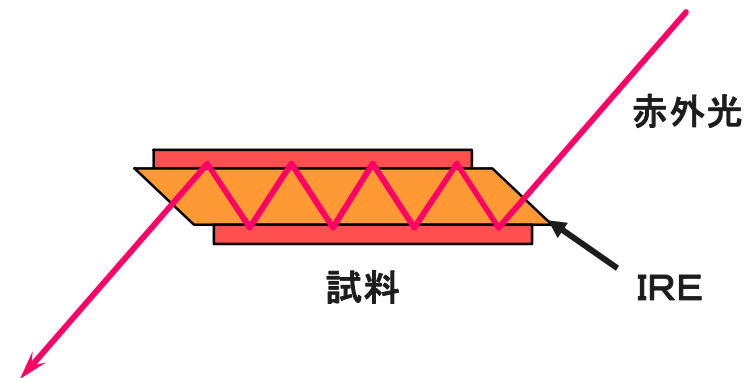


FT-IRにおけるATR測定法

- ✓ ATR法は試料の表面分析法で最も一般的な手法で、高分子、ゴム、半導体、バイオ関連等で広く利用されています。
- ✓ ATR (Attenuated Total Reflectance) は全反射測定法とも呼ばれており、直訳すると減衰した全反射で、IRE (Internal Reflection Element 内部反射エレメント) を通過する赤外光はIREと試料界面で試料側にしみ出した赤外光 (エバネッセント波) が試料により吸収され、スペクトルを得ることができます。
- ✓ このエバネッセント波のしみ出し量 (試料への潜り込み深さ = dp) は試料の屈折率 (n_2)、IREの屈折率 (n_1)、IREへの入射角 (θ)、波長 (λ) の関数で、以下のような計算式が成り立つ。

計算式

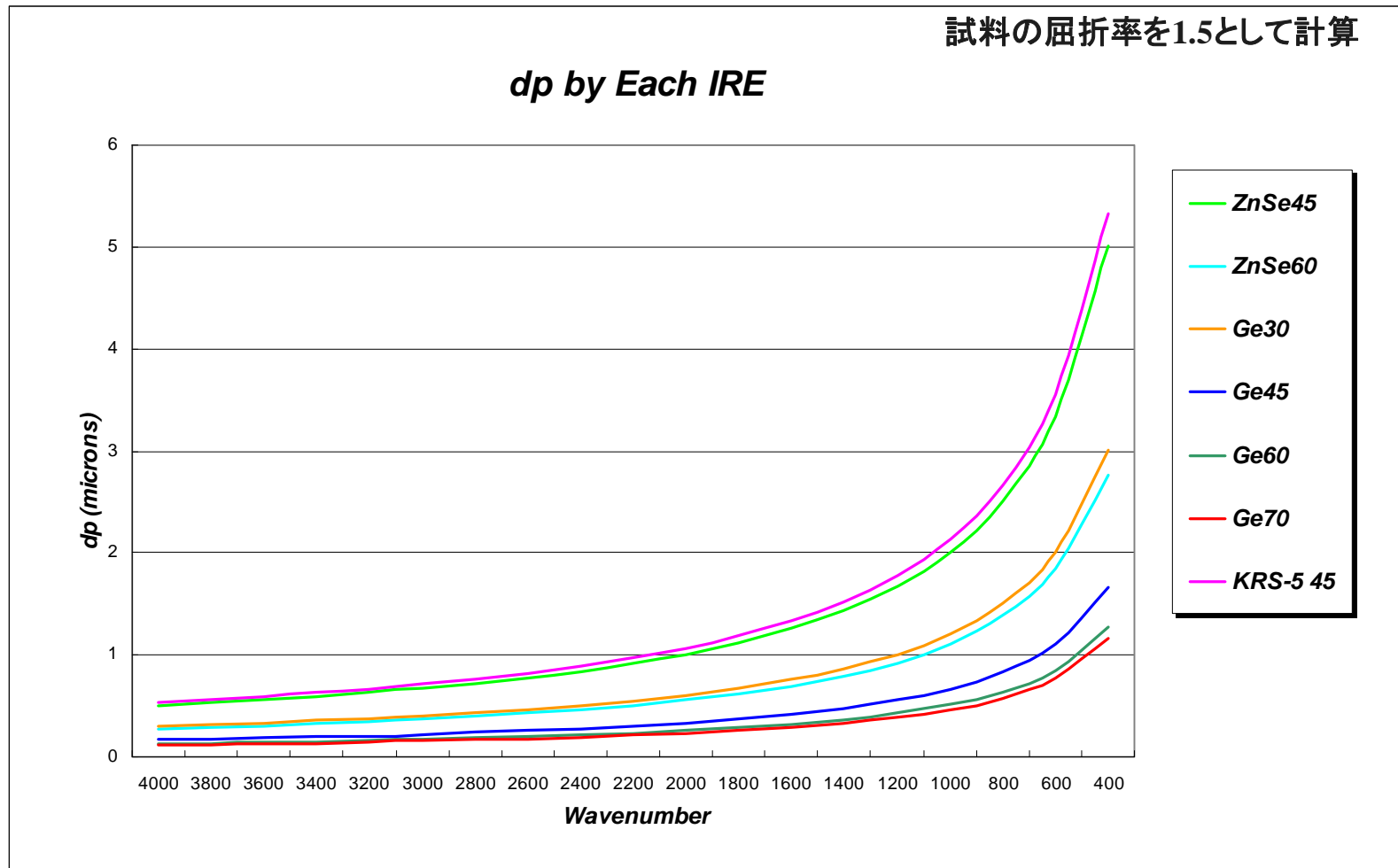
$$dp = \frac{\lambda}{2pn_1 \sqrt{\sin^2 \theta - \left(\frac{n_2}{n_1}\right)^2}}$$



- ✓ この計算式で $\sqrt{\quad}$ の項に注目して下さい。ある入射角で試料の屈折率 (n_2)、IREの屈折率 (n_1) の差が小さいと $\sqrt{\quad}$ の項は不正となります。
例えば、入射角 45° の時 $\sin^2 \theta$ は0.5、 $n_1=4$ 、 $n_2=3$ とした時、 $(n_2/n_1)^2=0.5625$ となり、 $\sqrt{\quad}$ の中が負の値になってしまい不正となります。
つまり、この場合結晶にGe ($n=4$)、試料Si ($n=3$)の組み合わせで入射角 45° ではATR測定が出来ません。

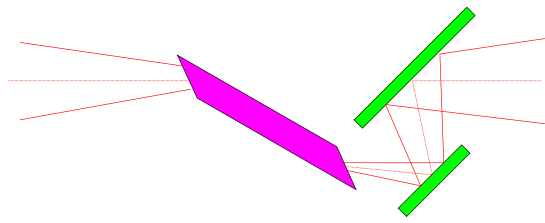
FT-IRにおけるATR測定法

- ✓ 前ページの計算式を用い、代表的な結晶での各入射角における dp をExcelで計算、グラフ化してみました。このグラフからお判りのように、結晶の屈折率とその入射角から dp の測定が可能であることが判ります。(実際のFT-IR試料室では、赤外光はある幅を持った光束で集光しますので、必ずしも計算通りにはなりません。)

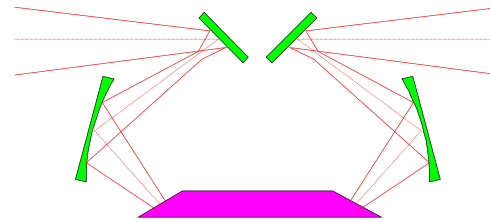


FT-IRにおけるATR測定法

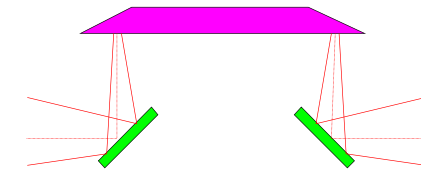
- ✓ ATRアクセサリは下図に示すように種々の光学系が考案されています。上の3種類は主にフィルム、板状試料、ペースト状試料等に用いられ、水平ATRでは粉体、液体用としてトラフ(溝)型もあります。
- ATRプローブは反応モニター等で、CIRCLEは液体用として用いられています。
- Diamond ATRは、その結晶の性質(高硬度、耐酸性、耐アルカリ性)から微量の粉体、液体、ペースト等ほとんどの試料測定に応用されています。



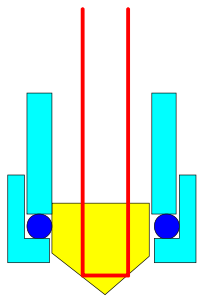
Harrick型



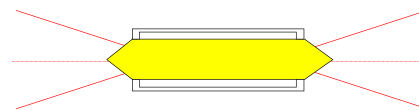
Wilks型



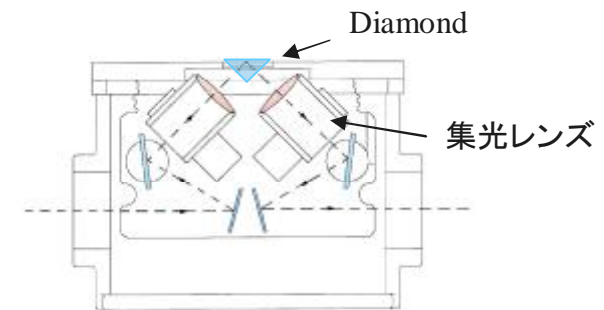
水平ATR



ATRプローブ



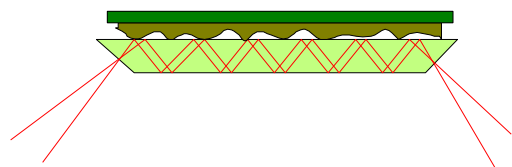
CIRCLE



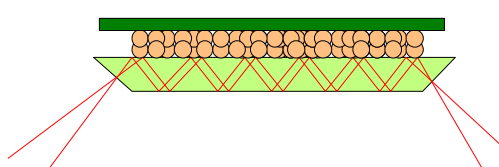
Diamond ATR

FT-IRにおけるATR測定法

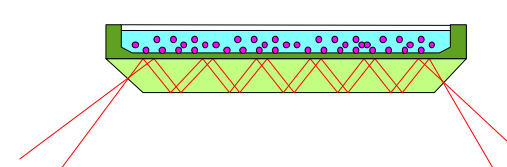
- ✓ ATR測定で最も注意すべき点は結晶と試料との密着にあります。
もし、試料と結晶の間に隙間(空気)があると、先のATRの計算式で試料が空気になってしまい、空気のATRスペクトルを測定してしまうことになります。
試料表面が凸凹していたり、粉体であったりした時、強い圧着で結晶に密着させる必要があります。
この時、強い圧力により結晶が破損することがありますので、結晶の物理的な性質に注意しましょう。
- ✓ また、液体ATRでは溶質の濃度がTGS検出器で0.5%以上、MCT検出器で0.05%以上の濃度に適します。
- ✓ ATR法で試料の dp 情報を測定する場合、この密着度の再現性が非常に重要となります。
試料の屈折率は強い圧力によって変化してしまいます。
また、結晶へ試料を密着させたり、はがしたりの再現性は、トルクレンチを使用しても、それほど精度良くはいきません。
次ページで紹介している試料を密着させた状態で入射角を変えられるThe Seagull は dp 測定に適しています。



試料表面が凸凹



試料が粉体



液体試料

FT-IRにおけるATR測定法

The Seagull

多機能連続角度可変反射測定アクセサリ



Harrick The Seagull

- ✓ Seagullは入射角を 5° ~ 85° まで連続的に可変でき、ATR測定で試料の深さ分析を行う時に最も重要とされる試料の密着度を一定にした状態で測定を行うことができます。
試料を密着させた状態で入射角を連続的に変化できますので、それぞれの入射角におけるデプスプロファイルの測定が精度良く可能となります。
- ✓ また、偏光子、回転ステージを組み合わせることで試料表面の配向測定も可能です。
- ✓ ATR測定以外に角度可変反射、RAS(高感度反射)、粉体の反射等が可能です。
加熱ステージ、フローセルなどのオプションもあります。

FT-IRにおけるATR測定法

Single Bounce ATR (一回反射型ATR)



QUEST



Golden Gate



MIRacle ATR



GladiATR



DurasamplIR



DuraScope



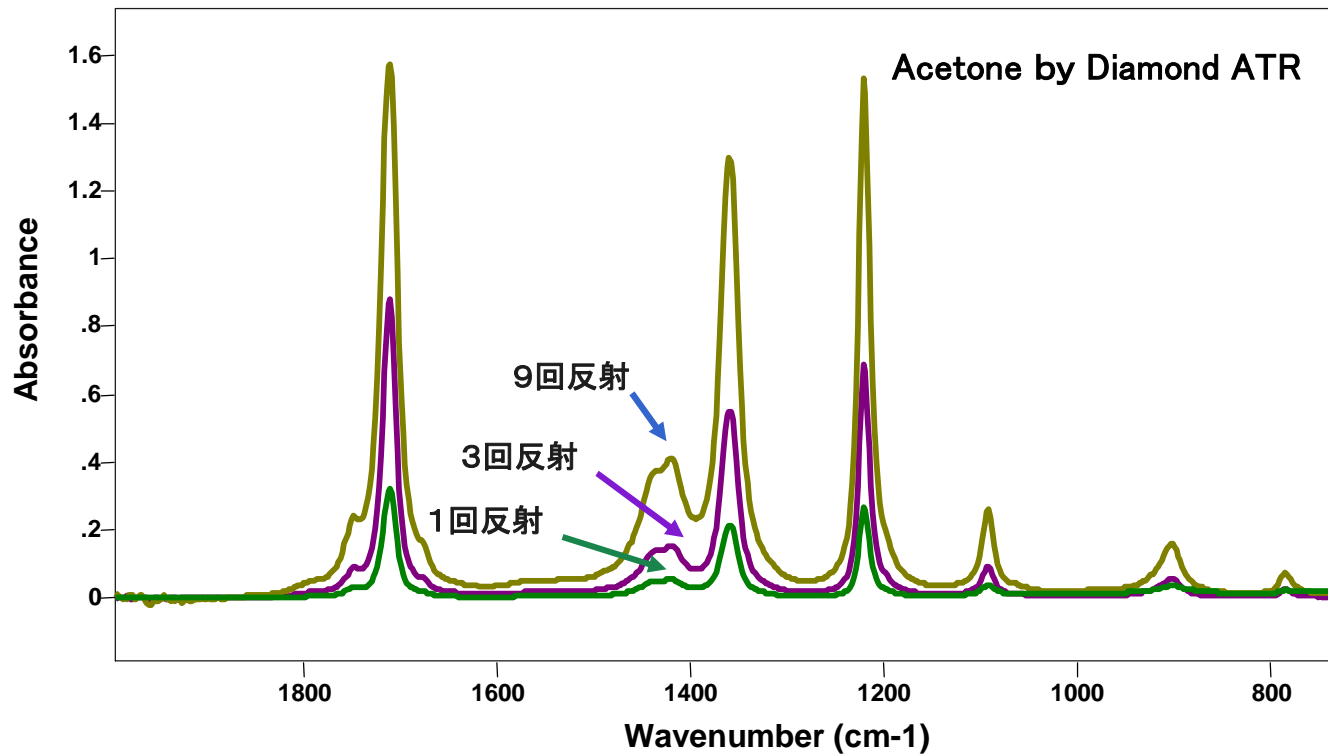
GladiATR Vision



VariGATR

FT-IRにおけるATR測定法

- ✓ ATR測定で使用する結晶の反射回数で測定感度が異なります。現在使用している結晶が何回反射しているか計算してみましょう。



結晶内部での反射回数は次式で計算されます。

$$N = L * \tan(\text{結晶の入射角}) / 2t$$

ここでLは結晶の長さ、tは結晶の厚み長辺が80mm、短辺が72mm、厚さ4mmの45°入射の結晶では

$$N = 80 * \tan(45) / 2 * 4 = 10$$

$$N = 72 * \tan(45) / 2 * 4 = 9$$

でトータル19回反射していることとなります。

平行四辺形の結晶で長さが50mm、厚さ3mmの45°入射の結晶では

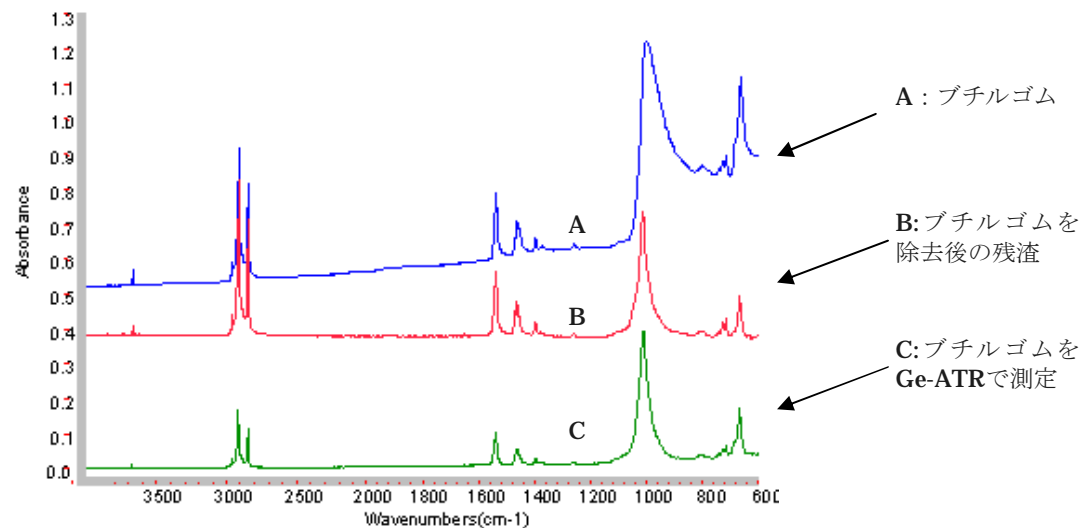
$$N = 50 * \tan(45) / 2 * 3 = 8.3$$

でトータル16回反射していることとなります。

薄い結晶で反射回数を増やし感度を上げられますが、スループットが悪くなる分、積算回数を増やす必要があります。

FT-IRにおけるATR測定法

- ✓ ATR測定における異常分散
異常分散はどの様なときに起き、どの様に対処したら良いでしょうか。
- ✓ ATR測定における異常分散は冒頭で説明したようにATRの計算式が成り立たない状況、つまり、屈折率の小さい結晶で屈折率の大きい試料を測定した時に起こります。
例えば、結晶にKRS-5、ZnSe、Diamond等を用い、架橋剤の多いゴムや含窒素化合物等を測定した時や入射角の小さい結晶を使用したときに発生します。
- ✓ この様な場合、
高屈折率の結晶 (Ge、Si等) を使う。
入射角の大きい (例えば60°) の結晶を使うと、異常分散が抑えられます。



ブチルゴムのATRスペクトル