





伝統的な町屋の建物に格子や障子を配した京都の街並み。

ポリマーグラフト無機粒子を用いたコンポジット材料設計 …… P.2 ラマン分光法に使用されるレーザー光源 …… P.7 赤外スペクトル解析のポイント – 基礎編 – …… P.12 Tm 解析システム …… P.16

ポリマーグラフト無機粒子を用いた コンポジット材料設計



東京工業大学物質理工学院 教授 戸木田 雅利

1. はじめに

有機ポリマーは、軽量で成形加工性に富み、有機化学 によって多彩なデザインが可能である。一方、誘電率や熱 伝導率は無機物質よりも低い。ポリマー材料で誘電率、熱 伝導率を向上させるアプローチの1つとして、無機材料と のコンポジット化がある。無機粒子を有機ポリマーに混合 するだけでは、粒子が凝集し、物性や成形加工性が悪く なってしまう。粒径が小さな粒子を均一に分散できれば、 透明なコンポジットフィルムもできる。私たちは、誘電率 が高いチタン酸バリウム (BT) の微粒子にポリメチルメタ クリレート (PMMA) を高密度にグラフトし、PMMA中に BT 微粒子が分散した透明高誘電率コンポジットフィルムを 設計した^[1]。また、熱伝導率が高い酸化マグネシウム粒子 に液晶性ポリマー鎖をグラフトし、粒子表面での液晶配向 を制御することで、高熱伝導性コンポジットを設計した^[2]。 本稿では、これらの研究をIRスペクトルの活用を交えて紹 介する。

2. 高誘電率透明フィルム^[1]

スマートフォンなどのタッチパネルは、ガラス板を挟んで 指と電極との間で形成されるコンデンサーで指の位置をセ ンシングする。コンデンサー容量を大きくするためガラス 板は高誘電率強化ガラスでできている。このガラスを透明 ポリマーフィルムに替えられれば、軽くて割れないタッチパ ネルになる。透明で軽量な高誘電率フィルムは高誘電率セ ラミックスの微粒子と透明ポリマーのコンポジットでつくる ことができる。表面エネルギーが高いセラミックス粒子は 有機ポリマーとの親和性が低い。セラミックス粒子の分散 に界面活性剤の添加が有効であるけれども、遊離界面活性 剤による漏れ電流が発生したり、誘電損失が増加したりす るなどの問題が生じる。我々は、BT(比誘電率 ε = 5000) 粒子の表面に透明樹脂であるPMMAをグラフトし、 BT-PMMAコンポジットを調製した(図1)。BT粒子表面に グラフトしたPMMA鎖の存在でBT粒子同士は隣接できな いから、凝集することはないと考えた。



図1 BT-PMMAコンポジットの調製。

(a) BT粒子、(b) 表面開始基を付与した BT粒子(BT-Br)、(c) PMMA グラフト BT粒子(BT/PMMA)、
 (d) ホットプレスした BT-PMMA グラフト BT粒子(BT体積分率10%)の外観、(e)(d)の電子顕微鏡像。
 Elsevier から許可を得て転載^[1]。

BT-PMMAコンポジットは、BT粒子(粒径D=7nm、図 1a)の表面に、原子移動ラジカル重合(ATRP)の開始基を 持つシランカップリング剤を反応させ(図1b)、メチルメタ クリレートをATRP法で重合して調製した(図1c)。数平均 分子量が32,000~40,000のPMMA鎖を1nm²あたり、 0.2~0.7本グラフトし、BTの体積分率が3.2~10%の BT-PMMAコンポジットを得た。ここで、PMMAはすべて BT表面に結合したグラフト鎖である。このコンポジットの ホットプレスフィルムの550 nmでの透過率は80%以上(厚 さ100 μmに規格化)であり、厚さ0.5 mmのフィルムの外 観は透明であった(図1d)。フィルム内部を電子顕微鏡で 観察すると、BT粒子がPMMA中に均一に分散していた(図 1e)。粒子表面の化学構造変化を拡散反射(DR)IRスペク トルで追跡すると、BT表面にATRP開始基を付与した BT-BrのDRIRスペクトル(図2b)には、Si-OとSi-O-Siに 関連する1,116 cm⁻¹と1,020 cm⁻¹のピークがあり、シラ ンカップリングによりBT粒子表面にシランカップリング剤 のシロキサン部位が結合したことがわかる。BT-PMMAの スペクトル(図2c)には、PMMA鎖に由来する2,962 cm⁻¹ (C-H伸縮)、1,730 cm⁻¹(C=O伸縮)、1,263 cm⁻¹(C-O 伸縮)に由来する吸収ピークが見られる。



図2 (a) BT粒子、(b) BT-Br、(c) BT-PMMAのDRIRスペクトル。 図中の矢印は本文中で言及したピークを示す。Elsevierから許可を得て転載^[1]。

コンポジットフィルムの ϵ は、BTの体積分率 φ の増加に 伴って増加し、 φ = 10%で ϵ = 4.1、tan δ = 0.04 (25 \mathbb{C} 、 1 kHz) となった (図 3a)。計測値から見積もられる BTの ϵ は47となり、一般に知られる値の 1/150となった。結晶が 小さいために ϵ が低下したと考える。BT 微粒子の ϵ の計測 値を、文献値とともに粒子径D に対してプロットすると、 ϵ は $\epsilon \propto D^{1.6}$ の関係にあることがわかった (図 3b)。もう少し 大きな BT 粒子を使えば、より高い ϵ の透明フィルムが調製 できるはずである。粒径 20 nm の BT 粒子の提供を受けて PMMA のグラフトを試みたが、今のところ成功していない。 製法によって表面の化学構造が異なるためと考えている。



図3 (a) BT-PMMAの比誘電率(1 kHz, 25℃)のBT体積分率φ依存性。
 実線はBTの ε を 47 として対数混合則で計算される値を示す。Elsevier から許可を得て転載^[1]。
 (b) BT微粒子の ε の粒径依存性。赤丸で囲まれたものが本研究で決定された値。
 ほかは文献値^[3,4]。

3. 液晶ポリマーを活用した高熱伝導ポリマーコンポジットの設計 [2]

有機ポリマーの熱伝導率(λ)は0.2 W m⁻¹ K⁻¹程度で あり、金属の1/1,000程度と極めて低い。ポリマー材料のλ を高める方法の1つとして、λの高い無機粒子(フィラー)と 混合するコンポジット化がある。コンポジットの λ (= λ_c) は、フィラーとマトリックスの λ (それぞれ λ_f 、 λ_m)から Bruggemanのモデルに基づく以下の式(1)で計算できる。

$$1 - \nu = \frac{\lambda_{\rm c} - \lambda_{\rm f}}{\lambda_{\rm m} - \lambda_{\rm f}} \left(\frac{\lambda_{\rm m}}{\lambda_{\rm c}}\right)^{1/3} \tag{1}$$

ここで、vはフィラーの体積分率である。図4に、 $\lambda_f \ge \lambda_m$ の値が異なる3種類のコンポジットの $\lambda_c \ge v$ に対してプロットした。曲線Aは典型的な λ 値である $\lambda_f = 30 W m^{-1} K^{-1}$ 、 $\lambda_m = 0.2 W m^{-1} K^{-1}$ で計算した λ_c である。曲線BとCは、曲線Aに比べて $\lambda_f \ge \lambda_m$ がそれぞれ5倍にしたときの λ_c で ある。例えば、 $\lambda_c = 2 \text{ W m}^{-1} \text{ K}^{-1}$ を達成するためには、Bは C (v = 25%)よりも2倍以上大きなv (= 55%)でフィラーを 混合しなければならない。高熱伝導性コンポジット材料で も、その熱伝導率を向上するには λ_m の向上、つまりはポリ マーの熱伝導率向上が有効であることがわかる。



図4 ポリマーコンポジットの熱伝導率(λ)のフィラー粒子体積分率(v)依存性(計算値)。
 λは、(a)ポリマーのλ(= λm)が0.2 W m⁻¹ K⁻¹、フィラー粒子のλ(= λr)が30 W m⁻¹ K⁻¹、
 (b) λm = 0.2 W m⁻¹ K⁻¹、λr = 150 W m⁻¹ K⁻¹、および (c) λm = 1 W m⁻¹ K⁻¹、
 λr = 30 W m⁻¹ K⁻¹の場合について、Bruggemanのモデル(式(1))で計算した。
 American Chemical Societyから許可を得て転載^[2]。

有機ポリマーのλは極めて低いものの、ポリマー鎖を伸 長すると、伸長方向に高いλを示す。例えば、ポリエチレン では、延伸フィルムで62 W m⁻¹ K⁻¹^[5]、ナノファイバーで 104 W m⁻¹ K⁻¹という値が報告されている^[6]。伸張配向した ポリマー鎖がその共有結合に沿って熱を伝導すると考えら れている。液晶ポリマー(LCP)は、液晶配向方向に高いλ (= λ_{//})を示す。液晶配向方向に分子鎖が伸張するためと 考えられているけれども、低分子液晶や側鎖型高分子液晶 も、配向方向に高い熱伝導率を有することが報告されてきて いる^[7-9]。我々は、LCPの配向方向の高い熱伝導率($\lambda_{\prime\prime}$)を λ_m とするLCPコンポジットを設計した。フィラー表面にLCP をグラフトし(図5a)、表面に対して液晶を垂直に配向させ、 フィラー表面間を液晶の配向方位で連結して、熱伝導率が $\lambda_{\prime\prime}$ の熱のパスを形成するようにした(図5b)。





(b)



図5 (a) 表面に液晶性ポリマー PThE5b3 がグラフトした酸化マグネシウム粒子 (LCP-g-MgOP) とPThE5b3 の化学構造。 (b) LCP-g-MgOP とLCP からなるポリマーコンポジット中の液晶配向と熱伝導パス。 American Chemical Society から許可を得て転載^[2]。

表面にアリル基が修飾されている酸化マグネシウム粒子 (MgOP、粒子径10 µm)に25℃で λ//=0.64 W m⁻¹ K⁻¹のス メクチック液晶を形成する高分子液晶 PThE5b3 がグラフトし たLCP-g-MgOPを調製した(図5a)。PThE5b3のモノマーの 端はそれぞれチオール基とアリル基であり、これらが反応、結 合してポリマーになる。MgOPの存在下でモノマーを重合す ると、MgOP表面のアリル基とモノマーのチオール基が反応し てモノマーが結合、そのモノマーに他のモノマーが結合して いき、表面にPThE5b3がグラフトしたMgOP(LCP-g-MgOP)と、 モノマー同士が結合した PThE5b3 が得られる。重合後、ポリ

マーの良溶媒中に分散、洗浄、遠心分離を繰り返して得た LCP-g-MgOPのFT-IRスペクトルには、PThE5b3とMgOPに帰 属されるピークが含まれていた(図6a)。例えば、3,700(O-H 伸縮)、~1500、~850、~500 cm⁻¹(Mg-O伸縮)はMgOPの スペクトルにも見られ(図6b)、3,055 cm⁻¹(Ar-H伸縮)、 2,930および2,850 cm⁻¹(CH2伸縮)、1,730 cm⁻¹(C=O伸縮)、 1,600および1,500 cm⁻¹(芳香族 C=C伸縮)はPThE5b3のス ペクトルにも見られる(図6c)。これらIRスペクトルから、 LCP-g-MgOが調製できたことを確認した。LCP-g-MgO中の PThE5b3の重量分率15 wt.%は熱重量分析で決定した。



図6 (a) LCP-g-MgOPと (b) MgOPのDRIRスペクトルおよび (c) PThE5b3のATR-IRスペクトル。 American Chemical Societyから許可を得て転載 ^[2]。

PThE5b5を磁場配向して、液晶配向方向の λ を求めた。 磁場配向方向の熱拡散率aを温度波熱分析法で計測、熱 伝導率 $\lambda = a \rho C_P (\rho \text{ は密度} C_P \text{ は定圧熱容量})$ であるこ とから、液晶配向方向の $\lambda (= \lambda_{II})$ を0.635 W m⁻¹ K⁻¹と 決定した。LCP-g-MgOPとPThE5b3 ポリマーからなる LCP-g-MgOP/LCPコンポジットは、MgOPの体積分率vが 34%のとき、 $\lambda_c = 2.1$ W m⁻¹ K⁻¹を示した。この λ_c 値と MgOの λ (文献値:42 W m⁻¹ K⁻¹)を用いて、(1)式から、

4. まとめ

本稿では、ポリマーグラフト無機粒子からなる透明・高 誘電率コンポジットフィルム、フィラー表面の液晶配向制御 による高熱伝導コンポジットの設計を紹介した。実験室内 で簡便に粒子表面の化学情報を得ることができるFTIR法 を活用して、実験をスムースに進めることができた。

謝辞

これらの研究を遂行するにあたり、JST S-イノベ「高分子 ナノ配向制御による新規デバイス技術の開発」(2009~ 2018年度)、JST-CREST「高分子の熱物性マテリアルズイ ンフォマティクス」(JPMJCR19I3)の助成を受けました。 ポリマーマトリックスの熱伝導率はλmを計算すると、0.66 W m⁻¹ K⁻¹となった。フィラー表面の液晶配向制御によっ て、マトリックスの熱伝導率λmを液晶配向方位の値λ//に まで高めることができた。フィラー表面の液晶配向を制御 することで、マトリックスのλが高分子液晶の配向方位に 高いλと等しくなる。高分子液晶を用いた高熱伝導性ポリ マーコンポジットの設計を提案した。

参考文献

- N. Iwata, O. Sato, K. Ohno, K. Sakajiri, S. Kang, and M. Tokita, *Polymer*, 81, 23–28 (2015).
- [2] S. Ishikawa, K. Kawahara, S. Tomizawa, Y. Watanabe, and M. Tokita, ACS Appl. Polym. Mater., 4, 6908–6915 (2022).
- [3] T. Hoshina, H. Kakemoto, T. Tsurumi, S. Wada, and M. Yashima, J. Appl. Phys., 99, 1–9 (2006).
- [4] P. Kim, N.M. Doss, J.P. Tillotson, P.J. Hotchkiss, M. Pan, S.R. Marder, J. Li, J.P. Calame, and J.W. Perry, ACS Nano, 3, 2581–2592 (2009).
- [5] Y. Xu, D. Kraemer, B. Song, Z. Jiang, J. Zhou, J. Loomis, J. Wang, M. Li, H. Ghasemi, X. Huang, X. Li, and G. Chen, *Nat. Commun.*, 10, 1771 (2019).
- [6] S. Shen, A. Henry, J. Tong, R. Zheng, and G. Chen, Nat. Nanotechnol., 5, 251–255 (2010).
- [7] M. Uehara, H. Takezoe, N. Vaupotič, D. Pociecha, E. Gorecka, Y. Aoki, and J. Morikawa, J. Chem. Phys., 143, 074903 (2015).
- [8] A. Sugimoto, Y. Yoshioka, S. Kang, and M. Tokita, *Polymer*, 106, 35–42 (2016).
- [9] H. Harada, T. Saito, and M. Tokita, *Macromolecules*, 55, 1178–1184 (2022).

ラマン分光法に使用されるレーザー光源

分析計測事業部 スペクトロビジネスユニット田尾 知世

2022年11月にリリースしました赤外ラマン顕微鏡 AIRsightにはラマン測定用の光源として異なった発振波長 のレーザーを2台搭載しています。フーリエ変換赤外分光光 度計(FTIR)にもレーザーは搭載されていますが、ラマン測 定の用途(光源)とは異なり、赤外スペクトルを取得するた めのデータサンプリングに使用されています。では、なぜラ マン測定用の光源はレーザーなのでしょうか。また、なぜ AlRsightにはレーザーが2台搭載されているのでしょうか。 今回はラマン測定の光源として用いられるレーザーに着目 し、AlRsightに搭載されている2台のレーザーについて、ラ マンスペクトルの測定事例と共にご紹介します。

1. ラマン分光法に使用される光源

ラマン分光法に使用される光源としてレーザーが用いられ るのはなぜでしょうか?それは、レーザーの特性である単色性、 高出力がラマン測定にとって非常に効果的だからです。ここで はまず、レーザーがラマン測定用の光源に適している理由に ついてご説明します。

赤外分光法では、赤外光源を試料に照射する際、入射光に 対する官能基の吸収を観測しています。そして、官能基毎に赤 外吸収する位置(波数)が異なるため、赤外測定に使用する 光源は幅広い波長帯域を持つ光源である必要があります。一 方で、ラマン分光法では、レーザーを試料に照射した際、入 射光によって生じる試料からのラマン散乱光を観測していま す。具体的には、図1に示すように、照射する励起光(周波数: v)と同じ波長のレイリー散乱光と試料からのラマン散乱光 (周波数:v-v1もしくはv+v1)の波数差(ラマンシフト) から、試料の分子基準振動(v1)に関する情報を得ることが できます。



図1 ラマン分光法の原理

このため、高分解能でラマンスペクトルを取得するために は、ラマン散乱光および入射光の線幅(波長の広がり幅)が 狭い必要があります。図2に示すように、入射光の線幅が広 いと、それに応じてラマン散乱光も線幅が広がり、スペクト ル分解能が悪くなります。そのため自然光や赤外光源のよう に広い波長帯域を持つ光源ではなく、単一波長の狭帯域光 源が必要になります。これが、単色性に優れるレーザーがラ マン分光法の光源に適している理由の1つです。



図2 励起光の線幅とラマンスペクトル分解能の関係

なお、ラマン散乱光の信号は非常に微弱です。入射光の 出力(強度)と比較すると、その強度はおおよそ10⁶程度し かありません。また、ラマン散乱光は光源強度に比例するの で、光源強度が高ければ高いほどラマン散乱光を検出しやす くなります。そのため、検出感度の高い検出器を用いること はもちろん、出力の高い光源を用いることが求められます。 レーザー光源は高出力であることから、この観点からも、ラ マン分光法に効果的な光源であると言えます(ただし、試料

2. AlRsightに搭載されているレーザー

ここでは、AIRsight (図3) に搭載されているレーザーと、 レーザーに関連する補正機能についてご紹介します。

ー般的なラマン分光計やラマン顕微鏡では、光源として ガスレーザーや固体レーザーが用いられています。AlRsight では、省スペース化を実現しやすい半導体励起固体レー ザーを採用しており、どちらも弊社デバイス部にてモジュー ル設計をしています。

ラマン測定では、入射するレーザーの発振波長がわずか でも変動してしまうと、得られるラマンスペクトルが波数ズ レを起こしてしまうため、使用するレーザーには高い波長安 によっては出力が高いとダメージを受けて焼損してしまう恐れがあるため、レーザー出力の設定には注意が必要です)。

以上の通り、ラマン分光法では高い出力を持った狭線幅の 光源が必要なため、レーザーが広く用いられています。なお、 詳細な説明は書籍^{1)~3)}に譲りますが、単色性や高出力以外 にも、レーザーの特長である指向性や偏光特性もラマン分 光法の光源として有効であることは知られています。

定性が求められます。AIRsightに搭載されているレーザー には温調機構が備わっており、環境温度変動などによるわず かな波長シフトもコントロールすることができるため、高い 波長安定性を実現しています。また、AIRsight制御ソフトウェ アであるAMsolutionには、実測したポリスチレンラマンス ペクトルのピーク位置と既知のピーク位置から波数のズレを 算出し、横軸波数を補正する補正機能があります。なお、こ の補正は装置を据付するタイミングで弊社フィールドエンジ ニアが実施しますが、装置の定期点検などのタイミングで ユーザーにて実施することも可能です。 光軸の安定性も取得するラマンスペクトルの質に影響を 与えます。AlRsightは共焦点光学系の顕微鏡であるため、 わずかな光軸ズレであってもラマンスペクトルの強度に大き く影響することになります。AlRsightに搭載されているレー ザーは高い出射角安定性を実現しており、さらにレーザー以 外の光学素子やホルダの外的要因により発生する光軸ズレ についてもAIRsightに用意されているラマン自動調整機能 で補正することができます。この自動調整機能では、レー ザー光軸、ラマン散乱光軸をそれぞれ最適化するため、各 光軸に配置されたミラーの角度を自動で調整する機能であ り、レーザーのわずかな光軸ズレも補正することができます。



図3 FTIR (IRXross) とAIRsightの外観

3. レーザーの安全性

レーザーは、その出力や波長帯域によってクラス分類され ます。AIRsightに搭載されているレーザー単体は国際電気 標準会議(IEC60825-1:2014)、および日本産業規格(JIS C 6802:2014)の分類でクラス3Bレーザー製品に相当します。 クラス3Bのレーザーは高出力(0.5 W以下)であり、直接目 への露光は非常に危険です。また、皮膚への照射も避けな ければなりません。AIRsightに使用しているレーザーについ ては、AIRsightの試料ステージを覆う遮光カバーを開いた 状態では、レーザー光を試料に照射することができないよう なインターロック機能が付与されています。このため、クラ ス3Bレーザー単体を搭載したAIRsightシステムは、クラス1 レーザー製品に分類されます。クラス1とは本質的に安全な レベルであり、特別な安全対策を必要としないレーザークラ スであり、レーザー被曝のご心配なくご使用いただけます。

4. 波長の異なるレーザー

前述の通り、AlRsightには発振波長の異なる2台のレー ザー(中心波長が532 nmと785 nm)を搭載しています。な ぜAlRsightには2台のレーザーが搭載されているのでしょう か。また、発振波長が異なるレーザーを試料に照射すると、 得られるラマンスペクトルにどのような影響があるのでしょ うか。ここでは、レーザー発振波長の違いがラマンスペクト ルに与える影響をご紹介します。

① ラマン信号強度

ラマン散乱光の強度は、入射光の振動数の4乗に比例す ると言われています。これは「vの4乗則」と呼ばれており、 同じ出力のレーザーであったとしても短波長レーザーのほう が長波長レーザーと比べて散乱強度が高くなります。これよ り、ラマンスペクトルの信号強度を効率よく得るには、より短 波長のレーザーが適していると言えます。

① 蛍光の影響

試料によっては、レーザー照射によって蛍光を発するもの があります。このような試料からの蛍光は、ブロードな信号 としてスペクトル全体に重畳することが多く、微弱なラマン 信号が蛍光に埋もれてしまい、有意なラマンスペクトルが得 られなくなってしまうことがあります。そのため、蛍光はラマ ン分光法において大きな課題となっています。一般的に、 532 nmのような短波長レーザーのほうが蛍光を発しやすい ため、短波長レーザー照射によって蛍光が発生した場合は 785 nmのような長波長レーザーに切り替えて測定すること で、蛍光の影響を軽減することができます。

また、試料にレーザーを照射し続けると蛍光は褪色する 性質がありますので、一定時間レーザーを照射し続けた後 に測定を開始するフォトブリーチング機能を活用することも、 蛍光の影響を軽減させるために効果的であると言えます。

③ 測定可能な波数範囲(CCD検出器の検出感度)

ラマンシフトは入射光とラマン散乱光の波数の差分です ので、同じラマンシフトであったとしても入射光が異なると 観測されるラマン散乱光の波長も異なります。例えば、図4 に示す通り、C-H伸縮振動が検出される波数領域である 3,000 cm⁻¹は532 nm励起の場合633 nm、785 nm励起の 場合には1,026 nmとなります。波長のシフト量で言うと、 前者が101 nm、後者が241 nmとなります。レーザー波長 が短いほどラマン散乱光の波長帯域は狭く、レーザー波長 が長いほどラマン散乱光の波長帯域は広くなります。 AIRsightでは検出器1台で532 nm、785 nmの各励起によ るラマン散乱光を検出していますが、検出器には感度の波 長依存性があり長波長側では感度が小さくなります。具体 的には、3,000 cm⁻¹付近のピークでは、532 nm励起と比較 して785 nm励起のラマン散乱光波長の感度は1 / 5となり ます。このため、高波数側のピークを感度よく検出したい場 合には、785 nm励起よりも532 nm励起の方が適している と言えます。



図4 レーザー毎の測定可能波数範囲

④ 試料ダメージの閾値

試料によってはレーザー照射による試料ダメージの閾値が レーザーの波長によって異なる場合があります。試料の損傷 が起きないレーザー強度の閾値は短波長レーザーよりも長 波長レーザーのほうが大きくなるため、ダメージを受けやす い試料の場合は785 nm励起で測定を実施する方が焼損り スクは低くなります。

以上、レーザー発振波長の違いがラマンスペクトルに与え

る影響を4つご紹介しました。532 nmと785 nmのレーザー を比較すると、一般的にはラマン散乱光強度が強く、高波数 側の感度が良い532 nm励起が効果的ですが、蛍光が出る 試料や焼損しやすいような試料の場合は785 nm励起での 測定が適していると言えます。それぞれレーザーのメリット、 デメリットがありますので、AIRsightでは汎用的にご使用い ただけるよう532 nmと785 nmの2台のレーザーを標準で 搭載しております。試料や分析目的に合わせてレーザー波長 をご選択ください。

5.532 nm 励起と785 nm 励起によるラマンスペクトル

前項にて、レーザー波長の違いを理論的にご説明しましたが、ここでは実試料を用いて、532 nm 励起と785 nm 励起で測定したラマンスペクトルをご紹介します。

① CCD 検出器感度によるラマンピーク強度の違い

前項で、785 nm励起の場合は532 nm励起と比較して、 高波数側の検出器感度が著しく低下することに触れました。 実際に、532 nm 励起と比較してどれほど感度が低下するの か、ラマン測定の標準試料としても用いられるポリスチレン (PS)のラマンスペクトルで比較してみます。図5にはPSペ レットを532 nm 励起、785 nm 励起で測定したラマンスペ クトルを示します。なお、図5では1,001.4 cm⁻¹のピーク強 度を一致させて表示しました。 図5を見ると、532 nm励起では3054.3 cm⁻¹ にPSのC=C-H 伸縮振動に由来した非常に強いラマンピークが検出されていますが、785 nm励起ではほぼ検出されていないことがわかります。



(黒線:532 nm 励起、赤線:785 nm 励起)

532 nm 励起では蛍光の影響を受け、ベースラインが波数 全域にわたって大きく浮き上がっていることがわかります。 一方、785 nm 励起では蛍光の影響を受けることなく、ベー スラインがフラットで、良好なラマンスペクトルが得られて います。ここでは、励起波長を532 nm から785 nm に切り 替えることによって、蛍光の影響を回避することができまし たが、785 nm でも完全に影響を除去することができない場

6. まとめ

今回は、ラマン分光法の光源として使用されるレーザーに ついて触れ、赤外ラマン顕微鏡 AlRsight に搭載されている レーザー発振波長の補正機能や、レーザー発振波長の違い がラマンスペクトルに与える影響をご紹介しました。

ラマン測定でのレーザー波長選択の一助になれば幸いで す。ぜひ AlRsight をご活用ください。

② 試料から発せられる蛍光の回避

アクリロニトリルブタジエンスチレン (ABS) の測定結果を ご紹介します。図6には ABSを532 nm 励起、785 nm 励起 で測定したラマンスペクトルを示します。



(黒線:532 nm励起、赤線:785 nm励起)

合もあります。そのような場合には、前述した通り、一定時 間レーザーを照射し続けた後に測定を開始することで、蛍光 の影響を最小限に抑えることも可能です。

なお、Application News No.01-00586では、紫外線で劣 化した ABSを 532 nm 励起、785 nm 励起で測定した事例を 紹介しておりますので、ぜひそちらも合わせてご参照くださ い。

参考文献

- [1] 濵口宏夫,平川暁子,「日本分光学会測定法シリーズ17 ラマン分光法」,学会出版センター(1994)
- [2] 濵口宏夫,岩田耕一,「分光法シリーズ 第1巻 ラマン分光法」,講談 社 (2015)
- [3] 西岡利勝,「高分子赤外・ラマン分光法」,講談社(2016)



赤外スペクトル解析のポイント-基礎編-

分析計測事業部 Solutions COE 岩崎祥子、鈴木康志

フーリエ変換赤外分光光度計(FTIR)で取得したデータを 解析する際、近年では解析に使用するデータベース数の増 加や検索ソフトウェアのアルゴリズム改良、操作性の向上に より、誰でも簡単に赤外スペクトルの検索を行い、瞬時に PC画面上に結果を表示することができるようになりました。 しかしながら、ソフトウェアによって解析された結果が正し いものかどうか判断するのは分析者であり、この判断のため には、未だに多くの知識や経験を必要とします。

今回は基礎編として、解析する赤外スペクトルの縦軸、分子振動の種類や特性について触れ、代表的な官能基の特性 吸収帯についてご紹介します。また、次回以降は、官能基ご とに詳細な情報をご紹介する予定です。

1. 赤外スペクトルの縦軸

解析するFTIRデータには透過率スペクトルと吸収スペクトルの2種類ありますが、どちらの表示で解析したほうが良いでしょうか。ここでは、2種類の表示についてご紹介します。

まず、エタノールの赤外スペクトルについて、良好なスペ クトルとピークが飽和した場合の赤外スペクトルの重ね描 きを図1に示します。上段が透過率表示、下段が吸光度表 示です。



図1 エタノールの赤外スペクトル (上段:透過率表示、下段:吸光度表示)

良好なスペクトルの場合(黒線)、両表示ともピークが明 瞭に確認でき、ピーク位置も同じであることがわかります。 つまり、どちらの表示で解析を行っても、結果に影響を与え ないと言えます。

ー方、ピークが飽和したスペクトルの場合(赤線)、透過 率表示では3,000 cm⁻¹付近や1,050 cm⁻¹付近のピークは、 そのほとんどが飽和しているためにピーク位置を確認することが困難であることがわかります。また、吸光度表示では透過率表示よりも全体のスペクトル形状が把握しやすいこともわかります。これは、以下に示すランベルト・ベールの法則(Lambert-Beer law)によって説明することが可能です。



図2 透過の模式図

図2のように、試料に対して強度10の赤外光を入射し、試料を透過した赤外透過光の強度が1であったとします。この場合、試料の透過率および吸光度は以下の数式で表すことができます。

透過率	$T (\%) \equiv (I / I_0) = 10^{-\epsilon cL}$	…式(1)
吸光度	$A \equiv log_{10} (I_0 / I) = log_{10} 10^{\varepsilon cL} = \varepsilon cL$	…式 (2)
	ε :モル吸光係数、c:濃度(mol/l)、L:光路長	(cm)、λ:波長

式(1)および式(2)より、透過率と吸光度の関係は以下 の式(3)で示すことができます。

$$A \equiv \log_{10} (1/T) \quad \cdots \rightrightarrows (3)$$

つまり、吸光度表示と透過率表示は対数の関係となっており、透過率表示では、飽和の影響によって強度の強いピーク が潰れやすい傾向になると言えます。しかし、吸光度表示で は確認が困難な微弱ピークは、透過率で表示することにより 確認しやすくなります。以上をまとめると、

- 1. 飽和しない良好なスペクトルを取得すれば、透過率/吸 光度表示のどちらを使用しても問題ない
- 2. 飽和したスペクトルの場合、スペクトル形状全体を把握 するためには吸光度表示の方が良い
- 3. 透過率表示では、取得するスペクトルを飽和させること により、微弱なピークを大きく表示できる

となります。吸光度表示と透過率表示は分析目的に応じて使い分けましょう。

なお、今回はスペクトルの解析についてご説明しますが、 FTIRを用いた定量分析を行う場合、式(1)より透過率は濃度 に比例しないため、透過率表示のスペクトルは不向きです。

2. 分子の基準振動

有機物や一部の無機物に赤外光を照射すると、赤外光と 分子の相互作用により振動が発生します。この振動は、分 子を構成している原子の運動から成ります。原子数の少な い分子では、振動の種類は多くありませんが、多くの原子 から構成される多原子分子では、数多くの複雑な振動が引 き起こされます。ここでは、基本的な分子の振動モードに ついてご紹介します。 基本的な振動モードを図3に示しました。基準振動は、 大別すると原子間の距離が伸び縮みする伸縮振動と、原子 間の角度が変わる変角振動に分けれられます。さらに、伸 縮振動には、対称伸縮振動と逆対称伸縮振動、変角振動に は、はさみ面内変角振動と横揺れ面内変角振動、ひねり面 外変角振動と縦揺れ面外変角振動があります。



図3 分子の基準振動

振動を表す記号 ν (ニュー): 伸縮振動 δ^* (デルタ): はさみ変角振動 ρ (ロウ) :横揺れ変角振動 τ (タウ) :ひねり変角振動

ω (オメガ):縦揺れ変角振動 *変角振動全体をδで表す場合もある

しかし、これらすべての基準振動が吸収として検出される とは限りません。赤外分光法でピークが検出されない要因と して次の3つがあります。1つ目は、測定波数領域外にピー クを持つ振動です。これは4,000 cm⁻¹から400 cm⁻¹(中赤外 領域)の外に吸収を持つ振動が該当します。例えば、多くの 無機物は400 cm⁻¹以下の遠赤外領域に吸収を持つため、通 常のFTIRでは検出できませんが、遠赤外対応可能なFTIRで あれば検出することができます。2つ目は、モル吸光係数が 小さい振動です。これは低濃度の試料を測定する場合など が該当します。この場合、試料によっては濃縮などの前処理 を行うことにより、検出可能になる場合もあります。3つ目は 赤外選択律です。分子内の電荷の偏り具合を示す物理量と して双極子モーメントがあります。赤外吸収は、振動によっ て分子内の双極子モーメントが変化しないと起こりません。 例えば、図4に示すように、同一原子から成る2原子分子で ある窒素や酸素では双極子モーメントが変化しないため、 赤外吸収が起こりません。異なる原子からなる二酸化炭素 でも対称伸縮振動のように双極子モーメントが変化しない 場合は赤外吸収が起こりません。赤外スペクトルの測定が大 気中で行えるのは、窒素や酸素が赤外光を吸収しないため とも言えます。



図4 赤外選択律が理由で振動を検出されない振動

基準振動の具体例として、直線分子である二酸化炭素 (CO₂)、および非直線分子である水(H₂O)の基準振動を考 えます。

① 二酸化炭素 (CO2) の基準振動

図5にCO2の吸収スペクトルと基準振動を示します。



図5 二酸化炭素 (CO2) の吸収スペクトルと基準振動

逆対称伸縮振動は2,350 cm⁻¹付近に、変角振動が667 cm⁻¹付近に現れます。ただし、対称伸縮振動のピーク位置 は理論計算上1,340 cm⁻¹付近となりますが、赤外不活性で あるために赤外スペクトル上にピークは見られません。な お、CO₂の対称伸縮振動はラマン活性ですが、ラマン測定 ではフェルミ共鳴^[1]と言われる現象のため、1,388 cm⁻¹付 近および1,286 cm⁻¹付近にピークが2本に分裂して検出さ れます^[1]。また、赤外スペクトル上で3,700 cm⁻¹付近と 3,600 cm⁻¹付近に小さいピークが見られますが、2,350 cm⁻¹ 付近の赤外活性ピークと1,388 cm⁻¹付近および1,286 cm⁻¹ 付近のラマン活性ピークの結合音と考えられます^[2]。

②水(H₂O)の基準振動

水(H2O)の吸収スペクトルと基準振動を図6に示します。



図6 水(H2O)の吸収スペクトル

逆対称伸縮振動、対称伸縮振動は3,400 cm⁻¹付近に重 なって現れます。また、変角振動は1,640 cm⁻¹付近に現れま す。液体では水分子同士が近接しており自由な回転運動を することができず回転スペクトルは現れません(回転スペク トルについては後述します)。また、水分子の凝集や、隣接 した水素と酸素間で発生する水素結合などの影響で、ピー クの強度、位置、そして、ピーク形状が変化します。なお、低 波数側にあるピークは基準振動ではなく、束縛回転振動 (Libration)と解析されています。

次に、図7に水蒸気の吸収スペクトルを示します。





水蒸気の逆対称伸縮振動と対称伸縮振動は3,756 cm⁻¹ と3,652 cm⁻¹に、また変角振動は1,595 cm⁻¹付近に現れま す^[1]。ただし、ここで示した水蒸気はガスであり、自由な回 転運動をすることが可能となるため、回転スペクトルも現 れるようになります。この結果、振動スペクトルに回転スペ クトルが重なり、細かいピークが多数見られます。なお、上 記に記載した基準振動の波数は、様々な測定の工夫を重 ね、実測値と計算値から求められた数値です。参考までに、 600 cm⁻¹付近から低波数側に見えているピークは、基準振 動ではなく、遠赤外領域へ続く水蒸気の純回転スペクトル の一部です。

わずか3原子からなるCO2やH2Oでも複数の基準振動を 持つため、複雑な構造の化合物ではより多くの吸収が見ら れることとなります。

|3. 代表的な官能基の特性吸収帯

赤外スペクトルを解析する際、縦軸に官能基、横軸に吸 収波数域を示したColthup表^[3]などの特性表は大変有効 です。しかし、特性表を見ながら赤外スペクトル上に出現し たピークを解析するには、経験や一定量の知識が必要とな ります。ここでは、明日から役立つ知識をご紹介します。

はじめに、いくつかの規則を覚えると比較的容易に赤外 スペクトルを読むことができます。主要な官能基の特性吸 収帯を図8に示します。官能基周辺の環境により吸収波数 はシフトするため、それぞれ吸収位置(ピーク、バンドなど とも呼ぶ)には幅を持たせて表記しています。

では、どの領域に着目して解析を進めればよいのでしょうか。実際のスペクトル解析で主成分を定性する際には、 まず高波数領域側からピークに着目すると場合分けが少な く、定性への近道となります。一方、1,500 cm⁻¹以下は指紋 領域と呼ばれ、化合物に特有な吸収が数多く現れるだけで なく、それらが重なり合うため定性は困難となります。





4. まとめ

今回は、赤外スペクトルの解析における基礎的な内容に ついて解説しました。次回は、図8に示した代表的な官能 基の特性吸収帯について、各々の官能基によるピーク位置 や強度、幅などの特徴や、解析を進めるうえで有益な解析 方法をご紹介します。

これから赤外分光法をはじめようと考えられている方の お役に立てますと幸いです。

参考文献

- [1] 田中誠之, 寺前紀夫, 「赤外分光法」, 共立出版 (1993)
- [2] 中川一朗,「振動分光学」,学会出版センター(1987)
- [3] N. B. Colthup : J. Opt. Soc. Am. 40, 397 (1950)

核酸医薬品の効率的な熱安定性解析

Tm 解析システム

核酸医薬品開発および品質管理において、Tm解析は核酸の熱安定性 と配列確認のために重要な役割を果たしています。 Tm解析は、二重鎖の核酸に温度をかけ、温度上昇と共に一本鎖に 解離する過程における吸光度変化(融解曲線)を測定し、二本鎖、 一本鎖のモル分率が等しくなる融解温度(Tm値)を決定します。

- 二本鎖核酸の50%が一本鎖に解離する温度(Tm値) を自動算出
- 最小10 µLの微量測定が可能
- 信頼性の高い Data Integrity 対応
- スペクトル測定からTm 解析までワンステップ





本文書に記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、本文中では「TM」、「®」を明記していない場合があります。



分析計測事業部 604-8511 京都市中京区西ノ京桑原町1

