

分光分析の楽しさ

新潟県工業技術総合研究所
下越技術支援センター 永井直人

分光分析とは

- あらゆる波はさまざまな振動数をもつ単色波の重ね合わせと考えることができる。
- 逆に、物質から出てくる波の振動数分布（スペクトル）が分かると物質の様子が分かる。

分光分析にはどのようなものがあるか

- 蛍光X線分析
- 紫外・可視分光
- 赤外分光
- ラマン分光
- X線光電子分光
- マイクロ波分光
- ICP発光分析

分光分析から得られる情報

- 元素情報
 - 例：C、O、N、Alが検出
- 化学構造情報
 - 例：ナイロン6と水酸化アルミの混合物
- 分光分析の種類によって異なる情報が得られる（目的に応じて手法選択する楽しみ）

化学構造解析手法としての赤外および ラマン分光分析

- 本日は赤外およびラマン分光分析に話を限って話題提供する。
- 特徴：化学構造に関する情報が得られる。特に配向性など他の方法では得られないユニークな情報が得られる。
- 高真空を使わないため、自分で測定の方法を工夫してさまざまな情報を得られる。
- 測定が迅速なのでトラブル・クレーム対策に向いている。
- 非破壊分析なので、他の手法との併用ができる。

分析対象材料も多い

- 半導体、セラミックス、金属表面処理材料
- プラスチック、食品、工業材料異物、食品異物
- 繊維、高分子エレクトロニクス材料
- 医療、医薬、バイオ
- 農業、木材

分光分析を業務に生かす

- (1) 付着物、混入物など異物の同定
- (2) 酸化劣化など化学構造状態の変化



トラブル原因究明・クレーム対策

- (3) 材料の特性に影響を及ぼす構造を知る

結晶性、結晶化度、配向、コンフォメーション、コンフィギュレーション、欠陥構造、分子間相互作用

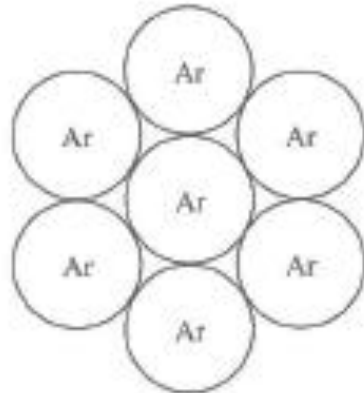


新規材料開発・機能性材料の開発
反応解析・時間分解

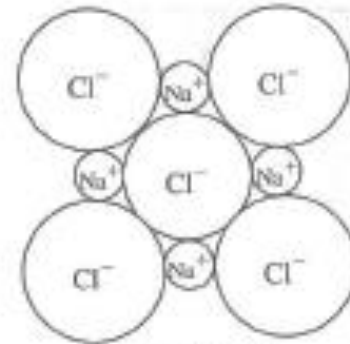
目次

- (1) 基本的なことから(測定原理と特徴など)
 - (2) 異物分析の実例
 - (3) 劣化(反応)解析の実例
 - (4) 材料特性評価の実例
 - (5) まとめ
-
- テクニックについては事例の中で随時紹介

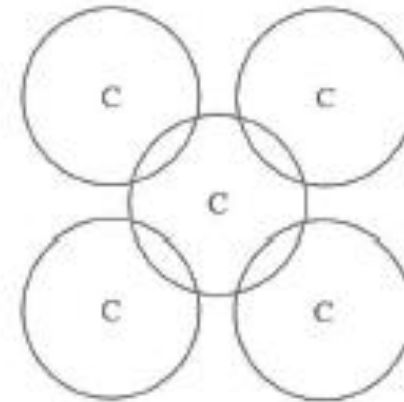
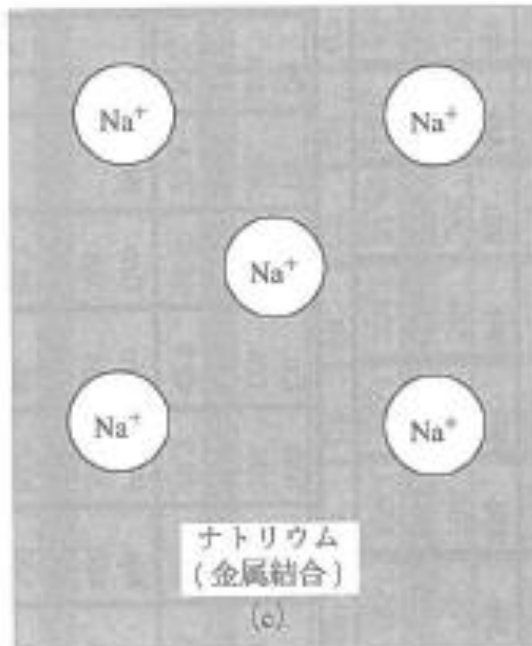
物質の結合状態



アルゴン結晶
(ファン・デル・ワールス結合)
(a)



塩化ナトリウム
(イオン結合)
(b)



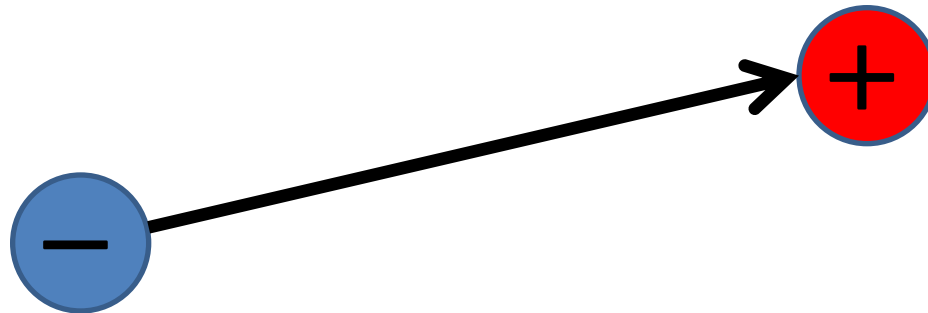
ダイヤモンド
(共有結合)
(d)

双極子モーメント

- $-e$ と $+e$ の二つの電荷が距離 d 離れてあるとすると

$$\mu = e \cdot d$$

というベクトル量を双極子モーメントという



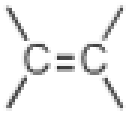
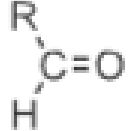
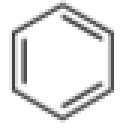
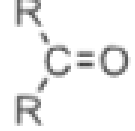
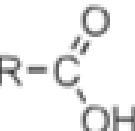
分極率

- 原子や分子が外部から電場の作用を受けると、その中における正負電荷の分布状態が変わり、これによって新たに双極子モーメントを生じる。

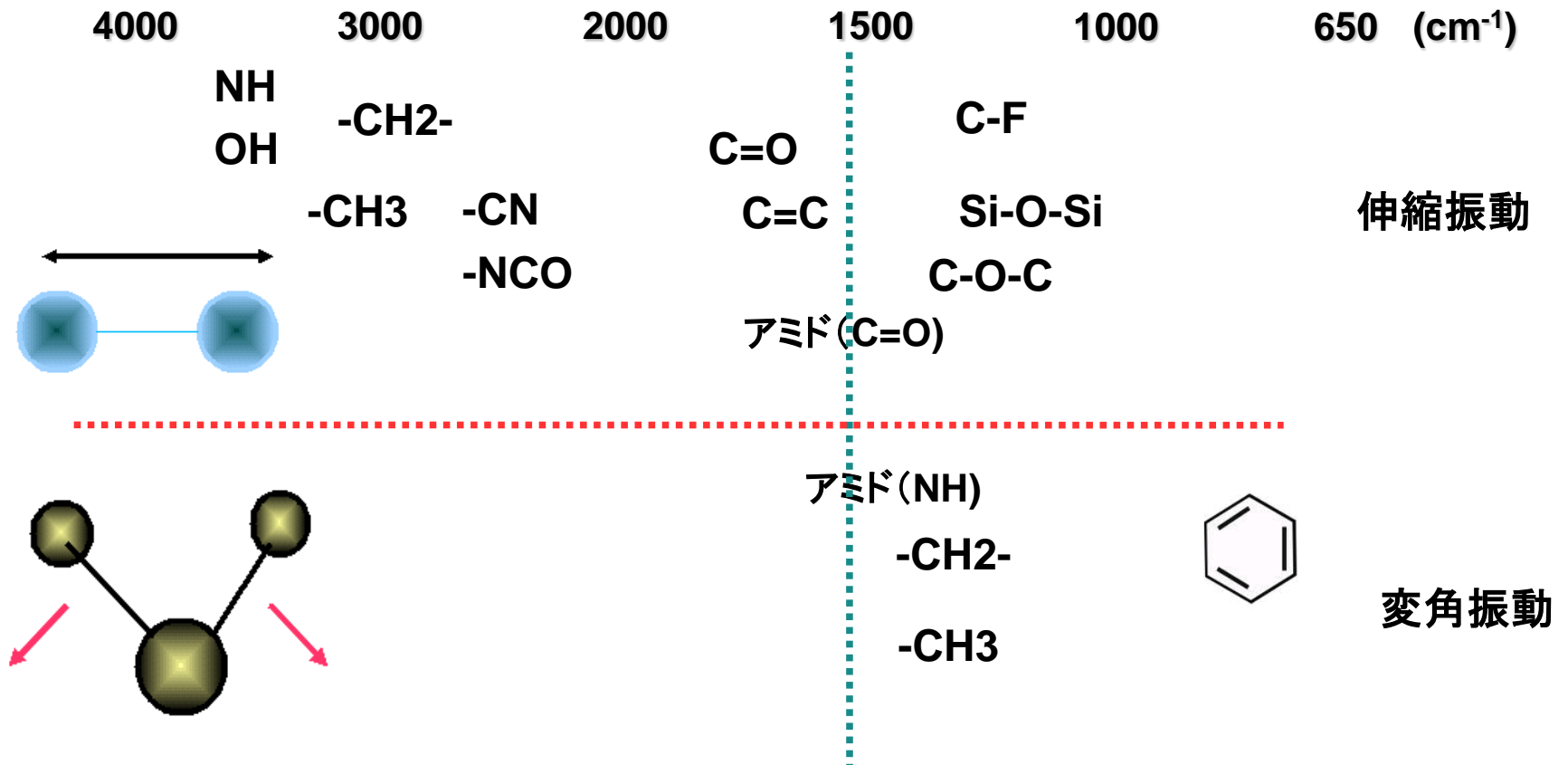
$$\mu' = \alpha \cdot E$$

この α を分極率という

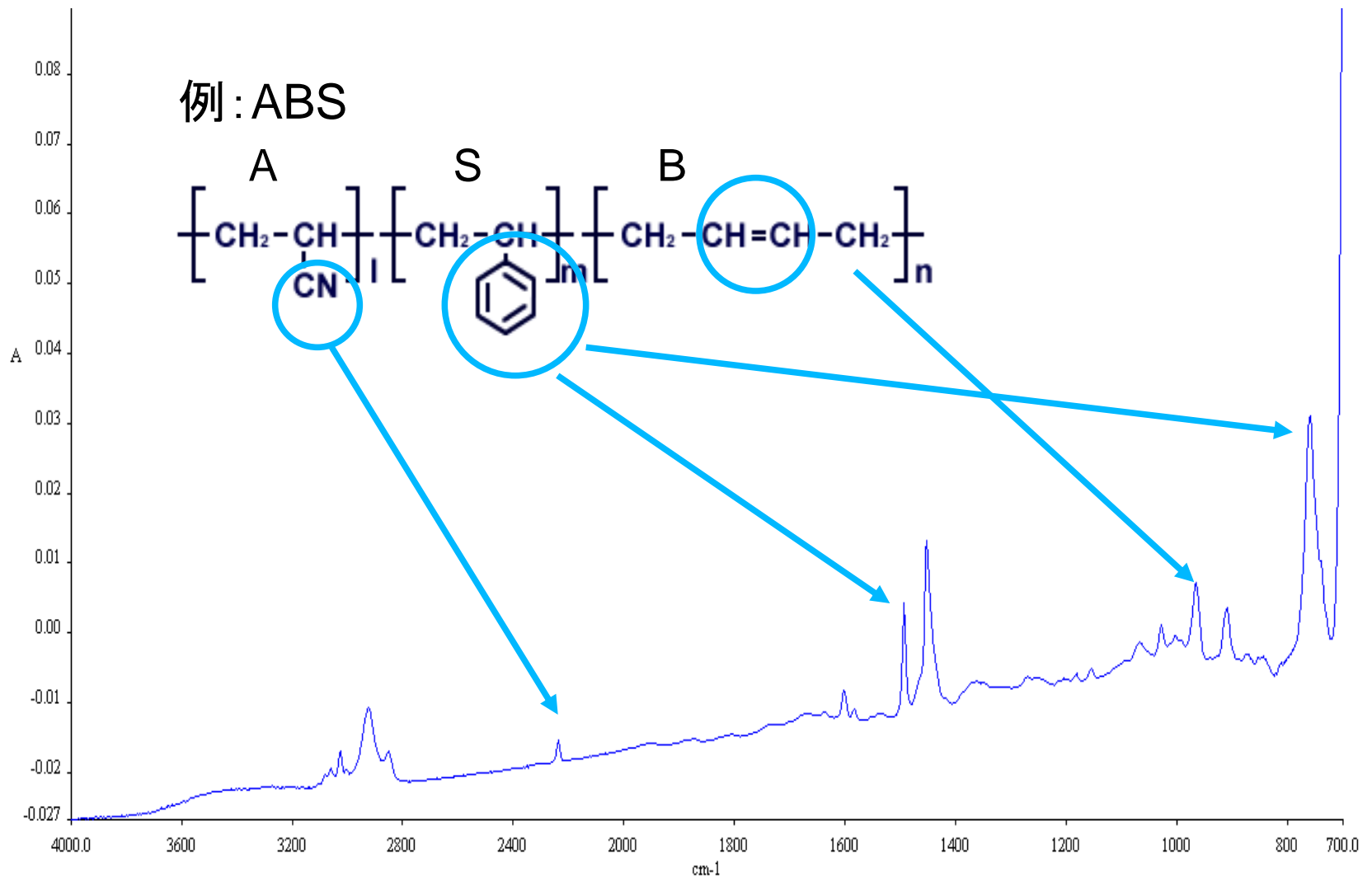
基本的な官能基

基本的な官能基					
構造	基名	化合物名	構造	基名	化合物名
	C=C 二重結合	アルケン	R-O-R	アルコキシ基	エーテル
$\text{—C}\equiv\text{C—}$	C≡C 三重結合	アルキン		カルボニル基	アルデヒド
	アリール基	芳香族化合物		カルボニル基	ケトン
R-X	ハロゲン基	ハロゲン化物		カルボキシ基	カルボン酸
R-OH	ヒドロキシ基	アルコール	R-NH ₂	アミノ基	アミン

特性吸収帯の位置

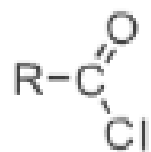
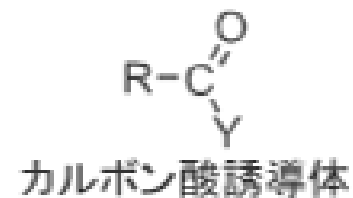
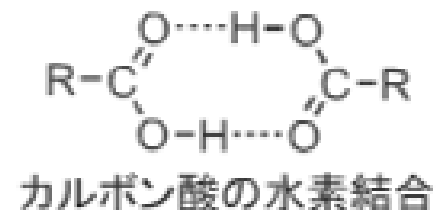
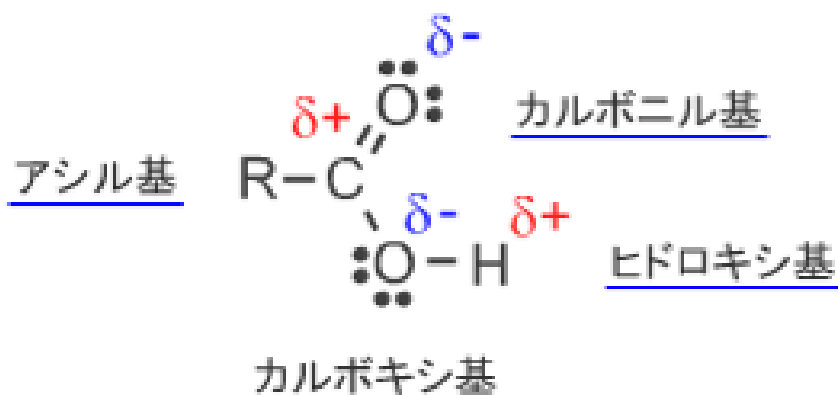


吸収ピークの波数位置から分子構造、官能基に関する情報
スペクトル全体の波形から物質そのものが推定できる。

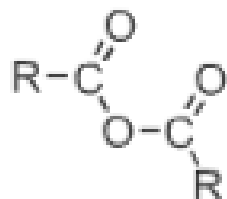


カルボン酸とその誘導体

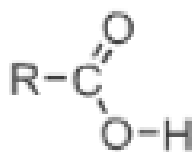
カルボン酸



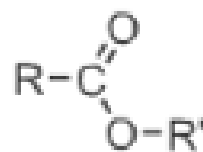
酸塩化物



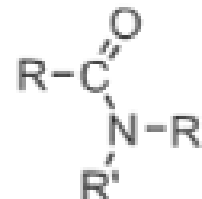
酸無水物



カルボン酸



エステル



アミド



ニトリル

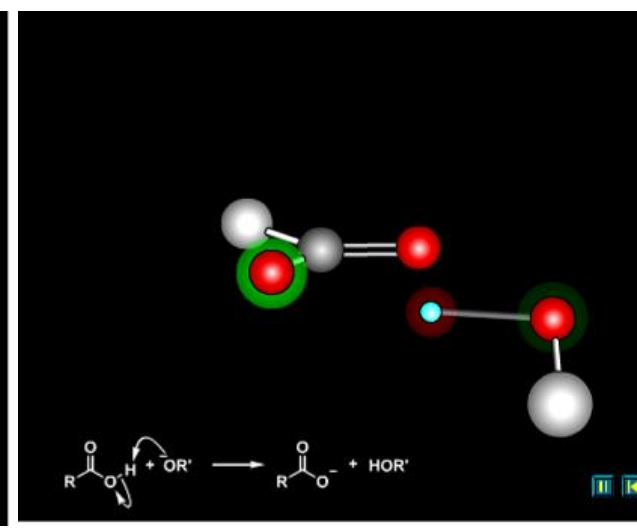
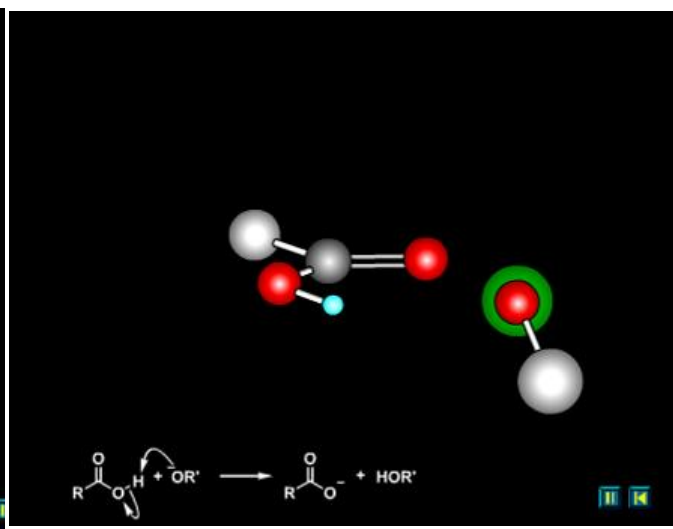
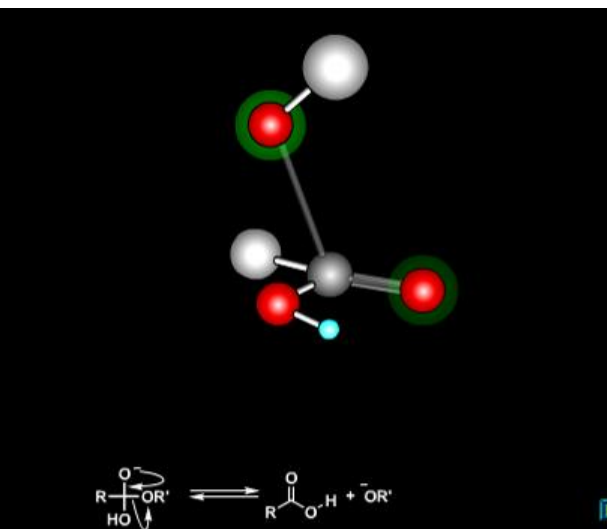
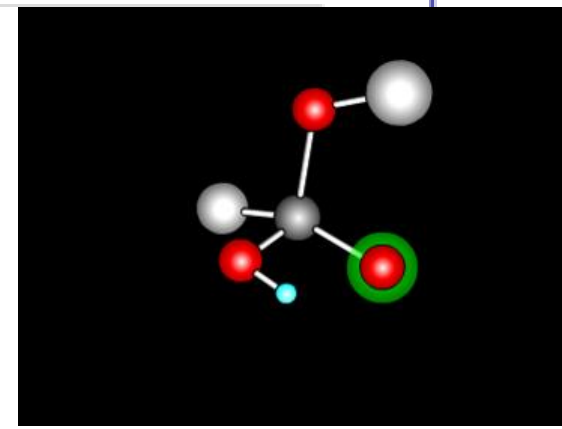
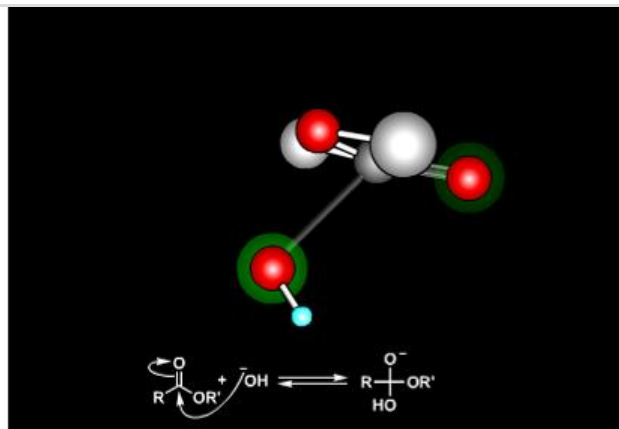
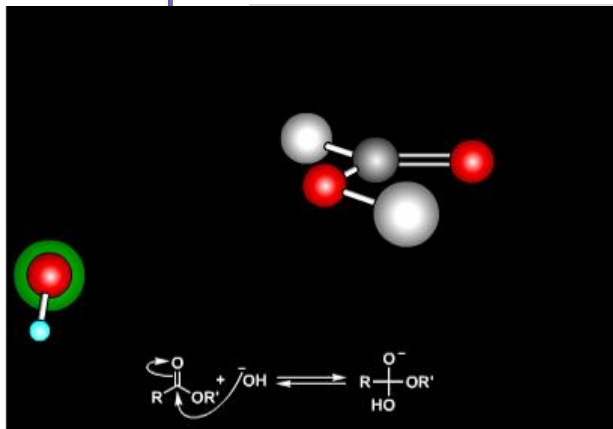
互いに相互変換し、性質や反応に類似点が多い。

カルボン酸誘導体

エステルの加水分解

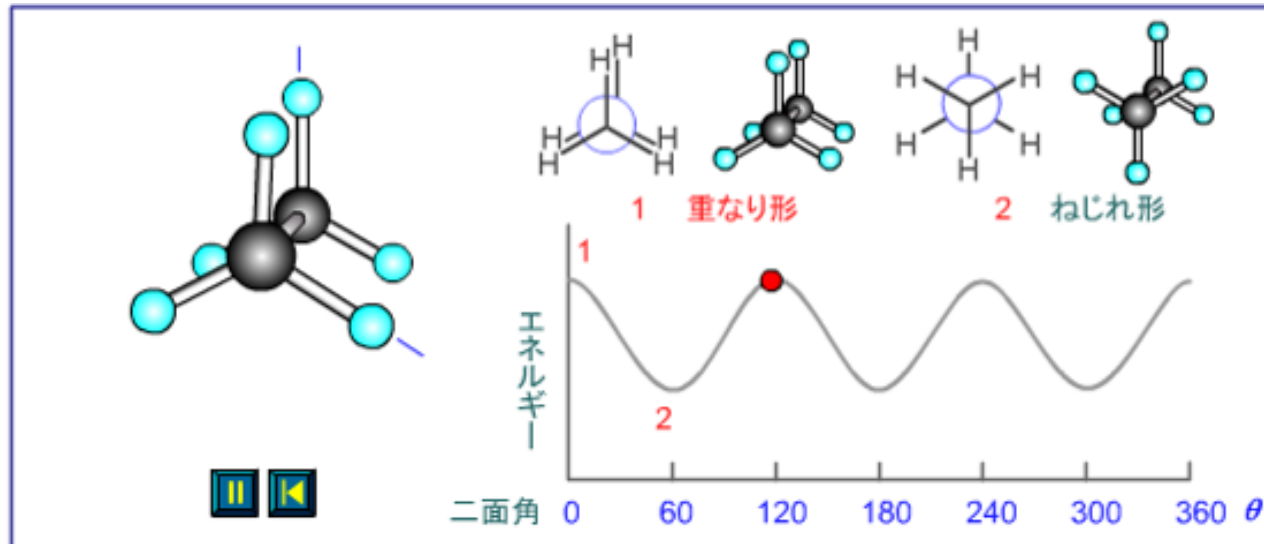
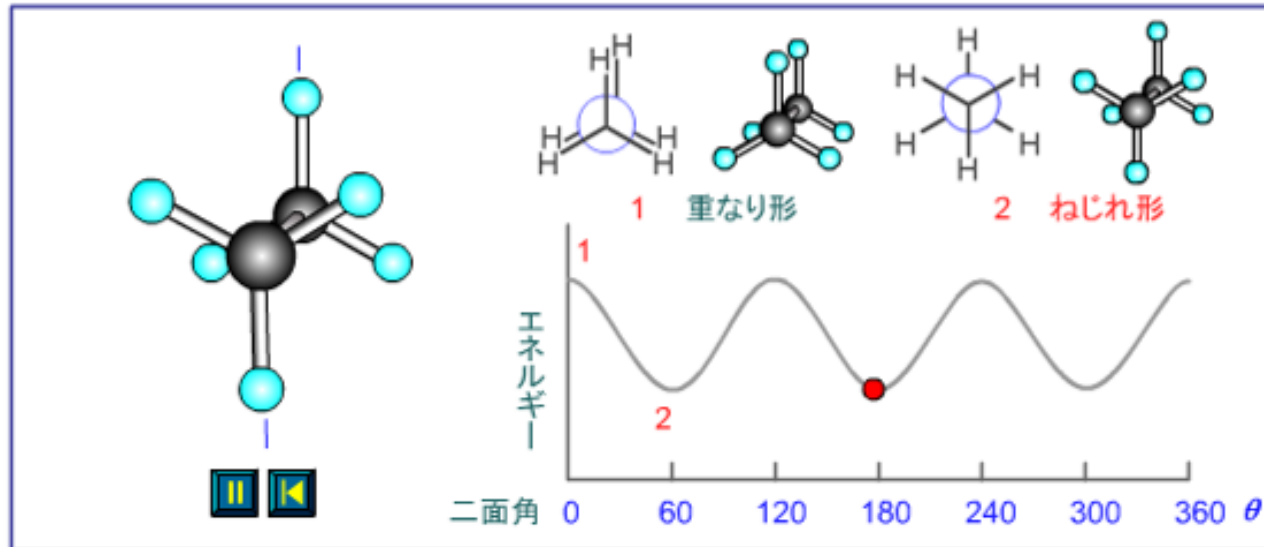


山本行男 クリック！有機化学 化学同人

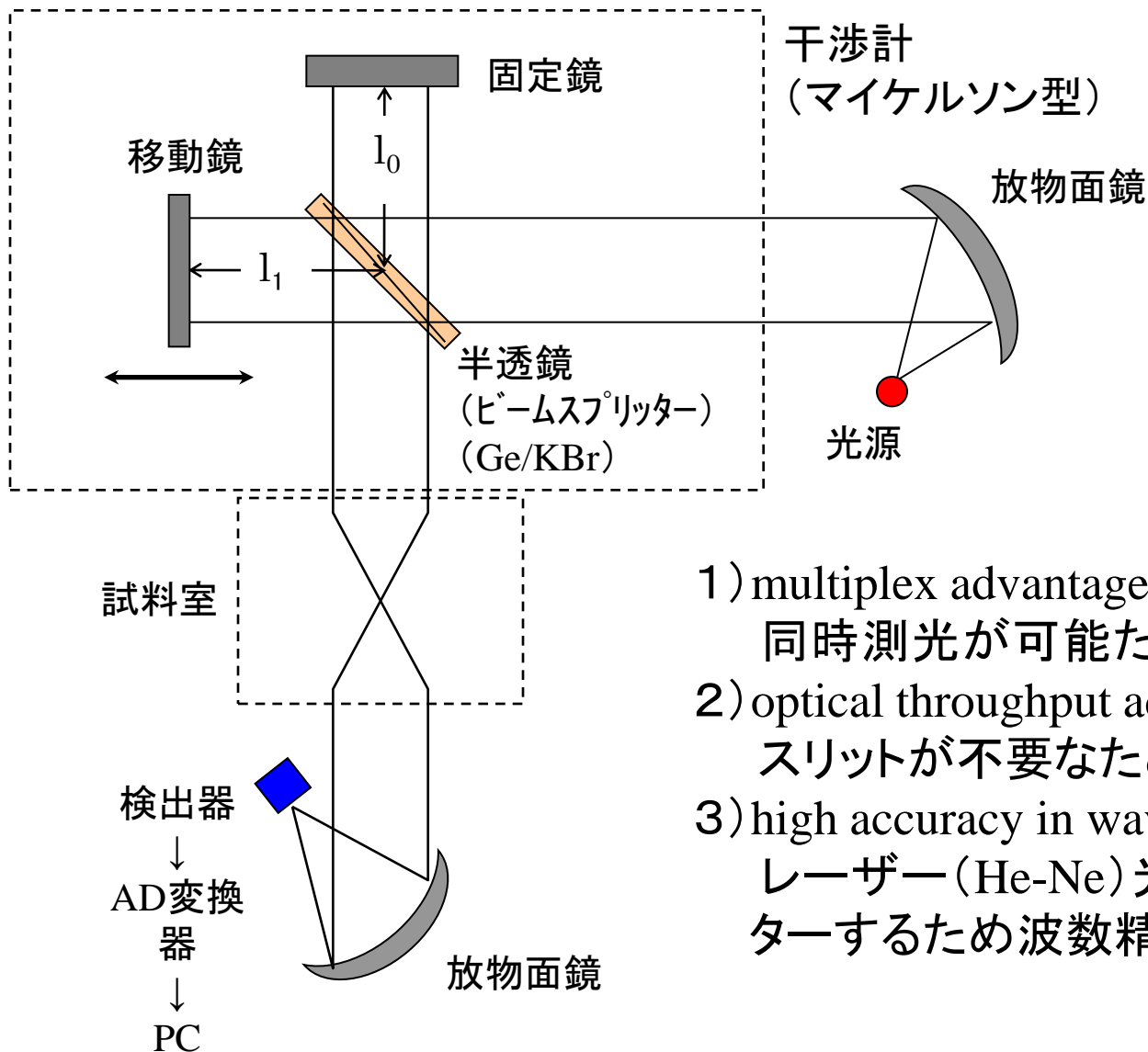


コンフォメーション

山本行男 クリック！有機化学 化学同人



フーリエ変換型赤外分光光度計 (FT-IR)

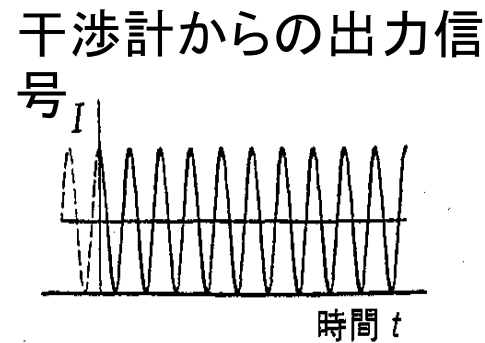
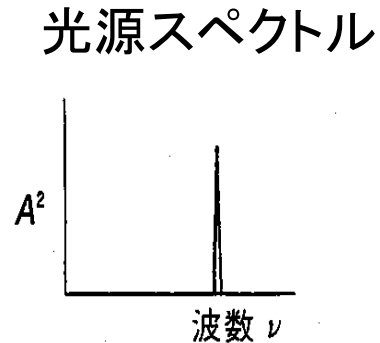


- 1) multiplex advantage
同時測光が可能ため信号の利用率が高い。
- 2) optical throughput advantage
スリットが不要なため光束利用率が高い。
- 3) high accuracy in wave number
レーザー (He-Ne) 光で干渉計の位置をモニターするため波数精度が高い。

インターフェログラム

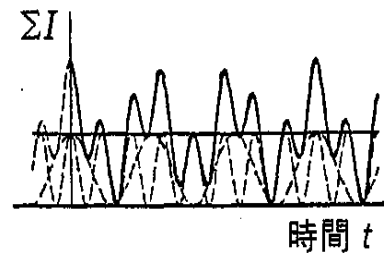
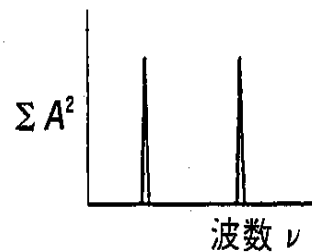
■ 光源スペクトルと干渉計からの出力信号の関係

単色光の場合



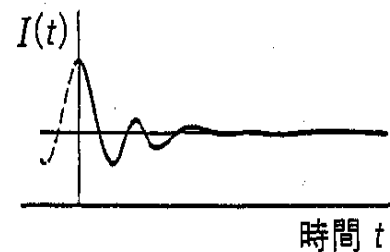
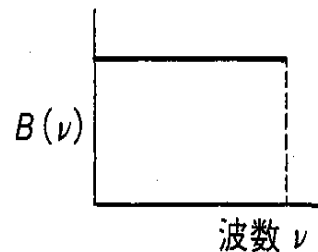
cosine波

2色の単色光の場合



2種のcosine波の重なりあわせ

連続光の場合

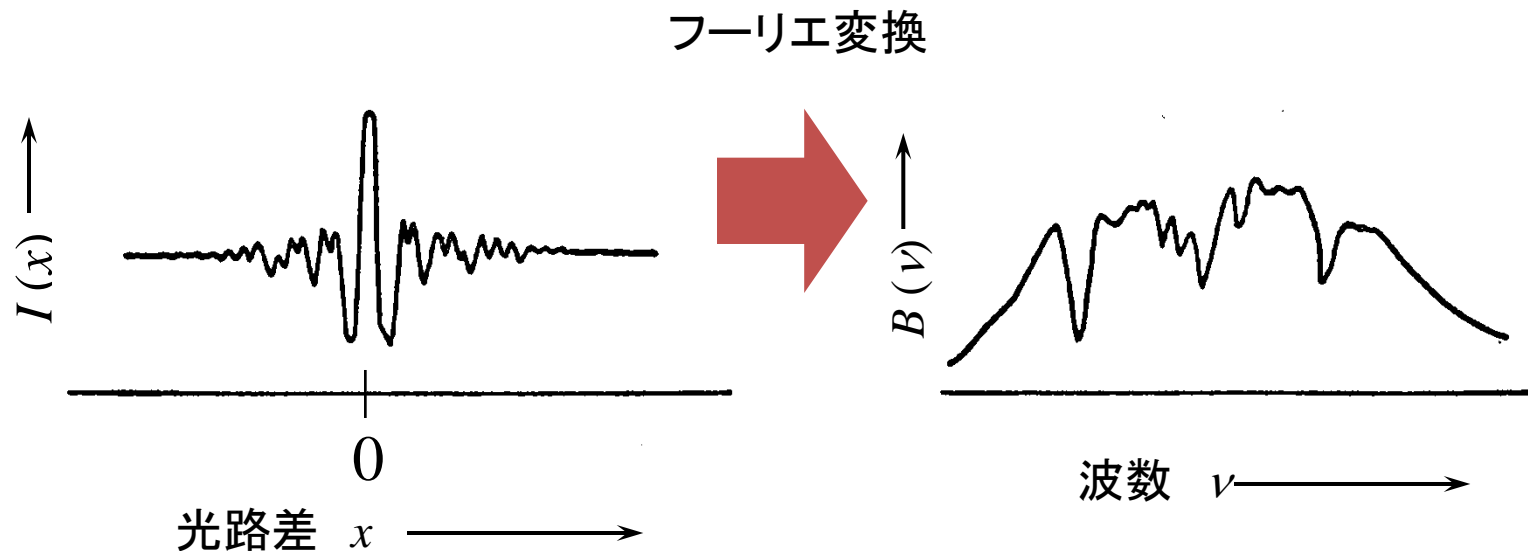


種々のcosine波の重なりあわせ

光路差0で振幅は正

フーリエ変換

■ インターフェログラムパターンとスペクトル



出典:「新化学実験講座4 基礎技術3 光 I」丸善(1976)

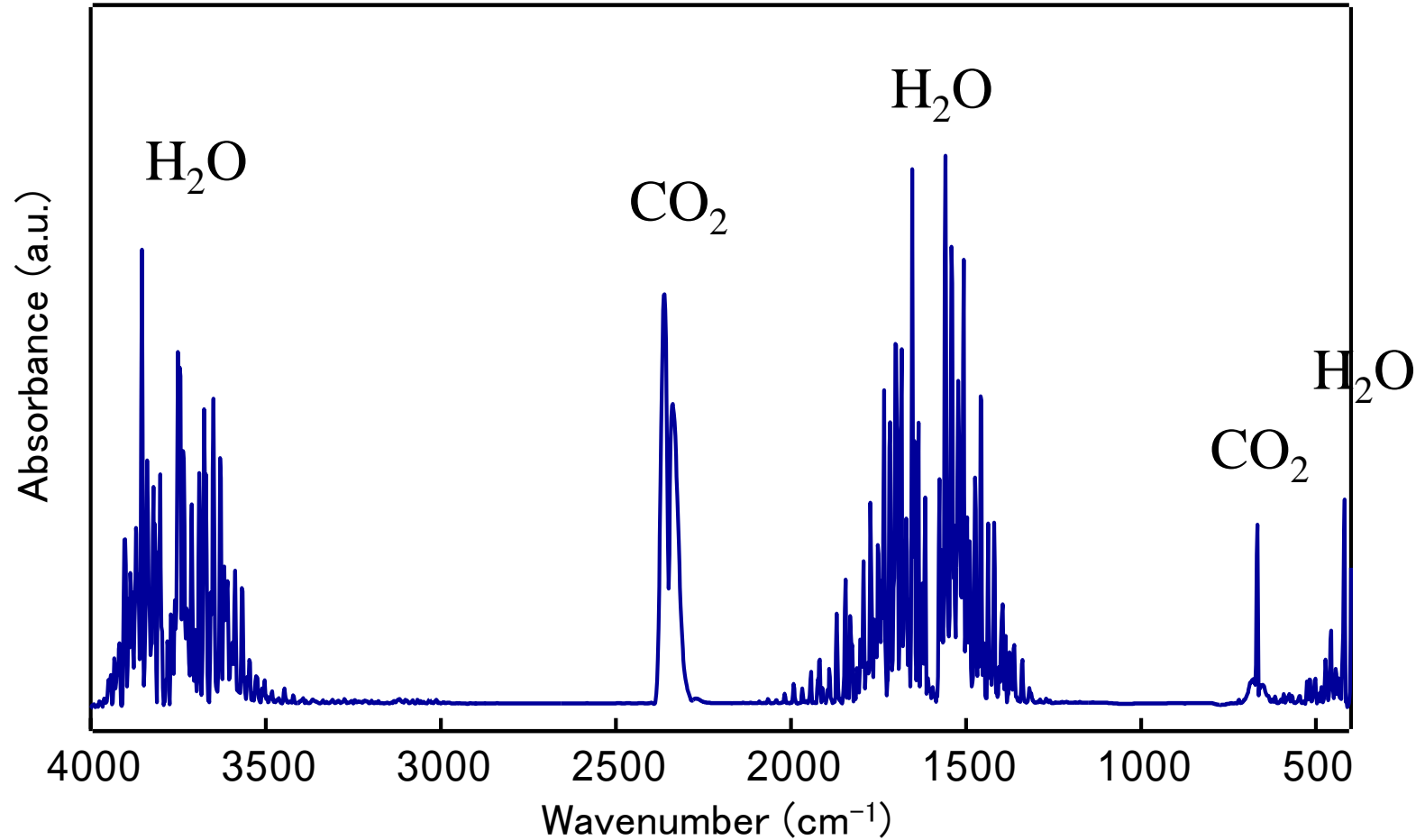
フーリエ変換: インターフェログラムのパターンからどのような周波数の重ねあわせ(周波数分布)であるかを数学的に処理

FT-IRの場合、コンピュータを用いたフーリエ変換が分光となる

赤外とラマンの比較

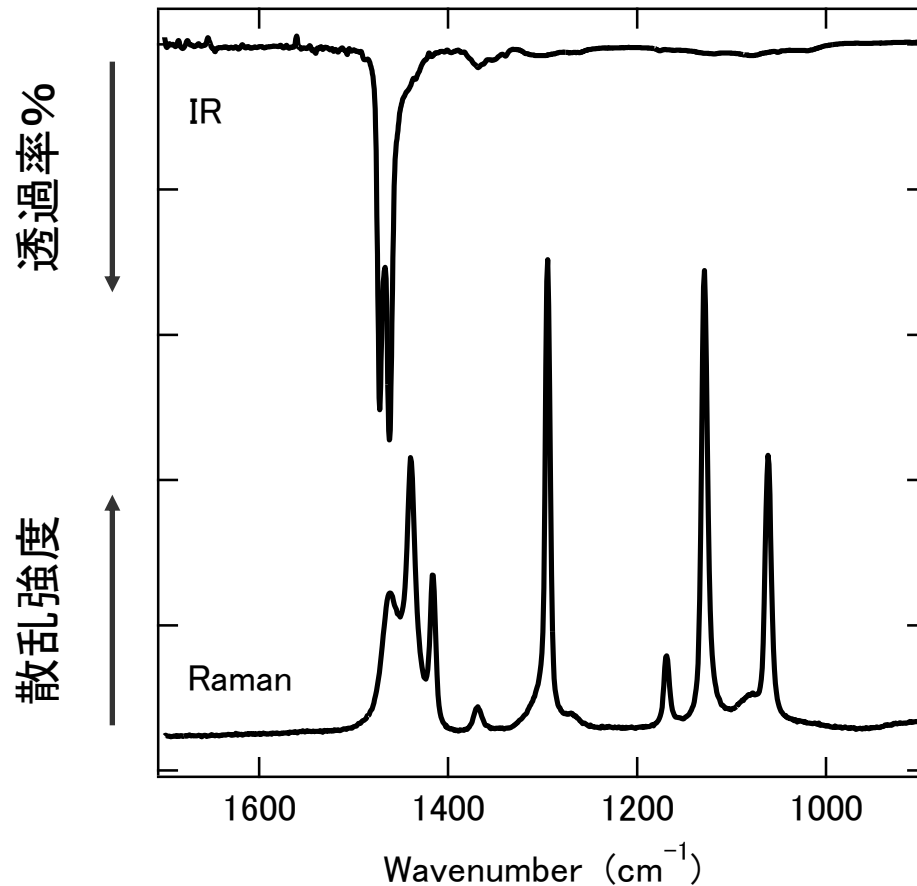
	赤外分光分析	ラマン分光分析
最小ピクセルサイズ	2.6 μm	1 μm
測定波数範囲	7800~700 cm^{-1} 一度に測定可能	8000~50 cm^{-1} 複数回に分けて測定
波数安定性	高い(FT方式)	低い(分散型)
測定モード	透過、反射、ATR (試料形体に合わせたモードの選択)	散乱(試料形体の影響が少ない)
その他	試料ダメージが少ない。末端官能基。水蒸気・炭酸ガスによる擾乱。データベースが豊富。	蛍光がでるサンプルの測定は困難。骨格振動。水中成分が分析可能。

水蒸気と二酸化炭素



■ N₂ gasによるパージや真空排気などでこれらの吸収を除くことが必要

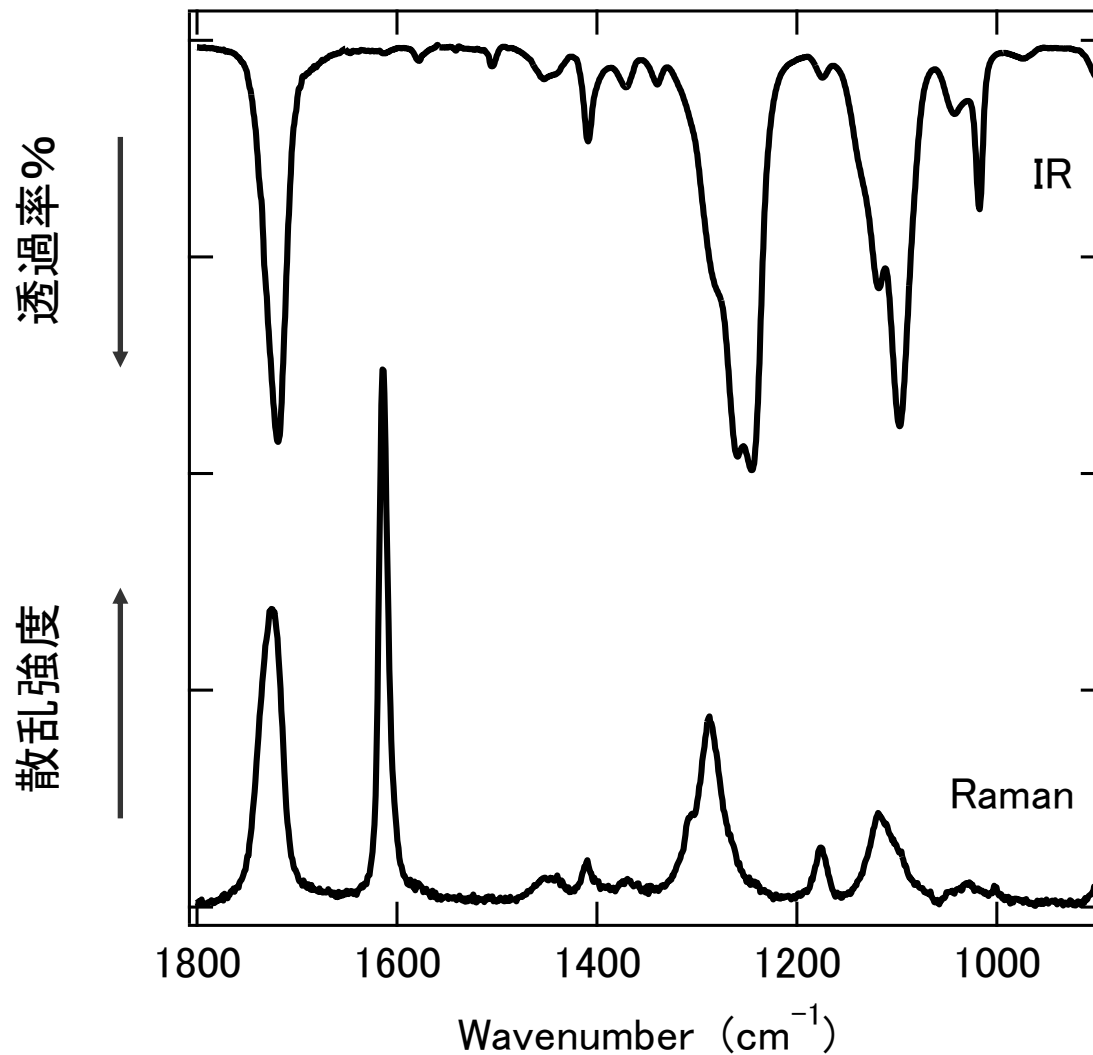
ポリエチレンの赤外とラマンスペクトル



対称性からわかること

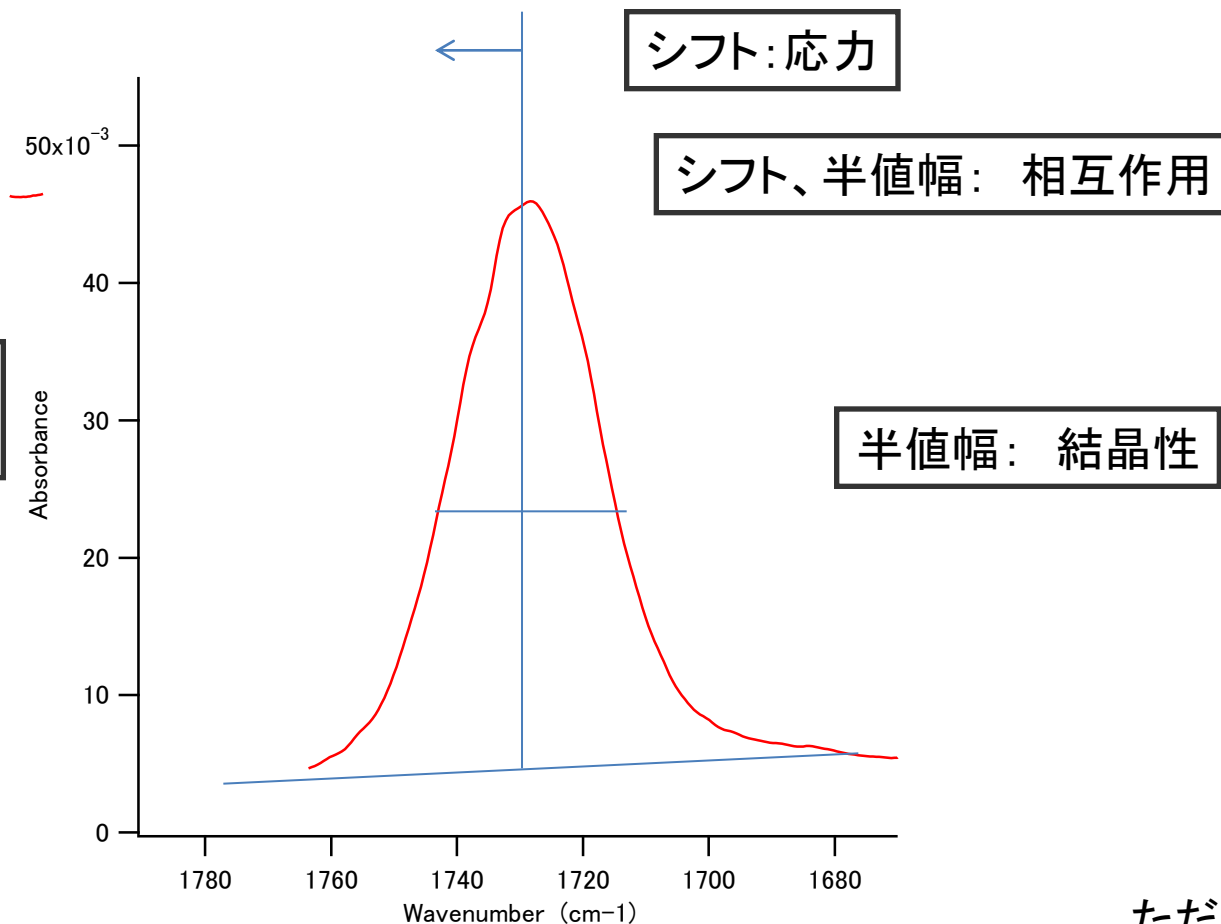
遷移が有限の確率をもつか、
あるいは正確にゼロの確率
をもつかを見出す時に使う
ことができる

PETの赤外とラマンスペクトル



ピークから何が分かるか

強度： 濃度・厚さ
強度比： 配向度



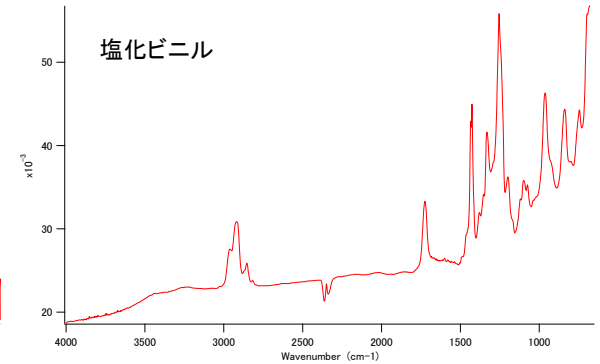
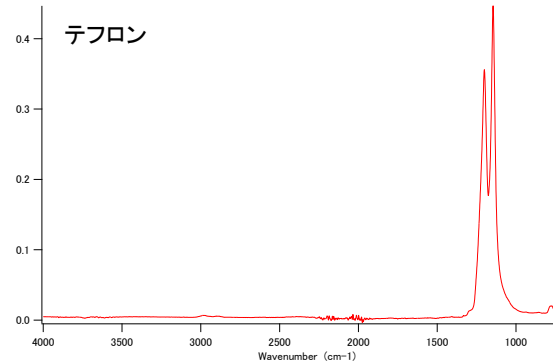
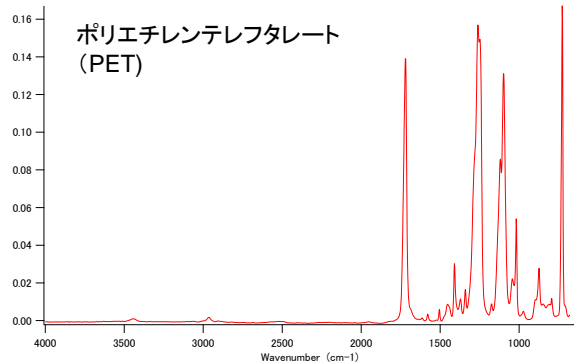
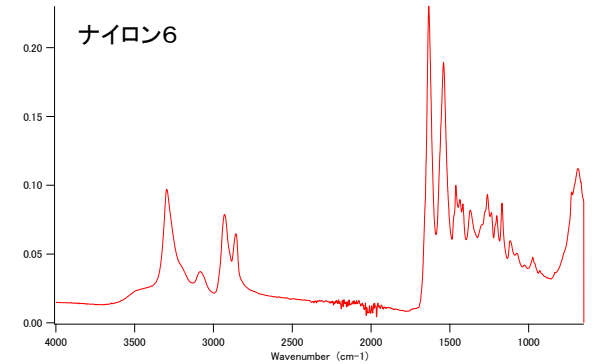
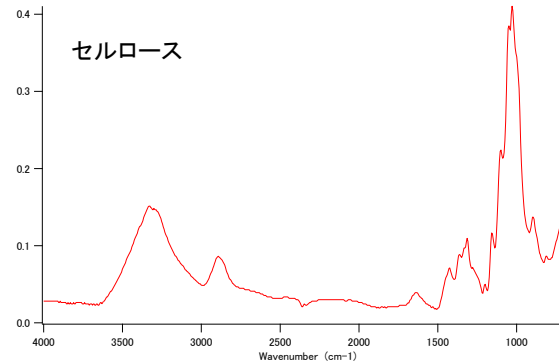
波数位置： 官能基のタイプ
コンフォメーションの違い

ただし、
素励起(プラズモン、
エキシトン、ポーラリトンなど)
が共存する場合は注意

異物分析の特徴と対処

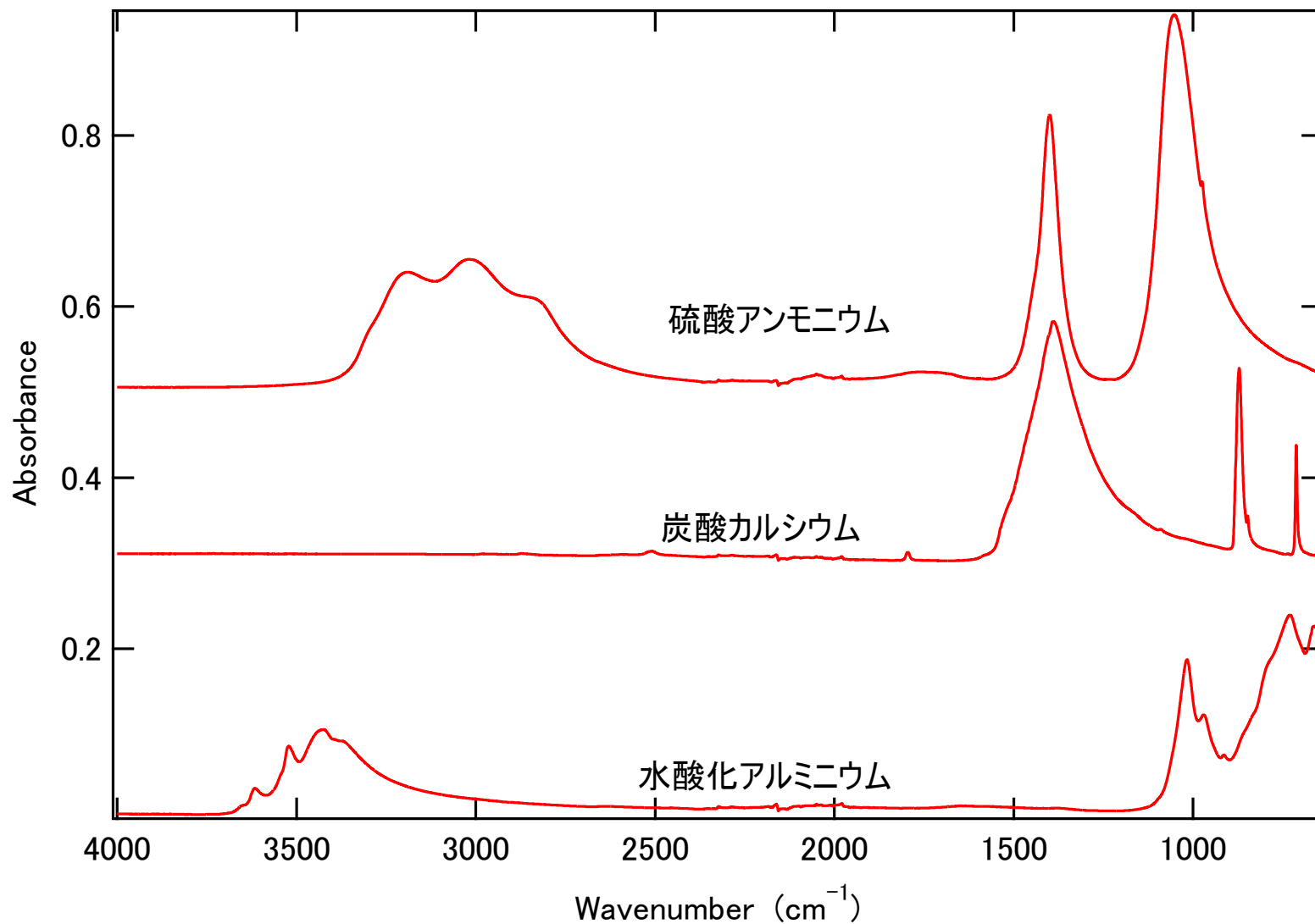
- 小さいけど目で見える(数ミクロン-数mm)
- 複合材であることが多い(検索でヒットするとは限らない)。
- 迅速性が要求されるため赤外及びラマン分光分析で対応する機会が多い。候補品があれば早く対処できる。
- 頻度が高いポリマーや無機成分などはデータベースでパターンを覚えておくことが有効。

各種樹脂の赤外スペクトルパターンの違い

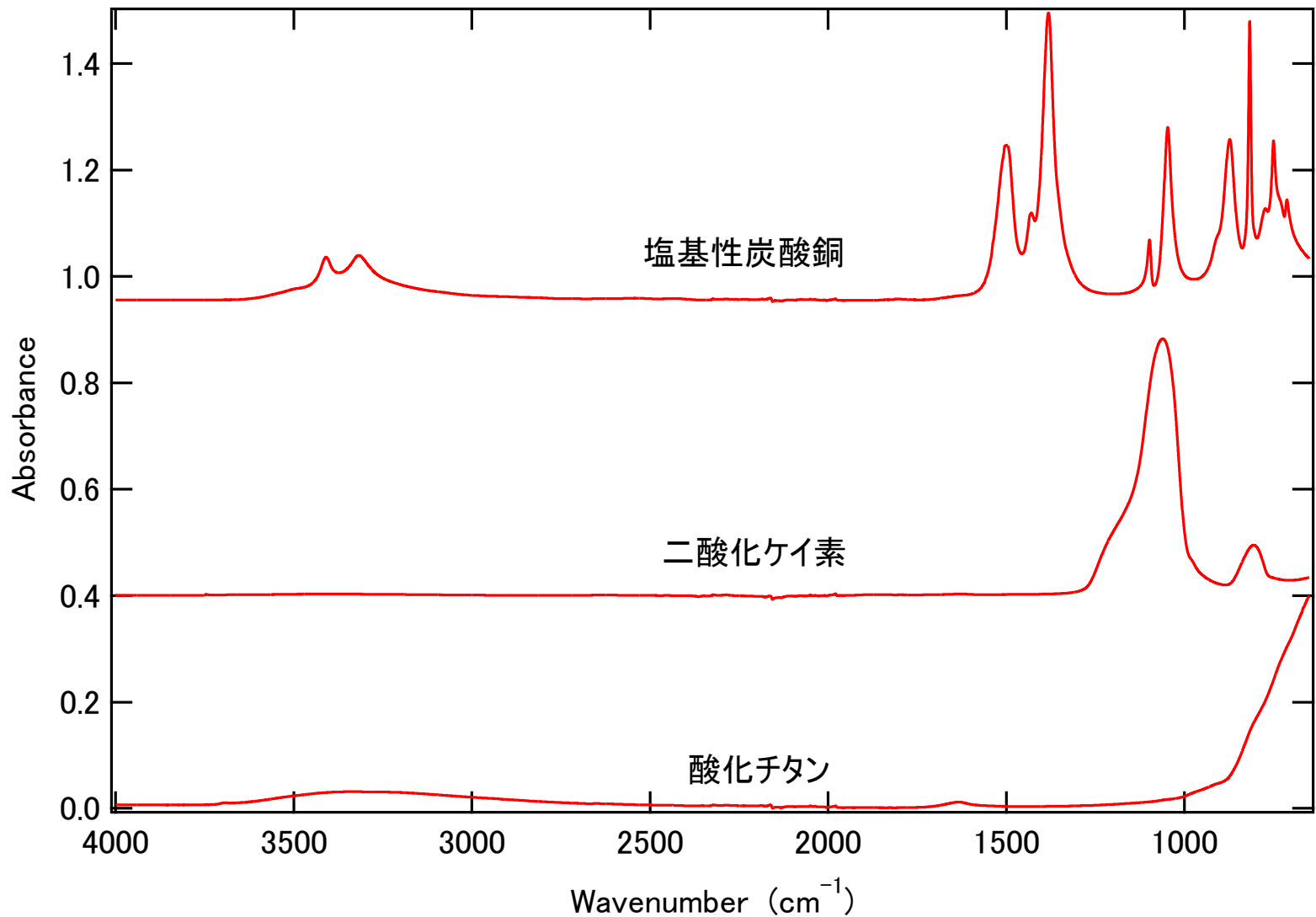


スペクトルパターンから樹脂を同定することが可能である

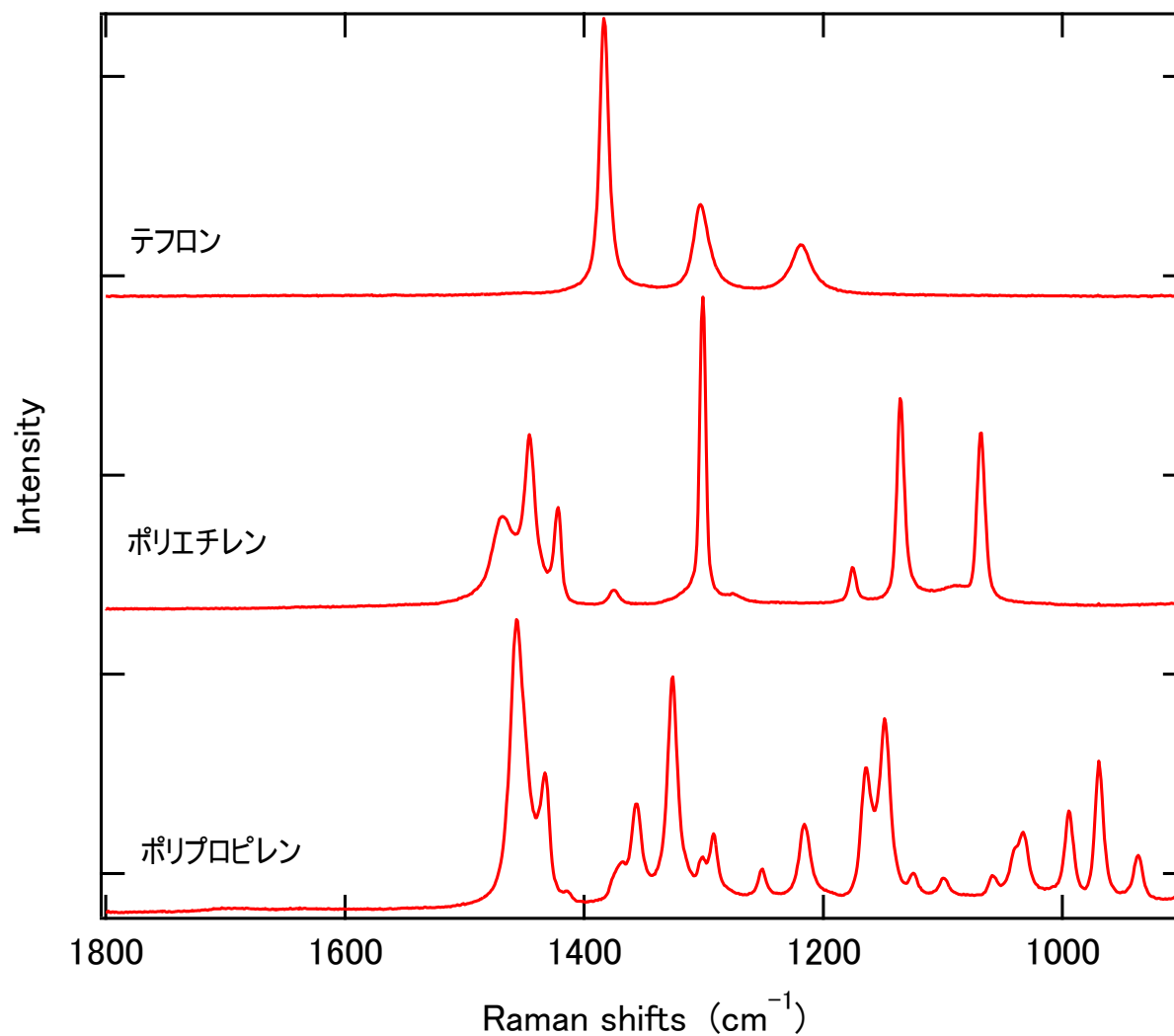
無機成分のIRスペクトル例



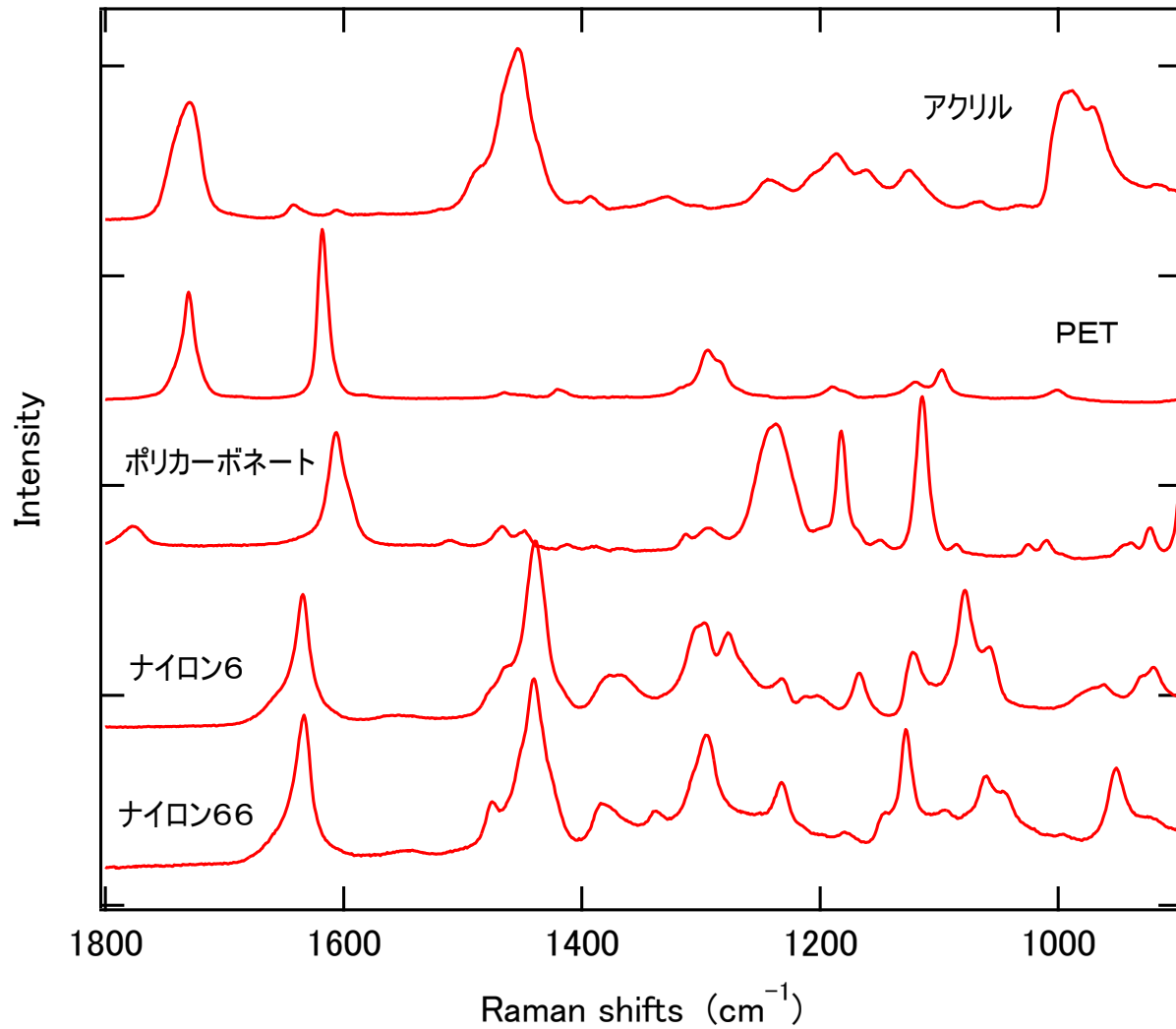
無機成分のIRスペクトル例



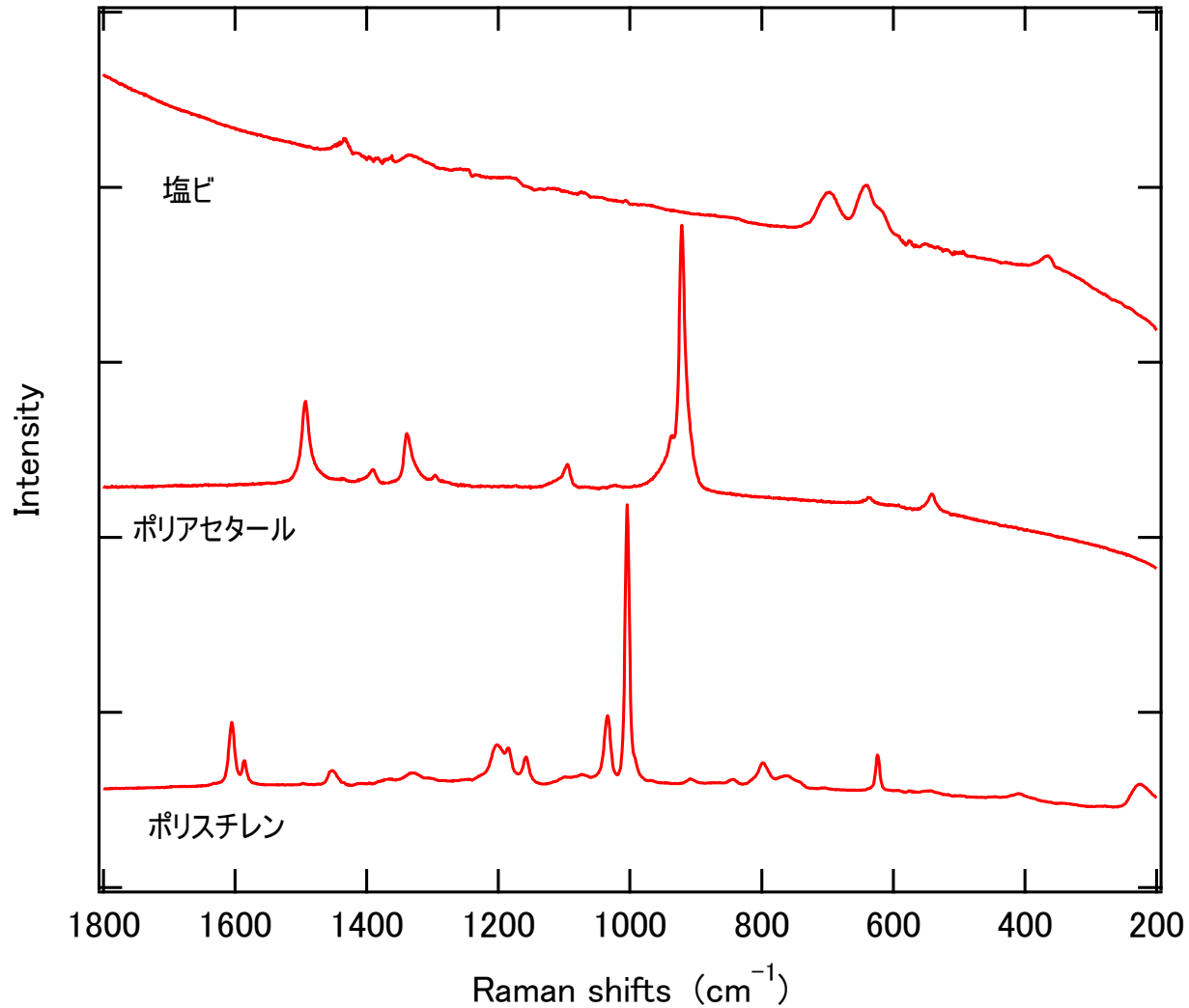
ポリマーのラマンスペクトルの例



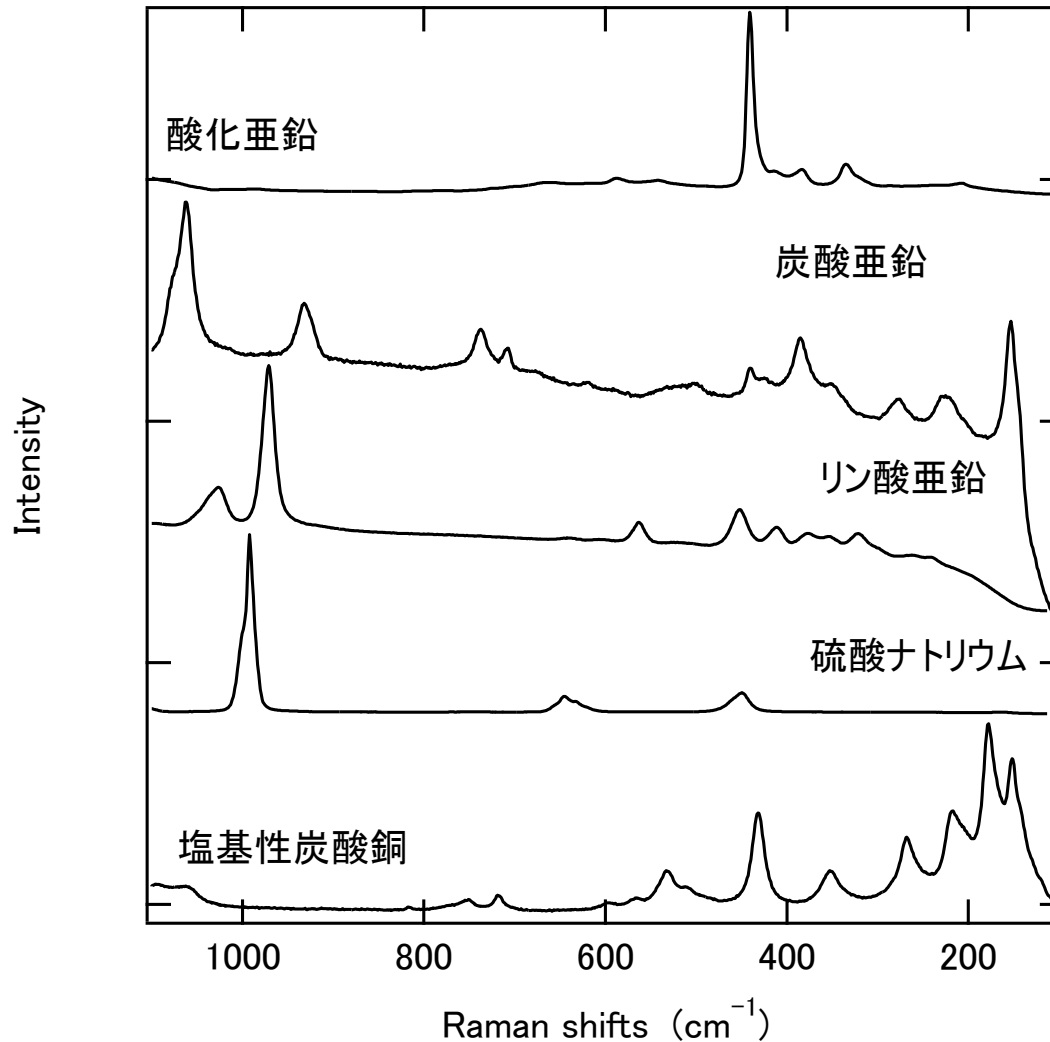
ポリマーのラマンスペクトルの例



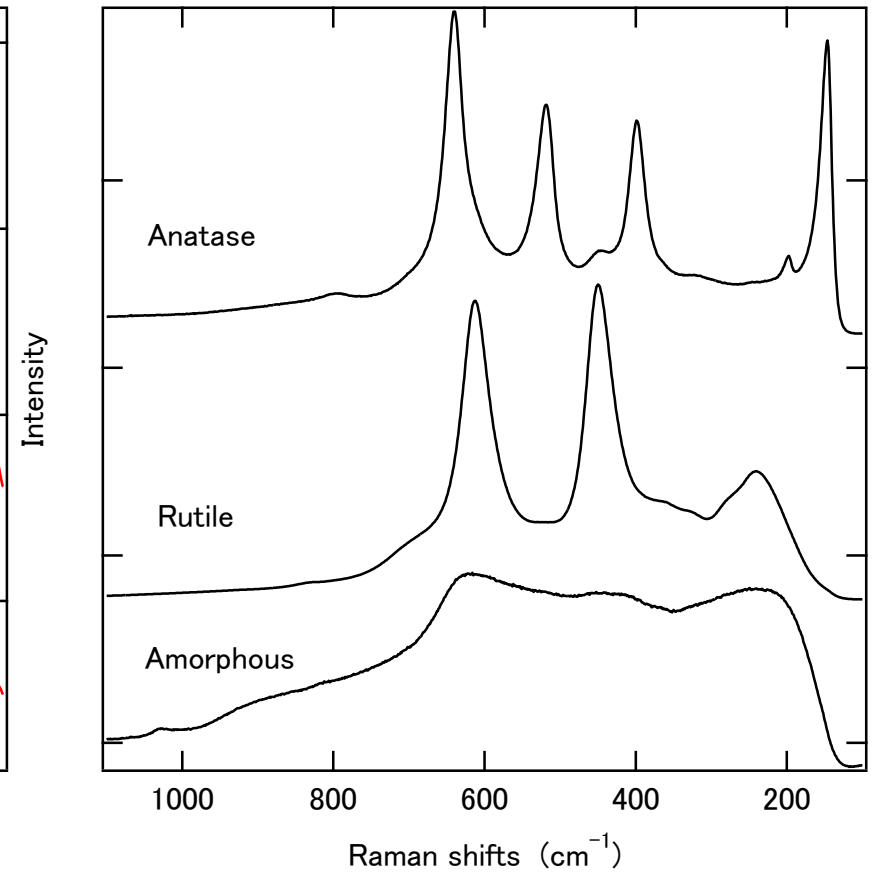
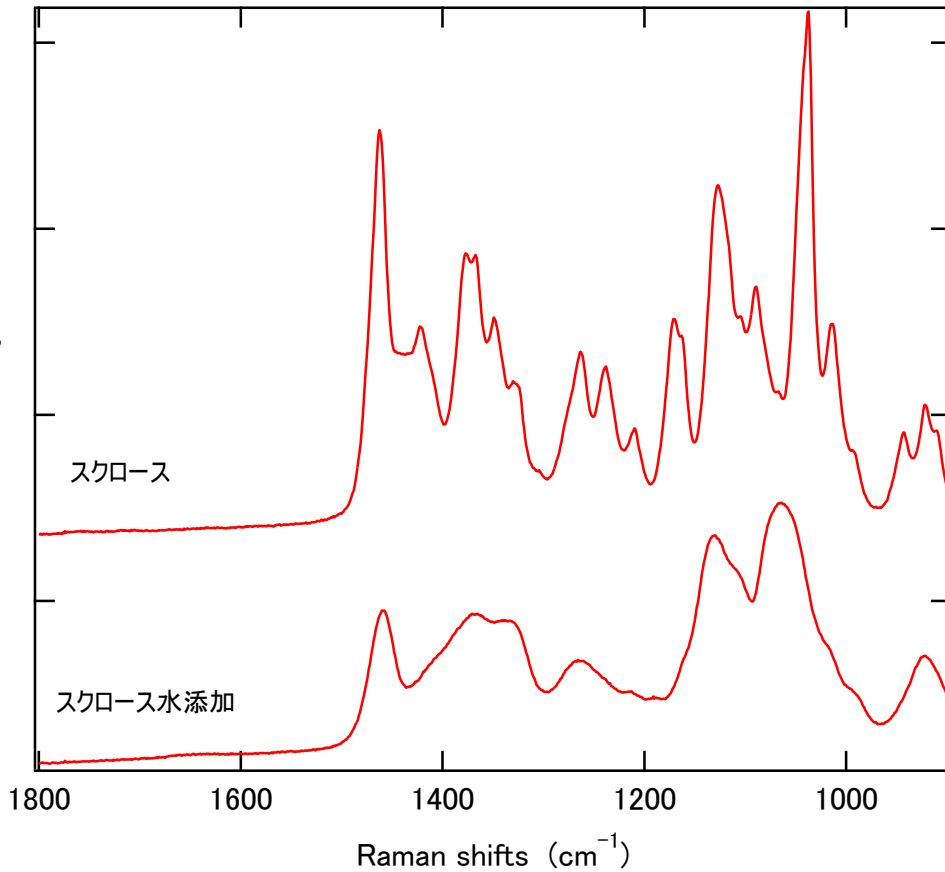
ポリマーのラマンスペクトルの例



無機成分のラマンスペクトルの例



結晶性の変化(ラマンスペクトル)



顕微赤外分光で用いるサンプリング道具



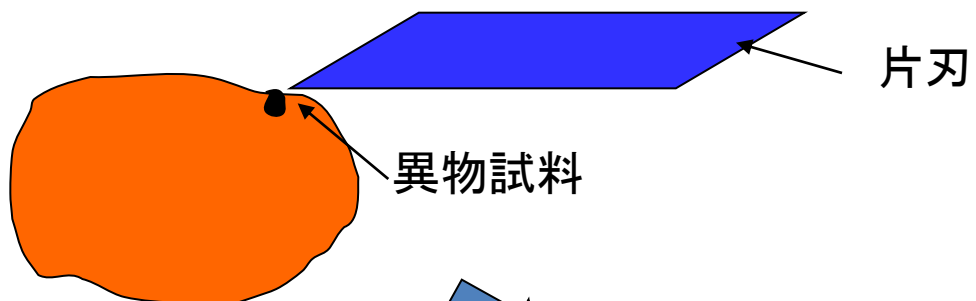
片刃

顕微赤外分光で用いるサンプリング道具



千枚通し

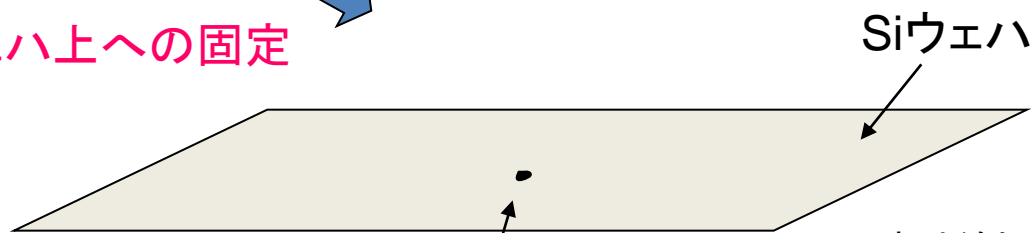
サンプリング



異物の取り出し

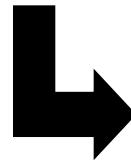
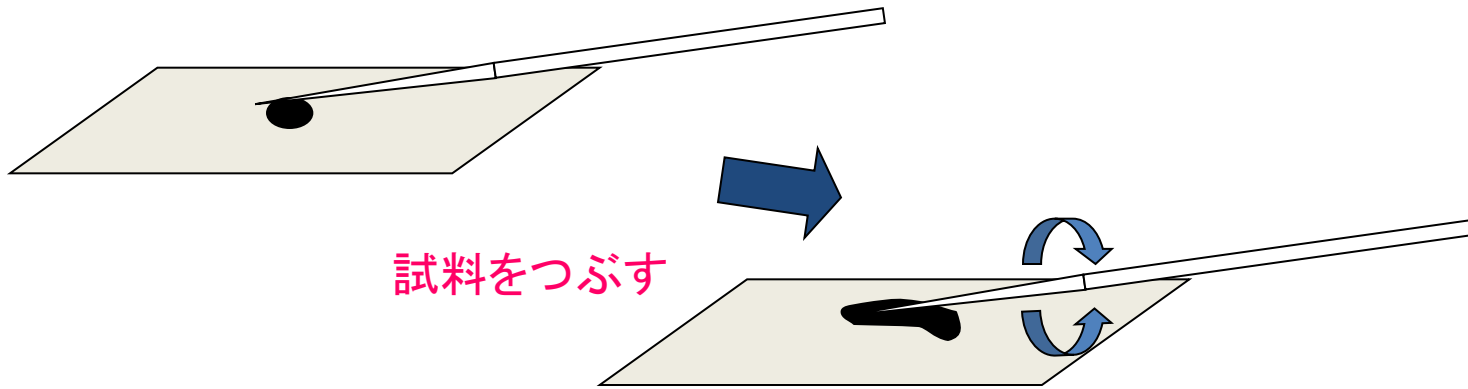


ウェハ上への固定



異物

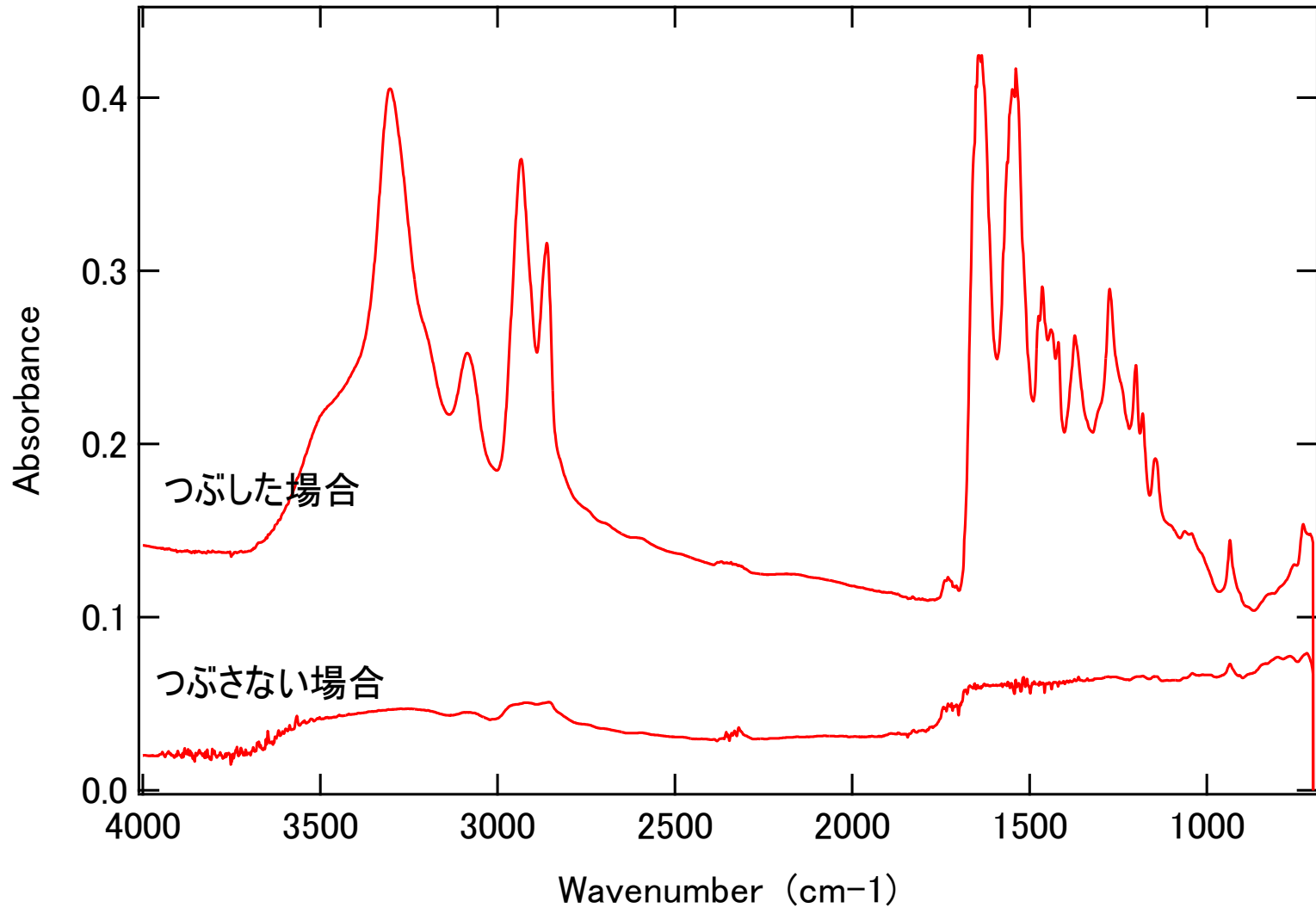
赤外線領域
で透明ならば
どのような素材
でも構わない。
Siウェハは1Ωcm
以上の抵抗品
を使うべし



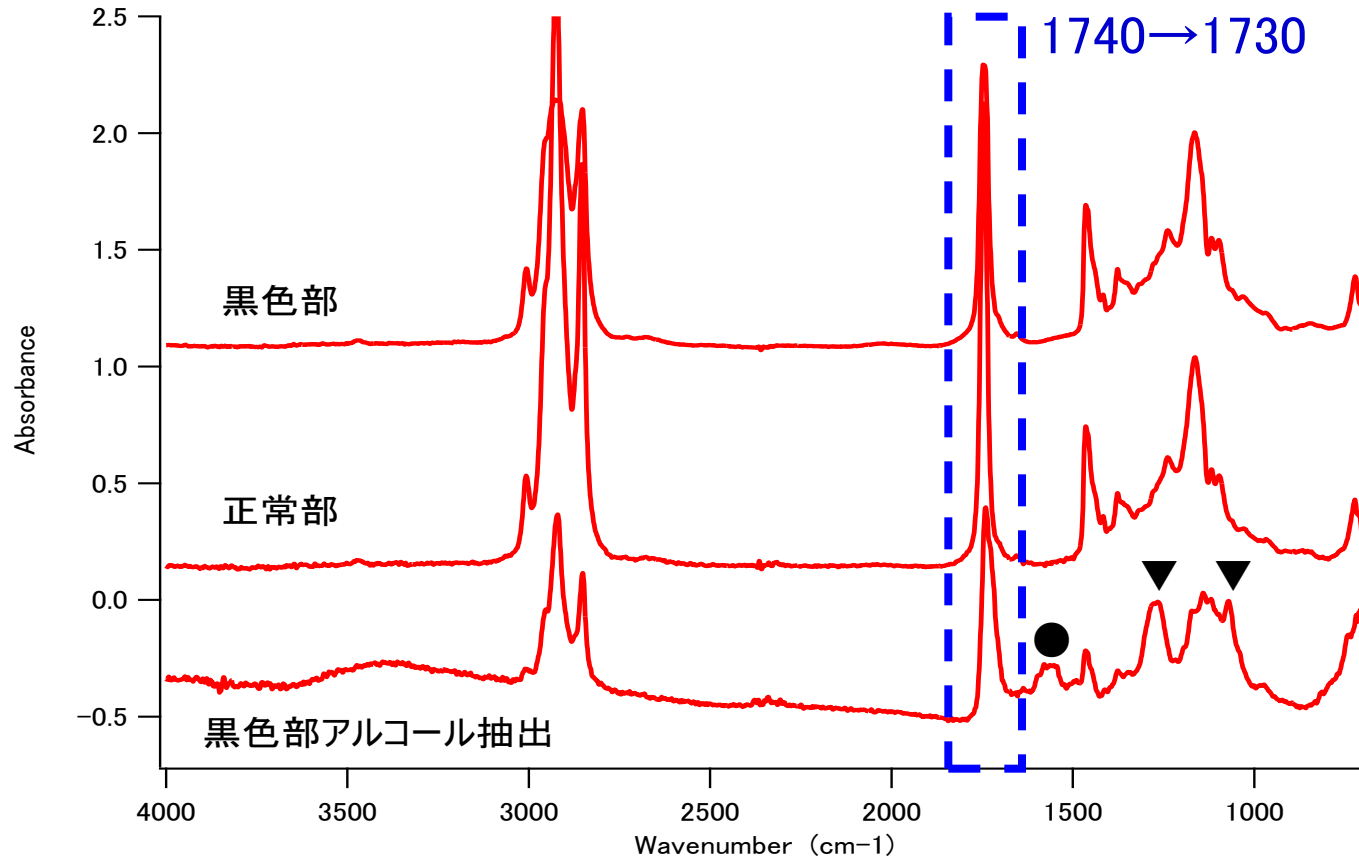
顕微赤外装置にセッティング
測定



糸状異物の分析例

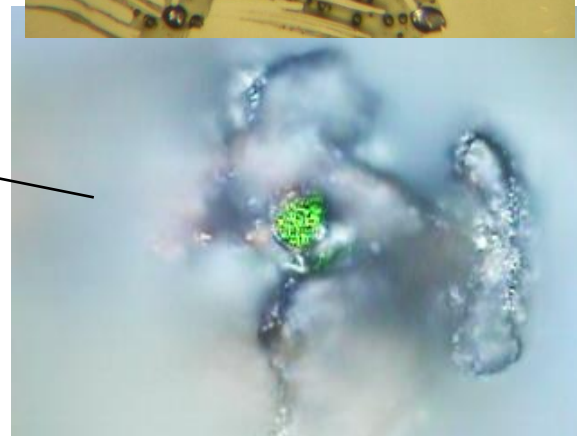
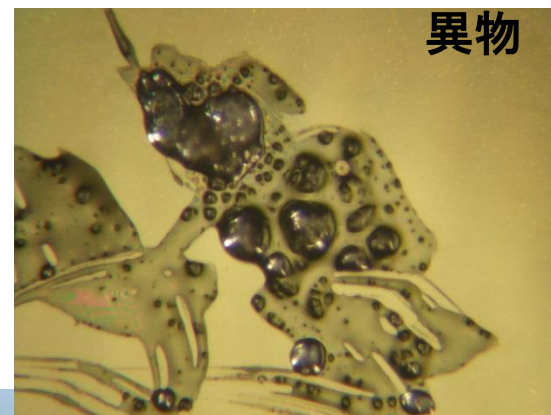
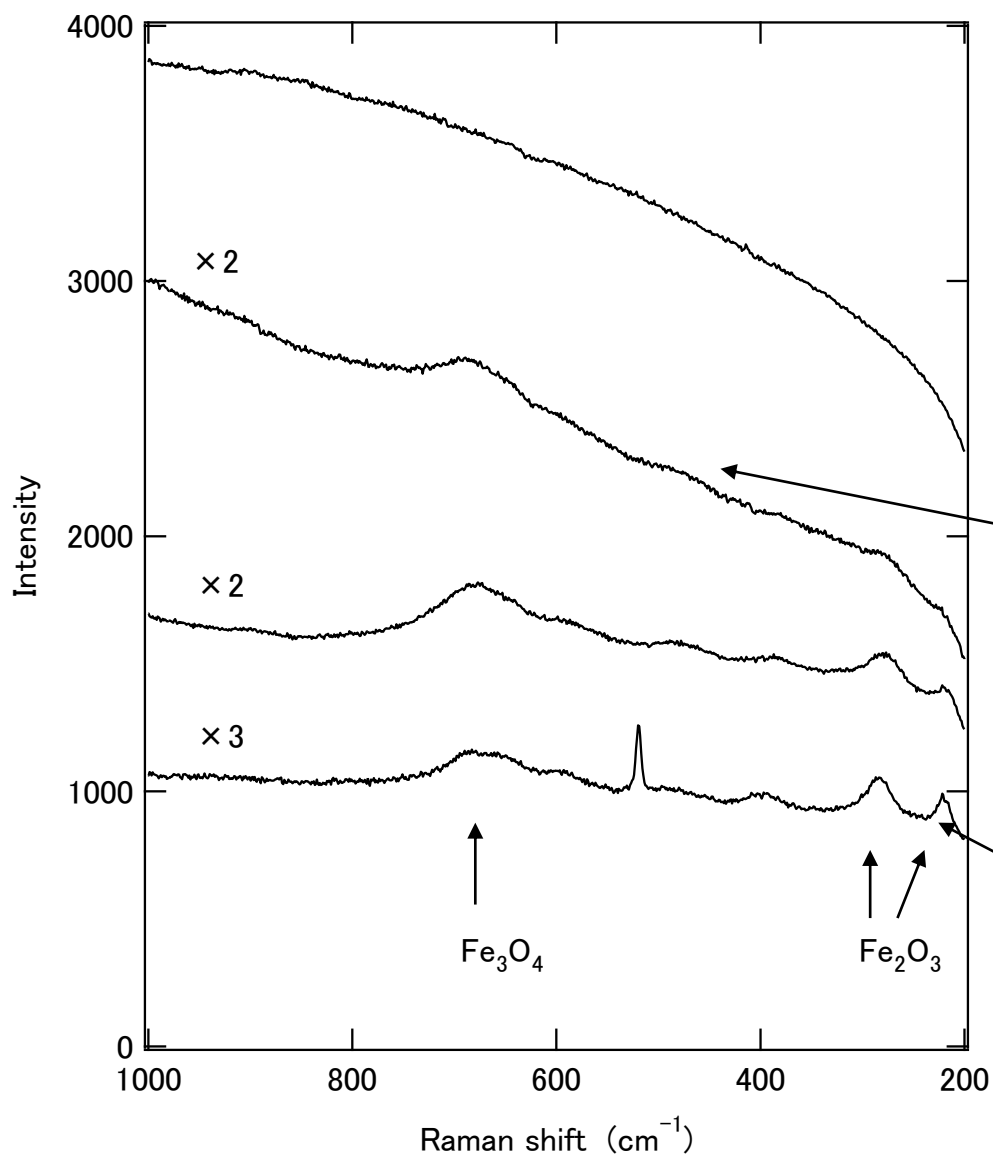


ハンバーガーに混入した黒色オイル状異物

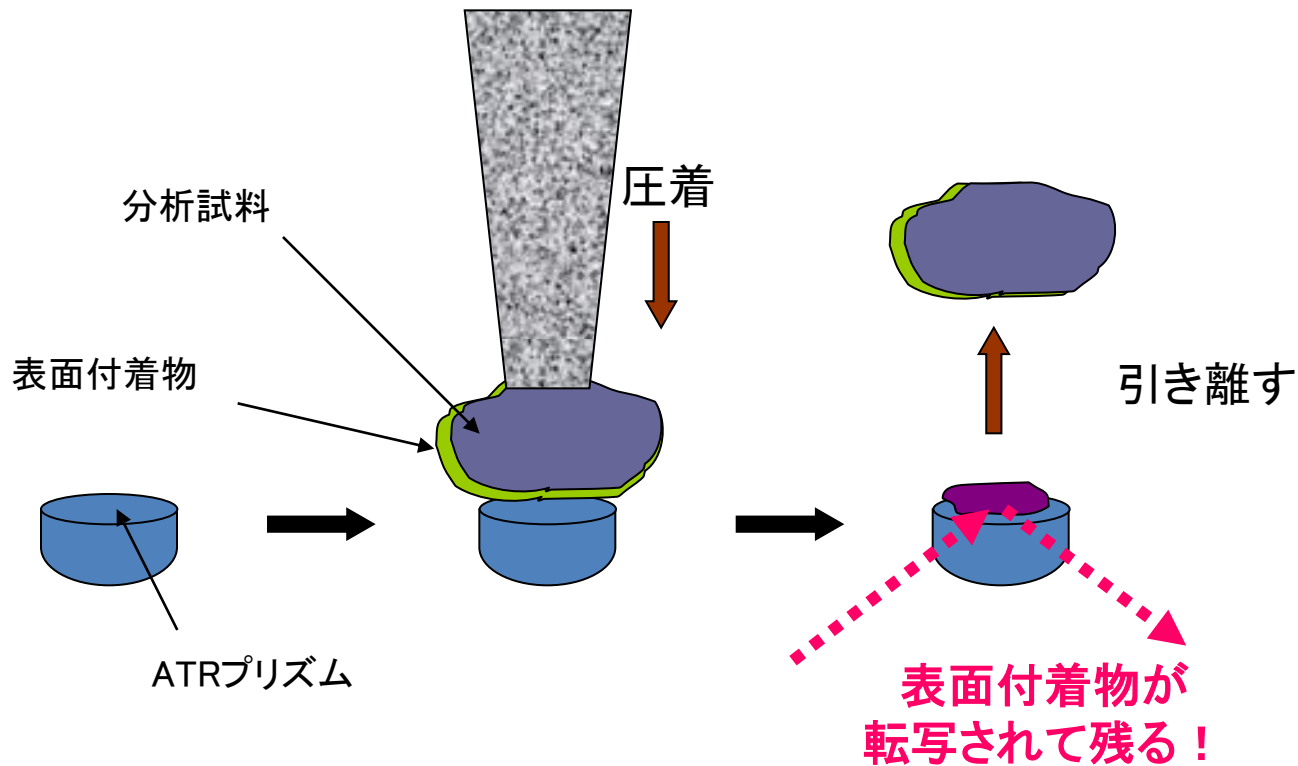


そのまま分析して比較すると油脂(トリグリセリド)しか認められない。
エタノールを滴下すると黒色異物だけ取り出せ、カルボン酸塩(●)と
フタル酸エステル(▼)の混合物であることが分かる。

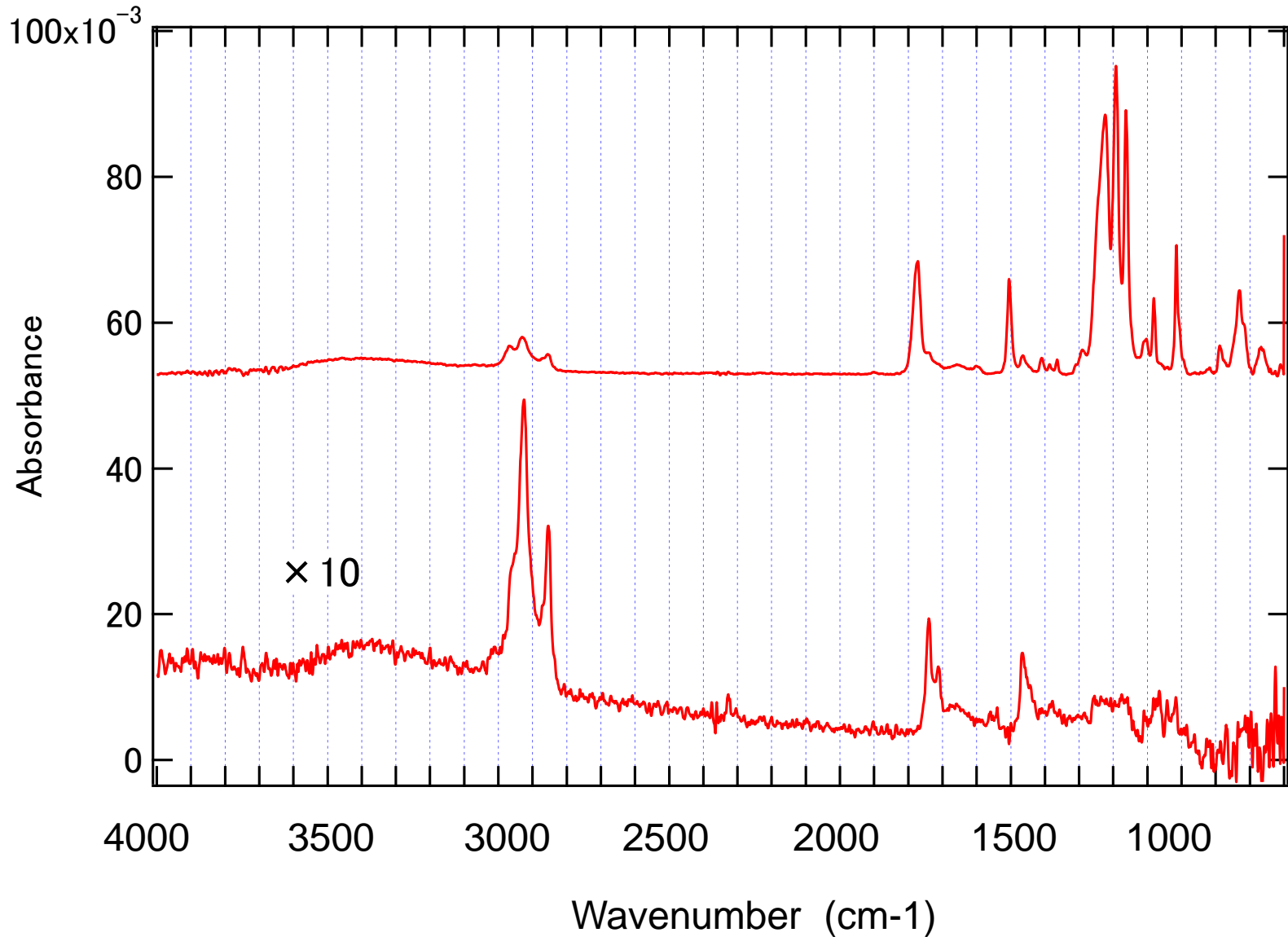
鶏肉中の黒色異物分析



ATR転写法による表面付着物の分析



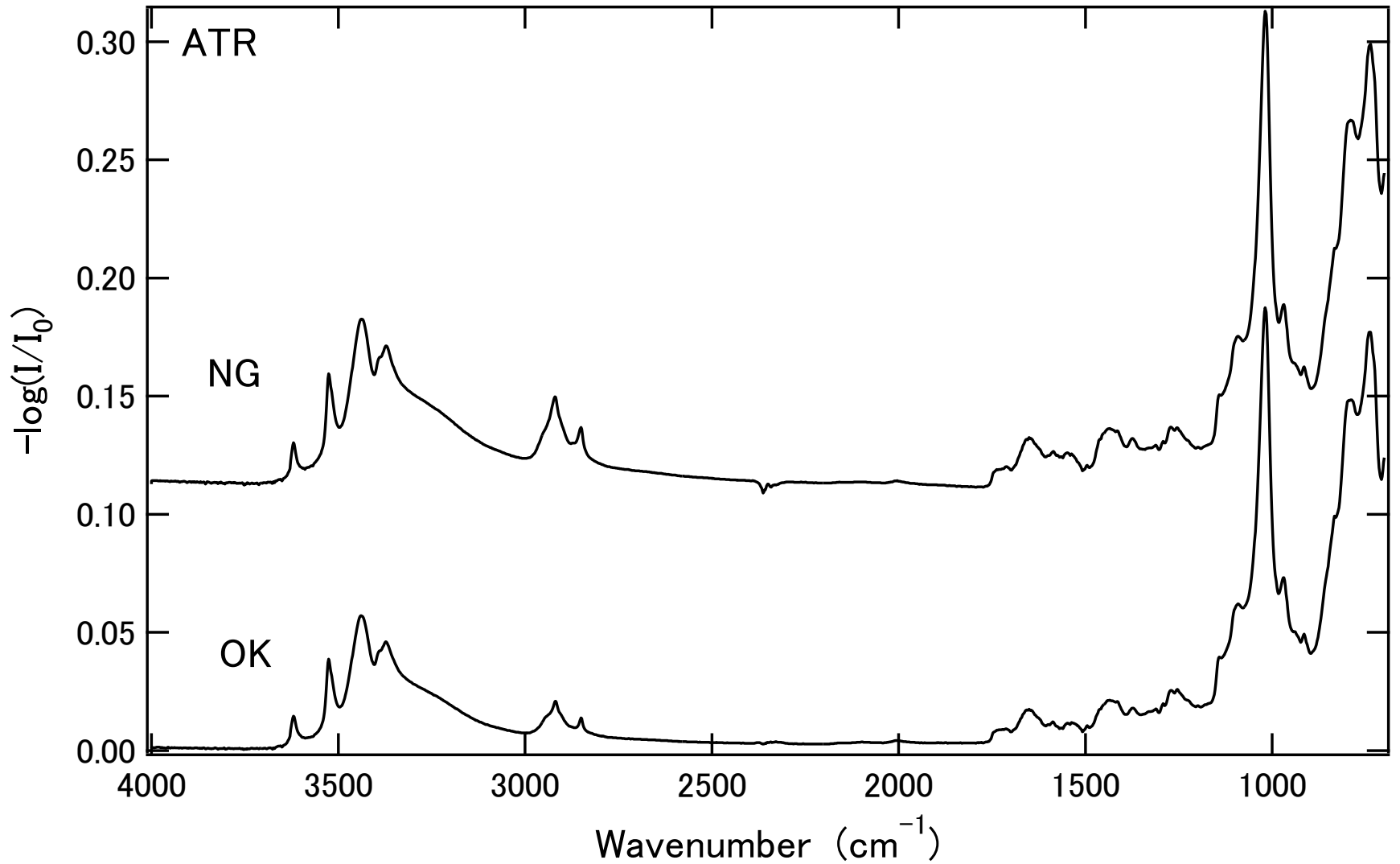
樹脂割れのATR転写法による分析結果



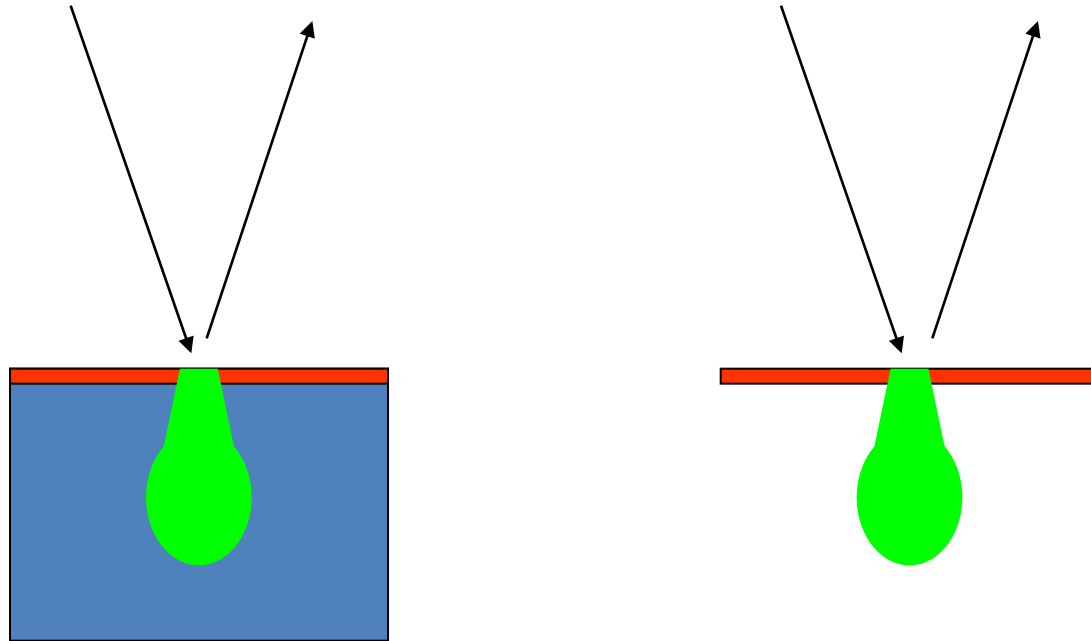
シミの分析



ATRスペクトル



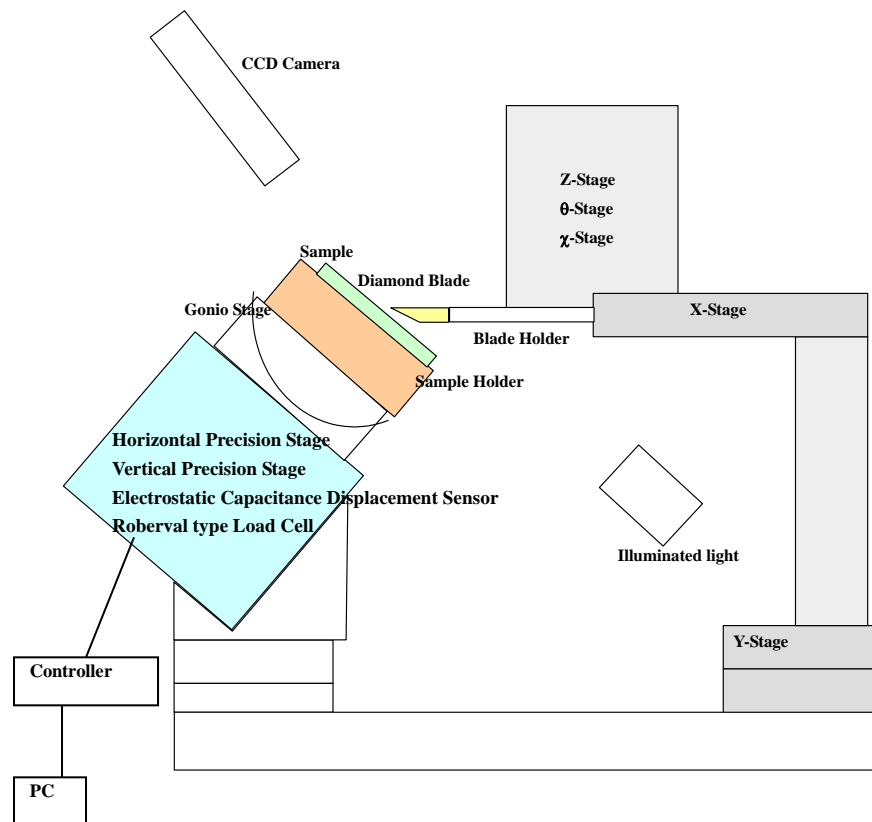
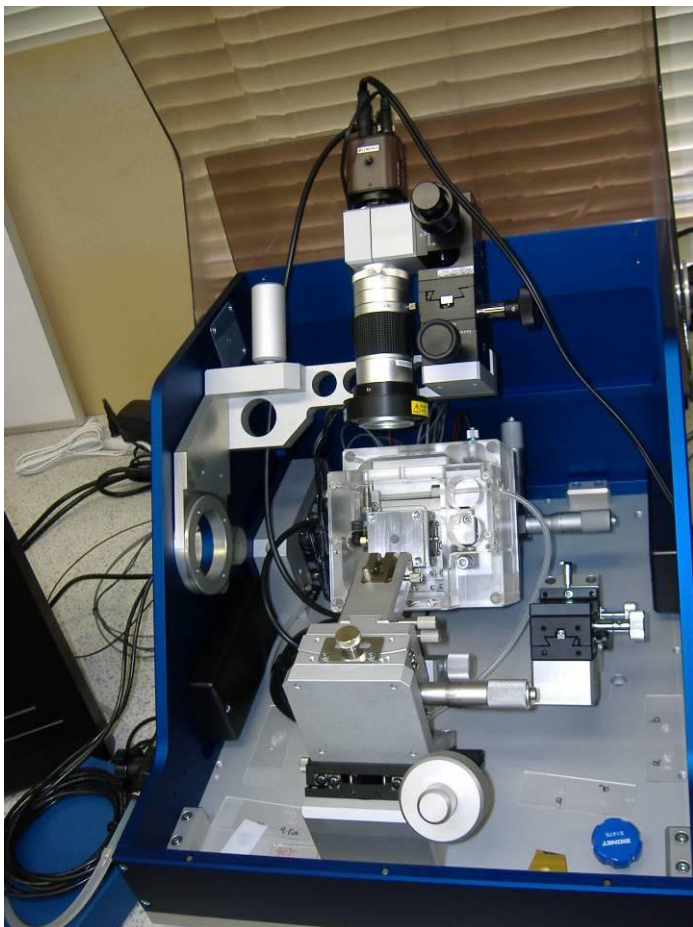
サブ μm 以下の表面層をどうやって分析するか



極薄膜をサンプリングできるか？

取り出したあと分析ステージまで持っていけるのか？

ナノキャッチャー法による表面サンプリング装置の開発

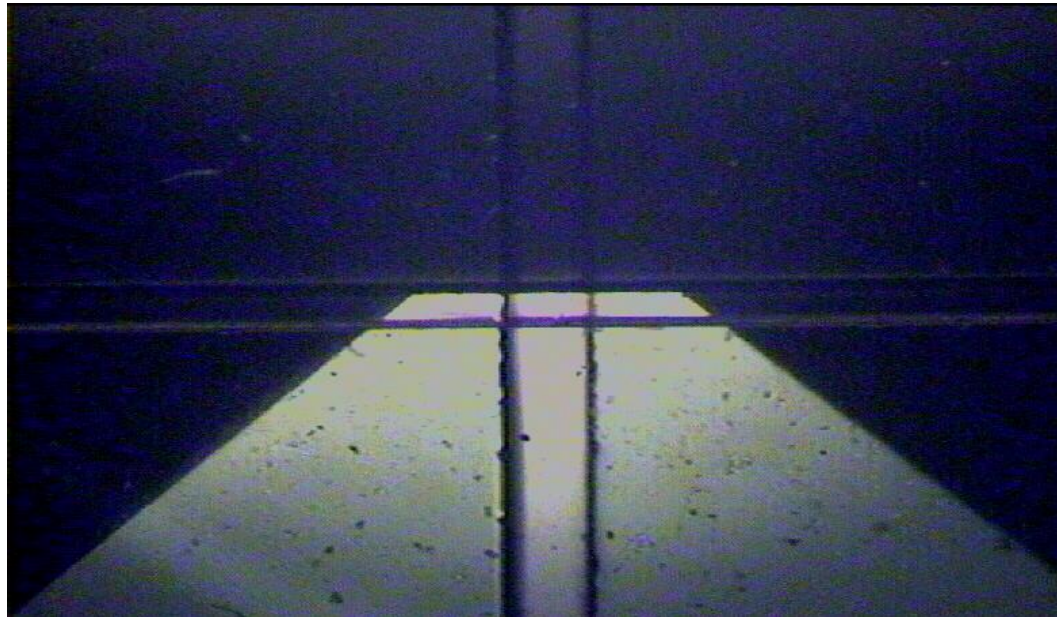


N. Nagai et.al, Applied Spectroscopy
63 (2009) 66.

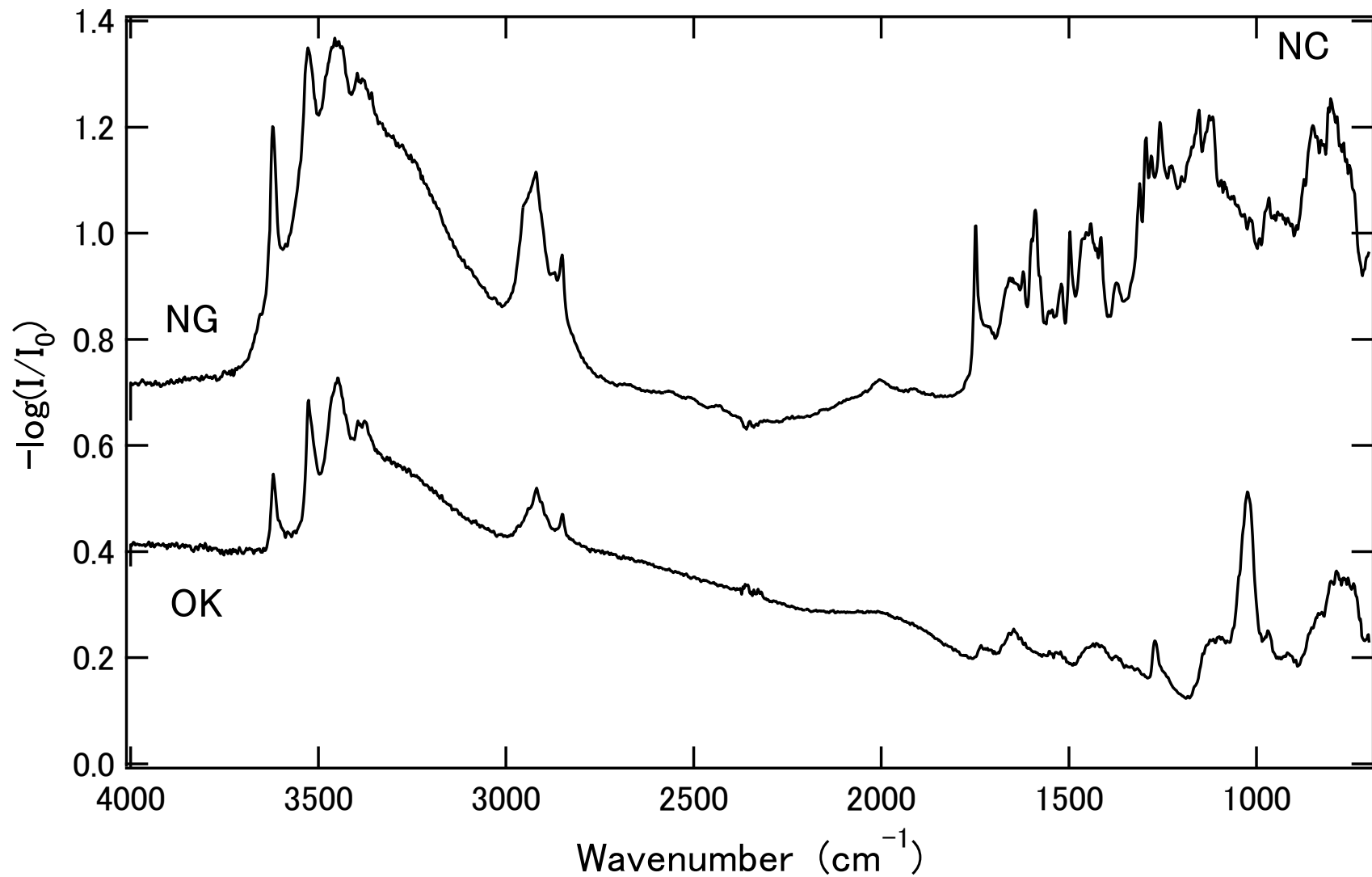
ナノキャッチャー法のサンプリング



ナノキャッチャー法による分析



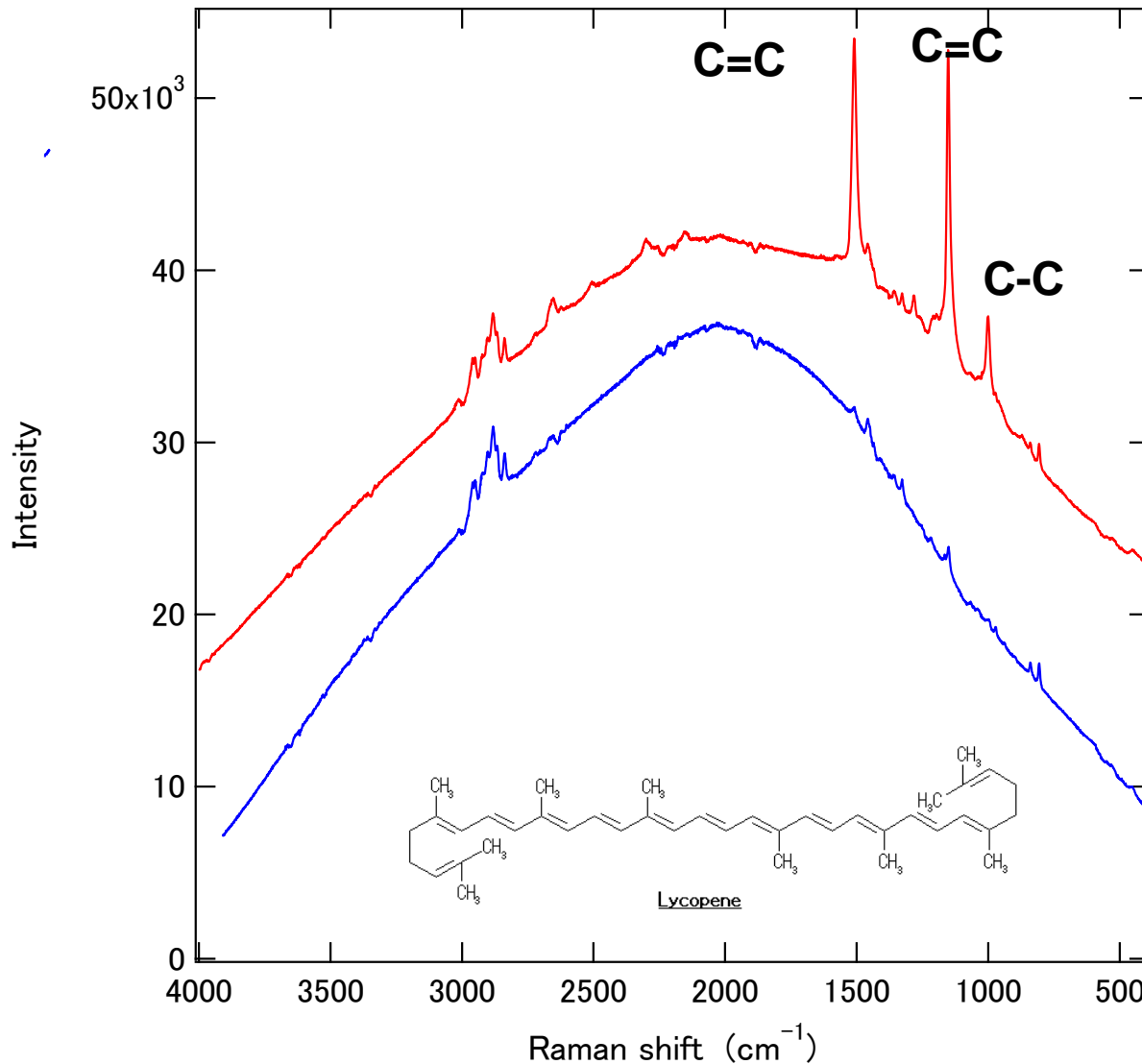
シミのNCスペクトル



しゃもじの変色

ラマン分光で変色由来成分を検出

ラマン散乱分析結果

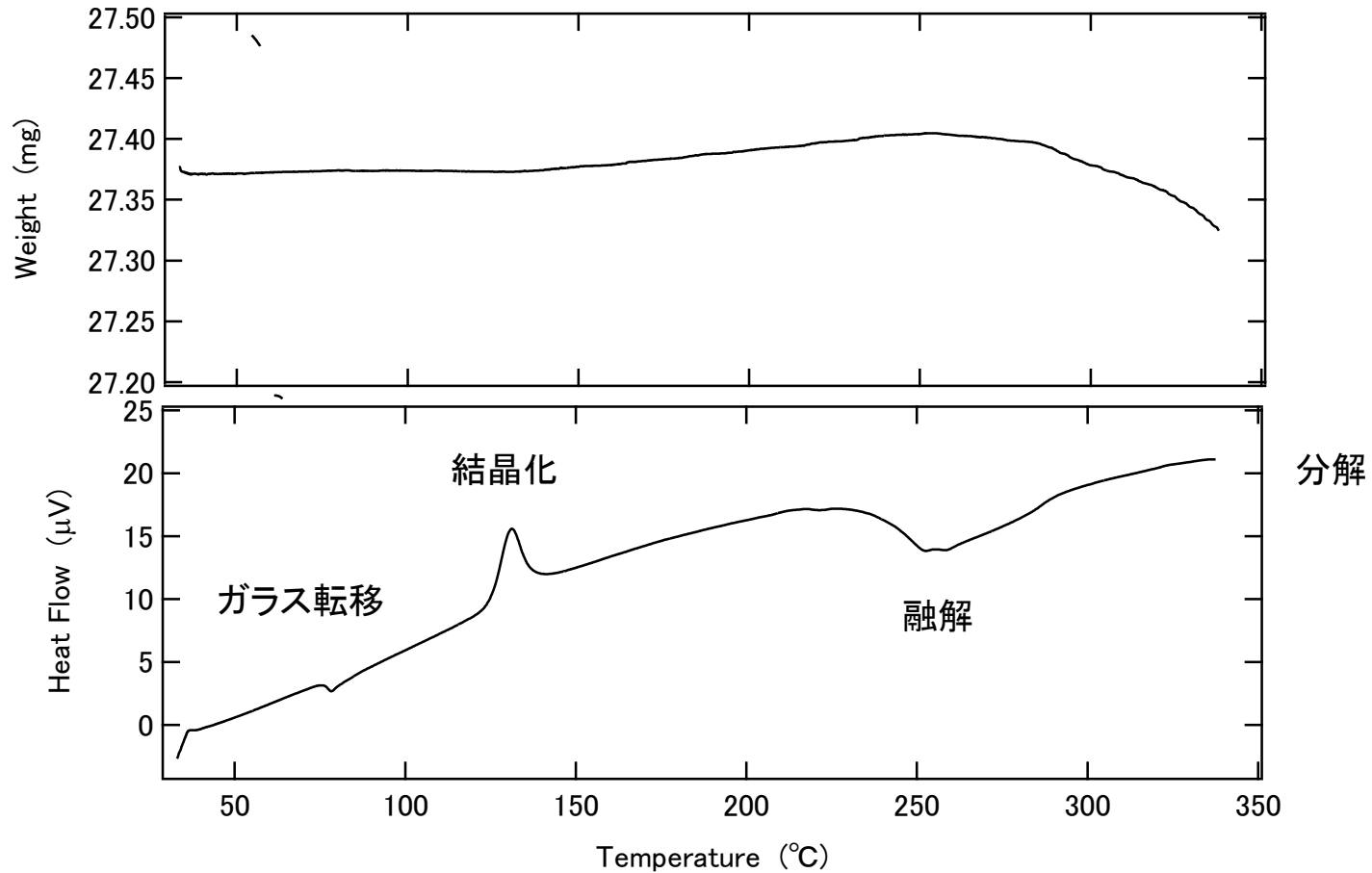


共役系を有する
カロテノイドが検出

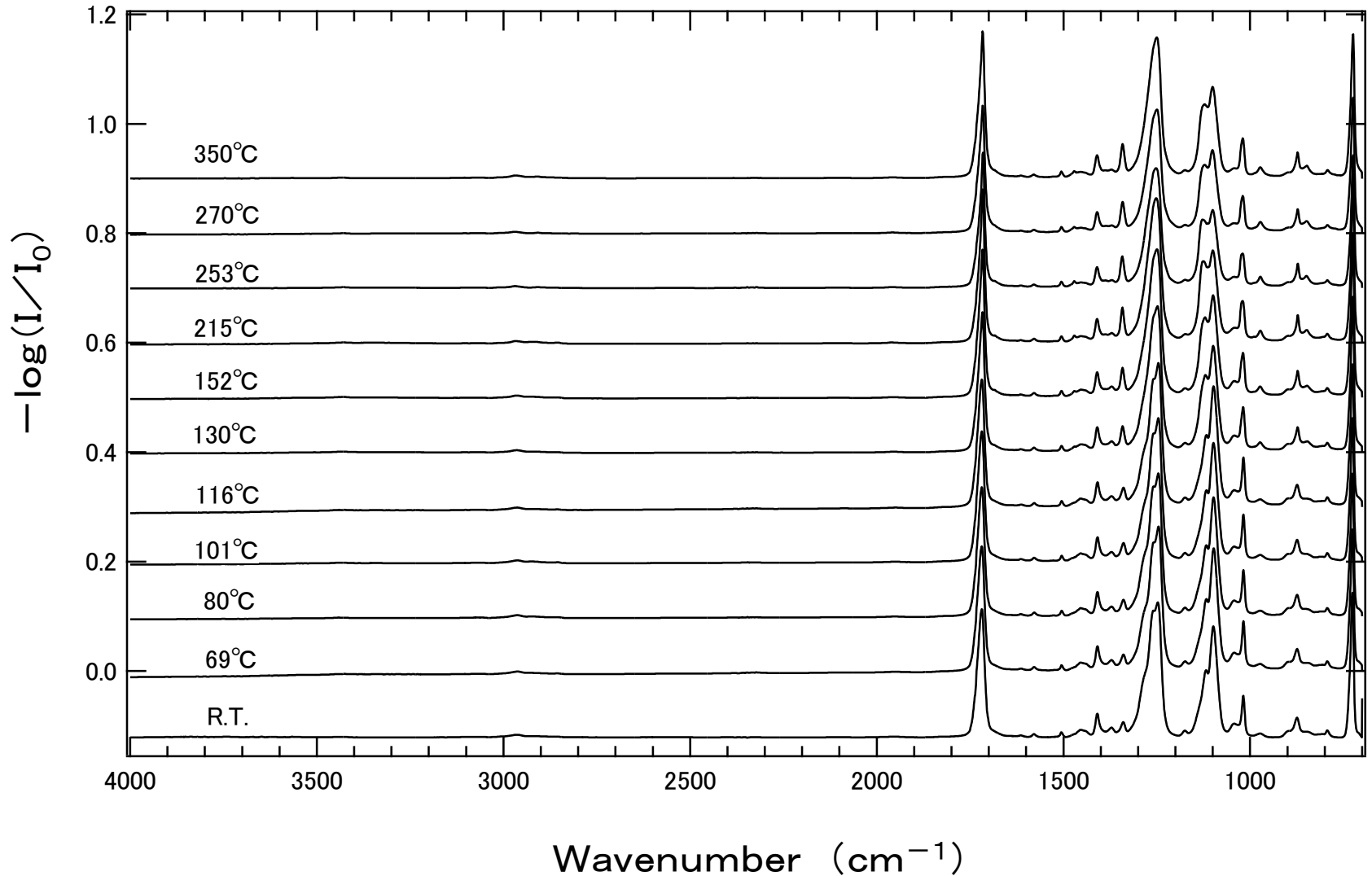
劣化(反応)解析

- 反応による化学構造変化をおさえておく。
- 劣化生成物のスペクトルもデータベースとしての価値がある。
- 劣化物が共存するとラマンでは蛍光がバックグラウンドとなりシグナルが取れないことがある。

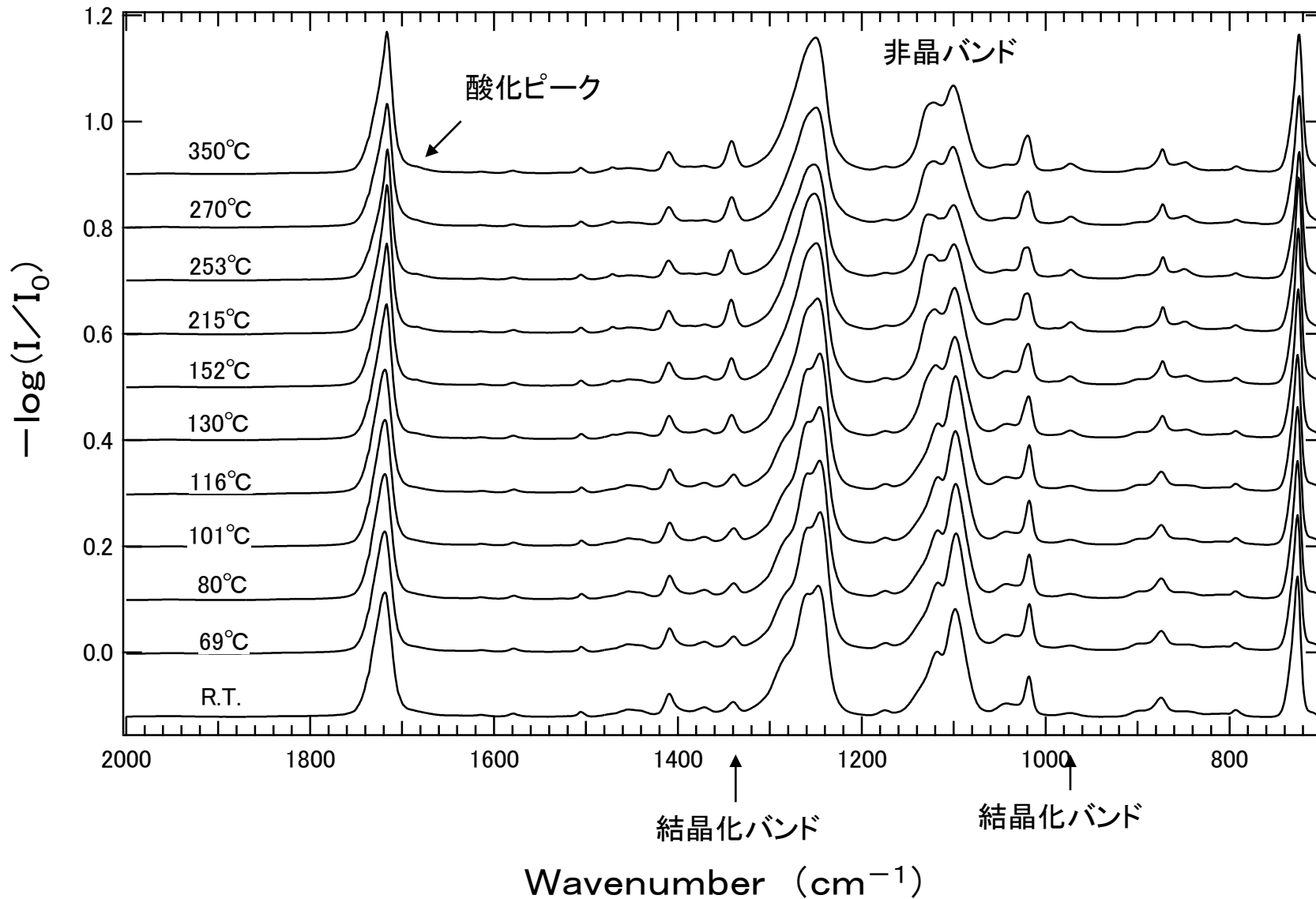
PETのTG/DTAチャート



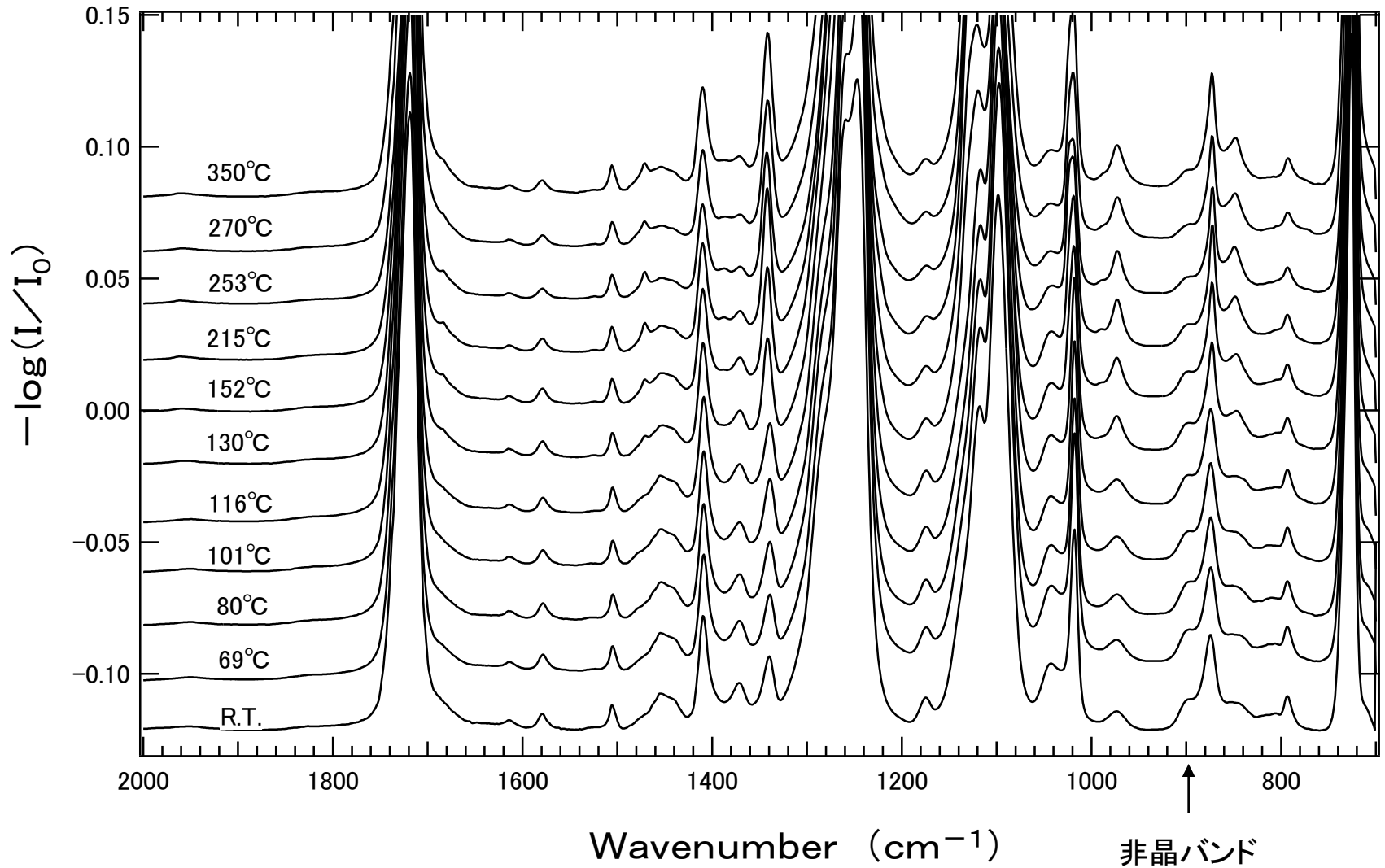
PETのIRスペクトル



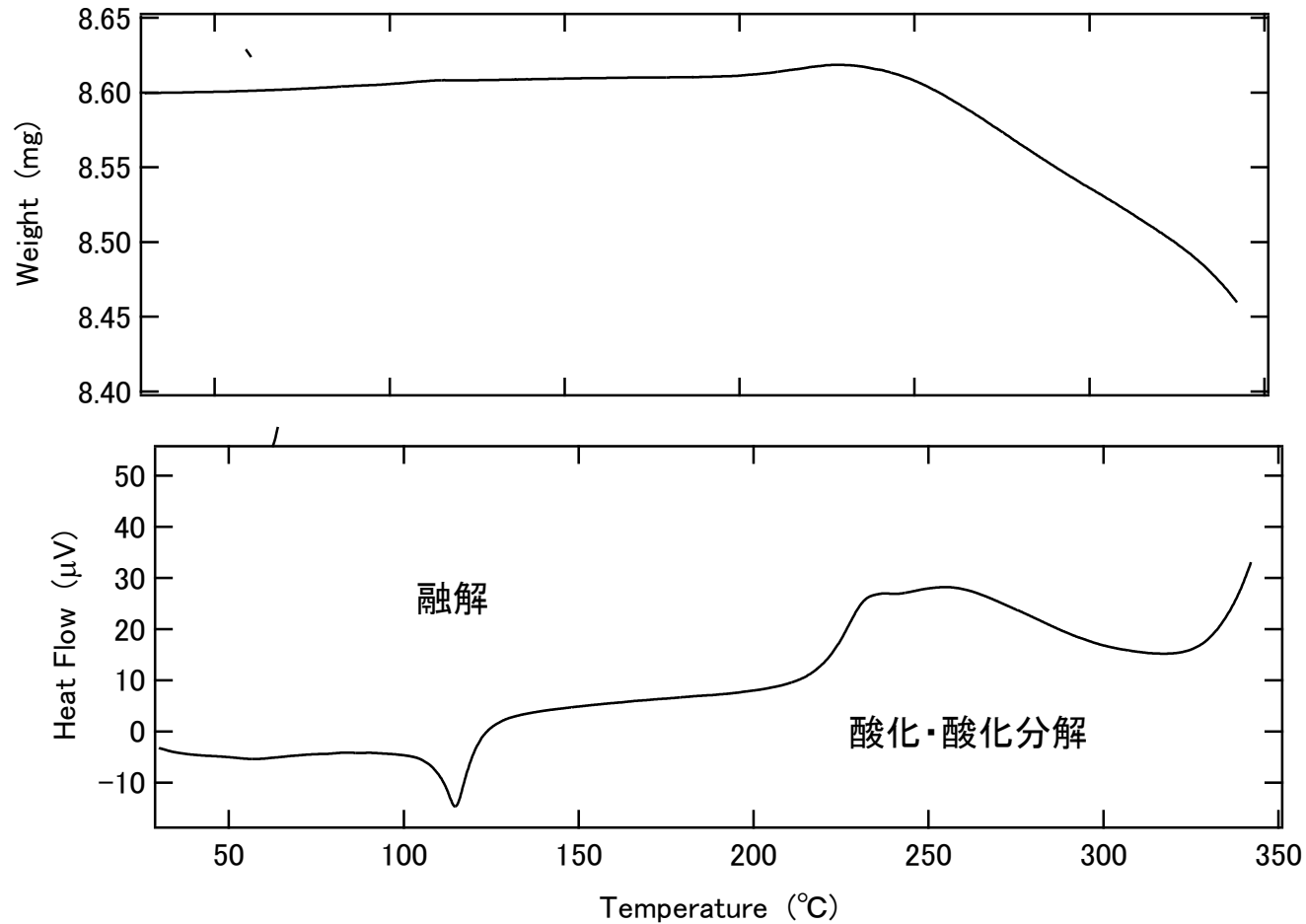
PETのIRスペクトル(拡大)



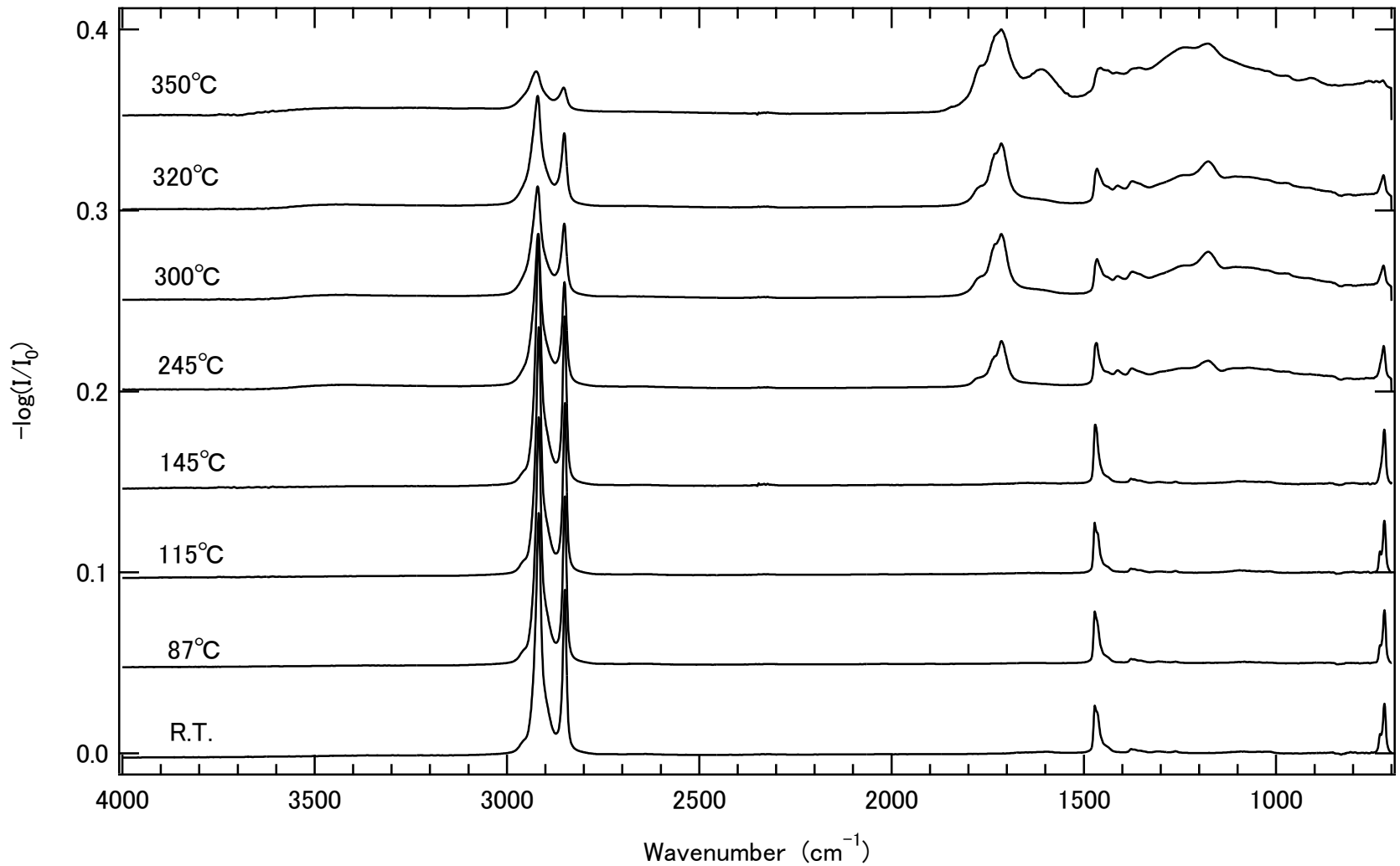
PETのIRスペクトル(拡大)



LDPEのTG/DTAチャート

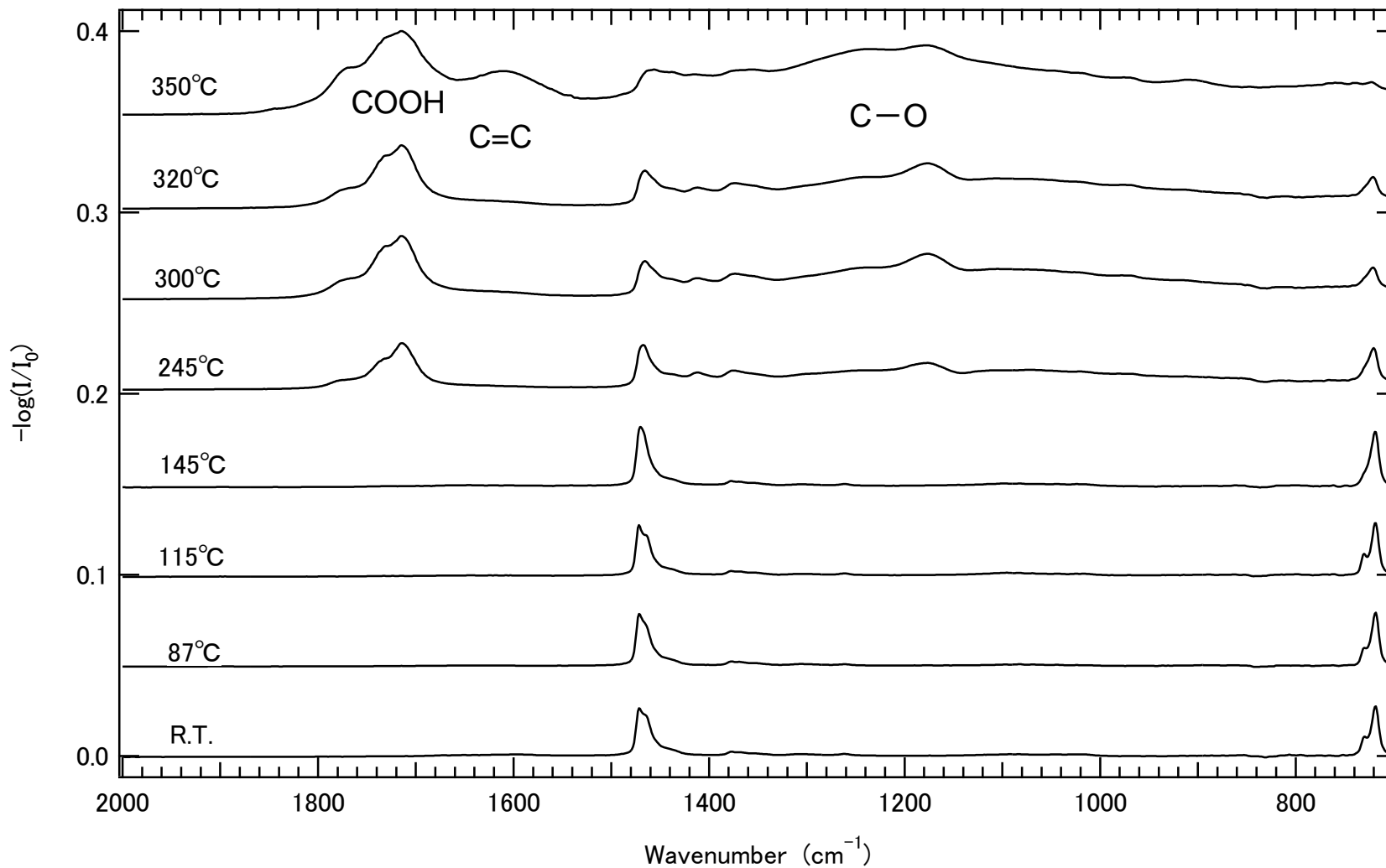


PEのIRスペクトル



PEのIRスペクトル(拡大)

C=O



クラマース・クローニツヒ変換

$$\tilde{r}(\omega) = \sqrt{R(\omega)} \exp[i\theta(\omega)]$$

$$\ln[\tilde{r}(\omega)] = \ln \sqrt{R(\omega)} + i\theta(\omega)$$

$$\tilde{r} = \frac{\tilde{n} - 1}{\tilde{n} + 1}$$

$$\theta(\omega) = -\frac{2\omega}{\pi} \wp \int_0^{\infty} \frac{\ln \sqrt{R(s)}}{s^2 - \omega^2} ds$$

$$n = \frac{1 - R}{1 + R - 2\sqrt{R} \cos \theta}$$

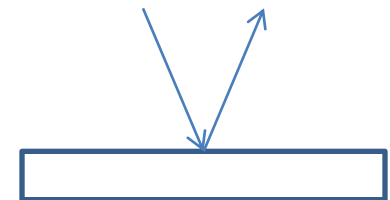
$$\kappa = \frac{2\sqrt{R} \sin \theta}{1 + R - 2\sqrt{R} \cos \theta}$$

クラマース・クローニツヒ変換を使う場合の注意点

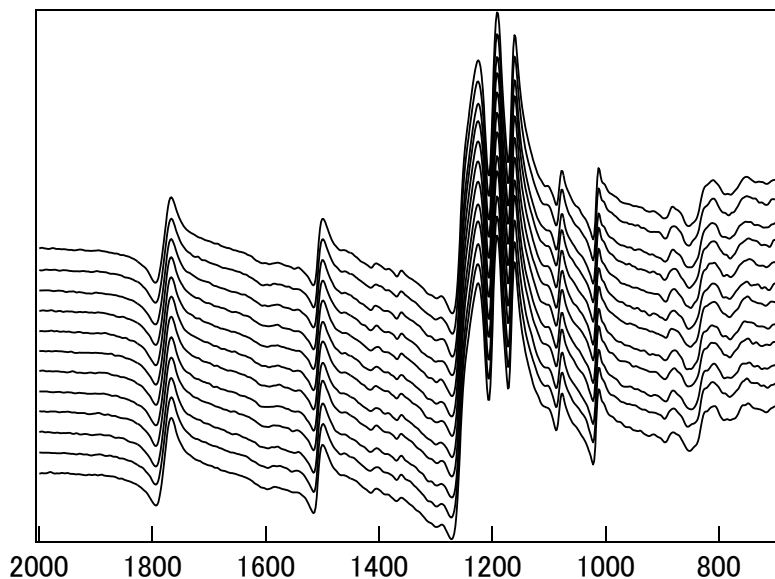
屈折率(n)と消衰係数(k)を計算する場合は特に以下に注意する。

- (1)入射角は小さくとる(12° 程度)
- (2)表面反射のみが必要(裏面反射は裏面を荒らすなどして除去する)
- (3)できるだけ広い周波数領域を測定し、データがない場合は外挿する。

定性分析に利用する場合は(1)に注意し、裏面反射が返ってこない吸収が大きな波数領域に適用する。



未処理試料のKKT後スペクトル

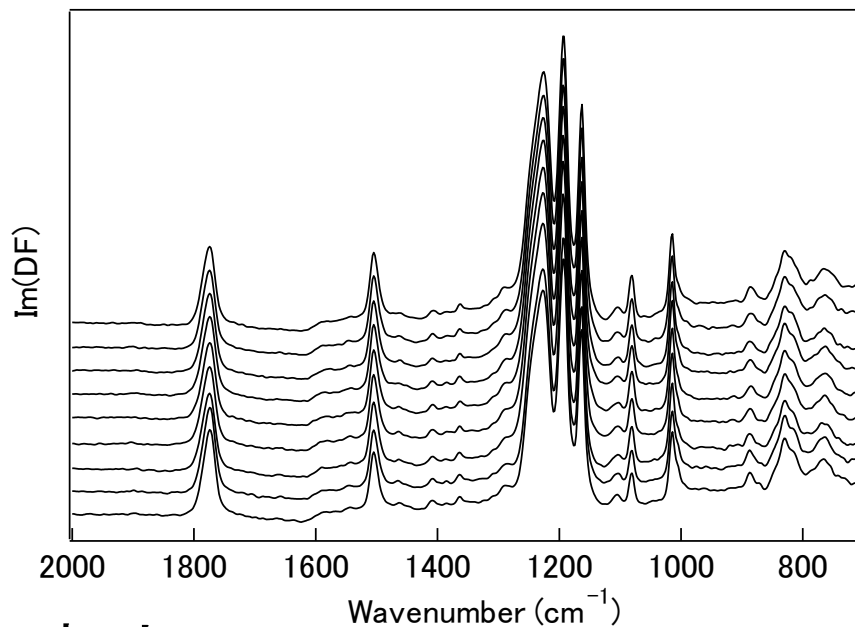
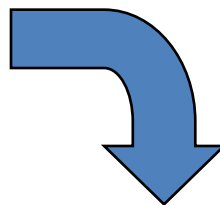


反射スペクトル

N. Nagai et.al, Polymer Degradation and Stability, 81 (2003) 491-496.

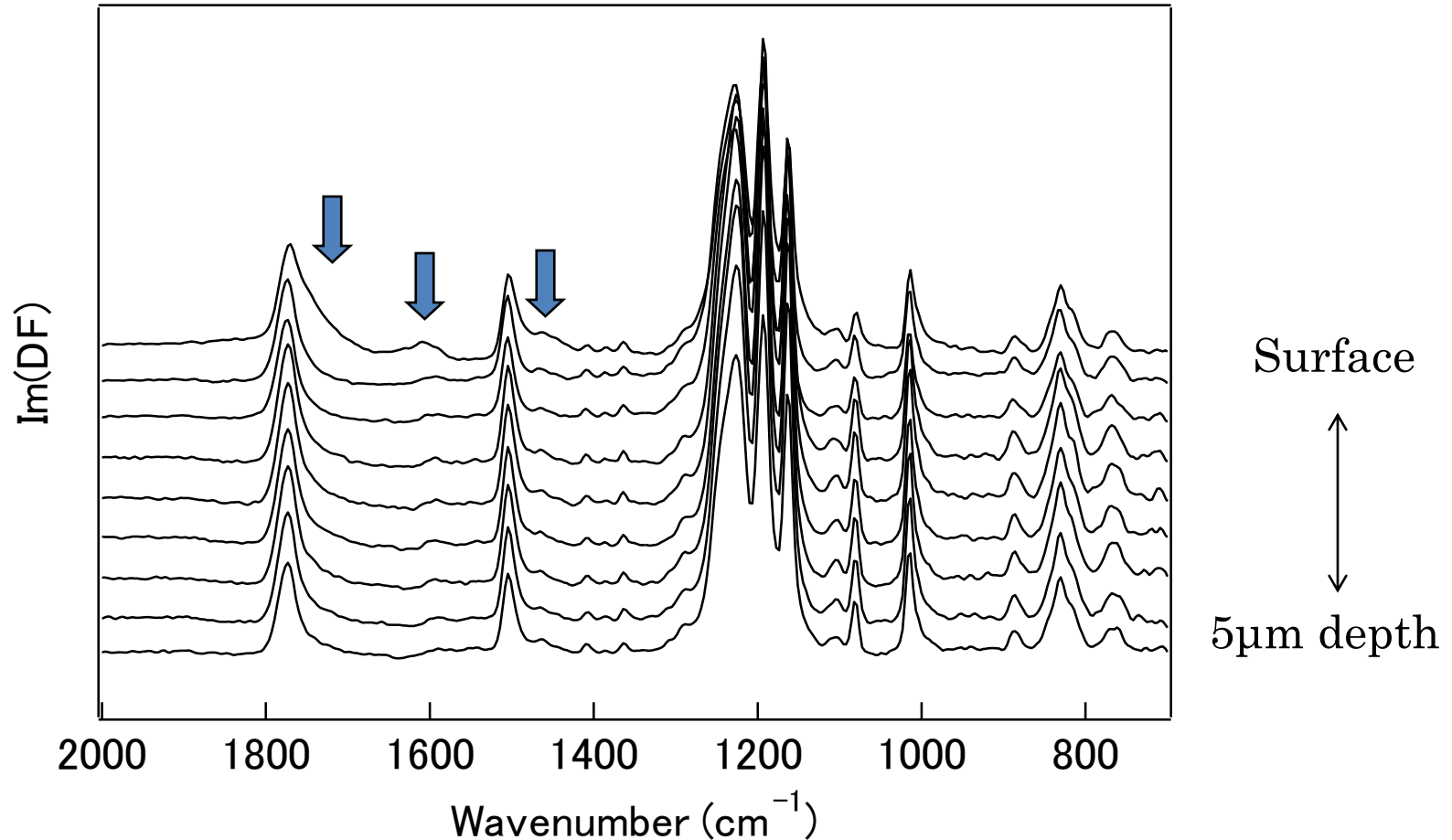
Surface
↑↓
5μm depth

Kramers-Kronig変換 (KKT)



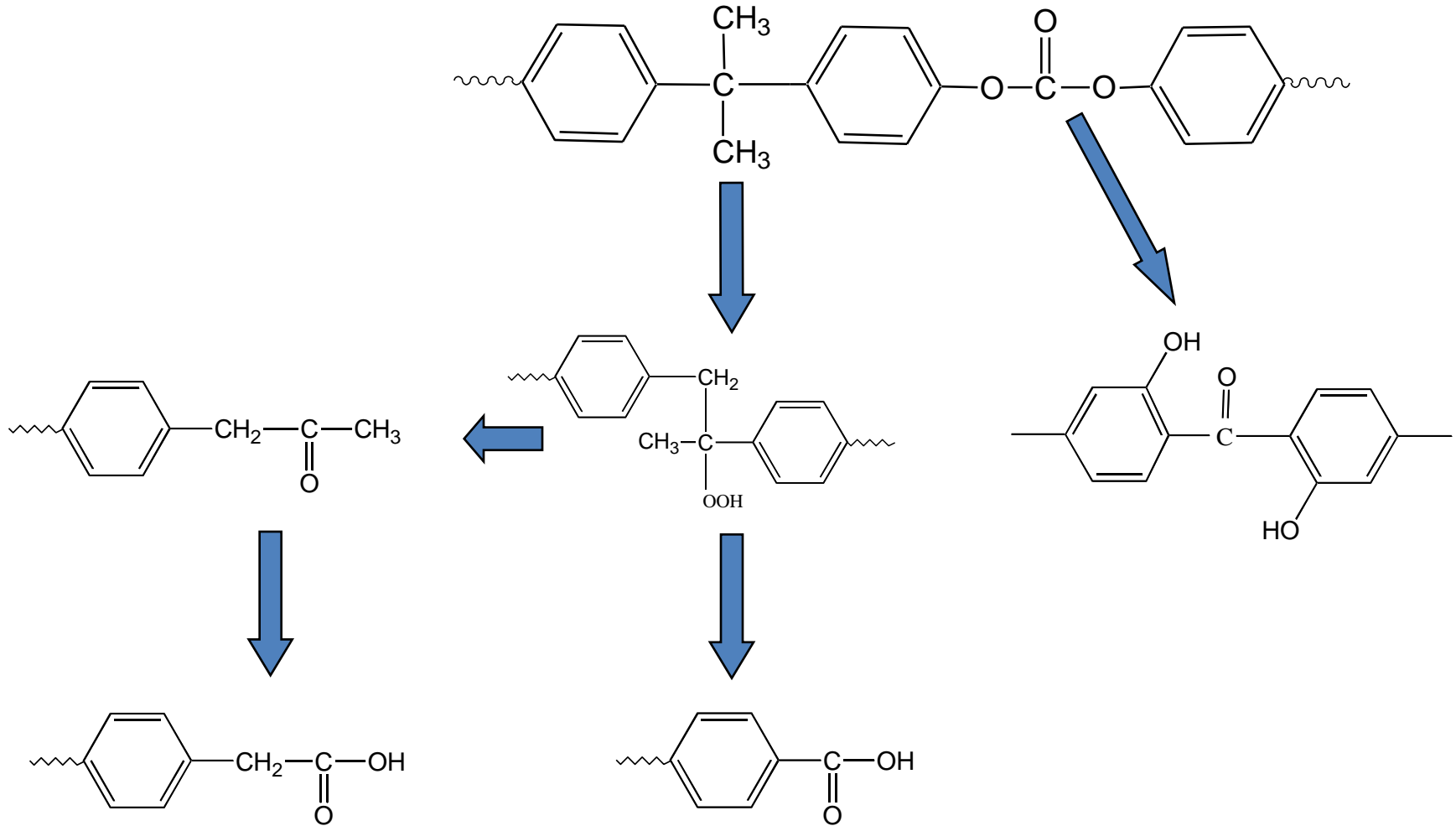
吸収スペクトル相当

72hr処理後試料のKKT後スペクトル



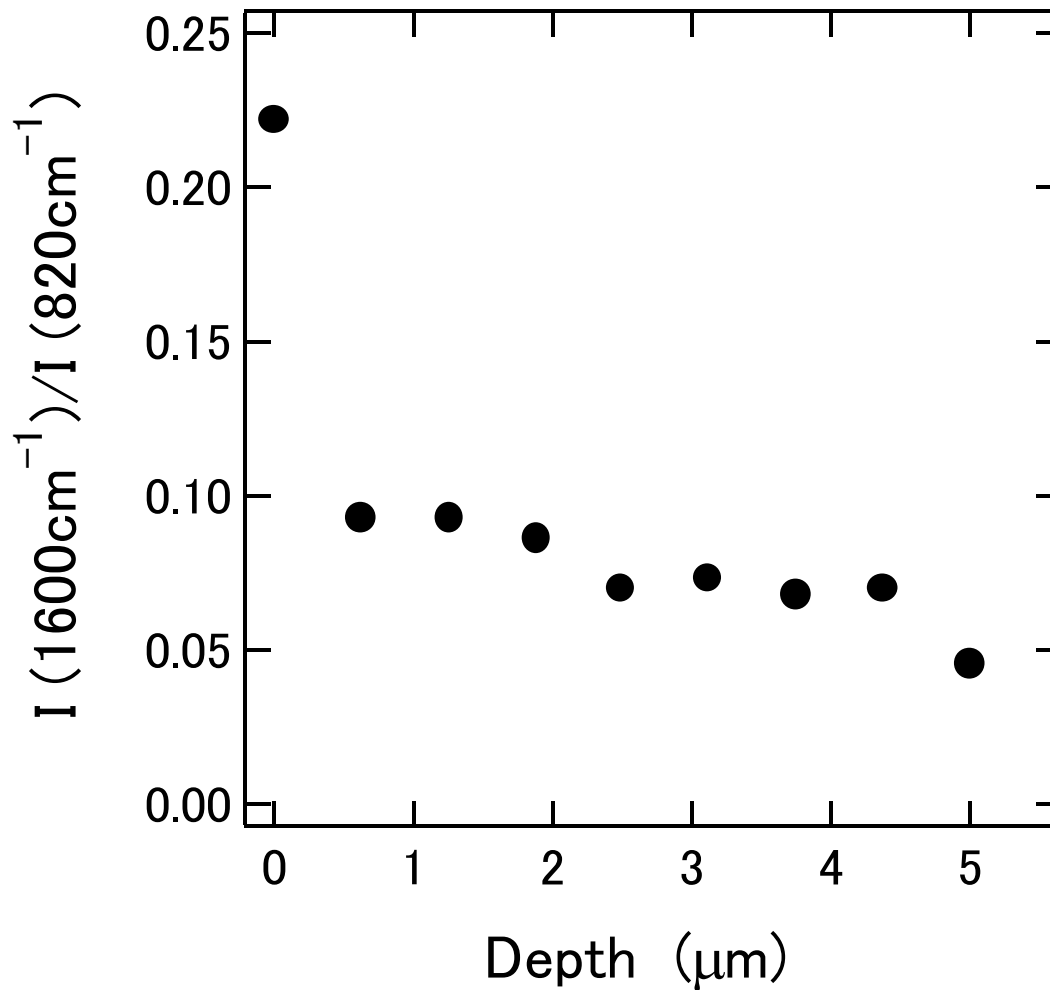
表面近傍でケトンやカルボン酸が形成されている

構造変化モデル



(A.Rivaton et.al., Polymer Degradation and Stability, 75, 17(2002))

劣化構造の深さ方向変化

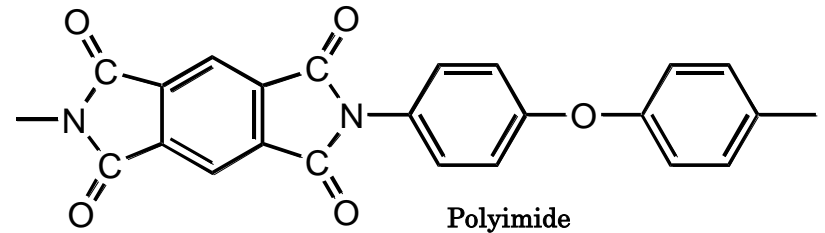


表面近傍0.5 μm 程度の領域に大きく構造変化した領域が存在

PI/Cu試料

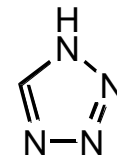
Polyimide (1.5 μm) / Cu (0.3 μm) / Si

PI は250°C 30分間 キュアされ、
121°C 100%湿度で24 時間保持.



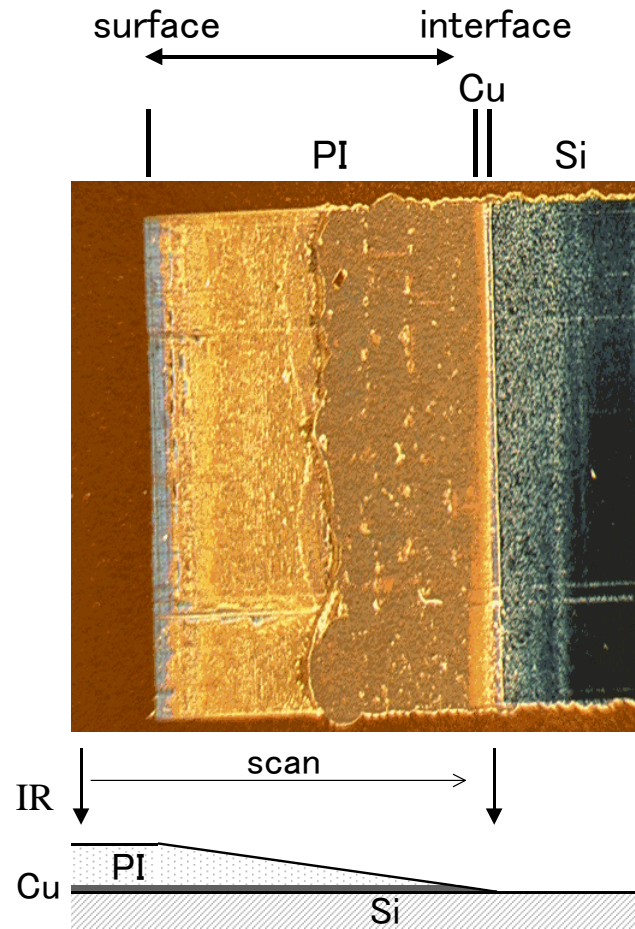
試料1 添加なし

試料2 1wt% 1H-tetrazole 添加

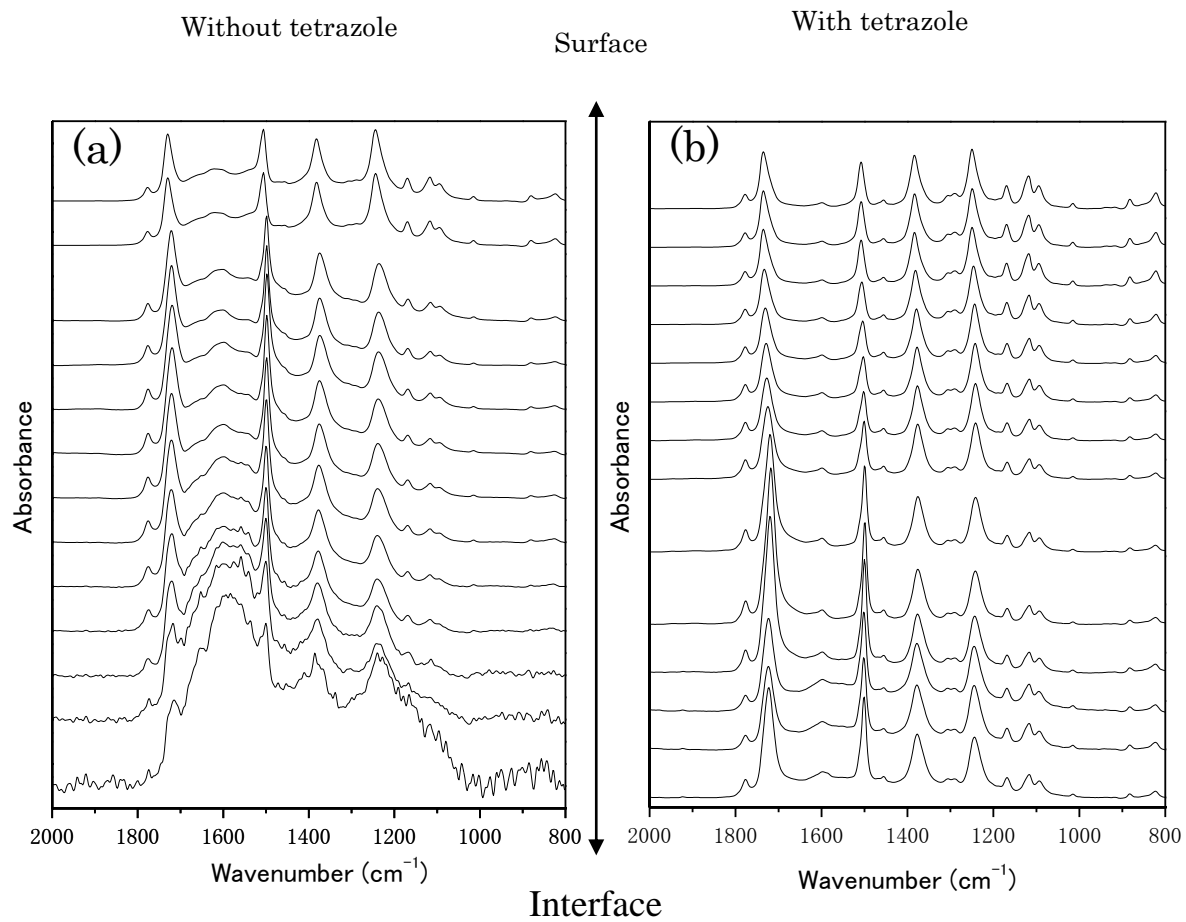


N. Nagai et.al, Applied Surface Science 171
(2001) 101-105.

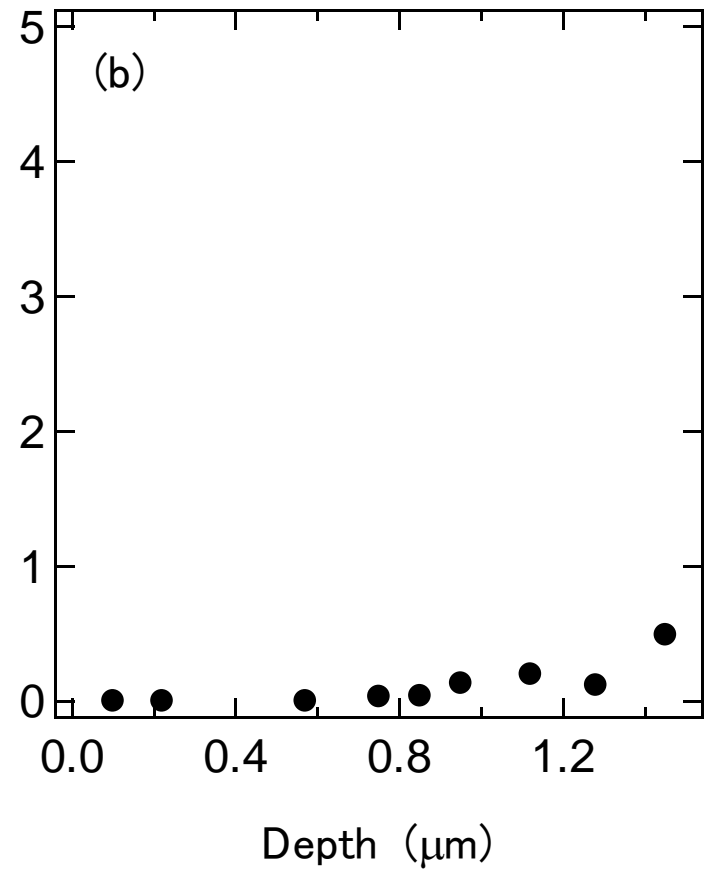
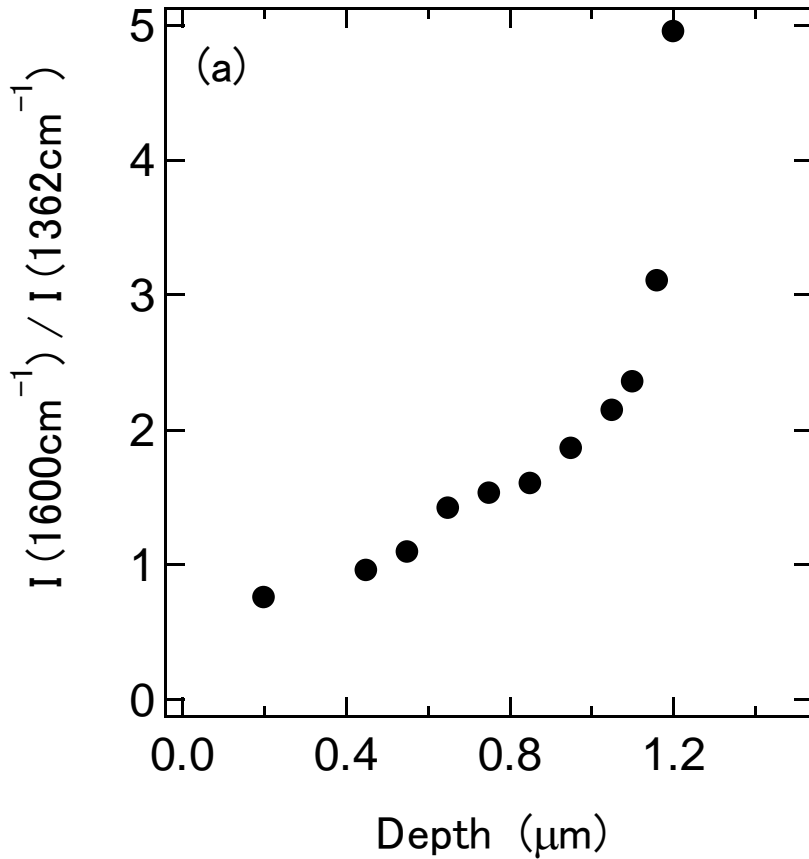
切削面の光学顕微鏡写真



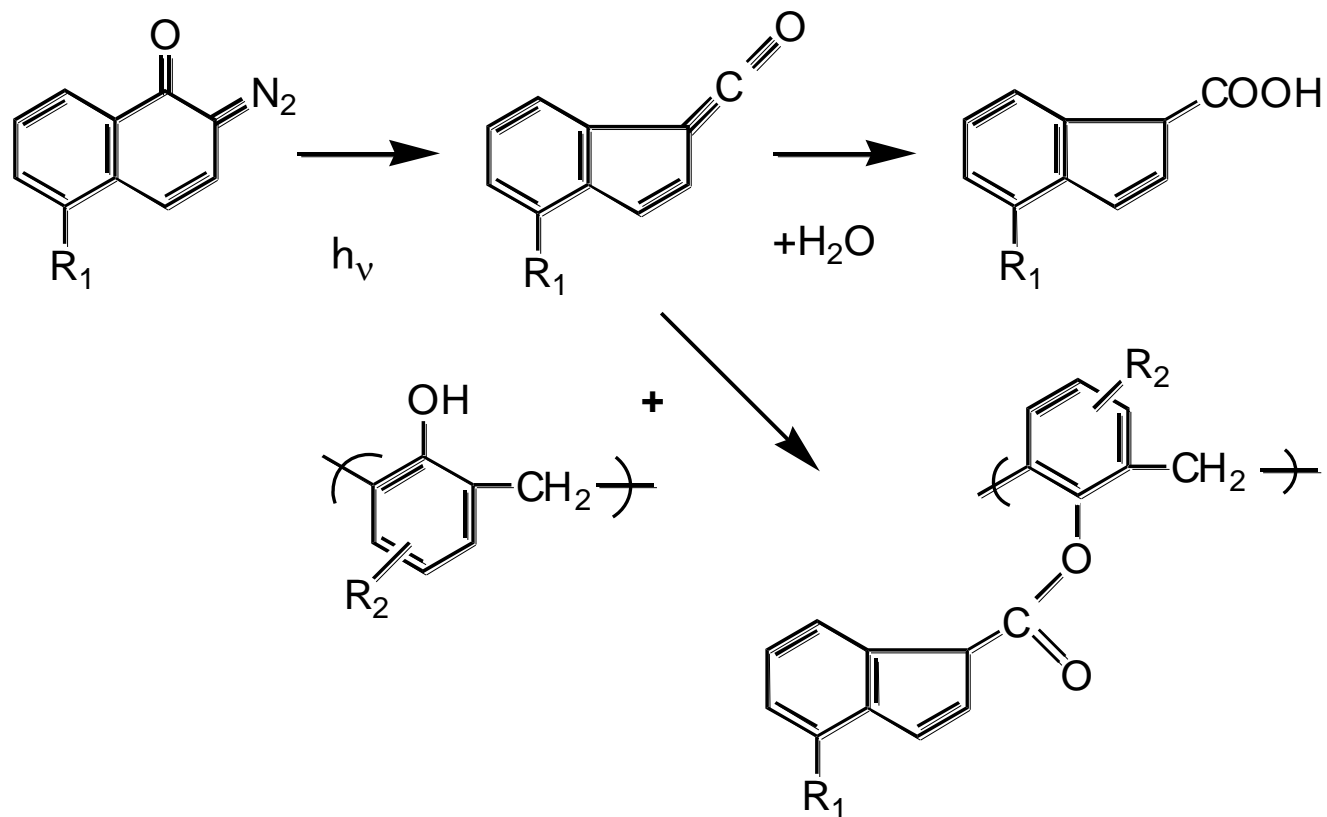
ラインスキャンIR反射スペクトル



カルボン酸塩の深さ分布

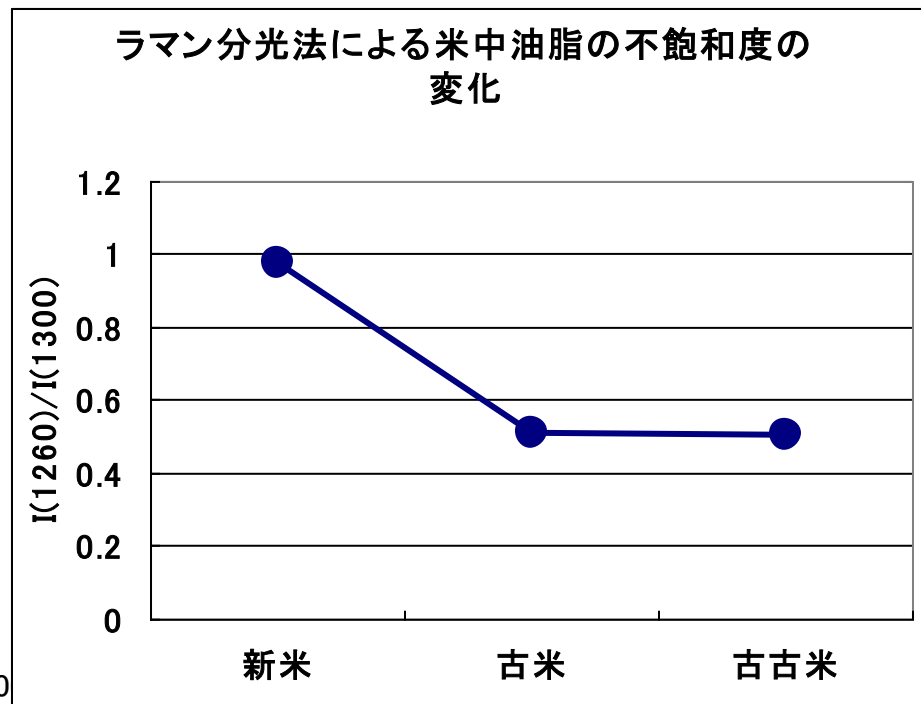
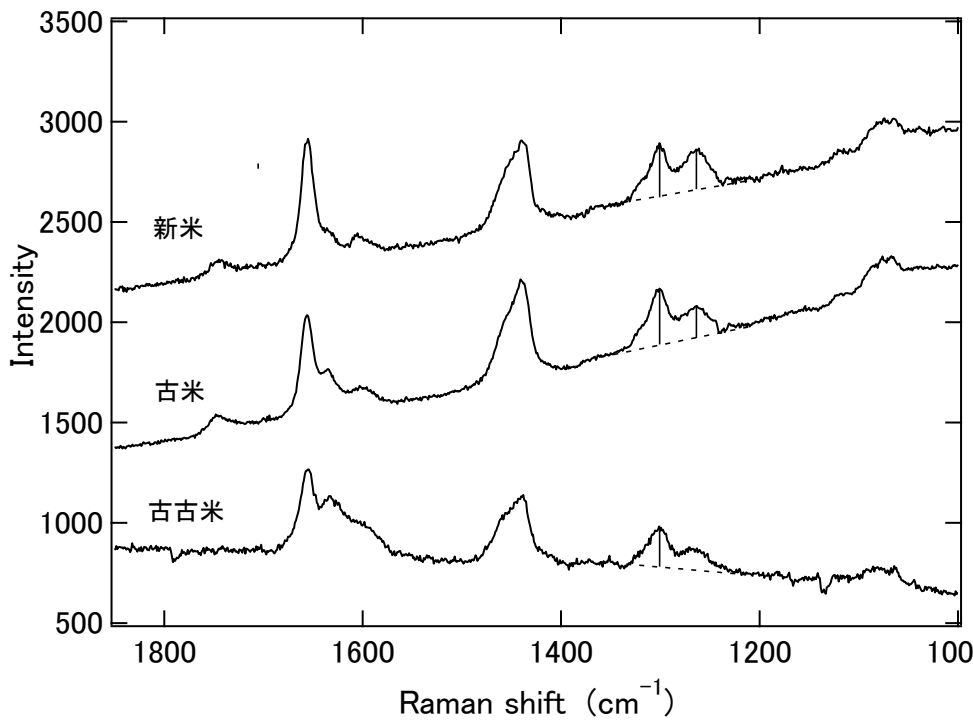
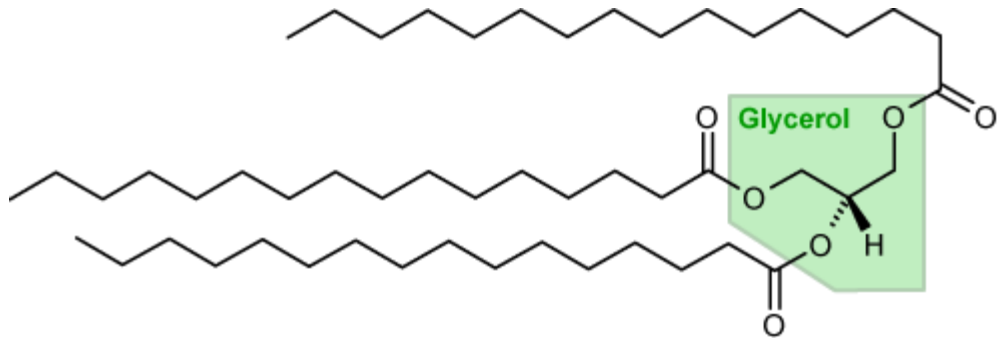
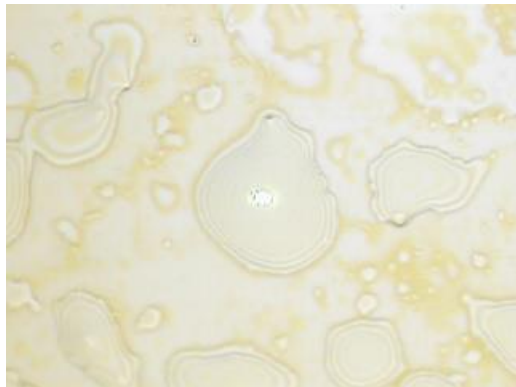


レジストの光照射反応

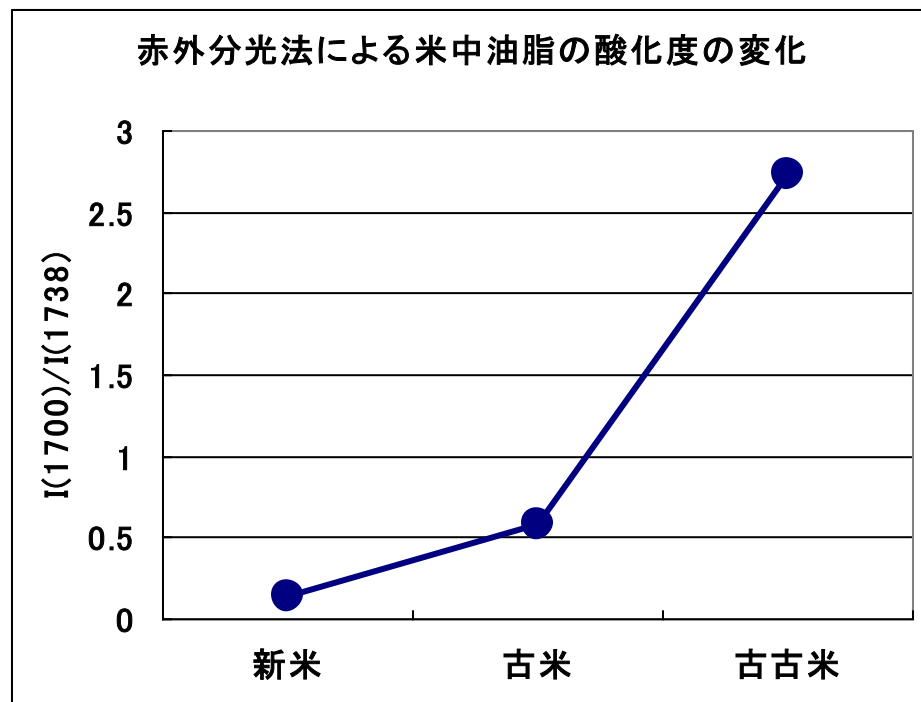
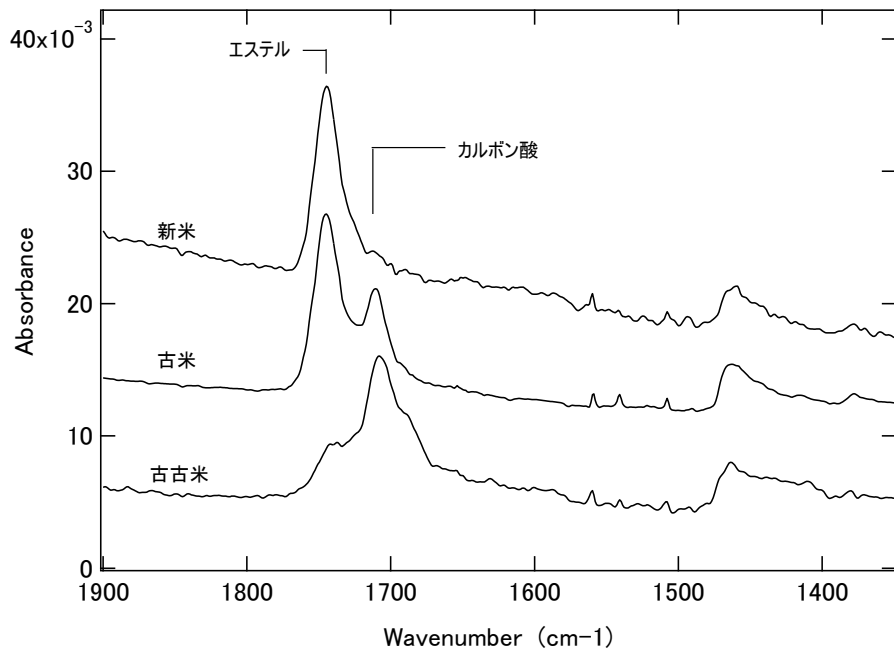


N. Nagai et.al, Surface and Interface Analysis
34 (2002) 545-551.

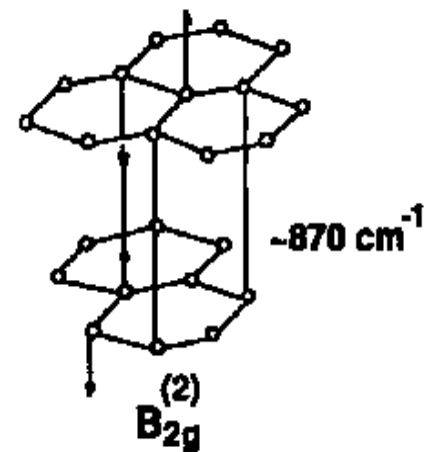
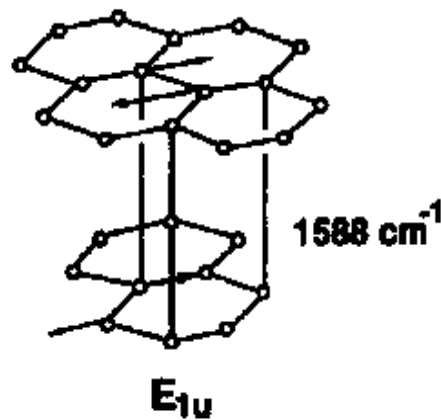
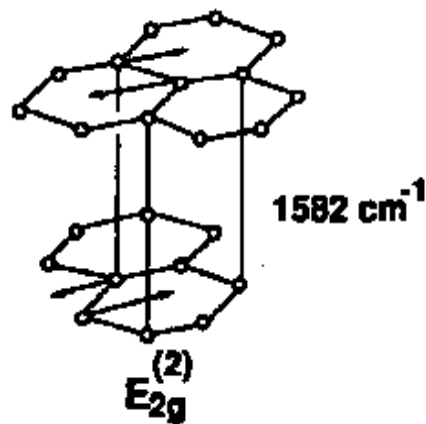
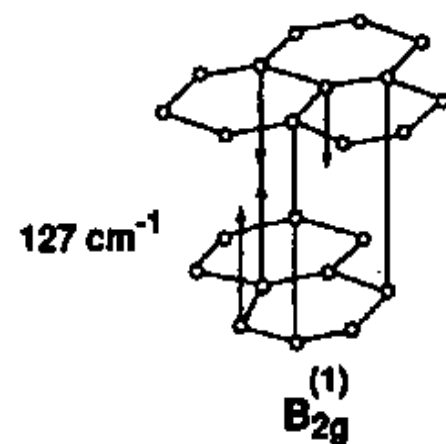
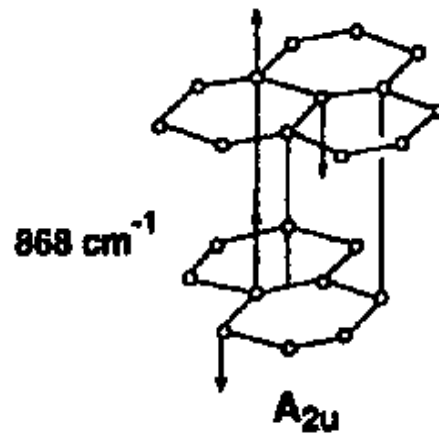
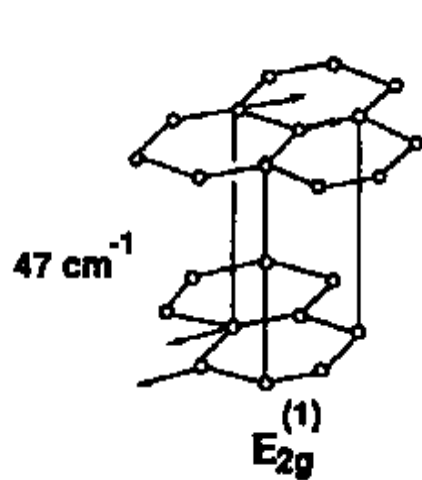
米の劣化分析 不飽和度



食品の変性 米の劣化分析 酸化



グラファイトの振動モード



ラマン活性

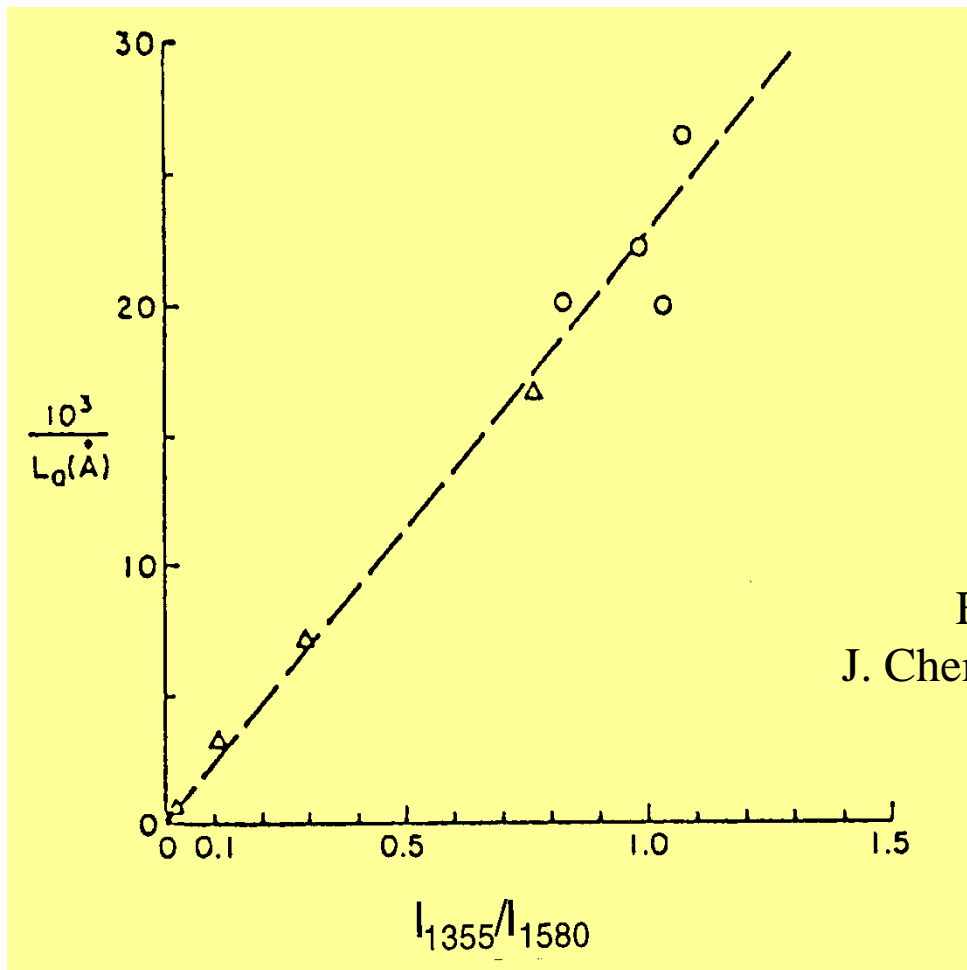
赤外活性

光学的不活性

材料特性評価

- キーバンドを見つける
- データ処理を工夫する
- 官能基だけではなく配向やコンフォメーションなどについても考察し、高次構造変化について推定する。

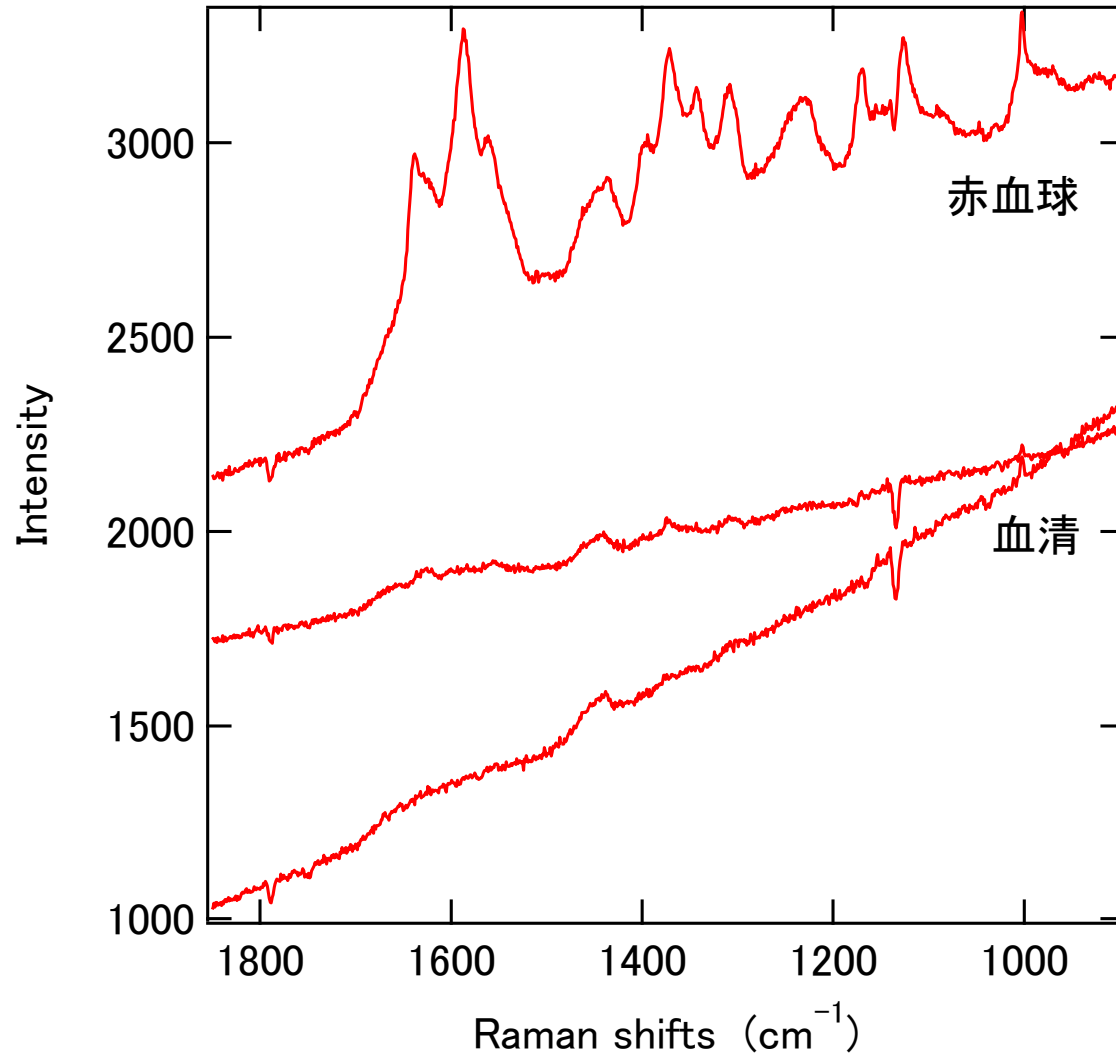
I_{1355}/I_{1580} とLaの相関



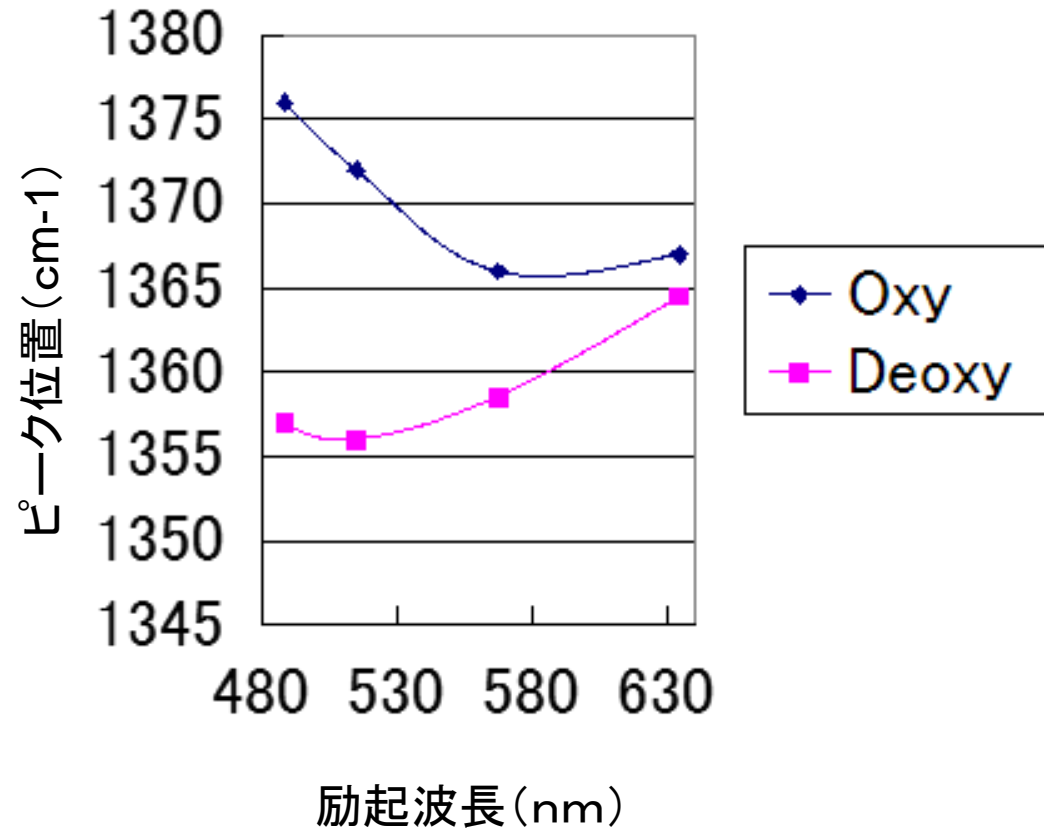
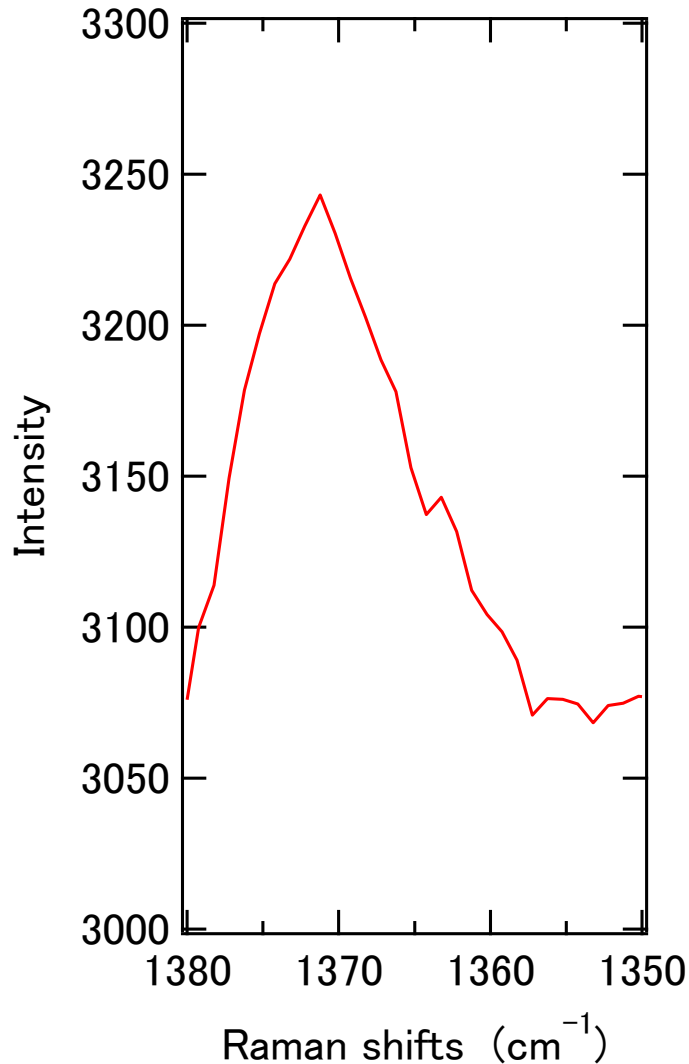
F. Tuindra and J. Koenig
J. Chem. Phys., 53 (1970) 1126-1130

I_{1355}/I_{1580} : 黒鉛化度を評価するパラメータとして広く採用

血液のラマンスペクトル

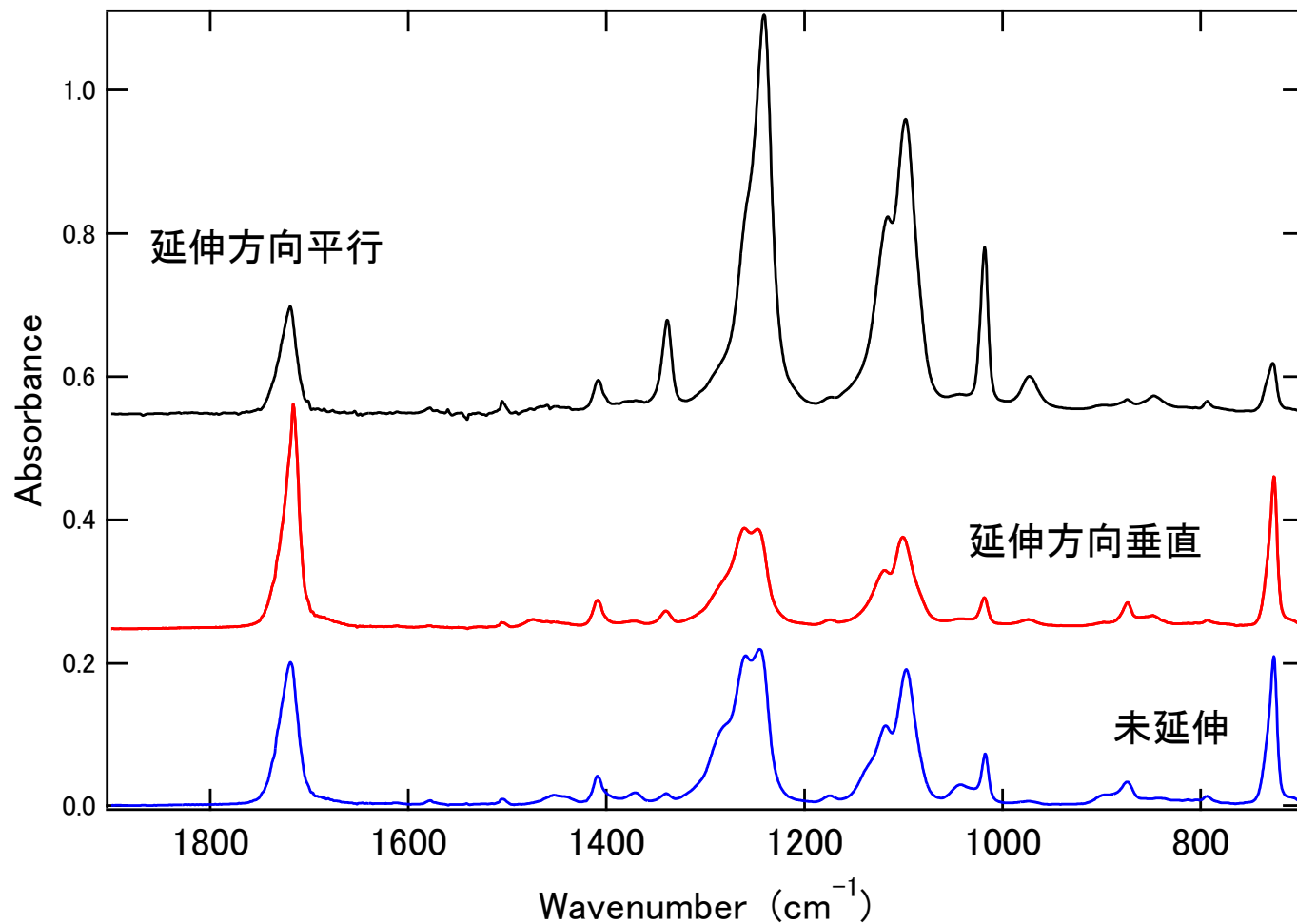


赤血球のポルフィリンバンド



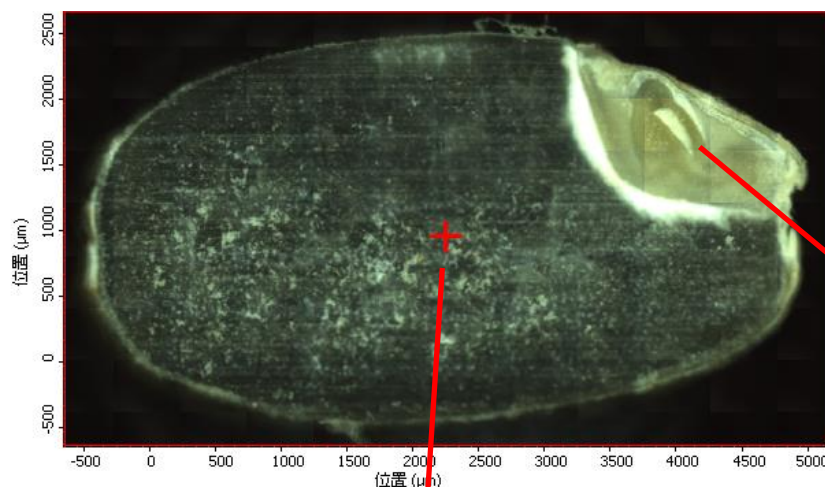
R.Bayden et.al, J.Raman Spectroscopy
33 (2002) 512-523.

PETシートの延伸によるスペクトル変化

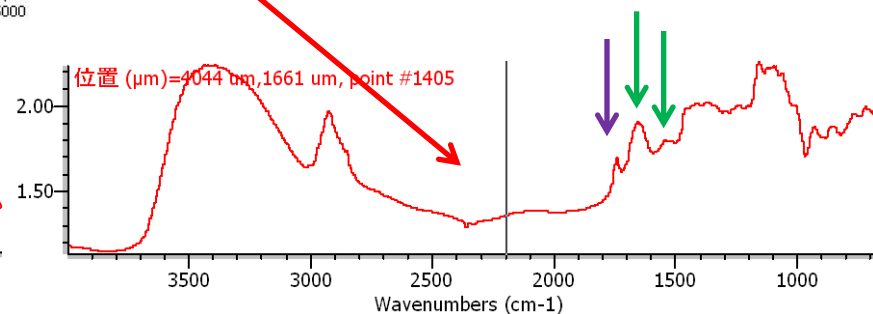
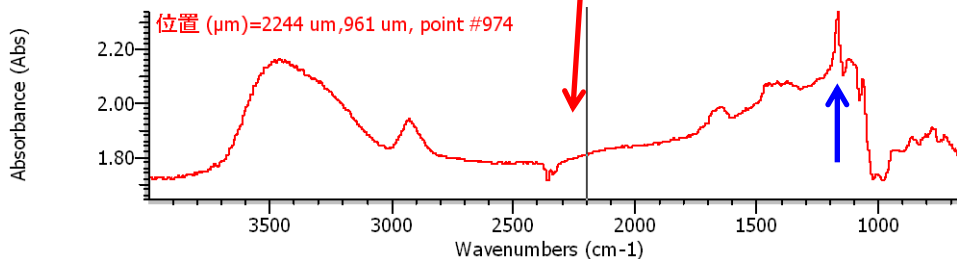


玄米断面のイメージング

- FT-IRによる測定(反射)



○測定条件
分解能: 8cm^{-1}
積算回数: 16回 (3.06秒)
ピクセルサイズ: $100\mu\text{m}$
測定エリア: $5800 \times 3300\mu\text{m}$
スペクトル数: 2006
測定時間: 102分

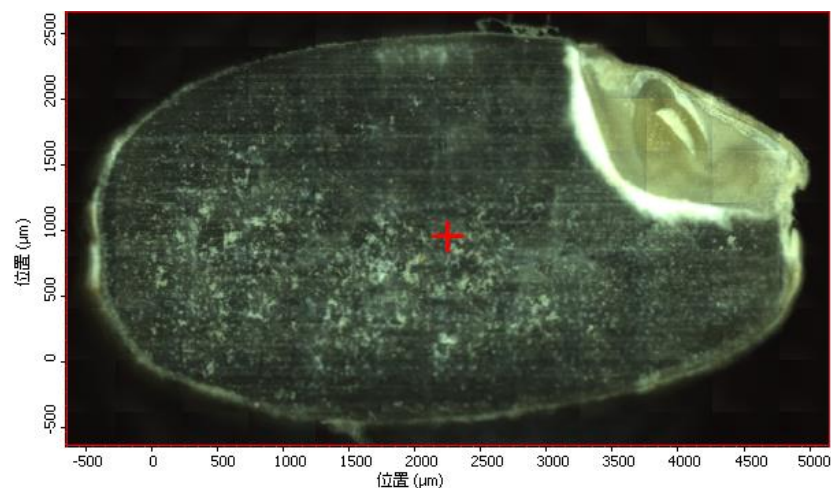


部位ごとにスペクトルが異なる

多糖類(1170cm^{-1})、アミド(1550cm^{-1})、油脂(1740cm^{-1})でイメージング

玄米断面のイメージング

- FT-IRによる測定(反射)



○測定条件

分解能: 8cm^{-1}

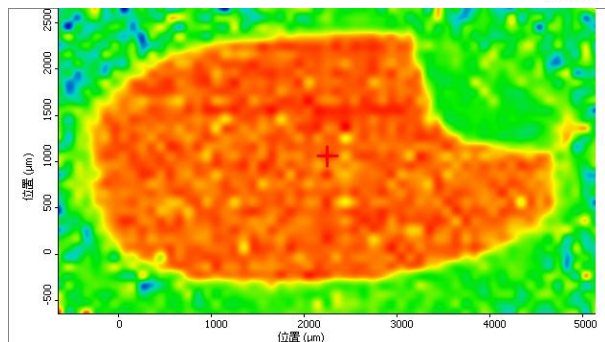
積算回数: 16回 (3.06秒)

ピクセルサイズ: $100\mu\text{m}$

測定エリア: $5800 \times 3300\mu\text{m}$

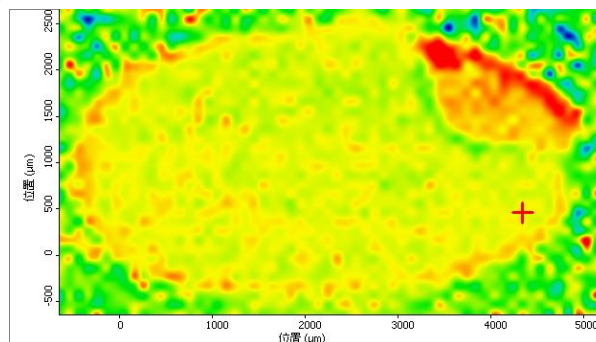
スペクトル数: 2006

測定時間: 102分

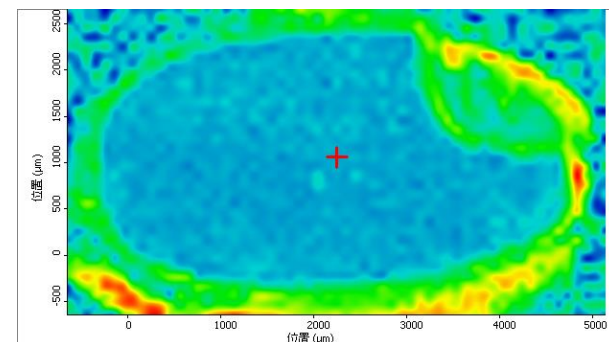


多糖類 (1170cm^{-1})

2012/10/19



アミド (1550cm^{-1})

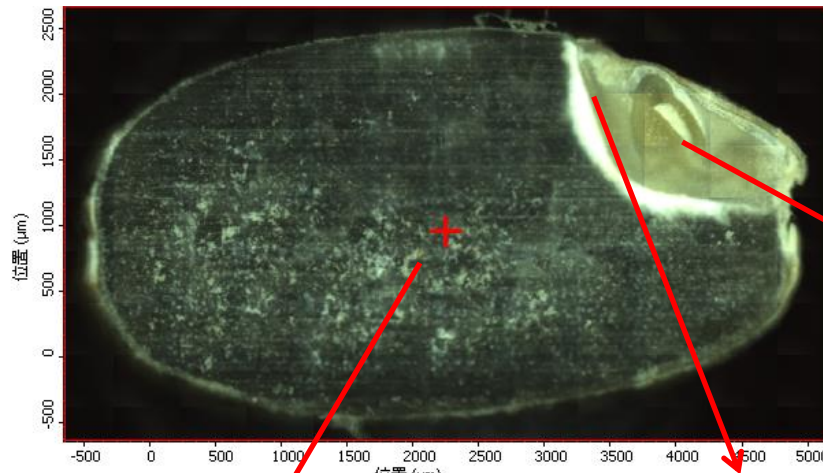


油脂 (1740cm^{-1})

81

玄米断面のイメージング

ラマンによる測定



○測定条件

レーザー波長: 532nm

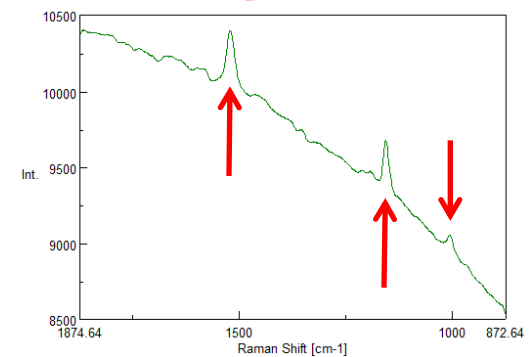
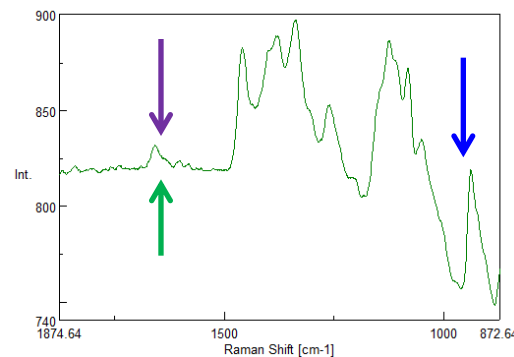
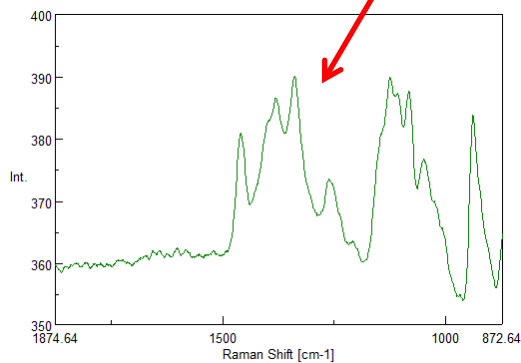
露光時間: 1秒

積算回数: 20回

測定点数 (X, Y): (58, 32)=1856

ステップサイズ: 100μm

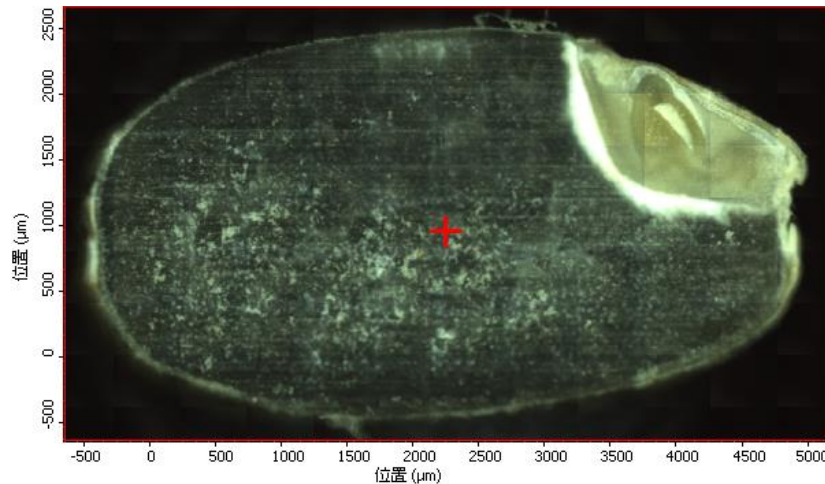
全測定時間: 619分



多糖類(940cm⁻¹)、油脂(1660cm⁻¹) & アミド(1670cm⁻¹)、カロチノイド(1520cm⁻¹)でイメージング

玄米断面のイメージング

• ラマンによるイメージング



○測定条件

レーザー波長: 532nm

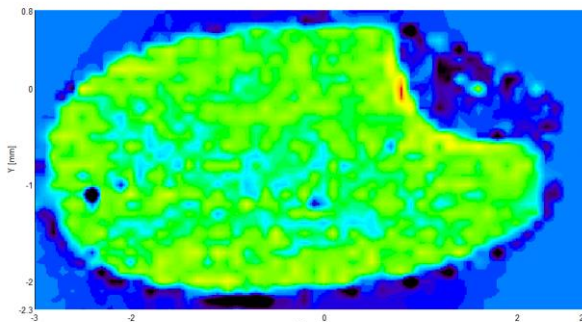
露光時間: 1秒

積算回数: 20回

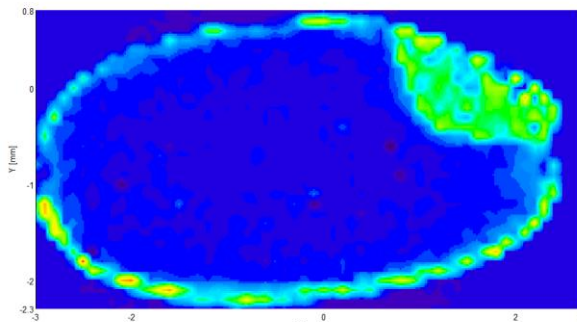
測定点数 (X, Y): (58, 32)=1856

ステップサイズ: 100μm

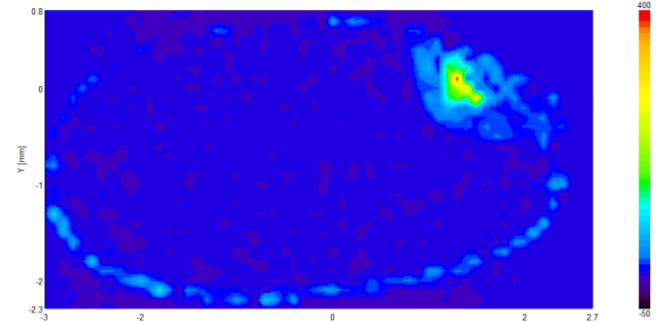
全測定時間: 619分



多糖類 (940cm^{-1})



油脂 & タンパク質 (1660cm^{-1})

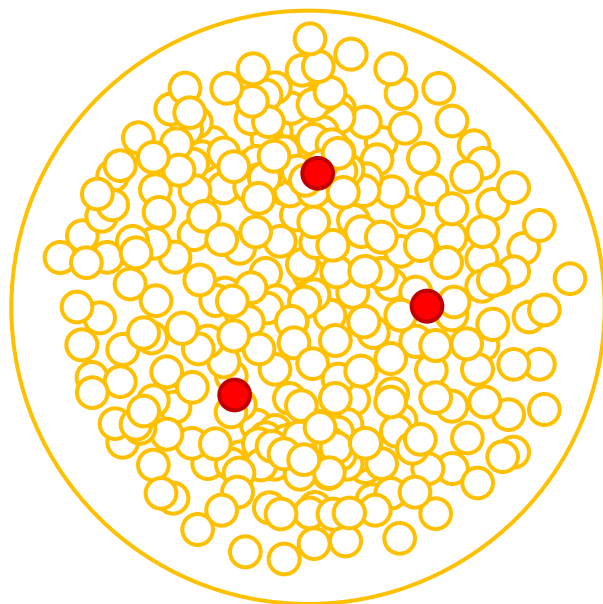


カロテノイド (1520cm^{-1})

ケモメトリックスについて

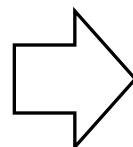
■従来の分析■

滴定・秤量等は1回の測定で
1つのデータを取得

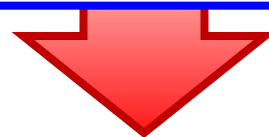


■機器分析■

FT-IR、ラマン等は複数の数
値データ(スペクトル)



同時に様々な情報がスペクトルの中に
サンプルが増えると劇的に情報が増える



★ケモメトリックス★

数学的・統計学的手法を適用
膨大なデータから重要な情報を抽出

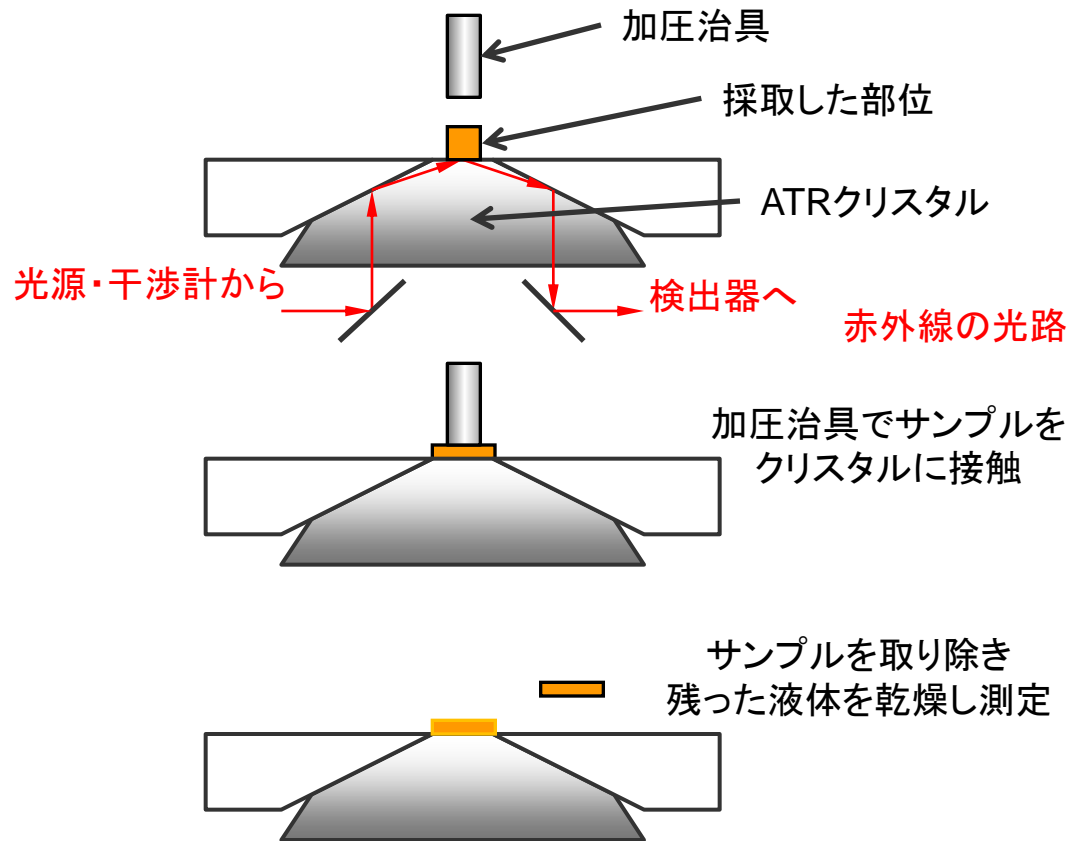
Chemometrics(計量化学) = Chemistry(化学) + Metrics(計量学)

雪室エンジンの分析

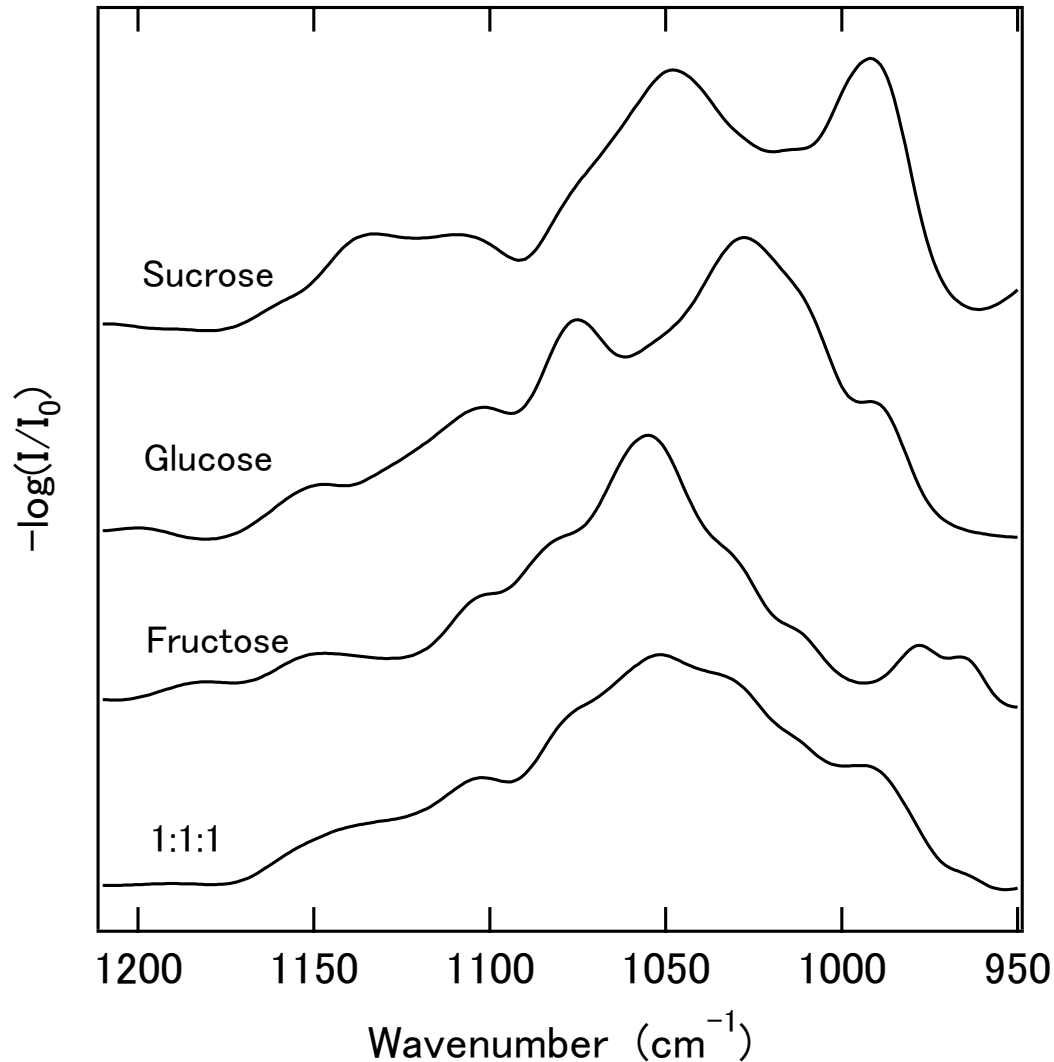
- FT-IRで組成分析
部位ごとにサンプリングしてATRで測定



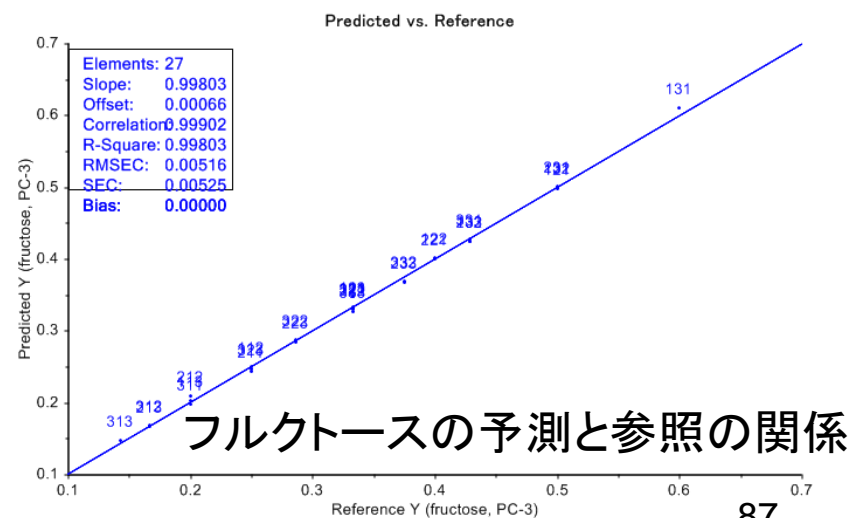
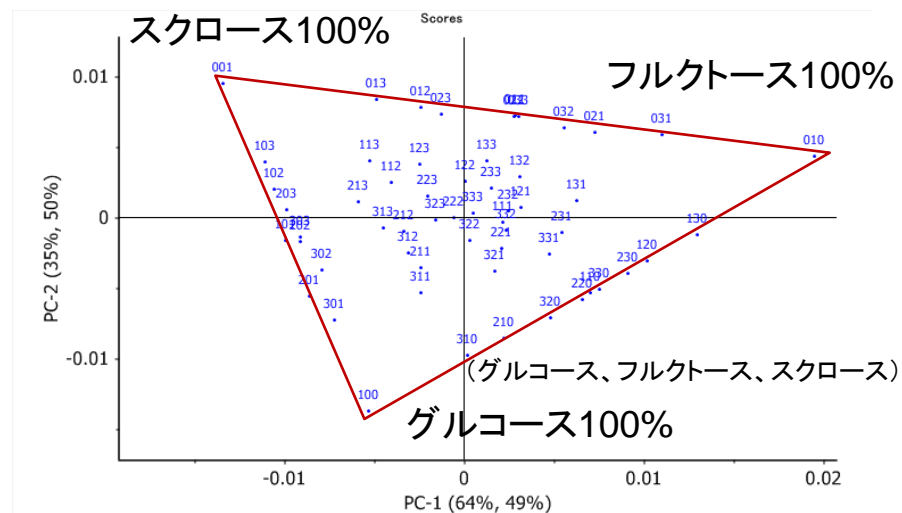
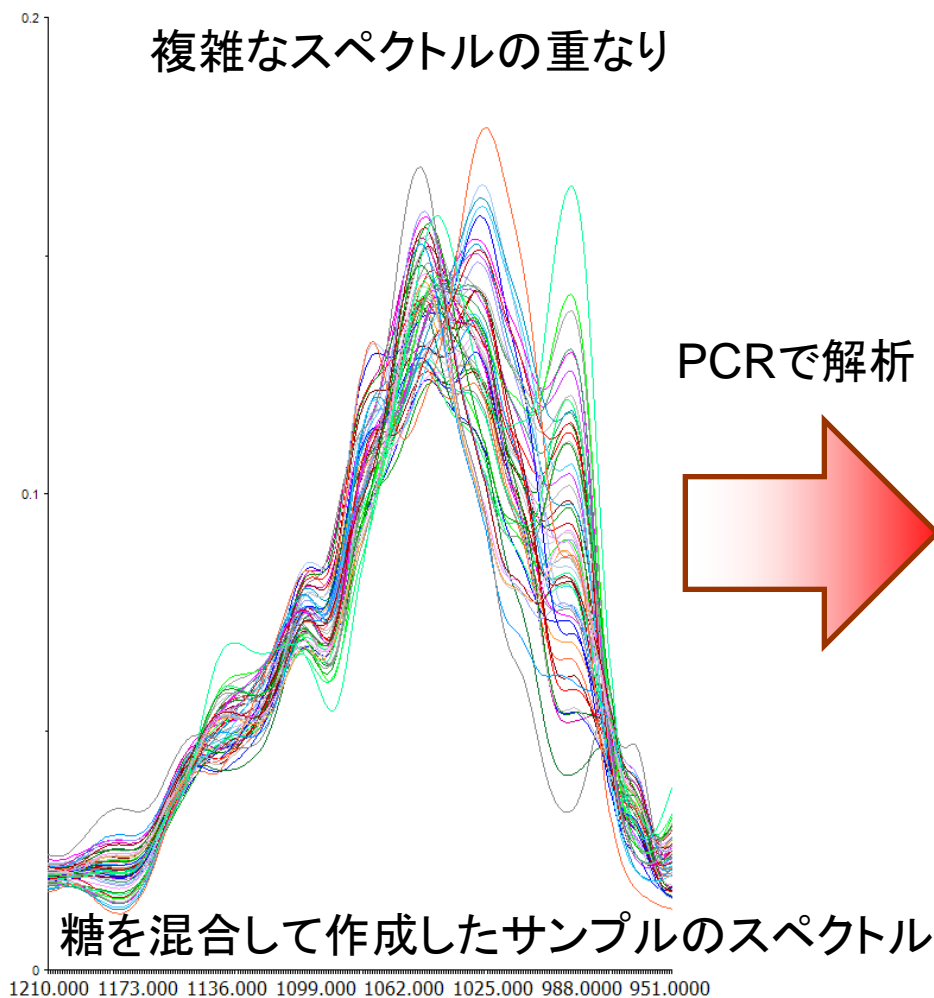
- ATR測定イメージ



糖の赤外スペクトルパターンの違い

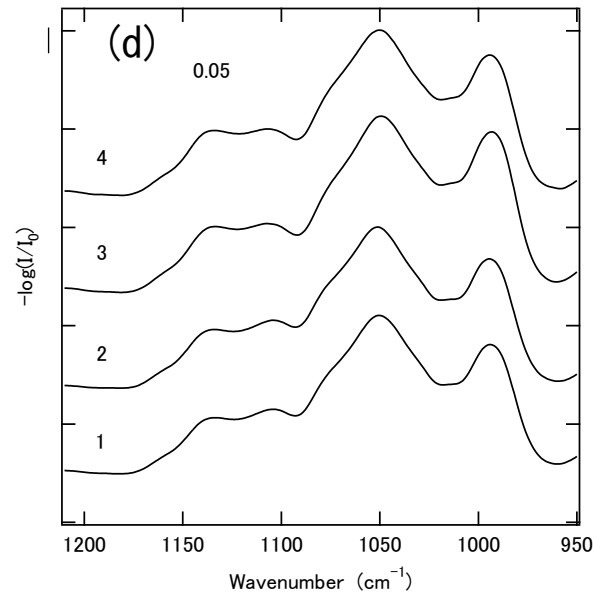
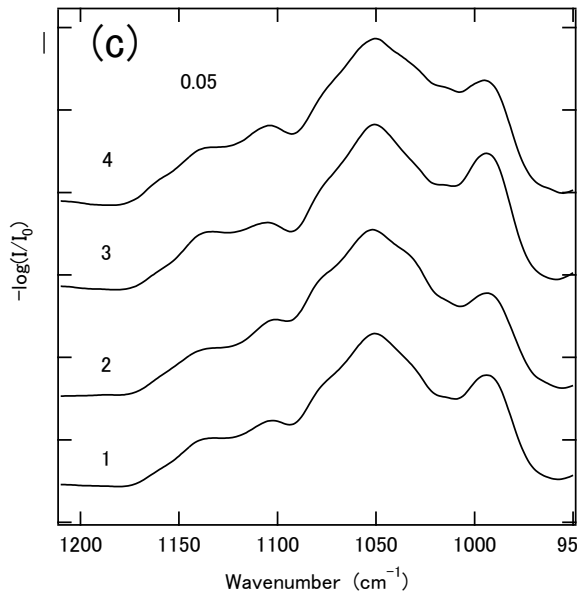
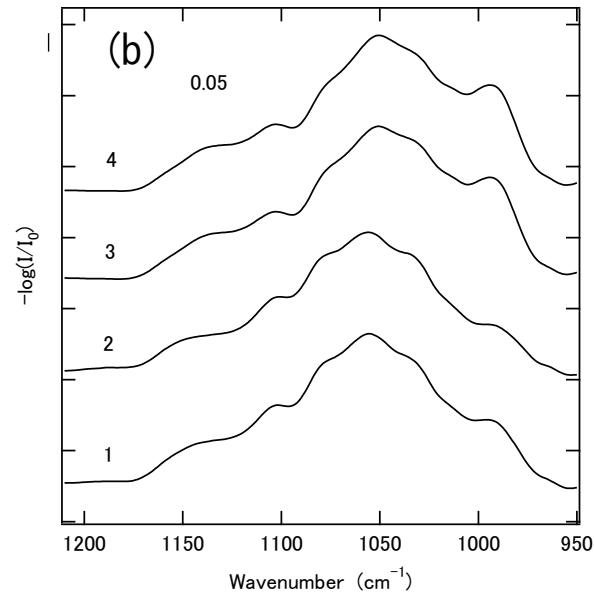
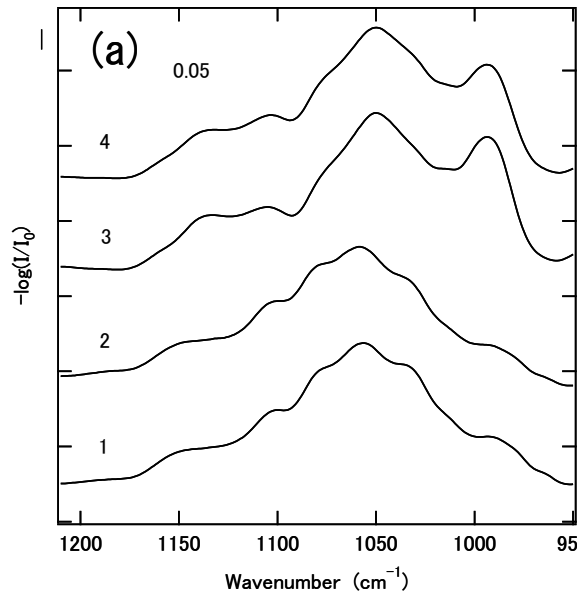


ケモメトリックス (PCR) の適用



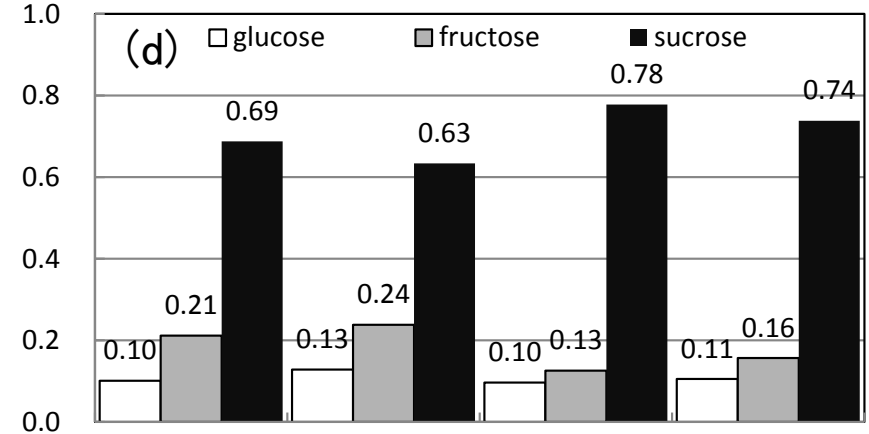
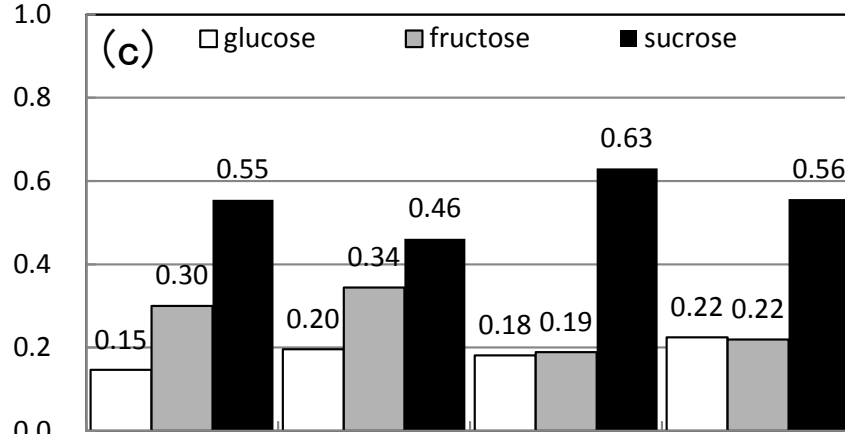
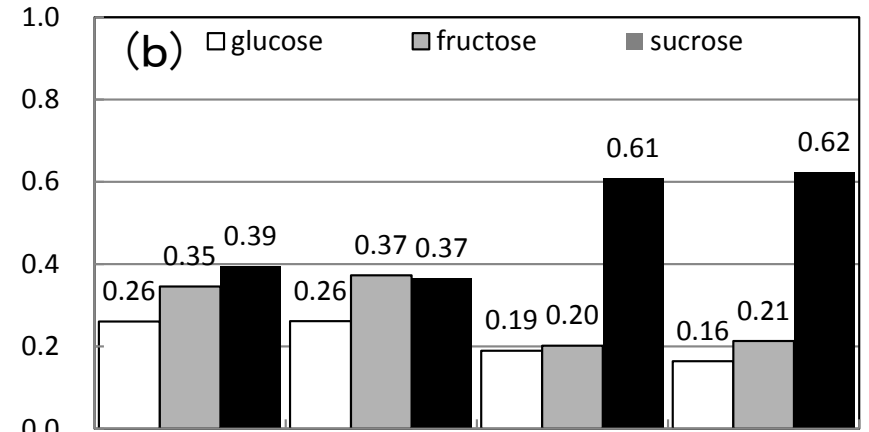
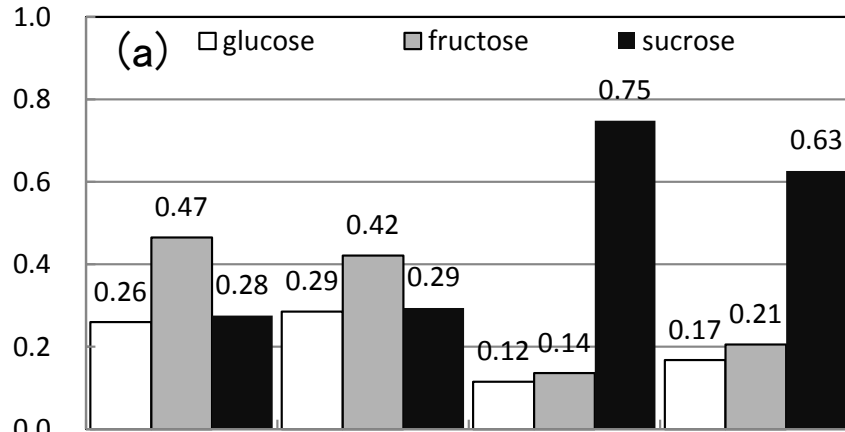
エンジンのスペクトルの変化

(a)収穫後 (b)冷蔵庫保管 (c)雪室貯蔵 (d)雪下貯蔵



エンジンの糖成分の組成比の変化

(a)採取後 (b)冷蔵庫保管 (c)雪室貯蔵 (d)雪下貯蔵



Sampling Position

Sampling Position

まとめ

- (1) 赤外およびラマン分光による各種材料の分析事例を紹介した。
- (2) 異物分析、反応解析、材料特性分析でややアプローチが異なる。
 - ①異物分析では官能基で分類しスペクトルパターンをデータベース化することが重要。
 - ②反応解析では、反応を推定しつつ小さなスペクトル変化にも注目する必要がある。
 - ③材料特性評価では、キーバンドを見つけ出し、データ処理に工夫をすることが重要となる。
- (3) 赤外およびラマン分光分析はあくまで官能基レベルの局所構造解析技術であり、よりグローバルな構造を調べるためには工夫が必要である。