

はじめにお読みください

この文章は、研究室に所属する学生が研究活動の一環として作成してくれたものです。研究室セミナーの時間に輪番で発表してもらい、研究に関連した事項の基礎知識の向上をはかりました。内容・文章ともに未だ不完全なものもありますが、2018 年度に調査してくれたものを公開いたします。

※学生の作成してくれたファイルをそのまま公開しております。ところどころ誤った記述もあるため、内容については保証いたしかねます。ご注意ください。
(2019 年度以降、少しずつ改訂していく予定です。)

2018 年 3 月 名古屋工業大学 川崎・石井研究室
<http://kawasaki.web.nitech.ac.jp/jp/tips/index.shtml>

【執筆者一覧】

・ 卒研究生

伊達 怜実、堀之内 理紗、山田 えみり、吉谷 駿、渡邊 裕介

・ M1

浅井 七海、亀岡 真祐子、近藤 航平、長谷川 毅、横井 和真、高橋 実夏子

・ M2

石亀 弘基、久野 潤也、中村 元海、林 遼治、松下 一樹、眞鍋 駿

・ D3

李 蒼昊

【ラマン・赤外分光法】

45.FTIR の透過法、正反射法、拡散反射法、ATR 法、RAS 法の違いについて説明してください。

46.ATR 法測定した FTIR スペクトルは、測定後に ATR 補正処理が必要です。

この理由と補正計算の方法について解説してください。

47.拡散反射法で測定した FTIR スペクトルは、強度についての Kubelka-Munk 変換による散乱補正が必要です。この方法について説明してください。

作成日： 2018 年 5 月 22 日

担当者： 石亀

赤外分光分析法には様々な試料調製法や測定法が存在する。大きく分けて透過法と反射法に分けることができ、題目にある正反射法、拡散反射法、ATR (Attenuated Total Reflection) 法、RAS (Reflection Absorption Spectroscopy) 法は反射法の中の一つである。

・透過法

最も一般的な測定法であり、固体試料では透過スペクトル測定のためには測定に適したフィルム状または媒体中分散状態に調整する必要がある。そのためにフィルム調整可能な高分子試料に関してはフィルムで、フィルムできない試料に関しては、KBr 錠剤に加圧変形して測定を行うか流動パラフィンに分散して測定する方法が主に用いられている。

KBr 測定法はハロゲン化アルカリが圧力を受けると可塑性を持ち、赤外領域で透明な板状になる性質を利用している。一般的には KBr を利用しているが、 400 cm^{-1} ～ 250 cm^{-1} の低波数領域の赤外スペクトルを測定する場合は CsI を利用する。KBr 錠剤法は主に微粉末化できる固体試料を対象であるが KBr の吸湿特性から OH 基の吸収帯ではスペクトルの評価が難しくなる。これを防ぐために KBr 錠剤のバックグラウンド測定を行うことで赤外光の散乱損失と KBr に吸着した水分の補償を行う。しかし水を含む試料や吸湿性の高い試料の測定には不向きである。

流動パラフィン法 (ヌジョール法) は粉末試料を流動パラフィンに練りこませてペースト状にし、基板に塗布する方法であり、赤外域では基板に KBr や ZnSe などを、近赤外波数域では石英やガラス基板を用いる。流動パラフィンの吸収のある領域 ($3000\sim 2800$ 、 $1500\sim 1300\text{ cm}^{-1}$) の評価はできない。

液体試料や溶液試料は液体セルを用いて透過法で測定を行う。

・正反射法

正反射 (Specular Reflection) 法は鏡面反射法とも言われ透過測定が困難で平滑な表面を持つ試料に適用される。入射光 10 度前後の光でその表面反射光を利用する (図 1)。この際にリファレンスとして用いるミラーとの相対反射率を求め、吸収のある領域での正反射スペクトルの歪みを検出する。このスペクトルを KK (Kramers-Kronig) 変換という計算を用いることで試料の屈折率の分散曲線と吸収係数を反映したスペクトルが得られる。金属基板上に薄膜を形成している場合には透過反射光を利用する (図 2)。入

射光は試料を透過し、金属基板上で反射されて再び試料を透過し、これらの反射吸収スペクトルを測定する。膜表面からの正反射成分もあるが、割合が少ないため測定結果は反射吸収スペクトルに依存する。

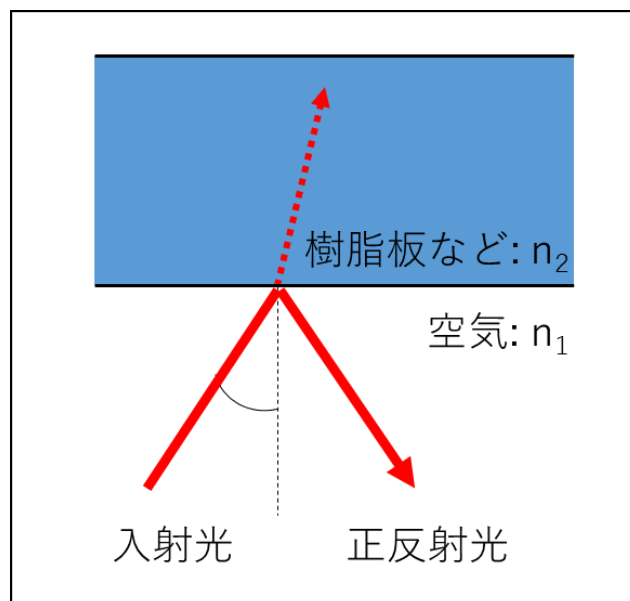


図 1. 正反射法（正反射光）

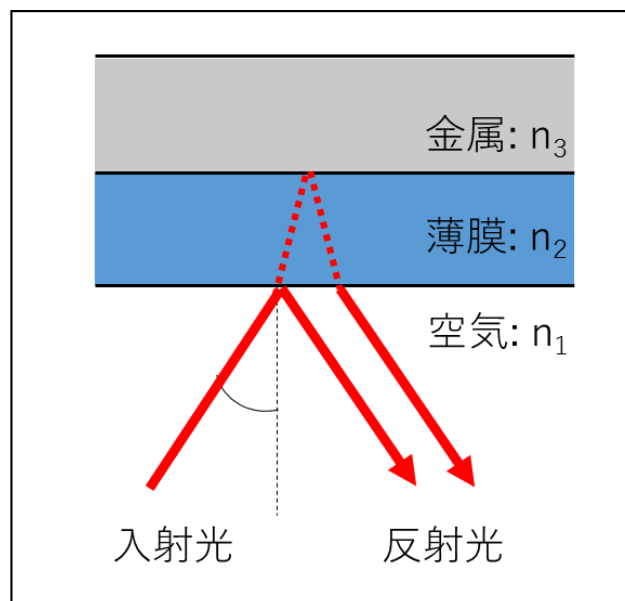
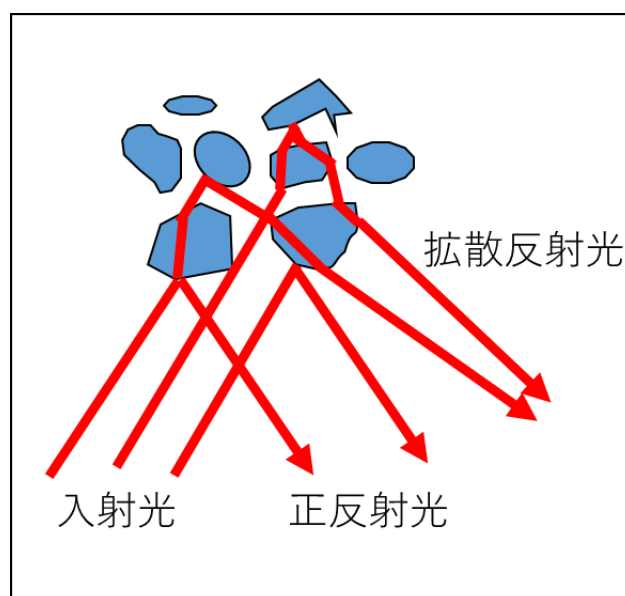


図 2. 正反射法（透過反射光）

・拡散反射法

拡散反射法は試料表面からの拡散反射光を測定することにより赤外スペクトルを得る方法である。KBr錠剤法等に比べ加圧成形が不要であることや繊維などの粗面をもつ試料の測定が可能である。原理としては粉末試料や不透明試料などの微粒子集合体に光が入射すると微粒子界面で反射、屈折透過を繰り返しながら、あらゆる方向に反射・散乱が起こる（図 3）。その一部が試料表面から拡散反射光として反射され試料中に吸収波長が存在する場合、拡散反射光の強度が弱まるためスペクトル測定が可能となる。



また、拡散反射として測定する光には試料表面の正反射光も含まれる。よってより正確な測定をするためには粉体の粒子径を小さくして測定を行うとよい。試料の吸収が強い場合は赤外透過剤 (KBr など) で希釈して測定を行う。

先述のように拡散反射光は弱い吸収帯が強調されるため測定される吸光度と試料濃度が比例せず、定量的な分析や透過法との比較をするためには Kubelka-Munk の式により解析を行う。Kubelka-Munk の式は分子吸収係数と散乱係数とに関連する 2 つのパラメータ K, S を使い、 R_∞ を試料の厚さが無限大のときの反射率として以下のように表す。

$$\frac{K}{S} = \frac{(1 - R_{\infty})^2}{2R_{\infty}} = f(R_{\infty})$$

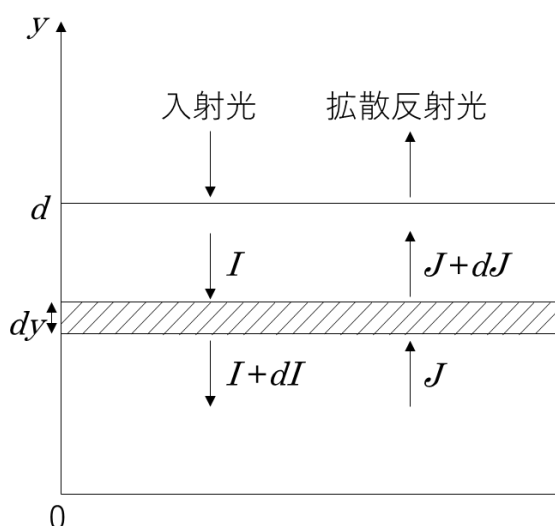
ここで、試料の吸収が弱いときには (ϵ :モル吸光係数、 C :モル濃度) を用いて $K=\epsilon C$ となるので散乱係数 S が一定ならば Kubelka-Munk 関数は試料の濃度に比例する。

実際の測定では分子吸光係数 K が 0 に近い KBr などの標準粉体をリファレンスにして相対拡散反射率 r_{∞} を測定する。

$$r_{\infty} = \frac{r_{\infty}(\text{試料})}{r_{\infty}(\text{標準粉体})}$$

実際の測定では散乱係数が粉体の粒径や形状、充填密度などによって影響を受けるので定量的な取り扱いを行うときは試料調製のときにできるだけ同一条件を保つようにする。

Kubelka-Munk の式の求め方



左図のように厚さ d の粒子層に単色光が y 軸の正方向から負方向に入射し拡散反射光が負方向から正方向に進むとき薄層部分 dy で負方向に進む光の強度 I と正方向に進む光の強度 J の減少量 dI , dJ は分子吸光係数 K と散乱係数 S を用いて次のように表される。

$$-dI = (K + S)Idy - S J dy \quad (1)$$

$$dJ = -(K + S)Jdy + S I dy \quad (2)$$

右辺の第一項は入射光の吸収と散乱による強度減少を第二項は後方散乱光の寄与を表している。

ここで、 $(S+K)/S = a$ と置き換えると(1)、(2)はそれぞれ

$$-\frac{dI}{Sdy} = aI - J \quad (3) \quad -\frac{dJ}{Sdy} = -aI + J \quad (4)$$

(3)を I で(4)を J で割り、両者を足し合わせると次の式が得られる ($J/I=r$ とおく)。

$$\frac{dr}{Sdy} = r^2 - 2ar + 1 \quad (5)$$

この式を積分する。

$$\int (r^2 - 2ar + 1)^{-1} dr = S \int dy \quad (6)$$

このとき $y=0$, d での r の値をそれぞれ R_g (バックグラウンド反射率)、 R_s (試料の反射率) とする。

$$\frac{dr}{(r^2 - 2ar + 1)} = \frac{1}{\{r + (2ar - 1)^{1/2}\} \{r - (2ar - 1)^{1/2}\}} dr \quad (7)$$

これらを解くと

$$\ln \frac{\{R_s - a - (a^2 - 1)^{1/2}\} \{R_g - a + (a^2 - 1)^{1/2}\}}{\{R_g - a - (a^2 - 1)^{1/2}\} \{R_s - a + (a^2 - 1)^{1/2}\}} = 2sd(a^2 - 1)^{1/2} \quad (8)$$

ここで極めて厚い試料を考えると R_g を無視することができる ($d=\infty$ のとき $R_g=0$)。

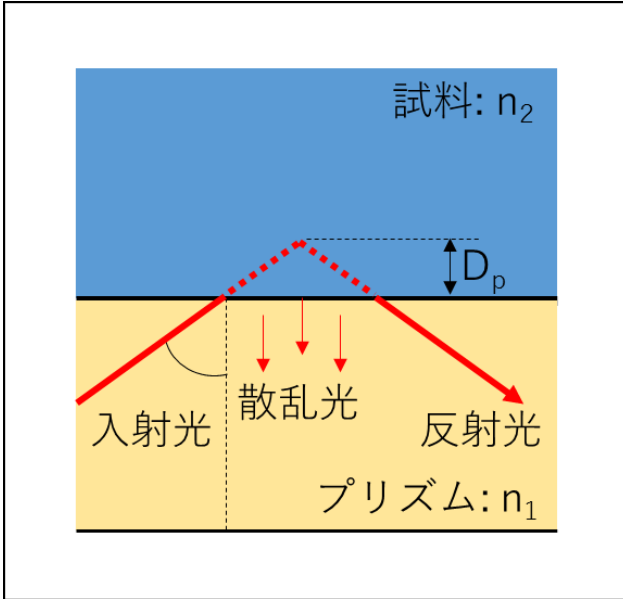
すると(8)は

$$\{-a - (a^2 - 1)^{1/2}\} \{R_\infty - a + (a^2 - 1)^{1/2}\} = 0 \quad (9)$$

これを K/S について解くと Kubelka-Munk の式が得られる。

・ ATR 法

ATR (Attenuated Total Reflection) 法は内反射法や全反射吸収スペクトル法とも言われ試料表面にプリズムを接触させ全反射光を測定することで吸収スペクトルを得る方法である。ゴム状試料のような不溶、不融の物質のスペクトル測定も可能であり、何よりもプリズムに試料を接触させるだけで測定ができる簡易さが特徴である。プリズムには赤外波数域に吸収のない Ge や ZeSe、ダイヤモンドなどが用いられる。原理は試料 (屈折率 n_2) と吸収のない材質のプリズム (屈折率 n_1) を密着させプリズム側から赤外光を臨界角より大きい入射角 θ で入射する ($n_1 > n_2$)。このときの臨界角は $\theta_c = \sin^{-1}(n_2/n_1)$ で表されこれより大きい入射角のとき全反射が起こる。



全反射が起こるとき光は厳密に界面で反射するのではなく試料側にわずかに入り込んで反射する。この光をエバネッセント波 (Evanescence wave) と呼ぶ。試料に吸収のない波数域では入射光そのままは全反射されるが吸収域があると一部吸収されてエネルギーが減少して反射される。この反射光を測定し吸収スペクトルに類似した ATR スペクトルを測定する手法が ATR 法である。このときプリズムへ染み込んだ光が $1/e$ に低下する深さを侵入深さ d_p と定義すると光の波長 λ 、入射角 θ に対して試料が光を吸収しないとき

$$d_p = \frac{\lambda}{2\pi\sqrt{n_1^2 \sin^2 \theta - n_2^2}} \quad (10)$$

この侵入深さは入射角 θ が大きいほど、またプリズムに屈折率 n_1 が大きいほど d_p が小さくなり試料表面に近い情報がスペクトルとして得られる。さらに(10)式より、侵入深さは波長にも依存していることがわかる。長波長側 (低波数側) ほど吸収強度が強く表面から深いところの情報のスペクトルを得られる。ATR スペクトルのピーク強度はプリズムと試料の密着性および試料の面積に起因する。侵入深さは波長程度であるので測定時にプリズムと試料の間に空気層が存在すると測定感度が著しく低下する。また試料の大きさについてもプリズムとの接触面積が大きいほど反射回数が増え吸収強度の増加につながる。

吸収スペクトルのピーク強度 (吸光度 A) はモル吸光係数: ε 、光路長: l 、モル濃度 c を用いて

$$A = \epsilon cl \quad (11)$$

となるため吸光係数、光路長、濃度に比例する。吸光係数は目的成分の着目ピークが定まれば定数となり、固定セルを用いれば光路長も一定となりスペクトルのピーク強度は濃度にのみ比例する。したがって濃度既知の標準試料を測定し得られたピーク強度とその目的成分濃度から検量線が得られる。ATR 法における光路長は侵入深さと密着面積の析で求められる。侵入深さはプリズムの屈折率や入射角度、波数に依存する値であり着目ピークと使用する ATR 装置により一定になる。したがって密着面積を一定にすればピーク強度は濃度と比例する。固体試料の場合、密着面積はプリズムと試料の押し付ける強さや試料の硬さや形状によるため密着面積の統一化は難しい。そこでこの密着面積の違いを補正するために目的成分の強度を主成分などのピークで割ったピーク強度比を用いる。ATR 法による固体試料の定量分析はピーク強度比と濃度とで検量線を作成し解析を行う。

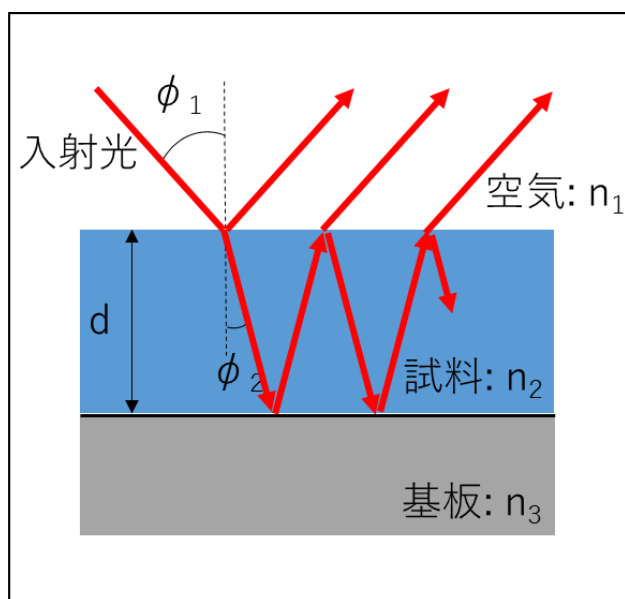
また ATR スペクトルの特徴として低波数側シフトが挙げられる。サンプルの厚さが侵入深さを十分に上回っている際、ATR スペクトルの吸収強度は以下の式で与えられる。

$$A = -\log_{10}(ATR) = (\log_{10} e) \frac{n_2}{n_1} \frac{E_o^2}{\cos \theta} \frac{d_p}{2} \alpha \quad (12)$$

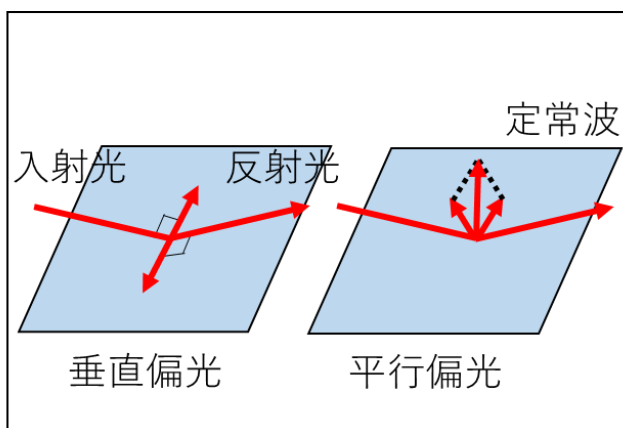
E_0 はエバネッセント波の電場で α はサンプル膜厚あたりの吸光係数である。(12)式より ATR スペクトルの強度はサンプルの屈折率に依存することがわかる。また(10)より侵入深さもサンプルの屈折率に依存することがわかる。つまりピーク位置は α ではなく n_2 、 d_p 、 α によって決まることから屈折率が不規則に変化する事により n_2 、 d_p 、 α が吸収の低波数側にシフトを引き起こすことがわかる。このピークシフトは強い吸収バンドにより顕著に見られることから、強い赤外吸収バンドがサンプルの屈折率の変化を誘引しその結果ピーク位置の低波数シフトが引き起こされる。

・RAS 法

RAS 法 (Reflection Absorption Spectroscopy) は反射吸収法、偏光反射法、高感度反射法などといわれ金属基板上の有機薄膜の測定に優れている。正反射法では法線に近い小さい角度で光を入射していたが、



RAS 法では入射角を大きくすることにより同じ厚さの試料でも透過する距離が長くなるため薄膜にも応用できる。また、光路長以上に RAS 法では偏光の影響による感度の増加が見られる。金属基板に入射面に対して二種類の直線偏光、垂直偏光 (S 偏光) と平行偏光 (P 偏光) が見られる。S 偏光とは基板に立てた推薦と入射光とで作る平面を入射面とした際にこの入射面に対して垂直方向に振動する光のことである。P 偏光は入射面に対して面内で振動する光のことである。S 偏光では電場ベクトルは互いに打ち消し合い定常波の形成はほとんどなくピーク強度は小さいが、P 偏光は入射面に対して平行であるために定常波が形成される。



定常波の振幅は入射角が大きくなるにつれ増幅し
それに応じてピーク強度も大きくなる。

それぞれの測定法は試料形態や分析目的により異なるが大まかな選択基準を表1に示す。

表 1. 測定試料と測定方法

測定方法 測定対象	透過法	正反射法	拡散反射法	ATR 法	RAS 法
粉末試料	◎	×	◎	△	×
塊状試料（硬）	△	△	△	△	×
塊状試料（軟）	×	×	△	◎	×
金属板上有機薄膜	×	◎	△	○	◎
半導体上有機薄膜	○	◎	△	○	○
有機薄膜上有機薄膜	○	×	△	○	×
水溶液試料	△	×	×	○	×
微小試料	◎	◎	○	◎	○
表面層	△	△	○	◎	◎

参考文献

- [1] 「赤外分光法」 田中誠之 寺前紀夫 他 共立出版（1993）
- [2] 「近赤外スペクトル法」 岩本令吉 講談社（2008）
- [3] <https://www.jasco.co.jp/jpn/technique/internet-seminar/ftir/ftir4.html>
- [4] <https://www.an.shimadzu.co.jp/ftir/support/lib/ftirtalk/ftir.htm>