

赤外分光法：40年間で大きな進歩

長谷川 健*

1. はじめに

最先端の分光分析機器と聞いて、赤外分光法を思い出す人はほとんどいない。むしろ、赤外分光法には古ぼけたイメージが付きまとい、「簡単」とか「カルボニル基の有無が判定できる」といった貧相なイメージに加えて「赤外分光法では予算が取れない」といった悪いイメージもよく耳にする。また、JACSをはじめとする一流誌が、赤外分光法を主力とした解析の論文を、手法を理由にエディターキックする例も日常化している。これが非線形分光法や放射光を利用した研究ならすぐに採用されるのだから、ばかばかしさの極みである。

赤外分光法を簡単だと思っている人に、赤外分光法で何ができるのか、尋ねてみるとよい。ほとんどまともな答えは返ってこないであろう。それどころか、いまだに赤外分光法だけスペクトルの縦軸を吸光度ではなく、透過率による下向きのスペクトルで示す“誤った呪縛”に捕らわれた人が大勢いる有様である。可視紫外スペクトルで下向きの透過率表示を使う人はいないのに、赤外だけは頑固に40年前のままなのである。そういう人が「界面の解析ならSFG」といった、群盲象を評すような発言を堂々とするのだから、聞いて呆れる。

この40年間に、赤外分光法が最先端の材料化学の分析に最適な分析装置に変貌したことが、化学者にさえまったく気づかれていないのはいったいどうしてだろうか。

答えは簡単。教科書が悪いのである。40年前の、それこそ古ぼけた概念を、著者が変わっても“伝言ゲーム”がごときアップデートなしに学部

生向きの教科書に書き連ねてきたことは、専門家の怠慢と言ってもよく、看過できない大問題である。例外的な一部の優れた教科書^{1,2)}は、あくまでも専門家向きで、機器分析を中心とした大多数の教科書は、こと赤外分光法に限り、分散型分光器がフーリエ変換式に置き換わったこと以外、コンセプトが何も変わっていない。現在の赤外分光法の圧倒的な解析能力をよく知る身としては、忸怩たる思いであり、これほどまでの事実誤認を必ず正さねばならないという使命感と危機感を、この10年間ほど個人的に強めてきた。

教科書が悪い以上、誤認されて当然。無理解を責めるわけにもいかない。こうしたことから、専門家の立場で40年分を取り返す教科書³⁾を執筆しようと決意した。

2. 赤外分光法でできること

赤外分光法で分子の“一次構造解析ができる”と考えている人は、40年前の思考で留まっていると考えてよい。

この40年間の分析装置の進歩はすさまじく、分子の一次構造解析はNMRと質量分析法で行うのが定番となり、それについては何の異論もない。赤外分光法は、一次構造解析に関しては、確かに古ぼけた方法に格落ちしたのである。

だが、赤外分光法は、この40年間に多方面での巨歩の進歩を示し、“新たな活路”を見出した。ただ、あまりに多方面におよぶ進歩だったため、専門家ですらそのすべての地図と、それらがつながった一枚の地図を把握することが難しく、これが赤外分光法の教科書改訂の足かせになったことは十分に考えられる。とりわけ、理論的な理解の

*京都大学化学研究所教授

深化は、多くの化学者にとって水面下のできごとだったに違いない。

その“新たな活路”とは“分子集合解析”である。つまり“一分子”の一次構造に関してはNMRと質量分析法に任せ、すでに一次構造がわかっている化合物の凝縮系での分子集合構造解析、とくに薄膜構造の解析こそ、赤外分光法の独壇場であることが次第に明らかになってきたのである。

ここで、赤外分光法でわかる凝縮系の化学を大ざっぱに列挙してみる。

- 1) (炭化水素系については) グループ振動がわかり、官能基の同定が可能
- 2) 水素結合の評価と、高分子化合物の高次構造解析
- 3) 分子パッキングや結晶多形の評価
- 4) アルキル鎖のコンフォメーション
- 5) 結晶化の程度によらない分子配向の定量的解析 (主として薄膜)
- 6) 誘電率の定量的解析
- 7) 表面モルフォロジー解析
- 8) 多変量解析による多成分同時定量

おそらく、従来の教科書で学べるのは、1) と2) だけではないだろうか。量子化学計算の、とくに密度汎関数 (DFT) 法の実用化と波及により、ますます赤外分光法は旧来の1) と2) のイメージを強めた。

一方、3) 以降は、凝縮系の構造解析に必要なことの多くを、赤外分光法一つで解析できることを意味する。量子化学計算が苦手とする凝縮系 (溶液や固体のようなマクロな分子集合系) では、実験による解析が今でも主流で、この領域での赤外分光法の価値はNMRやX線回折 (XRD) と並んで極めて高い。ここに感度と定量性を加味すると、赤外分光法が一頭地を抜く。

3) については、意外だと思う人も多いだろうが、XRDとの相性の良さは相補的ともいえる。多形の違いは、分子間の異方的な距離の違いを通じて赤外スペクトルの形やバンドの位置の違いとして明確に現れる。そこで、XRDとの相関が得られ

れば、赤外分光法だけで非晶を含む結晶多形とその量が議論できる。とくに、量の議論は吸収分光法である赤外分光法に分がある。

4) について、有機化合物の中でもアルキル鎖は基本骨格で、結晶化の程度などを反映してコンフォメーションに大きな違いが現れる。科学論文の多くのポンチ絵で、アルキル鎖は全トランス構造で描かれることが多いが、赤外スペクトルのCH₂伸縮振動バンドのピーク位置を見れば一瞬でorder/disorderの程度が明快に判別できる。すなわち、想像から実像に容易に転換できる。

5) の薄膜解析は、赤外分光法の真骨頂である。赤外分光法は、あらゆる分析装置の中でも感度の高さで群を抜いており、特段の高感度化対策を取らなくても、単分子膜レベルのような微量試料のスペクトルを容易に測定できる。

また、薄膜の厚さが波長よりも十分に小さいという近似 (薄膜近似) の範囲で、明快な表面選択律をもち、これが薄膜構造解析に強力な武器となる。

また、透過法、反射吸収法、外部反射法、ATR法などの異なる光学系オプションによって測れる対象が広く、縦軸・横軸ともに定量的な議論に適しているのは、赤外分光法の大書すべき特徴と言える。

6) の誘電率解析により、基準振動とポラリトンモードを区別できる点も重要である。この機能は7) の下地ともなり、現在、研究が進められている最新の領域である。これが発展すると、これまで“非晶”という曖昧なくくりに放り込まれていた高分子材料などに、新しい分類を与える。たとえば、非晶質高分子材料を“引っ張って”得られる材料内部のモルフォロジーの識別や、定量化に初めて道が開かれる。

8) の多変量解析 (ケモメトリックス) は、赤外分光法に限った手法ではないが、凝縮系の赤外分光法にも新しい突破口を与えてくれるもので、解説は欠かせない。

すなわち、少なくとも有機化合物材料の一次構

造とマクロ物性をつなぐ切り札となる“分子集合構造”を、具体的かつ定量的に議論可能にするのが現在の赤外分光法である。40年前にはまったくかなわなかった強力な解析力である。

3. 新しい本に必要な内容

旧来の教科書が繰り返し述べてきたのは1)と2)に限られてきたので、新たに教科書を書くなら、3)~8)を十分に解説する必要がある。

これまで教科書から外されてきた3)を的確に理解してもらうためには、そもそも1)の概念を改める必要がある。すなわち、連成振動子としての基準振動の姿を正確に伝える必要がある。いつまでも“基準振動≒グループ振動”という近似に頼っていては、凝縮系のスペクトルが読めるようにはならない。

さらに、5)や6)の解説には電磁気学が不可欠である。電磁気学は、物理化学でもほとんど登場しないことから、分光学でも説明が省かれることが多かったが、今回は一切省略せずに相当のページ数を割いた。

こうした改訂の具体的な中身を、以下の項目に分けて簡単に説明する。

4. 基準振動の記述の見直し

振動分光学の解説で、二原子分子をモデルに説明しても、本質があまり伝わらない。有名な3N-6則や、オリゴマーや高分子の解析に欠かせない因子群解析との関連を理解するうえでも、二原子分子は題材として不適切である。この点も、旧来の教科書でよく目にする大きな問題点であった。

新しい教科書³⁾では、ポリエチレンを題材に、アルキル鎖の連成振動の十分な理解を求めるとした。ポリエチレンは、1種類の官能基(CH₂)のみと近似でき、それにもかかわらず5つのピークを与える理由を理解することが第一に重要である。また、短鎖のアルキル鎖とスペクトルに大きな違いがない理由を説明できるようにすることが

重要である。これが整うと、4)はおのずと理解でき、使いこなせるようになる。

なお、炭化水素の水素をフッ素に置き換えたパーフルオロアルキル鎖は、炭素よりフッ素の質量が大きいため、基準振動の概念がすっかり変わる⁴⁾。すなわち、“基準振動≒グループ振動”の近似は全く通用しない。こうした事情も詳しく解説したのは、おそらく今回の本が初めてである。

5. 電磁気学の必然性

この40年間に長歩の進歩を遂げた分野の筆頭が、界面の赤外分光法の確立である。分光学では、物質による光吸収の機構を物理で理解することが不可欠だが、これまであまりにも量子論のみに偏っていた。

凝縮系の光吸収を語るには、誘電率を介した議論が適切である。それ以上に、界面を考慮できる唯一の理論的枠組みが電磁気学であることは忘れてはならない。5)~7)は電磁気学による研究成果が実ったもので、あいまいな議論を排除できる、強力なベースを与える。

今回の本では、界面を取り込む手順の解説をすべて漏らさず記述し、後進のために十分に配慮した。また、代表的な測定法による吸光度を、すべて解析解で統一的に示したのも、初めての試みである。

また、もうひとつ工夫したのが、コンポリューション(畳み込み、合成積)の意味が分かるように記述したことである。誘電率の意味を理解するうえで、コンポリューションを公式として眺めていては何もわからない。過去の教科書に書かれていなかった内容でもあり、これだけでも読む価値があると思っている。

6. pMAIRS という魔法

ケモメトリックスは、すでにいくつかの場所で書いて^{5,6)}、国際的にも好評を得てきたが、今回はそれをさらにブラッシュアップした。

また、これを複線として、オリジナルの薄膜解

析手法である pMAIRS法⁷⁾ も、教科書として初めて詳らかに解説した。この pMAIRS 法は、赤外分光法を“最新の分析技術”に格上げ可能にする魔法である。赤外分光法を使っているという実感を持たずに、いつの間にか赤外分光法の本質を使いこなす。そんな状況を作り出す狙いがある。

7. 良い時代の兆候

うれしいことに、しがらみのない若手研究者が、このところ赤外分光法のポテンシャルを正しく見出し、積極的に活用しようとしている。40年の穴埋めである私の著作が、この勢いのブーストに役立てばと願っている。

文献

- 1) Peter R. Griffiths, J. A. de Haseth, 2007 Wiley Fourier Transform Infrared Spectrometry
- 2) V. P. Tolstoy, I. V. Chernyshova, V. A. Skryshevsky, 2003 Wiley Handbook of Infrared Spectroscopy of Ultrathin Films
- 3) T. Hasegawa, 2017 Springer Quantitative Infrared Spectroscopy for Understanding of a Condensed Matter
- 4) T. Shimoaka et al.: *J. Phys. Chem. A*, **121**, 8426 (2017).
- 5) 長谷川健, 2005. 10 講談社サイエンティフィック スペクトル定量分析
- 6) T. Hasegawa, 2006.8 Wiley Principal Component Regression and Partial Least Squares Modeling
- 7) T. Hasegawa: *Anal. Chem.*, **79**, 4385 (2007).