

解説

フーリエ分光の現状

増谷 浩二

日本電子(株)分析機器技術本部研究開発部 〒196 昭島市武蔵野 3-1-2

(1992年1月31日受理)

Recent Progress in Fourier Transform Spectroscopy

Koji MASUTANI

Research & Development Department, Analytical Instruments Division, JEOL LTD.,
3-1-2, Musashino, Akishima 196

1. はじめに

フーリエ分光¹⁻³⁾はマイケルソン干渉計に代表される二光束干渉分光の別称である。干渉計は半透鏡(ビームスプリッター)により二分割された光が異なる長さの光路を経て再び合成され干渉するように構成された光学系である。この両光路長の差(光路差)を変化させたときに得られる信号(インターフェログラム)は、入射光の持つスペクトルがその波数に比例した周波数に変調されたものの総和になる。これから入射光のスペクトルとインターフェログラムの間にはフーリエ変換対の関係が導かれるので、フーリエ変換が分光の役割を果たし、インターフェログラムから目的のスペクトルが得られる。この理由でこの方式がフーリエ分光法とも呼ばれる。

フーリエ分光の活躍は特に物質の分子構造情報を与える赤外分光において目覚しく、今や赤外分光装置といえは FT-IR 装置(フーリエ変換赤外分光光度計)を指すまでになっている。FT-IR 装置のこれまでの発展を振り返ると、それ自体の方式の改良や性能の改善もさることながら、各種付属品の開発、改良を含めた応用面での著しい広がりが見られる。中でも顕微分光の発展には目を見張るものがある。高感度反射測定や全反射測定(ATR)に至るまでのほとんどの赤外測定法が顕微鏡下で利用できるまでに進歩しており、試料材料、形状、光学特性を問わずに微小な測定部位を容易に分析できるまでになった。さらに最近では時間分解分光、二次元分光や FT-ラマン分光などの新しい分析手法への大きな広がりが見られる。この稿ではこれらのフーリエ分

光の新しい話題を紹介していく。

2. ステップスキャン型フーリエ分光装置⁴⁻⁸⁾とマルチチャンネル型フーリエ分光装置⁹⁾

FT-IR 装置はラピッドスキャン型が全盛の時代を迎えているが、最近ステップスキャン型を用いた報告も見られるようになった。従来のラピッドスキャン型の場合は干渉計の移動鏡を一定速度でスキャンさせるのに対し、ステップスキャン型では特定の光路差の位置でステップ状に停止してインターフェログラムを測定する。したがって、その最大の特徴として信号のサンプリングを干渉計移動鏡のスキャンと独立に行える点が挙げられる。この特徴は光音響分光、時間分解分光、二次元分光で最大に活かすことができる。後の二つについては後述するので、ここでは光音響分光への適用例を取り上げる。

光を物質に照射すると物質で吸収されたエネルギーは熱となって周囲の気体に伝達される。このとき照射光の強度を断続的に変化させると気体には音波が発生する。光音響分光はこれを高感度のマイクロフォンで検知して物質の吸収スペクトルを得る分光法である。この方法では自由な形状をした物質の測定が可能であるが、断続周波数を低くするとそれに反比例して物質の深い部分からの情報が得られるため深さ分析にも有効である。ステップスキャン型ではマイクロフォンへの入力信号を一定周波数で変調できるので、試料の同じ測定深さからのスペクトルを測定できる優位性を持つ。最近では、マイクロフォンからの出力信号の位相を利用した深さ方向の層状分析も行われている。図1⁶⁾は 60 μm 厚の polypropy-

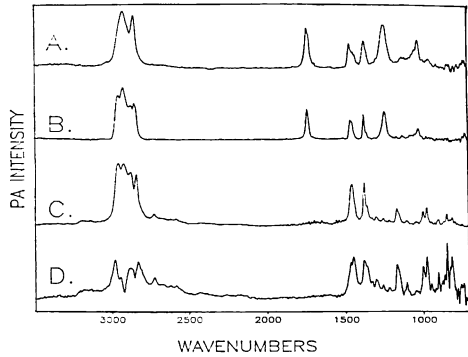


図 1 ステップスキャン型 FT-IR 装置を用いた
光音響分光の測定例⁹⁾

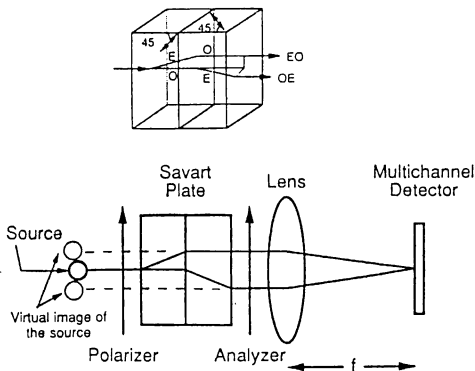


図 2 Savart 板複屈折偏光干渉計を用いた
マルチチャンネル型フーリエ分光装置⁹⁾

lene と $12\ \mu\text{m}$ 厚の ethylene-vinyl acetate からなる二層フィルムの光音響スペクトル (B, D) である。A と C は単独フィルムでのスペクトル、B と C は位相を変化させてデータを 2 成分に分離したときのものである。

マルチチャンネル型フーリエ分光装置は空間的に形成したインターフェログラムをマルチチャンネル検知器で検出する方式のもので、これまでコモンパス干渉計や複屈折偏光干渉計などが報告されている。図 2⁹⁾ は Savart 板を用いた複屈折偏光干渉計の光学図である。Savart 板は複屈折結晶を 2 枚組合せたもので、結晶面に平行に入射した直線偏光を 2 成分に分割し、平行光として射出する。この方式はコンパクトで安定かつ堅牢であり、駆動部がなく、スリットがまったく要らないためスループットが高い、光源強度のゆらぎの影響を受けないなどの特徴を有しているが、最大の問題は検知器そのものの不十分な性能にある。特に赤外域においてはエレメント数が多く、赤外全域をカバーするアレー検知器は未だ存在しない。実用にはこれらの問題の解決が必要であるが、有する特徴に大きな魅力を感じる方式である。

3. 時間分解フーリエ分光^{3,10,11)}

繰返し現象の時間分解分光測定に FT-IR 装置が用いられたのは最近になってからではない。既に 1975 年に坂井ら^{12,13)} がステップスキャン型に相当する FT-IR 装置を用いて行ったガスダイナミクスの研究を発表している。その後、ラピッドスキャン型を用いた時間分解測定法^{14,15)} も開発されたが、干渉計駆動に専用のシステムを必要とするなどのため現在のところ一般に普及するまでには至っていない。しかしながら、その後もさまざまな努力がなされてきた。ステップスキャン型 FT-IR 装置の開発^{7,16)} もそのひとつである。最近、これまでの方式とはまったく異なった新しいタイプの非同期式時間分解フーリエ分光法^{17,18)} が開発された。これはラピッドスキャン型フーリエ分光装置にゲート回路などのユニットを組み込むだけで構成できる上に、これまでになく信頼性の高いデータが得られるなど多くの優れた特長を持ったものである。ここではこの非同期式時間分解分光法についてその原理と応用の一例を紹介する。

FT-IR 装置では干渉計から出力されるアナログインターフェログラムをスペクトルにフーリエ変換するために、A/D コンバータを用いて特定の間隔の光路差の点でサンプリングしてデジタル信号に変換する。一方、過渡現象の時間分解測定は、試料が刺激を受けた一定時間後に測定信号にゲートをかけてディスクリットな信号に変換することで行う。したがって、FT-IR 装置で時間分解測定を行うには、時間分解の結果得られたディスクリットな信号をなんらかの方法で光路差が特定の間隔の点群からなるディスクリットまたはデジタルな信号に変換してやる必要がある。従来のラピッドスキャン型 FT-IR 装置を用いた方法では、時間分解のゲートのタイミングを A/D 変換器のサンプリングのタイミングと同期をとって、そのサンプリング操作により同時に時間分解も行う。一方、ステップスキャン型 FT-IR 装置を用いた方法では、干渉計の移動鏡を特定の間隔の光路差の各点で停止させて信号のサンプリングを行うので、時間分解は A/D 変換器のサンプリング操作により独自のタイミングで行える。

図 3⁸⁾ は非同期式時間分解分光法の代表的な装置構成を示したものである。二重線で囲んだ部分がラピッドスキャン型 FT-IR 装置に当たる。非同期式の要点はゲート回路からのディスクリットな信号を A/D 変換器に入力できるようにローパスフィルタを用いてアナログ信号に戻す点にある。このため、この方式では従来の方式と

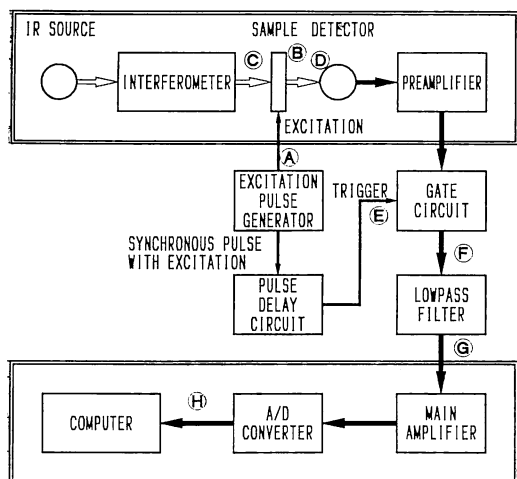


図3 非同期式時間分解 FT-IR 分光の代表的な系¹⁸⁾

違って、時間分解のためのゲートのタイミングと A/D 変換器のサンプリングのタイミングとの同期をとる必要がない。非同期式の名前はここの特徴に基づいて名付けられている。

図4¹⁸⁾は測定の流れを示したものである。干渉計により変調された光の信号であるインターフェログラム(C)は、刺激発生器からの一定周期の繰返しパルス刺激(A)で励起中の試料(B)を透過した(D)後、検知器に受光され電気信号に変換される。このとき、信号は励起により変化する試料の透過率の影響を受けて、二重に変調を受けたインターフェログラムになっている。プリアンプから出力されるこのアナログ信号はゲート回路に入力され、刺激発生器とパルス信号遅延回路により作られたトリガ信号(E)により刺激から一定の時間だけ遅延され

たタイミングで時間分解されて、ある過渡状態にある試料のディスクリットなインターフェログラム(F)になる。ゲート回路出力はローパスフィルタに入力され、信号の高周波成分がカットされて再びアナログ信号(G)に戻される。これは時間分解アナログインターフェログラムである。ローパスフィルタ出力は FT-IR 装置のメインアンプに入力され、A/D 変換器で通常の FT-IR 装置と同様に光路差が特定の間隔にある点群でサンプリングされてデジタル信号(H)に変換された後、コンピュータに取り込まれる。コンピュータはインターフェログラムをフーリエ変換して時間分解スペクトルにする。

図5¹⁸⁾は測定における時間と光路差の相関関係を示したものである。横軸に干渉計の光路差が、縦軸に時間の経過が示されている。移動鏡のスキャンにともなう時間と光路差の進行は斜めの線で表され、横に引かれた線群は試料応答が時間分解される時間を、縦に引かれた各線はインターフェログラムがサンプリングされる干渉計の光路差が特定の間隔にある点を示している。試料の刺激から一定の遅延時間後にゲート回路で時間分解された信号(1回目のスキャンは○印で、2回目は□印で示されている)はローパスフィルタに通されることで時間に連続なアナログ信号(実線で示されている)に戻され、それから、A/D 変換器でデジタル信号(△印で示されている)に変換される。したがって、この方式では干渉計の各スキャンごとに、ある過渡状態にある試料の時間分解スペクトルが得られる。ここで、時間分解のタイミングと A/D 変換器によるサンプリングタイミングとの同期をとる必要がないため、○印と△印そして□印と△印は時間、光路差の両方で一致していないし、さらには

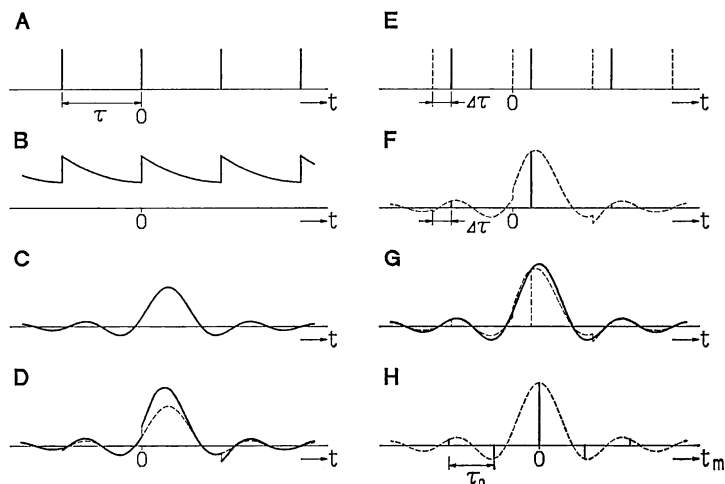


図4 非同期式時間分解 FT-IR 分光の測定の流れ¹⁸⁾

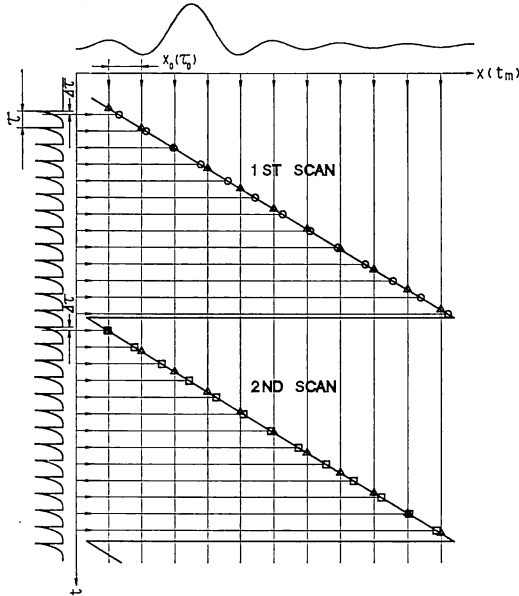


図 5 非同期式時間分解 FT-IR 分光の測定における時間と光路差の相関¹⁸⁾

スキャンごとの時間分解タイミング○印と□印も光路差で一致していない。しかし、各スキャンにおける A/D 変換器のサンプリングは光路差で常に一致しているので、干渉計の各スキャンで得られる信号同士は通常の FT-IR 装置の測定の場合と同様に同期がとれていて、そのまま積算することが可能である。

この方式の応用例の一つに強誘電性液晶の電場印加による配向過程の時間分解分光測定がある。図 6¹⁹⁾は時系列に並べた S_A 相 (55°C) の時間分解偏光赤外スペクトルである。この図の縦軸は電圧印加時に対する吸光度の

変化分で表されている。各バンドはほぼ同位相で変化していて、その変化は電場が反転した直後に始まり約 10 μs 後に飽和している。データはこの方式が時間分解能 0.5 μs 以上の性能を持っていることを示している。

この非同期式には Nyquist の定理に基づく「試料の励起周波数はインターフェログラムが持つ最大変調周波数の 2 倍以上でなければならない。」の制約条件が存在する。したがって、時間分解性能は検知器の時間応答やゲート回路の時間分解等を考え合わせると現在のところ m 秒オーダーから 10 n 秒オーダーの範囲である。時間分解精度は遅延回路の性能で決まるため十分に高い。また、干渉計の各スキャンごとにある過渡状態にある試料の時間分解スペクトルが測定できるため、試料の劣化や装置性能の長期的変動などによる系統ノイズが測定データにのる可能性が少ない。

4. 二次元分光^{8,19)}

二次元分光はこれまで広く核磁気共鳴分光で用いられてきたが、その手法を赤外分光でも適用する試みが出てきた。赤外分光での二次元分光は時間分解分光の別の表現法である。先に紹介した時間分解分光は試料のパルス応答を測定するものであるのに対し、二次元分光は周期的な刺激に対する試料の周波数応答を測定するもので、その結果はスペクトルの各バンド間の相互相関で表現され、二次元表示で示される。これから各バンドに帰属される分子の官能基や部分構造間の結合状態を知る手掛かりを得ることが可能である。また、複数のバンドが重なり合っているスペクトルピークを応答の違いから個々のバンドに分離することも可能で、単なる数学的手法によ

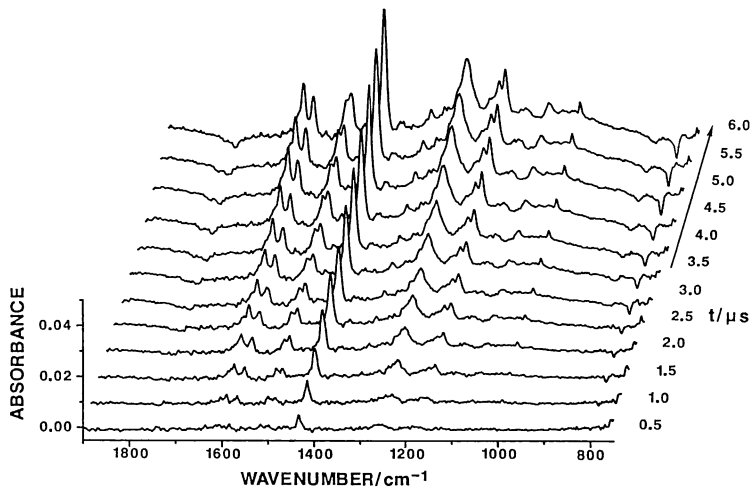


図 6 強誘電性液晶の時間分解偏光赤外スペクトル¹⁹⁾

るバンド分離以上の成果も期待できる。

二次元分光法は当初動的赤外二色性の測定に応用された。もし、物質に外部から正弦波形を持つ微小な刺激 $\tilde{e}(t) = \tilde{e} \sin \omega t$ が加えられたとすると、応答として赤外二色性の動的変化 $\Delta \tilde{A}(\nu, t)$ が得られる。

$$\begin{aligned} \Delta \tilde{A}(\nu, t) &= \Delta \tilde{A}(\nu) \sin[\omega t + \beta(\nu)] \\ &= \Delta A'(\nu) \sin \omega t + \Delta A''(\nu) \cos \omega t \quad (1) \end{aligned}$$

ここで ν は波数、 $\Delta \tilde{A}(\nu)$ と $\beta(\nu)$ は刺激に対する動的赤外二色性の振幅と位相の遅れ角、 $\Delta A'(\nu)$ と $\Delta A''(\nu)$ は同相部と 90° 位相遅延部の振幅を示す。この応答スペクトル $\Delta \tilde{A}(\nu, t)$ の任意の波数 ν_1 と ν_2 での相互相関が相関時間 τ に対して求められる。

$$X(\tau) = \Phi(\nu_1, \nu_2) \cos \omega \tau + \Psi(\nu_1, \nu_2) \sin \omega \tau \quad (2)$$

$$\begin{aligned} \Phi(\nu_1, \nu_2) &= 1/2 [\Delta A'(\nu_1) \cdot \Delta A'(\nu_2) \\ &\quad + \Delta A''(\nu_1) \cdot \Delta A''(\nu_2)] \quad (3) \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \Psi(\nu_1, \nu_2) &= 1/2 [\Delta A''(\nu_1) \cdot \Delta A'(\nu_2) \\ &\quad - \Delta A'(\nu_1) \cdot \Delta A''(\nu_2)] \quad (4) \end{aligned}$$

Φ と Ψ は同時相関強度と異時(または直交)相関強度で、両者はそれぞれ二つの独立した波数 ν_1 と ν_2 によって表される二次元スペクトルを示している。

この手法は当初分散型分光器¹⁹⁾を用いて行われたが、最近ではステップスキャン型⁸⁾やラピッドスキャン型 FT-IR 装置でも試みられている。図 7⁸⁾はステップスキャン型 FT-IR 装置を用いて得られた混合高分子材料 PBLG/iPP (poly (γ -benzyl-L-glutamate)/isotactic polypropylene) の動的赤外二色性同時相関二次元スペクトルである。アミド I バンドが $1,648$ と $1,658 \text{ cm}^{-1}$ の二つの成分にはっきり分離していることがわかる。

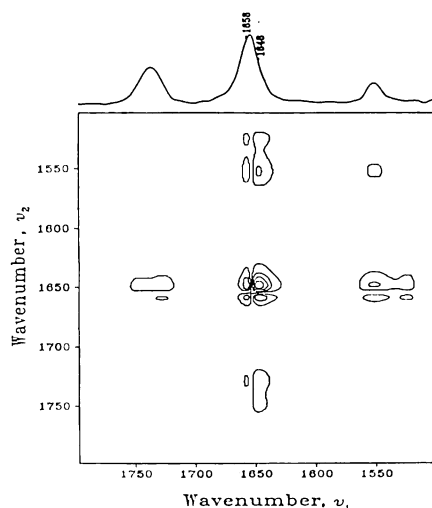


図 7 ステップスキャン型 FT-IR 装置を用いた二次元分光の測定例⁸⁾

5. FT-ラマン分光

レーザーラマン分光は赤外分光と同様に物質の分子構造情報を与え、材料開発や物性研究に広く利用されている方法である。これは赤外分光以上に試料の物質状態(固体、液体、気体)、試料形状(ブロック、粉体、ファイバ)、試料状態(水溶液、ガラス封入)を選ばず、非接触、非破壊でそのまま測定できる場合が多く、さらには励起レーザーのフォーカスによる微小試料の測定が可能であるなどの特徴を有している。しかしながら、励起に可視レーザーを用いた場合、試料の多くが電子遷移励起による強い蛍光をとめない、それがラマン光の測定を妨害するためラマン分光の適用範囲を狭める結果になっている。この解決のためにこれまでさまざまな工夫がなされてきたが、そのひとつとしてより長波長の励起光、例えば近赤外レーザーを用いる方法²⁰⁾が提案された。この方法は原理的に電子遷移励起が押さえられるため蛍光の減少が図られるものであるが、もともとラマン光が非常に弱いものである上にその散乱強度はラマン波長の4乗に反比例することや近赤外域では感度の高い検知器が存在しないなどのため、測定にはより感度の高い装置を必要とする。この要求とフーリエ分光法の特徴と一致したことが大きな要因となって FT-ラマン分光法が誕生した。

FT-ラマン装置の分光器の基本形は FT-IR 装置と変わらない。干渉計には近赤外対応の半透鏡と InGaAs 検知器または Ge 検知器が組み込まれている。励起には発振波長 $1,064 \text{ nm}$ の Nd:YAG レーザーが、そしてレイリー光除去には複数枚の光学フィルタが使われている。レイリー光除去はラマン光より極度に強いレイリー光が検知器に受光されると検知器ノイズとして光子ノイズが支配的になり、フーリエ分光法の長所のひとつであるマルチプレクスの優位性が失われるために必要である。試料測定部の光学系には後方ラマン散乱光および 90° ラマン散乱光を収集するタイプが採用されている。

図 8 は測定データの一例でポリエチレンのラマンスペクトルを 514.5 nm の Ar レーザー励起を用いた場合と対比させたものである。測定には InGaAs 検知器が用いられ、レーザー出力は 200 mW 、測定時間は 15 分である。Ar レーザー励起の場合、強い蛍光とそれによるノイズのためラマンバンドは覆い隠されているが、FT-ラマン装置の場合は蛍光は観測されず、感度的にも一応満足できるスペクトルが得られている。

FT-ラマン装置は FT-IR 装置の良さをそのまま継承した装置である。すなわち、狭いスリットがないため試

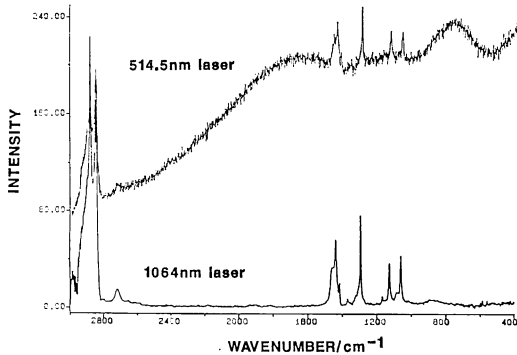


図 8 近赤外ラマン分光による蛍光除去の測定例

料のセットに特別に調整を必要とせず操作性が格段に優れたものになっている。これはルーチン分析機器への脱皮に非常に重要な意味を持つ。また、優れた定量性とスペクトル波数の正確さにより差スペクトル演算が可能であり、混合試料からの未知試料の分離やわずかなスペクトル変化から試料状態の違いを分析するなどにも使える。ラマンスペクトルの測定範囲は光学フィルタと検知器の特性から、一般には 200 cm^{-1} から $3,500\text{ cm}^{-1}$ あたりまでである。光学フィルタによっては数十 cm^{-1} までの測定も可能である。

FT-ラマン分光を用いたさまざまな材料の研究報告が急増している。高分子材料、塗料、触媒材料、生物材料、薬物、さらには生きたままの生物試料にまで及んでいる。今後大きく拡大する分光法のひとつとして大いに期待したい。

6. おわりに

Michelson が彼の発明した干渉計を用いてスペクトル線の微細構造決定を行って以来すでに 100 年の年月が経つ。しかしフーリエ分光の今日の目覚ましい普及はここ 10 年程度のことであり、これはその優れた特徴にもかかわらずコンピュータの進歩を待たなければならなかったためである。これからの時代を考えるとフーリエ分光はま

だまだこれからも進歩し続けるであろう。10 年先にはどんな世界が開けているか楽しみである。

文 献

- 1) 平石次郎編: フーリエ変換赤外分光法—化学者のための FT-IR (学会出版センター, 東京, 1985).
- 2) 田隅三生: FT-IR の基礎と実際 (東京化学同人, 東京, 1986).
- 3) P.R. Griffiths and J.A. de Haseth: *Fourier Transform Infrared Spectrometry* (John Wiley and Sons, New York, 1986).
- 4) M.J. Smith, C.J. Manning, R.A. Palmer and J.L. Chao: *Appl. Spectrosc.*, **42** (1988) 546-555.
- 5) K.H. Michaelian: *Appl. Spectrosc.*, **43** (1989) 185-190.
- 6) R.M. Dittmar, J.L. Chao and R.A. Palmer: *Appl. Spectrosc.*, **45** (1991) 1104-1110.
- 7) R.A. Palmer, C.J. Manning, J.A. Rzepiela, J.M. Widder and J.L. Chao: *Appl. Spectrosc.*, **43** (1989) 193-195.
- 8) R.A. Palmer, C.J. Manning, J.L. Chao, I. Noda, A.E. Dowrey and C. Marcott: *Appl. Spectrosc.*, **45** (1991) 12-17.
- 9) 河田 聡: *分光研究*, **38** (1989) 415-424.
- 10) J.F. Durana and A.W. Mantz: "Laboratory studies of reacting and transient systems," *Fourier Transform Infrared Spectroscopy*, eds. J.R. Ferraro and L.J. Basile (Academic Press, New York, 1979) Vol. 2, Chap. 1.
- 11) J.J. Sloan and E.J. Kruus: "Time-resolved Fourier transform spectroscopy," *Advances in Spectroscopy (Time-Resolved Spectroscopy)*, eds. R. J.H. Clark and R.E. Hester (John Wiley and Sons, New York, 1989) Chap. 5.
- 12) R.E. Murphy, F.H. Cook and H. Sakai: *J. Opt. Soc. Am.*, **65** (1975) 600-604.
- 13) H. Sakai and R.E. Murphy: *Appl. Opt.*, **17** (1978) 1342-1346.
- 14) A.W. Mantz: *Appl. Spectrosc.*, **30** (1976) 459-461.
- 15) A.W. Mantz: *Appl. Opt.*, **17** (1978) 1347-1351.
- 16) W. Uhmman, A. Becker, C. Taran and F. Siebert: *Appl. Spectrosc.*, **45** (1991) 390-397.
- 17) K. Masutani: U.S. Patent No. 5021661 (1991).
- 18) K. Masutani, H. Sugisawa, A. Yokota, Y. Furukawa and M. Tasumi: *Appl. Spectrosc.*, **46** (1992) 560-567.
- 19) I. Noda: *Appl. Spectrosc.*, **44** (1990) 550-561.
- 20) T. Hirschfeld and B. Chase: *Appl. Spectrosc.*, **40** (1986) 133-137.