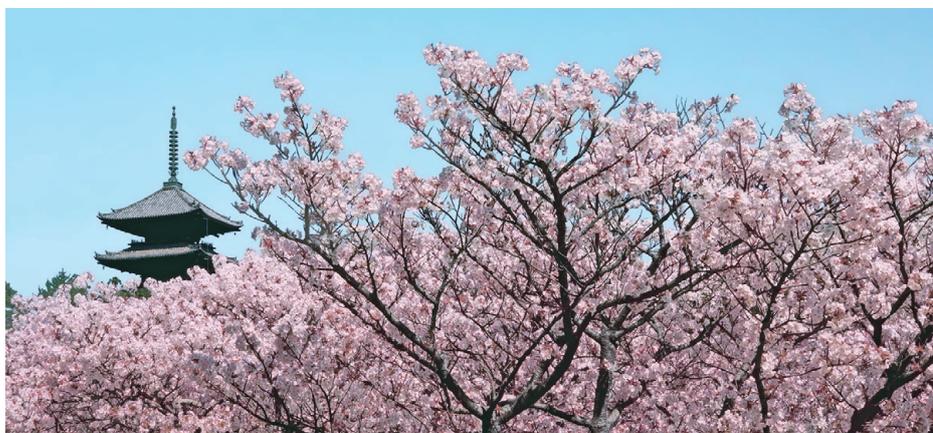


FTIR

TALK LETTER

Vol. 28
April 2017



市内の桜が終わった頃に開花するため桜を名残り惜しむ花見客で賑わう御室御所仁和寺の有明桜。

光誘起正孔の捕捉に直接関与するTiO₂光触媒表面吸着水の赤外振動分光 …… P. 2

新しい赤外顕微鏡 —専用ソフトウェアAIMsolution— …… P. 8

新しい赤外顕微鏡 —イメージング分析の活用— …… P. 11

EDX-FTIR統合解析ソフトウェア EDXIR-Analysis …… P. 14

光誘起正孔の捕捉に直接関与する TiO₂光触媒表面吸着水の赤外振動分光

Infrared spectroscopy of water adsorbates
on TiO₂-photocatalyst surface that directly contribute to
trapping of photo-generated hole



京都大学大学院理学研究科化学専攻 助教／国立研究開発法人科学技術振興機構 さきがけ兼任研究員 杉本 敏樹

1. はじめに

完全水分解光触媒は水の酸化還元反応により水素と酸素を取り出す「光-化学エネルギー変換物質」として活発に研究されている^{1,2)}。光触媒の動作原理として、次のように大きく4つの素過程が存在することが知られている。①光誘起電荷（正孔と電子）の生成、②正孔・電子の分離と表面への拡散、③表面における正孔と電子の捕捉、④正孔による水の酸化反応、電子による還元反応。これらの素過程と共に、正孔と電子の再結合過程も存在する。再結合によって正孔と電子が消滅すると、酸化・還元反応を誘起する担い手が失われ、光触媒反応活性の低下につながる。

時間分解ポンプ・プローブ法を用いた光触媒の電荷ダイナミクスの研究から³⁻¹⁰⁾、光誘起電荷が酸化・還元反応を誘起する（過程④）にはマイクロ秒以上の時間を要することが明らかにされている。したがって、電荷生成（過程①）の後フェムト秒からピコ秒のスケールで正孔と電子が分離し、表面へ拡散（過程②）した後は、これらの電荷は表面でマイクロ秒以上の時間スケールで再結合消滅を免れて存在し続けなければ酸化・還元反応（過程④）を誘起することができない。そのためには、正孔と電子が空間的に分離された状態で表面に効率的に捕捉（過程③）されなければならない。

著者らは近年、平均粒径5 nmのアナターゼ型二酸化チタン(TiO₂)ナノ粒子(ST-01、石原産業)を10⁻²から10³ Paの水蒸気雰囲気下に静置し、時間分解近紫外ポンプ・中赤外プローブ測定を行ってきた¹¹⁾。その結果、図1に示すように、光誘起正孔の捕捉能力が水蒸気圧力100 Paまでは圧力と共に増大するが、100 Pa以上では圧力と共に減少することが明らかになった。一般に、水蒸気圧力が増大するにつれて表面吸着水の量は単調に増大する¹²⁻¹⁴⁾。したがって図1の結果は、100 Pa以上の圧力領域の吸着水が触媒表面あるいは吸着水層に何らかの構造・電子状態変化を誘起

している事を示唆している。すなわち、吸着水が光触媒の物理化学的機能の発現に大きく関与していることを示唆している。本稿では、この吸着水の正体を明らかにするために行った一連の赤外振動分光の結果¹¹⁾を紹介する。

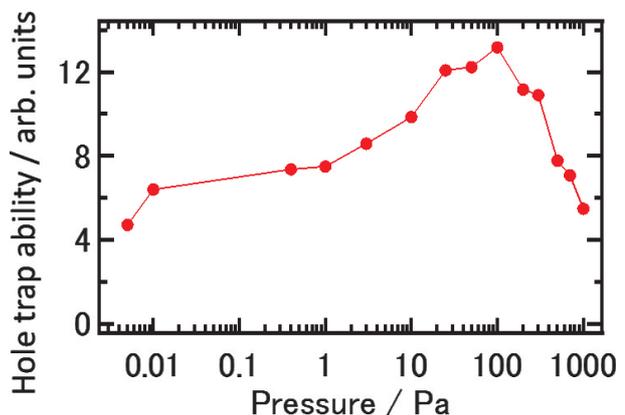


図1 TiO₂ナノ粒子(ST-01)の正孔捕捉能の水蒸気圧力依存性¹¹⁾。各圧力において、水分子は吸着脱離平衡状態にある。

2. 表面吸着水の赤外振動スペクトル： 水蒸気圧力依存性

飽和蒸気圧以下の圧力領域で室温の水蒸気の圧力を自在に制御するために¹⁵⁻¹⁷⁾、10⁻³ Pa以上の絶対圧力を計測可能な隔膜真空計を備える高真空セルを作製した。このセルを拡散反射配置の光学系に組み込み、10⁻² Paから10³ Paの水蒸気雰囲気下で吸着脱離平衡状態にあるTiO₂ナノ粒子(ST-01)表面吸着水の赤外振動分光を行った¹¹⁾。

図2(a)に、赤外振動スペクトルの水蒸気圧力依存性を示す。1600 cm⁻¹近傍に分子状吸着水の変角振動バンドが、

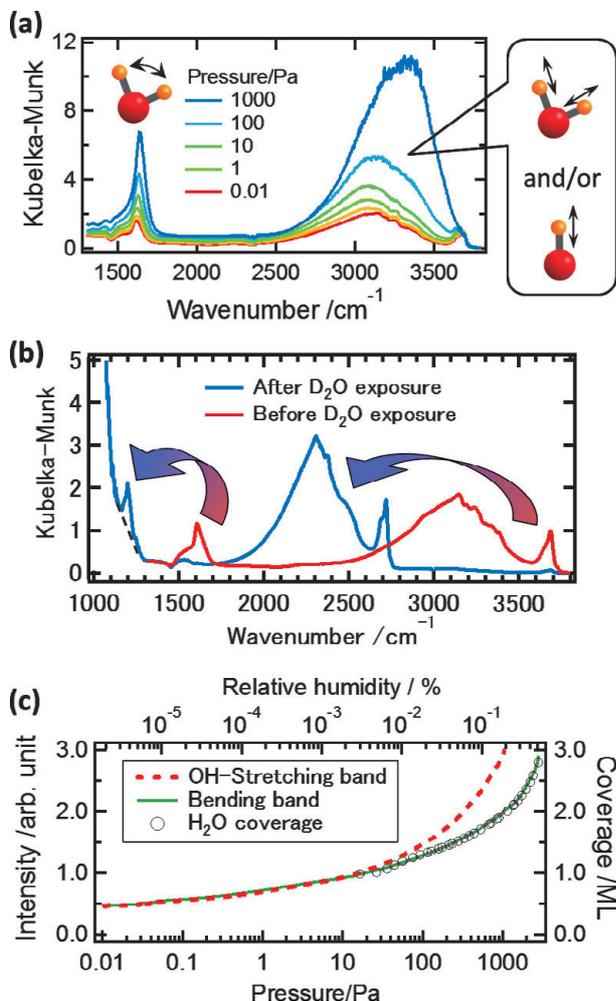


図2 (a) 代表的な水蒸気圧力における、ST-01表面吸着水の赤外振動スペクトル¹¹⁾。(b) 0.01 PaのH₂Oガス雰囲気下、及び2000 PaのD₂Oガス雰囲気下に曝露した後に約0.01 PaのD₂Oガス雰囲気下で測定した赤外振動スペクトル¹¹⁾。(c) 水分子の吸着量(白丸)、水素結合OH伸縮振動バンドの強度(赤破線)、及び変角振動バンドの強度(緑実線)の圧力依存性。点線と実線は10⁻²から10⁻¹ Paにおける値が一致するようにスケーリングしている。白丸に示す吸着量の圧力依存性は、20から80 Paの値が実線と一致するようにスケーリングしている。

3000 cm⁻¹近傍に分子状吸着水あるいは解離吸着水(表面水酸基)による線幅が広い水素結合OH伸縮振動バンドが観測された。1×10⁻² Paという高真空条件においてこれらのバンドが観測されるということは、水分子や水酸基がTiO₂ナノ粒子表面に強く吸着している、あるいは粒子内部で水和物を形成している事を示唆する。これらのスペクトルが試料表面と内部のどちらに存在する水分子・水酸基に由来するののかを確かめるために、試料を2000 Paの重水(D₂O)蒸気に曝して赤外振動スペクトルを測定した(図2(b))。その結果、OH伸縮振動バンドとHOH変角振動バンドが消失し、2300 cm⁻¹近傍と1200 cm⁻¹近傍にOD伸縮振動バンドとDOD変角振動バンドが現れた。これらの

結果から、1×10⁻² Paで観測されているスペクトルが試料表面に存在する分子状吸着水と水酸基に由来することが明らかになった。ちなみに、700 Kまで昇温させた際の脱離挙動(スペクトルの面積を吸着量とみなした吸着等圧線)の解析から、これらの分子状吸着水、あるいは表面水酸基の吸着エネルギーは100 kJ/molから200 kJ/molにかけて分布していることを確かめている¹¹⁾。

変角振動バンド、及び水素結合OH伸縮振動バンドの面積の水蒸気圧力依存性を図2(c)に示す。いずれのバンドも、圧力が增大するにつれて面積が増大している。これらの面積は水蒸気圧力の減少に伴って可逆に減少することが確かめられた。一般に、水酸基は表面に強く吸着して室温では可逆に脱離しないため、これらの結果は、水蒸気圧力の増加に伴って非解離の水分子が吸着していることを示唆している。ここで、水素結合OH伸縮振動バンドと変角振動バンドの面積の増加曲線は100 Pa以下では吸着量(分子層(ML)単位)の増加曲線と重なっているが、100 Pa以上では水素結合OH伸縮振動バンドの増加曲線が吸着量よりも大きくなっている。OH伸縮振動の振動子強度は周囲との水素結合環境に大きく依存し、水素結合する水分子の配位数が大きくなるにつれて振動子強度は増大する^{18,19)}。したがって、OH伸縮振動バンドの面積の増加曲線は、100 Paの水蒸気圧力前後で表面吸着水の水素結合状態(配位状態)が変化している事を示唆している。一方、変角振動の振動子強度は周囲の環境にほとんど依存しない²⁰⁻²²⁾。したがって、変角振動バンドの面積は吸着量にほぼ比例して増大する。

3. 水素結合環境の変化に敏感なOH伸縮振動バンドの解析:吸着状態の考察

本節では水素結合OH伸縮振動バンドのピーク波数やスペクトル形状に焦点を当て、水蒸気圧力100 Pa前後で吸着水の水素結合ネットワークがどのように変化しているのかを議論する。水蒸気圧力が増加するにつれてOH伸縮振動は振動子強度が増加し(図2(c))、そのスペクトルは高波数側にブルーシフトしている(図2(a))。10³ Pa以上の圧力領域のスペクトル形状は、液体水のスペクトル形状²³⁾と酷似している。したがって、10³ Pa以上の水蒸気雰囲気では試料表面に液体水と類似した水素結合ネットワーク構造を持つ吸着水が凝集していると考えられる。以下では、スペクトル形状の圧力依存性に焦点を当てて議論を行う。

ピーク強度で規格化した差スペクトル $(I(P+\Delta P)-I(P))/I_{\max}(P)$ の水蒸気圧力依存性¹¹⁾を図3(a)に示す。差スペクトルの形状は、10⁻²から10 Paの圧力領域では有意に変化していないが、10から10³ Paにかけて線幅が減少しながら

ブルーシフトし、 10^3 Pa以上の圧力領域では再び有意な変化を示さなくなっている。図3(b)に、 10^{-2} から10 Paの圧力領域の差スペクトル形状(Aピーク、ピーク波数 ~ 3100 cm^{-1})、及び 10^3 Pa以上の圧力領域の差スペクトル形状(Cピーク、ピーク波数 ~ 3400 cm^{-1})を示す。これらの2ピークに形状未知の1ピーク(Bピーク)を加え、全圧力領域のOH伸縮振動スペクトルに対して3ピークの線形結合でグローバルフィッティングを行った。グローバル解析から求められたBピークの形状を図3(b)に示す。 10 から 10^3 Paで観られるブルーシフト(図3(a))は、主にこの 3300 cm^{-1} にピークを持つB成分の増加によって説明する事ができる。直観的には、Aピークは表面第1層に吸着した水分子のスペクトル、Bピークは表面第2層に吸着した水分子のスペクトル、液体水のスペクトルに類似したCピークは表面第3層以上の多層吸着水のスペクトルと考えることができる。

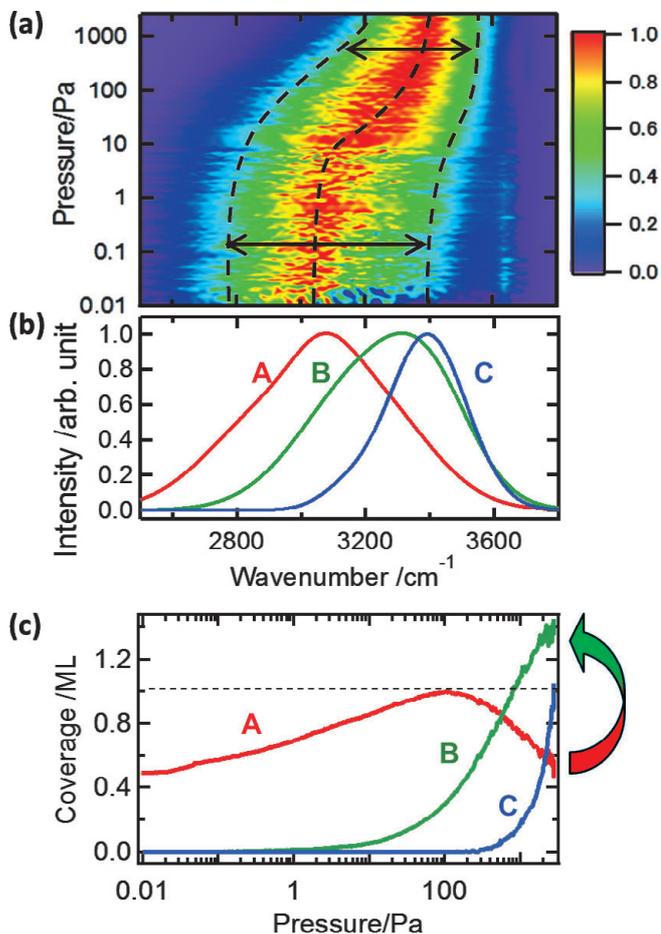


図3 (a) ピーク強度で規格化した差スペクトル $(I(P+\Delta P)-I(P))/I_{\max}(P)$ の水蒸気圧力依存性¹¹⁾。横軸は波数、縦軸は水蒸気圧力の二次元プロット。(b) グローバル解析で用いられた3成分のスペクトル、及び(c) 3成分の寄与の圧力依存性¹¹⁾。

図3(c)に、グローバル解析における3成分の線形和の係数から求めた、各成分の寄与の水蒸気圧力依存性を示す。ただし、ここではOH伸縮振動バンドに対応する変角振動バンドについてのグローバル解析で得られた各成分の線形和の係数を、図2(c)の対応関係から吸着量に変換して縦軸としている。 100 Pa以下のA成分の増加の圧力依存性は2種類の吸着サイトを仮定したLangmuir吸着等温式でよく再現でき、その結果から、圧力増加と共に形成される第1層吸着水の吸着エネルギーは 71 kJ/mol と 60 kJ/mol と見積もられた¹¹⁾。また、 100 Pa以上のA、B、C成分の和の圧力依存性はBET吸着等温式でよく再現でき、その結果から第2層吸着水、及び多層吸着水の吸着エネルギーはそれぞれ 52 kJ/mol 、 46 kJ/mol と見積もられた¹¹⁾。後者の値は、水の凝集エンタルピーと良く一致している。

4. 第1層吸着水のレッドシフトの起源と吸着誘起構造変化

図3に示す結果は、次のような点で興味深い。第2層吸着水の量が 0.4 ML以上になる 100 Pa以上の圧力領域において、第1層吸着水に由来するA成分の寄与が減少に転じ、その減少分だけ余分にB成分の寄与が増加している。本節ではA成分のレッドシフトの起源を考察し、 100 Pa以上の圧力領域でみられるA \rightarrow B成分転化の起源を議論する。

OH伸縮振動の振動数は、その分子が感じている局所的な水素結合環境に大きく依存して変化する¹⁸⁻²⁰⁾。図4に、OH伸縮振動波数の局所電場強度依存性¹⁸⁾を示す。水素結合に全く関与しないOH振動子の場合はOH振動子方向の実効電場は 0.1 $\text{V}/\text{\AA}$ オーダーであり、その振動波数は 3700 cm^{-1} 程度である。ところが、周囲の水分子との水素結合やイオンとの化学結合によって水分子の電子雲が大きく歪まされると、OH振動子が感じる実効的な局所電場は増大する。 4 $\text{V}/\text{\AA}$ の局所電場を感じる環境下ではOH振動波数は 2800 cm^{-1} 程度となり、実に 900 cm^{-1} もレッドシフトする(図4)。

では、 TiO_2 表面上の吸着水は表面とどのように相互作用しているのだろうか? 第一原理分子動力学(MD)計算²⁴⁾によって、表面に存在する(酸素イオンが)5配位の低配位Tiカチオンは、バルクの6配位Tiカチオンに比べて電子が過剰に存在する状態にあり、Lewis塩基として吸着水分子に対して部分的に電子供与することが報告されている。この部分電子供与により吸着水分子は僅かに負に帯電し、それと共に電子雲の分布が変化する。さらにこの吸着水のOHが TiO_2 表面の酸素イオンや隣接する吸着水分子の酸素原子と水素結合を形成すると、このOH周辺の電子雲の分

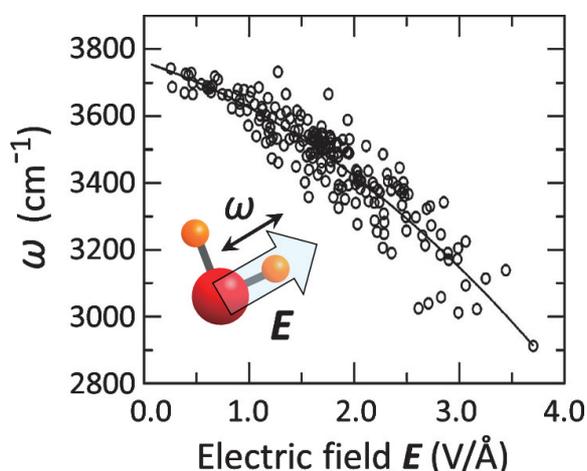


図4 水分子のOH伸縮振動波数と、OH振動子方向の局所電場強度の相関¹⁸⁾。

布はさらに変化し局所電場強度が増大する²⁴⁾。その結果、低配位Tiカチオンに吸着した水分子の水素結合OH振動子の振動数は著しいレッドシフトを示しうる。

図3(b)に示すように、A成分のスペクトルは顕著にレッドシフトしている。本研究で用いたST-01ナノ粒子は球形に近い形状を有し、その粒子直径は約5 nmである¹¹⁾。TiO₂の球状ナノ粒子の表面には、平坦なテラス表面と異なり、酸素イオンが4配位の低配位Tiカチオンが存在している²⁵⁾。したがって、これらの4配位Tiカチオンが強いLewis塩基点として吸着水分子に電子供与し、その結果として、第1層吸着水に起因するA成分は顕著なレッドシフトを示していると考えられる。それに対して、B成分の水分子は表面の低配位Tiカチオンとの直接的な相互作用が弱くなった結果として、A成分ほどのレッドシフトを示さなくなっていると考えられる。したがって、第2層吸着水が0.4 ML程度凝集し始める100 Pa程度からA成分の一部がB成分に転化するという図3(c)の結果は、図5に示すように、第2層吸着水との水素結合形成によって第1層吸着水の一部が低配位Tiカチオンとの結合を(部分的に)切断していることを示唆する。

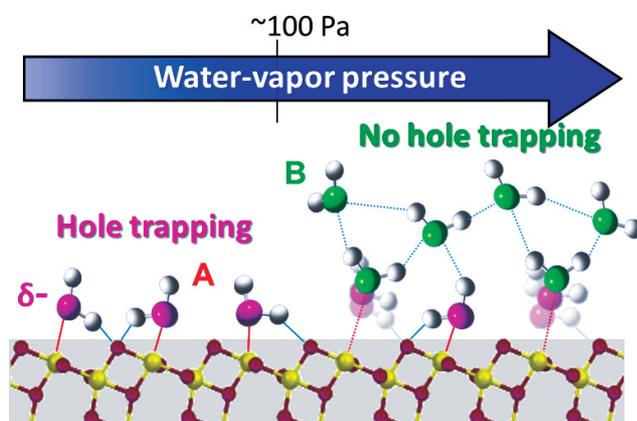


図5 TiO₂ナノ粒子表面における吸着水の構造変化の様式図。

ST-01は大きな曲率を有する球状ナノ粒子であるため、低配位Tiカチオンとの相互作用を優先して第1層が吸着すると、その水素結合ネットワーク構造はバルク水の本来の水素結合ネットワーク構造よりも大きな構造歪みを内包していると考えられる。100 Pa以上では、第2層吸着水との水素結合形成に伴ってこの構造歪みを解消する構造緩和が誘起され、その結果として低配位Tiカチオンとの結合が切断されていると考えられる。水分子の多層吸着に伴って表面第1層の水分子吸着層に構造緩和が誘起されるという現象は、第一原理MD計算によっても報告されている²⁶⁾。

水蒸気圧力100 Pa以上の圧力領域でみられる第1層吸着水の構造変化は、同圧力領域で光誘起正孔の捕捉能が減少に転じるという図1の奇異な結果を合理的に説明することができる。非常にレッドシフトしたAピークのスペクトルを示す第1層吸着水は表面の低配位Tiカチオンからの部分電子供与により負に帯電している²⁴⁾。したがって、この水分子は、正の電荷を有する光誘起正孔を静電的に引き込み有効に捕捉可能であると考えられる(図5)。それに対し、低配位Tiカチオンとの結合を切断してB成分のスペクトルを示すように構造緩和してしまった第1層水分子は、低配位Tiカチオンからの電子供与を受けられないので電気的には中性に戻ってしまっている。したがって、B成分に転化した第1層吸着水は光誘起正孔を静電的に引き込むことが困難となり、その結果として表面第1層吸着水の正孔捕捉能力が失われてしまっていると解釈できる(図5)。実際に、正孔捕捉能とA成分の寄与の水蒸気圧力依存性は非常によく相関している(図1、図3(c))。

5. おわりに

本稿で紹介してきたように、球状TiO₂ナノ粒子(ST-01)の表面吸着水に対して赤外振動分光を行うことで、正孔捕捉能が吸着水の凝集によって非単調に増減するという現象(図1)に物理化学的解釈を与える事ができた¹¹⁾。正孔は水分解反応の律速過程²⁷⁾である酸化反応を誘起するため、本成果は、反応活性を増大させるための光触媒開発の表面エンジニアリングの指針と成り得る。

線幅が非常に広い水素結合OH伸縮振動バンドの一次元スペクトルから水分子の物理化学的機能に関する分光情報を有効に抽出することは一般に困難であり、また多くの場合そう信じられている。水素結合OH伸縮振動スペクトル測定結果自体はこれまで無数に報告されているが、物理

化学的に有用な分光情報が抽出された例は数少ない。本稿で紹介してきたスペクトルの測定・解析により、水素結合OH伸縮振動バンドの分光学的研究の価値が再認識されると幸いである。また、二次元相関分光法^{23,28,29)}を用いた発展的な分光研究が精力的に行われることも期待したい。

謝辞

本稿で紹介した研究結果は、京都大学大学院理学研究科化学専攻の白井健次、渡邊一也、松本吉泰、治田充貴、倉田博基、各氏との共同研究や有益な議論に依っており、ここに感謝申し上げます。

参考文献

- 1) A. Kudo, Y. Miseki, Heterogeneous photocatalyst materials for water splitting, *Chem. Soc. Rev.*, **2009**, *38*, 253.
- 2) M. Kitano, M. Hara, Heterogeneous photocatalytic cleavage of water, *J. Mater. Chem.*, **2010**, *20*, 627.
- 3) A. Yamakata, T. Ishibashi, H. Onishi, Time-resolved infrared absorption spectroscopy of photogenerated electrons in platinized TiO₂ particles, *Chem. Phys. Lett.*, **2001**, *333*, 271.
- 4) A. Yamakata, T. Ishibashi, H. Onishi, A. Yamakata, Water- and oxygen-induced decay kinetics of photogenerated electrons in TiO₂ and Pt/TiO₂: A time-resolved infrared absorption study, *J. Phys. Chem. B*, **2001**, *105*, 7258.
- 5) A. Yamakata, T. Ishibashi, H. Onishi, Pressure dependence of electron- and hole-consuming reactions in photocatalytic water splitting on Pt/TiO₂ studied by time-resolved IR absorption spectroscopy, *Int. J. Photoenergy*, **2003**, *5*, 7.
- 6) Y. Tamaki, A. Furube, M. Murai, K. Hara, R. Katoh, M. Tachiya, Dynamics of efficient electron-hole separation in TiO₂ nanoparticles revealed by femtosecond transient absorption spectroscopy under the weak-excitation condition, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **2007**, *9*, 1453.
- 7) A. Yamakata, M. Kawaguchi, N. Nishimura, T. Minegishi, J. Kubota, K. Domen, Behavior and energy states of photogenerated charge carriers on Pt- or CoO_x-Loaded LaTiO₂N photocatalysts: Time-resolved visible to mid-infrared absorption study, *J. Phys. Chem. C*, **2014**, *118*, 23897.
- 8) Q. Jia, K. Watanabe, A. Kudo, T. Sugimoto, Y. Matsumoto, Electron-phonon coupling dynamics at oxygen evolution sites of visible-light-driven photocatalyst: Bismuth vanadate, *J. Phys. Chem. C*, **2013**, *117*, 9881.
- 9) P. Zawadzki, Absorption spectra of trapped holes in anatase TiO₂, *J. Phys. Chem. C*, **2013**, *117*, 8647.
- 10) M. Yabuta, T. Takayama, K. Shirai, K. Watanabe, A. Kudo, T. Sugimoto, Y. Matsumoto, Effects of cocatalyst on carrier dynamics of a titanate photocatalyst with layered perovskite structure, *J. Phys. Chem. C*, **2014**, *118*, 10972.
- 11) K. Shirai, T. Sugimoto, K. Watanabe, M. Haruta, H. Kurata, Y. Matsumoto, Effect of water adsorption on carrier trapping dynamics at the surface of anatase TiO₂ nanoparticles, *Nano Lett.*, **2016**, *16*, 1323.
- 12) P. A. Redhead, An empirical isotherm for multilayer physisorption, *Langmuir*, **1996**, *12*, 763.
- 13) D. A. Panayotov, J. T. Yates Jr., Depletion of conduction band electrons in TiO₂ by water chemisorption — IR spectroscopic studies of the independence of Ti-OH frequencies on electron concentration, *Chem. Phys. Lett.*, **2005**, *410*, 11.
- 14) G. Ketteler, S. Yamamoto, H. Bluhm, K. Andersson, D. E. Starr, D. F. Ogletree, H. Ogasawara, A. Nilsson, M. Salmeron, The nature of water nucleation sites on TiO₂(110) surfaces revealed by ambient pressure X-ray photoelectron spectroscopy, *J. Phys. Chem. C*, **2007**, *111*, 8278.
- 15) T. Sugimoto, K. Takeyasu, K. Fukutani, Gas dynamics in the vacuum chamber with a single adsorption site on the wall surface: Origin of the exponential pressure decay with the time constant of sub-kilo seconds, *J. Vac. Soc. Jpn.*, **2013**, *56*, 322.
- 16) K. Takeyasu, T. Sugimoto, K. Fukutani, Analytical formula for calculating adsorption density of states on chamber surfaces from measured pressure change, *J. Phys. Soc. Jpn.*, **2013**, *82*, 114602.
- 17) K. Takeyasu, T. Sugimoto, K. Fukutani, Analysis of a pumping curve of water with the conversion equation from pressure to adsorption density of states, *J. Vac. Soc. Jpn.*, **2013**, *56*, 457.
- 18) B. M. Auer, J. L. Skinner, IR and Raman spectra of liquid water: Theory and interpretation, *J. Chem. Phys.*, **2008**, *128*, 224511.

- 19) S. M. Gruenbaum, C. J. Tainter, L. Shi, Y. Ni, J. L. Skinner, Robustness of frequency, transition dipole, and coupling maps for water vibrational spectroscopy, *J. Chem. Theory Comput.*, **2013**, *9*, 3109.
- 20) M. Falk, The frequency of the H-O-H bending fundamental in solids and liquids, *Spectrochim. Acta.*, **1984**, *40A*, 43.
- 21) J. Hernandez, N. Uras, J. P. Devlin, Molecular bending mode frequencies of the surface and interior of crystalline ice, *J. Chem. Phys.*, **1998**, *108*, 4525.
- 22) J. P. Devlin, J. Sadlej, V. Buch, Infrared spectra of large H₂O clusters: New understanding of the elusive bending mode of ice, *J. Phys. Chem. A*, **2001**, *105*, 974.
- 23) K. Ramasesha, L. D. Marco, A. Mandal, A. Tokmakoff, Water vibrations have strongly mixed intra- and intermolecular character, *Nature Chem.*, **2013**, *5*, 935.
- 24) G. Mattioli, F. Filippone, R. Caminiti, A. A. Bonapasta, Short hydrogen bonds at the water/TiO₂ (anatase) interface, *J. Phys. Chem. C*, **2008**, *112*, 13579.
- 25) G. Fazio, L. Ferrighi, C. D. Valentin, Spherical versus faceted anatase TiO₂ nanoparticles: A model study of structural and electronic properties, *J. Phys. Chem. C*, **2015**, *119*, 20735.
- 26) A. Tilocca, A. Selloni, Vertical and lateral order in adsorbed water layers on anatase TiO₂(101), *Langmuir*, **2004**, *20*, 8379.
- 27) J. Chen, Y.-F. Li, P. Sit, A. Selloni, Chemical dynamics of the first proton-coupled electron transfer of water oxidation on TiO₂ anatase, *J. Am. Chem. Soc.*, **2013**, *135*, 18774.
- 28) P. Hamm, M. Zanni, "Concepts and Methods of 2D Infrared Spectroscopy", Cambridge University Press, New York, 2011.
- 29) K.-I. Inoue, S. Nihonyanagi, P. Singh, S. Yamaguchi, and T. Tahara, 2D heterodyne-detected sum frequency generation study on the ultrafast vibrational dynamics of H₂O and HOD water at charged interfaces, *J. Chem. Phys.*, **2015**, *142*, 212431.

新しい赤外顕微鏡

—専用ソフトウェアAIMsolution—

分析計測事業部 スペクトロビジネスユニット 福田 久人

赤外顕微鏡AIM-9000用ソフトウェアであるAIMsolutionは以前の顕微鏡用ソフトウェアであるAIMViewと比較して、多くの機能が追加・改良されて、より使いやすくなりました。そのうち代表的な機能をいくつかご紹介します。

1. はじめに

前号にもありましたが、赤外顕微鏡を用いる測定では次のような工程があります。

- ①必要に応じて前処理
- ②測定対象物を赤外顕微鏡のステージにセットして、測定箇所を視野に入れる
- ③測定箇所を選定してアパーチャ(測定範囲)を設定
- ④BKG 測定およびサンプル測定

前号では②の時間短縮を目的とした「広視野カメラ」についてご紹介しました。今回③④の工程をアシストする異物自動認識機能および可視観察同時測定機能をはじめとして、測定者をサポートする機能をいくつかご紹介いたします。

2. 異物自動認識機能

③のアパーチャ(測定範囲)を設定する際、従来のAIMViewソフトウェアでは、可視観察画像を見ながら、測定候補となる領域に対して、1点ずつ、手動でアパーチャの設定を行うことが必要でした。

AIMsolutionに標準装備されている異物自動認識システムを用いると、現在観察されている画像に対して、1秒程度で測定すべき点に、適切なサイズと角度のアパーチャが自動設定されます。

この自動設定の仕組みを簡単に記載すると次のようになります。

まず、可視画像をモノクロ画像に変換します(図1)。

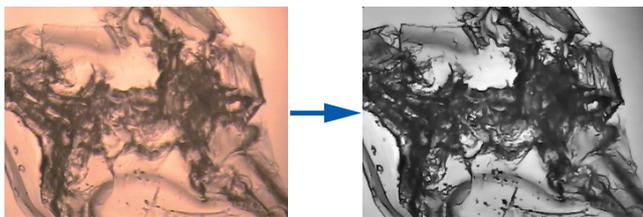


図1 顕微鏡可視画像と、そのモノクロ画像

その後、モノクロ画像を用いてコントラスト計算を実施します。コントラストの差にしたがって領域を分割し、異なる領域でアパーチャ枠を設定します。

実際に得られたアパーチャ設定結果を図2に示します。

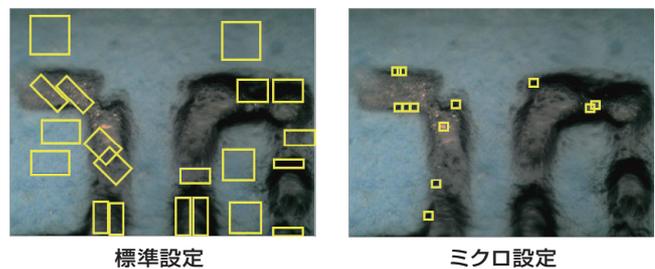


図2 異物自動認識機能によるアパーチャ設定結果

10 μm以下の対象物を検出する“ミクロ”設定と、より大きなアパーチャを設定する“標準”設定があり、同時に結果が表示されます。

用途に応じた設定を選択し、測定を開始することが出来ます。また自動設定された点の中で、不要なアパーチャを削除したり、新たにアパーチャを追加することも可能です。

3. 可視観察同時測定機能

④のサンプル測定前に、設定した測定点から有意なピークが現れるかどうか、確認したい場合があります。その際に役立つのが可視観察同時測定機能です。

従来の赤外顕微鏡では、可視観察画像上でアパーチャを設定した後は、測定前に光路を赤外に切り替えるため、リアルタイムで観察画像を確認しながらデータ確認することができませんでした。このため、設定した測定点において良好なデータ取得ができない場合などには、測定終了後に再度可視観察画像に戻ってアパーチャを設定し直し、再測定することが必要でした。

AIM-9000では可視画像を見ながら、サンプル測定やモニタ測定を行うことができるので、ステージを動かしたり、アパーチャを変更しながらの事前確認が可能です。

図3に多層フィルムの断面をAIM-9000で観察した画像と各層部分から得られる赤外スペクトルを示します。画像上の赤枠はアパーチャ枠で、ステージを動かすことによってアパーチャ枠内にあるサンプルの位置が変わり、得られる赤外スペクトルが変化します(図3の上段の位置からはポリ塩化ビニル、下段の位置からはポリエチレンの赤外スペクトルが得られています)。

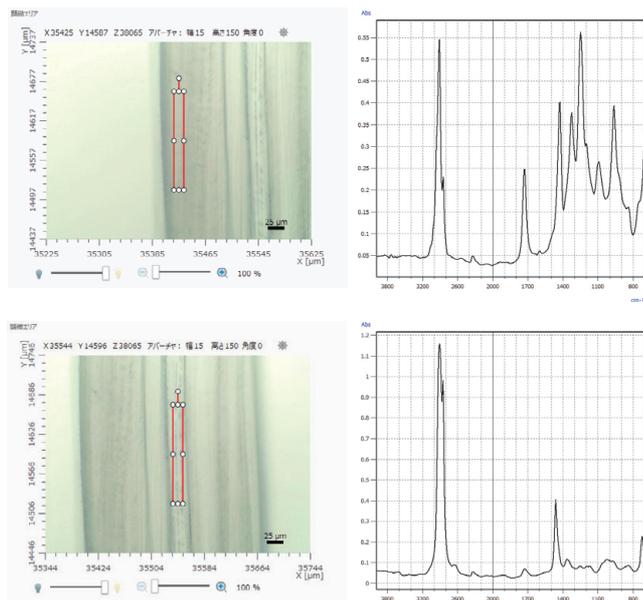


図3 多層フィルム断面の観察画像と赤外スペクトル
(上段:左端の層にアパーチャ枠がかかっている状態
下段:中央の層にアパーチャ枠がかかっている状態)

可視観察同時測定を可能にするため、光路には「ホットミラー」というミラーを配置してあります。ホットミラーは赤外光を反射させますが、可視光は透過します。サンプルを透過または反射した光はホットミラーで可視光と赤外光に分けられます。試料観察用の可視光はカメラへ、測定用の赤外光は検出器へと導かれます。測定領域を限定するアパーチャは赤外光路にのみ存在するので、画像全体を観察しながら、アパーチャで囲われた領域のみを測定することが可能になります。

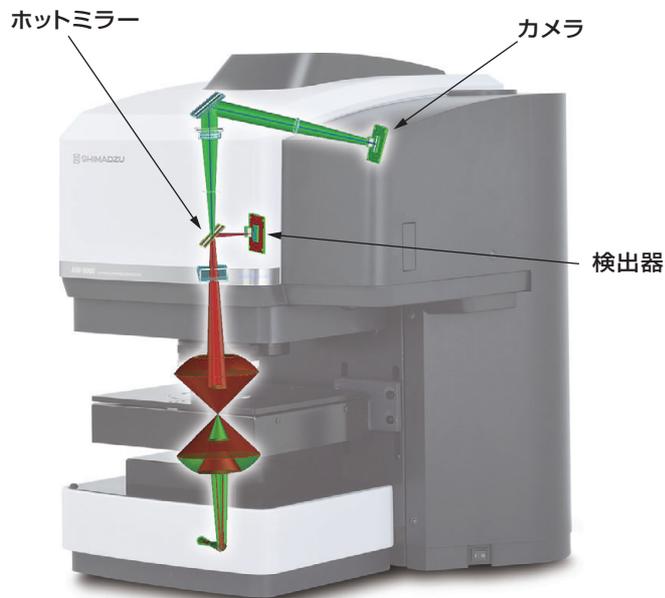


図4 可視および赤外光路のイメージ図
(緑:可視光路、赤:赤外光路)

4. Word 出力機能

スペクトル測定を行い、データ解析を実行した後は、結果をレポートにします。

この際に有用なのが、Word出力機能です。

印刷プレビュー画面上にWord出力ボタンがあります(図5)。クリックすると印刷プレビュー画面に表示されたすべての情報をMicrosoft Word形式で保存できます(Microsoft社のWordをインストールしておく必要があります)。

作成されたWordファイル上でレイアウト変更や、必要な文章またはグラフの追加や削除ができます(図6)。

報告書作成に大変便利な機能です。



図5 印刷プレビュー画面

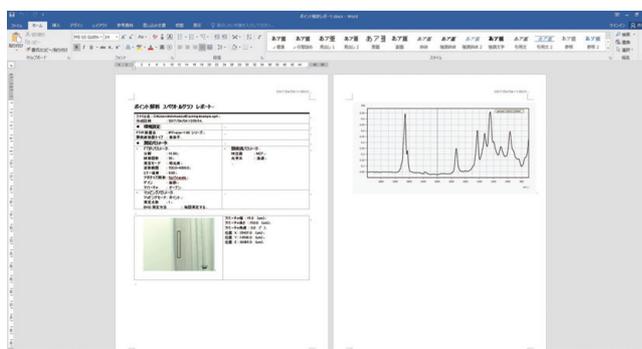


図6 作成されたWordファイル

5. ガイダンス機能

測定の流れを“装置の初期化”から“測定”までガイダンス形式で表示します。

ガイダンスボタンをクリックすると、ソフトウェアの左端にガイダンスの列が現れます。

図7の例は、“測定点の登録”について、ガイダンス表示させたものです。

測定点の登録上限値や、測定点であるアパーチャの操作方法が記載されています。

ガイダンス表示したまま、登録、測定などの操作を行うことも可能です。

6. まとめ

今回ご紹介した機能を始め、AIMsolutionは測定者をサポートする機能を多数備えています。

新しい赤外顕微鏡AIM-9000およびソフトウェアAIMsolutionを、是非一度体感していただければと思います。

ファイル 表示 測定 装置 ツール ヘルプ

装置初期化 測定可能

顕微鏡の設定 ガイダンス

画像の撮影 顕微鏡設定

光学系: 透過

レンズ: 15倍反射対物鏡(1)

パラメータ設定

分解: 低分解(16)

積算回数: 20

測定モード: 吸光度

波数範囲: 700.0 ~ 4000.0

画像撮影

一枚撮影 クリア

タイリング画像取得

測定点登録

ポイント プリセット

25/25/0 50/50/0 100/100/0

自動登録 クリア

BKG登録

直前に測定したBKGを使用する

登録 クリア

保存先設定

フォルダー: D:\fukuda¥20170216_TalkLetter 変更

ファイル名: test2.apit

連番設定

測定

サンプル測定 BKG測定 モニター測定

測定点の登録

ポイント測定は60点まで設定できます。

- 測定パラメータ設定エリアの「測定点登録」から任意のアパーチャサイズのボタンをクリックします。カーソルを顕微鏡画面上に移動すると、選択したサイズのアパーチャが表示されます。
- 顕微鏡画面をクリックするとアパーチャ枠が作成され、測定点登録されます。
- 登録を終了するときは、顕微鏡画面内で右クリックします。
- 以下の方法でアパーチャが操作できます。

【移動】

【回転】

【サイズ変更】

- アパーチャの削除
 - アパーチャ枠上で右クリックし、メニューから「削除」を選択します。
 - 「測定点登録」の「クリア」ボタンをクリックすると、すべてのアパーチャが削除されます。
- アパーチャのプリセット登録
よく使うアパーチャのサイズをプリセットに登録できます。
 - 「測定点登録」の「プリセット」をクリックします。
 - 変更したいアパーチャのサイズを入力しなおします。
 - 「OK」をクリックします。「測定点登録」に登録されたボタンサイズが変更されます。

図7 測定点登録方法のガイダンス表示

新しい赤外顕微鏡 —イメージング分析の活用—

分析計測事業部 グローバルアプリケーション開発センター 藤 里砂

2016年5月、当社は「自動不良解析システム」として新しい赤外顕微鏡AIM-9000を発売いたしました。FTIR TALK LETTER Vol.27「新しい赤外顕微鏡—広視野カメラの利便性—」では、サンプルの広視野観察を可能とした「広視野カメラ」の機能とその利便性を紹介しました。本稿では、赤外顕微鏡AIM-9000の制御ソフトウェアAIMsolutionにオプションとして用意されたマッピングプログラムの機能と分析事例をご紹介します。

1. はじめに

イメージングとは、測定対象物に含有される成分の分布や化学構造の空間的差異を可視化することを指します。短時間で多くの情報を得ることができるため、異物分析をはじめ、工業材料や生体試料の分析など幅広く活用されています。

赤外顕微鏡AIM-9000は、従来機のAIM-8800と比較してマッピング速度が約4倍に向上*しました。これまでになくスムーズに、イメージング分析を行っていただくことができます。また、AIM-9000は業界最高感度のSN比30,000 : 1を兼ね備え、「高速」と「高感度」の両立を実現しています。

マッピングプログラムでは、試料内成分の面内分布が解析できるエリア測定と、深さ方向の解析に有用なライン測定が可能です。

*) 測定条件(アパーチャサイズ、ステップ、積算回数など)によって異なります。

2. 混合異物の分析事例

まず試料をダイヤモンドセルにサンプリングし、透過測定に適した厚さに圧延します。圧延後ダイヤモンドセルをステージに設置しました。透過法は、反射法やATR法と比較して検出器が受ける光量が多く、感度の良い測定ができるという利点があります。一方で、試料が必要以上に厚い場合は吸収ピークが飽和し、正確なデータが得られないという欠点もあります。そのような場合には、ダイヤモンドセルを用いて試料を圧延し薄くすることで飽和を防ぐことができます。一般的に、厚さ10~20 μmが適切と言われています。

異物を可視観察したところ、数種類の物質が混合している様子が確認できました。複数枚の画像をつなぎ合わせるタイリング機能で取得した異物の全体像をFig.1に、

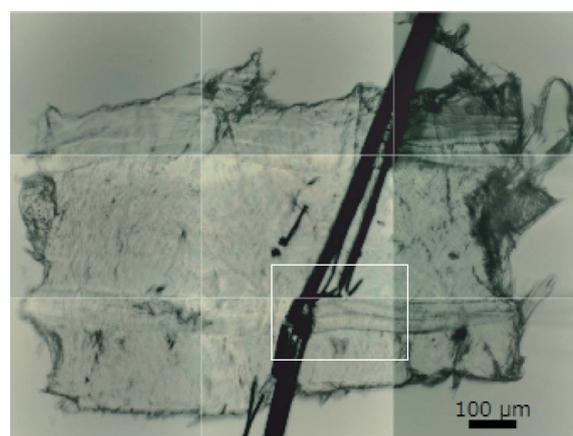


Fig.1 異物の全体像

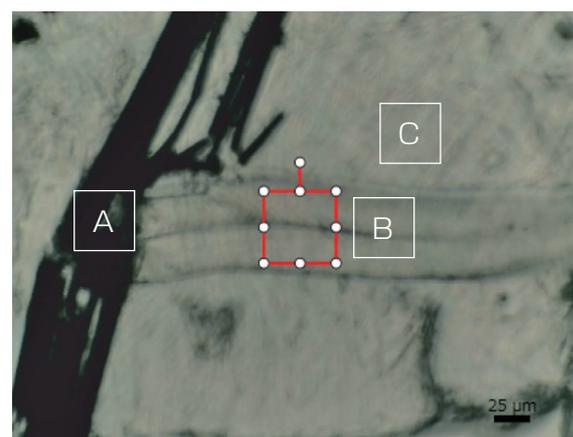


Fig.2 顕微カメラによる観察画像

Fig.1の白線で囲んだ箇所の顕微カメラによる観察画像をFig.2に示します。Fig.1より異物の大きさはおおよそ縦600 μm×横900 μmであることがわかりました。

Fig.2において、特徴的な形状が観察された箇所をそれぞれA,B,Cとしました。A,B,C各点の赤外スペクトルをFig.3に示します。A点およびC点からはポリエチレンのピークが、B点からはアラミド繊維のピークが検出されました。

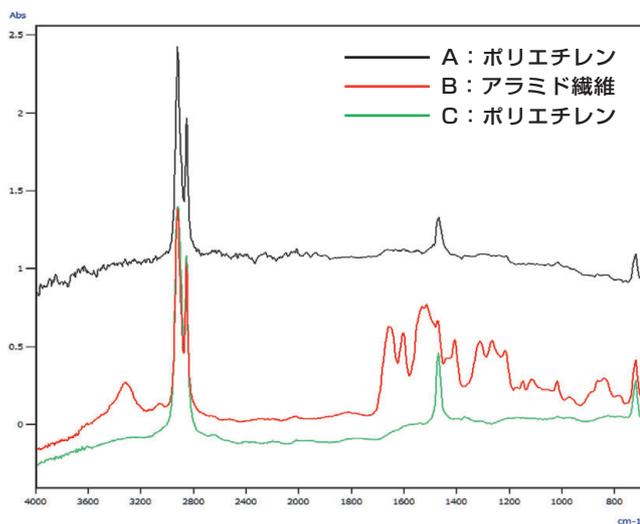


Fig.3 混合異物 (A,B,C各点) の赤外スペクトル

各点の分布を測定するため、顕微透過法を用いてイメージング分析を行いました。試料の縦175 μm×横250 μmの範囲を測定しました。測定条件をTable 1、測定範囲設定後の画像をFig.4に示します。各測定位置には、25 μm×25 μmのアパーチャを設定しました。青色枠がそれぞれの測定位置におけるアパーチャを示しており、選択範囲が隙間なく測定されることになります。

Table 1 測定条件

Instrument	: IRTracer-100 / AIM-9000
Resolution	: 8 cm ⁻¹
Accumulation	: 20
Apodization	: Sqr-Triangle
Aperture size	: 25 μm×25 μm
Step	: 25 μm
Detector	: MCT

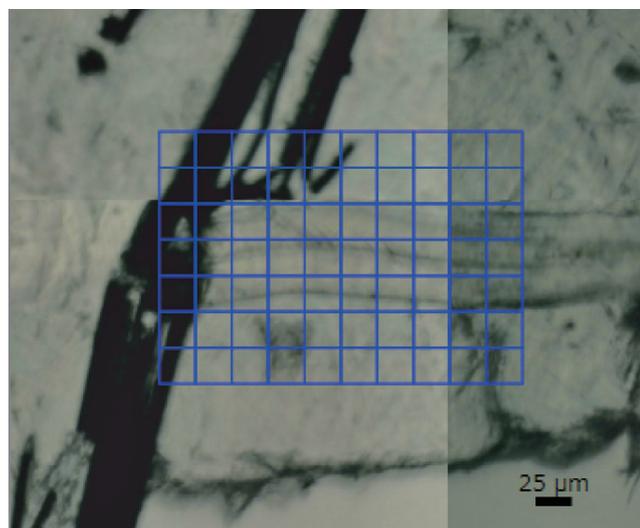


Fig.4 測定範囲設定後の画像

イメージング分析の結果は、「指定位置の強度」、「指定位置の強度比」、「ピーク高さ」、「ピーク高さ比」、「ピーク面積」、「ピーク面積比」、「一致度」のいずれかの演算式を用いて、標準設定では数値の大きい領域を赤色、小さい領域を青色で示すケミカルイメージとして表示されます。また、PCA (主成分分析) およびMCR (多変量スペクトル分離法) という多変量解析の結果を元にしたイメージング画像を作成することもできます。

Fig.5(a)にアラミド繊維のアミド結合(-CONH-)のC=O伸縮振動に基づく1651 cm⁻¹のピーク高さでのイメージング画像、Fig.5(b)にポリエチレンのCH₂変角振動に基づく1470 cm⁻¹のピーク高さでのイメージング画像を示します。アラミド繊維とポリエチレンのイメージング画像は反転しており、それぞれの分布が明確に示されています。

イメージング分析により、混合異物に含まれる各成分の定性と分布の可視化を行うことができました。

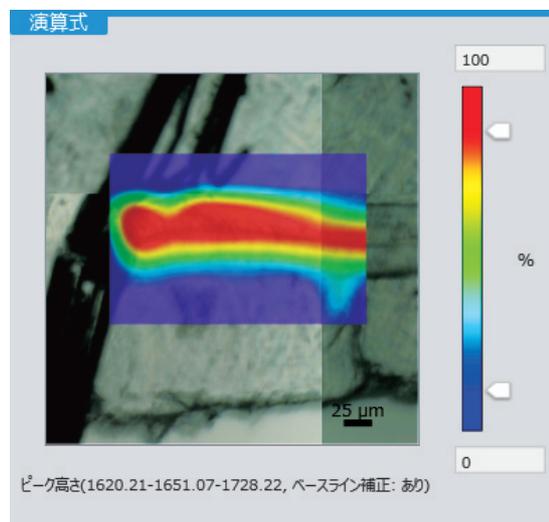


Fig.5(a) アラミド繊維の分布
(1651 cm⁻¹のピーク高さ)

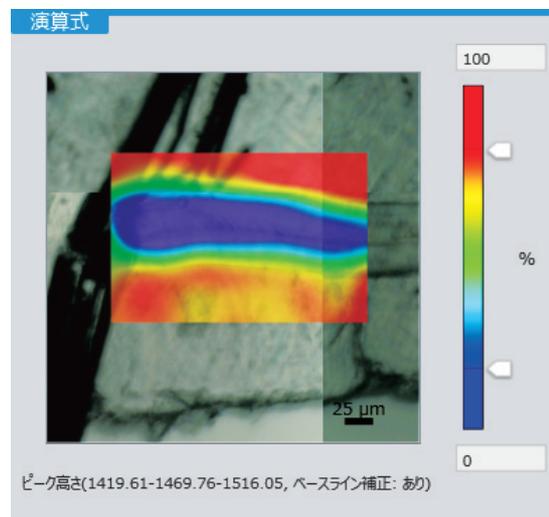


Fig.5(b) ポリエチレンの分布
(1470 cm⁻¹のピーク高さ)

3. 電子基板の分析事例

電子基板のタイリング画像をFig.6に示します。赤枠で囲まれた付近を解析しました。可視観察で周囲との差を確認することはできなかったため、顕微反射法を用いてイメージング分析を行いました。縦200 μm ×横325 μm の範囲を測定しました。その他の測定条件はTable 1と同様です。

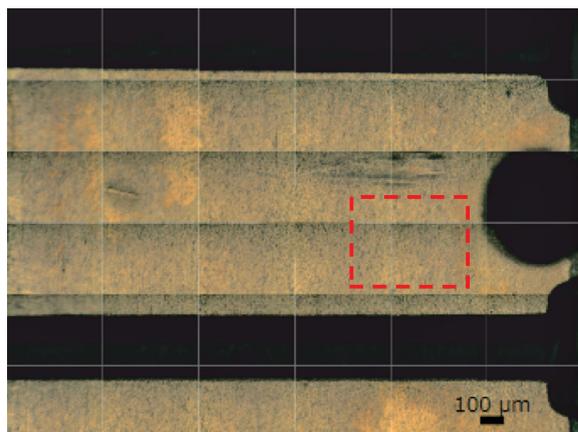


Fig.6 電子基板のタイリング画像

Fig.7に電子基板上の赤枠内で示した箇所から得られた赤外スペクトルを示します。パラフィンオイルとケイ酸塩とみられる成分が検出されました。ケイ酸塩が存在する箇所からはパラフィンオイルと同様のピークも検出されたため、この箇所には2種類の成分が混合して存在していることが推測されます。

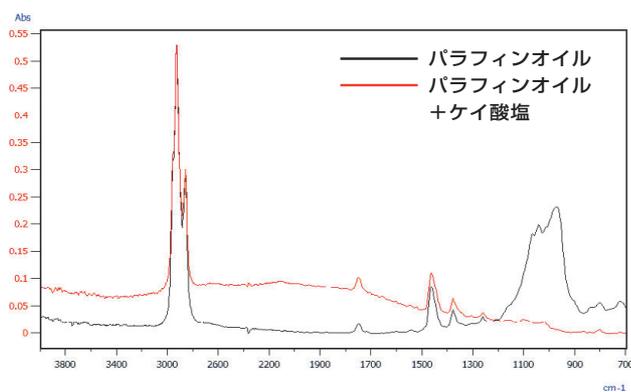


Fig.7 電子基板上から得られた赤外スペクトル

Fig.8(a)にパラフィンオイルの CH_3 変角振動に基づく 1377 cm^{-1} のピーク高さでのイメージング画像、Fig.8(b)にケイ酸塩に基づく 972 cm^{-1} のピーク高さでのイメージング画像を示します。Fig.8(a)よりパラフィンオイルは測定範囲の左側に広がって存在すること、ケイ酸塩はFig.8(b)の赤色で示された箇所に局所的に存在することが明確になりました。また、どちらの成分も付着していない正常箇所(イメージング画像における青色の箇所)も存在することが確認できました。

成分の分布が可視観察できない本試料においても、イメージング分析によって分布を明確に表現することができました。

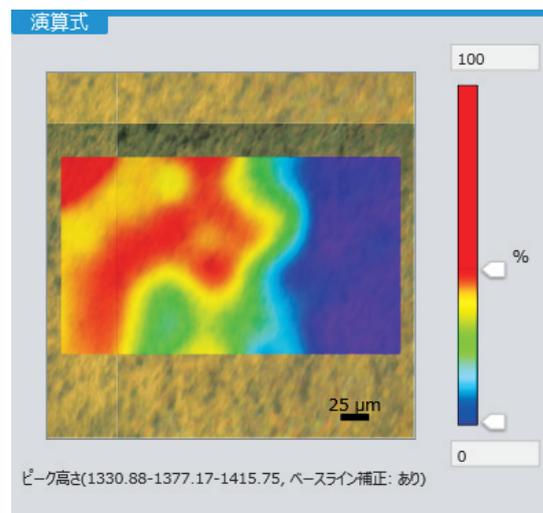


Fig.8(a) パラフィンオイルの分布
(1377 cm^{-1} のピーク高さ)

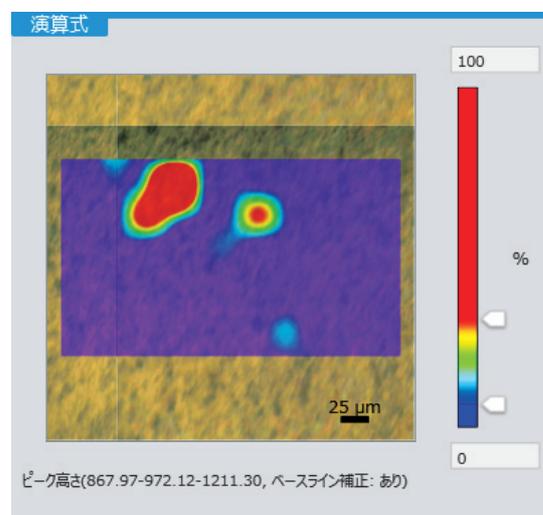


Fig.8(b) ケイ酸塩の分布
(972 cm^{-1} のピーク高さ)

4. おわりに

赤外顕微鏡AIM-9000は、「高速」と「高感度」を両立したイメージング分析を可能にするだけでなく、独自のノウハウを集約することによって、操作性も格段に向上しました。すでに多くのお客様にその利便性を実感していただいておりますが、今後もより多くのお客様に赤外顕微鏡AIM-9000の良さを実感していただければ幸いです。

参考:Application News No. A514

今号は、誌面の都合により、Q&Aを休載いたします。

NEW

EDXIR-Analysis

EDX-FTIR 統合解析ソフトウェア



金属や無機化合物などの含有元素分析に優れた蛍光X線分析装置 (EDX) と、有機物の同定・定性に優れたフーリエ変換赤外分光光度計 (FTIR) で取得したそれぞれのデータを用いて解析するための専用ソフトウェアです。

■ 異物解析

1つの試料に対しEDXとFTIRで測定をおこない、両方のデータを解析することで、自動で高精度な同定解析が可能となります。手間のかかる解析を効率化し、分析を強力にサポートします。

■ 確認試験用のデータ比較

ライブラリ登録データと実測データとの一致度を計算する「データ比較」機能は、確認試験やサイレントチェンジ対策などの用途にも使用できます。

■ データの登録・保管

LC、GC、GC/MS、SEMなど他の装置で取得した同一サンプルのデータをPDF化して登録することにより、EDX/FTIRデータと紐付けて保管することができます。

FTIR
TALK LETTER

Vol. 28
April 2017

発行日 ● 2017年4月7日
編集・発行 ● 株式会社島津製作所 分析計測事業部 グローバルアプリケーション開発センター
連絡先 ● 分析計測事業部事業企画部“Shim-Solutions Club”事務局
〒604-8511 京都市中京区西ノ京桑原町1
E-mail: analytic@group.shimadzu.co.jp