

FTIR

TALK

LETTER

vol. **5**

August 2005



プローブ型ATR-FTIR分光光度計による 結晶多形現象のリアルタイム観察



京都大学 大学院人間・環境学研究科および大学院地球環境学 田村 類

【序】

核磁気共鳴(NMR)分光法の出現以前の有機化学の分野では、赤外(IR)分光法は元素分析とともに、有機化合物の分子構造の同定手段として不可欠な存在であった。しかし、1960年代以降、NMR分光法がこれにとって代わり、FT-IR分光法は主に官能基の存在の確認や、官能基の吸収強度の増減に着目した反応速度の測定手段として利用されてきた。しかし、最近の有機固体化学の著しい進歩に伴って、全反射赤外(ATR-FTIR)分光法がX線回折法や熱分析法と共に、有機固体中における超分子構造やその動的挙動の追跡手段として、確固たる地位を築きつつある。本稿では、有機結晶化学におけるATR-FTIR分光法の利用の一例として、リアルタイムin situ測定が可能なプローブ型ATR-FTIR分光光度計を用いて行った、筆者らの「優先富化現象のメカニズムの解明に関する研究」の一端について述べる。

ATR-FTIR分光法の 原理と特徴

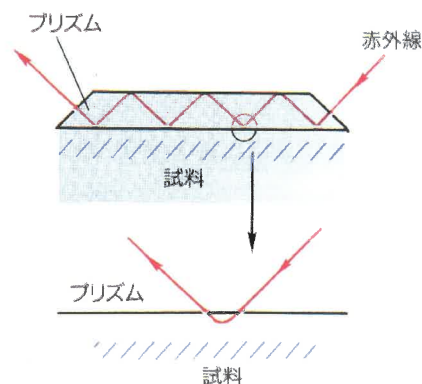
屈折率の大きなダイヤモンドや硫化亜鉛などの結晶プリズムに測定試料を接触させて、プリズムに対してある角度で赤外光を入射させると、プリズム内で赤外光がプリズム長と厚みに応じて複数回全反射する(図1a)。この時、プリズム内の反射光は数 μm ほど試料内に潜り込んで(染み出して)から全反射するため、入射光の一部が試料に吸収されることになる。この吸収されたエネルギーを測定し、IR吸収スペクトルが得られる。したがって、通常の希釈試料を用いる透過測定や拡散反射測定と比較して感度は低くなるが、この点はスペクトルの積算により改善されている。逆に、この感度の低さが非希釈試料の測定に適している所以でもある。

プリズムを棒の先端に固定したプローブセンサー部分を、転送光学アーム(反射鏡を使用)や光ファイバーを経由して分光計と接続させるプローブ型全反射測定装置が、付属品として、または分光光度計との一体型として、各メーカーから販売されている(図1b)。プローブ型ATR-FTIR分光光度計の特徴として、(1)固体試料をそのまま直接プローブセンサー先端に密着させて測定することが可能、(2)溶液中のみならず、懸濁液中の溶質分子と粒子径が $1\mu\text{m}$ 以下のクラスターや結晶のin situ同時測定が可能、の2点が挙げられる。(1)により、試料調製が引き金となって起こる多形転移の発生を防ぐことができ、結晶多形間の微小な結晶構造(特に水素結合様式)の相違を識別できる。(2)により、結晶核表面や結

晶核中で起こる比較的速い(分のオーダー)多形転移のリアルタイム観察が可能となる。これに対して、同じプローブ型のRaman分光光度計を用いると、レーザー光が粒子により乱反射されるため、固形成分の多い懸濁液中での測定が困難となっている。

図1 ATR-FTIR分光法

a) ATR法の原理



b) プローブ型分光光度計の概略図



結晶多形転移のリアルタイム観察

「優先富化現象」は、ある種のラセミ結晶（ラセミ混晶またはラセミ固溶体）の結晶化の際に

起こる、準安定結晶相（ガンマ形）から安定結晶相（デルタ形）への多形転移に伴って生じる「対称性の破れ」が原因となって発現する、動的光学分割現象である（図2）¹⁾。実際に、ラセミ体の (±)-NNMe₃ のガンマ形とデルタ形の結晶構造を解析し、ついでエタノール過飽和溶液から結晶析出終了までの結晶化プロセスをプローブ型ATR-FTIR分光光度計により追跡したところ（図3）、溶液中で最初にガンマ形の超分子会合体が形成され、続いてそれが結晶化し、徐々にデルタ形結晶へ転移することが確認された（図4）²⁾。

このプローブ型ATR-FTIR分光光度計を用いる in situ 結晶化プロセス追跡法は、今後、ある物質を溶媒から結晶化させる際に、多形転移を伴うか否かを判定するための常套手段として頻りに用いられるであろう³⁾。すなわち、過飽和溶液中と析出結晶のIRスペクトルを比較し、それらが異なれば、結晶化プロセス中に多形転移が生じたことになる。また、こうして得られた情報は、選択的な結晶多形作成（クリスタルエンジニアリング）のための条件（溶媒、濃度、温度）検討の指針となるであろう。

図2 (±)-NNMe₃の優先富化現象を誘起する準安定結晶（ガンマ形）から安定結晶（デルタ形）への多形転移

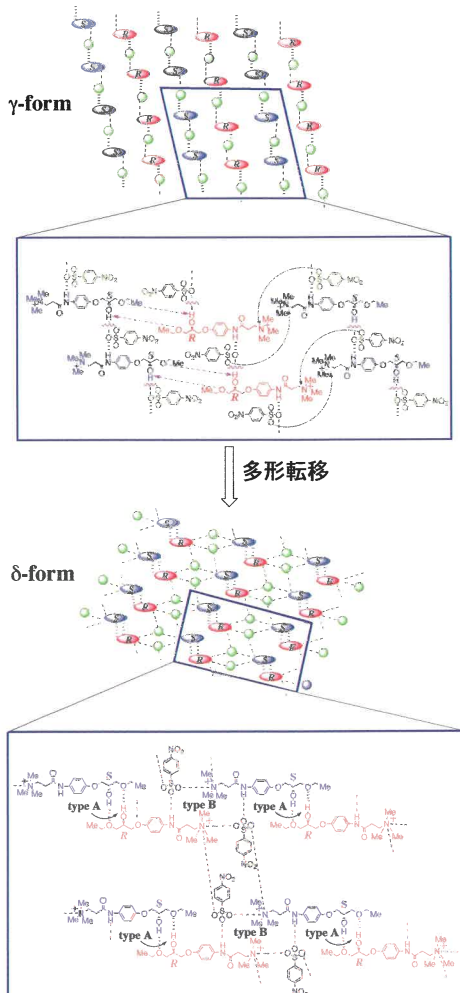
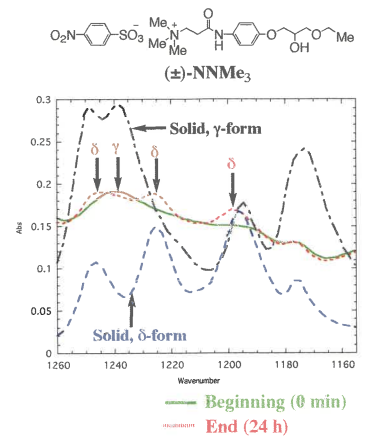


図3 プローブ型ATR-FTIR分光光度計を用いる (±)-NNMe₃の結晶化プロセスの追跡



図4 プローブ型ATR-FTIR分光光度計を用いる (±)-NNMe₃のエタノール過飽和溶液（過飽和度約10倍）からの結晶化プロセスの追跡



線実線:結晶化開始直前の溶液のスペクトル
赤破線:結晶析出終了時の懸濁液のスペクトル
灰色一点鎖線:固体のガンマ形結晶のスペクトル
青破線:固体のデルタ形結晶のスペクトル

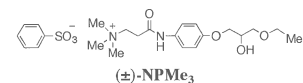
結晶多形の確認

同じく「優先富化現象」を示すが、準安定ガンマ形結晶（結晶化初期段階で析出）と、それが多形転移して得られた安定結晶間で、粉末X線回折パターンにほとんど差がみられないラセミ体の (±)-NPM₃化合物に出会した（図5）。

DSC（示差走査熱量）測定では両者の融点に差が見られた（図6）。もし、両者が多形の関係にあるならば、水素結合様式に相違がみられると予想して、ATR-FTIR分光光度計のプローブセンサーの先端に両粉末結晶をそれぞれ押しつけて数秒間測定したところ、両者間に明確な相違が見られた（図7）⁴⁾。その後、この安定結晶の結晶構造はデルタ形とは異なるイブシロン形であることが、実空間法（モンテカルロアルゴリズムを使用）を用いる粉末X線回折データからの結晶構造解析により明らかとなった⁴⁾。

この事実は、一般に、ある物質の結晶多形の確認を粉末X線回折測定のみで頼ると、間違いを犯しかねないことを物語っている。慎重を期して、DSC 測定とATR-FTIR測定の併用が必要であろう。

図5 (±)-NPM₃の結晶の粉末X線回折図



a) 準安定ガンマ形結晶: 単結晶X線構造解析 データよりシミュレート b) 安定エブシロン形結晶: 実測データ

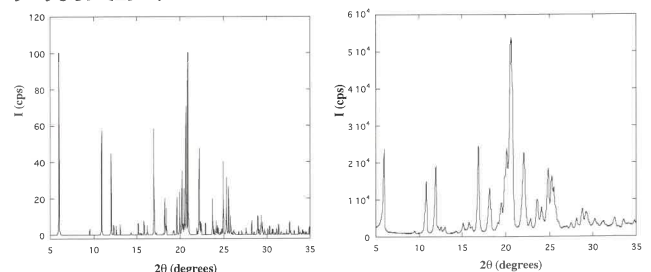
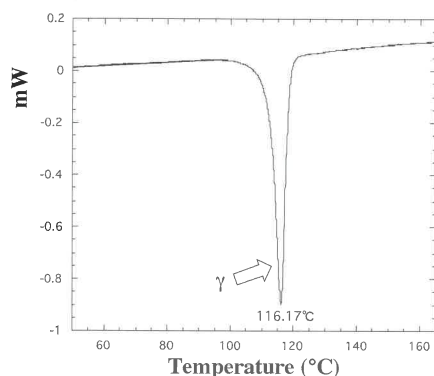


図6 (±)-NPM₃の結晶のDSC曲線

a) 準安定ガンマ形結晶



b) 安定エpsilon形結晶

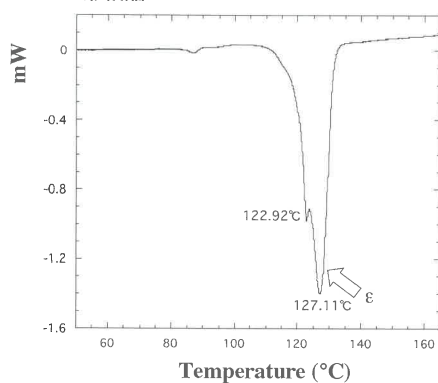
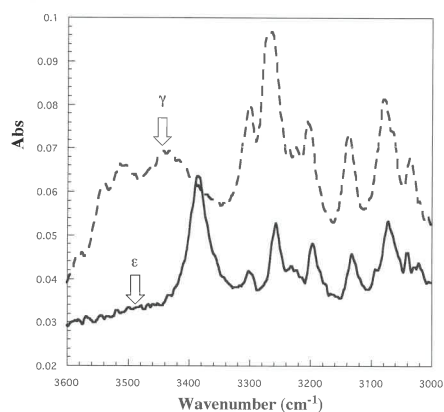
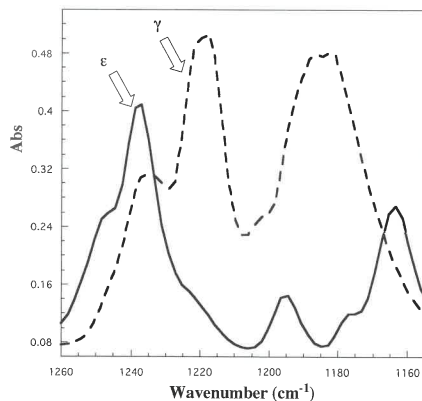


図7 (±)-NPM₃の結晶(ガンマ形とエpsilon形)のATR-FTIRスペクトルの比較

a) O-H伸縮振動領域



b) S-O伸縮振動領域



おわりに

ATR-FTIR分光法が有機結晶化学の研究に貢献した例を示した。試

料調製が不要で、リアルタイム in situ 観察が可能な点がこの分光法の大きな特徴である。

最後に、プローブ型ATR-FTIR測定装置に対する筆者の要望を記す。残念ながら、現在の装置はいずれも感度が十分とは言えず、溶液中や懸濁液中の測定では、数十秒を要するスペクトルの積算に頼っている状況である。さらに使い易さを優先して、先端プローブセンサーと分光光度計の間を光ファイバーで接続したものでは、さらに感度が低下する。もし、速い反応や転移を追跡するのであるならば、数秒あるいはそれ以下の測定時間が要求されるはずである。当然のことながら、ATR-FTIR分光法の感度は、プリズムの全長に比例するはずであるが、プローブ中のプリズムサイズを大きくせずに感度の改善を達成する方法はないものであろうか。

測定装置に改良の余地はあるものの、今後、固体有機化合物を取り扱う各研究分野で、プローブ型ATR-FTIR分光法の恩恵に浴する機会が増えることであろう。

参考文献

- 1) R. Tamura, T. Ushio: Preferential Enrichment : A Dynamic Enantiomeric Resolution Phenomenon Caused by Polymorphic Transition during Crystallization. Enantiomer Separation: Fundamentals and Practical Methods (F. Toda, Ed.), Kluwer Academic Publishers, Dordrecht, 2004, pp.135-163.
- 2) R. Tamura, D. Fujimoto, Z. Lepp, K. Misaki, H. Miura, H. Takahashi, T. Ushio, T. Nakai, K. Hirotsu: Mechanism of Preferential Enrichment, an Unusual Enantiomeric Resolution Phenomenon Caused by Polymorphic Transition during Crystallization of Mixed Crystals Composed of Two Enantiomers. J. Am. Chem. Soc., Vol.124, 13139-13153 (2002).
- 3) 山邊麻衣子: 有機化合物の結晶多形と多形転移. 分離技術, Vol.32, No.4, 237-242 (2002).
- 4) D. Fujimoto, R. Tamura, Z. Lepp, H. Takahashi and T. Ushio: Mechanism of a New Type of Solvent-Assisted Solid-to-Solid Polymorphic Transition Causing Preferential Enrichment: Prominent Influence of C(sp²)H...O Interaction on the Control of a Crystal Structure. Cryst. Growth Des., Vol. 3, 973-979 (2003).

マクロプログラムのおすすめ

～定型作業をより単純に～

分析計測事業部 スペクトロビジネスユニット 奥田 哲生

弊社のFTIR制御ソフトウェアには日々強力なマクロ機能が備わっており、その機能を使って作業を簡略化することができました。

最新のFTIR制御／データ処理ソフトウェアであるIRsolutionもその伝統を受け継ぎ、強力なマクロ機能を備えています。ここでは、マクロ機能を使って実現可能な内容をご紹介します。

1. 測定の自動化

たとえば、2種類のサンプルに対して測定を行う必要があるとします。この2種類のサンプルは測定条件が異なり、

サンプルA：分解 2cm^{-1} 波数範囲 $400\text{--}4000\text{cm}^{-1}$ で測定

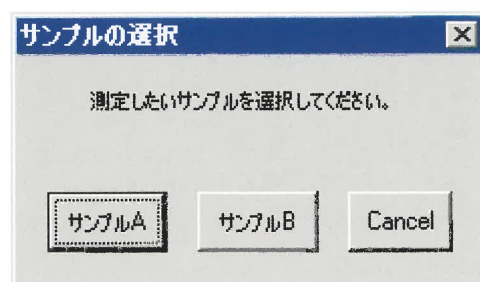
サンプルB：分解 4cm^{-1} 波数範囲 $750\text{--}3500\text{cm}^{-1}$ で測定

となっているような場合、測定しなければならないサンプルがA,Bのどちらであるかを確認してから測定パラメータがあるか確認しなければなりません。この場合必要な作業は

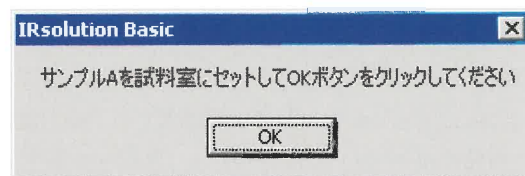
- 1) 分解を 2cm^{-1} に設定(2クリック)
- 2) 波数範囲を $400\text{--}4000\text{cm}^{-1}$ に設定(2クリック+キーボード入力)
- 3) BKG測定を実行(1クリック)
- 4) サンプルAをセット
- 5) サンプル測定を実行(1クリック)
- 6) サンプルAを取り出す
- 7) 分解を 4cm^{-1} に設定(2クリック)
- 8) 波数範囲を $750\text{--}3500\text{cm}^{-1}$ に設定(2クリック+キーボード入力)
- 9) BKG測定を実行(1クリック)
- 10) サンプルBをセット
- 11) サンプル測定を実行(1クリック)
- 12) サンプルBを取り出す

となります。

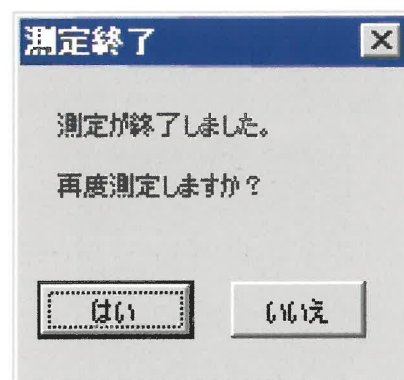
これをマクロでやらせると



というウィンドウが表示されるので、「サンプルA」ボタンをクリックすると、測定パラメータがセットされ、バックグラウンド測定が実行されます。バックグラウンド測定実行後、



と表示されるのでサンプルAを試料室にセットし、「OK」ボタンをクリックします。これにより、サンプル測定が行われます。測定終了後、以下のように再度測定するか聞いてきます。「はい」をクリックすると再び最初のウィンドウが出てくるので同様にサンプルBを測定します。



先ほどの場合と同様に手順を箇条書きにすると

- 1) マクロを実行
- 2) サンプルAのボタンをマウスでクリック
- 3) バックグラウンド測定終了後、サンプルAを試料室にセットしてOKボタンをクリック
- 4) サンプルAを取り除く
- 5) 「測定終了」のウインドウで「はい」をクリック
- 6) サンプルBのボタンをマウスでクリック
- 7) バックグラウンド測定終了後、サンプルBを試料室にセット
- 8) OKボタンをクリック
- 9) サンプルBを取り除き、測定終了

マウス、キーボードの操作回数で比較すると

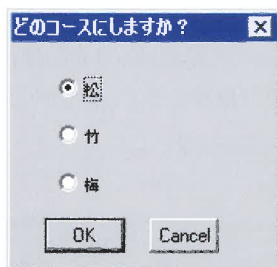
手動：マウス13クリック+キーボードから数字入力

マクロ：マウス6クリック

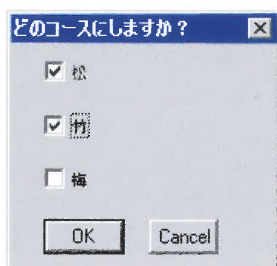
となり、マクロで行うことで必要な操作を削減することがわかります。また、数値の入力が不要になるので入力のケアレスミスをなくすことも可能です。

2. 入力の簡略化

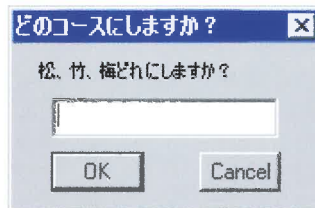
マクロプログラムでは、入力のための画面設計の自由度が増し、Windowsが標準で備えている入力のための部品（コントロールといいます）をかなり自由に使用できるようになりました。これらを組み合わせることで、より高度なユーザーインターフェースをマクロに組み込むことが可能です。使用可能なコントロールを以下にご紹介します。



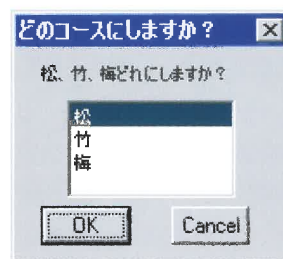
ラジオボタン（複数候補からどれか1つを選択する）



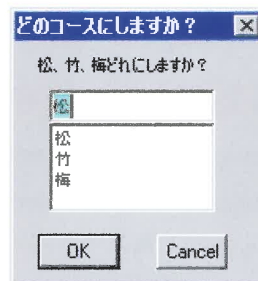
チェックボックス（複数の設定を同時に選択）



エディットボックス（キーボードから文字を入力）

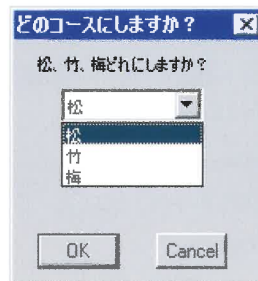


リストボックス（設定済みの文字列候補から選択する）



コンボボックス

（設定済み文字列から選択可能な上にキーボードからの入力も可能）



ドロップダウンリストボックス

（設定済み文字列から選択可能なリストボックス。下向き矢印のボタンで候補が表示）

3. 煩雑なデータ処理の自動化

測定したスペクトルに複数のデータ処理を指定した順番で行う場合、これをマクロで自動化することで確実に実施することができます。測定直後のデータにデータ処理を行い、処理結果のみを画面に表示させるようにします。

4. 特殊なデータ処理の自動化

標準のデータ処理コマンドでは対応できない特殊なデータ処理もマクロで記述すれば比較的簡単に処理できる場合があります。

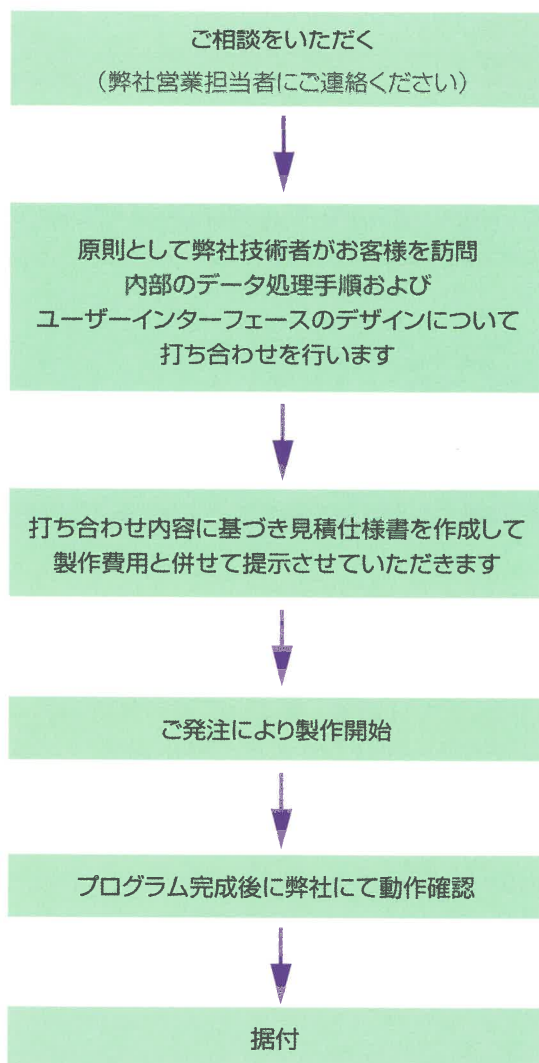
たとえば、ピークのトップ、ボトムの波長を指定して補正ピーク高さを求めるようなデータ処理の場合、手作業で行うとかなり煩雑な作業を必要としますがマクロですと簡単な式で計算できます。

5. 外部ソフトとの連携

マクロプログラムから外部のプログラムを呼び出すことができます。この機能を利用すれば、外部プログラムを使ってIRresolutionの機能を拡張することができます。RS-232Cポートへのアクセスなどはこの機能を使って実現します。

6. 最後に

マクロプログラムについてご紹介してきました。マクロプログラムも高機能になって詳細な部分までお客様で作りこむということが困難になりつつあることもあり、仕様作成からプログラム・取扱説明書の作成まで一貫して弊社で作業させていただくようにしております。一般的に製作の手順は右のようになります。



本稿が皆様の業務効率化のためのマクロプログラム導入検討の参考となれば幸いです。



顕微鏡測定テクニック

— 透過法 —

分析計測事業部 応用技術部 京都カスタマーサポートセンター 村上 幸雄

FTIR TALK LETTER Vol.3およびVol.4では赤外顕微鏡測定に用いられるアクセサリや、その使い方についてご紹介しましたが、今回は顕微透過法についての分析テクニックをご紹介します。

透過測定の場合には、窓板としてダイヤモンドセルやKBr、BaF₂などをよく使用しますが、良質のスペクトルを得るためには様々な注意を必要とします。ここではダイヤモンドセルを使用して測定する場合について、4つの注意点を説明します。

①ダイヤモンドセルの使い方

ダイヤモンドセルは2枚1組になっており、試料を押しつぶす時には2枚のセル板にはさんで締め付けます。その後、試料が付いているセル板1枚を用いて測定します。2枚のセル板を重ねたまま測定した場合、試料自体のスペクトルに干渉縞が重なることがあります。カフェイン粉末をダイヤモンドセルで分析した例を図1に示します。赤線がセル板1枚の上で測定したもの、青線がセル板2枚ではさんだ場合のスペクトルです。

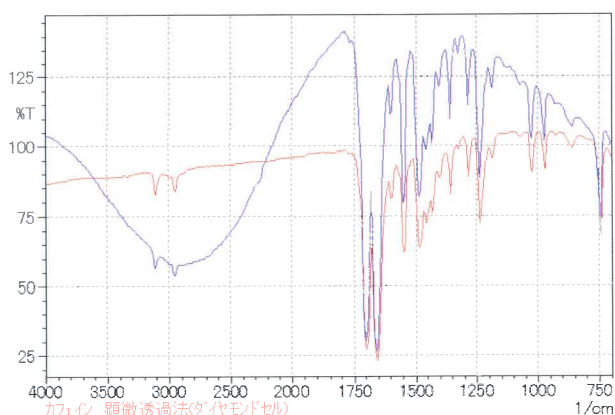


図1 カフェイン粉末の透過スペクトル

図1を見ると、ダイヤモンドセルを2枚重ねて測定した場合には干渉縞が重なり、ベースラインが100%を超えていることが分かります。これはダイヤモンドディスク間が平行になることによって起こります。更に2枚のセル板を重ねたまま測定すると、特にダイヤモンド自体の吸収がある2000cm⁻¹付

近のノイズは大きくなります。

以上のような理由で、通常はダイヤモンドセルで試料を押しつぶした後、試料の付いているセル板1枚のみを使用して測定します。ただし、例外としてゴムのように弾力性のある試料の場合、2枚のセル板にはさんだ状態で測定することがあります。

②試料量

測定する際に必要となる試料量は極微量です。試料量が多すぎると、ベースラインが低下したりピークが飽和したスペクトルになります。その一例を図2に示します。試料はカフェイン粉末です。赤線は試料量が適量の場合、緑線は多い場合のスペクトルです。

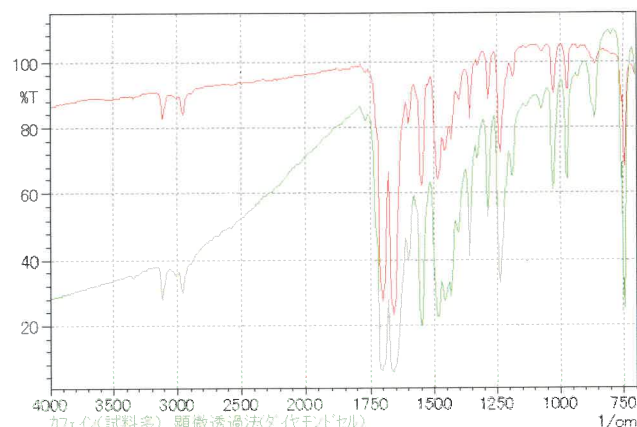


図2 カフェイン粉末の透過スペクトル

試料量が多ければ薄く押しつぶすことができないために膜厚の厚い状態での測定になります。その結果、図2の緑線のように、ベースラインが下がったり、傾いたり、またピークが飽和してしまい、スペクトルの解析を困難にします。

このように、試料量については、ダイヤモンドセル上で薄く調整できる程度の量をサンプリングすることが必要です。

③バックグラウンド(BKG)測定 もしくは試料測定的位置

BKG測定もしくは試料測定的位置をどこに決めるかによっても、スペクトルは影響を受けます。BKG測定については試料測定位置のなるべく近くで行なった方がベースラインがほぼ100%に近い良好なスペクトルになります。

セルロース繊維について、ダイヤモンドセルの隅でBKGを測定した場合(図3中のBKG1)と試料近傍でBKGを測定した場合(図3中のBKG2)のスペクトルを図3に示します。

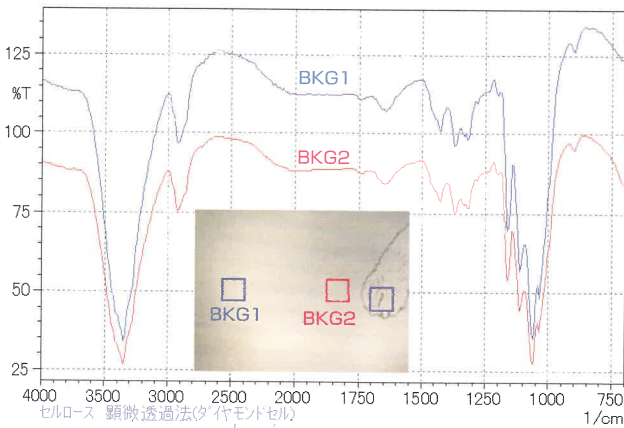


図3 繊維状異物の透過スペクトル

ダイヤモンドセルの中央付近と周辺付近では、赤外光の透過する量が様でなく、中央から離れた場所でBKG測定を行なうと光量が減少します。その結果として、試料測定で得られるスペクトルのベースラインが100%を超えます。したがってサンプリングの際には、ダイヤモンドセル中央に試料を置き、BKG測定は試料近傍で行ないます。もし、試料がダイヤモンドセルの中央から離れた場所にある場合には、BKG位置も中央から離れた試料位置近傍で測定することが必要になります。

また試料表面が平滑に見える位置で測定した場合には、ベースラインに干渉縞が出現することがあります。PP(ポリプロピレン)の測定例を図4に示します。図4の挿入写真は実際測定した場所を示しています。

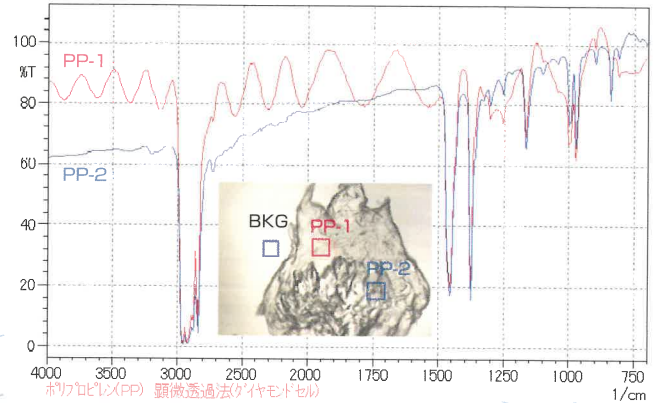


図4 PP(ポリプロピレン)の透過スペクトル

このようにベースラインに干渉縞が現れると、小さいピークが干渉縞に隠れる場合もありますので注意が必要です。

④アパーチャのかけ方

試料(異物)がある程度大きい場合、アパーチャを大きくするよりも、50 μ m前後に設定し、さまざまな場所でスペクトルを測定する方法が有効です。各測定位置での結果に差異がなければ、異物は単一成分もしくは均一な混合物と考えられます。ピークの飽和や干渉縞による影響のないスペクトルを用いてスペクトル検索などの同定・解析を行ないます。一方スペクトル間に差異が見られる場合、異物は不均一に混ざった混合物であることが考えられます。このような場合には、差異が見られるスペクトル間で差スペクトルを求めることにより、各成分ごとのスペクトルを得ることができます。紙面上の異物をかき取って測定した例を図5に示します。設定したアパーチャの大きさは30 \times 30 μ mです。

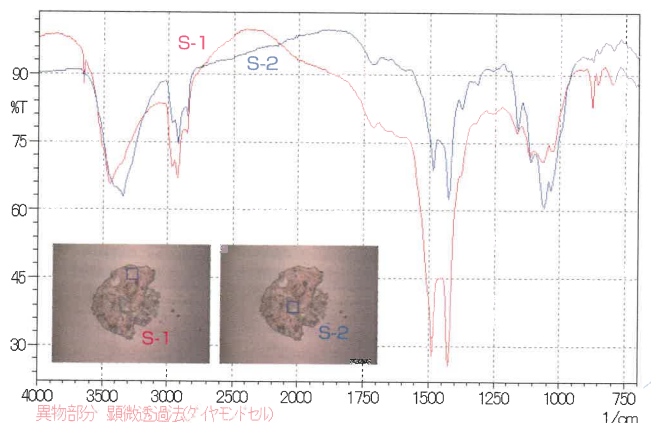


図5 紙面上異物の透過スペクトル

測定位置によって、 1500cm^{-1} 付近の強度が強い位置(図5中のS-1)と 1000cm^{-1} 付近の強度が強い位置(図5中のS-2)があることが分かります。 1000cm^{-1} 付近のピークは正常部分の紙成分(セルロース)です。したがって、図5のS-1からS-2のスペクトルの差を計算すると、異物のみのスペクトルを得ることができます。得られた差スペクトルを図6に示します。

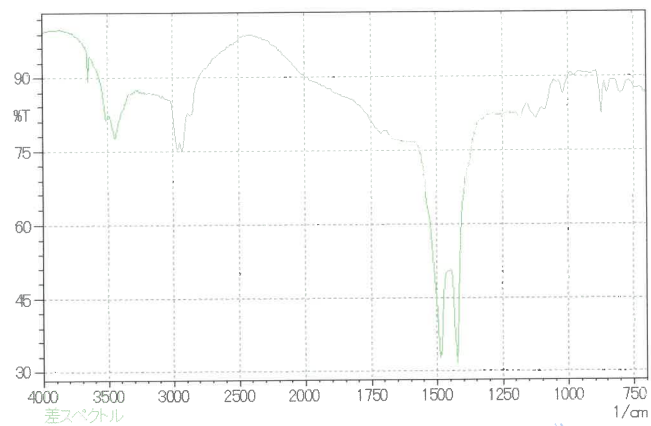


図6 差スペクトル

図6の差スペクトルに対してスペクトル検索を行なった結果、異物部分は炭酸マグネシウムであることが分かりました。

今回は、赤外顕微鏡を用いた透過測定において、ダイヤモンドセルの使用上の注意点について紹介しました。これらのことに注意しながら、より有効に赤外顕微鏡をご活用下さい。



Q&A

今回のQ

赤外顕微鏡を用いて、 どの程度の大きさまで 分析できるのですか？

A

測定方法、試料の種類や状態にもよりますが、一般的には $10\mu\text{m}$ 程度までの分析が可能とされています。これは装置の感度的な問題(光量)と波長の問題が関係します(赤外領域は $2.5\sim 25\mu\text{m}$)。例えば、アパーチャを $10\mu\text{m}$ に設定して測定を行なった場合、 $10\mu\text{m}$ 以上(1000cm^{-1} 以下)の領域にはゴーストピークが出現したり、ピークがブロードニングを起こしたりすることがあります。

金属板上のノボラック樹脂膜を様々なアパーチャサイズで測定した例を図1に示します。

なお、ノイズによる影響を避けるため、それぞれ異なった積算回数で測定しました。

$30\mu\text{m}$	分解 8cm^{-1}	積算 20回 (約8sec)
$10\mu\text{m}$	分解 8cm^{-1}	積算 100回 (約40sec)
$5\mu\text{m}$	分解 8cm^{-1}	積算 400回 (約160sec)

また図2には図1の $1300\sim 700\text{cm}^{-1}$ の拡大図を示します。これを見ると、 $5\mu\text{m}$ でもノボラック樹脂であることは分かりますが、低波数側でスペクトル形状の変化がはっきりと見えます(図2参照)。

上記のように、 $10\mu\text{m}$ 以下のアパーチャをかけた場合には低波数側からスペクトル形状が変化することに注意が必要です。

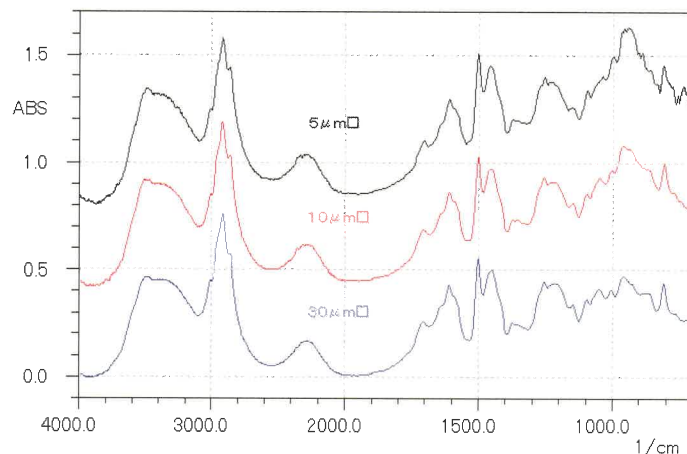


図1 30、10、 $5\mu\text{m}$ でのノボラック樹脂の正反射吸収スペクトル

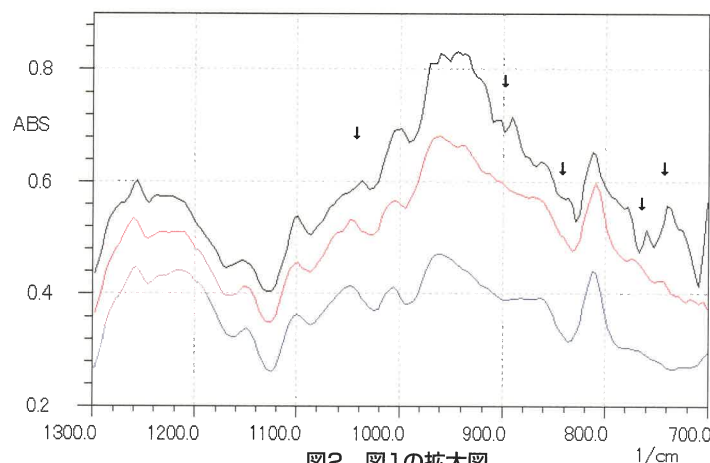


図2 図1の拡大図

島津のカーボンナノチューブ評価技術への取り組み

島津製作所は、近年大きな注目を集めているナノサイエンスの測定技術開発に取り組んでおります。特に、カーボンナノチューブの評価技術においては、多くの研究者の皆様からご協力をいただきながら、スペクトロ機種をはじめとする弊社保有の多くの分析機器を利用し、総合的な評価を行なう方法を模索しております。今回その一端を、7月25日～27日に京都大学で開催された第29回フラーレン・ナノチューブ総合シンポジウム(フラーレン・ナノチューブ研究会主催)で発表致しました。また展示会場では、ナノチューブ関連の評価装置と測定アプリケーションのパネルを展示し、ご紹介しました。

本シンポジウムで発表した内容につきましては、Solutions Navigator(会員制サイト)のカーボンナノチューブのページへ順次掲載して参ります。このページでは本年2月より、ラマン、走査型プローブ顕微鏡、比表面積、粒度分布、熱重量、蛍光X線、UV、近赤外PLなどの測定例を掲載しています。どうぞご利用ください。

シンポジウムでは3日間で200件弱の発表があり、約450名の方が参加され盛況のうちに終了しました。次回は来年の1月7日～9日に名城大学で開催されることが決定しています。

発表内容

■ 一般講演 1-15 7/25(月)

「高速近赤外フォトルミネッセンス測定システムの開発」

渡邊康之 大隅太郎 池田英柱 篠山智生 中川利久

■ ポスター 1P-67 7/25(月)

「カーボンナノチューブ1本を用いた微小FE電子源の寿命と安定性」

伏見良治 小林巧 森久祐司 富田定 小河潔 林茂樹 秋田成司¹⁾ 中山喜萬¹⁾

1) 大阪府立大学大学院工学研究科

付設展示会場



ポスター発表会場

