

FTIR

TALK

LETTER

vol. **16**

April 2011



京の匠16：やさしい肌ざわりと柔らかな風合いの和紙

FT-IRを用いた 分子ナノコンポジットスピンス素子の評価



大阪大学大学院・基礎工学研究科・システム創成専攻 教授 白石 誠司

1.はじめに

近年、分子材料を用いたスピントロニクスの研究が盛んになっている。スピントロニクスとは2007年にノーベル物理学賞がA. Fert、P. Gruenberg両博士に授与された分野であるが、簡単に述べると非磁性金属・無機半導体・分子などをスペーサーとして2つの強磁性材料の間に挟み、その強磁性電極の有する磁化(スピン)の向きで抵抗変化を生じさせることで様々な物性の開拓、また応用展開を目指そうという分野である。上記の効果を巨大磁気抵抗効果(Giant Magnetoresistance effect ; GMR)^[1,2]と呼び、図1に示すように強磁性材料で非磁性材料をサンドイッチした素子において、強磁性材料の磁化(スピン)の向きが平行であるときに抵抗が小さくなり、反平行である場合に抵抗が大きくなる効果を言う。強磁性電極のスピンへの向きは外部磁場などで制御するが、このような素子を「スピントロニクス素子」といい、スピンの向きによって素子の伝導度が増えるので、この現象を「スピン依存伝導現象」と言う。

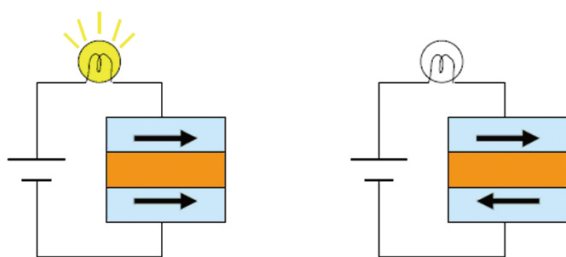


図1 GMR素子の概念図。2つの強磁性材料(水色)で非磁性材料(オレンジ)が挟まれた構造の素子を考える。強磁性材料の磁化の向きが平行なら抵抗は小さくなり、反平行なら抵抗は大きくなる。

図1の非磁性材料の部分に分子を用いるのが「分子スピントロニクス」であり、金属スピントロニクス・無機半導体スピントロニクスについてスピントロニクス研究の第三極として注目されている。分子へのスピン注入によるスピントラン

ジスタや量子計算素子などのbeyond CMOS的な新機能素子実現への期待が高まっているが、分子を単純にトンネル障壁層として用いた場合にも予想をこえる超巨大トンネル磁気抵抗効果(Tunnel Magnetoresistance effect; TMR)の発現^[3,4]や、高次のco-tunneling効果^[5]、強磁性体のスピン偏極率の増大効果^[6,7]など様々な興味深い物性が報告されている。

本稿では、筆者が2006年以來取り組んでいる分子スピントロニクス研究を対象に、スピン伝導膜評価に重要なFT-IR法を用いた評価を紹介しながら分子を介したスピン依存伝導現象について概説したい。

2.分子ナノコンポジット膜

スピン伝導を介する分子ナノコンポジット膜は図2のような構造をしており、分子マトリクス中にコバルトのナノ粒子(直径0.5–3 nm程度)がほぼ均一に分散した構造をしている。伝導スピンはコバルトナノ粒子間をトンネル伝導する。また、ナノコンポジット膜は分子材料とコバルトを共蒸着することで成長させる^[8]。このような新奇な材料系を創出することで多様な環境下、広い温度領域で分子を介したスピン依存伝導現象の観測が可能となったことは強調しておきたい点である。

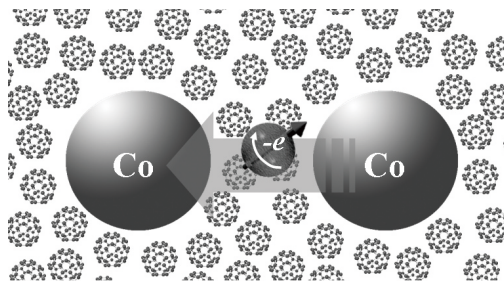


図2 分子ナノコンポジット膜。ここでは分子材料としてC₆₀フラーレンを用いたものを示す。分子マトリクス材料としてはルブレソ、トリス(8-キノリノラト)アルミニウム(Alq3)、銅フタロシアニン(CuPc)など多様な分子材料を用いることが可能である。

さてここで重要なのは、①共蒸着の際に分子材料が壊れずにその構造を維持できるか、②コバルトと分子の間で電荷移動などの現象が生じるか、の2点である。前者に関しては、分子が壊れた場合詳細な伝導や電子構造の変化に関する議論ができなくなるからであり、後者に関してはコバルトのスピンの偏極率の変化との関連で評価が必要となる。本稿では、ルブレネ($C_{42}H_{28}$ 、分子構造は図3参照)^[3]とCuPcに関する結果^[9]を紹介する。

図3はルブレネ=コバルトナノコンポジットスピンの概念図である。

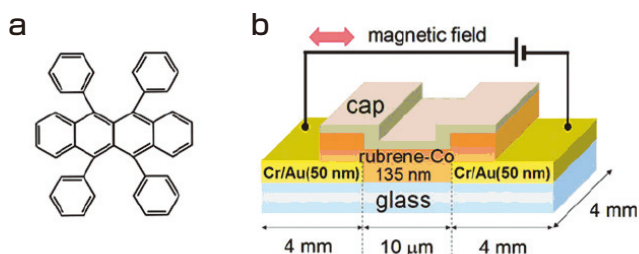


図3 (a) ルブレネの分子構造。(b) ナノコンポジットスピンの概念図

コバルトの粒径はSQUIDを用いたM-Hカーブの測定、それに基づく拡張ランジュヴァン関数によるfittingから0.5–2.0 nmと見積もられた。ナノ粒子間の距離はほぼ1 nm程度であり、ルブレネ分子が1つ挟まれる程度の距離である。図4にルブレネ=コバルトナノコンポジット膜のFT-IRスペクトルを示す。(I)は薄膜形状の試料からのスペクトル、(II)が薄膜を削り落としたのちKBrを用いてペレット状に加工した試料からのスペクトルである。測定は室温で行った。

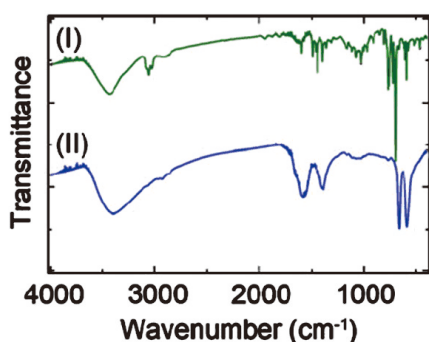


図4 ルブレネ=コバルトナノコンポジット膜のFT-IRスペクトル。

3400 cm^{-1} 付近の吸収はおそらく試料に含まれる H_2O の振動モードによる吸収と考えられる。スペクトル(I)で観測されるピークはルブレネ粉末で観測される吸収ピーク^[10]とよい一致を示しており、これが試料中のルブレネによるものと結論できる。即ち共蒸着によってルブレネはその分子構造をよく維持しており、壊れていないと結論することができる。一方690–770 cm^{-1} 付近のピークがルブレネに特徴的なフェニル基からのモードでありルブレネ単体のものと比較して低波数側にシフトしていることが観測されるが、これはルブレネの π 電子とコバルトのd電子との相互作用によると考えられる^[11]。

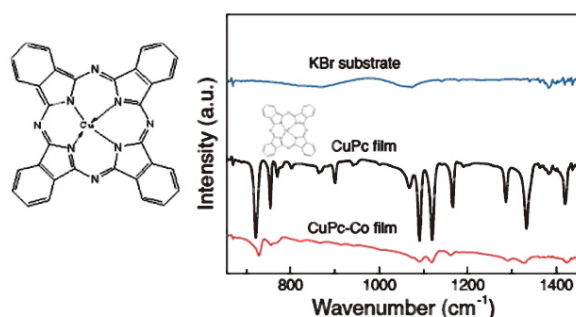


図5 CuPc=コバルトナノコンポジット膜のFT-IRスペクトルとCuPcの分子構造。

同様の相互作用はCuPc=コバルトの系でも同様に観測される(図5)。ここで明らかなように、ナノコンポジット膜の場合CuPcのみの薄膜からのスペクトルと異なり、吸収スペクトルが広がり、また強度が弱くなるという特徴的な変化が観測される。これも分子とコバルトの間の電荷移動による相互作用の結果であると結論することができる^[9]。

このような分子=コバルト間の相互作用によって期待されるのがコバルトの有するスピン偏極率の増大効果であり、理論的にはナノチューブの π 電子とコバルトのd電子間の相互作用によって通常30%程度のスピン偏極率が最大で86%まで増大することが予想されている^[12]。我々のグループでは実験的に ^{57}Co スピンエコー法によってその数値までは見積もれないものの、増大効果そのものが存在することをはじめて確認した^[6]。また、フラーレン=コバルトの系では原研のグループがXMCD法を用いてほぼ100%のスピン偏極率が実験的に観測されている^[7]。

3. 磁気抵抗効果の観測

上記のスピンの増大効果によって期待できるのは高い磁気抵抗比の観測となる。そこで次に試みたのが磁気抵抗効果の観測である。図6が磁気抵抗効果の結果であり、4.2 Kで最大で78%もの巨大トンネル磁気抵抗効果の発現を観測することに成功した^[3]。

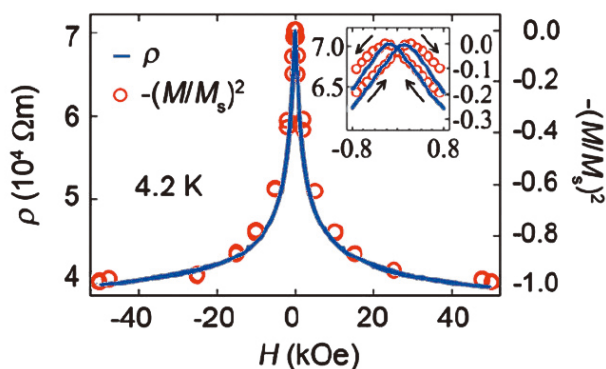


図6 ルブレノ=コバルトナノコンポジットスピ要素子で観測された巨大磁気抵抗効果。図中、実線は抵抗の外部磁場依存性、○はコバルト粒子の磁化（正確には飽和磁化で規格化された磁化の2乗）の外部磁場依存性である。両者がよく一致していることから、発現する磁気抵抗効果はコバルト由来のもの、即ち信頼性ある磁気抵抗効果の観測であることが結論できる。

図のinsetで示されているが、抵抗の磁場依存性にはヒステリシスが生じる。これは4.2 Kでコバルトナノ粒子が強磁性的であることに起因する。また磁化と抵抗がよく一致することから、この現象が確実にコバルト粒子に起因する、ということも結論できる。この磁気抵抗効果は室温に至るまで発現することも系統的な実験から明らかとなっている^[3,8]。

この78%という値はJulliereによる理論で予想される12%を大きく上回っており、これがスピンの増大効果によると考えられる。最近の研究ではこれ以外に高次のco-tunneling伝導による寄与も同様に重要な役割を果たしていることが明らかとなっている他^[5]、このナノコンポジット膜で新奇な磁気スイッチング効果が発現し、数十万から百万%もの磁気抵抗効果が観測されることも分かってきた^[13]。このスイッチング効果は以前から存在が予想されていたが実験的に観測されたのはおそらく我々のグループによる実験が初めてであり分子スピントロニクスに新たな地平を切り拓くものとして注目されている。

4. おわりに

本稿では分子ナノコンポジット膜という新しい材料系を用いた分子スピントロニクス研究の一端を紹介しながら、このような研究に必須である材料評価手法としてFT-IR法を用いた例を紹介した。材料研究・物性研究において、対象となる材料の正確な評価が極めて重要であることは述べるまでもないことである。FT-IR法やラマン分光法など、非破壊的手法による材料評価の重要性は今後も変わらないと思われるが、これらの評価手法によって新たな物性や新材料の開拓が益々進んでいくことを強く願っている。

謝辞: 本稿で紹介した研究成果は大阪大学大学院基礎工学研究科・鈴木義茂教授、新庄輝也客員教授、水口将輝博士(現・東北大)、野内亮博士(同)、野崎隆行博士、仕幸英治博士、三輪真嗣君・草井悠さん・田邊真一君・畑中大樹君・唐振堯君・阪井裕孝君との共同研究によって遂行されました。ファンド面では旭硝子研究財団、JSTさきがけ研究、NEDO産業技術応用研究などの研究助成を受けています。この場を借りて御礼申し上げます。

参考文献

- [1] G. Binasch, P. Gruberger, F. Saurenbach and W. Zinn, Phys. Rev. B 39, 4828 (1989).
- [2] M.N. Baibich, J.M. Broto, A. Fert et al., Phys. Rev. Lett. 61, 2472 (1989).
- [3] H. Kusai, M. Shiraishi et al., Chem. Phys. Lett. 448, 106 (2007).
- [4] S. Sakai, K. Yakushiji, S. Mitani, K. Takanashi et al., Appl. Phys. Lett. 89, 113118 (2006).
- [5] D. Hatanaka, M. Shiraishi et al., Phys. Rev. B 79, 235402 (2009).
- [6] M. Shiraishi et al., Appl. Phys. Lett. 93, 053103 (2008).
- [7] Y. Matsumoto et al., Chem. Phys. Lett. 470, 244 (2009).
- [8] S. Miwa, M. Shiraishi et al., Jpn. J. Appl. Phys. 45, L717 (2006).
- [9] Z. Tang, M. Shiraishi et al., Jpn. J. Appl. Phys. 49, 033002 (2010).
- [10] <http://www.aist.go.jp/RIODB/SDBS/>
- [11] K. Bechamp et al., J. Phys. Chem. A 110, 6023 (2006).
- [12] C-K. Yang et al., Phys. Rev. Lett. 90, 257203 (2003).
- [13] Y. Sakai, E. Tamura, M. Shiraishi et al., submitted.

ガスセル

分析計測事業部 スペクトロビジネスユニット 和田 潔

FTIRでは適切な付属品を選択することで、いろいろな状態の試料の分析を行うことができます。今回は、ガス試料の測定の際に使用するガスセルの構造や選び方を紹介します。

1. ランバート・ベールの法則

物質の吸収強度は、ランバート・ベールの法則に従うことが知られています。図1で、入射光を I_0 、試料を透過した後の光を I_t 、光路長を d 、試料の濃度を C とすると、吸光度 A との間に、式(1)に示すランバート・ベールの法則が成立します。 ϵ は吸光係数と呼ばれ、物質がどのくらい光を吸収するかを示す定数です。

$$\log(I_0/I_t) = \log(1/T) = \epsilon Cd = A \quad (1)$$

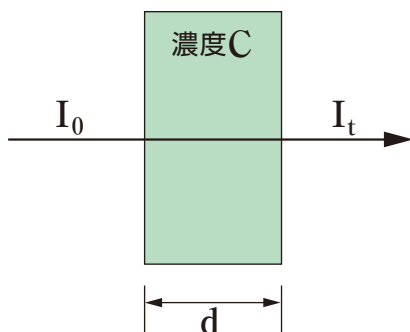


図1 ランバート・ベールの法則の説明図

光路長が一定であれば、検量線を使って吸光度から濃度を計算することができます。また、測定する試料のおおよその濃度がわかっているならば、光路長と濃度が既知のスペクトルとの対比からその試料を測定するために必要な光路長を計算することができます。

ガス試料も液体試料と同様に容器に詰め、赤外光を照射して、吸収スペクトルを測定します。液体試料や固体試料は密度が高い、すなわち、濃度が高いので、1mm以下の短い光路長で測定しますが、ガス試料は密度が低いので、数cmから数十mの光路長で測定をします。

2. ガスセルの種類

ガスセルには、短光路ガスセルと長光路ガスセルの2種類があります。

2.1. 短光路ガスセル

短光路ガスセルは液体セルのように入口から出口までで光が一直線に透過するセルで、単光路(single path)のガスセルとも言われます。図2に示すように、円筒形の筒の両端に赤外光を透過する窓板が取り付けられた構造で、筒の中に試料ガスを封入します。光路長はガスセルの長さになりますが、FTIRの試料室に取り付けるので、長くても15cmまでとなります。当社では5cmと10cmの光路長のガスセルを用意しています。赤外光の大幅な減衰がありませんので、FTIRの標準のDLATGS検出器で測定可能です。

セルの材質はガラス製で、窓板はKBr、NaCl、KRS-5から試料の性質で選べます。測定できる濃度は物質に依存し、10cmのガスセルでは数10ppm～数%程度です。例えば、メタンガスであれば、表1から69ppm～2.75%程度の濃度範囲となります。

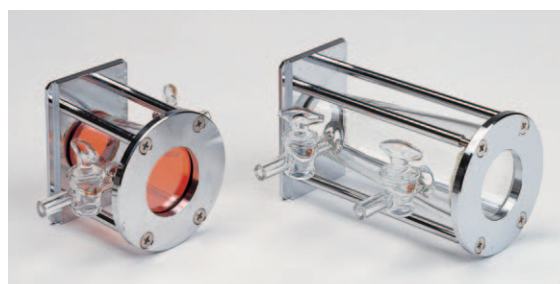


図2 5cmガスセル(左)と10cmガスセル

2.2. 長光路ガスセル

一方、ppmオーダーの低い濃度のガス試料を測定する場合は、光路長を長くする必要があります。例えば、1ppmのメタンガスは、10cmガスセルの検出下限の約1/100なので、少なくとも100倍の長さ、すなわち10mの長さが必要になります。10mもの長さになると、単光路ではFTIRに取り付けることはできません。そこで、2枚の鏡を用意して、その間を何回も往復させて光路長を稼ぐ長光路ガスセルを使用します。光が何度も往復するので、multipathのガスセルとも言われます。

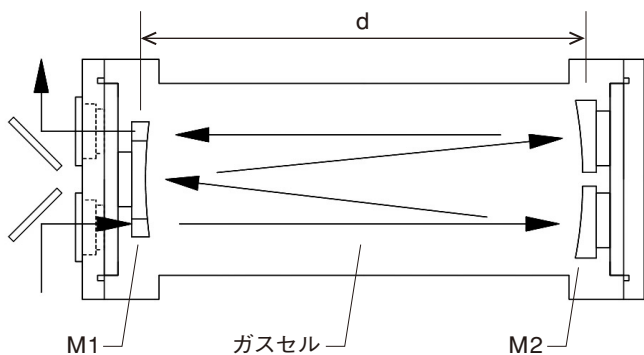


図3 長光路ガスセルの原理図

図3のようにガスセル内に入射した赤外光は、ミラーM1とミラーM2の間を何度か往復した後、ガスセルを出て検出器に向かいます。赤外光が1往復すれば、ミラー間の距離dの2倍の光路長となります。dが50cmであれば、10往復すると光路長は10mになります。

光路長は固定のものとして調整により光路長を変更できるものがあります。一般的には固定長のガスセルの方が保守の手間がなく便利です。いろいろな濃度範囲のガスを測定する場合、光路長が変更できる可変長ガスセルが便利ですが、光路長を変更する際に調整用のレーザーを使用してM2ミラーを調整する必要があります。

光路を稼ぐためにN往復すると、 $(2N-1)$ 回ミラーで反射することになります。10往復すると、19回反射します。反射率95%のミラーを使用した場合、19回反射した後の赤外光は38% ($0.95^{19}=0.38$)まで減衰してしまいます。そのために、FTIRの標準のDLATGS検出器ではなく、高感度のMCT検出器を使用します。

また、ガスセルが大きく重くなり、配管の取り付けや取り外しに手間がかかるので、FTIRの試料室に取り付けるよりも、図4のようにガスセルボックスと共にFTIRの横に設置する方が便利です。



図4 IRPrestige-21の横に設置したガスセルとガスセルボックス

ガスセルのボディには、図5のようなガラス製と金属製があります。ガラス製の方が安価で一般的ですが、フッ化水素が含まれているガスはガラスを侵しますので使用できません。このような場合はフッ素樹脂で内面をコーティングした金属製のガスセルを使用します。また、ガラス製と金属製ともボディにヒーターを巻いて加熱できるタイプのものが用意されています。

窓板には、KBr、CaF₂、BaF₂などが使用されます。MCT検出器と組み合わせる場合は、水蒸気に強く、測定可能波数範囲がMCT検出器とほぼ同じであるBaF₂を使用すると便利です。



ガラス製ボディ



金属製ボディ

図5 ガラス製ボディと金属製ボディのガスセル

2.3. TG-FTIRシステム用加熱ガスセル

図6に熱分析装置から発生したガスをFTIRで測定するTG-FTIRシステムを示します。TG-FTIRシステムでは加熱型のガスセルが使われます。ガスセルの光路長は10cmで、最高200°Cまたは250°Cまで加熱でき、TG内の試料の加熱過程で発生したガスが通過します。窓板には、KBr、NaCl、CaF₂、BaF₂などが使用されます。



図6 TG-FTIRシステム

3. ガスセルで測定できる試料の濃度範囲

光路長1mのガスセルで測定できる代表的な試料の濃度範囲を表1に示します^{注)}。ランバート・ベールの法則により、強度は光路長に比例しますので、10cmガスセルで使用する場合は表1の値の10倍、10mガスセルで測定する場合は1/10倍の濃度の試料が測定できることになります。

表1 代表的なガスの定量下限と上限(1mガスセルの場合)

成分	濃度 [ppm]	
	下限値	上限値
1,3 Butadiene	5.2	2,080
2-Methyl Pentane	3.5	1,410
Acetaldehyde	10.0	4,060
Acetone	9.4	3,760
Acetylene	0.6	230
Benzene	0.9	340
CCl ₂ F ₂	0.9	347
CCl ₃ CF ₃	2.9	1,175
CCl ₃ F	0.9	360
CCl ₄	0.9	357
CClF ₂ CClF ₂	2.3	920
CF ₄	0.1	36
CH ₃ COOCH ₃	5.3	2,130
CH ₃ COOH	4.2	1,670
CHCl ₃	1.8	739
CHClF ₂	1.8	705
CO	9.4	3,750
CO ₂	1.9	770
Cyclohexane	1.3	500
Diethyl Ether	4.9	1,940
Ethane	7.8	3,100
Ethanol	19.0	7,500
Ethylene	4.2	1,680
H ₂ O	24.0	9,720
HF	2.0	800
HCl	7.8	3,120
HBr	40.0	16,100
HCN	1.4	578
HCHO	4.3	1,710
HCOOH	3.8	1,500
HNO ₂	0.9	363
HNO ₃	3.6	1,450
HS	1420.0	570,000
Isoprene	5.4	2,180
Methane	6.9	2,750
Methanol	5.4	2,160
NH ₃	2.7	1,090
n-Hexane	5.0	2,010
NO	18.0	7,040
NO ₂	2.5	1,000
N ₂ O	2.7	1,090
n-Pentane	6.6	2,640
Ozone	10.0	4,070
Phosphine	39.0	15,800
Propane	4.0	1,611
SF ₆	0.2	70
SO ₂	5.2	2,060
Styrene	7.6	3,020
Toluene	6.7	2,680
o-Xylen	4.4	1,740
m-Xylen	7.5	3,006
p-Xylene	7.7	3,100

注) 表1の下限値と上限値は積算回数などの測定条件で異なりますので、目安値としてお使いください。

4. ガスセルの選び方と注意

ガスセルを選ぶときは、下記のことには注意して選んでください。

測定対象ガスの濃度

ガスの濃度から光路長を選びます。濃度が充分高い場合は、短光路ガスセル、低い場合は長光路ガスセルを選択することになります。

含まれているガスの種類

含まれているガスの種類によっては、吸収ピークが重なり分析ができない場合があります。

腐食性ガスを含む場合はガラス製または耐食コーティングをした金属製のガスセルを選びます。フッ化水素を含むガスの場合は、ガラス製は使用できませんので、フッ素系樹脂でコーティングした金属製のガスセルを選びます。

水蒸気を含むガスの場合、KRS-5(5cm/10cmガスセル)またはBaF₂を窓板として選びます。

検出器と設置方法

短光路ガスセルの場合は、FTIRの試料室に設置し、標準のDLATGS検出器を使用します。

長光路ガスセルの場合は、試料室にガスセルを設置してFTIRにオプションのMCT検出器を取り付けるか、またはFTIRの横にMCT検出器付きのガスセルボックスを設置するかを選びます。

加熱オプション

水蒸気やハロゲン化水素などは配管やガスセルボディの内壁に吸着して、正しい濃度を示さなかったり、ガスの交換ができなかったりします。このような場合は、配管やガスセルボディを加熱することで吸着を防止することができます。

測定法のイロハ

— 拡散反射法 —

分析計測事業部 応用技術部 京都アプリケーション開発センター 谷口 博和

一回反射ATR法の普及とともに、固体、粉体、液体など様々な形状の試料が簡便に測定できるようになりました。しかしながら、硬くて表面形状がザラザラとした固体や粉体の測定では、試料とATRプリズムの密着性が低いため、良好な赤外スペクトルを得ることが困難な場合もあります。今回ご紹介する拡散反射法は、表面形状が粗い固体や粉体の測定に適した手法です。この拡散反射法の特徴や測定原理、利用例などを解説いたします。

1. はじめに

FTIRによる粉体・固体試料の赤外スペクトル測定手法として、KBr(臭化カリウム)錠剤法があります。KBr錠剤法は、試料とKBr粉末を混合し、錠剤を作製して赤外透過スペクトルを測定する方法で、本誌Vol.14でも詳しくご紹介いたしました。

一方、FTIRの普及とともに広く使われるようになった拡散反射法は、その名の通り試料表面からの拡散反射光を測定することにより赤外スペクトルを得る方法です。第十五改正日本薬局方においても、固体試料の測定方法としてKBr錠剤法、ATR法、拡散反射法が記載されています。拡散反射法は錠剤を作る必要がないため前処理時間が少なくてすみませので、確認試験の方法としてもよく用いられています。

また、ATR法は固体、粉体、液体など様々な形状の試料を非常に簡便に測定できる手法ですが、良好な赤外スペクトルを得るには、試料とATRプリズムの密着性が重要なポイントとなります。表面形状の粗い固体や粉体の測定では、その密着性が低いため、十分なピーク強度を得ることが困難な場合があります。硬い結晶性の試料などとATRプリズムを無理に密着させようとすると、ATRプリズムを傷めてしまう恐れもありますので注意が必要です。

拡散反射法は、そのような表面形状が粗い固体や粉体の測定に適しています。さらに、この手法は試料表面への結合や吸着物質に対する知見が透過法に比べて多く得られる特徴もあります。

2. 拡散反射法とは?

図1に示すように粉体試料に光を照射すると、粉体表面で正反射する光と、試料内部に入り込み透過と反射を繰り返し、再び表面に出てくる拡散反射光(散乱光)があります。このうち拡散反射光を用いて粉体の赤外スペクトルを得るのが拡散反射法です。

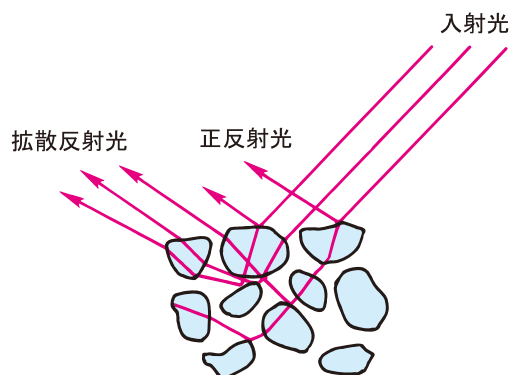


図1 粉体試料での光拡散の模式図

拡散反射光は、粉体内部を繰り返し通過するため、透過スペクトルとよく似た吸収を受けます。しかし、吸収の弱い波数の光は試料内部を何度も繰り返し透過して表面に出てくることから、通常の透過スペクトルと比較して弱い吸収帯が強調されることになり、測定される吸光度と試料濃度が比例しません。このため、透過スペクトルとの比較や定量的な分析にはクベルカとムンク(Kubelka, Munk)によって解析的に導かれた、いわゆるクベルカ-ムンク関数(K-M関数)が用いられます。

$$f(R_{\infty}) = \frac{(1-R_{\infty})^2}{2R_{\infty}} = \frac{K}{S}$$

ここで、 $f(R_{\infty})$ はK-M関数、 R_{∞} は絶対反射率、 K は分子吸光係数、 S は散乱係数です。しかし、試料の絶対反射率 R_{∞} を測定することは困難ですので、実際の測定では、測定領域で分子吸光係数 K が0に近い値をもつKBrやKCl(塩化カリウム)などの標準粉体をリファレンスとした相対反射率 r_{∞}

$$r_{\infty} = \frac{r_{\infty}(\text{試料})}{r_{\infty}(\text{標準粉体})}$$

を測定し、

$$f(r_{\infty}) = \frac{(1-r_{\infty})^2}{2r_{\infty}} = \frac{K}{S}$$

を求めます。

実際に拡散反射として測定する光には、試料表面での正反射光が含まれます。より正確な拡散反射スペクトルを得るためには正反射光を減少させることが必要で、そのために粉体の粒子径を小さくする必要があります。粉体の粒子径を波長と同程度まで小さくすると、正反射光の割合が減少するとともに、散乱効率が最も高くなります。また、粒子の大きさとともに、形状、充填状態も重要な因子となります。

通常の測定では粉体試料をそのまま測定するのではなく、標準粉体であるKBrやKClを用いて適当な濃度(目安として1~10%程度)に希釈して測定します。

3. 拡散反射測定装置

図2に拡散反射測定装置DRS-8000の外観を、また図3にその光学系を示します。図3のミラーM3によって赤外光が試料に照射され、ミラーM4によって集められた拡散反射光がミラーM5、M6を経て検出器に到達します。粉体試料を充填する試料ホルダーはφ2mm、φ4mm(深さ1mm)の2種類があり、またアルミニウム製使い捨てサンプルカップ(φ6mm、深さ1.5mm)を用いることも可能です。



図2 拡散反射測定装置DRS-8000の外観

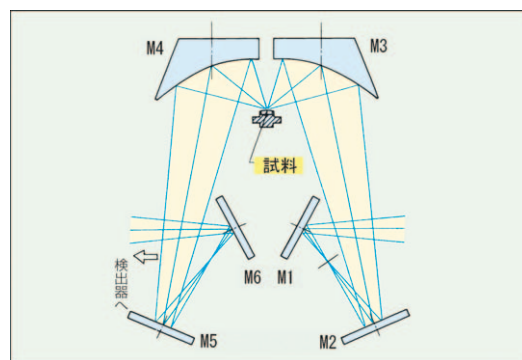


図3 拡散反射測定装置DRS-8000の光学系

4. 拡散反射スペクトルとケベルカーム関数変換

カフェイン粉末の拡散反射スペクトルを例としてケベルカーム関数変換(K-M変換)の効果を説明します。図4が拡散反射スペクトル、図5がケベルカーム関数変換後のスペクトルです。

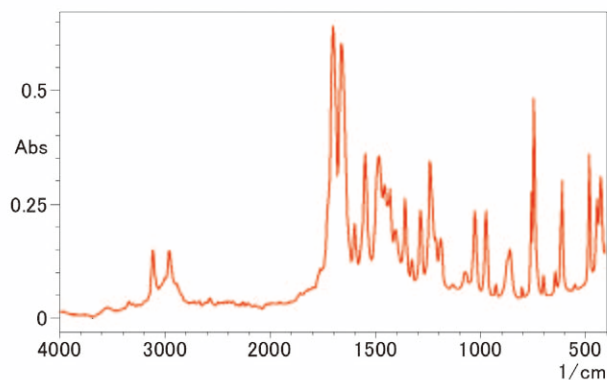


図4 カフェインの拡散反射スペクトル

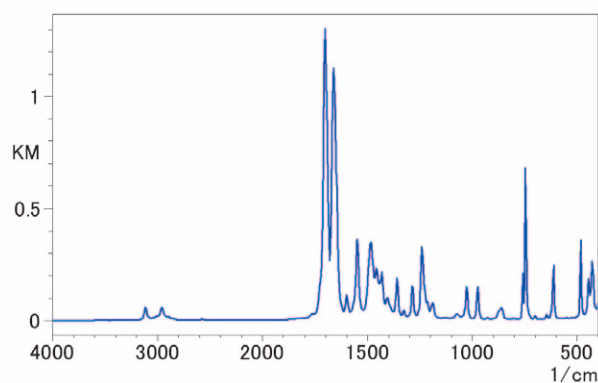


図5 K-M変換後のカフェインの拡散反射スペクトル

拡散反射スペクトルでは弱い吸収帯が比較的明瞭に現れますが、K-M変換後、これらの吸収強度は減少しピーク間の相対強度は透過スペクトルの場合と類似した状態になります。

ここで、K-M変換後のグラフ縦軸はK-M関数で表され、変換前の吸光度(A)とは値も異なりますので、混同して取り扱うことがないように注意します。

5. 試料濃度の調整

確認試験などを目的として拡散反射法により粉体試料の赤外スペクトルを得る場合、ピークの飽和を避けるために、大部分の試料に対してKBrなどの希釈剤を用いて試料濃度を調整する必要があります。試料濃度は5重量%前後を調整開始時の目安としますが、実際には試料によって分子吸光係数が異なりますので、得られた反射率や吸光度を確認しながら濃度を調整します。一般に、スペクトルの最も強いピーク強度が反射率で10%（吸光度で1）程度になるように調整するのがよいとされています。ただし、拡散反射法の場合は試料の表面反射の影響により反射率10%でもピークが飽和することがありますので、これよりもやや高めの反射率（低濃度）に調整したほうが適切です。例として濃度1、5、20、100重量%の乳糖を測定したスペクトルを図6に示します。

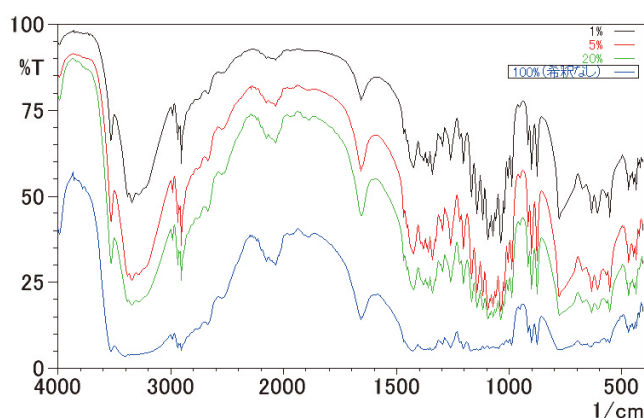


図6 各希釈濃度での乳糖の拡散反射スペクトル

これに対して、複数の混合成分のうち低濃度成分に由来したピークを確認したい場合などには、意図的に試料濃度を高めに調整して測定することもあります。

6. 測定例

市販のロックウール製品2種の測定事例をご紹介します。ロックウールは鉱物などを高温で処理して繊維状にしたもので断熱材や防音剤として利用されています。ロックウール自体は無機化合物ですが、市販製品として外観形状を整えるために微量の成型樹脂が添加されているものがあります。この成型樹脂成分の市販製品間での違いを調べることを目的として、一回反射ATR法と拡散反射法により測定比較しました。

図7、8にそれぞれATR法、拡散反射法により得られた赤外スペクトルを示します。両測定法ともに試料は粉砕することなく繊維状のまま用いました。拡散反射法では試料ホルダに繊維を充填して測定に供し、装置付属のスリ面ミラーをリファレンスに用いました。

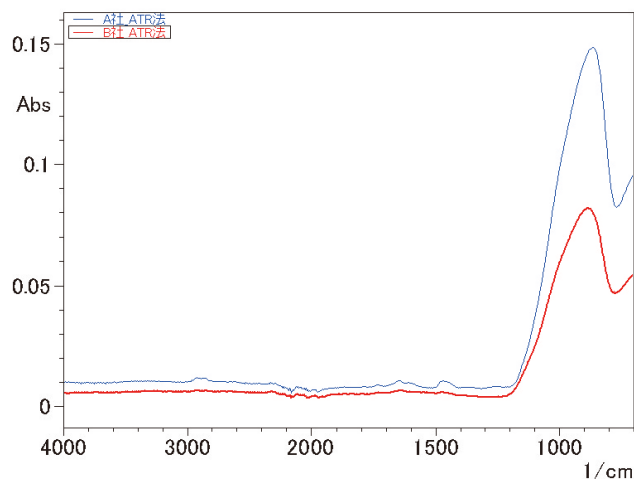


図7 ATR法によるロックウール製品の赤外スペクトル

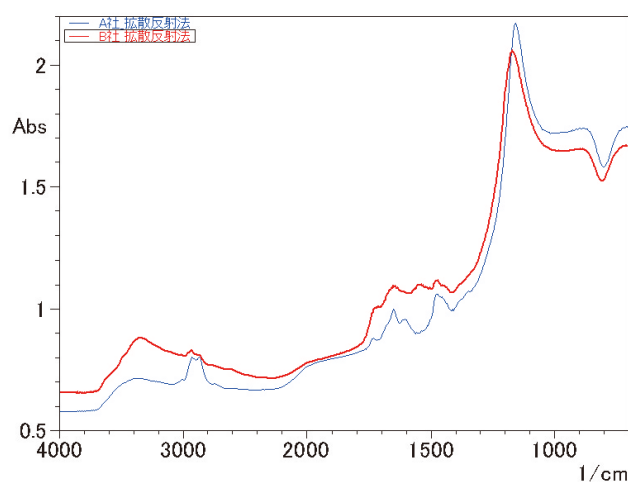


図8 拡散反射法によるロックウール製品の赤外スペクトル

ATR法による赤外スペクトルでは、 1200cm^{-1} 以下の領域で無機化合物に由来したブロードなピークが見られ、 $4000-1200\text{cm}^{-1}$ 間の微弱なピークが成型樹脂に由来したものと考えられますが、試料とATRプリズムの密着性が良くないために、これらのピーク強度は非常に小さいレベルにとどまっています。一方、拡散反射法による赤外スペクトルでは、 $4000-1300\text{cm}^{-1}$ 間のピークが比較的明瞭に現れ、また製品2種間の違いも明らかです。

7. 加熱拡散反射測定

加熱チャンバーを搭載した拡散反射装置を用いることにより、試料部分を加熱しながら試料の化学変化や試料分子の状態変化を測定することができます。さらに減圧下や置換ガス雰囲気下などにおいての測定も可能です。加熱拡散反射装置によるシリカゲルの加熱脱水過程の測定事例をご紹介します。

図9にシリカゲルの表面モデルを示します。シリカゲルの表面にはシリコンと共有結合した水酸基(シラノール基)が存在します。このシラノール基は単独で存在する孤立自由シラノール基以外に、シラノール基間で水素結合が生じたものや、吸着水が付着した状態のものも存在します。

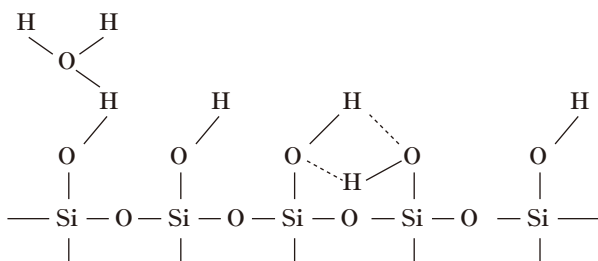


図9 シリカゲルの表面モデル

シリカゲル粉末を室温(30℃)から800℃まで加熱した状態で測定した赤外スペクトルを図10に示します(30℃、100℃、以降100℃毎)。3740 cm^{-1} 付近のピークが孤立自由シラノール基による吸収で、3700–3000 cm^{-1} のブロードなピークが吸着水や水素結合を持つものの吸収です。温度の上昇によって後者の吸収が減少していく様子が確認できます。

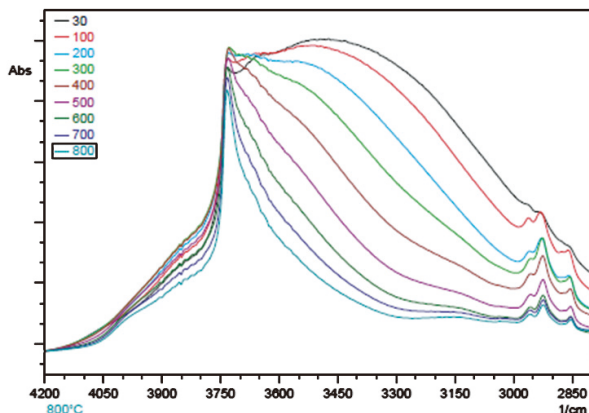


図10 シリカゲルの加熱拡散反射赤外スペクトル

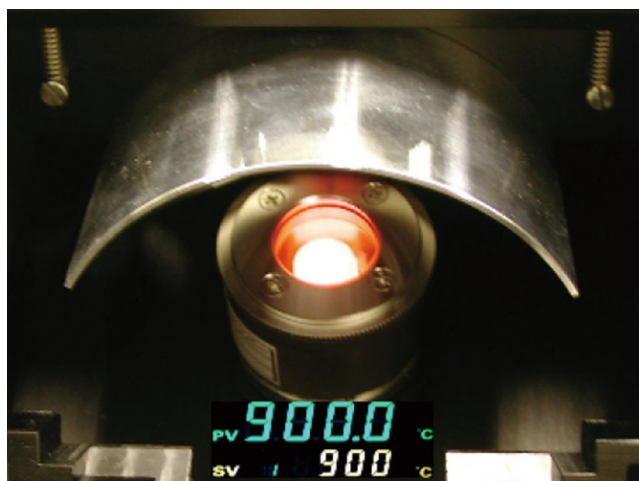


図11 試料加熱チャンバー
(エス・ティ・ジャパン製加熱真空拡散反射システム)

アプリケーションニュースA398では、このシリカゲルの他に、カオリン(アルミニウム珪酸塩)、ABS樹脂(アクリロニトリル-ブタジエン-スチレン共重合体)についての加熱測定も紹介していますのでご参照ください。

8. おわりに

以上で紹介いたしました測定の他にも、拡散反射法は近赤外領域の測定でよく用いられる手法で、本誌Vol.10にて詳しく紹介していますのでご参照ください。近赤外領域では試料の吸収が弱いため、拡散反射測定においてもKBr粉末による希釈などの前処理は必要なく近赤外スペクトルが測定できます。また、粉末試料をガラスやプラスチック製容器に入れたまま測定することも可能で、専用の付属装置が用意されています。

今号は、誌面の都合により、Q&Aを休載いたします。

島津フーリエ変換赤外分光光度計IRAffinity-1用 試料室一体型全反射(ATR)測定装置シリーズ

島津製作所の赤外分光光度計IRAffinity-1をより有効にご利用頂ける付属品を紹介致します。
IRAffinity-1をお持ちのお客様は、試料室一体型全反射(ATR)のご利用が可能です。
詳細は、販売員までお尋ね下さい。

3種類の全反射測定装置を用意しました

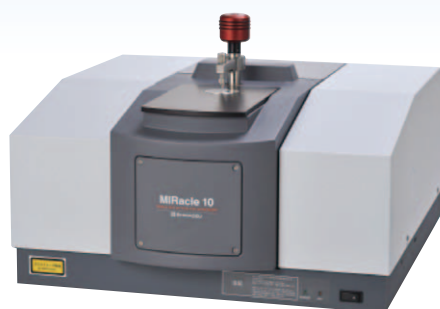
1回反射型全反射測定装置
GladiATR 10



1回反射型全反射測定装置
MIRacle 10



水平型全反射測定装置
HATR 10



MIRacle 10を装着したIRAffinity-1

試料室と一体化したことにより、操作性やパージ性能が向上しました。試料室上面のスペースを有効に使用できることから、効率的良くサンプリングを行うことが可能となります。さらに試料室全面をカバーした形状から、試料室内への汚染を防げます。

MIRacle 10では試料設置面がIRAffinity-1の本体カバーよりも高い位置にあることから、試料室の幅よりも大きな(面積の広い)試料を切断せず、そのまま測定できます。

※本付属品はIRAffinity-1専用の付属品です。IRPrestige-21およびFTIR-8000シリーズには装着できませんので従来の付属品をご使用ください。