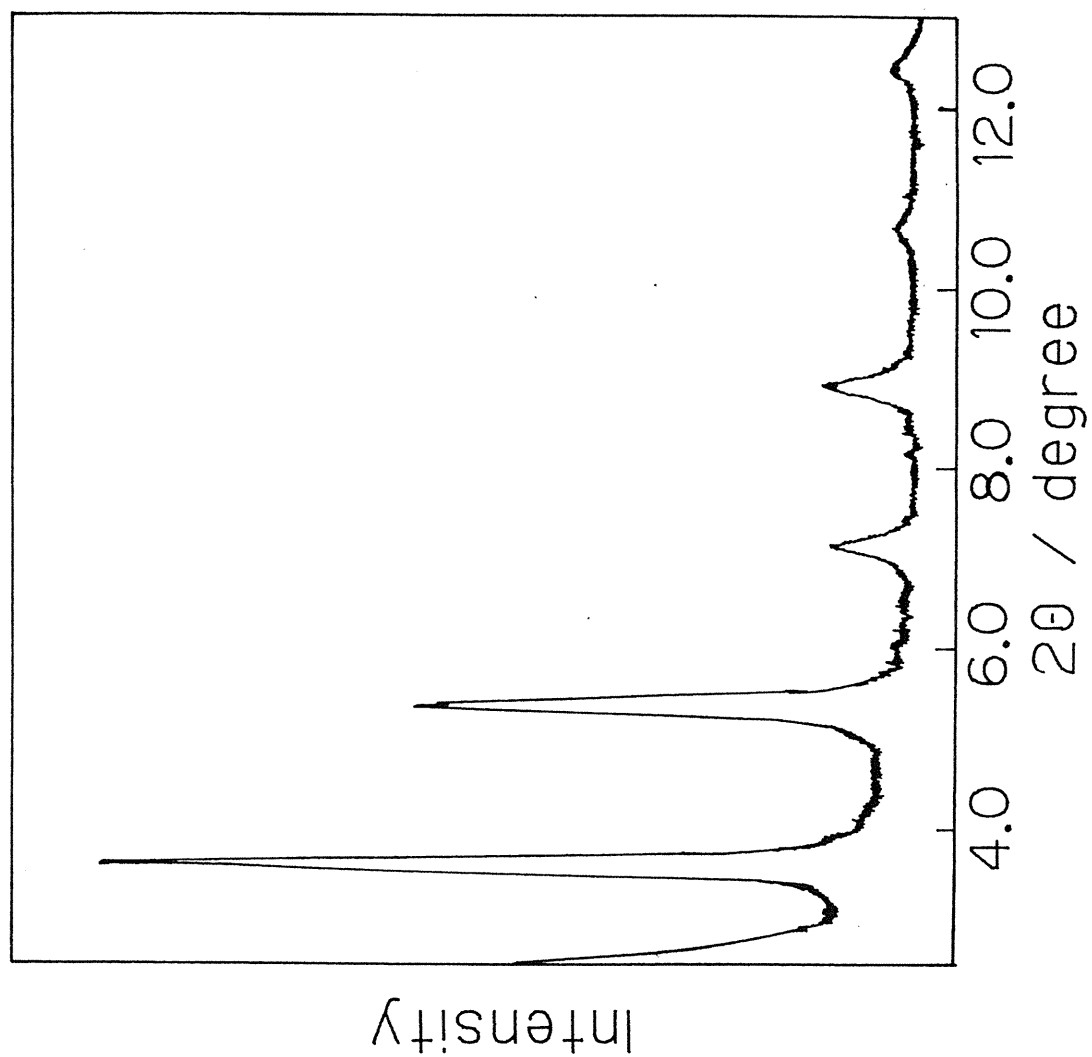


Fig. 18. X-ray diffraction pattern of 9-monolayer LB film of Cd stearate on GaAs wafer.

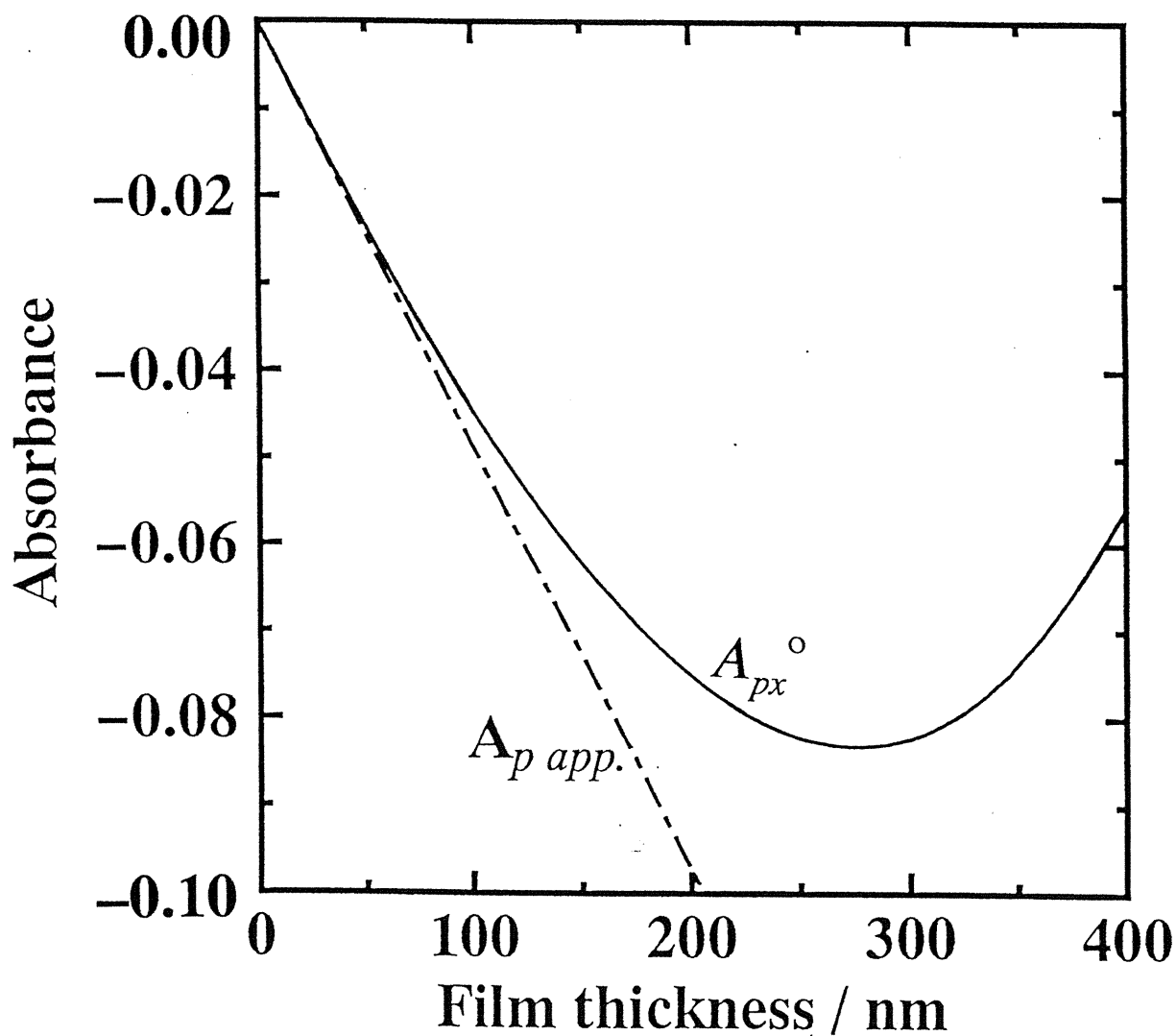


Fig. 19. Calculated reflection-absorbance for $\nu_s(\text{CH}_2)$ at 2850 cm^{-1} of LB films of Cd stearate on GaAs wafer as a function of film thickness. Exact results are shown by solid line, and approximate results are shown by dotted line.

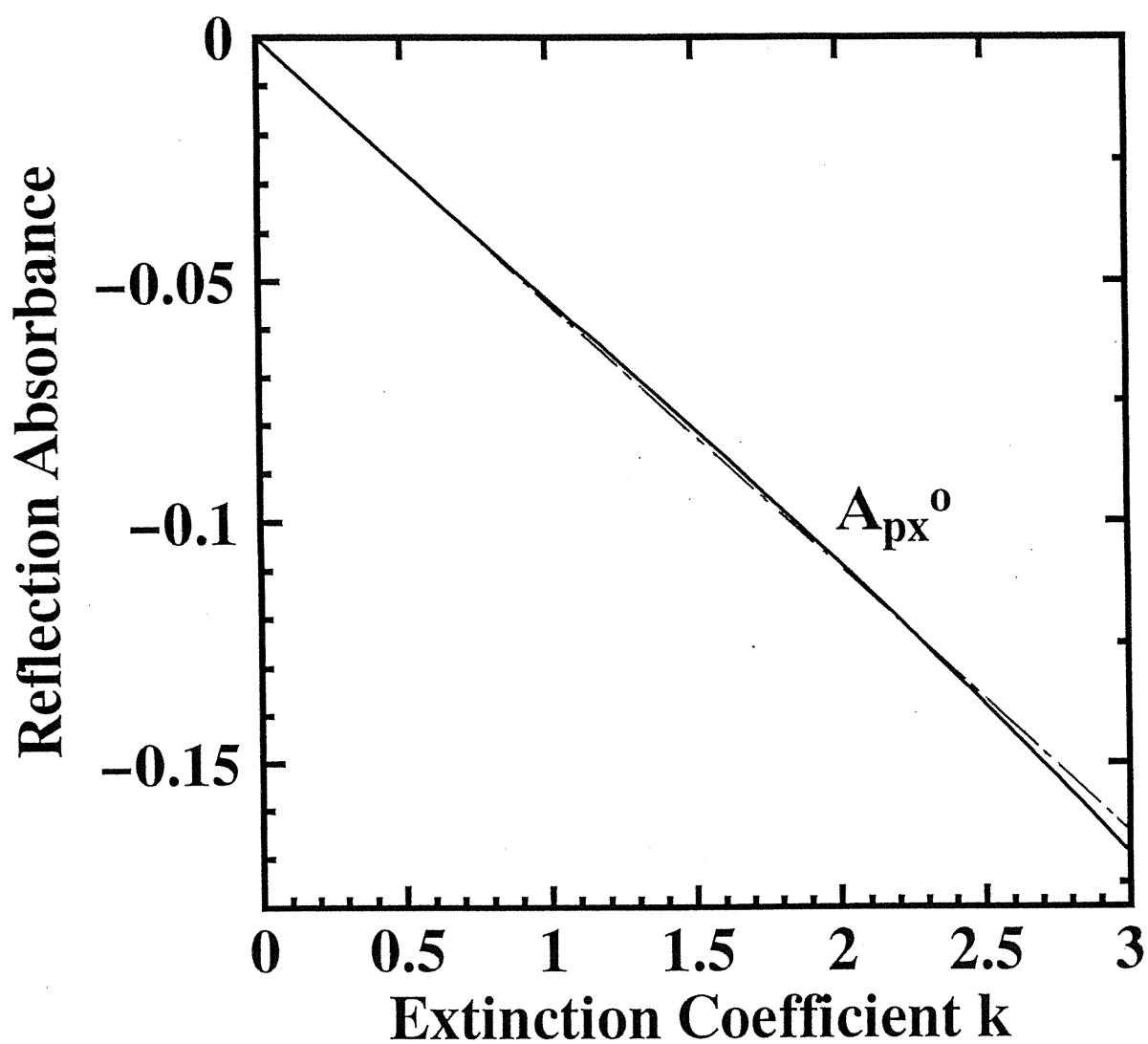


Fig. 20. Calculated reflection-absorbance for $\nu_s(\text{CH}_2)$ at 2850 cm^{-1} of LB films of Cd stearate on GaAs wafer as a function of extinction coefficient k . Exact results are shown by solid line, and approximate results are shown by chain line.

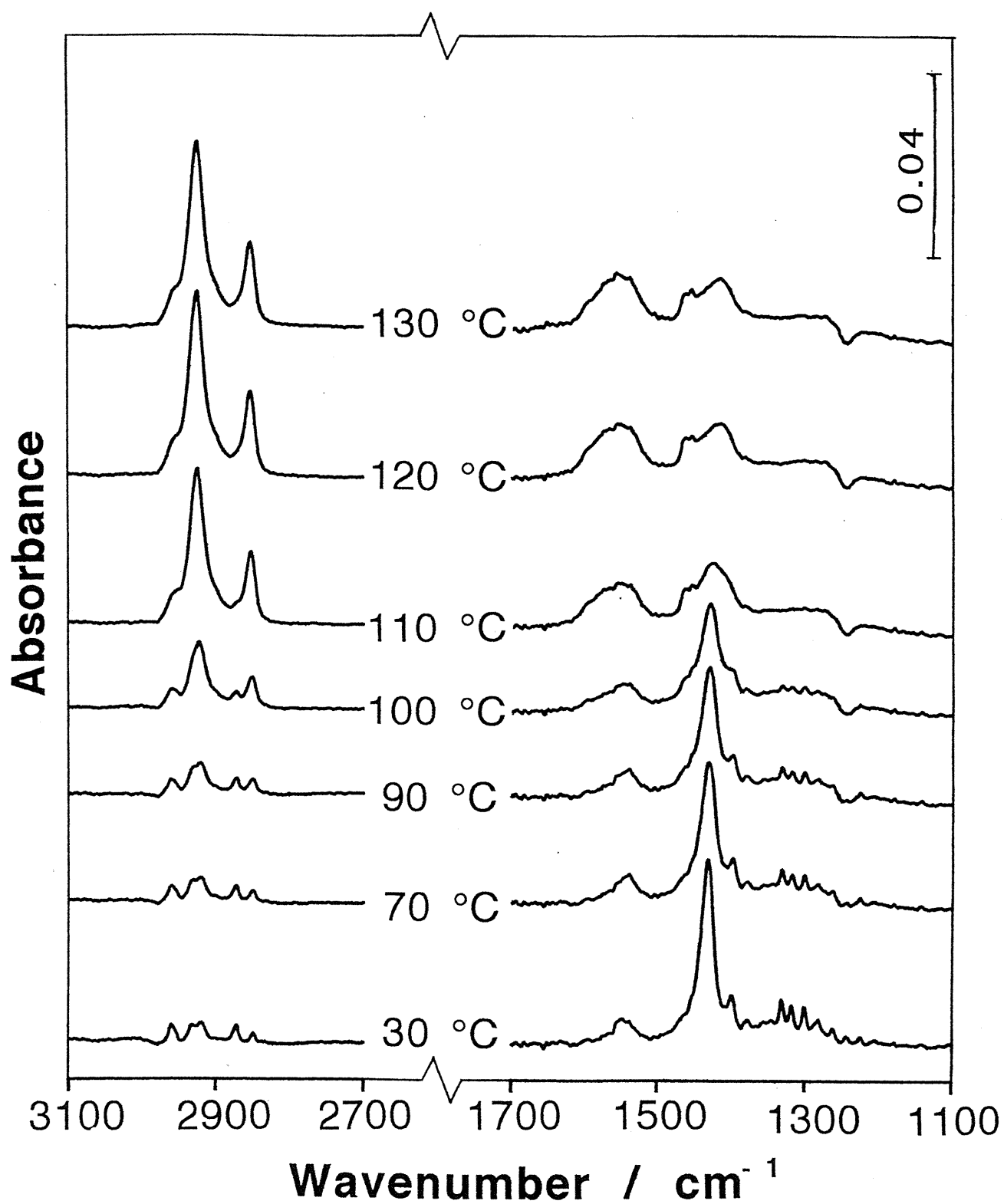


Fig. 21. Reflection-absorbance spectra of 9-monolayer LB film of Cd stearate on Ag-evaporated slide glass at various temperatures.

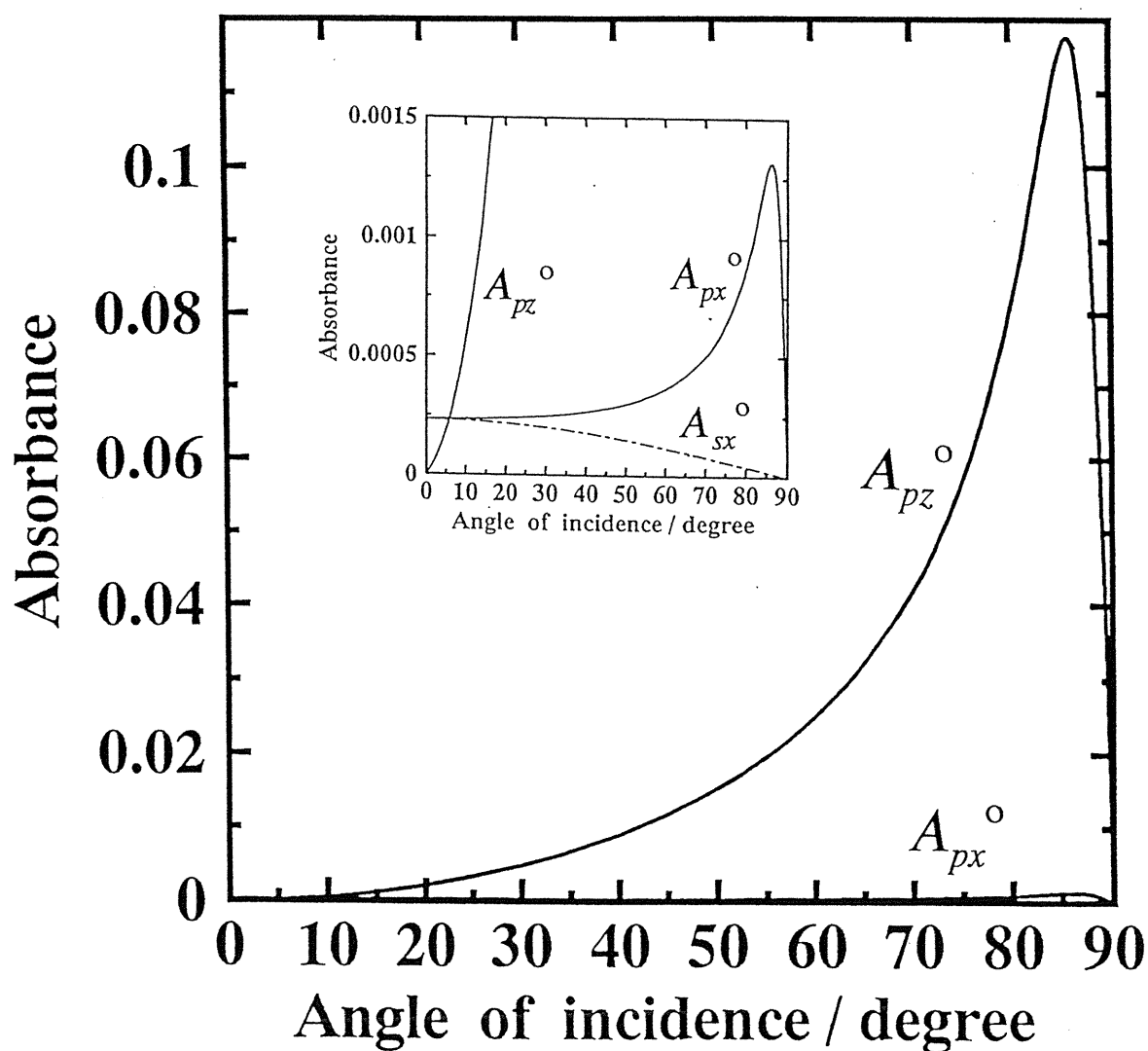


Fig. 22. Calculated anisotropic reflection-absorbances for $\nu_s(\text{CH}_2)$ band at 2850 cm^{-1} of 9-monolayer LB film of Cd stearate prepared on Ag-evaporated slide glass as a function of the angle of incidence. The reflection-absorbance components for the transition moment oriented perfectly parallel (A_{px}° and A_{sx}°) or perpendicular (A_{pz}° and A_{sz}°) to the film surface are shown. Insert is an enlarged figure in which dotted line shows A_{sx}° . For the optical constants, see the text.

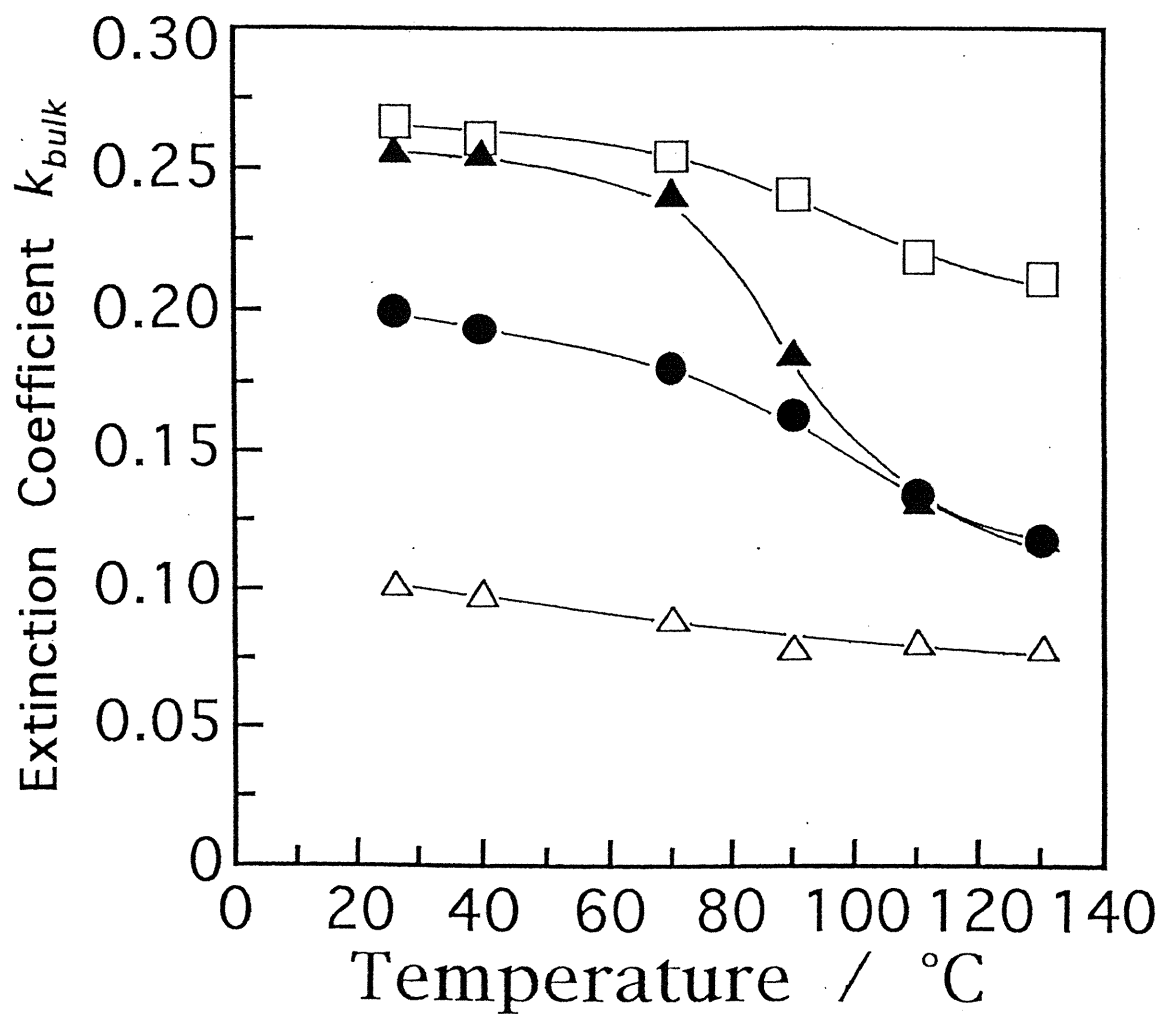


Fig. 23. The extinction coefficients (k_{bulk}) of $\nu_a(\text{CH}_2)$ ($\square$), $\nu_s(\text{CH}_2)$ ($\bullet$), $\nu_a(\text{COO}^-)$ ($\blacktriangle$) and $\nu_s(\text{COO}^-)$ ($\triangle$) bands in bulk crystal of Cd stearate in KBr pellet.

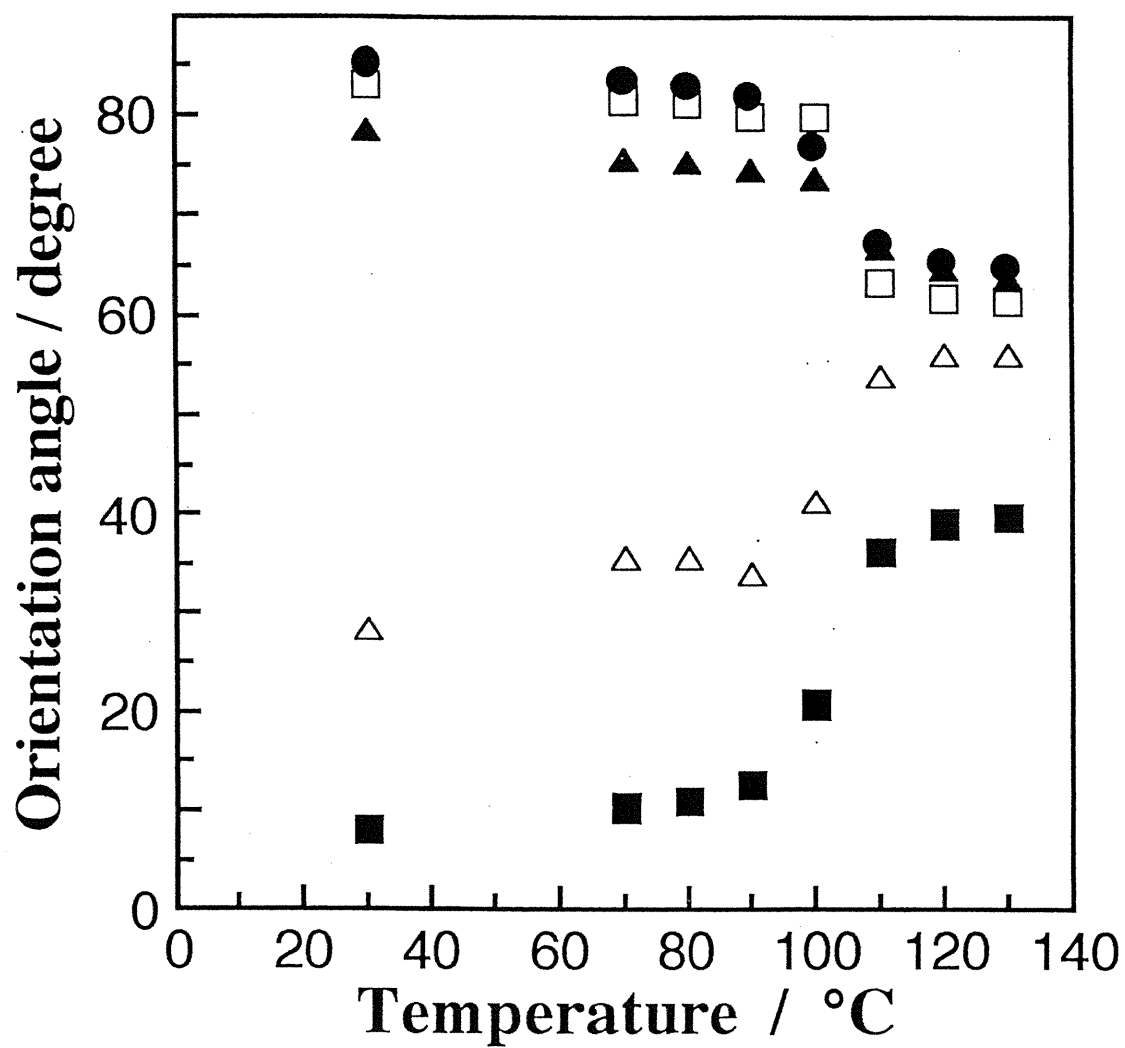


Fig. 24. Temperature dependence of orientation angles in 9-monolayer LB film of Cd stearate. ($\square$) : $\nu_a(\text{CH}_2)$, ($\bullet$) : $\nu_s(\text{CH}_2)$, ($\triangle$) : $\nu_a(\text{COO}^-)$, ($\blacktriangle$) : $\nu_s(\text{COO}^-)$ and ($\blacksquare$) : γ .

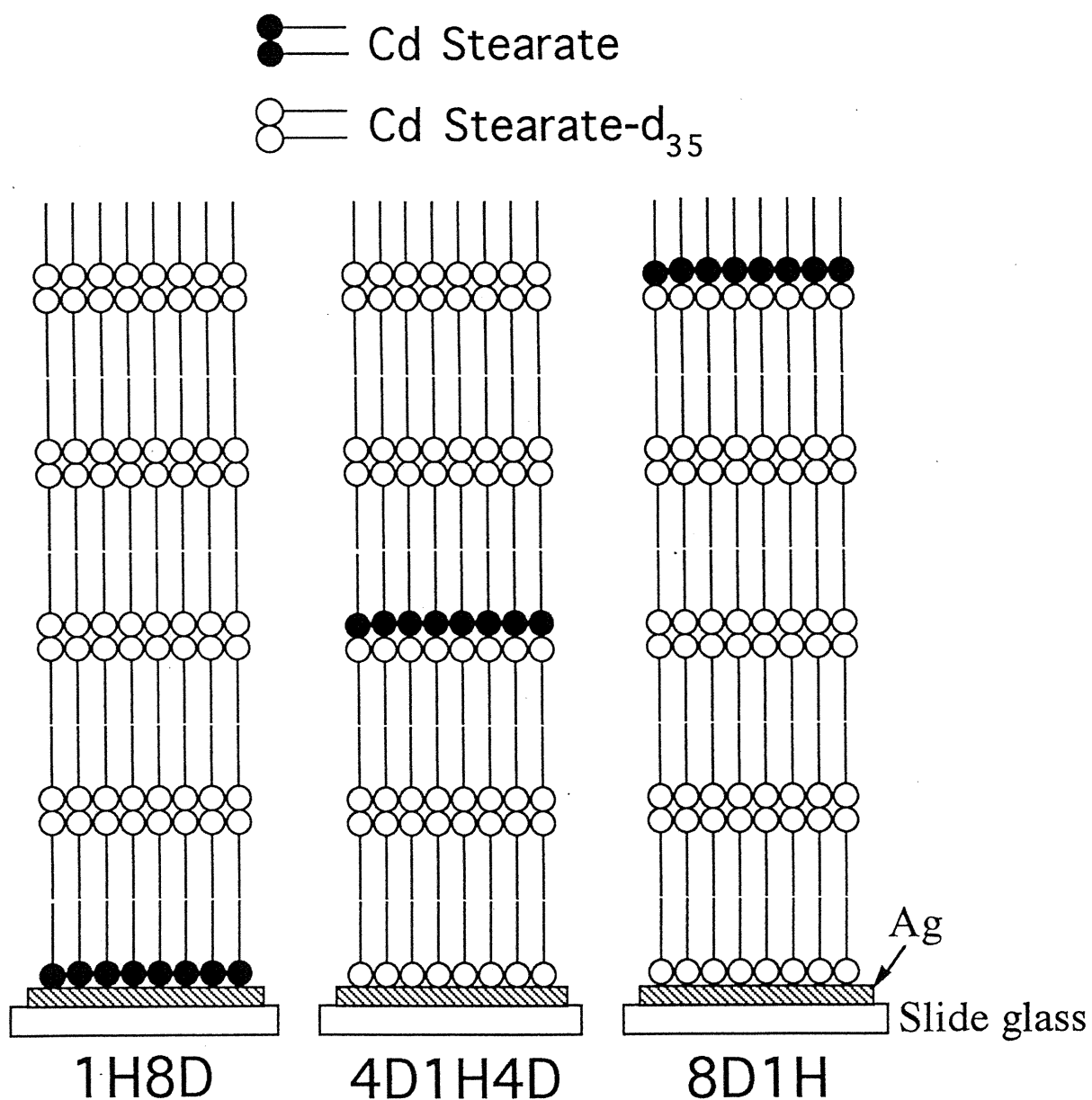


Fig. 25. Schematic model for 9-monolayer LB film of Cd stearate-d₃₅ in which 1st, 5th, or 9th layer is substituted by undeuterated Cd stearate.

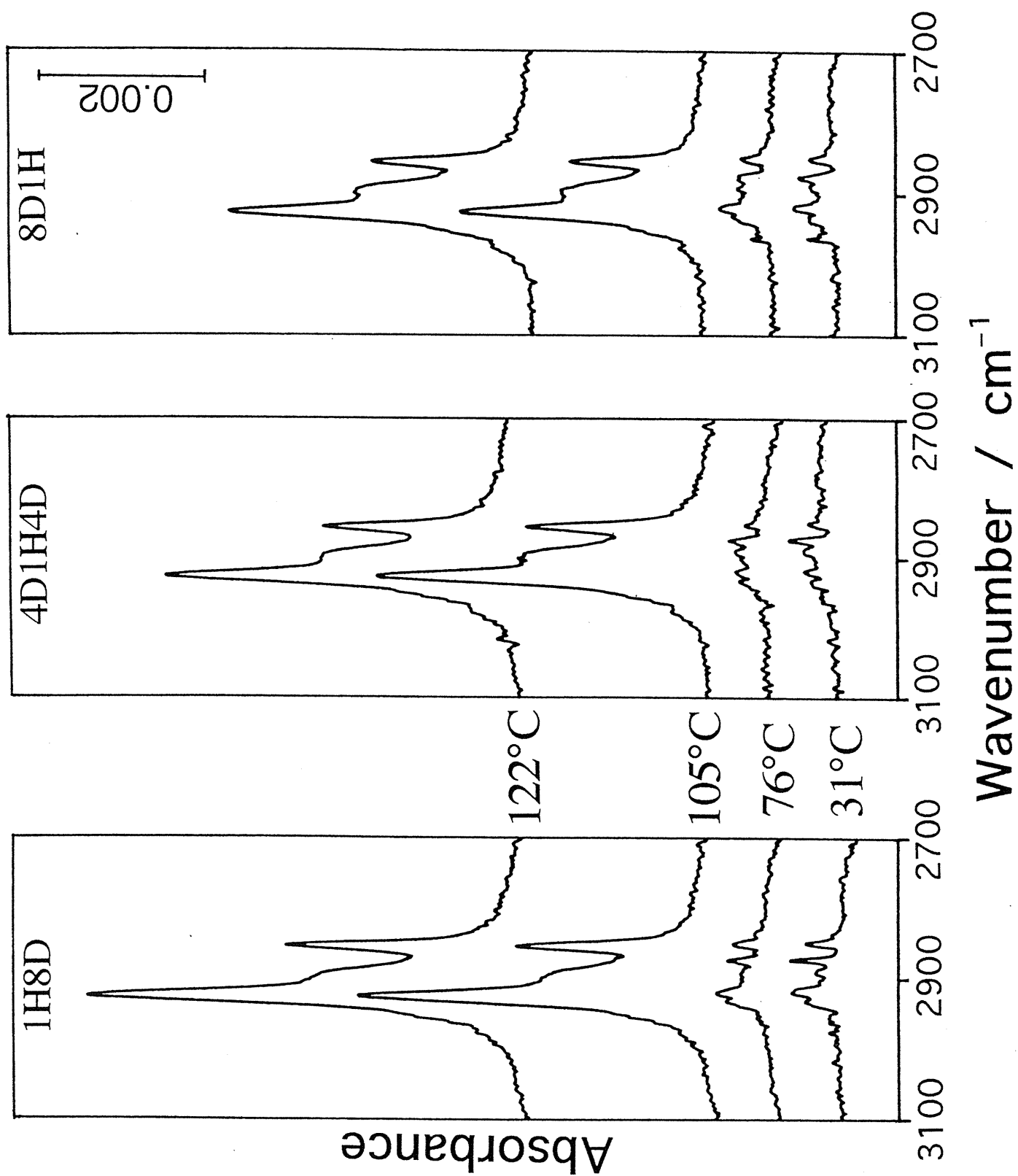


Fig. 26. Infrared reflection-absorbance spectra of (a) 1H8D, (b) 4D1H4D, and (c) 8D1H in the C-H stretching vibration region at various temperatures.

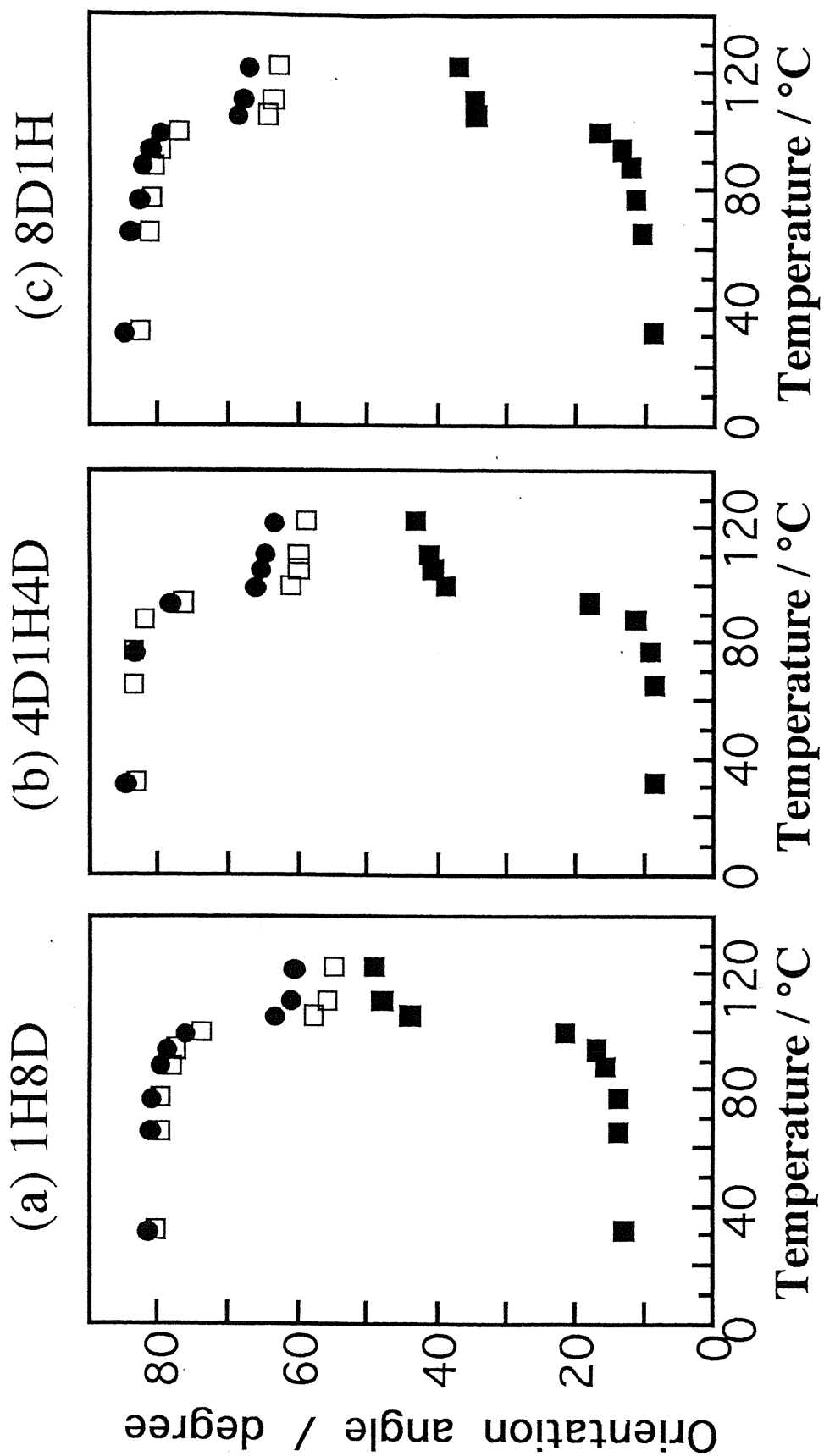


Fig. 27. Temperature dependence of orientation angles in LB films of (a) 1H8D, (b) 4D1H4D, and (c) 8D1H in the C-H stretching vibration region.
 ($\square$) : $\nu_a(\text{CH}_2)$, ($\bullet$) : $\nu_s(\text{CH}_2)$ and ($\blacksquare$) : γ .

Infrared External Reflection Study of Molecular Orientation in Thin Langmuir–Blodgett Films

Takeshi Hasegawa, Junzo Umemura, and Tohru Takenaka*

Institute for Chemical Research, Kyoto University, Uji, Kyoto-Fu 611, Japan

Received: March 9, 1993; In Final Form: June 13, 1993

Publisher doesn't permit to posting the final published version file on this repository.

出版社の許諾条件により本文ファイルは公開していません

Quantitative Analysis of Uniaxial Molecular Orientation in Langmuir–Blodgett Films by Infrared Reflection Spectroscopy

T. Hasegawa,[†] S. Takeda,^{††} A. Kawaguchi[‡] and J. Umemura^{*}

Institute for Chemical Research, Kyoto University

Uji, Kyoto–Fu, 611 Japan

^{*}Author to whom correspondence should be sent.

[†]Present address : Kobe Pharmaceutical University, Motoyama–kitamachi, Higashinada–ku, Kobe 658, Japan.

^{††}Present address : Research Center, Asahi Glass Co., Ltd., 1150 Hazawacho, Kanagawa–ku, Yokohama 221, Japan.

[‡]Present address : Department of Applied Chemistry, Faculty of Science and Engineering, Ritsumeikan University, Kusatsu, Siga 525, Japan

Abstract

In analyzing optical properties of multilayered LB films with the uniaxial anisotropy around the surface normal, a new method for calculating infrared reflection-absorbances was developed, by extending Drude's anisotropic calculation theory for two-phase system to Hansen's optical theory for thin isotropic multilayers. With this method, infrared external reflection spectra of a 9-monolayer LB film of cadmium stearate prepared on a gallium arsenide substrate were analyzed to obtain molecular orientations. The result was in fair agreement with that obtained by X-ray diffractometry. Reflection-absorbance spectra of the same LB film on a silver-evaporated slide glass at various temperatures were also analyzed by the same method and the orientation angle of each molecular group was quantitatively obtained, clarifying the process of disordering with the increase of temperature. Further, the dependence of the degree of disordering on the monolayer location in LB films were discussed in light of the isotope substitution experiment.

Introduction

In recent years, Langmuir-Blodgett (LB) films have been investigated in various fields for extending the possibilities of many kinds of organic ultra-thin membrane devices.^{1,2} LB films are also used for fundamental physical studies because their thickness can be controlled at will on a nanometer scale. In order to fabricate the high-quality LB film, it is desirable to know the molecular orientation in the LB film *in situ* and non-destructively. For this purpose, the infrared (IR) spectroscopic technique is very suitable. In particular, a recent Fourier transform (FT) IR spectrophotometer has fairly good sensitivity and signal-to-noise ratio, so that ultra-thin LB film even at a monolayer level can

be measured. In practice, transmission measurements in combination with reflection-absorption (RA) measurements³ are often used for analyzing molecular orientations in LB films since the electric vector in the transmission measurements of LB films on IR-transparent materials is parallel to the film surface, while that in the RA measurements of LB films on metal surfaces is perpendicular to it. For instance, Umemura et al.⁴ quantitatively estimated the molecular orientation angle in the 9-monolayer LB film of cadmium stearate by this method. Ozaki et al. also applied this method to other functionalized LB films.^{5,6} As another way in evaluating molecular orientation, Yarwood et al. proposed the way of attenuated total reflection (ATR) spectra in combination with RA spectra.⁷⁻⁹ They investigated the nature and extent of molecular ordering in alternate-layer LB films of 4-*n*-heptadecylamido-4'-nitrostilbene/stearic acid and a functionalized diarylalkyne (JT11) with this method.⁹ However, these methods have disadvantage in that molecular orientations of LB films in transmission (or ATR) and RA measurements are sometimes different because of the difference in substrates used for both measurements. On the other hand, the ordinary infrared external reflection (ER) measurements of LB films on non-metallic substrates have some advantage in that it gives negative or positive reflection-absorbances, depending upon the direction of the transition moment, the angle of incidence, and the polarization of incident beam.¹⁰⁻¹² For example, the molecular orientation of Langmuir film (spread monolayer on water) was studied by the FT-IR ER technique.^{13,14} Here, the reflection-absorbance A is defined by the equation : $A = \log(R_0/R)$, where R_0 and R are reflectances without and with film sample on substrate, respectively. On the other hand, Mielczarski and Yoon¹⁵ studied the molecular orientation in spontaneously adsorbed ethyl xanthate ($C_2H_5OCS_2^-$ ion) on a semiconductor, cuprous sulfide (chalcocite), from aqueous solutions by the infrared ER technique. In this study, however,

the observed spectra were discussed by using Hansen's approximate formulae¹⁶ for calculating theoretical reflection-absorbance values of the three-phase (air-thin film-substrate) system. These approximate equations were derived from Hansen's exact ones¹⁶ by expanding them in terms of αd ¹⁷ : α is the absorption coefficient given by $\alpha \equiv 4\pi k/\lambda$ where k is the extinction coefficient of the film, λ the wavelength *in vacuo*, and d the thickness of the film. Thus, these formulae, along with similar approximation formulae derived by McIntyre,^{18, 19} do not hold when the film is too thick or when the film has strongly absorbing structural groups. What is more, these are based on the optically isotropic approximation for the complex refractive indices. In evaluating the orientation angle of an oriented molecule rigorously, optical anisotropy should be considered. Recently, Parikh and Allara¹¹ have applied the rigorous 4x4 transfer matrix theory developed by Yeh for multilayered anisotropic films.²⁰ With the aid of complex refractive indices obtained by the Kramers-Kronig transformation, they succeeded to analyze the structure of highly organized thin films on gold, carbon, and silica.

In this study, much easier and convenient theoretical method was developed for the uniaxially oriented LB film, by anisotropically expanding Hansen's isotropic optical theory for multilayered system.¹⁶ Though this expansion could be done very easily, obtained new equations can be applied to the analysis of the molecular orientation in thin LB films on any kinds of substrates.

Experimental

Pure stearic acid used in this study was the same as that reported previously.²¹ Distilled water was made by a modified Mitamura Riken Model PLS-DFR automatic lab still consisting of a reverse osmosis module, an ion-exchange column, and a double distiller. Langmuir films of cadmium stearate were

prepared by spreading a 1.0 mg/mL benzene solution of stearic acid on water containing 3×10^{-4} M CdCl_2 and buffered with 3×10^{-4} M NaHCO_3 to pH 6.2. All the reagents were of highly pure (>98%) or spectroscopic grade (benzene). After waiting 10 min to allow the solvent to be fully evaporated, the Langmuir film was compressed at the compression velocity of $19.5 \text{ cm}^2/\text{min}$ up to the surface pressure of 30 mN/m , and then transferred by the conventional LB method²² onto finely polished gallium arsenide circular wafers with the (100) crystalline plane which were produced in Sumitomo Electric Industries, Ltd. The gallium arsenide wafers had been doped with silicon at carrier concentration of $1.8 \times 10^{26} \text{ cm}^{-3}$. The wafers had been cleaned by successive ultrasonication in ethanol, acetone, and dichloromethane for 10 minutes each at 20°C in advance. Dipping and withdrawing speeds of the wafers were 5 mm/min , and the transfer ratio was 0.97 ± 0.05 throughout the experiments. For RA measurements, 100 nm thick silver-evaporated slide glass was used as a substrate. The silver evaporation was done at a speed of $2 \text{ \AA/sec}$ under vacuum of approximately $6 \times 10^{-7} \text{ Torr}$.

FT-IR spectra in ER measurements and in RA measurements of isotopically substituted LB films were recorded on a Nicolet Model 710 FT-IR spectrophotometer, and those in other RA and transmission measurements were recorded on a Nicolet Model 6000C spectrophotometer. All measurements were performed with a resolution of 4 cm^{-1} , using MCT detectors. For reflection measurements, a Harrick Model RMA-1DG/VRA versatile reflection attachment with retro-mirror and focus transfer accessory was used. The *p*- and *s*-polarized beams were obtained through a Hitachi Au/AgBr wire-grid polarizer. The degree of polarization of the polarizer was 98% at 3000 cm^{-1} . With decreasing the wavenumber, the degree of polarization was improved. For example, it was above 99% at the wavenumber below 2000 cm^{-1} . In order to improve the

degree of polarization, we tried to use two polarizers in parallel with each other. In this condition, however, the through-put was lowered, so that the signal-to-noise ratio (S/N) was degraded. Then, we were obliged to use a single polarizer, although the degree of polarization would effect the spectroscopic property near the Brewster angle. For ER measurements, the angle of incidence θ was 50° or 30° in the p - or s -polarized beams, respectively, and θ was 85° for RA measurements. The p - and s -polarized infrared spectra of the same substrates without LB films were measured as references. The number of interferogram accumulations was 5000, 3000, and 500 for ER, RA, and transmission measurements, respectively.

In elevating the temperature of LB films for RA measurements, the same method was used as that reported previously.²³ For the transmission measurements of KBr pellets, a Hitachi IRH-3 vertical heating cell equipped with two NaCl windows was used. The temperature of the sample was determined by a copper-constantan thermocouple, whose reference was fixed at 0°C by a Komatsu-Electronics ZC-114 zero compensator.

The spacing of the LB film was determined by X-ray diffractometry using a Shimadzu VD-1 diffractometer operated at 30 kV-30 mA. The divergence slit was 0.24 mm and the receiving slit was 0.20 mm.

Results and Discussion

(A) Theoretical section

First, we need to calculate reflection and transmission coefficients as well as the electric field intensities in any layer for p - and s -polarized beams in obtaining theoretical reflection-absorbances. In order to prevent too complex calculation, the uniaxial optical property which is often the case in the LB film

was assumed. In this condition, two optical constants are inevitable as anisotropic optical constants. These are $\tilde{n}_{jo}$ and $\tilde{n}_{je}$ whose principal axis are parallel to the surface parallel (x - or y -direction in Fig. 1) and the surface normal (z -direction in Fig. 1) of the LB film, respectively. Here, the subscript j refers to the location number of the stratified layer, and o or e stands for ordinary (s -polarization) or extraordinary (p -polarization), respectively. The wave symbols ($\sim$) are attached to all complex values in this paper. The meaning of introduction of anisotropic optical constants in calculation is as follows. In general, if there is a uniaxial anisotropy in a crystal, the incident natural ray is divided into two rays with s - and p -polarizations. In these rays, the s -polarized ray refracts according to Snell's law, while the p -polarized ray does not follow the law. The isotropic theory is applicable to the s -polarized ray, since Snell's law holds well in an isotropic medium. Hansen's theory which is based on the optical isotropic assumption is widely known in calculating optical properties in stratified media. In his theory, the term, $\tilde{\xi} (= (\tilde{n}_j^2 - n_1^2 \sin^2 \theta_1)^{1/2})$, is defined to be $\tilde{n}_j \cos \tilde{\theta}_j$. This definition is based on Snell's law and for the s -polarized ray in a uniaxial anisotropic system, $\tilde{\xi} = (\tilde{n}_{jo}^2 - n_1^2 \sin^2 \theta_1)^{1/2} = \tilde{n}_{jo} \cos \tilde{\theta}_j$. In p -polarization measurements, the propagation direction is different from that in the s -polarization.²⁴ Since this is the intrinsic difference in the present phenomena, the definition of $\tilde{\xi}$ should be modified for the p -polarization. For this purpose, the following equation by Drude^{25,26} (eq 1) was referred. Drude's equations are those for calculating reflection coefficient for 2-layer systems comprising an isotropic layer and a uniaxial anisotropic layer. From the isotropic layer, a ray is incident at various angles of incidence. The problem is to extend this for any number of stratified layer systems. According to Drude, the reflection coefficient at the boundary between 1st and 2nd layer, $\tilde{r}_{12}$, for p -polarized beam can be written by

$$\tilde{r}_{12} = \frac{\tilde{n}_{2o}\tilde{n}_{2e}\cos\theta_1 - \tilde{n}_{1o}(\tilde{n}_{2e}^2 - \tilde{n}_{1o}^2\sin^2\theta_1)^{1/2}}{\tilde{n}_{2o}\tilde{n}_{2e}\cos\theta_1 + \tilde{n}_{1o}(\tilde{n}_{2e}^2 - \tilde{n}_{1o}^2\sin^2\theta_1)^{1/2}}. \quad (1)$$

First, this equation was transformed into the next one :

$$\begin{aligned} \tilde{r}_{12} &= \frac{\frac{1}{\tilde{n}_{1o}}\cos\theta_1 - \frac{1}{\tilde{n}_{2o}\tilde{n}_{2e}}(\tilde{n}_{2e}^2 - \tilde{n}_{1o}^2\sin^2\theta_1)^{1/2}}{\frac{1}{\tilde{n}_{1o}}\cos\theta_1 + \frac{1}{\tilde{n}_{2o}\tilde{n}_{2e}}(\tilde{n}_{2e}^2 - \tilde{n}_{1o}^2\sin^2\theta_1)^{1/2}} \\ &= \frac{A - B}{A + B} \end{aligned} \quad (2)$$

where

$$A = \frac{1}{\tilde{n}_{1o}}\cos\theta_1 \quad (3)$$

$$B = \frac{1}{\tilde{n}_{2o}\tilde{n}_{2e}}(\tilde{n}_{2e}^2 - \tilde{n}_{1o}^2\sin^2\theta_1)^{1/2}. \quad (4)$$

Next, for investigating the relation between Drude's equation and Hansen's equation, the same term, $\tilde{r}_{12}$, can be written in Hansen's way¹⁶ as eq 5

$$\tilde{r}_{12} = \frac{(\tilde{m}_{11} + \tilde{m}_{12}\tilde{q}_2)\tilde{q}_1 - (\tilde{m}_{21} + \tilde{m}_{22}\tilde{q}_2)}{(\tilde{m}_{11} + \tilde{m}_{12}\tilde{q}_2)\tilde{q}_1 + (\tilde{m}_{21} + \tilde{m}_{22}\tilde{q}_2)} \quad (5)$$

where $\tilde{q}_j = \cos\tilde{\theta}_j / \tilde{n}_{jo}$ (for $j=1, 2$), and since a 2-layer system is considered, the following relation can be referred.

$$\begin{bmatrix} \tilde{m}_{11} & \tilde{m}_{12} \\ \tilde{m}_{21} & \tilde{m}_{22} \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} \cos\tilde{\beta}_2 & -\frac{i}{\tilde{q}_2}\sin\tilde{\beta}_2 \\ -\frac{i}{\tilde{q}_2}\sin\tilde{\beta}_2 & \cos\tilde{\beta}_2 \end{bmatrix}. \quad (6)$$

Thus, eq 5 was quite simplified as eq 7 by eq 6.

$$\tilde{r}_{12} = \frac{\tilde{q}_1 - \tilde{q}_2}{\tilde{q}_1 + \tilde{q}_2}. \quad (7)$$

Dimensions of $A, B, \tilde{q}_1$, and $\tilde{q}_2$ are all the same (reciprocal dimension of refractive index). Then, eqs 2 and 7 was compared to obtain principles of transformation

from isotropic equation to anisotropic one.

$$\tilde{q}_1 = \frac{\cos\theta_1}{\tilde{n}_{1o}} \rightarrow A = \frac{\cos\theta_1}{\tilde{n}_{1o}} \quad (8)$$

$$\tilde{q}_2 = \frac{\cos\tilde{\theta}_2}{\tilde{n}_{2o}} \rightarrow B = \frac{1}{\tilde{n}_{2o}\tilde{n}_{2e}} (\tilde{n}_{2e}^2 - \tilde{n}_{1o}^2 \sin^2\theta_1)^{1/2} \quad (9)$$

The relation (8) has no deep meaning, since there is no change in the transformation. This is because the 1st layer was assumed to be isotropic in this model.^{25, 26} The key in the transformation is the relation (9). This relation can be simplified as follows :

$$\cos\tilde{\theta}_2 \rightarrow \frac{\tilde{\xi}_2}{\tilde{n}_{2e}} \quad (10)$$

In this way, the principle of transformation was obtained. This can be generalized to be :

$$\cos\tilde{\theta}_j \rightarrow \frac{\tilde{\xi}_j}{\tilde{n}_{je}}. \quad (11)$$

Here, $\tilde{\xi}_j$ is defined to be $\tilde{\xi}_j = (\tilde{n}_{je}^2 - \tilde{n}_{1o}^2 \sin^2\theta_1)^{1/2}$. The mathematical value of this notation is changed from Hansen's one, since Snell's law does not hold for p -polarized beam in anisotropic system as mentioned above. Then, other substitutions for parameters in Hansen's equation follow. From the relation (11), $\tilde{q}_j$ can be written by

$$\tilde{q}_j = \frac{\cos\tilde{\theta}_j}{\tilde{n}_{jo}} \rightarrow \frac{\tilde{\xi}_j}{\tilde{n}_{jo}\tilde{n}_{je}}. \quad (12)$$

Further, the relation (11) was applied to $\tilde{\beta}_j$.

$$\tilde{\beta}_j = \frac{2\pi h_j \tilde{n}_{jo} \cos\tilde{\theta}_j}{\lambda} \rightarrow \frac{2\pi h_j \tilde{n}_{jo} \tilde{\xi}_j}{\lambda \tilde{n}_{je}} \quad (13)$$

where h_j is the thickness of the thin film of j th layer, and λ the wavelength of the incident beam. After replacing $\tilde{q}_j$ by relation 12, the rest equations in the paper of Hansen are unnecessary to change. Those equations are described below.

$$\tilde{M}_j = \begin{bmatrix} \cos \tilde{\beta}_j & \frac{-i}{\tilde{q}_j} \sin \tilde{\beta}_j \\ -i \tilde{q}_j \sin \tilde{\beta}_j & \cos \tilde{\beta}_j \end{bmatrix} \quad (14)$$

$$\tilde{N}_k(z) = \begin{bmatrix} \cos \left(\frac{2\pi}{\lambda} \tilde{\xi}_k (z - z_{k-1}) \right) & \frac{i}{\tilde{q}_k} \sin \left(\frac{2\pi}{\lambda} \tilde{\xi}_k (z - z_{k-1}) \right) \\ i \tilde{q}_k \sin \left(\frac{2\pi}{\lambda} \tilde{\xi}_k (z - z_{k-1}) \right) & \cos \left(\frac{2\pi}{\lambda} \tilde{\xi}_k (z - z_{k-1}) \right) \end{bmatrix} \quad (15)$$

$$\tilde{r}_p = \frac{(\tilde{m}_{11} + \tilde{m}_{12} \tilde{q}_N) \tilde{q}_1 - (\tilde{m}_{21} + \tilde{m}_{22} \tilde{q}_N)}{(\tilde{m}_{11} + \tilde{m}_{12} \tilde{q}_N) \tilde{q}_1 + (\tilde{m}_{21} + \tilde{m}_{22} \tilde{q}_N)} \quad (16)$$

$$\tilde{t}_{Hp} = \frac{2 \tilde{q}_1}{(\tilde{m}_{11} + \tilde{m}_{12} \tilde{q}_N) \tilde{q}_1 + (\tilde{m}_{21} + \tilde{m}_{22} \tilde{q}_N)} \quad (17)$$

$$\tilde{t}_{Ep} = \frac{\tilde{n}_{1o}}{\tilde{n}_{No}} \tilde{t}_{Hp} \quad (18)$$

$$R_p = |\tilde{r}_p|^2, \quad \delta_p^r = \arg \tilde{r}_p \quad (19)$$

$$T_p = \frac{\text{Re}(\tilde{q}_N)}{\text{Re}(\tilde{q}_1)} |\tilde{t}_{Hp}|^2, \quad \delta_p^t = \arg \tilde{t}_{Ep} \quad (20)$$

where notations of all variables, except for $\tilde{n}_{jo}$ and $\tilde{n}_{je}$, used here are along those in Hansen's paper.¹⁶ $\tilde{M}_j$ is the complex characteristic matrix, and $\tilde{N}_{k(z)}$ is the reciprocal of $\tilde{M}_j$. The reflection and transmission coefficients for p -polarized electric vector are represented by $\tilde{r}_p$ and $\tilde{t}_{Ep}$. The phase changes for reflection and transmission at any interfaces are indicated by δ_p^r and δ_p^t , respectively. R_p and T_p are reflectance and transmittance, respectively. Here, the permeability was always assumed to be unity. Axiomatically, these equations are reduced to

be that of Hansen's isotropic equations if $\tilde{n}_{jo} = \tilde{n}_{je}$. With these equations, $R_p + T_p = 1$ holds well whenever each layer is non-absorbing. In the case of s -polarization, substituting $\tilde{n}_{jo}$ for $\tilde{n}_{je}$ in eq 11, 12 and 13, and putting $\tilde{p}_j = \tilde{n}_{jo} \cos \tilde{\theta}_j$, the conventional Hansen's equations are valid. With the above equations, absorbances and electric field intensities in anisotropic multilayered system can be calculated at will. Actual results for infrared reflection measurements will be seen in the following examples.

(B) ER measurements of LB film of cadmium stearate on GaAs

We have reported the molecular orientation in LB films of cadmium stearate on gallium arsenide wafer analyzed by infrared ER technique with Hansen's approximate formulae where only the extinction coefficient k in LB films were treated anisotropically, under the assumption that refractive index n was isotropic.¹² In the present treatment, refractive index n can also be anisotropic. The ER spectra of the 9-monolayer LB film on gallium arsenide are shown in Figure 2. The angle of incidence θ_1 in p -polarization measurements was chosen to be 50° because intensity of reflection-absorbance contains experimental error to a certain extent when θ_1 is near the Brewster angle (73° in this case).¹² In the case of s -polarization measurements, θ_1 was chosen as 30° . In p -polarization measurements, bands due to the antisymmetric and symmetric CH_2 stretching vibrations (2917 and 2850 cm^{-1} , respectively), antisymmetric COO^- stretching vibration (1543 cm^{-1}) and CH_2 scissoring vibration (1462 and 1472 cm^{-1}) give negative peaks, while the symmetric COO^- stretching band (1433 cm^{-1}) and band progression due to the CH_2 wagging modes ($1400 \sim 1200 \text{ cm}^{-1}$) give positive peaks. In s -polarization measurements, all bands show negative peaks. The symmetric COO^- stretching band and the band progression are very weak in absolute intensity. By the calculation method mentioned above, the

reflection-absorbances in p -polarization measurements for the transition moments perfectly oriented parallel or perpendicular to the film surface, A_{px}° and A_{pz}° , as well as A_{sx}° and A_{sz}° in s -polarization measurements, can be obtained. In the calculation, the refractive indices $n_o=1.48$ and $n_e=1.56$ (the real part of $\tilde{n}_o$ and $\tilde{n}_e$) obtained by ellipsometry²⁷ for a behenic acid monolayer in the solid condensed state where the hydrocarbon chain axis is oriented normal to the surface were borrowed, since there is no reliable infrared data and the change in n of saturated alkanes is very slight throughout near- and mid-IR region.^{28,29} The extinction coefficient of the symmetric CH_2 stretching vibration ($\nu_s(\text{CH}_2)$) of the stearyl group at 2850 cm^{-1} in the bulk crystal (k_{bulk}) is known to be 0.2 at room temperature.³⁰ Thus, $k_o(=k_x=k_y)$ and $k_e(=k_z)$ are determined to be $3k_{bulk}/2=0.3$ and $3k_{bulk}=0.6$, respectively.¹² Accordingly, $n_1=1.0$, $\tilde{n}_{2o}=1.48+0.3i$, $\tilde{n}_{2e}=1.56$, $n_3=3.28$,³¹ $\nu=2850 \text{ cm}^{-1}$, $\theta=50^\circ$ and $h=22.5 \text{ nm}$ were adopted for calculation of A_{px}° and A_{sx}° , while the values of $\tilde{n}_{2o}=1.48$ and $\tilde{n}_{2e}=1.56+0.6i$ were substituted instead in calculating A_{pz}° and A_{sz}° . The calculated results are shown by solid lines in Figure 3. The dotted line in the same figure represents the results obtained by isotropic Hansen's approximate formulae in which n_2 (refractive index of LB film) was 1.48 ($n_{2x}=n_{2y}=n_{2z}=1.48$). By considering the anisotropy of refractive index, the values of A_{pz}° have significantly changed from the isotropic case. The values of A_{px}° and A_{sx}° were not changed at all, since n_{2o} stays constant at 1.48. A_{sz}° is always zero, since the electric vector is always normal to the transition moment.

Next, the orientation angles were calculated as follows. Here, an ellipsoid of extinction coefficient is considered, because of the optical anisotropy of the uniaxial crystal. This ellipsoid can be represented by the following equations:

$$k_{2o}=k_x=k_y=\frac{3}{2} k_{bulk} \sin^2 \phi \quad (21)$$

$$k_{2e}=k_z=3 k_{bulk} \cos^2 \phi \quad (22)$$

where ϕ is the orientation angle. With eq 11~20, the reflection-absorbances in p -polarization measurements, A_p , were calculated for various orientation angles, ϕ . By comparing the theoretical value A_p with the observed value A_{obs} , the most appropriate orientation angle was determined.

In this manner, the orientation angle of each transition dipole moment was calculated by the theoretical values only in p -polarization measurements throughout this study. Since the extinction coefficient, k_{bulk} , of $\nu_s(\text{CH}_2)$ was 0.2, the rest extinction coefficients at 25 °C were determined by transmission spectra in the KBr pellet to be 0.264, 0.251, and 0.110 for $\nu_a(\text{CH}_2)$, $\nu_a(\text{COO}^-)$, and $\nu_s(\text{COO}^-)$, respectively. The calculated results for various orientation angle were summarized in Table 1. From the values of the orientation angles, α and β , of the transition dipole moment of $\nu_a(\text{CH}_2)$ and $\nu_s(\text{CH}_2)$, the tilt angle γ of the molecular axis of the hydrocarbon chain of cadmium stearate from the surface normal is determined to be 13.8°, since these three directions are mutually orthogonal,⁴

$$\cos^2\alpha + \cos^2\beta + \cos^2\gamma = 1. \quad (23)$$

Repeated experiments gave similar values. This value is somewhat bigger than that (7°) measured by transmission and RA spectra.⁴ Thus, X-ray diffraction measurements were performed for the present LB film. The result is shown in Figure 4. The four peaks are apparently seen at $2\theta = 3.58, 5.33, 7.12$ and 8.89° corresponding to the 2nd, 3rd, 4th and 5th order diffractions, respectively. Since the wavelength of the Cu K- α line is 1.54 Å, the bilayer long spacing is determined to be 4.95 nm as the mean value. On the other hand, the spacing of 21-monolayer LB film of cadmium stearate on a slide glass was 5.03 nm.^{32,33} Thus, it is suggested that the structure of the LB film made on a gallium arsenide substrate is slightly different from that on the slide glass. According to Sugi et al.,³⁴ the bilayer long spacing, d in nm, of cadmium salt of n -fatty acid

changes with the number of carbon atoms n as :

$$d = 0.53 + s n \quad (24)$$

where s is a constant. In cadmium stearate, n is 18, so that s is determined to be 0.246 nm. Since the typical value of the distance between alternate carbon atoms in alkyl chain is 0.254 nm,³⁵ the chain tilting angle γ of the LB film on gallium arsenide is calculated to be $\cos^{-1}(0.246/0.254)=14.4^\circ$ in good agreement with that obtained by infrared ER measurements within experimental error. Since, as deduced from the S/N ratio in Fig. 2, these angles may well have experimental errors of $\pm 1^\circ$. Thus, it can be concluded that the observed orientation angles by ER measurements are reliable. In the same way, the orientation angle of the dipole moment of $\nu_s(\text{COO}^-)$ was 15.1° which is a little smaller than that (18°) of the LB films prepared on a slide glass.⁴ In Table 1, only the absolute band intensity of $\nu_a(\text{COO}^-)$ is much stronger than that expected from theoretical value A_{px}° (-0.0080), so that the orientation angle was not calculated. The exact reason is not clear for the moment. However, three possible reasons may be proposed: (1) electrons are transferred from the substrate to the cadmium cation since the gallium arsenide wafer was the silicon-doped n-type semiconductor, (2) the dipole interaction in the thin LB film made on the gallium arsenide wafer is different from that in the bulk crystal, or (3) The shape of the most intense $\nu_a(\text{COO}^-)$ band in ERS is highly distorted due to its anomalous dispersion in refractive index, with an appreciably different frequency from that in the transmission spectrum.²⁶ Possibilities (1) and (2) could cause the extinction coefficient of $\nu_a(\text{COO}^-)$ in the LB film on a gallium arsenide wafer to be different from that of the bulk crystal in KBr pellet. The most feasible possibility (3) may well cause the inaccuracy of the observed absolute intensity.

Using above equations, the other simulations such as the dependence of

reflection-absorbance on film thickness can be made. The result of reflection-absorbance in p -polarization measurements for the symmetric CH_2 stretching band, A_{px}° , is shown in Figure 5. Adopted optical constants were the same as those mentioned above. For comparison, the result of A_{px} obtained by Hansen's approximate formula¹⁶ with the same optical constants, except for $\tilde{n}_2=1.48+0.3i$, is shown in the same figure. If the film thickness is thinner than 50nm, there is no appreciable difference between more exact and approximate values. Above 50 nm, however, the difference starts to appear and becomes significant above 100 nm. Thus, when a film to be examine is thick, the more exact treatment is necessary. The dependence of reflection-absorbance on extinction coefficient of LB film (k_2) was also examined, but there were only small differences between the two values in the range from $k_2=0$ to $k_2=2.0$.

(C) RA study of thermal stability in LB films of cadmium stearate

As previously reported,²³ the thermal stability of 9-monolayer LB film of cadmium stearate was studied qualitatively by infrared RA spectra using the surface selection rule³⁶ which is characteristic of infrared RA measurements.

In this study, our new theoretical method was applied to the same RA spectra to monitor the change in the molecular orientation angle quantitatively with elevating temperature of the LB film. The spectra of the RA measurements are shown in Figure 6. Using eq 11~20, dependences of reflection-absorbance of $\nu_s(\text{CH}_2)$ on the angle of incidence in RA measurements at 30 °C were calculated. The adopted optical constants are the same as those in the previous section (B), except for $\tilde{n}_3$ (silver)=0.62+25.1i, 2.20+47.2i, and 2.56+50.7i at ca. 2900, 1543, and 1433 cm^{-1} , respectively.⁴ The results are shown in Figure 7 where both A_{px}° , A_{pz}° and A_{sx}° in RA measurements were drawn. By now, in discussing RA measurements, only A_{pz}° has been taken into account and A_{px}° has generally been

ignored by the reason that A_{px}° is negligibly weak.³⁷ However, A_{px}° calculated in this study, especially at around the angle of incidence of 85° , is regarded to be significant. Consequently, k_{2o} was also taken into account as well as k_{2e} in calculating A_p . Besides, k_{bulk} of the KBr pellet was measured as a function of temperature. The obtained values of k_{bulk} at various temperature are shown in Figure 8. Then, with eq 21 and 22, the orientation angles at each temperature were calculated.³⁸ In the case of $\nu_s(\text{CH}_2)$ at 30°C , the orientation angle ϕ is 85.4° for $A_{obs}=0.0023$, while the orientation angle of the same band is 83.2° when putting $k_{2o}=0$ ($A_{px}^{\circ}=0$). On the other hand, the orientation angle for $\nu_a(\text{CH}_2)$ at 30°C is 83.2° . When putting $k_{2o}=0$, it was calculated to be 81.6° . From these results, the tilt angle of hydrocarbon chain γ is calculated to be 8.2° , while it is calculated to be 10.8° when putting $k_{2o}=0$. It should be noted that the value 8.2° is apparently smaller than the value 10.8° , as much as 24%. Then, it is found that this uniaxial anisotropic evaluation method is especially significant when the orientation angle is relatively small. The obtained result, 8.2° , is very close to that (7°) obtained by the transmission and RA method.⁴ Orientation angles for various bands and for the hydrocarbon chain axis calculated at various temperatures are summarized in Figure 9. With increasing temperatures, the orientation angle of the hydrocarbon chain axis γ slightly increased below 90°C , but it drastically increases in the range $90\sim 110^{\circ}\text{C}$, and is saturated above 120°C . In the case of $\nu_a(\text{COO}^-)$ and $\nu_s(\text{COO}^-)$, on the other hand, the values of the orientation angles themselves are different from that of the hydrocarbon chain, but their temperature dependences are fully incorporated with each other. This result is principally consistent with that reported by Naselli et al.³⁹ With the increase in temperature above 90°C , these orientation angles were changed toward the *so-called* magic angle, 54.7° which corresponds to the completely disordered state, indicating that the present analysis gives very

reasonable values.

(D) RA study of an effect of monolayer location on thermal stability

The above experiments were carried out about homogeneous LB films. However, our new method can be applied to orientation evaluation of any kinds of multilayered heterogeneous LB films. In this section, therefore, the method was applied to the study of the effect of monolayer location on thermal stability.⁴⁰ In order to examine the effect of monolayer location on the order–disorder phase transition, three kinds of 9–monolayer LB films of cadmium stearate–d₃₅ (represented as 'D') in which the 1st, 5th and 9th layer from the substrate was substituted by undeuterated stearates (represented as 'H') were prepared. The schematic models of the three, denoted by 1H8D, 4D1H4D and 8D1H, are illustrated in Figure 10. The observed RA spectra are summarized and reproduced in Figure 11. The band intensities in the CH₂ stretching vibration region are very weak because only a monolayer of cadmium stearate is contributed to this region. However, appreciably good signal–to–noise ratios are found for such a thin layer. All of the films display similar spectral changes in this figure. Then, the evaluation method was applied. At 2850 cm⁻¹, $k_{bulk}=0.2$ and $k_{bulk}=0$ were adopted for the H and D layer, respectively. The thickness of each monolayer was 2.5 nm. The rest optical constants were the same as those used in the former section (C). The results for the orientation angles are shown in Figure 12. All the transition temperatures are around 100 °C. At low temperature, there is no large difference in γ among different monolayer locations. At 122 °C, however, the orientation angle of the $\nu_s(\text{CH}_2)$ becomes 59.8°, 62.7°, and 66.1° and the values of γ are 50.4°, 44.3° and 38.2°, respectively, when the undeuterated stearate monolayer is located in the 1st, 5th, and 9th layer, respectively. These results suggest that the farther the location becomes from

the substrate, the lower the chain disorder is, or the higher the thermal stability is. This may be because the internal pressure originated from the attraction forces among molecules in LB film decreases as the location of the layer becomes far from the substrate.^{40, 41} In this way, the new evaluation method could clearly specify the change of the molecular orientation with the monolayer location, much better than the previous semi-quantitative method.^{40, 41}

Conclusion

In this study, Hansen's optical theory for multilayered thin films were developed with the aid of Drude's theoretical speculation to build up a new method for calculating the infrared reflection-absorbances for uniaxial anisotropic LB films. By using this method, the molecular orientation angles in LB films on the gallium arsenide wafer and on the silver-evaporated slide glass were obtained. From these analyses, it was found that the developed calculation method is especially useful for sensitive RA measurements, where precise orientation angles were obtained by considering the value of A_{px}° . Finally, additional informations for thermal stability of the LB films of cadmium stearate were clarified with this method.

Acknowledgment

The authors thank professor emeritus Tohru Takenaka of this institute for his warm encouragement during this work. They are indebted to Dr. Koji Tada of Sumitomo Electric Industries, Ltd. for his kind gift of gallium arsenide wafers used in the present study. This work was supported by the Grant-in-Aid for Scientific Research 03640406 from the Ministry of Education, Science and Culture, Japan, to whom the authors' thanks are due.

References

- (1) Sugi, M.; Sakai, K.; Saito, M.; Kawabata, Y.; Iijima, S. *Thin Solid Films* **1985**, 69, 132.
- (2) Kamata, T.; Umemura, J.; Takenaka, T.; Koizumi, N. *J. Phys. Chem.* **1991**, 95, 4092.
- (3) Greenler, R. G. *J. Chem. Phys.* **1966**, 44, 310.
- (4) Umemura, J.; Kamata, T.; Kawai, T.; Takenaka, T. *J. Phys. Chem.* **1990**, 94, 62.
- (5) Enomoto, S.; Ozaki, Y.; Kuramoto, N. *Langmuir* **1993**, 9, 3219.
- (6) Terashita, S.; Nakatsu, K.; Ozaki, Y.; Mochida, T.; Araki, T.; Iriyama, K. *Langmuir* **1992**, 8, 3051.
- (7) Song, Y. P.; Petty, M. C.; Yarwood, J.; Feast, W. J.; Tsibouklis, J.; Mukherjee, S. *Langmuir* **1992**, 8, 257.
- (8) Lukes, P. J.; Petty, M. C.; Yarwood, J. *Langmuir* **1992**, 8, 3043.
- (9) Song, Y. P.; Petty, M. C.; Yarwood, J.; Feast, W. J.; Tsibouklis, J.; Mukherjee, S. *Langmuir* **1992**, 8, 262.
- (10) Allara, D. L. ; Nuzzo, R. G. *Langmuir* **1985**, 1, 52.
- (11) Parikh, A. N.; Allara, D. L.; *J. Chem. Phys.* **1992**, 96, 927.
- (12) Hasegawa, T.; Umemura, J.; Takenaka, T. *J. Phys. Chem.* **1993**, 97, 9009.
- (13) Dluhy, R. A. *J. Phys. Chem.* **1986**, 90, 1373.
- (14) Gericke, A.; Michailov, A. V.; Hühnerfuss, H. *Vib. Spectrosc.* **1993**, 4, 335.
- (15) Mielczarski, J. A.; Yoon, R. H. *J. Phys. Chem.* **1989**, 93, 2034.
- (16) Hansen, W. N. *J. Opt. Soc. Am.* **1968**, 58, 380.
- (17) Hansen, W. N. *Symp. Faraday Soc.* No.4 (The Faraday Soc., London, 1970) p.27.
- (18) McIntyre, J. D. E.; Aspnes, D. E. *Surface Sci.* **1971**, 24, 417.

- (19) McIntyre, J. D. E. *Symp. Faraday Soc.* **1970**, 4, 61.
- (20) Yeh, P.; *J. Opt. Soc. Am.* **1979**, 69, 742.
- (21) Kimura, F.; Umemura, J.; Takenaka, T. *Langmuir* **1986**, 2, 96.
- (22) Blodgett, K. B. *J. Am. Chem. Soc.* **1934**, 56, 495.
- (23) Hasegawa, T.; Kamata, T.; Umemura, J.; Takenaka, T. *Chem. Lett.* **1990**, 1990, 1543.
- (24) Hasegawa, T.; Umemura, J.; Takenaka, T. *Appl. Spectrosc.* **1993**, 47, 338.
- (25) Drude, P. *Ann. Physik U. Chem. N. F.* **1889**, 32, 584.
- (26) Ishino, Y.; Ishida, H. *Langmuir*, **1988**, 4, 1341.
- (27) Paudler, M.; Ruths, J.; Riegler, H. *Langmuir* **1992**, 8, 184.
- (28) Goplen, T. G.; Cameron, D. G.; Jones, R. N. *Appl. Spectrosc.* **1980**, 34, 657.
- (29) Pearl, J.; Ngoh, M.; Ospina, M.; Khanna, R. *J. Geophys. Res.* **1992**, 96E, 17477.
- (30) Popenoe, D. D.; Stole, S. M.; Porter, M. D. *Appl. Spectrosc.* **1992**, 46, 79.
- (31) Kudo, K. *Kiso Bussei Zuhyo (Tables for fundamental solid state physics)* (Kyoritsu Shuppan, Tokyo, 1972) p.454.
- (32) Kamata, T.; Umemura, J.; Takenaka, T. *Chem. Lett.* **1988**, 1988, 1231.
- (33) Matsuda, A.; Sugi, M.; Fukui, T.; Iijima, S.; Miyahara, M.; Otsubo, Y. *J. Appl. Phys.* **1977**, 48, 771.
- (34) Sugi, M; Fukui, T; Iijima, S; Iriyama, K. *Bull. Electrotech. Lab.* **1979**, 43, 825.
- (35) Abrahamsson, S; Sydow, E. *von Acta Cryst.* **1954**, 7, 591.
- (36) for example : Chollet, P. A.; Messier, J.; Rosilio, C. *J. Chem. Phys.* **1976**, 64, 1042.
- (37) Allara, D. L.; Naselli, C. *Langmuir* **1985**, 1, 52.
- (38) It is possible that the use of k_{bulk} is not suitable enough for the analysis of

LB film, since the melting behavior can be different between the bulk and film.^{39,40} Thus, it is the second best choice. However, at least, it may be suitable enough at low temperatures where the LB film is ordered and at above 120 °C where it is fully disordered.

(39) Naselli, C.; Rabolt, J. F.; Swalen, J. D. *J. Chem. Phys.* **1985**, 82, 2136.

(40) Umemura, J.; Takeda, S.; Hasegawa, T.; Kamata, T.; Takenaka, T.; *Spectrochimica Acta.* **1994**, 50A, 1563.

(41) Umemura, J.; Takeda, S.; Hasegawa, T.; Takenaka, T. *J. Mol. Struct.* **1993**, 297, 57.

Table.1 Orientation angles ϕ of the transition moments obtained using extinction coefficients in bulk crystal (k_{bulk}) and observed reflection-absorbances (A_{obs}) of typical bands in 9-monolayer LB film of Cd stearate on GaAs.

Band	cm^{-1}	k_{bulk}	A_{obs}	ϕ / degree
$\nu_{\text{a}}(\text{CH}_2)$	2917	0.264	-0.0125	78.3
$\nu_{\text{s}}(\text{CH}_2)$	2850	0.200	-0.0102	83.0
$\nu_{\text{a}}(\text{COO}^-)$	1543	0.251	-0.0119	—
$\nu_{\text{s}}(\text{COO}^-)$	1433	0.110	0.00598	15.1

Figure captions

Figure 1 Schematic model for heterogeneous stratified and parallel layered uniaxial system. $\tilde{n}_o$ and $\tilde{n}_e$ denote ordinary and extra ordinary complex refractive indices, respectively.

Figure 2 Infrared external reflection spectra of 9-monolayer LB film of Cd stearate prepared on GaAs wafer measured by *s*-polarized (upper) and *p*-polarized (bottom) beams at 30° and 50°, respectively.

Figure 3 Calculated anisotropic ($n_x=n_y=1.48$, $n_z=1.56$) reflection-absorbances for $\nu_s(\text{CH}_2)$ band at 2850 cm^{-1} of 9-monolayer LB film of Cd stearate prepared on GaAs as a function of the angle of incidence. The reflection-absorbance components for the transition moment oriented perfectly parallel (A_{px}° and A_{sx}°) or perpendicular (A_{pz}° and A_{sz}°) to the film surface are shown. Dashed lines show isotropic ($n_x=n_y=n_z=1.48$) results. For other optical constants, see the text.

Figure 4 X-ray diffraction pattern of 9-monolayer LB film of Cd stearate on GaAs wafer.

Figure 5 Calculated reflection-absorbance for $\nu_s(\text{CH}_2)$ at 2850 cm^{-1} of LB films of Cd stearate on GaAs wafer as a function of film thickness. Exact results are shown by solid line, and approximate results are shown by dotted line.

Figure 6 Reflection-absorbance spectra of 9-monolayer LB film of Cd stearate on Ag-evaporated slide glass at various temperatures.

Figure 7 Calculated anisotropic reflection-absorbances for $\nu_s(\text{CH}_2)$ band at 2850 cm^{-1} of 9-monolayer LB film of Cd stearate prepared on Ag-evaporated slide glass as a function of the angle of incidence. The reflection-absorbance components for the transition moment oriented

perfectly parallel (A_{px}° and A_{sx}°) or perpendicular (A_{pz}° and A_{sz}°) to the film surface are shown. Insert is an enlarged figure in which dotted line shows A_{sx}° . For the optical constants, see the text.

Figure 8 The extinction coefficients (k_{bulk}) of $\nu_a(\text{CH}_2)$ ($\square$), $\nu_s(\text{CH}_2)$ ($\bullet$), $\nu_a(\text{COO}^-)$ ($\blacktriangle$) and $\nu_s(\text{COO}^-)$ (Δ) bands in bulk crystal of Cd stearate in KBr pellet.

Figure 9 Temperature dependence of orientation angles in 9-monolayer LB film of Cd stearate. ($\square$) : $\nu_a(\text{CH}_2)$, ($\bullet$) : $\nu_s(\text{CH}_2)$, (Δ) : $\nu_a(\text{COO}^-)$, ($\blacktriangle$) : $\nu_s(\text{COO}^-)$ and ($\blacksquare$) : γ .

Figure 10 Schematic model for 9-monolayer LB film of Cd stearate- d_{35} in which 1st, 5th, or 9th layer is substituted by undeuterated Cd stearate.

Figure 11 Infrared reflection-absorbance spectra of (a) 1H8D, (b) 4D1H4D, and (c) 8D1H in the C-H stretching vibration region at various temperatures.

Figure 12 Temperature dependence of orientation angles in LB films of (a) 1H8D, (b) 4D1H4D, and (c) 8D1H in the C-H stretching vibration region. ($\square$) : $\nu_a(\text{CH}_2)$, ($\bullet$) : $\nu_s(\text{CH}_2)$ and ($\blacksquare$) : γ .

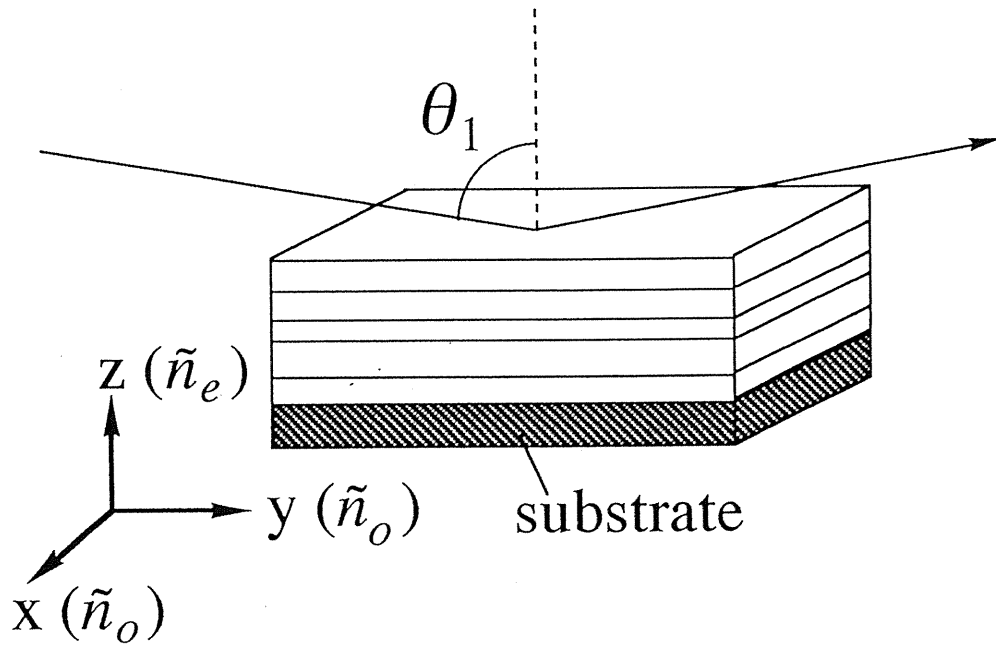


Fig. 1. T. Hasegawa, S. Takeda, A. Kawaguchi and J. Umemura

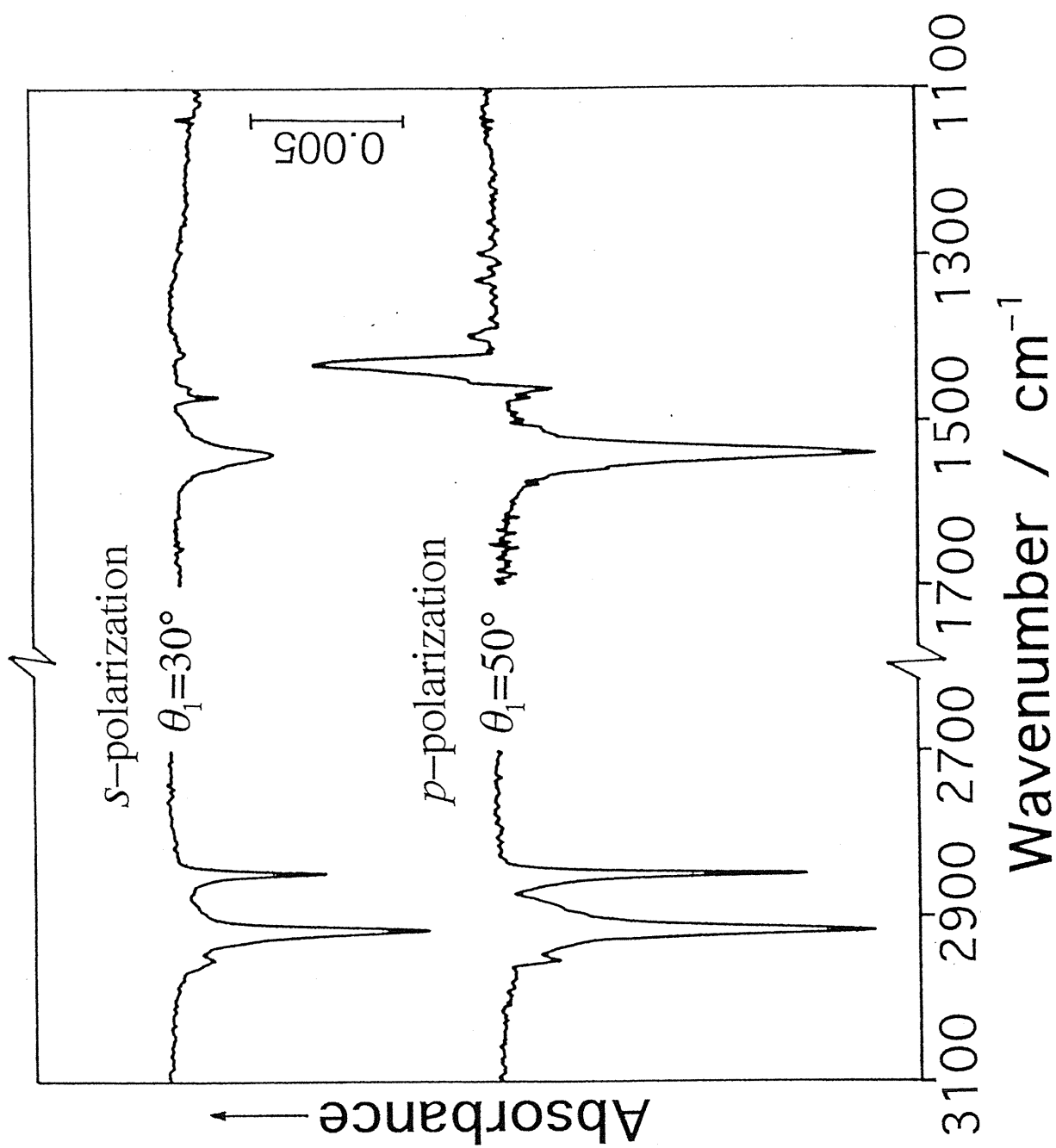


Fig. 2. T. Hasegawa, S. Takeda, A. Kawaguchi and J. Umemura

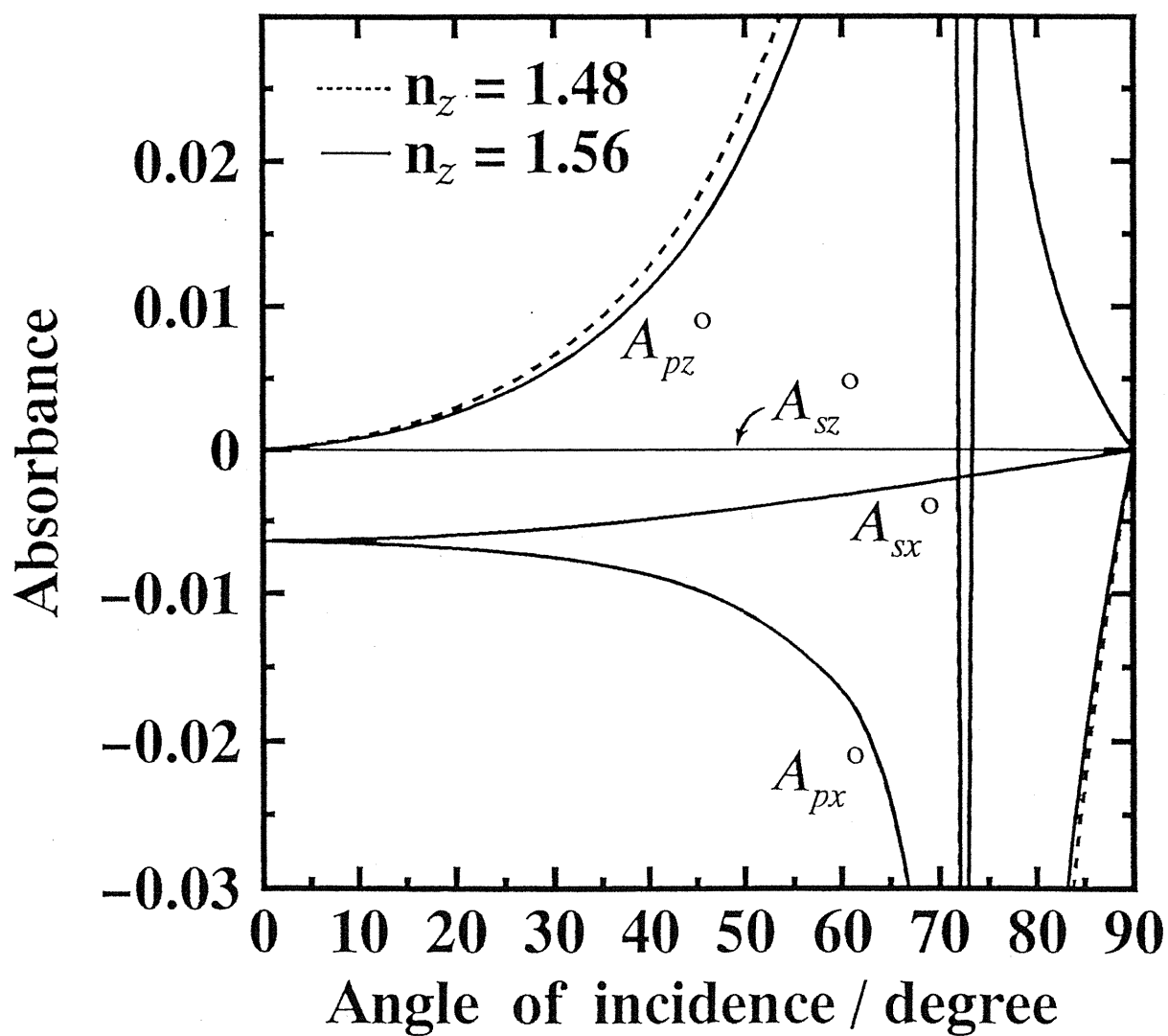


Fig. 3. T. Hasegawa, S. Takeda, A. Kawaguchi and J. Umemura

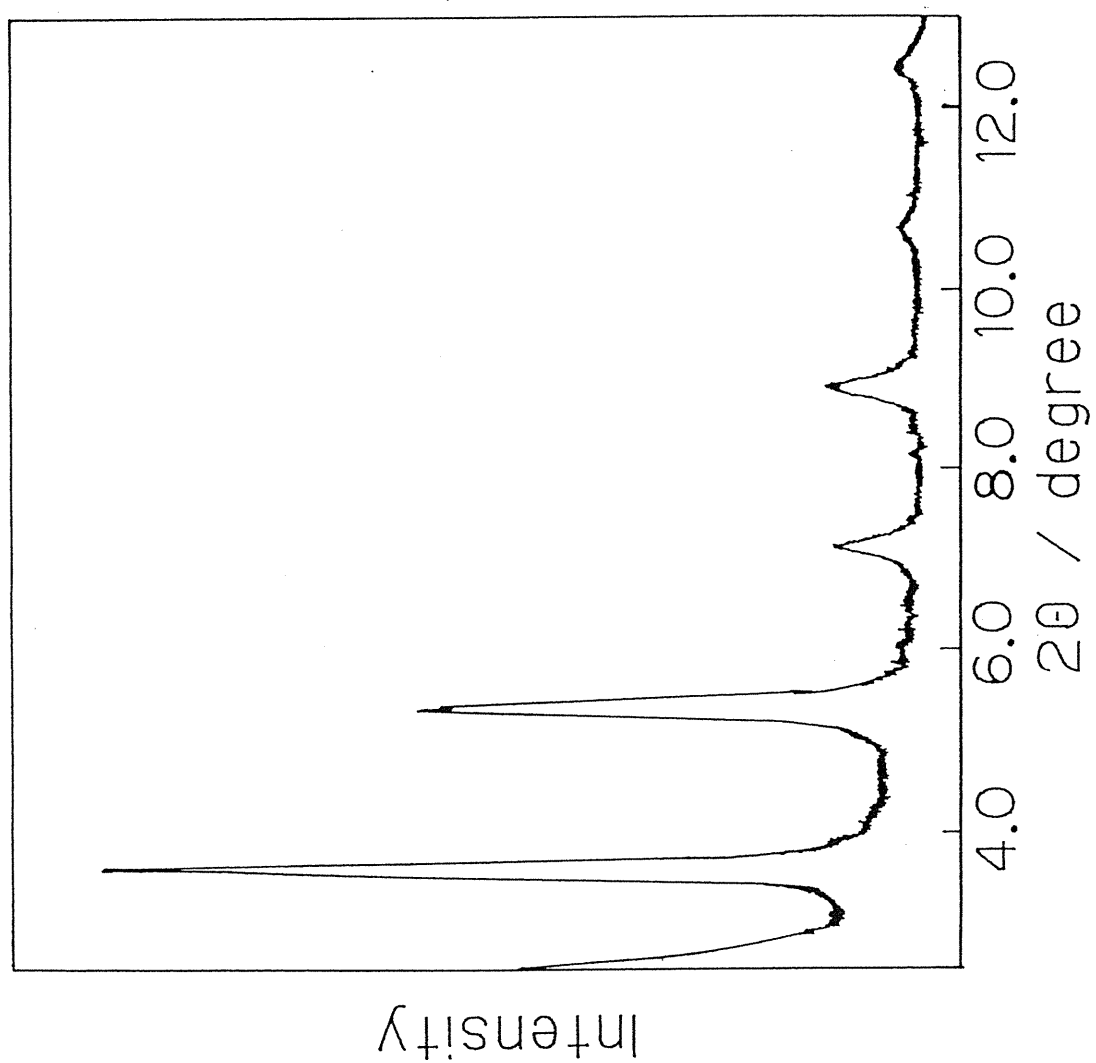


Fig. 4. T. Hasegawa, S. Takeda, A. Kawaguchi and J. Umemura

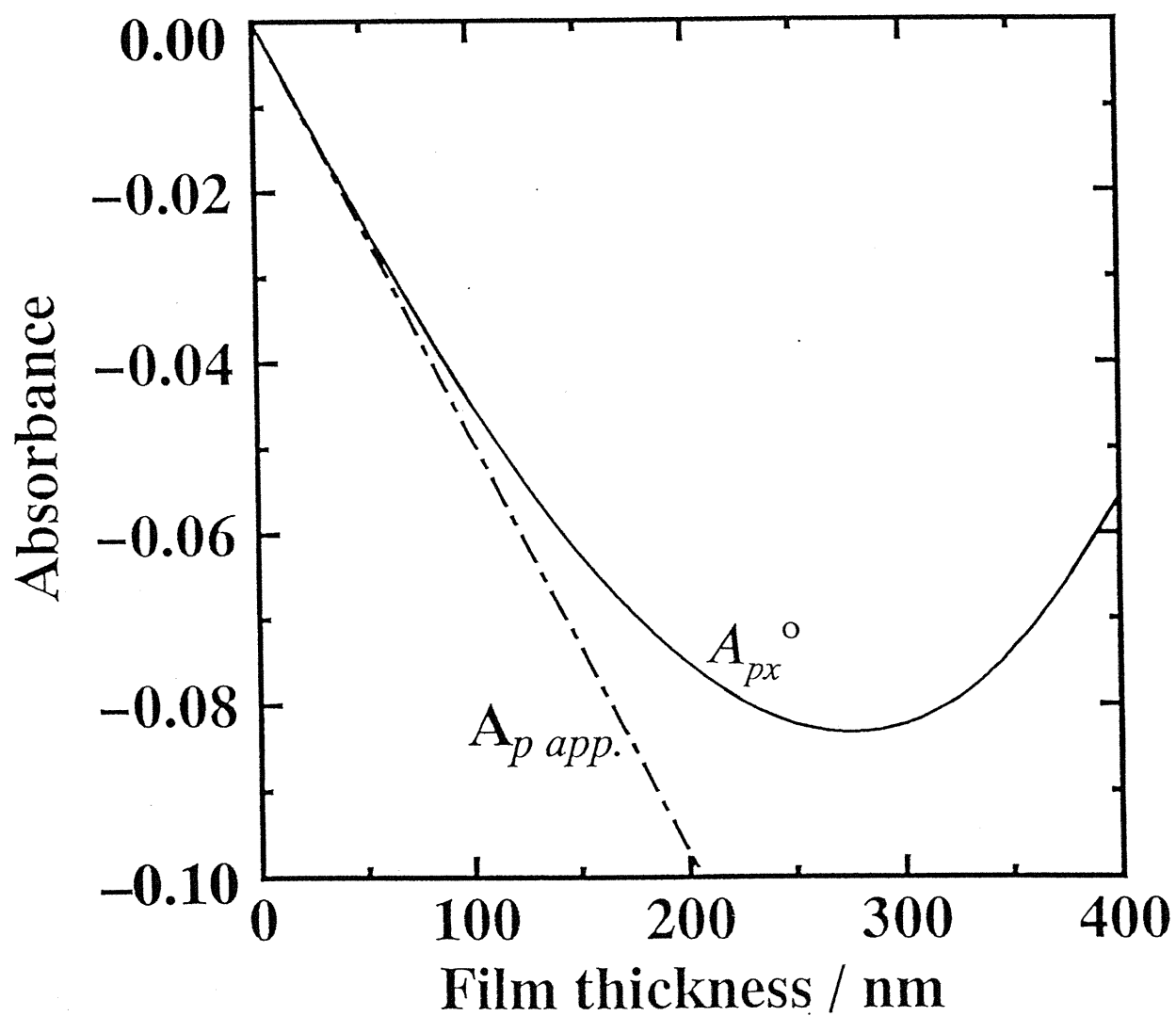


Fig. 5. T. Hasegawa, S. Takeda, A. Kawaguchi and J. Umemura

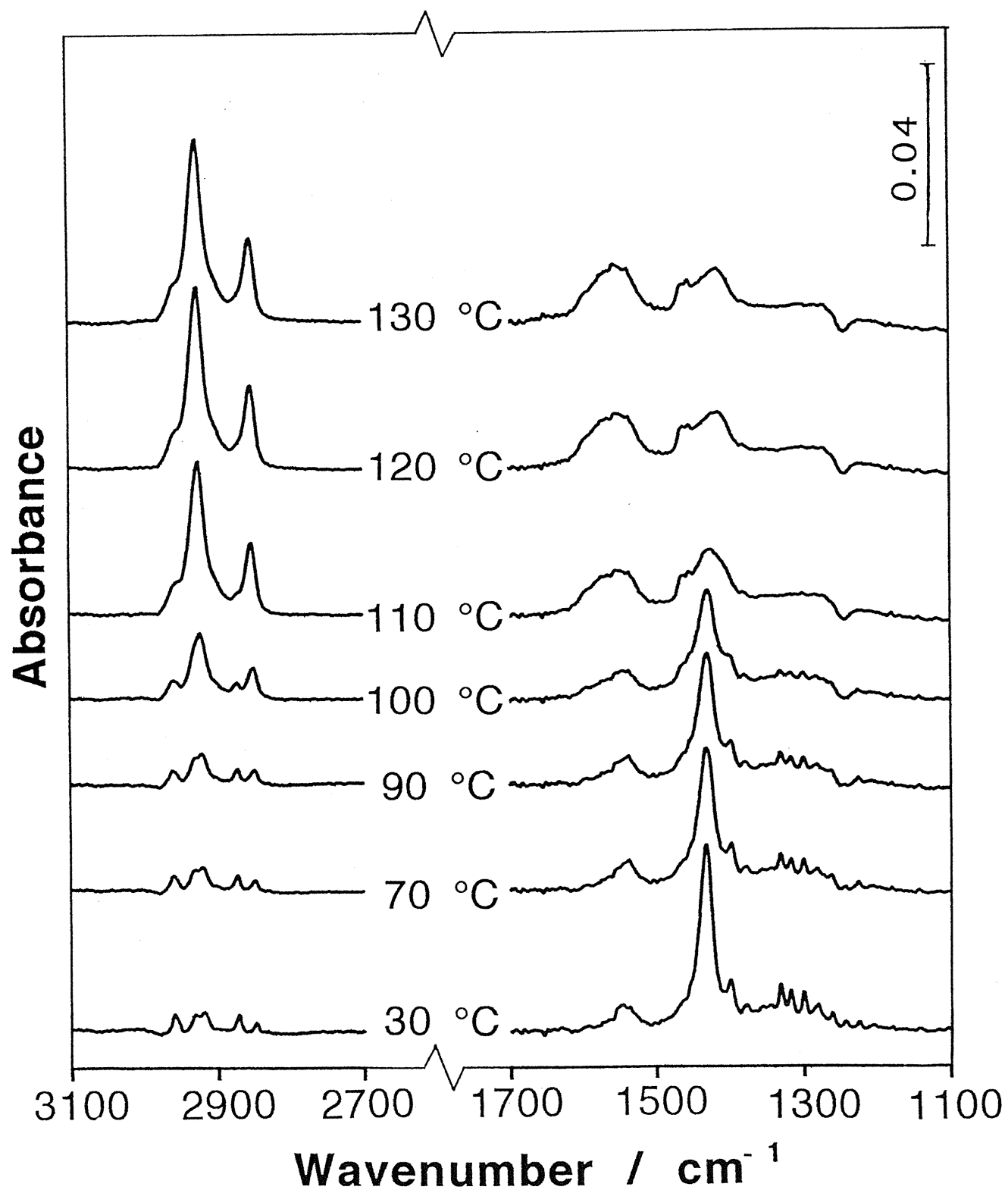


Fig. 6. T. Hasegawa, S. Takeda, A. Kawaguchi and J. Umemura

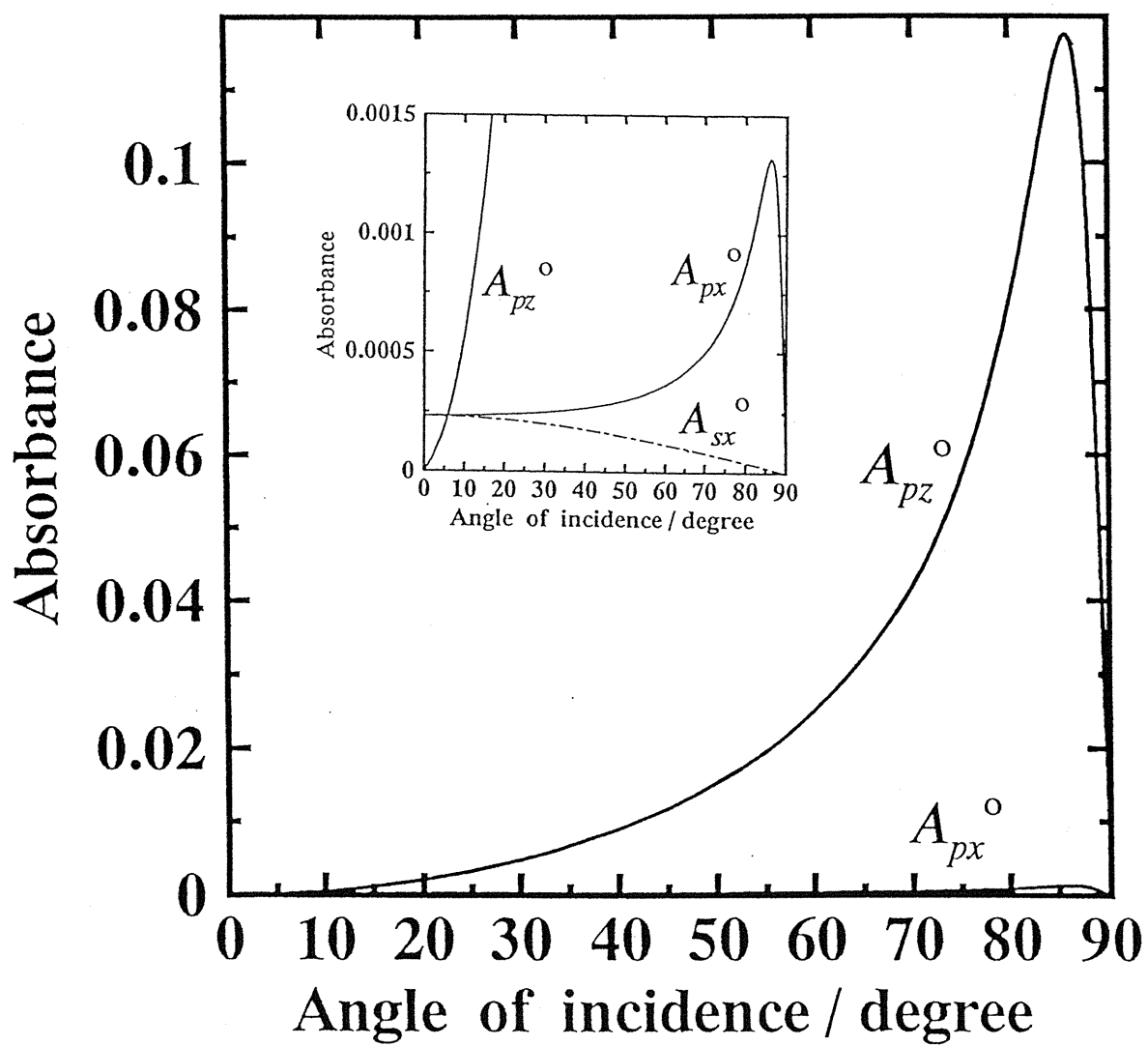


Fig. 7. T. Hasegawa, S. Takeda, A. Kawaguchi and J. Umemura

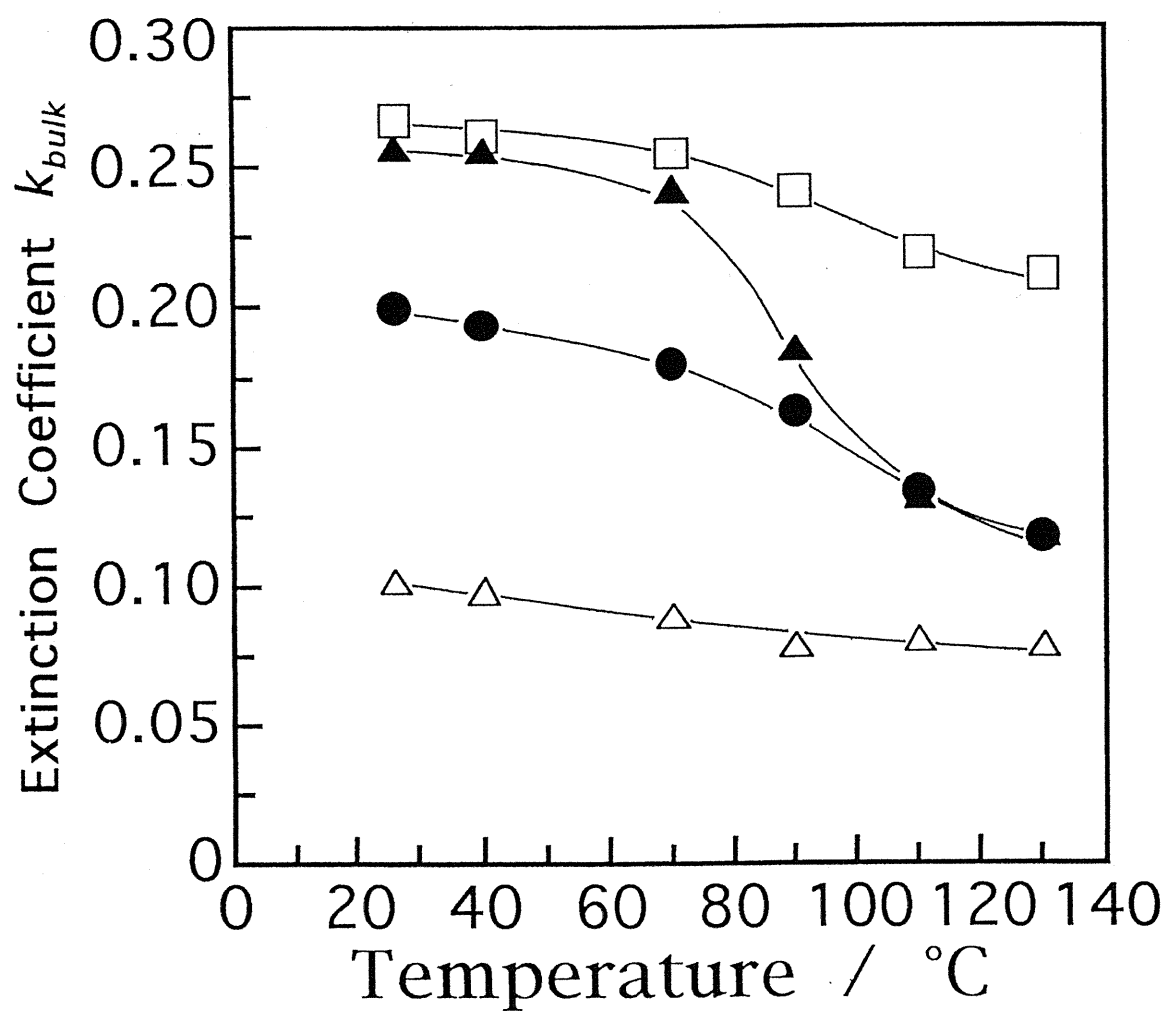


Fig. 8. T. Hasegawa, S. Takeda, A. Kawaguchi and J. Umemura

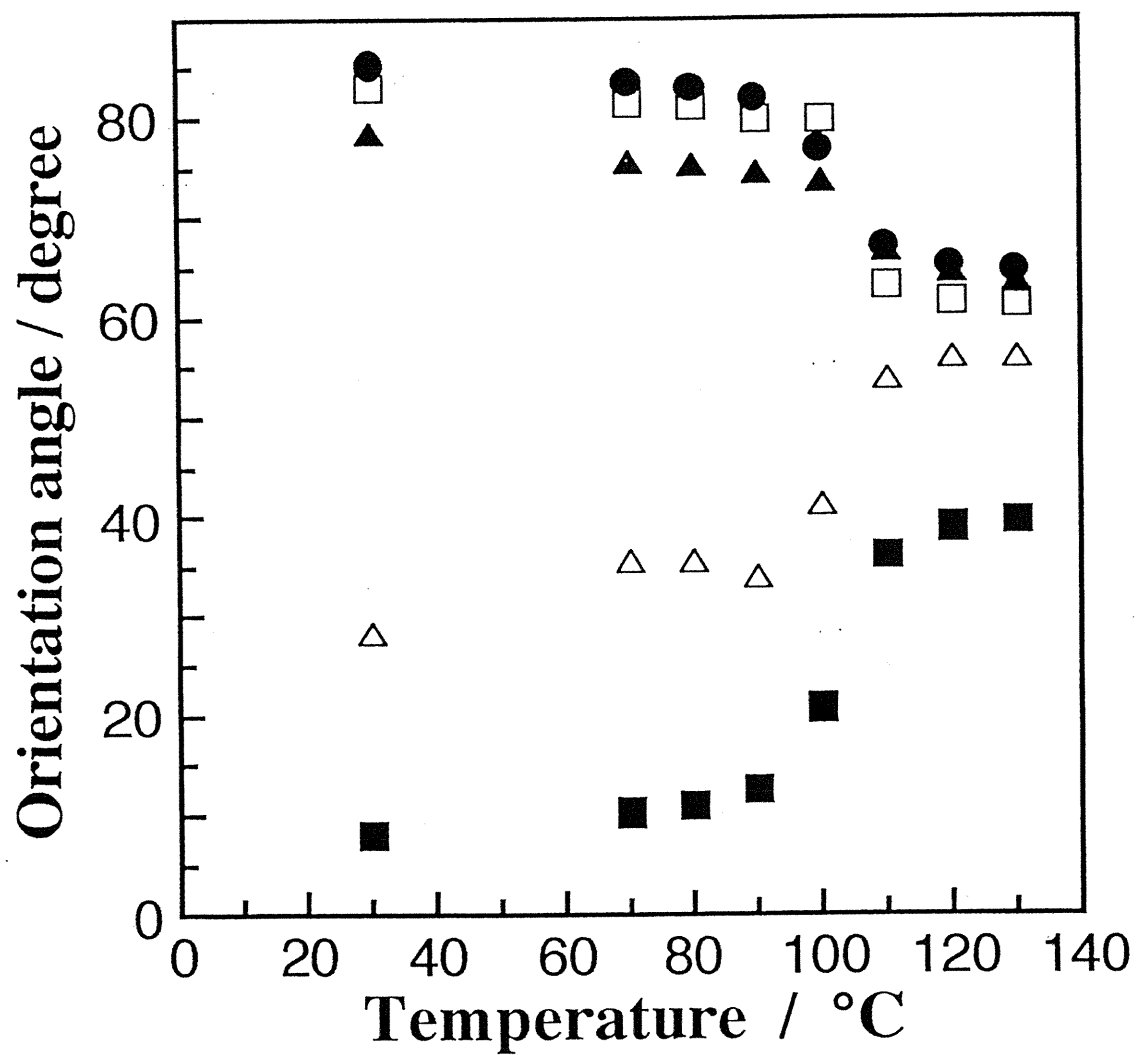


Fig. 9. T. Hasegawa, S. Takeda, A. Kawaguchi and J. Umemura

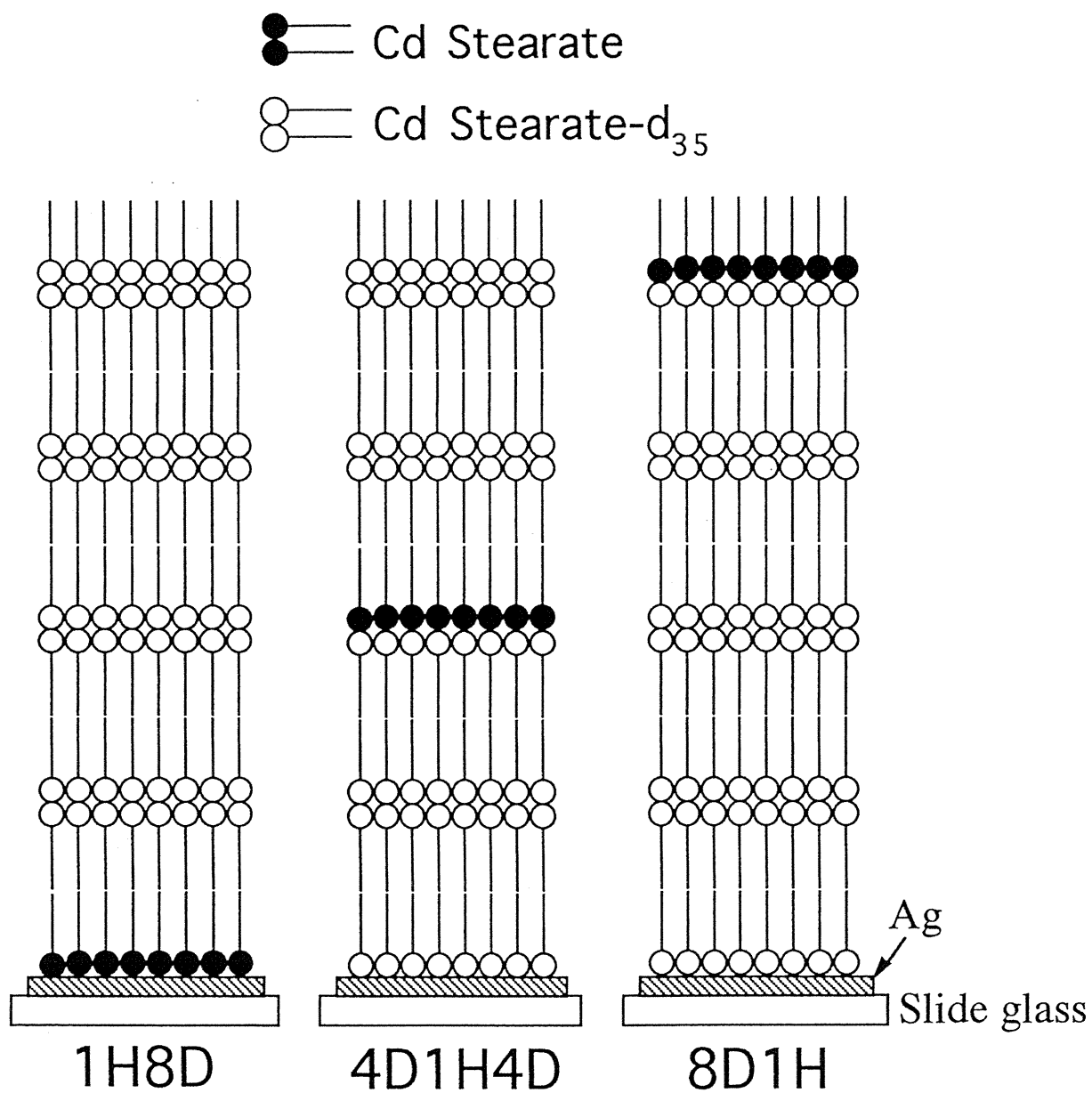


Fig. 10 T. Hasegawa, S. Takeda, A. Kawaguchi and J. Umemura

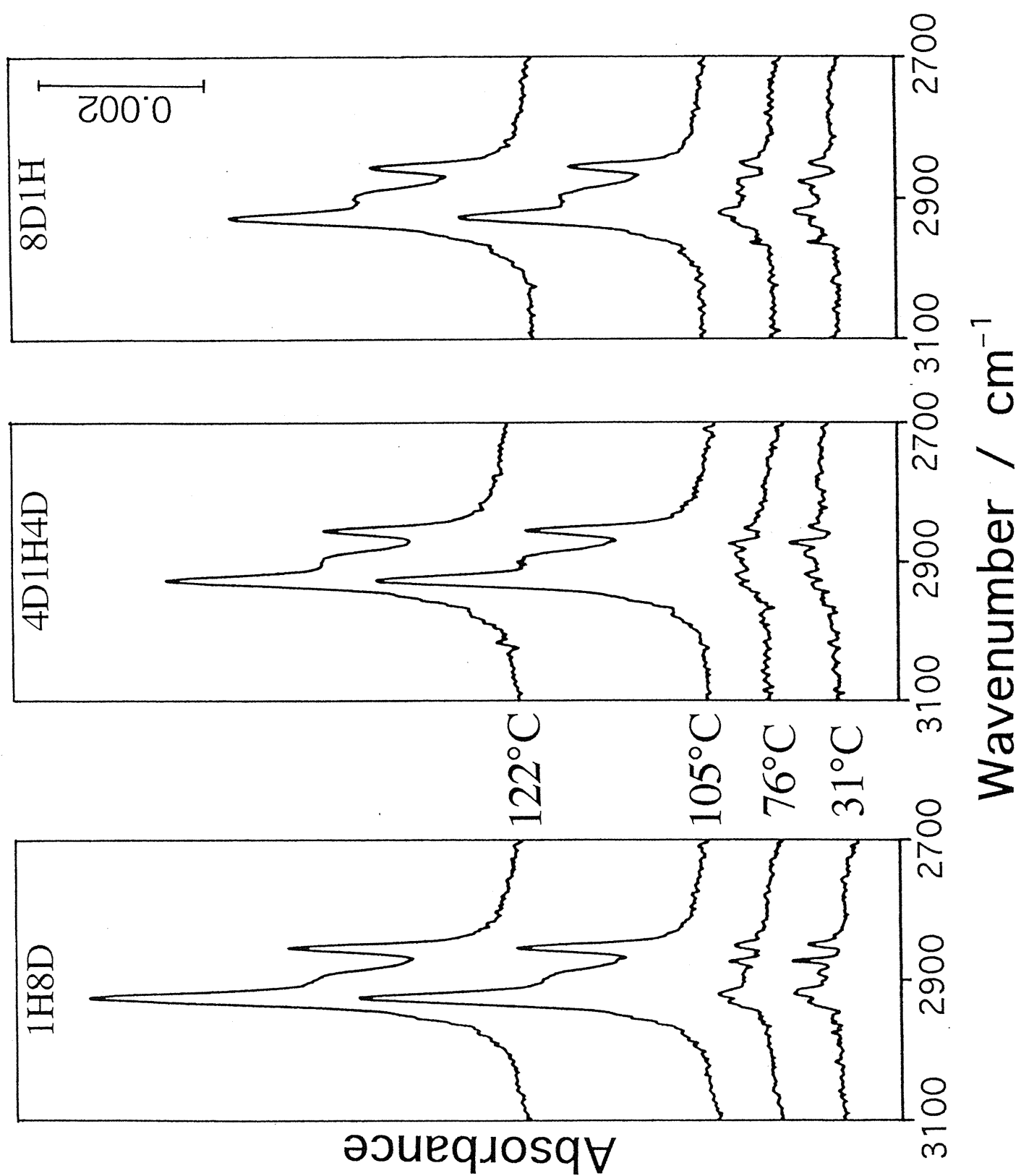


Fig. 11. T. Hasegawa, S. Takeda, A. Kawaguchi and J. Umemura

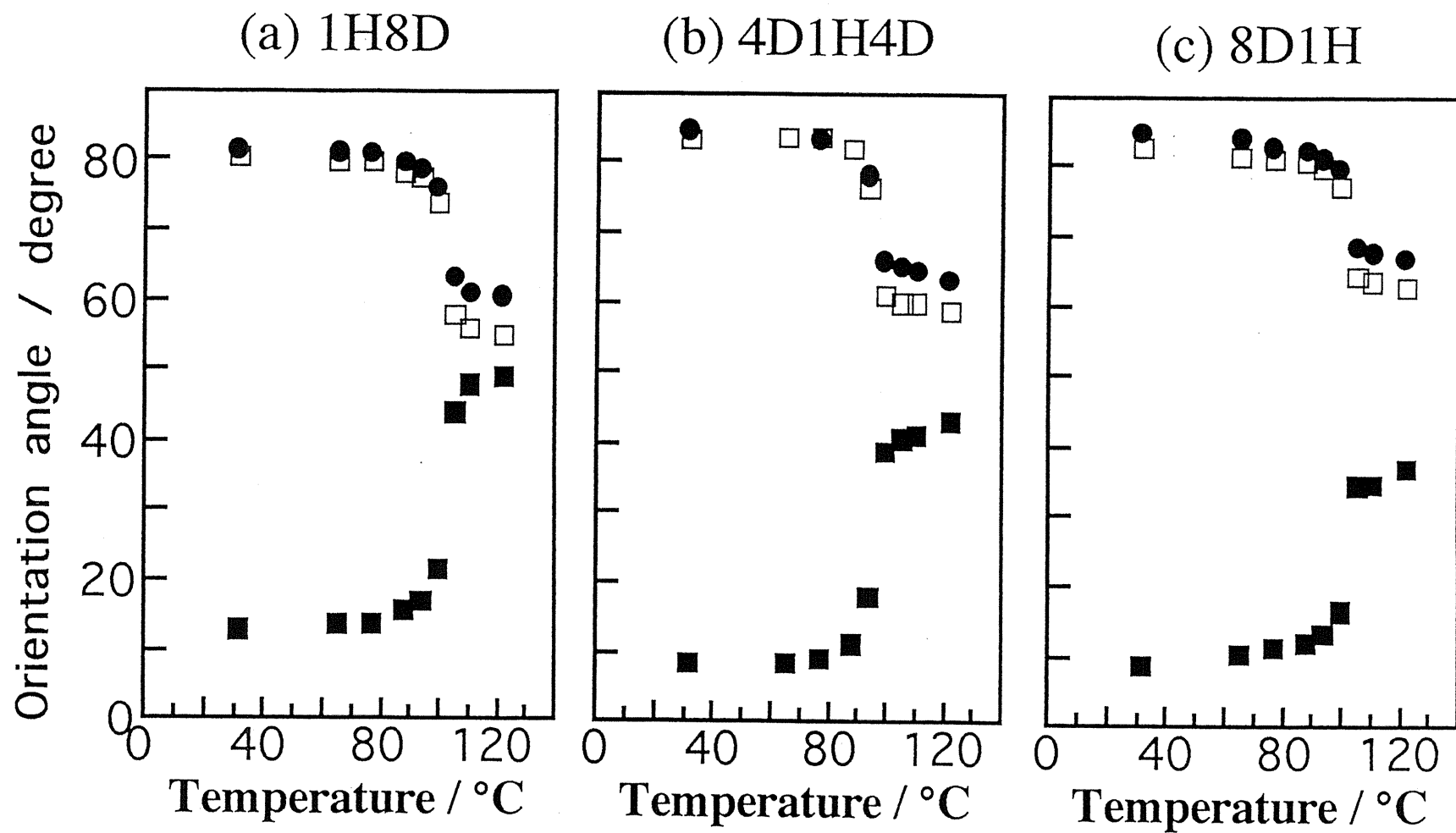


Fig. 12. T. Hasegawa, S. Takeda, A. Kawaguchi and J. Umemura