

Application Note

VERTEX FM

広域をカバーする最新の光学系を用いた
赤外スペクトル測定

はじめに

赤外分光法は、測定に用いる赤外線の色数範囲により、近赤外分光法、(中)赤外分光法、遠赤外分光法の三つに大別できます。近赤外分光法は、多変量解析手法との併用による定性・定量分析をベースとした品質管理やプロセス管理に用いられています。中赤外領域におけるスペクトルは、物質を構成する分子の官能基に関する豊富な情報を与えることから、未知物質の同定や構造解析に広く用いられています。また遠赤外領域には、とくに固体試料の場合、分子団どうしの相互作用に基づく分子間振動や結晶の格子振動に起因する吸収が現れることから、高次構造や結晶構造の解析に有用です。それぞれのスペクトル領域がもつ特長を活かすことで、分析対象物に対する理解をさらに深めることが可能となります。

一方、フーリエ変換型赤外分光計 (FT-IR) で得られるスペクトルの色数範囲は、装置を構成する光源やビームスプリッタ、検出器などの光学部品の組み合わせによって決まるため、着目する色数範囲に応じてこれらを交換しなければならない場合があります。こうした問題に対して、最新のリサーチグレード FT-IR には、主要な光学部品を自動的に切り替える機構を持つ製品もあります。たとえばブルカー・オプティクスの VERTEX 80v では、光源、ビームスプリッタ、検出器について、それぞれ最大 4 種類を同時に装備し、ソフトウェア制御により部品を切り替えながら紫外・可視域から遠赤外域にわたる広域の連続スペクトルを全自動で測定することが可能となっています。しかしながらこうした機能を使おうとした場合、システム全体としては必ずしも高価なものになってしまい、必ずしも汎用性の高い装置とは言えず、広域をカバーするビームスプリッタや検出器などの光学部品の開発が古くから求められていました。

ここで紹介する VERTEX FM は、ブルカー・オプティクスがもつ光学設計技術による最新のビームスプリッタお

よび検出器をベースとし、光学部品を交換することなく一回の測定で近赤外域の一部から中赤外/遠赤外にわたる広域スペクトルの取得を可能にする、VERTEX 70 シリーズ FT-IR の新たなオプションです。ここではとくに、“中～遠”広域赤外スペクトルの測定事例を交え、VERTEX FM の特長と測定の実際を紹介しします。

超広帯域ビームスプリッタ/超広帯域検出器

VERTEX FM に用いられるビームスプリッタおよび検出器について、従来品との比較を図 1 に示しします。FT-IR 分光計に用いられるビームスプリッタの色数帯域は、基板の材質とコーティング* の仕様によって決まります。たとえば中赤外用 FT-IR 分光計では、臭化カリウム (KBr) 基板にゲルマニウム (Ge) を蒸着したビームスプリッタが用いられ、一般には $8000 \sim 350\text{cm}^{-1}$ 程度の色数帯域を有しします。これに対して、VERTEX FM 用に新たに開発された超広帯域ビームスプリッタ (部品番号: T240/3) は、 $6000 \sim 10\text{cm}^{-1}$ というこれまでにない広い帯域をカバーする特性をもち、近赤外の一部から遠赤外/テラヘルツ域にわたる広域のスペクトル測定を可能にしします。一方、検出器としては、一般的な FT-IR 分光計と同様に TGS (硫酸トリグリシン) 検出器** が搭載されます。TGS 検出器は、熱型検出素子である焦電素子のひとつで、素子自体の感度には色数依存性はほとんどなく、検出器としての分光感度は、潮解性をもつ TGS を大気中の水分から保護する目的で装着される窓材の透過特性に依存しします。一般的な窓材としては、中赤外用 TGS では KBr ($\sim 350\text{cm}^{-1}$) やヨウ化セシウム (CsI: $\sim 130\text{cm}^{-1}$) が、また遠赤外用 TGS にはポリエチレン (PE: $\sim 20\text{cm}^{-1}$) が用いられます。VERTEX FM の超広帯域 TGS 検出器 (部品番号: D201/BD) では、最新の光学材を採用することで、 $12000 \sim 20\text{cm}^{-1}$ という赤外領域のほぼ全域をカバーしつつ、従来の中赤外用 TGS や遠赤外用 TGS と同等の分光感度特性を維持しています。また従来品の KBr や CsI 窓材と異なり、潮

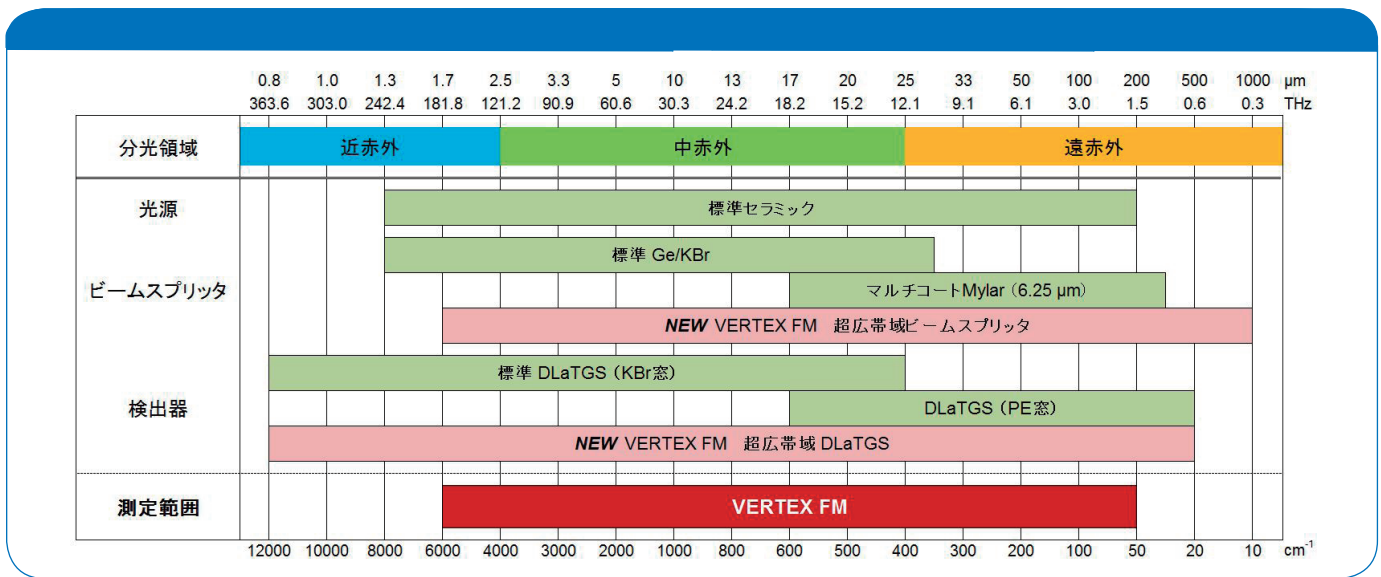


図1. VERTEX FM に用いられるビームスプリッタおよび検出器と従来品との比較

解性を持たないため、ハンドリングも容易となっています。

- * ビームスプリッタには非コートのものもあり、この場合は基板のもつ光学特性で分光帯域が決まります。
- ** 実際の検出素子としては、TGS を重水素化し、さらに L-アラニン をドーピングした DLaTGS を用いています。

実測定例

VERTEX FM を装備した VERTEX 70v による、シングルビームスペクトルならびに 100% ラインスペクトルを図 2 に示します。ここでは光源として VERTEX 70v に標準搭載のセラミック光源を用いていますが、このデータは、光源、ビームスプリッタ、検出器等の光学部品を交換することなく、6000 ~ 50cm⁻¹ というこれまでにない広域のスペクトル測定が可能であることを示しています。測定波数域の切り替えのために必要とされていた光学部品の交換

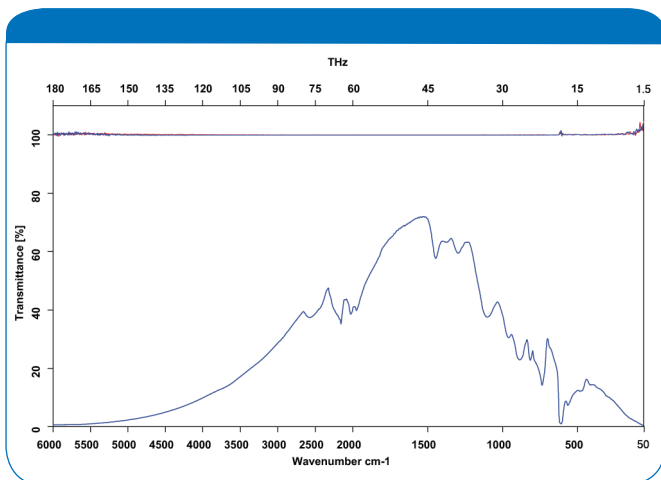


図2. VERTEX FM を装備した VERTEX 70v による、シングルビームスペクトルならびに 100% ラインスペクトル

が不要となるため、部品交換に要する時間が不要となることはもちろん、とくにパージ型 FT-IR 分光計 VERTEX 70 においては、パージのための待ち時間を短縮できるため、飛躍的な分析効率の向上が期待できます。またブルカー・オプティクスの特長的な製品のひとつである真空型システム VERTEX 70v との組み合わせにおいては、大気中の水蒸気や炭酸ガスによる妨害吸収を一切気にすることなく短時間で広域スペクトルの取得が可能となります。

中赤外から遠赤外にわたる広域スペクトルの測定においては、サンプリング手法の選択が重要となります。たとえば透過法では多くの場合、適当な希釈材を用いる必要がありますが、中赤外域と遠赤外域では使用できる希釈材が異なるため、測定波数域ごとに試料調製の方法を変えなければなりません。しかしながら幸いなことに、既に一般的なサンプリング手法となっているダイヤモンド製内部反射エレメント (IRE) を備える ATR を用いることで、希釈等の前処理を行うことなく簡単に中遠広域赤外スペクトルの測定が可能となります。ダイヤモンドは可視域から 15cm⁻¹ 程度の遠赤外・テラヘルツ域までほぼ透明であるため広域測定には最適な IRE であり、さらには化学的にも物理的にも安定であることから操作性にも優れます。また ATR 法の特徴的な性質として知られる光のもぐり込み深さの波数依存性に従い、測定における試料の実効的な厚みは遠赤外領域においてより大きな値を取ります。これにより、中赤外域と比較して相対的に S/N が低下しがちな遠赤外領域においても、安定したデータを得ることが可能となり、この点もダイヤモンド ATR を用いるメリットといえます。

ダイヤモンド製 IRE を装着した一回反射水平型 ATR “Platinum-ATR” と VERTEX FM 機能を用いて測定した、炭酸カルシウム粉末の中遠広域赤外スペクトルを図 3 に

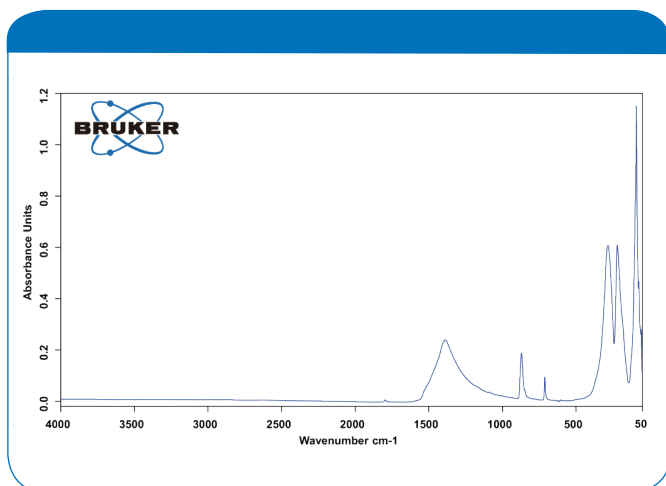


図3. VERTEX FM ならびにPlatinum ATR(IRE:ダイヤモンド)を装備したVERTEX 70vによる、炭酸カルシウム粉末の中遠広域吸収スペクトル(波数分解:4cm⁻¹、積算時間:約50秒)

示します。中赤外域の1400cm⁻¹近傍には、炭酸塩に特徴的なバンドが観測されているのと同時に、遠赤外域には炭酸カルシウムの結晶構造を示す複数のバンドを確認することができます。炭酸カルシウムには三方晶、斜方晶ならびに六方晶系の結晶多形が存在し、それぞれカルサイト、アラゴナイト、バテライトとして知られますが、図2に示すスペクトルの遠赤外領域では、284cm⁻¹、219cm⁻¹および90cm⁻¹に比較的シャープなバンドが現れており、このことから測定に用いた炭酸カルシウムは三方晶構造をもつカルサイトであると判別できます。^{1,2)}

まとめ

ブルカー・オプティクス の VERTEX FM を用いることで、豊富な官能基情報を与える中赤外スペクトルに加えて、物質の高次構造や結晶性を反映する遠赤外スペクトルを同時に測定することが可能となります。さらなる機能性の向上が求められる最先端の材料開発の現場や、物性と分子構造に関する基礎研究における活用が期待されます。

参考文献

1. E. E. Angino: Amer. Mineral., 52, pp.137-147 (1967).
2. P. Bawuah, M. Z. Kiss, P. Silfsten, C. Tag, P. A. C. Gane, and K. Peiponen: Opt. Rev., Vol.21, No.3, pp.373-377 (2014).



ブルカー・オプティクス株式会社

本社: 〒104-0033 東京都中央区新川 1-4-1 住友不動産六甲ビル

Phone: 03-3523-6870 Fax: 03-3523-6871

大阪営業所: 〒532-0004 大阪市淀川区西宮原 1-8-29 テラサキ第2ビル

Phone: 06-6394-8118 Fax: 06-6394-9003

marketing@bruker-optics.jp