

多角入射分解赤外分光法の原理と実際

長谷川 健

Principle and Operation of Multiple-Angle Incidence Resolution Spectroscopy

Takeshi HASEGAWA

Light is theorized sophisticatedly in Maxwell's equations as propagation of a plane wave, in which the electric field oscillations are perpendicular to the running direction of the light. This means that light is a 'transverse' electromagnetic wave. It would be of great interest, however, if we would consider a new spectroscopic technique for surface analysis by use of 'longitudinal-wave' light, although such a virtual light is unavailable in nature. This study originally began just for fun, but it has been accomplished to be a practically useful analytical technique. The novel technique based on the concept of virtual light is named multiple-angle incidence resolution spectrometry. The multiple-angle incidence resolution spectrometry theory is constructed on a regression equation that is largely different from ordinary equations that are used for description of physical laws. Multiple-angle incidence resolution spectrometry coupled with FT-IR has already been employed in various ways to study orientations of molecular adsorbates on interfaces. In this article, details of the principle and practical procedures of multiple-angle incidence resolution spectrometry are described, which have not been mentioned elsewhere.

Key words: molecular orientation, thin films, spectroscopic analysis, anisotropic structure

分光学の歴史は、光と分子の相互作用を記述するのに必要な物理パラメーターに着目して、それらすべてのパラメーターを広い範囲に測定することを目指して発展してきた。まずは人間にもっとも身近な可視光領域での原子発光や分子吸収分光のスペクトル測定から始まり、測定波長領域の拡大、極短時間スケールへの挑戦、波長限界を超える微小空間分解能への挑戦、極微弱光測定への挑戦などが続いている。

一方、光と分子の相互作用を量子論的に取り扱おうとフェルミの黄金律を中心とした理論体系が基幹となり、ここから双極子モーメントやラマン散乱テンソルの偏光解析という発想が自然に生まれる。調和振動子近似を超えれば、近赤外分光や第二高調波発生などの非線形分光も自然に発想される。同じ光と分子の相互作用でも、電磁気学的に記述すれば、いわゆるベール・ランベルトの式に到達し、これは多変量解析と結びついてケモメトリックスとして発展

し、吸光係数の異方性に着目した分子配向解析といった発想も生んできた。

こうした主流から離れて思考の遊びを楽しむことを端緒に、仮想光による計測法である“多角入射分解分光 (multiple-angle incidence resolution spectrometry; MAIRS) 法¹⁾”を考案した。ここでいう仮想光とは、光の進行方向に平行な電場振動をもつ光のことで、仮想的な縦波を意味する。実験的に縦波光を作り出すには金属面上での反射により、ごく表面近傍にのみ作り出すなど、保存場が成り立つ限られた厚みの範囲でしか実現できない。こうした光の常識をかわす面白さに挑戦したのが多角入射分解分光法である。MAIR 分光法は分子配向解析の強力なツールというのが一般的なイメージだが、ここでは、普段述べることの少ない計測原理と測定の詳細についてまとめる。

東京工業大学大学院理工学研究科化学専攻 (〒152-8551 東京都目黒区大岡山 2-12-1) E-mail: hasegawa@chem.titech.ac.jp
JST さきがけ (〒102-0075 東京都千代田区三番町 5 三番町ビル)

1. MAIR 分光法でやれること

MAIR 分光法では、仮想光による透過分光法を考え、通常の透過・反射分光法ではできない測定が実現できる。具体的な応用事例は、第3章で少し述べるにとどめ、それ以外の MAIR 分光法特有の種々の成果の詳細は、総説を参照願いたい¹⁾。本章では、まずおおまかに赤外 MAIR 分光法の特徴をまとめる。

- 1) 非金属表面上の薄膜で、純粋に膜面外 (out-of-plane; OP) 方向の振動モードを MAIRS OP スペクトルとして得ることができる²⁾。また、その定量性は高く安定している³⁾。特に半導体表面解析に強力なツールとなる⁴⁾。
- 2) 従来の透過法で得られる膜面内 (in-plane; IP) 方向の振動モードを MAIRS IP スペクトルとして得ることができ、OP スペクトルと同時に得られる²⁾。すなわち、MAIRS スペクトルには常に IP、OP スペクトルが2つあり、ステレオ分光としての特徴がある。
- 3) 2×IP および OP スペクトルが同じ強度スケールをもつため、バンド強度比から簡単に各遷移モーメントの配向角を求めることができる¹⁾。光学定数を使わずに官能基ごとの分子配向を定量的に求められる唯一の方法である。
- 4) 配向によってバンドが2つのスペクトルに分かれて現れるため、重なった複雑なバンドの分解能が上がる。いわゆるバンド分解とは異なり、任意性がないので構造的な議論がしやすい¹⁾。
- 5) MAIR 分光法の IP および OP スペクトル間のシフト (MAIRS シフト) から、薄膜中での分子の折り畳みの有無が識別できる⁵⁾。
- 6) 金属面上で構造が破壊される β -シート構造が安定して解析でき⁶⁾、生命工学への寄与がある。
- 7) 偏光子を使わずに偏光測定に対応する結果が得られるため、光のスループットが上がり、高感度な測定が可能である¹⁾。

2. MAIR 分光法の原理

光の進行方向に平行な振動電場をもつ仮想的な縦波光は、光学の常識からいえばナンセンスで、正攻法で理論化するの難しい。しかし発想が止まってしまつては残念なので、まったく異なる考え方を導入したほうが早いであろう。そこでまず、簡単な模式図で仮想光による計測について考えてみる。

ここで想定している分析対象は、平面界面に吸着した分子や薄膜である。図1には簡略化した絵として固体板が描

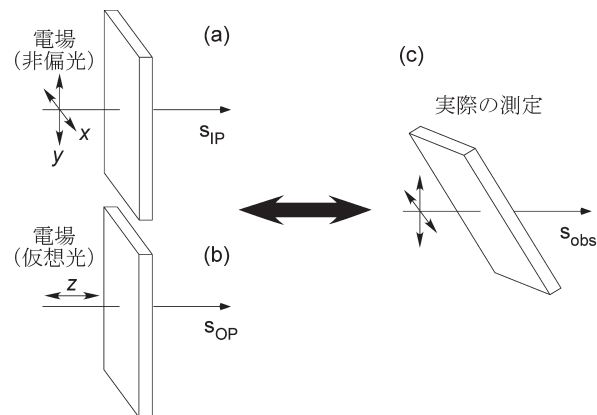


図1 通常非偏光垂直透過測定と、仮想光による垂直透過測定の模式図。

いてあり、表面に非常に薄い薄膜がある場合が試料測定で、ない場合がバックグラウンド測定と考える。常光の非偏光による垂直透過測定の場合、光の進行方向に垂直な電場の自由度は2 (x, y) であり (図1 (a)), いずれも膜面に平行になっている。一方、仮想光の場合、同じ光学系で透過させても電場の自由度は1 (z) となり (図1 (b)), 膜面に垂直な向きをもつ。したがって、仮想光測定で吸収スペクトルが測れたとすると、膜面に垂直な遷移モーメントをスペクトル測定できるであろう。遷移モーメントという視点から見ると、赤外分光法でも可視分光法でも同じことが成り立つ。

この仮想光測定を、仮想光を作り出さずに実現させようというのが MAIR 分光法の重要な特徴である。このためには、図1 (a) および (b) のような測定ができたものと仮定し、その透過光強度をそれぞれ s_{IP} および s_{OP} とおいて計測理論を構築してみる。ただし、 s_{IP} および s_{OP} は、いずれも透過光強度を波数ごとに並べた“ベクトル量”である。

2.1 等式による理論化の限界

さて、実際の測定はきわめてシンプルで、図1 (c) に示すような斜入射透過測定を行い、透過光強度のスペクトル (シングルビームスペクトル⁷⁾; s_{obs}) を測定する。 s_{obs} もベクトル量である。この測定は斜入射なので、膜界面を光が横切る際に電場の分解を考えることができ、これが図1 (a) および (b) の電場イメージと重なる。非常に簡単なこの概念は、重み因子 r_{IP} および r_{OP} を用いて次式のように表現することができる²⁾。

$$s_{obs} = r_{IP} s_{IP} + r_{OP} s_{OP} + u \quad (1)$$

ここで u は、 $r_{IP} s_{IP} + r_{OP} s_{OP}$ で説明できない部分をまとめて引き受けさせた項である。すなわち、透過光強度のスペ

クトル \mathbf{s}_{obs} は、常光および仮想光による垂直透過スペクトル (\mathbf{s}_{IP} および \mathbf{s}_{OP}) の線形結合で‘ある程度説明できる’ことを表している。なぜ不完全かという点、界面でのフレネル反射係数^{7,8)}など、ほかにも考えるべき点をまったく考慮していないからである。

仮想光についてのフレネル係数が不明のまま、このように簡単に書ける部分だけをあらわにすることで、等式で物理量を完全に説明することを避けることができる。このような形式の式を回帰式⁷⁾といい、物理法則を表現するには不向きな式であるが、計測値を正確に予想するのに適している。回帰式を計測理論の根幹に用いた例は筆者の知る限り過去にないが、不明な量を残したまま立式できるメリットは大きい。

そもそも回帰式は予想式という意味で、より正確には多次元空間内の点の位置を外挿または内挿して予測する式である。このため、予測には最低でも3点が必要で、これはすなわち最低でも3つの式が必要であることを意味する。MAIR分光法の場合、入射角を最低3か所以上とればこの要件は満たされる。こうした複数のスペクトル(ベクトル)を束ねて行列にすると ($\mathbf{s}_{\text{obs}} \rightarrow \mathbf{S}, \mathbf{u} \rightarrow \mathbf{U}$)、次式になる。

$$\mathbf{S} = \begin{pmatrix} r_{\text{IP},1} & r_{\text{OP},1} \\ r_{\text{IP},2} & r_{\text{OP},2} \\ \vdots & \vdots \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \mathbf{s}_{\text{IP}} \\ \mathbf{s}_{\text{OP}} \end{pmatrix} + \mathbf{U} \equiv \mathbf{R} \begin{pmatrix} \mathbf{s}_{\text{IP}} \\ \mathbf{s}_{\text{OP}} \end{pmatrix} + \mathbf{U} \quad (2)$$

\mathbf{R} 行列の行数は、入射角を変えて測定したスペクトルの数に対応する。

注意すべきこととして、 \mathbf{U} が \mathbf{R} 行列と線形相関しないことが必要である⁷⁾。相関がある場合は、 \mathbf{U} は \mathbf{R} 行列の中に組み込まれることになる。MAIR分光法の場合、フレネル係数は入射角に依存するものの、 \mathbf{R} 行列とは線形には相関しない。その他の要素も幸い \mathbf{R} 行列とは非線形相関あるいは無相関であるため、回帰式が使える。

2.2 回帰式で仮想光スペクトルを正しく予想する

回帰式から、 \mathbf{s}_{IP} および \mathbf{s}_{OP} を正確に予測するには、次に示すような計算をすればよいことが知られている^{2,7)}。

$$\begin{pmatrix} \mathbf{s}_{\text{IP}} \\ \mathbf{s}_{\text{OP}} \end{pmatrix} = (\mathbf{R}^T \mathbf{R})^{-1} \mathbf{R}^T \mathbf{S} \quad (3)$$

これは、 \mathbf{S} 行列に含まれるスペクトル情報のうち、 \mathbf{R} 行列に相関のある \mathbf{s}_{IP} および \mathbf{s}_{OP} を引き抜く式で、妥協解 (compromise solution) ともよばれ、多次元空間での最小二乗予測と完全に等価な式である⁷⁾。

このようにして、直接測定できない \mathbf{s}_{OP} が、まるで測定できたかのように \mathbf{s}_{IP} と同時に得られる。図1(b)の絵空事が、回帰式を利用した特殊な計測理論によりきわめて簡単に実現できるのである。

\mathbf{R} 行列は理論的に導出が可能²⁾で、式(4)のようになる(委細省略)。

$$\mathbf{R} = C \begin{pmatrix} 1 + \cos^2 \theta_j + \sin^2 \theta_j \tan^2 \theta_j & \tan^2 \theta_j \\ \vdots & \vdots \end{pmatrix} \quad (4)$$

C は定数で、最終的に得られる MAIRS スペクトルには影響しないので、ここでは任意の定数ということにする。

2.3 MAIR分光法の測定の仕方

実際の計測は、薄膜のついた基板を種々の入射角での透過非偏光シングルビーム測定を行う。各入射角でのシングルビームスペクトルはおのおのベクトル量なので、一まとめにすると行列 \mathbf{S} となる。この \mathbf{S} 行列と、対応する入射角を入れた \mathbf{R} 行列を使って式(3)を計算すると、 \mathbf{s}_{IP} および \mathbf{s}_{OP} が求められる。サンプル測定についての結果なので、これを改めて $\mathbf{s}_{\text{IP}}^{\text{s}}$ および $\mathbf{s}_{\text{OP}}^{\text{s}}$ と書くことにする。同様にして、薄膜のついていない板についても対応する角度で同じ数だけシングルビーム測定を行い、 $\mathbf{s}_{\text{IP}}^{\text{b}}$ および $\mathbf{s}_{\text{OP}}^{\text{b}}$ を計算する。

こうして $\mathbf{s}_{\text{IP}}^{\text{s}}$, $\mathbf{s}_{\text{OP}}^{\text{s}}$, $\mathbf{s}_{\text{IP}}^{\text{b}}$ および $\mathbf{s}_{\text{OP}}^{\text{b}}$ を実験から求めると、あたかも図1(a), (b)のシングルビーム測定をすべて実行できたことと同じ結果が得られる(第1章4節)。そこで、IP および OP についての吸光度スペクトル A_{IP} および A_{OP} は、式(5)のようにして得ることができる。

$$A_{\text{IP}} = -\log(\mathbf{s}_{\text{IP}}^{\text{s}}/\mathbf{s}_{\text{IP}}^{\text{b}}), \quad A_{\text{OP}} = -\log(\mathbf{s}_{\text{OP}}^{\text{s}}/\mathbf{s}_{\text{OP}}^{\text{b}}) \quad (5)$$

ただし、 $\mathbf{s}_{\text{IP}}^{\text{s}}/\mathbf{s}_{\text{IP}}^{\text{b}}$ のようなベクトルどうしの割り算は、実際には各波長でのスカラー量どうしの割り算として行う。

2.4 得られる IP および OP のシングルビームスペクトル

実測結果を使って、MAIR分光法の測定の様子をみていこう。図2は非晶質ゲルマニウム(Ge)基板上に作製したステアリン酸カドミウムの5層LB膜について、入射角を45度から10度にかけて5度刻みで測定した8つのシングルビームスペクトルを、重ねてプロットしたものである。Geは赤外線にとって透明な材料であり透過光学系なので、実際には両面あわせて10層分測定していることになる。MAIR分光法は透過光強度の絶対値を正確に測ることが大切なので、このシングルビーム測定の絶対精度が成否の鍵となる。この図にみられるように、入射角を小さくしていくと、シングルビームの強度も下がっていくのが正しい測定である。これは、おおまかにいって入射界面でのフレネル反射係数の変化を反映しているからである。

この変化の方向が逆になった場合は、基板の屈折率が小さすぎることが多く、MAIR分光法測定に不向きな条件である⁹⁾。最初の2つのスペクトルの強度を比較するだけで、すぐに変化の方向が確認できるので、もし逆転現象が

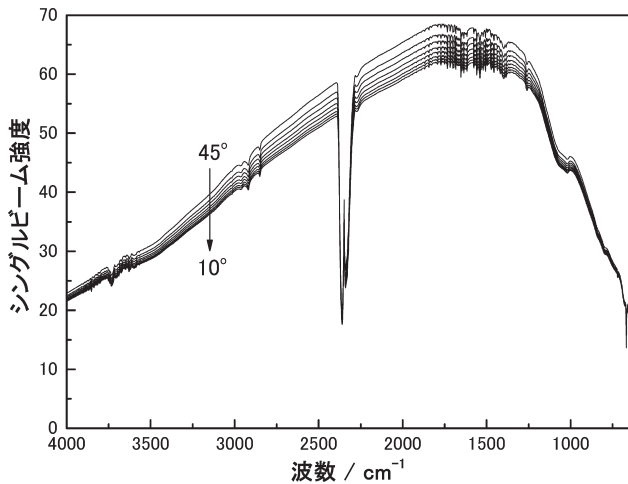


図2 Ge基板に作製したステアリン酸カドミウムLB膜(片面5層ずつ計10層)の種々の入射角でのシングルビームスペクトル(いずれも非偏光)。

起こったら、すぐに測定を中止して原因を探らねばならない。赤外領域では、Ge ($n=4.0$) や Si ($n=3.4$) のように屈折率が非常に大きな板が存在するため、こうした板を基板に選べば問題なく MAIRS スペクトルを得ることができる⁹⁾。屈折率の小さな CaF_2 などの板は、現状のところ残念ながら対応できない。しかしこの問題は、理論と実験の改良によって解決できる見込みで、現在研究を進めている¹⁰⁾。

屈折率の大きな板を使っても逆転を起こす場合は、分光器の光学系に問題がある可能性が考えられる。実際、FT-IR の光学系は、左右非対称に設計されていることがほとんどである。これは、フーリエ変換分光に不可欠の干渉図形の横軸を高精度にあわせるため、He-Ne レーザーの干渉図形を同時に測る必要があることに起因する。すなわち、レーザー光専用の検出器が、光学系に左右どちらかから突き出していて、光学系が左右非対称な構造になっている場合がほとんどである。このような場合、回転台を回す方向によって、まったく異なる結果が得られることが普通である。不適切な回転方向を選ぶと、最終的に得られる MAIRS スペクトルに負の吸光度が現れるなど、一目で見て異常がわかる結果につながるため、使用する分光器の性質にも気を配る必要があり、このあたりが実験をするうえで一番難しい点かもしれない。

また、光源や検出器の安定性も非常に重要である。MAIR 分光法は、透過光強度の絶対値を計測し解析に用いるため、絶対値のふらつきは、即精度の低下につながる。このため、高度な研究用 FT-IR での実施が望まれる。

さて、実測したシングルビームスペクトルから、式(3)および(4)によって計算して得た s_{IP}^{S} 、 s_{OP}^{S} 、 s_{IP}^{B} および s_{OP}^{B}

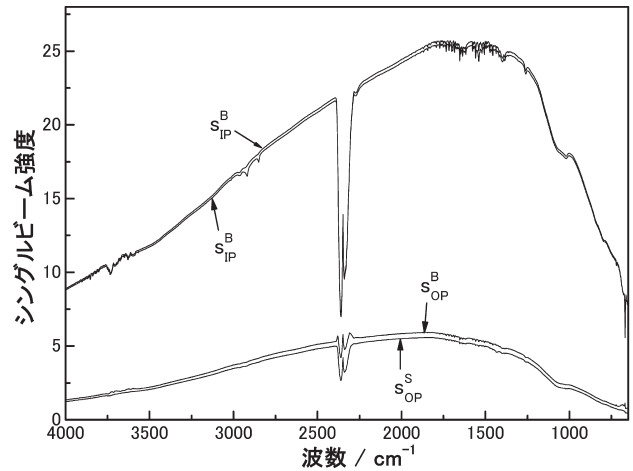


図3 図2のスペクトルをMAIR分光法解析した途中結果。

を図3に示す。予想通り、まるで垂直透過で測定したかのような結果が得られている。このうち、 s_{IP}^{S} と s_{IP}^{B} は従来の垂直透過法でも実測できるので、直接比較することができ、定量的にもきちんと合っていることがすぐに確かめられる。

一方、 s_{OP}^{S} と s_{OP}^{B} は MAIR 分光法特有の測定結果で、他のいかなる方法でも得ることのできないユニークなデータであり、仮想光による垂直透過測定の結果を意味している。これらは他の方法で測定できないため比較のしようがないので、このままでは正しい結果が導かれているのかどうか判断がつかない。そこで、式(5)によって吸光度スペクトルに変換したものを、図4に示す。

図4はGe板上のステアリン酸カドミウムの5層LB膜の赤外 MAIRS スペクトルを示し、面内 (IP) および面外 (OP) 振動スペクトルが現れている。これらは、従来の透過法および反射吸収 (RA) 法^{7,11,12)} によるスペクトルに完全に対応する結果になっていることがわかる。ステアリン酸分子は膜面に垂直に近い配向で立ち並んでいるので、 CH_2 対称および逆対称伸縮振動 (2850 および 2918 cm^{-1}) の遷移モーメントは膜面に平行に近い。このため膜面に平行な電場振動をもつ透過法で測定すると強いバンドとなり、膜面に垂直な電場振動をもつ RA 法で測定すると弱くなるが、MAIR 分光法の2つのスペクトルはまさにそうなっている。いいかえると、MAIRS スペクトルは遷移モーメントの方向に従ってバンドを IP と OP スペクトルに分別して表示しているといえる。

この性質は分子配向を直接反映しているため、分子配向解析に役立つことはもちろんである。MAIR 分光法の原理は、IP および OP のいずれも常光・仮想光の垂直透過測定というモデルで考えられているため、2つのスペクトル

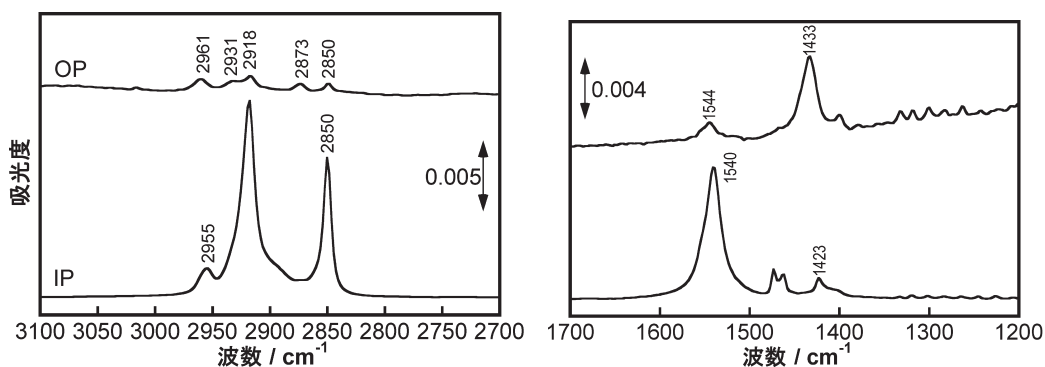


図4 図2のスペクトルを解析して得た最終的な赤外 MAIRS スペクトル。IP は強度を2倍することで、OP と強度が比較可能となる。

ルは基本的に共通の強度スケールをもっている。正確には、常光と仮想光は電場の空間的自由度がそれぞれ2 (x, y) および1 (z のみ) なので、OP は IP の2倍の強度で現れる。これさえ考慮すれば、分子配向 φ は次式で簡単に計算できる。

$$\varphi = \arctan \sqrt{2A_{IP}/A_{OP}} \quad (6)$$

ただし、 A_{IP} および A_{OP} は解析したいバンドの IP および OP スペクトルでの吸光度 (バンド高さ) である。

この程度の計算であれば、関数電卓で簡単に配向が求められる。つまり、複素屈折率や厚みなどの光学定数を使った従来の複雑な光学計算はまったく要らなくなる。これは、異なる基板を使ったときの、反射率の差異などを考慮する必要がなくなったためともいえる。

3. MAIR 分光法の応用例

MAIR 分光法を実際の解析に適用した例を、一例だけ示すことにする。図4に示した例は、赤外線に透明な基板の上に積層した単分子膜を載せて、測定した例であったが、これから示す例は、それよりも薄い究極の薄膜として、水素終端化処理を施したシリコンウェハの表面を扱った例である。

シリコンの単結晶は、半導体の素子材料として広く利用されている。特に、Si(111) という結晶表面では、ケイ素原子が並んでいわゆる 7×7 DAS モデル¹³⁾ とよばれる非常に複雑かつ整然とした構造に転移することが知られている。これは界面のケイ素原子がダングリングボンドを安定化させるために構造相転移したものと考えられており、シリコン表面の原子が構造を時間とともに変えていく例として有名である。そこで、ケイ素のダングリングボンドに水素原子でふたをすると表面構造が安定化し、これを水素終端化処理という。

水素終端化したシリコンウェハ表面の構造がどうなっ

ているのか、分光学的に明らかにするのは意外に難しかった。Si-H 伸縮振動の観測は、いふならば厚みが Si-H 結合分しかない究極の薄膜を測定することに相当する。Si-H 結合は基板表面に垂直に配向していると考えられるが、シリコンが非金属であるため RA 法の手法が使えず、純粋な面外振動スペクトルが得られなかったからである。唯一の例外は、永井らによる air-gap ATR 法¹⁴⁾ による測定が知られているが、定量的再現性に乏しかった。

また、ウェハは通常厚みが 0.5 mm 以下と薄く、このため入射赤外線がウェハ内部で多重反射を起こし、スペクトルにフリンジを与える点も問題であった。このため、フリンジのないスペクトルを得るためには、何度も測定をやり直し、偶然、試料と参照スペクトルのフリンジが一致する測定になるのを待つしかなかった。

赤外 MAIR 分光法は、こうした問題を簡単に克服することができる。図5は、水素終端化処理した Si(111) 表面の赤外 MAIRS スペクトルである。ウェハ表面のテラスにある Si-H 伸縮振動は 2083 cm^{-1} に現れることがすでにわかっているが、MAIRS スペクトルの面外 (OP) に非常に強く現れていて、MAIR 分光法の OP スペクトルが、純面外モードをとらえる性質があることをよく裏づけている。一方、同じ振動モードは IP スペクトルには非常に弱く、20倍に拡大してもわずかししか現れない。従来の ATR 法による議論では、p 偏光スペクトルにピークが現れ、s 偏光スペクトルにピークが現れ‘ない’ことを論拠に面外振動であると結論づけており、解析自体は可能である。しかし、その議論は間接的であるうえ、定量的な配向角が求めにくかった。

赤外 MAIRS スペクトルは、純粋に面外および面内モードのスペクトルが得られるためわかりやすく、また定量的な配向角が簡単に決められる。実際、図5の結果をもとに計算すると、Si-H 結合が膜法線から5度の角度で配向分布していることがわかる。光学定数を一切使わずに配向

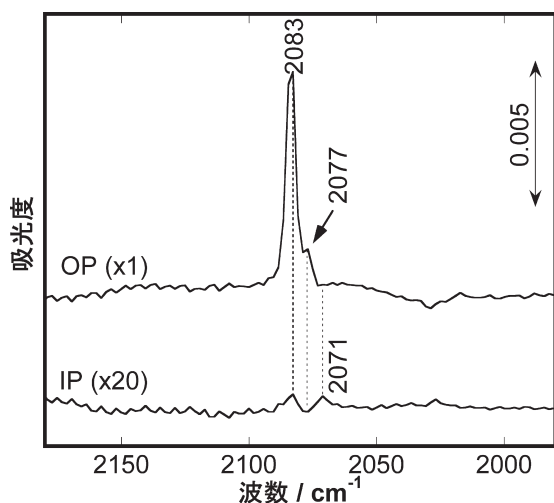


図5 水素終端化処理したSi(111) ウェハ表面の赤外MAIRSスペクトル。バックグラウンドは、表面を化学エッチングした同ウェハ。

角を決められるメリットが、この例によく示されている。

ところで、図5のIPスペクトルは拡大してあるので、フリンジが思ったよりも目立つように思えるが、実際のフリンジの大きさは非常に小さく、再現性もよいので偶然フリンジが小さくなるのを待つ必要もない。これは、フリンジの情報がMAIR分光法行列(\mathbf{R})と無相関であるため、妥協解計算の過程で除外され、 \mathbf{U} 項に捨てられるからである。実際、 \mathbf{U} 項をスペクトル表示してみると、フリンジがたつぷりと含まれている³⁾。

このように、仮想光と回帰式という特殊な原理を伴ったMAIR分光法は、ほかにはない特殊な機能を備えた分光法である。また、Si-Hのような超薄膜であっても、分子密度さえ十分あれば、問題なくスペクトル測定を行える。ただし、OPスペクトルのS/N比はIPに比べて劣る。これは、 \mathbf{R} 行列(式(4))のOP項がIP項に比べてわずかなからである。

MAIR分光法はこれまで、FT-IRと組み合わせて実験し、LB膜の解析を中心に強力な解析能力をもつことが確かめられた。一般にLB膜では、基板によらず最初の1層はたいていうまく水面から転写可能だが、キャスト法やディップ法のような、より簡便で量産に向けた薄膜調整法になると、金属面で溶媒が強くはじかれ、溶液からの薄膜化が困難になる場合が多い。こうした実用的な背景から、金属面を避けて解析可能なMAIR分光法は、産業分野からも脚光を浴びている。X線回折の対象にならない結晶性の低いものであっても、配向性さえあれば官能基単位で配向が議論できるため、簡単に膜構造が絵で描けるようにな

る点は重要である。

今後は、赤外以外の領域でも測定が可能のように工夫し、電子遷移モーメントの詳しい解析が期待される。電子遷移領域では、金属面上に薄膜試料を載せることは試料の性質が大きく変わることを意味するので、まさにMAIR分光法の活躍の場となるであろう。

文 献

- 1) T. Hasegawa: "A new spectroscopic tool for surface layer analysis: Multiple-angle incidence resolution spectrometry," *Anal. Bioanal. Chem.*, **388** (2007) 7-15.
- 2) T. Hasegawa: "A novel measurement technique of pure out-of-plane vibrational modes in thin films on a nonmetallic material with no polarizer," *J. Phys. Chem. B*, **106** (2002) 4112-4115.
- 3) T. Hasegawa, Y. Nakano and Y. Ishii: "Molecular orientation analysis of a single-monolayer Langmuir-Blodgett film on a thin glass plate by infrared multiple-angle incidence resolution spectrometry," *Anal. Chem.*, **78** (2006) 1739-1742.
- 4) H. Kakuda, T. Hasegawa, T. Tanaka, K. Tanaka and M. Shionoya: "Analysis of hydrogen-terminated Si(111) surface by infrared multiple-angle incidence resolution spectroscopy," *Chem. Phys. Lett.*, **415** (2005) 172-175.
- 5) T. Hasegawa, Y. Iiduka, H. Kakuda and T. Okada: "Analysis of structurally heterogeneous Langmuir-Blodgett films of folded/unfolded long-chain molecules by infrared multiple-angle incidence resolution spectroscopy," *Anal. Chem.*, **78** (2006) 6121-6125.
- 6) T. Hasegawa, H. Kakuda and N. Yamada: "Leucine-fastener formation mechanism between peptide β -sheets in a monolayer studied by infrared multiple-angle incidence resolution spectroscopy," *J. Phys. Chem. B*, **109** (2005) 4783-4787.
- 7) 長谷川健: スペクトル定量分析 (講談社サイエンティフィク, 2005) pp. 1-170.
- 8) V. P. Tolstoy, I. V. Chernyshova and V. A. Skryshevsky: *Handbook of Infrared Spectroscopy of Ultrathin Films* (Wiley-Interscience, New York, 2003).
- 9) T. Hasegawa, L. Matsumoto, S. Kitamura, S. Amino, S. Katada and J. Nishijo: "Optimum condition of FT-IR multiple-angle incidence resolution spectrometry for surface analysis," *Anal. Chem.*, **74** (2002) 6049-6054.
- 10) T. Hasegawa: "Advanced multiple-angle incidence resolution spectrometry for thin-layer analysis on a low-refractive-index substrate," *Anal. Chem.*, **79** (2007) 4385-4389.
- 11) J. Umemura: "Reflection-absorption spectroscopy of thin films on metallic substrates," *Handbook of Vibrational Spectroscopy*, eds. J. M. Chalmers and P. R. Griffiths, Vol. 2 (Wiley-Interscience, New York, 2002) p. 982.
- 12) 長谷川健: "赤外分光法を用いた界面のはかりかた (入門講座「界面のはかりかた」)", *ぶんせき*, 5月号 (2006) 192-199.
- 13) K. Takayanagi: "Surface structure imaging by electron microscopy," *J. Microsc.*, **136** (1984) 287.
- 14) N. Nagai, Y. Izumi, H. Ishida, Y. Suzuki and A. Hatta: "Infrared surface analysis of semiconductors by a non-contact air gap ATR method," *AIP Conf. Proc.*, **430** (1997) 581-585.

(2007年3月14日受理)