

# FTIR

## TALK LETTER

vol. 18  
April 2012



静寂な緑のやすらぎ、嵯峨野の竹林。

赤外およびラマン分光法による温度応答性高分子の相転移の解析 …… P. 2

FTIRに使用されるレーザについて …… P. 7

測定法のいろは —高感度反射法— …… P. 10

島津ハイテクプラザのご案内 …… P. 12

# 赤外およびラマン分光法による温度応答性高分子の相転移の解析



福井大学大学院・工学研究科・生物応用化学専攻 教授 前田 寧

## 1.はじめに

ある種の高分子は低温では水に溶解するが、特定の温度(LCST)以上に加熱すると相分離して白濁し、冷却すると再び溶解して透明に戻るという可逆的な溶解挙動を示す(図1)。このような高分子は温度応答性高分子と呼ばれており、ポリ(N-置換(メタ)アクリルアミド)、ポリ((メタ)アクリル酸エステル)、ポリ(ビニルエーテル)などがある。これらの高分子は、タンパク質のモデル系として高分子の水和と構造転移の関係を解明するという基礎的な興味からも、インテリジェントマテリアルとしての応用面の興味からもさかんに研究されている。多くの解析法のなかで、分子振動をプローブとして用いる赤外およびラマン分光法は、非常に高い時間分解能(例えばO-H伸縮振動の周期 $\approx 10^{-14}$  s)と、分子を構成している個々の官能基のコンフォメーションや相互作用に対する高い感受性をあわせ持つ。このため水和のような動的平衡過程を直接的に解析するのに適した方法である。本稿では、赤外・ラマン分光法による研究で明らかになったことを中心に、種々の温度応答性高分子の水和と相転移の特性について解説したい。

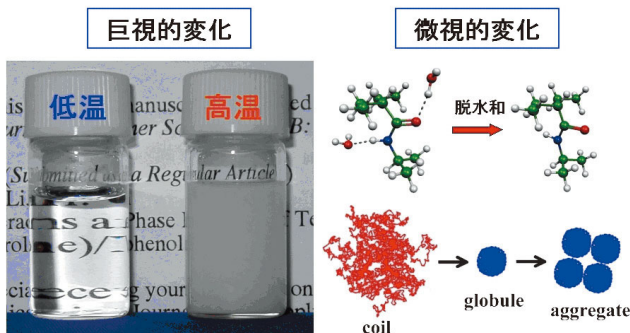


図1 温度応答性高分子水溶液の相分離挙動とコイル-グロビュール転移の概念図

## 2.赤外分光法による相転移の解析

はじめに、最もよく研究されている温度応答性高分子であるポリ(N-イソプロピルアクリルアミド)(PNiPAm)を例に取り、高分子水溶液の相分離挙動の概要を述べる<sup>1)</sup>。巨視的な相分離現象は、コイル-グロビュール転移と呼ばれる高分子鎖の膨張-収縮過程を伴う(図1)。すなわち、LCST以下の温度ではアミド基と水との間の強い相互作用のために高分子鎖はランダムコイル状の広がったコンフォメーションをとるが、LCST以上の温度では脱水和が起ると同時に高分子鎖が収縮してグロビュール状態になる。さらにグロビュール同士が疎水性相互作用により会合すると微粒子が形成され、その粒径が可視光の波長程度になると光が散乱されるために溶液が白濁する。

赤外分光法を用いればこの過程における高分子の水和状態の変化を直接的に観測できるのであるが、問題になるのは非常に強い水の吸収である。この問題は、光路長を短くすること、同位体効果により吸収波数が異なるH<sub>2</sub>OとD<sub>2</sub>Oを使い分けて試料の注目する赤外バンドとの重なりを避けることで回避できる。水に溶解せず、1000cm<sup>-1</sup>から可視、紫外の領域まで透明であるフッ化カルシウムが窓材としてよく用いられる。我々の研究室では窓板2枚で、10 $\mu$ mのスペーサーと高分子溶液を挟み、循環恒温槽につないだジャケットにセットして、定速で温度を変えながら連続的に赤外スペクトルと温度を記録している(図2)。

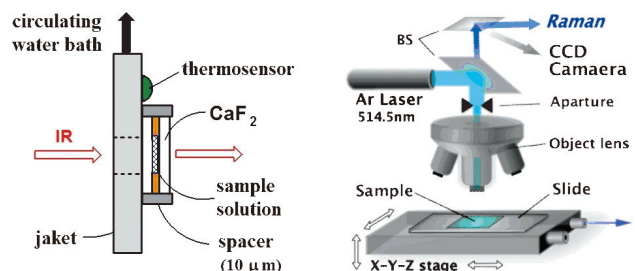


図2 FT-IRおよび顕微ラマン分光光度計による温度応答性高分子溶液の測定の概念図

図3aにD<sub>2</sub>O中で測定したPNiPAmの赤外スペクトルを示す。PNiPAmの主要な赤外バンドはC-H伸縮振動( $\nu(\text{C-H})$ )バンド(2850-3000  $\text{cm}^{-1}$ )、アミド基のC=O伸縮振動に帰属されるアミドIバンド、N-H変角振動に帰属されるアミドIIバンド、およびC-H変角振動( $\delta(\text{C-H})$ )バンド(1100-1500  $\text{cm}^{-1}$ )である。ここでは水の変角振動バンドとアミドIバンドとの重なりを避けるためにD<sub>2</sub>Oを溶媒として用いているので、アミド基の水素が重水素に置換されて-COND-基の振動に対応するアミドI、IIバンドがそれぞれ1625  $\text{cm}^{-1}$ と1467  $\text{cm}^{-1}$ に観測される。図3bには相分離に誘導されるPNiPAmの赤外差スペクトルを示す。このスペクトルは、T<sub>p</sub>以上の温度である40°Cで測定したスペクトルからT<sub>p</sub>以下の25°Cで測定したスペクトルを差し引いて得た。差スペクトルでは、二つの状態で変化が生じた部分のみが選択的に観察されるため、微小なスペクトル変化を検出しやすい。差スペクトルにおいて、各振動モードに対して正側と負側に一対で現れるピークの相対的な位置により、対応する赤外バンドのシフトの向きを知ることができる。相分離に伴い $\nu(\text{C-H})$ 、 $\delta(\text{C-H})$ 、アミドIIバンドは低波数シフト、アミドIバンドは高波数シフトしている。各バンドのシフトは、対応する官能基の水和状態や相互作用の変化で説明できる。例えば、C=O $\cdots$ H-X水素結合の強度が下がるとC=O結合上の電子密度が上がるとともに結合長が短くなりamide Iバンドは高波数シフトする。

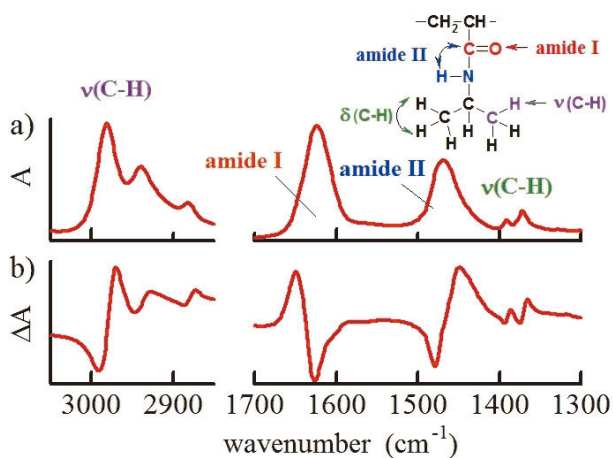


図3 D<sub>2</sub>O中のPNiPAmの(a) 赤外吸収スペクトルと (b) 赤外差スペクトル

ピーク分離法を用いてPNiPAmアミドIバンドの温度変化をさらに詳しく解析すると、T<sub>p</sub>以下の温度では1625  $\text{cm}^{-1}$

に中心を持つ一つの成分からなるが、T<sub>p</sub>以上では1625  $\text{cm}^{-1}$ と1650  $\text{cm}^{-1}$ に中心を持つ二成分からなることが分かる(図4a)。一方、アミドN-H基を持たないポリ(N,N-ジエチルアクリルアミド)(PdEA)では、温度によらず三成分からなる(図4b)<sup>2)</sup>。これらのサブバンドを帰属して実験結果を解釈するためには量子化学計算に基づく振動解析が有用である。Gaussianなどの市販のソフトを用いれば、さまざまな分子の基準振動の振動数を計算できるうえ、各原子の動きを可視化できる。また、水和物や分子複合体について計算を行えば水素結合などの相互作用が分子振動に及ぼす効果を知ることできる。実際にPNiPAmとPdEAのモデルについて計算を行ったところ、低波数側から2、1、0個の水素結合を作っているC=Oに帰属できることが分かった。したがって、グローブール状態ではアミド基C=Oの一部が脱水和され水素結合数が減少するが、大部分は依然として水素結合していることになる。

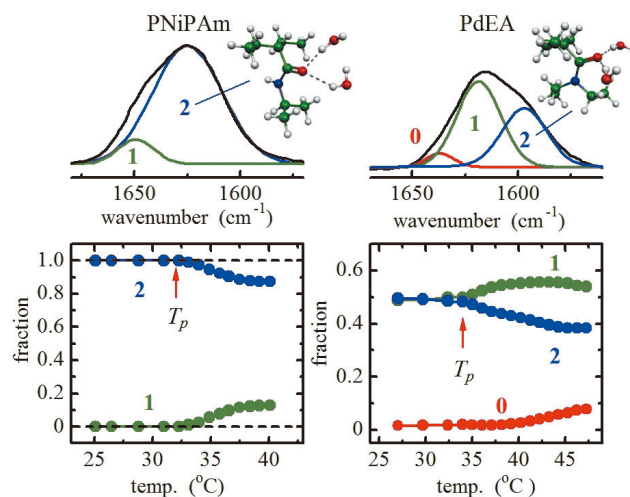


図4 カーブフィット法による(a) PNiPAmと (b) PdEAのamide Iバンドの分離と帰属

また、一般にアルキル基が水と相互作用すると $\nu(\text{C-H})$ バンドは高波数シフトする。これは、O-H $\cdots$ OH<sub>2</sub>のような通常のX-H $\cdots$ Y型の水素結合においてX-H伸縮振動が低波数シフトするのとは対照的であり、blue shifting H-bondとも呼ばれている。相分離後の $\nu(\text{C-H})$ および $\delta(\text{C-H})$ バンドの位置が、固体状態のポリマーを用いて測定した場合の位置とほぼ等しいことから、グローブール状態ではアルキル基の大部分は脱水和されていることが分かる。

### 3. ラマン分光法による相転移の解析

ラマン分光法は赤外分光法と同様に、分子振動に関する情報が得られる測定法である。しかし、実際に観測するのは主として可視光の領域の光であるので、窓材としてガラスを使うことができるし、普通の光学顕微鏡と組み合わせた顕微測定が可能である(図2)。また、共焦点顕微光学系と組み合わせれば励起光に対して垂直な方向にも、水平な方向にも1 $\mu$ m程度の空間分解能で測定することも可能である。共焦点顕微レーザーラマン分光光度計を用いて相分離状態のPNiPAm/水系を観察するとドメイン部分にポリマーの $\nu$ (C-H)バンドが強く見られ、ポリマー濃厚相であることが分かる(図5)<sup>3)</sup>。特定の位置でラマンスペクトルの温度変化を測定すれば、相分離の過程でのポリマー濃度の変化を追跡できる。PNiPAmではTp以上の狭い温度範囲で急激に濃度変化が起こるが、ポリ(N,N-ジエチルアクリルアミド)(PdEA)では広い温度範囲で徐々にポリマー濃度が増加する。

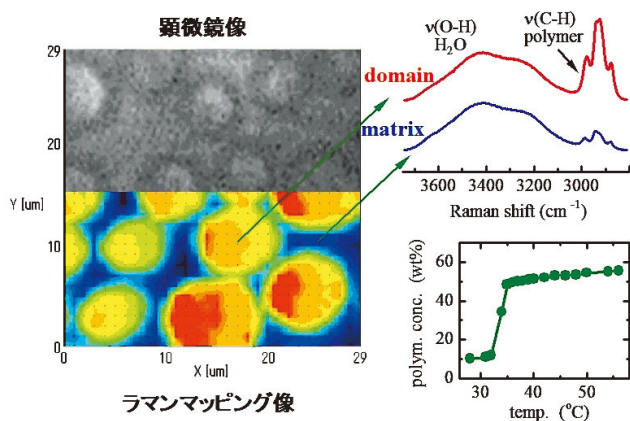


図5 顕微ラマン分光法による相分離構造の解析

### 4. 添加物の効果の解析

温度応答性高分子の相転移温度はイオンや有機物の添加により変化する。塩化ナトリウムなどの塩を加えた場合には転移温度は変化するが高分子の赤外スペクトルは変化しない。これは高分子とイオンが直接相互作用するのではなく、イオンと水との相互作用が高分子の水和、引いては転移温度を変化させていることを示唆する。一方、アルコール

はポリマーと相互作用するため、顕著なスペクトル変化を引き起こす(図6)。例えば、アルコールのOH基はアミドC=Oと水素結合するため、アミドバンドには高波数側成分が増大するという変化が観察される<sup>4)</sup>。C=O $\cdots$ H-O-H水素結合とC=O $\cdots$ H-O-CH<sub>3</sub>水素結合の強度は同程度であり、両者のアミドバンドの位置はほぼ等しいことから、この変化は水素結合数が増加することを意味する。ピーク分離により解析すると二水素結合成分が減少し、一水素結合および無水素結合成分が増加していることが分かる(図7)。これは系中のO-H基の数の減少とアルコールのアルキル基間の立体障害のためである。また、アルキル基の溶媒和の状態を調べるために $\nu$ (C-H)バンドの変化を解析すると、メタノール濃度の上昇にともなう $\nu$ (C-H)バンドの低波数シフトが見られる。このことは、有機溶媒の疎水部が水に換わってポリマーのアルキル基と相互作用していることを示唆する。概ね有機溶媒の添加の効果には、①アミド基と水素結合していた水が有機溶媒に置換されることによる系の不安定化(Tpの低下)と、②アルキル基と有機溶媒の相互作用による系の安定化(Tpの上昇)、があり、両者のバランスでTpが決まっていると言える。

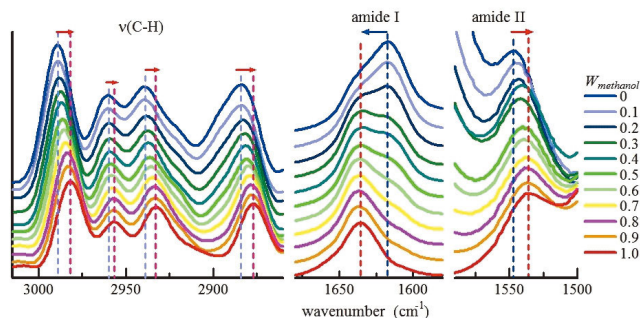


図6 MeOH-d<sub>4</sub>/D<sub>2</sub>O中のpoly(N-tetrahydrofurfuryl methacrylamide)のIRスペクトル

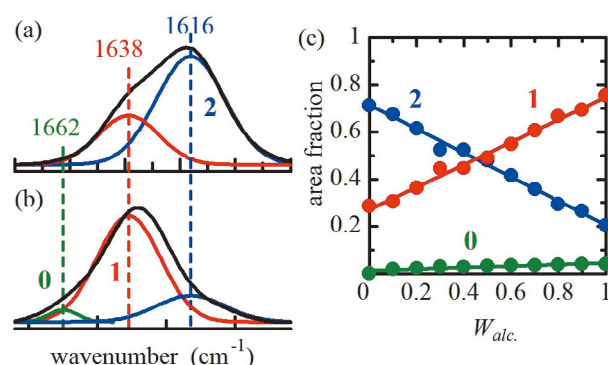


図7 MeOH-d<sub>4</sub>/D<sub>2</sub>O中のpoly(N-tetrahydrofurfuryl methacrylamide)のアミドIバンド

ポリマー/水/有機溶媒混合液において相分離後に有機溶媒がどのように分布しているかは興味深い問題であるが、顕微ラマン測定によりそれを知ることができる。図8aにポリビニルメチルエーテル(PVME)/H<sub>2</sub>O/2-propanol-d<sub>8</sub>混合液のラマンスペクトルを示す<sup>5)</sup>。ここで重水素化2-プロパノールを用いるのは、同位体シフトを利用してポリマーとプロパノールのアルキル基のラマンバンドが重なるのを回避するためである。O-H伸縮、C-H伸縮、C-D伸縮バンドの強度から、それぞれH<sub>2</sub>O、PVME、2-propanol-d<sub>8</sub>の濃度を見積もることができる。図8b、cにポリマー濃厚相におけるポリマーと2-propanol-d<sub>8</sub>の濃度の温度変化を示す。34℃付近で相分離が起り、温度の上昇とともに濃厚相でポリマー濃度が上昇すると同時に2-propanol-d<sub>8</sub>も水に対して濃縮されていることが分かる。メタノールは濃厚相と希薄相にほぼ均等に分配される。このことは、疎水性の高いアルコールほどポリマー濃厚相に濃縮されやすいことを示している。この手法を用いれば薬剤等の放出過程をリアルタイムで測定することもできる。

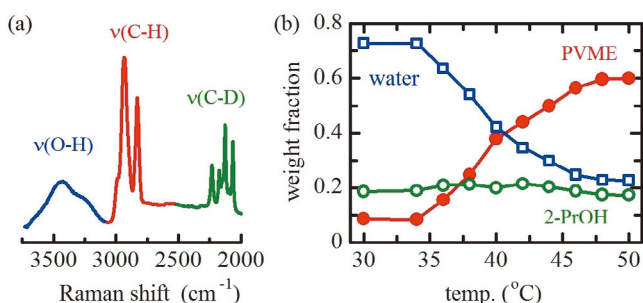


図8 顕微ラマン分光法によるPVME/ H<sub>2</sub>O/ 2-propanol-d<sub>8</sub>系の相分離の解析

## 5. 共重合体の転移挙動の解析

AとBの2種類のモノマーからなる共重合ポリマーは、モノマーの配置によりランダム共重合体やブロック共重合体などに分類される。Aに温度応答性モノマー、BにpHや光、電位などに応答するモノマーを用いれば異なる刺激に応答する多重刺激応答性高分子を作ることができる。また、A、Bに異なる温度応答性モノマーを用いれば二重温度応答性高分子が得られる。ここではLCST(低温溶解-高温不溶)とUCST(低温不溶-高温溶解)を示すブロック

共重合体のミセル化の解析にFT-IRを利用した例を紹介する<sup>6)</sup>。LCST(31℃)を示すPdEAとUCST(21℃)を示すPdMMAEAPSからなるブロック共重合体(PdEA-b-PdMMAEAPS)は、UCST以下の温度ではPdMMAEAPSをコアとするミセルを形成し、UCSTとLCSTの間で均一に溶解したユニマーとなり、LCST以上でPdEAをコアとする逆ミセルを形成する。図9にPdMMAEAPS-b-PdEAのIRスペクトルとUCST前後とLCST前後でのIR差スペクトル、PdMMAEAPSのν(C=O)<sub>ester</sub>、ν(S=O)バンドとPdEAのamide Iバンドの吸光度の温度変化(ΔΔA)を示す。それぞれ、UCSTとLCST付近で急激に変化していることから、各ブロックの水和状態が各転移で独立して変化していることが分かる。

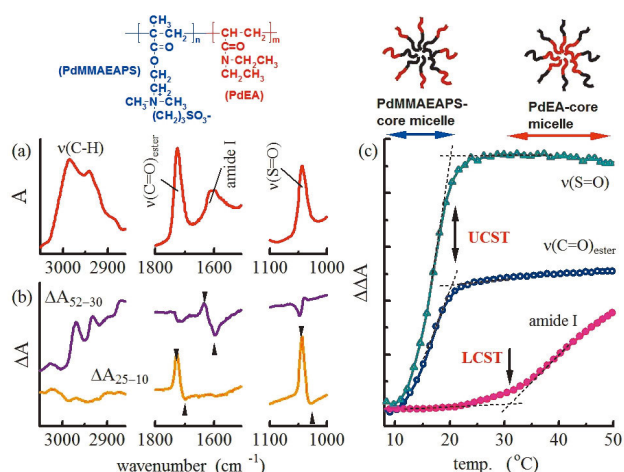


図9 PdMMAEAPS-b-PdEAのミセル-逆ミセル転移の解析

## 6. 温度応答性マイクロゲルの相転移の解析

架橋剤を加えて網目構造にした温度応答性ヒドロゲルは、LCSTに相当する温度で水を放出して体積が減少する体積相転移を示す。乳化重合で得られる直径が数100nmのゲル微粒子も同様な体積相転移を起こす。さらに、異なる温度応答性モノマーを層状に分布させたコア-シェル型のマイクロゲルでは、温度変化に伴ってコアとシェルの相転移による2段階の粒径変化を示す。コアがポリプロピレングリコールのマクロモノマーであるpoly(propylene glycol) acrylate (PPGac)、シェルがNiPAmのゲルであるコアシェル型温度応答性マイクロゲルの特性を図10に示す。

温度の上昇に伴い、10℃付近と33℃付近の二段階で粒径と濁度が増加し、DSC曲線も二つの吸熱ピークを持つ。赤外スペクトルでは、コアのPPGacのエステルおよびアミドIIバンドとシェルのNiPAmのアミドIおよびアミドIIバンドが、それぞれのモノマーユニットに特異な吸収帯である。それぞれのバンドの強度と位置の温度変化を解析することにより低温側の転移はPPGacの脱水和、高温側の転移はNiPAmの脱水和に起因することがわかる。

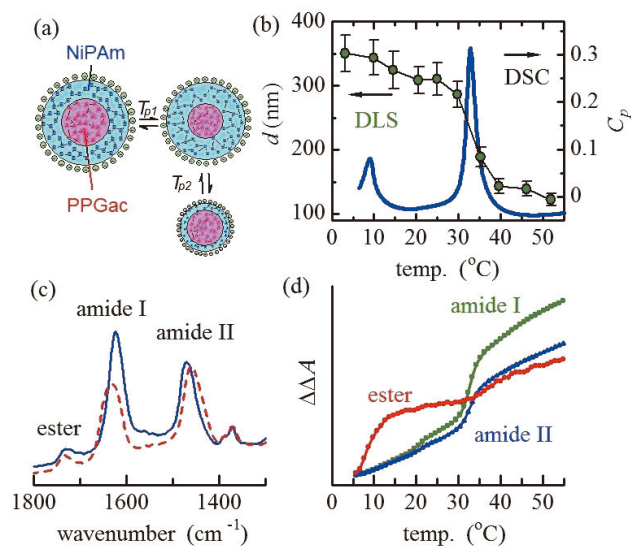


図10 コア-シェルマイクロゲルの2段階体積相転移の解析

## 参考文献

- 1) Maeda, Y.; Higuchi, T.; Ikeda I. *Langmuir* **2000**, 16, 7503-7509.
- 2) Maeda, Y.; Nakamura, T.; Ikeda I. *Macromolecules* **2002**, 35, 10172-10177.
- 3) Maeda, Y.; Yamamoto, H.; Ikeda I. *Macromolecules* **2003**, 35, 5055-5057.
- 4) Maeda, Y.; Takaku, S. *J. Phys. Chem. B* **2010**, 114, 13110-13115.
- 5) Maeda, Y.; Yamamoto, H.; Ikeda I. *Langmuir* **2004**, 20, 7339-7341.
- 6) Maeda, Y.; Mochiduki, H.; Ikeda I. *Macromol. Rapid Commun.* **2004**, 25, 1330-1334.

## 7. おわりに

ここで述べた各種の温度応答性高分子は、様々なスマートマテリアルへの応用が期待されている。温度応答性ゲルや高分子ミセルは内包した薬剤を温度上昇により放出するドラッグデリバリーシステムに応用できる。ポリマーが凝集沈殿する性質を利用して水中の有用物質の分離や、有害物質の除去を行うシステムも考えられる。グラフト重合で表面を修飾することにより、撥水性や細胞やタンパク質の接着性といった表面物性を温度コントロールする試みもなされている。本稿では、赤外・ラマン分光法による水和の解析という観点から話を進めてきた。ここで紹介したことが、他の系の解析の参考になることを望む。

# FTIRに使用される レーザーについて

分析計測事業部 スペクトロビジネスユニット 福田 久人

島津FTIRの試料室に付属品や試料を設置する際に、赤色の光が見えることがあります。この赤色光はヘリウムネオン(HeNe)レーザーの光で、FTIRの干渉計から出てきた光です。では、何故“赤外”分光光度計であるFTIRに可視光のHeNeレーザーが用いられているのでしょうか？

## (1) レーザ(LASER)とは

レーザー(LASER)とは、Light Amplification by Stimulated Emission of Radiationの頭字語で、日本語では、「放射の誘導放出による光の増幅」と訳されます。レーザーの発振原理を簡単に説明すると次のようになります。レーザー媒体(HeNeレーザーの場合はHeとNeの混合ガス)となる分子の大半を、放電などによって高いエネルギー状態に持っていきます。この高エネルギー状態の分子の量が低いエネルギー状態の分子の量を上回る状態を反転分布状態(図1の(a))と呼びます。

反転分布状態になっている時に、高エネルギー状態の分子が光を放出しながら低エネルギー状態へ移ることがあります。これを自然放出と呼びます(図1の(b))。この時、放出された光がその他の高エネルギー状態の分子を刺激して、放出が連鎖的に発生します(図1の(c))。この連鎖的な光の放出を誘導放出と呼び、波長や位相の揃った光を得ることができます。

この光がレーザー光です。

現在、レーザー媒体を変えることで、固体レーザー、半導体レーザー、液体レーザーなど様々なレーザーが作られており、様々な用途に用いられています。

レーザーは、次のような特徴を備えています。

### (1) 単色性である

自然光や蛍光灯などの光と異なり、  
単一波長の光となっている

### (2) 指向性が良い

レーザー光はまっすぐに進み、ほとんど広がらない

### (3) 可干渉性である

光の位相がそろっており、干渉性しやすい

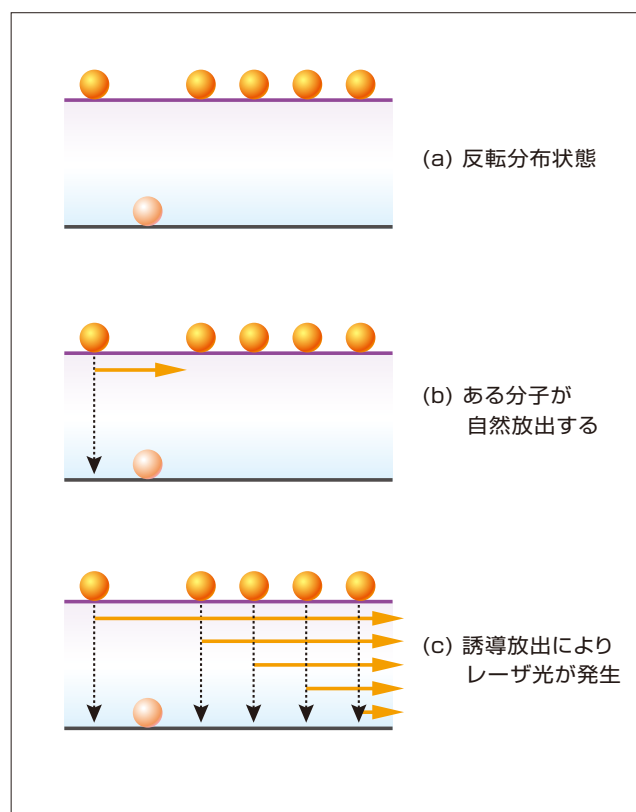


図1. 誘導放出によるレーザー発振の仕組み

## (2) FTIRにレーザーが使用される理由について

当社IRPrestige-21の干渉計の模式図を図2に示します。図2より、光源から出た赤外光はコリメート鏡によって平行光となり、その後、ビームスプリッタ(BS)、移動鏡、固定鏡から構成されるマイケルソン型干渉計に導かれます。マイケルソン型干渉計では、BSによって分けられた光が、移動鏡と固定鏡でそれぞれ反射され、再度BSで合成されることによって干渉します。

干渉した赤外光は移動鏡が前後に動作することによって、移動鏡の位置により振幅の異なるインターフェログラムとして赤外検出器にて検出されます。

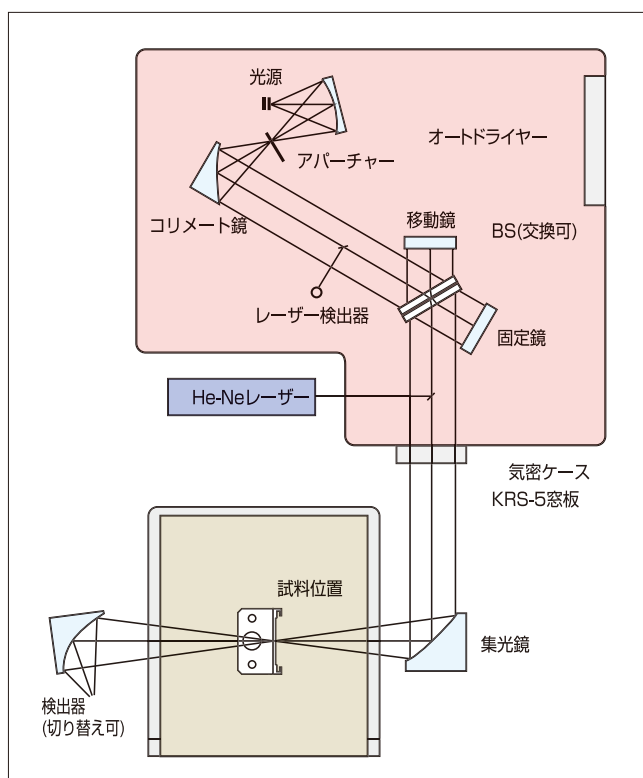


図2. IRPrestige-21の干渉計模式図

このインターフェログラムの横軸は、移動鏡からの反射光と固定鏡からの反射光の光路差で表されています。このインターフェログラムをフーリエ変換することで、横軸に波長、縦軸に信号強度となるスペクトルが得られます。

このインターフェログラムをサンプリングするタイミングにレーザーの干渉光が用いられます。図2にあるように、レーザー光もマイケルソン型干渉計に導入され、干渉光として、レーザー検出器にて検出されます。このレーザー検出器からの信号を基にして、インターフェログラムのデータサンプリングを行っています(図3参照)。

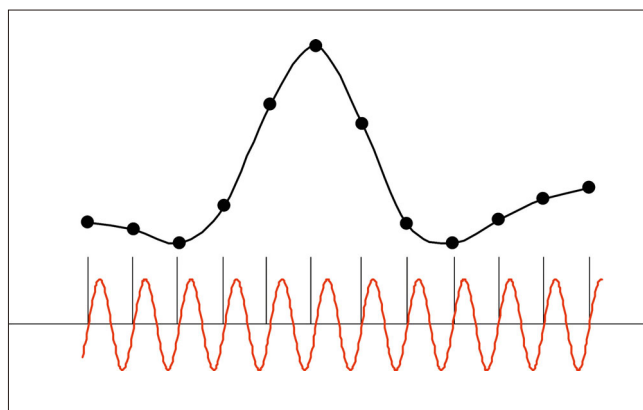


図3. レーザ干渉信号によるインターフェログラムのデータサンプリングの様子

つまり、インターフェログラムの横軸である光路差を正確に測る、ものさしになっているのがレーザー光という分けです。従って、横軸のズレをなくして、サンプル測定とバックグラウンド測定とで、同じ波数精度を保つためにも、波長が一定なレーザーが使用される理由になっています。

中でもHeNeレーザーは高い波長精度を持っており、FTIRに広く用いられています。

また、レーザー干渉光はデータサンプリング以外にも、ダイナミックアライメント機構にも用いられています。

ダイナミックアライメントとは、レーザーの干渉状態をモニターし、システムが記憶している最適な干渉状態と比較し、最適値からのズレを補正するように、固定鏡の傾きを連続的に変化させるという機能で、安定した状態で測定を行うことが可能となっています。

最適な干渉状態を探してシステムに記憶させるにはIRsolutionの「自動調整」コマンドを実行することで実現できます。

このように、FTIRにとって大事な役割を果たしているレーザーですので、島津IRPrestige-21においては、長期の保証期間をレーザーに対して設けています。点灯状態については、IRsolutionのステータス画面で確認することが可能です。



図4. IRsolutionのステータス画面



### (3) レーザのクラスと安全性について

試料室に現れる赤い光はレーザー光であると最初に述べましたが、この光が目に入っても、問題ないのでしょうか？  
当社のIRAffinity-1やIRPrestige-21では、クラス1のレーザー製品ですので（図5参照）、試料室の光が目に入ったとしても、安全性に問題はありません。

レーザー製品の安全基準に関しては、国際規格であるIEC 60825-1が存在し、日本ではIEC60825-1に基づいてJIS C6802が規定されています。

JIS C6802では、レーザー製品をその危険性に応じてクラス分けがなされており、7種類のクラスが存在します。参考までに、表1にクラス分けの表を示します。



図5.IRAffinity-1

表1.レーザークラス分け

クラス	内容
クラス1	本質的に安全なレベル。
クラス1M	裸眼での観察は安全。 光学機器（ルーペや双眼鏡）を用いての観察では危険となる場合がある。
クラス2	400～700nmの可視光が対象。 まばたきなどの回避行動により目が保護されるレベル。
クラス2M	400～700nmの可視光が対象。 まばたきなどの回避行動により目が保護されるレベル。 ただし、光学機器を用いての観察では危険となる場合がある。
クラス3R	直接レーザービームを観察すると危険となる場合がある。
クラス3B	直接ビームを観察すると危険となる。 拡散反射の観察は通常安全である。
クラス4	拡散反射の観察も危険。

# 測定法のいろは

## — 高感度反射法 —

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 村上 幸雄

フーリエ変換赤外分光光度計 (FTIR) には各種測定手法があります。それらのうち、臭化カリウム (KBr) 錠剤法、液膜法、拡散反射法、正反射法については、FTIR TALK LETTER Vol.14~Vol.17でご説明しました。今回は、主に金属基板上に形成した薄膜を分析する際に用いられる高感度反射法 (Reflection Absorption Spectroscopyを省略してRAS法とも呼ばれています) について、入射角の違いや偏光子を使用した場合に得られる赤外スペクトルの違いについて、実例を挙げながらご紹介します。

### 1. 高感度反射法とは

高感度反射法とは主に金属基板上に形成された有機薄膜を測定するための手法で、Vol.17でご紹介した正反射法と同様に、入射角と同じ角度で反射された光を検出します。正反射法が法線に近い角度で赤外光を試料に入射させることに対して、高感度反射法は水平に近い $70^{\circ}\sim 85^{\circ}$ で赤外光を試料に照射して測定を行ないます。Langmuir-Blodgett膜 (LB膜) のように非常に薄い膜の分析や、分子配向研究にも使用されている手法です。

図1に金属基板上薄膜への入射光および反射光イメージを示します。

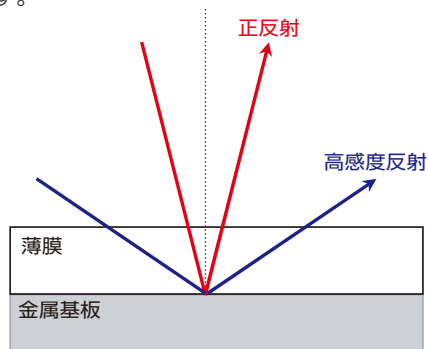


図1 金属基板上薄膜への入射光および反射光イメージ

正反射法では法線に近い角度で光を入射させますが、高感度反射法では $70^{\circ}\sim 85^{\circ}$ の入射角で光を試料に照射します。入射角を大きくすることにより、薄膜内を透過する光の光路長が長くなり、より薄い膜の測定が可能となります。

入射角の大きい高感度反射法の場合には、偏光の影響により、上記の光路長の影響以上の感度増加が起こります。

入射光と反射光を含み、金属基板と垂直な面を入射面と定義し、入射面に平行な電場ベクトルを持つものを平行偏光 (P偏光)、垂直な電場ベクトルを持つものを垂直偏光 (S偏光) とします。

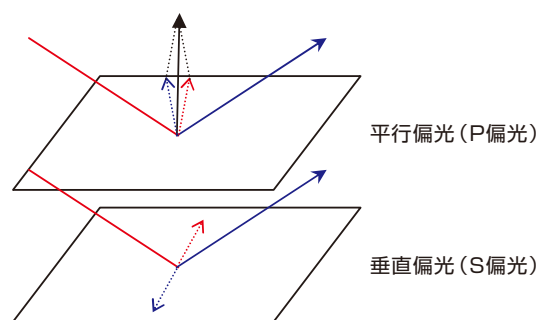


図2 金属面に入射した偏光の振る舞い

図2のように、平行偏光 (P偏光) では、電場ベクトルは入射面に対して平行であるために定常波が形成されます。定常波の振幅は入射角が大きくなるにつれて増幅され、それに応じて得られるピーク強度も大きくなります。一方、垂直偏光 (S偏光) では、電場ベクトルは互いに打ち消し合い、ほとんど定常波が形成されないため、ピーク強度は極めて小さいものとなります。

偏光子を使用し、この垂直偏光 (S偏光) をカットすることで、さらにピーク強度を強めることが可能となります<sup>1)-3)</sup>。

### 2. 高感度反射測定装置

図3に入射角可変反射測定装置 VeeMAX II の外観を示します。VeeMAX II は $30^{\circ}\sim 80^{\circ}$ の範囲で入射角を変更でき、オプションで偏光子の取り付けも可能です。



図3 入射角可変反射測定装置 VeeMAX II の外観

### 3. アルミミラー上LB膜の分析

#### 3-1. アルミミラー上LB膜のスペクトル

図4にアルミミラー表面に形成されたLB膜(ステアリン酸カドウム)を入射角70°で測定した赤外スペクトルを示します。

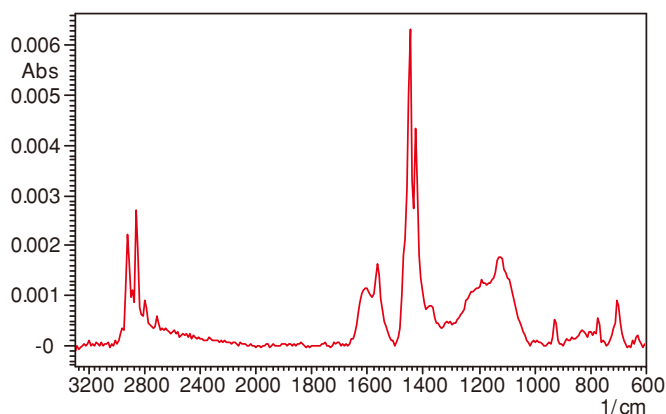


図4 アルミミラー上LB膜の赤外スペクトル

ステアリン酸カドウム薄膜はCOO<sup>-</sup>基で基板に接しており、主鎖(CH<sub>3</sub>-(CH<sub>2</sub>)<sub>16</sub>-)は基板に対して垂直方向に伸びています。高感度反射法では、基板に対して垂直方向の振動が強く検出されるために、1450cm<sup>-1</sup>付近のCOO<sup>-</sup>対称伸縮振動によるピークが強くなります。

なお、上記のLB膜を透過法で測定した場合、基板に対して平行方向の振動(2900cm<sup>-1</sup>付近のC-H伸縮振動)が強く検出されますので、高感度反射法で得られる赤外スペクトルとは異なります。

#### 3-2. 入射角

入射角70°、75°、80°で測定した赤外スペクトルの重ね書きを図5に示します。試料のピーク強度と入射角の関係を分かりやすくするために、1400cm<sup>-1</sup>付近を拡大して表示します。

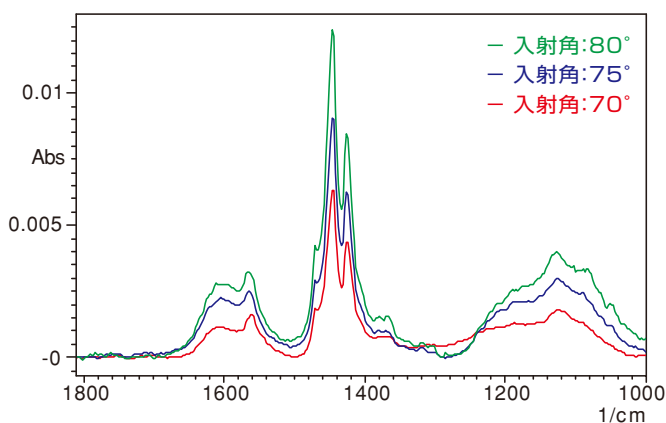


図5 赤外スペクトルと入射角の関係

図5では、入射角が大きくなるにつれてピーク強度が強くなるのが分かります。ただし、入射角を大きくすることによって測定に使用できる赤外光量が減少するため、ノイズが大きくなる傾向にあります。

#### 3-3. 偏光子の利用

図6に偏光子を使用した場合と使用しない場合の赤外スペクトルの重ね書きを示します。入射角は80°としました。

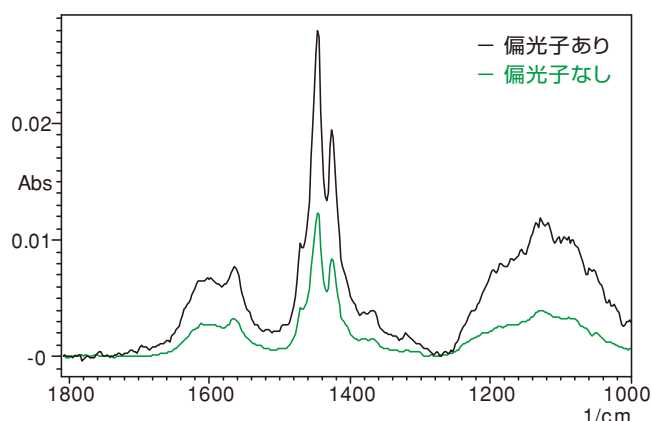


図6 偏光子有無による赤外スペクトルの違い

図6より、偏光子を使用して平行偏光(P偏光)のみを検出することにより、さらにピーク強度が大きくなるのが分かります。ただし、偏光子を用いることで、測定に使用できる赤外光量が減少するためにノイズが大きくなります。

ノイズが大きくなった場合には、積算回数を増やす、もしくは光量が少ない場合にも高感度なMCT検出器での測定をお勧めします。

#### 参考文献

- 1): 実用分光法シリーズ② 赤外分光法  
尾崎 幸洋 編著 (株)アイピーシー
- 2): 機器分析実技シリーズ 赤外分光法  
田中 誠之、寺前 紀夫 著 共立出版(株)
- 3): 分光研究 Vol.59 No.5 p.248-260(2010)  
増谷 浩二、落合 周吉 (社)日本分光学会

## 立会分析、装置見学、分析相談、講習会など 島津製作所 東京支社にお気軽にお越しください!

機器の購入調査に関わる試料分析(依頼・立会分析)や装置見学をはじめ、技術情報およびアプリケーションデータ提供、実機による講習会などお客様サポートにも対応できる施設です。特に東京都内、近辺地域のお客様の利便性が大きく高まった"島津ハイテクプラザ"を、ご活用いただきますよう宜しくお願い申し上げます。



### 設置装置例

- ・ 液体クロマトグラフ質量分析計 (LCMS-8030)
- ・ 超高速液体クロマトグラフ (Nexera)
- ・ 高速液体クロマトグラフ (Prominence)
- ・ ガスクロマトグラフ質量分析計 (GCMS-QP2010 Ultra)
- ・ ガスクロマトグラフ (GC-2010 Plus, GC-2014)
- ・ フーリエ変換赤外分光光度計 (IRPrestige-21)
- ・ 紫外可視分光光度計 (UV-2600)
- ・ 全有機体炭素計 (TOC-L)
- ・ ナノ粒子径分布測定装置 (SALD-7100)
- ・ 走査型プローブ顕微鏡 (SPM-9700)
- ・ エネルギー分散型蛍光X線分析装置 (EDX-800HS)

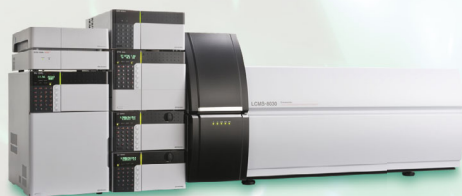
その他、材料試験機、X線検査装置 (CT) なども設置しております。  
詳しくは、お問い合わせください。



フーリエ変換赤外分光光度計  
IRPrestige-21



紫外可視分光光度計  
UV-2600



液体クロマトグラフ質量分析計  
LCMS-8030



全有機体炭素計  
TOC-L



ガスクロマトグラフ質量分析計  
GCMS-QP2010 Ultra



走査型プローブ顕微鏡  
SPM-9700



超高速液体クロマトグラフ  
Nexera



エネルギー分散型蛍光X線分析装置  
EDX-800HS



ナノ粒子径分布測定装置  
SALD-7100

※グローバルアプリケーション開発センター(京都工場、秦野工場)でも引き続き立会分析などを行っております。

— 来場ご希望の場合は最寄の営業、代理店に問合せください。 —