

FTIR

TALK LETTER

Vol. 34
April 2020



花鳥風月や幾何学文様など、江戸時代より先祖伝来の文様が写しとられた雲母唐長(きらからちょう)の唐紙。

混合原子価状態を発現する有機金属錯体のFT-IRを用いた電子状態評価 …… P. 2

赤外領域の分光放射率測定について …… P. 6

島津製作所製FTIR回想録 …… P. 11

Q&A 日本薬局方に準拠した確認試験を行っていますが、
記載されたデータと得られるスペクトルが異なります。なぜでしょうか? …… P. 15

紫外可視分光光度計 UV-i Selection …… P. 16

混合原子価状態を発現する 有機金属錯体のFT-IRを用いた 電子状態評価



東京工業大学 科学技術創生研究院 化学生命科学研究所
助教 田中 裕也

1. はじめに

分子内を電子やホールといったキャリアが移動する現象は、有機電界効果トランジスタ (OFET) や有機電界発光素子 (有機EL) などといった有機エレクトロニクスを始め、単一分子を分子素子として用いて電子回路構築を目的とする分子エレクトロニクスを実現する上で重要な基礎過程の一つである。混合原子価錯体は分子内に異なる原子価の金属種をもつ化合物群であり、1969年に Creutzと Taubeらによって発見されたルテニウ

ム二核錯体 (図1a) を端緒として広く研究されてきた¹。その理由の一つとして、金属間の分子内電子移動挙動により電子移動速度や金属間相互作用を見積もることができ、これが結果として分子ワイヤー (分子導線) としての評価モデルの一つとして捉えられたためである。本稿では、混合原子価錯体における電子移動速度や電荷の非局在化の評価法の一つとして赤外分光法を用いる利点を述べた後で、最近の筆者らの例を紹介する。

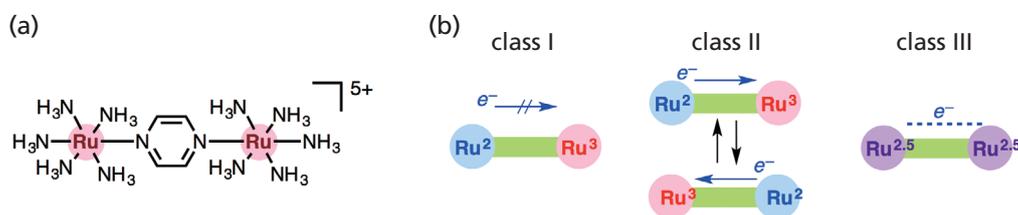


図1 (a) Creutz-Taube 錯体、(b) 混合原子価状態のRobin-Dayらの分類

2. 混合原子価状態の評価法

混合原子価状態はRobin-Dayらの提案に基づき三つに分類することができる²。分子内にある金属種の原子価が全く異なり、その価数が区別可能なclass I、電子移動が十分早く、電荷が非局在化し複数の原子価数が平均化され全く区別がつかないclass III、その中間のclass IIである (図1b)。本分類は当初、固体無機化合物へ適用されていたものだが、混合原子価錯体においても同様に用いられて議論されている。実験的に分類する手法としては電気化学的手法や近赤外領域に見られる金属間に生じる電子遷移 (IVCTバンド) をMarcus-Hush理論に基づき解析する方法が代表的である^{3,4}。その他にもESR (EPR) による電子移動速度の見積もり⁵やMössbauer分光で金属の価数を直接判断する手法⁶などが用いられる。それぞれの手法で長所と短所があり、例えば電気化学的手法では用いる電解質

や溶媒によってその結果が大きく影響されることや⁷、IVCTバンドの解析ではしばしば多数の吸収帯が見られて、その帰属が困難になることもある^{8,9}。またESRやMössbauer分光ではその測定タイムスケールが電子移動速度よりも遅い場合があり、素早く電子移動する系では十分に評価できない。一方、赤外分光法 (FT-IR) は分子の対称性・電子状態を解析できることから、混合原子価状態を評価するうえで非常に有用な手法となりうる。さらにその測定タイムスケールが短く (10^{-12} ~ 10^{-13} s)、早い電子移動系においても、その電子移動評価が可能となる。

著者らは金属アセチリドを主鎖骨格に持つ混合原子価錯体の合成とその物性評価を行っている。特に、分子ワイヤーを指向して電子豊富な d_8 遷移金属錯体のMCp* (dppe) (M = Fe, Ru, Cp*; pentamethylcyclopentadienyl, dppe; 1,2-Bis

(diphenylphosphino)ethane) を末端に有する一次元混合原子価錯体の合成とその展開を行ってきた¹⁰。最近では金属アセチリド分子ワイヤーの単分子伝導度計測まで展開している^{11,12}。一方、これら混合原子価錯体を二次元へ拡張した例は少なく、また一次元系に比べて、IVCTバンドが複数生じる可能性が

高く、その解析は困難である⁸。一般にアセチレンの ν ($C\equiv C$) 伸縮振動は対称禁制のためFT-IR測定では非常に弱く観測されることが多いが、金属アセチリド系では十分強い強度で観測できる。そこで以下では、FT-IRを用いた二次元混合原子価金属アセチリド錯体の電子状態の評価について述べる。

3. ヘキサアリアルベンゼンを架橋配位子として持つ混合原子価錯体

ヘキサアリアルベンゼンはベンゼン環の周囲に6つの芳香環を持つ化合物群であり、周辺芳香環は互いの立体反発を避けるために、中心ベンゼン環に対して傾いて配向している。その結果、周辺芳香環同士で π - π 相互作用が可能な配向をとるため環状の相互作用を示す¹³。これをトロイダル共役系もしくは環状共役系と呼び、この相互作用を活用した機能材料の開発が進められている(図2a)¹⁴。一方、周辺芳香環の構造物性相関については、ほとんど明らかにされていなかった。そこで、このような環状共役系を介した二次元混合原子価錯体の性質を調査した¹⁵。金属フラグメントとしては $FeCp^*$ (*dppe*) を用い、周囲に六つのベンゼン環 (1) およびチオフェン環 (2)

を有する六核鉄錯体を合成し(図2a)、1、2のアセチレンを指標としたFT-IRによる混合原子価状態の評価を行った。まず電気化学的な性質をサイクリックボルタモグラムにて評価したところ、1と2共にピーク電位差が200 mV以上におよぶ非常に幅広い可逆な酸化波が1つ観測された。これは六つの鉄二価種が段階的に酸化して、六つの鉄三価種へ変化した過程を表しており、幅広い分布は金属間に複数の弱い相互作用が働いていることを示している。この酸化プロセス中に鉄二価と三価の混合原子価状態をとるが、各酸化波の電位差は非常に小さい。そのため溶液中では各酸化種が平衡混合物として存在するため、単離するのは困難であることが示唆された。

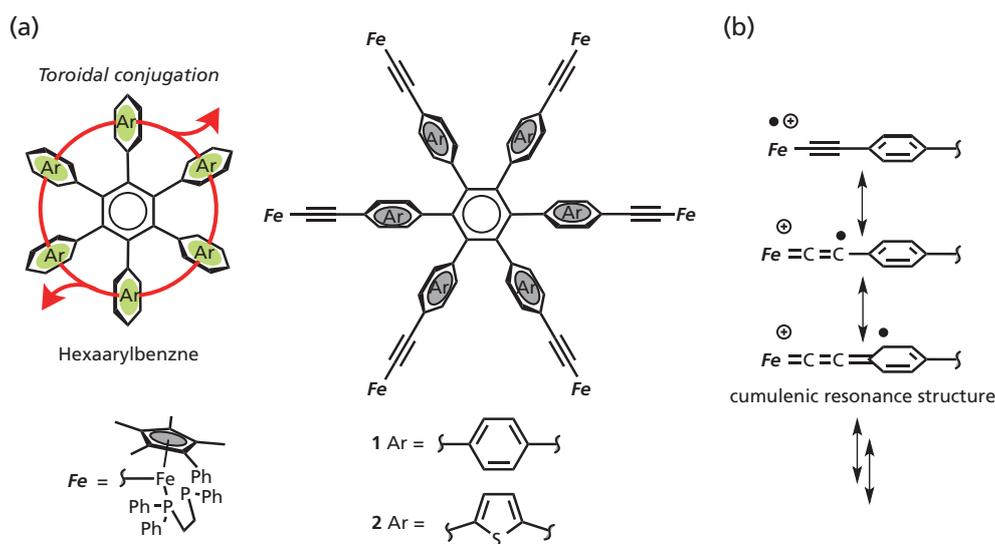


図2 (a) 1と2の分子構造、(b) 酸化種におけるクムレン共鳴構造

酸化種の電子状態を調べるために、ヘキサカチオン種 $[1]^{6+}$ および $[2]^{6+}$ をフェロセニウムカチオンを酸化剤としてそれぞれ調製した。これと対応する中性種を任意の割合で混合した際のジクロロメタン溶液中でのFT-IR測定を行った(図3)。中性状態では1は 2053 cm^{-1} 、2は 2032 cm^{-1} にそれぞれ ν ($C\equiv C$) の非対称伸縮振動に対応するシグナルが観測された。金属からアセチレンへの逆供与結合の寄与により、有機アセチレン ($2100\sim 2200\text{ cm}^{-1}$) と比べて数十 cm^{-1} ほど低波数シフトしている。一方、ヘキサカチオン種では $[1]^{6+}$ で 1951 、 1989 cm^{-1} 、 $[2]^{6+}$ で 1952 cm^{-1} にそれぞれ ν ($C\equiv C$) 伸縮振動が観測

された。中性種に比べて $80\sim 100\text{ cm}^{-1}$ 程度低波数シフトしているが、これは酸化により金属上に生じたラジカルカチオンが架橋配位子側へ非局在化し、アセチレン構造からクムレン型の共鳴構造の寄与が増大したためであると考えられる(図2b)。興味深いことに1と2では混合した際のスペクトルに関して異なる挙動がみられた。中性種1とヘキサカチオン種 $[1]^{6+}$ を5:1~1:5まで変化させると、その割合に応じて $[1]^{n+}$ ($n=1\sim 5$) が熱力学的に安定な比で生成するが、FT-IRスペクトルでは中性種1とヘキサカチオン種 $[1]^{6+}$ で見られた ν ($C\equiv C$) 伸縮振動ピークと同位置に対応するピークが見られた。すなわち単純

な足し合わせのスペクトルが観測されたことになる。一方、同様の操作を2と $[2]^{6+}$ で行ったところ、 $[2]^{6+}$ の割合を増やしていくにつれピークのブロード化とシフトが認められ、単純な足し合わせとは異なるピークとなることが分かった。これは $[2]^{6+}$ ($n=1-5$)の混合原子価状態に於いて、金属間での電子移動が生じて、金属種の原子価がIRのタイムスケールで二価と三価の中間的な値を取っていることを示している。すなわち $[2]^{6+}$

($n=1-5$)の中でclass IIに分類される混合原子価状態をとるものが存在することが明らかとなった。一方ベンゼン誘導体1では電荷が完全に局在化しており、FT-IRにおいては金属間の相互作用は認められずclass Iもしくはサイクリックボルタモグラムの結果を考慮してclass I/IIの境界領域に分類した。以上のようにFT-IRを用いることで、二次元骨格で架橋した混合原子価状態の電子移動に関する知見が得られる。

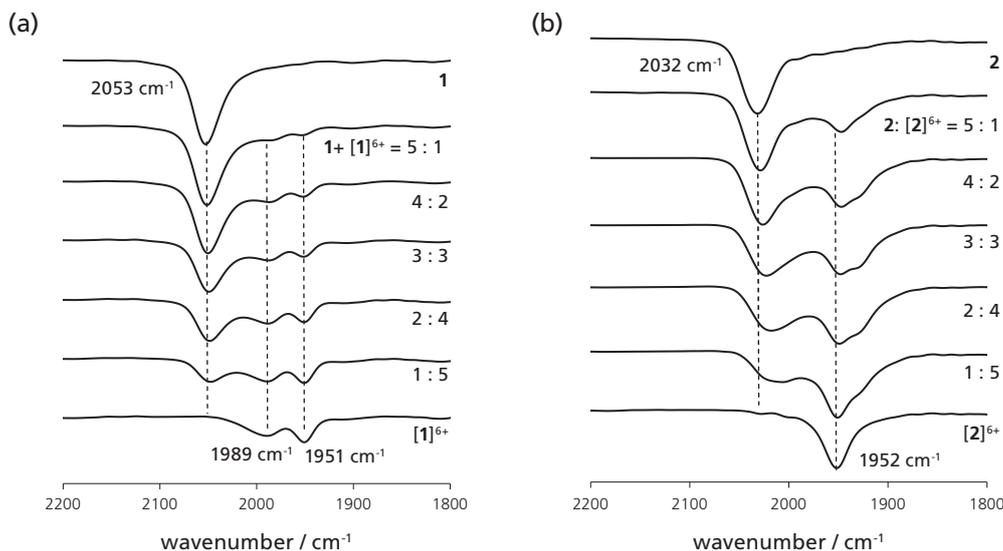


図3 CH₂Cl₂溶液中でのFT-IRスペクトル (a) 1、 $[1]^{6+}$ およびそれらの混合状態、(b) 2、 $[2]^{6+}$ およびそれらの混合状態

4. ポルフィリンを架橋配位子として持つ混合原子価状態

続いてより強い相互作用を有する二次元混合原子価系を構築するために、ポルフィリンに着目した。これまでにポルフィリンのメソ位に酸化還元ユニットとして四つのフェロセンを導入した系がclass IIの混合原子価状態を示すことが報告されている¹⁷。そこで、酸化還元ユニットとしてメタルアセチリドを導入した四核ルテニウム錯体3を合成した(図4a)。電気化学的測定では、よく分離した四段階の可逆な酸化波が観測されたことから、各酸化状態が熱力学的に安定で単離が可能であることが示唆された。そこで、モノカチオン種とジカチオン種を

別途合成し、単離を行った。FT-IR測定を行ったところ、中性体では 2031 cm^{-1} に見られた $\nu(\text{C}\equiv\text{C})$ 伸縮に対応するピークが、モノカチオン種では 1980 cm^{-1} に、ジカチオン種では 1945 cm^{-1} にそれぞれ低波数シフトして観測された。先の例とは異なり、各酸化状態で1本の $\nu(\text{C}\equiv\text{C})$ 伸縮振動ピークが観測された。したがって金属間相互作用が十分大きく、電荷が全体に非局在化し、金属フラグメントの酸化数が等価なclass IIIであることが示された。

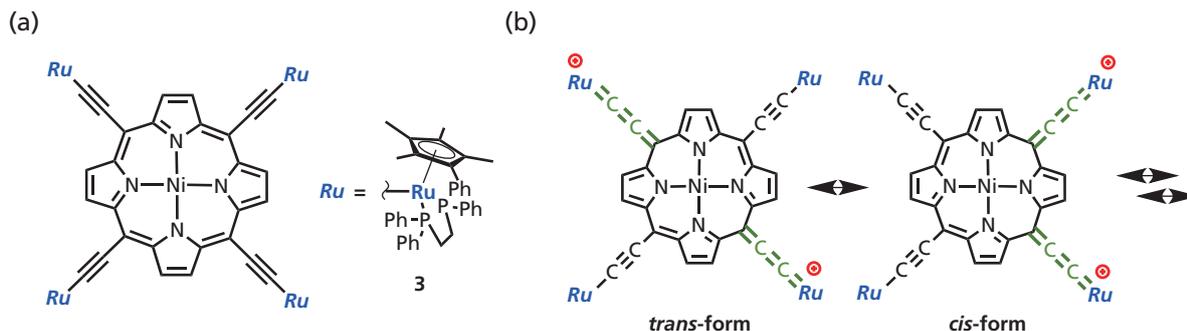


図4 (a) 3の分子構造、(b) $[3]^{2+}$ の共鳴構造の例

興味深いことにジカチオン種はNMR活性・ESR不活性であり分子内に不対電子が存在しないことが分かった。従ってアセチレンとクムレン構造を持つ共鳴構造体を考える必要がある(図4b)。しかしながらこの場合は、アセチレンν(C≡C)とクムレン構造ν(C=C)に由来する二つの伸縮振動が見られることになる。そのため以下二つのことが考えられる(1)異性体が熱障壁のある平衡状態にあり、異性化の速度が十分に早い、もしくは(2)共鳴状態にあり、平均化した基底状態をとる。もし(1)であれば温度降下により、異性化速度が遅くなり、各異性体を検出できる可能性がある。そこで低温下でのFT-IR測定

を試みた。 $[3]^{2+}$ のKBrペレットを調製し、室温から-180℃まで降温させた際のピークの変化を調査した(図5b)。その結果、若干の波数シフトは観測されたものの、アセチレンとクムレン構造に由来する伸縮振動は観測されなかった。従って現時点では(2)の基底状態が共鳴状態にあると考えている。これはジカチオン種の低温から室温までの温度可変結晶構造解析の結果からも支持された。このように、二つの異なる酸化状態で共にclass IIIに分類される化合物はこれまで報告がなく、本系が非常に強い金属間相互作用を有することを示した¹⁸。

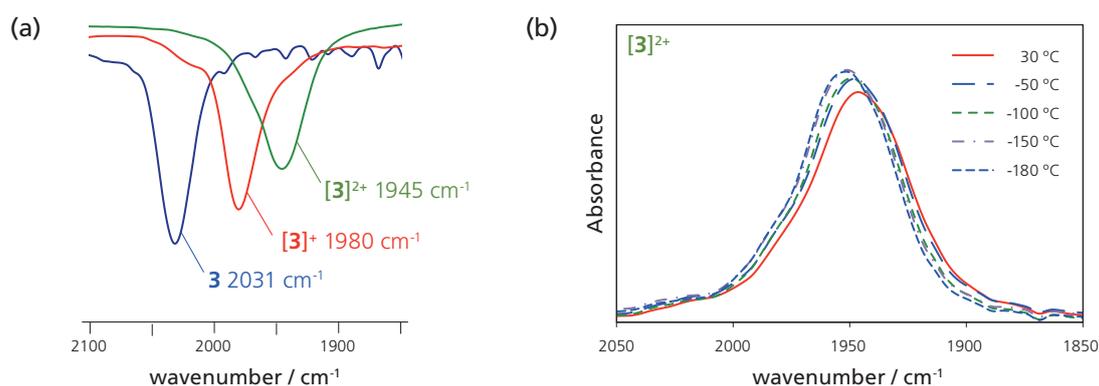


図5 (a) $[3]^{n+}$ ($n = 0-2$) の CH_2Cl_2 溶液中での FT-IR スペクトル、(b) $[3]^{2+}$ の KBr ペレット中での温度可変 FT-IR

5. 終わりに

以上、本稿では FT-IR を用いた二次元混合原子価錯体の電子状態評価について述べた。複雑な錯体系であっても適切に IR 活性な官能基を導入することができれば、電子移動に関連する有用な情報を得ることができるとわかった。また密度汎関数法を用いた計算などを利用することで、実験値との比較をすることもでき、各種異性体の存在などをより詳細に議論できるが、本稿では紙面の都合により割愛させて頂いた。近年では有機合成化学の研究室であっても FT-IR を所有しないところも多いと聞かすが、今後も有機・金属錯体材料の基礎物性を明らかにする上で、FT-IR が重要な役割を担うと期待している。

参考文献

- 1) C. Creutz, H. Taube, *J. Am. Chem. Soc.* 1969, 91, 3988
- 2) M. B. Robin, P. Day, *Adv. Inorg. Chem. Radiochem.* 1967, 10, 247.
- 3) N. S. Hush, *Coord. Chem. Rev.* 1985, 64, 135.
- 4) B. S. Brunschwig, C. Creutz, N. Sutin, *Chem. Soc. Rev.* 2002, 31, 168.
- 5) S. F. Nelsen, M. T. Ramm, J. J. Wolff, D. R. Powell, *J. Am. Chem. Soc.* 1997, 119, 6863.
- 6) F. Paul, W. E. Meyer, L. Toupet, H. Jiao, J. A. Gladysz, C. Lapinte, *J. Am. Chem. Soc.* 2000, 122, 9405.
- 7) F. Barrère, W. E. Geiger, *J. Am. Chem. Soc.* 2006, 128, 3980.
- 8) D. M. D'Alessandro, F. R. Keene, *Chem. Rev.* 2006, 106, 2270.
- 9) M. Parthey, M. Kaupp, *Chem. Soc. Rev.*, 2014, 43, 5067.
- 10) Y. Tanaka, M. Akita, *Coord. Chem. Rev.*, 2019, 388, 334-342.
- 11) K. Sugimoto, Y. Tanaka, S. Fujii, T. Tada, M. Kiguchi, M. Akita, *Chem. Commun.*, 2016, 52, 5796.
- 12) Y. Tanaka, Y. Kato, T. Tada, S. Fujii, M. Kiguchi, M. Akita, *J. Am. Chem. Soc.*, 2018, 140, 10080.
- 13) C. Lambert, *Angew. Chem., Int. Ed.* 2005, 44, 7337.
- 14) V. Vij, V. Bhalla, M. Kumar, *Chem. Rev.* 2016, 116, 9565.
- 15) Y. Tanaka, M. Akita, *J. Organomet. Chem.*, 2018, 878, 30.
- 16) J.-F. Halet, C. Lapinte, *Coord. Chem. Rev.*, 2013, 257, 1584
- 17) V. N. Nemykin, G. T. Rohde, C. D. Barrett, R. G. Hadt, C. Bizzarri, P. Galloni, B. Floris, I. Nowik, R. H. Herber, A. G. Marrani, R. Zaroni, N. M. Loim, *J. Am. Chem. Soc.* 2009, 131, 14969.
- 18) K. Mishiba, M. Ono, Y. Tanaka, M. Akita, *Chem. Eur. J.*, 2017, 23, 2067.

赤外領域の分光放射率測定について

分析計測事業部 スペクトロビジネスユニット

太田 宏

化石燃料は、人々が使用するさまざまなエネルギー源として利用されてきましたが、その多くは、有効に使われないまま熱として大気中に放出され、地球温暖化の原因となりました。この有効利用されていない熱エネルギーを効率的に利用するため、その温度に適した断熱材料や放熱材料、また熱エネルギーを変換するデバイスなどの研究開発が行われており、分光特性を制御することで、飛躍的な性能向上が図られるようになってきました。

一方で、種々の物質から放出される熱の計測では、熱電対や測温抵抗体などを用いた接触式温度計だけでなく、非接触で離れた物質の温度計測が行える放射温度計や、温度分布を画像として可視化できるサーモグラフィーカメラなどが開発され、医療やセキュリティの分野や、製品開発・不具合検査などの用途で用いられるようになりました。これらの熱を取り扱う計測機器において、放射率は測定対象物の温度を正確に表示するための重要なパラメータとなっています。

1. 赤外放射に関する用語

赤外領域の放射測定に関する用語を説明します。

- 黒体** : その温度で放射エネルギーが最大となる完全放射体を黒体と呼びます。黒体は、実際には存在しないために、放射光量がほぼ黒体に近い黒体炉や黒体塗料が疑似黒体としてリファレンスに用いられています。カーボンナノチューブは、最も黒体に近い放射率を示します。
- 放射発散度** : サンプルから時間当たりに放射される赤外線放射エネルギーの量です。放射エネルギーの基準として、黒体炉を用いることにより、その計測器の信号強度を校正します。
- 全放射率** : サンプルから放射されるすべてのエネルギーとサンプルと同一温度の黒体から放射されるすべてのエネルギーとの比を全放射率と呼びます。

分光放射率 : サンプルからの放射量を波長ごとに測定した黒体との比を分光放射率と呼びます。

積分放射率 : 特定の波長範囲で分光放射率の平均を取ったものを積分放射率と呼びます。放射温度計や、サーモグラフィーカメラの計測時に必要な放射率は、メーカーが提供する放射率表を参照に設定しますが、記載されている放射率は、その機器の測定波長領域に合わせた積分放射率を放射率として記載しています。なお、測定可能なすべての波長領域で積分した放射率は全放射率と呼びます。

半球放射率 : サンプル表面から全方位（180度）に放射される放射発散度と同一温度の黒体から全方位に放射される放射発散度との比です。半球放射率は、そのサンプル表面から放射されるすべての熱エネルギーを表したもので、そのサンプルから放出される熱エネルギーの移動量を評価することができます。

垂直放射率 : サンプル表面から垂直（法線）方向に放射される放射発散度と、同一温度の黒体から垂直方向に放射される放射発散度との比です。放射発散度は、垂直方向からある程度の角度を持って大きく変わらないために垂直放射率を測定することで、その物質の放射率として取り扱うことが可能です。

このように、波長軸の積分範囲から見た放射率には全放射率と積分放射率があり、放射される方向から、半球放射率と垂直放射率に分けられます。

サンプルから放射される全エネルギーを評価する場合には半球全放射率が、放射温度計などの評価には垂直積分放射率が必要となります。

黒体炉について

市販されている黒体炉は、黒体に近い放射率を出すために球状・楔状などの構造を持ちますが（図1参照）、最近市販されるようになった平面板の黒体炉は、ミクロンオーダーの楔状などの凹凸を平面状に形成することにより構成した黒体炉です。最近では、キャビティ（空隙）を持たない平面状の黒体炉も販売されていますが、その表面には微細な楔状の構造体がまんべんなく敷き詰められており、従来の円錐型黒体炉が多数設置された構造となっています。

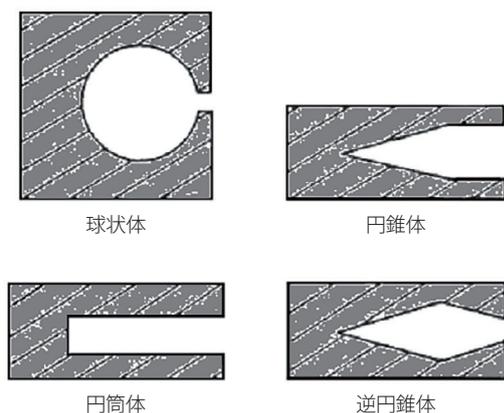


図1 様々な黒体炉の構造

放射率表について

一般的にウェブなどで掲載されている放射率表は、平面状の放射スペクトルを計測した特定波長領域の放射率の平均値を取ったものです。

放射スペクトルは材質の温度や表面状態で変化しますので、詳細な放射率表の場合は、材料の表面状態や温度について記載があるものもあります。

表1に一般的な材料の積分放射率を記載します。

表1 一般的な材料の放射率

材質	(積分)放射率
一般的な金属類（鏡面）	1～10%
一般的な金属酸化物	50～90%
セラミックス類	80～90%
プラスチック類	80～90%
カーボン類	95～97%
紙類	85～90%

一般的にセラミックス類、プラスチック類、カーボン類は80%以上の高い放射率を示します。特にカーボン類の中でも、カーボンナノチューブは立体構造を持ち、広い波長範囲にわたって98-99%の高い分光放射率を示すことが知られており、熱検出器の反射防止膜・黒体塗料・光遮蔽シート・放熱器の放射シートなど多様な用途に用いられています。

一方、反射率の高い金や白金は微粒子にすることにより、粒子内に留まる散乱光が反射率を下げ、金黒や白金黒などの名称で知られる熱検出器の素子表面の反射防止膜として使用されます。

放射温度計などで温度を計測する場合には、各メーカーが提示する放射率表から材質を調べて入力しますが、放射温度計の検出器の測定波長が異なる場合があるので、注意が必要です。赤外線サーモグラフィカメラなどでは、火災計測モデルや、ガラス表面計測モデルなど特定用途向けのモデルなども販売されており、計測波長も用途に応じたものとなっています。

2. 放射率が変化する要因

放射温度計やサーモグラフィカメラのパラメータとして使用される放射率表は、材料により固有の値が示されている場合が多いのですが、実際にはその材料の材質だけでなく、表面温度、表面形状（凹凸、酸化など）などの条件により放射率（正確には積分放射率）は異なる値となります。

積分放射率が変化する要因には次のようなものがあります。

A) 表面温度

図2に波長毎における黒体の分光放射発散度を示します。

物質表面の温度が高温になればなるほど放射光量は増加し、特に短波長側の放射強度が強くなっていきます（プランクの法則）。

一方で低温の場合、その放射光は長波長側が支配的になります。放射率表などに記載されている放射率は、特定の波長領域の平均的な放射率（積分放射率）として表示されているために、その表面温度が異なる値となります。

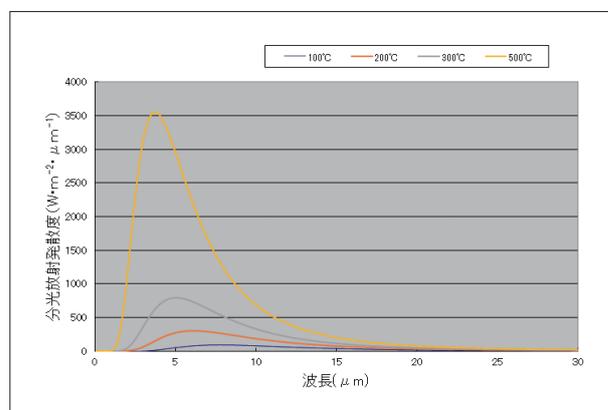


図2 黒体の分光放射発散度

B) 材質 (素材)

材料が平板で特定の温度であれば、その材料固有の放射率となります。しかしながらその表面が凹凸であったり、酸化されていたり、鏡面状態で鏡面に映りこんだ物を測定している場合は、実際の温度とは異なる放射率を示します。

C) 表面状態 (表面粗さ)

一般的な放射率は平面状の材料から垂直に放射される赤外光を測定した垂直放射率です。しかしながら、その表面が平面ではなく凹凸があった場合、その粗さの度合い (凹凸の深さや大きさ) に準じた波長において、放射光量が増加、すなわち放射率が増加していきます。この粗さスケールに応じた波長領域の分光特性の変化が分光放射率に現れます。

3. 放射率の測定方法とその課題

放射率を測定するための機器とその放射率の測定方法について考えてみます。

A) 放射率計による放射測定 (図3)

サンプルを測定器内に設置し、照射した赤外線により温められたサンプルから放射されるエネルギー量 (放射発散度) と、基準黒体を同様な測定で得られた放射発散度との比を放射率 (半球積分放射率) として表示します。表示される放射率は、黒体光源の温度と検出器の測定波長領域で決まることになります。

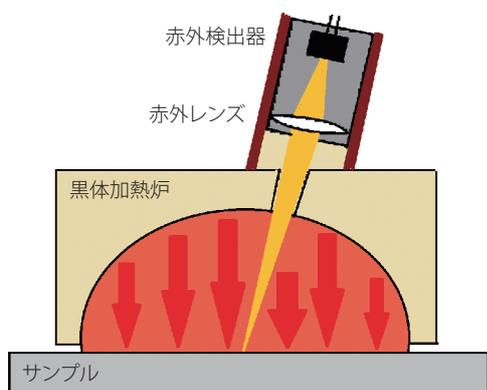


図3 放射率計の原理

- 〔利点〕 ・ 小型で可搬可能なものが多い。
- ・ サンプルと基準黒体に赤外線を当てるだけなので、短時間で簡便に測定することができる。
- 〔課題〕 ・ 波長特性のあるサンプルは、温度ごとに放射率を計測する必要がある。
- ・ 機器の感度を有する波長範囲の積分放射率しか測定できない。

B) 加熱による放射率測定 (図4)

サンプルを加熱することによってサンプル表面から放射される赤外光の分光特性を計測することにより、実際に放出される赤外光の波長による放射量の違いを知ることができます。このため、加熱による放射率測定は波長を制御する素材開発や温度変化による放射量の知る上で、有用な情報を得ることができます。

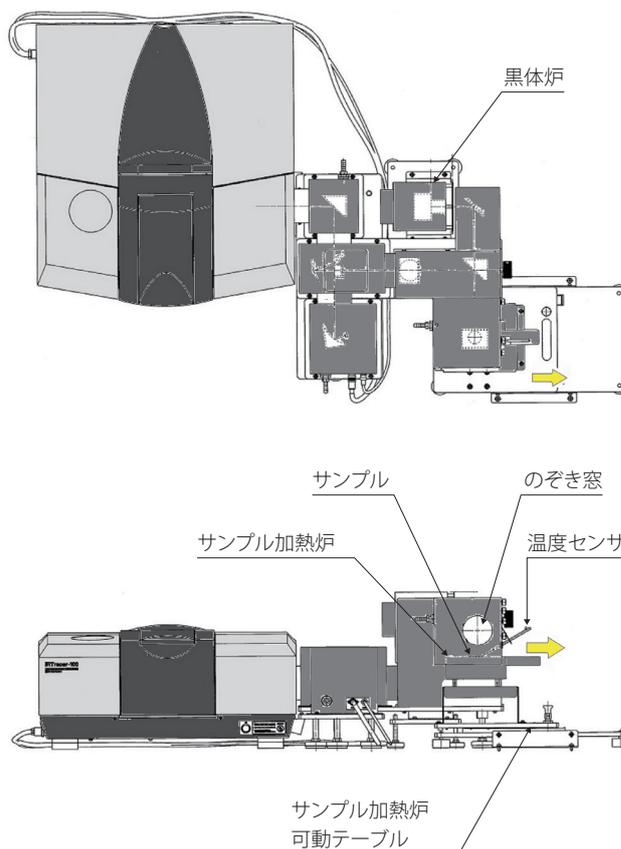


図4 FTIRによる放射率測定装置

- 〔利点〕 ・ 放射率の波長依存性を求めることができる。
- ・ サンプルからの実放射光を測定しているため、誤差が少ない。
- 〔課題〕 ・ 黒体炉やサンプル加熱炉などの設備が必要で高価で据え置き型となる。
- ・ サンプル表面温度を黒体炉温度に一致させるためにサンプルに疑似黒体塗料を塗布、乾燥するなど前処理に時間を要する。
- ・ 光学系の構造上、垂直方向の放射発散度しか測定できない。

C) 反射率測定から放射率を計算により推定する測定
 分光放射スペクトルは、その分光領域において透過しない材料であれば、反射スペクトルから推定することが可能です。エネルギー保存則から、以下の数式が成り立ちます(図5)。

$$(透過率) + (反射率) + (吸収率) = 1 \dots\dots (A)$$

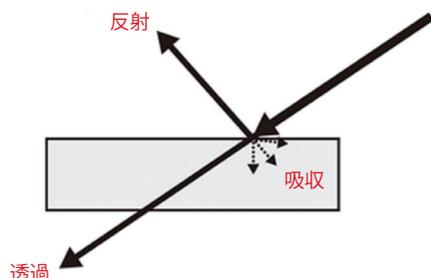


図5 反射、吸収、透過の関係

また、キルヒホッフの法則により、吸収率は放射率に等しいため、

$$(放射率) = 1 - (反射率) \text{ [ただし、透過率} = 0 \text{]} \dots\dots (B)$$

となります。

したがって、反射率を測定することにより放射率を得ることができます。物質からの放射光は広い角度に亘って放射されるために、サンプルに凹凸があっても広角度の反射測定が行える積分球が一般的に用いられます(図6)。



図6 中赤外積分球アクセサリ

(左: PIKE TECHNOLOGIES社 Mid-IR IntegratIR™
 右: システムズエンジニアリング社製 Golden Eye III)

積分球の構造

中赤外積分球は、内面を金コーティングした球体に赤外入射口・サンプル測定口・検出器出口を備えた構造を持ち、サンプル表面でいろいろな角度に反射した赤外線が積分球内面で多重反射させて赤外検出器で受光します(図7参照)。

リファレンスとして金拡散反射板を用いて測定し、サンプルとの強度比を波長軸でプロットしたものが赤外分光反射率となります。透過率がゼロのサンプルに対しては、(B)式を用いて放射率を算出します。

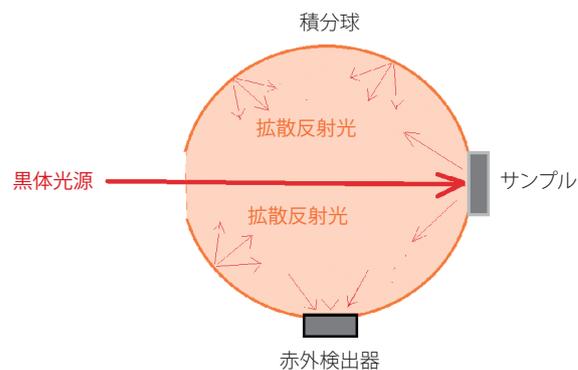


図7 積分球の原理

材質表面が鏡面に近い場合には反射率は角度による変化が少ないため、図8および図9に示すような正反射測定装置を用いて測定した分光反射率から、おおまかな分光放射率(垂直分光放射率)を求めることが可能です。



図8 正反射測定装置SRM-8000

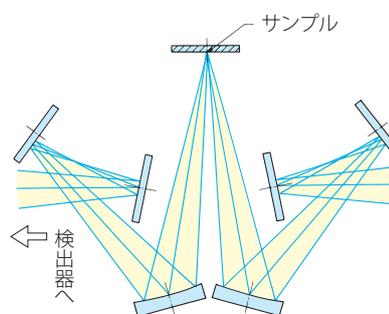


図9 SRM-8000の光学系

- [利点] ・垂直放射率の波長依存性を想定することができる。
- ・低温での放射率を算出することができる。
- ・前処理が不要なため、短時間で測定ができる。
- [課題] ・積分球は高価である。
- ・サンプルに正面から照射した反射光を測定しているために、表面構造が複雑なサンプルの場合には拡散反射成分が除かれる。このため、算出した放射率と実際の放射率が一致しない場合がある。
- ・赤外光が透過する場合もしくは透過する成分が表面にある場合やサンプル表面に立体構造がある場合、実際の放射率と一致しない場合がある。

4. 放射率測定が求められる分野

材料開発やデバイス開発・製品開発など、いろいろな研究分野・産業分野で放射率測定のニーズが高まっています。

材料開発

1) 太陽光発電材料

化石燃料に頼らず、太陽光が降り注げば地球上のどのような地域でも享受できる太陽光エネルギーの利用は、地球温暖化対策だけでなく、石油・石炭・天然ガスなどのエネルギーの輸送および電力輸送のコストや設備設置の手間を省くことができる有用な手段です。

太陽光を利用した集光による発電のためには高効率の集熱システムが必要となり、受光部には低反射率（高放射率）の表面素材が必要となります。

2) 新素材

加熱炉からの熱を遮断して炉の消費電力を抑えたり、断熱により高温・低温環境下から居住・機器設置環境を保護するなどの目的で、断熱性の高い素材や構造体および塗料などの開発が進んでいます。

これらの素材評価をおこなうためには、素材の温度による断熱特性が変わるために、分光放射率の測定は重要な要素となります。

製品開発

3) 電子機器の小型・省スペース化

近年の電子機器の小型化・高速化により機器から多量に発生する熱の放熱方法は、製品化のために非常に重要な課題となっています。

特にパソコンの処理能力向上によりCPUなどのICから発生する熱や、ビデオプロジェクタの光源から発生する熱の処理は、装置の小型化も相まって、今まで以上に重要な課題となっています。

デバイス開発

4) 新規デバイス

物質表面にマイクロオーダーの構造物を多数配置し、特定波長に対して物質の放射率を高めることで、検出器の特定波長感度を高めたり、熱放射デバイスとして特定波長に特化した赤外放射を放出することが可能になります。赤外領域に対して新たなデバイス開発を評価するため、放射率は非常に重要な測定パラメータとなります。

物性測定のための校正指標

5) 放射温度計やサーモグラフィーカメラによる非接触温度モニタのパラメータ設定

放射温度計やサーモグラフィーカメラは、非接触で物質の温度を測定できる非常に便利な手法です。このため、近年価格低下とともに多様な目的のサーモグラフィーカメラが販売されるようになり、セキュリティ、製品開発および評価・構造物の劣化評価、工場内設備評価などに用いられています。しかしながら、測定対象物の温度を正確に知るためには、その放射率を設定する必要があります。簡易的には、メーカーが供給している放射率表を参考に設定すればよいのですが、放射率表にない物質や表面状態が複雑な場合は、実際に放射率を測定する必要があります。

参考文献

- A) カーボンナノチューブを応用した黒色膜の開発
https://www.aist.go.jp/Portals/0/resource_images/aist_j/aistinfo/aist_today/vol09_10/vol09_10_p21.pdf
- B) 赤外線透過率・反射率の測定による放射率の算出
東京都立産業技術研究所研究報告 第2号 (1999)
- C) 赤外放射率の精密測定技術に関する調査研究
産総研計量標準報告 Vol.9, No.4 (2018年6月)
- D) 放射率測定に関するJIS規格
JIS R 1693 ファインセラミックス及びセラミックス複合材料の放射率測定方法
JIS R 1693-1 第1部: FTIRを用いた分離黒体法による垂直分光放射率
JIS R 1693-2 第2部: FTIRを用いた反射法による垂直放射率
JIS R 1693-3 第3部: 直接加熱熱量法による半球全放射率
- E) 放射率の角度特性
https://www.apiste.co.jp/fsv/technology_fsv/detail/id=1191
- F) 波長選択ふく射輸送とエネルギー変換
https://www.htsj.or.jp/wp/media/E215_hanamura.pdf
- G) セラミックスや金属によるナノ構造を用いた赤外線素子
https://shingi.jst.go.jp/past_abst/abst/p/15/nims/nims03.pdf

島津製作所製 FTIR 回想録

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
田島 孝博

1. はじめに

当社は1984年にフーリエ変換赤外分光光度計 (FTIR) の初号機を発売し、今年36年目を迎えました。この間に20,000余台のFTIRが国内外で販売され、大学などの教育、研究機関や化学、医薬、食品、電気などの様々な産業分野で使用されています。筆者は黎明期から今日までFTIRに携わってきましたが、本稿では当社FTIRの歴史を顧み、誕生から現在に至るまでの歩みを回想します。

2. 当社FTIRの誕生

1981年初夏、アプリケーション開発部門で光吸収分析を担当していた20歳代の一人の技術者が分光光度計の開発部門に異動しました。この時が当社FTIRの出発点でした。大阪に分光光度計などの計測機械分野に多数の技術者を輩出した大学の研究室があり、当社でもその研究室の出身者が多数働いていましたが、異動した技術者も同窓でした。このような関係を活かして、FTIR開発にその研究室の力を借りることになりました。翌年、その研究室でFTIR開発に関わっていた大学院生が当社に入社し、また他のプロジェクトに携わっていた者も加わってFTIR開発が本格化します。

FTIRには、移動鏡、固定鏡、ビームスプリッタで構成される干渉計が組み込まれています。この中で移動鏡は一定速度で滑らかにスキャンさせなければなりません。当時この目的に最も合致したものがエアベアリングでした。エアベアリングは金属製ガイド (支持軸) とその上を圧縮空気で浮上して非接触で移動可能な可動部で構成され、可動部にミラーを取り付けることで理想的な移動鏡として使用することができました。ところが、開発当初エアベアリングを異なる金属で作られた光学ベンチに載せて光学系を組んだために、時間が経つにつれてFTIRの温度が上昇すると、光学系に歪みが生じ、干渉状態が悪化してスペクトルが測定できない状態になりました。これは二つの金属の線膨張係数が異なることが原因で単純なことでしたが、直ぐにはそれに気付かず、問

題解決までに時間を要しました。

幾多の困難を乗り越えて、1984年4月に図1のFTIR-4000が完成しました。エアベアリングを搭載し、最高分解は 2 cm^{-1} でした。当時はダブルビーム分散型赤外分光光度計 (分散型IR) が主流でしたので、FTIR-4000もダブルビーム方式とシングルビーム方式が選択できるようにしました。ダブルビーム方式では試料室前方に設置された光束切替ミラーが指定された積算回数ごとに切り替わって、試料室の対照側と試料側を交互に測光しました。一方、シングルビーム方式では試料側のみを光束が通過するようにしました。まだKBr錠剤や液体セルでの測定が主流の時代でしたので、分散型IRと同じような感覚で測定が行えるように設計しました。このような方式を採用したので、光学系の入った測光部の大きさは幅1,000×奥行690×高さ350 mmで、またアルミダイキャストの光学ベンチを使っていたために重さは115 kgもあり、移動させるのに大人3～4名が必要でした。操作部はモノクロのCRTディスプレイを備えた自社開発の専用機で、当時では高性能の米国製CPU (中央演算装置) を搭載していましたが、現在のように積算ごとのスペクトルは表示されず、積算終了数秒後にスペクトルが表示される状態でした。また、スペクトルの記憶媒体は8インチのフロッピーディスク (FD) で、外形は大きなものでしたが、容量は512 Kバイトでした。定価は900万円台で、2,000～3,000万円台の定価が一般的だった時代では破格の価格でしたが、分散型IRの定価が300万円台だったことからまだ高価で、販売台数は50余台でした。



図1 FTIR-4000

その後、データ処理機能や最高分解の向上、CRTディスプレイのカラー化、FDの5インチ、3.5インチ化などに伴い、FTIR-4100（最高分解： 2 cm^{-1} ）、4300（最高分解： 0.5 cm^{-1} ）へとモデルチェンジしました。また、試料室を通る光束を1本にして小型化を図り、定価を600万円台にした普及型のFTIR-4200（最高分解： 2 cm^{-1} ）を1987年に発売しました。FTIR-4200は200余台が販売され、FTIR普及の足掛かりとなりました。

3. 1990年代の成長期

1980年代末頃に、米国メーカーが定価300万円台のFTIRを上市しました。当時の分散型IRと同じ価格で、瞬く間に国内市場を席巻しました。当社もシェアを奪われ、対抗機種の開発が急務でした。エアベアリングは移動鏡として優れていましたが、コストが高く、また圧縮空気を供給する付帯設備も必要でした。そこで、コスト面で抑えられ、性能面ではエアベアリングと同等の移動鏡の開発が必要となりました。これを達成するために、当時社内存在した要素技術を専門に開発している部署とタイアップし、図2のFJS（Flexible Joint System）機構の移動鏡を完成させました。FJS機構では、ミラーの付いたミラー支持部が平行板でブランコのように天板から支えられ、平行板と天板およびミラー支持部は耐久性のある特殊なフィルムで固定されています。このフィルムは固定部以外に接点を持たないので、ミラー支持部はエアベアリングと同等の滑らかさで直進運動させることが可能でした。

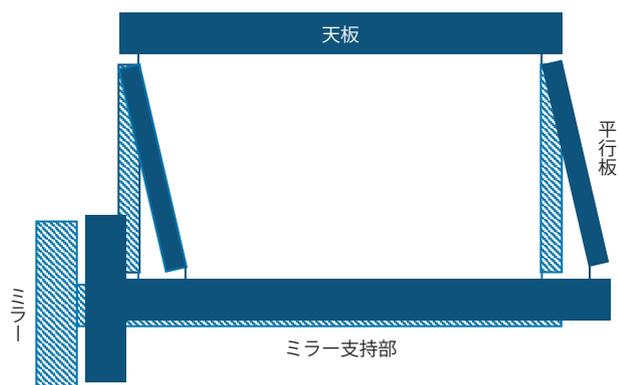


図2 FJS機構の移動鏡

さらに、前モデルの状況を踏まえ、短時間のウォーミングアップで測定が可能で、室内の温度変化に対しても干渉計の干渉状態が影響されないようにするために、図3に示すダイナミックアライメント機構をFJS機構と同時に開発しました。ダイナミックアライメント機構は干渉計の干渉状態を常時自動で最適化する機能で、干渉計からの赤外干渉光を

デジタル化するために使用するHe-Neレーザー光の一部を図3の検出器Aで受け、その信号に基づいて最適状態からのズレをデジタルシグナルプロセッサー（DSP）で計算します。次に、その計算値に従ってピエゾアクチュエータで固定鏡の傾きを変化させてズレを補正し、干渉状態を最適化します。ダイナミックアライメント機構は電源投入後短時間で測定を可能にする画期的な機能で、改良を加えながら現在でも販売されている全てのFTIRに搭載されています。

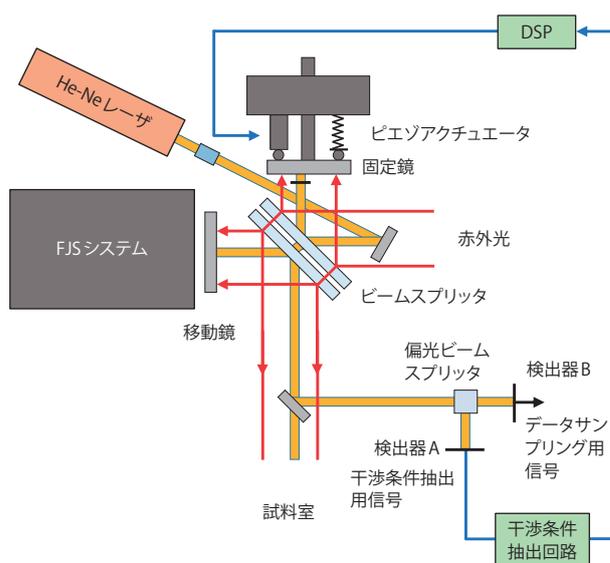


図3 ダイナミックアライメントシステム

外観も一新させて1990年にFJS機構とダイナミックアライメント機構を搭載した図4のFTIR-8100（最高分解： 2 cm^{-1} ）を発売しました。機能に加え、価格的にも米国メーカーのFTIRと対抗できたので、急速にシェアを取り戻しました。FTIR-8100も操作部は専用機でしたが、キーボードのファンクションキーを使用してスペクトル測定、スペクトル画面の拡大・縮小、データ処理等が行え、FTIR-4000シリーズに比べて操作性が大きく向上しました。



図4 FTIR-8100

1990年代のFTIRのもう一つの大きな転換期は、パーソナルコンピュータ(PC)の普及と共に訪れました。1990年代前半にMicrosoft社のオペレーティングシステムWindows®を搭載したPCが普及し始めます。FTIRもこの流れに乗り、制御ソフトウェアがWindows®上で動作することが求められるようになりました。当社も早急に対処することが必要となり、ドイツのソフトウェア会社と共同で製品化することになりました。PC制御の最初のモデルはFTIR-8200PC(最高分解:1 cm⁻¹)と8600PC(最高分解:0.5 cm⁻¹)で、1994年に発売しました。専用操作部を使用している既存のFTIR-8200/8600の測光部を転用し、測光部とPCの間にインタフェース部を設け、ハード的に3部構成でPC制御を可能にしました。

1997年にPC制御を前提として開発したFTIR-8300(最高分解:1 cm⁻¹)と8700(最高分解:0.5 cm⁻¹)を発売します。この年、初めて輸出台数が国内販売台数を超えました。海外で販売台数を伸ばした要因は幾つかありますが、PC制御が可能になったこともその一つだと思います。その後、輸出台数は右上がりですり、2018年度には輸出台数が国内販売台数の約5倍までに成長しました。

4. 2000年代の技術的發展から今日まで

従来の当社のFTIRはビームスプリッタが固定で測定波数範囲を拡張することができませんでしたが、応用性を広げるために近赤外や遠赤外領域への拡張が社内外から要望されるようになりました。波数領域を拡張するためにはビームスプリッタの交換が必要ですが、交換すると干渉計の干渉状態が悪化し、スペクトルが測定できない状態になる恐れがあります。これに対応するためにダイナミックアライメント機構を大幅に改良し、ユーザーがビームスプリッタを交換してもソフトウェアで操作するだけで最適化が達成できるようにしました。また、FTIRでは感度が測定上の重要な要素です。標準搭載のDLATGS検出器に関しては、当社のデバイス部門が開発し製造していましたが、さらに改良を要請しました。これら測定面での向上に加え、除湿器を干渉計に内蔵してメンテナンス性にも改良を加えました。これらの技術的要素を取り入れ、図5のIRPrestige™-21を2002年に発売しました。21世紀の初号機でしたので、型番に21を付けました。SN比は当時最高の40,000:1で、制御ソフトウェアも第二世代へ移行しました。



図5 IRPrestige-21

その後、IRPrestige-21の後継機としてIRTracer™-100を2013年に上市しました。IRTracer-100は最高分解を0.25cm⁻¹、SN比を60,000:1に向上させ、高速で移動鏡をスキャンさせて測定するラピッドスキャン機能も付加しました。FTIR-4000のSN比は1,000:1程度(当時はSN比が仕様として規定されませんでした)でしたので、約30年で60倍以上向上したことになります。また、IRTracer-100から制御ソフトウェアは第三世代のLabSolutions™ IRとなり、操作性や機能が向上しました。

どんな装置でも省スペース化が一つの流れとして存在します。FTIRも同様で、実験室のスペースを有効活用したい、グローブボックスのような狭小空間にFTIRを設置したいと要望されるようになりました。これに答えて2017年に図6のIRSpirit™シリーズを発売しました。大きさは幅390×奥行250×高さ210 mm、重さは8.5 kgで、FTIR-4000と比較すると設置面積は約1/7、重さは約1/14になり、女性一人でも持ち運びが可能となりました。単に小型化するだけでなく、各種の付属品が取り付けられるように大きな試料室を設け、従来のFTIRの応用性を維持しました。さらに、お客様および当社営業からの意見を取り入れ、今までの概念を壊した2面からのアクセスを可能にしました。



図6 IRSpirit

5. まとめ

1984年のFTIR-4000の発売から現在に至るまでに、当社が発売したFTIRの型名と発売年を表1に示します。FTIR-4000の開発メンバーは全て定年を迎え、IRSpiritはその子供と同世代の技術者が中心となって開発しました。36年の年月を感じます。

表1 FTIRの歴史

発売年	型名
1984	FTIR-4000
1986	FTIR-4100
1987	FTIR-4200, FTIR-4300
1990	FTIR-8100, FTIR-8100M
1991	FTIR-8500
1992	IRG-8000
1993	FTIR-8200, FTIR-8200D, FTIR-8600
1994	FTIR-8100A, FTIR-8200A, FTIR-8200PC, FTIR-8600PC, μ IR-8000
1997	FTIR-8300, FTIR-8700
1999	FAI-6000D
2000	FTIR-8400, FTIR-8900
2002	FTIR-8400S, IRPrestige-21
2008	IRAffinity™-1
2013	IRTracer-100, IRAffinity-1S
2017	IRSpirit

初号機からFTIRの基本構造に大きな変化はありませんが、要素技術の進歩をFTIRの性能や機能の向上に結び付けてきました。今後も新たな技術を取り入れたFTIRが上市され、応用性の拡大や測定の省力化が図られると期待されます。

なお、FTIR TALK LETTER vol. 25 (2015年9月発行) には、1956年の当社赤外分光光度計の誕生から2015年までを回想した「島津製作所製赤外分光光度計の回想 -誕生から現在まで-」が掲載されていますので、本冊子とともに是非ご覧ください。

Q&A

日本薬局方に準拠した確認試験を行っていますが、記載されたデータと得られるスペクトルが異なります。なぜでしょうか？

測定手法、試料によっていくつか原因が考えられます。

錠剤法の場合、もっともよくある事例としては作製した錠剤の潮解性が高く、水分が含まれた状態になることが挙げられます。KBr 錠剤に水分が含まれるとベースラインの低下（透過率表示）やピーク形状の変化が起こります。図1にL-プロリンを測定した例を示します。この図において赤線が作製後の

スペクトルで、黒線が乾燥処理後のスペクトルです。明らかにスペクトルの形状が異なることがわかります。この試料では、ヘアドライヤーなどを用い、作製した錠剤を乾燥させることで、日本薬局方に記載されているデータと類似したデータが得られました。

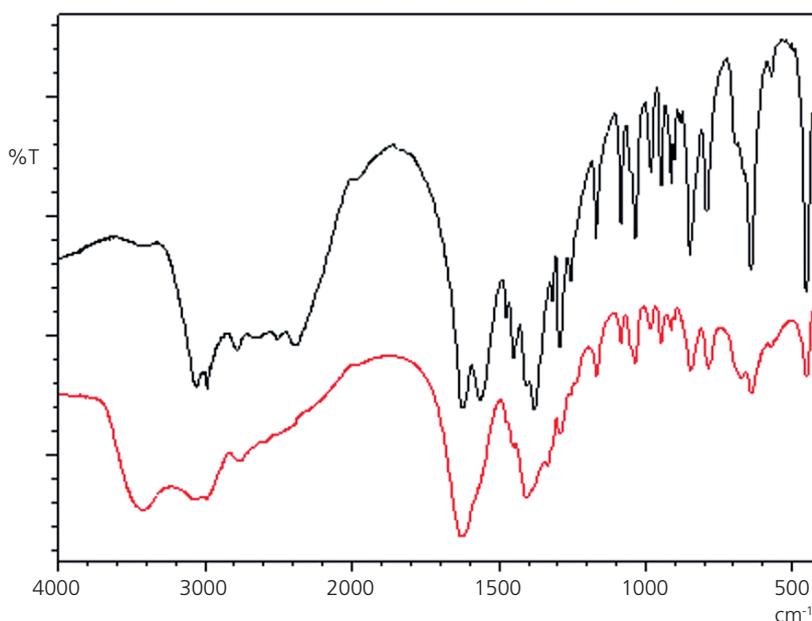


図1 L-プロリンのKBr 錠剤法測定結果（作製後赤線／乾燥後黒線）

このように吸湿性や潮解性などが高い試料の場合、試薬・試料・使用器具の十分な乾燥やKBr 錠剤の迅速な作製、あるいは作製後の乾燥などが必要とされます。

水分の影響以外の原因の可能性もいくつかあげられます。錠剤法で試料濃度が濃すぎる場合や、液膜法で光路長が長過ぎる場合には、ピークが飽和してつぶれてしまうことが

あります。また塩酸塩などをKBr 錠剤法で測定した場合は、塩化物イオンと臭化物イオンの間でイオン交換が起こり、スペクトルが変化することがあります。これらの事例に関してはFTIR TALK LETTER Vol.14「測定法のイロハ—KBr 錠剤法—」に詳しく記述していますのでご参照ください。

紫外可視分光光度計
UV-VIS Spectrophotometer

UV-i Selection™



UV-i Selectionが実現する
3つの価値

● **intelligence**

繰り返し作業から解放し
品質管理を効率化

● **informatics**

解析作業の省力化と
データ管理の強化

● **innovation**

ハイスループット測定で
業務効率を改善

A Reliable Partner

分光光度計の測定でお客様の働き方改革はできないだろうか。そんな想いから、UV-i SelectionとLabSolutions UV-Visが生まれました。



UV-1900i



UV-2600i/2700i



UV-3600i Plus



SolidSpec™-3700i

UV-i Selection、IRPrestige、IRTracer、LabSolutions、IRSpirit、IRAffinityおよびSolidSpecは株式会社島津製作所の商標です。

Mid-IR IntegratIRはPIKE TECHNOLOGIES社の商標です。

MicrosoftおよびWindowsは、米国Microsoft Corporationの米国およびその他の国における登録商標または商標です。

その他、本書に掲載されている会社名、製品名、サービスマーク、およびロゴは、各社の商標および登録商標です。なお、本文中にはTM、®マークを明記していない場合があります。

FTIR
TALK LETTER

Vol. 34
April 2020

発行日 ● 2020年4月13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