

Readout

HORIBA Technical Reports

特集 赤外線ではかる

July 1993 ■ No.7

反射スペクトルのクラマース・
クローニツヒ変換による解析

Analysis of Reflectance Spectra by Kramers-
Kronig Transformation

右近寿一郎

Jyuichiro UKON

(Pages 29-38)

株式会社 堀場製作所

反射スペクトルのクラマース・クローニツヒ変換による解析 Analysis of Reflectance Spectra by Kramers-Kronig Transformation

右近 寿一郎
Juichiro Ukon

【要旨】

反射測定法によるスペクトルの歪を補正する手法に、クラマース・クローニツヒ変換がある。これを利用するときの注意すべき点には①K-K変換する範囲②ベースラインの変動がある。ここでは反射スペクトルとK-K変換の基礎的な説明をし、実際の測定スペクトルに近い計算によって求めたスペクトルから注意すべきことについて説明する。また、実際の測定例についても紹介する。

Abstract

Kramers-Kronig transformation is a method of correcting for distortion in spectra obtained by reflection measurement methods. When using this transformation, we should pay attention to (1) the range of K-K transformation, and (2) base line fluctuations. This paper describes reflection spectra and the basics of K-K transformation, and the points to pay attention to in a spectrum obtained by the calculation to an actual measured spectrum. This paper also introduces some actual measurement examples.

1. はじめに

試料を前処理することなく容易に赤外スペクトル測定をする方法に、正反射測定法がある。この方法は反射率の高い金属表面に薄く塗布された膜の測定には適しているが、塊状の樹脂やガラス状の試料の測定では、吸収帯の付近で屈折率が異常分散を起こし、赤外光の位相が変化するため反射スペクトルに歪が生じる。

塊状の試料からの反射スペクトルをそのまま用いてスペクトルを解析することは難しいが、クラマース・クローニツヒ変換(K-K変換)を使うと反射スペクトルを吸収スペクトルに変換することができる。しかし、K-K変換の利用には注意すべきことがいくつかあり、それらを考慮せずK-K変換をおこなうとそのスペクトルがかえって歪んでしまうことがある。

K-K変換を与える式は0～∞の波数範囲で測定することを求めるが、実際の測定されたスペクトルは限られた範囲によるものであり、そのため変換されたスペクトルに誤差が生じる。また、反射スペクトルの測定で生じるベースラインの変動によっても誤差が生じる。ここではK-K変換によって生じる誤差について、実際の測定スペクトルに近づけた計算によって求めたスペクトルから、それら注

意することについて説明する。また、実際の測定例についても紹介する。

2. クラマース・クローニツヒ変換と誤差

2.1 屈折率の異常分散と反射スペクトル¹⁾

樹脂や結晶などの均質な誘電体に光が入射するとき、空気の屈折率を n_1 、光が入射する物質の屈折率を n_2 とすると、入射角 θ_1 と屈折角 θ_2 との関係は

$$n_1 \sin \theta_1 = n_2 \sin \theta_2 \quad \dots\dots(1)$$

で表され、スネルの式と呼ばれる。屈折率の異なる境界面での光線の追跡に利用される。また、光が境界面に入射したときの透過率(T_p :平行偏光, T_s :垂直偏光)と反射率(R_p :平行偏光, R_s :垂直偏光)は、つぎのフレネルの式にしたがい偏光面ごとに計算することができる。

$$R_p = \frac{\tan^2 (\theta_1 - \theta_2)}{\tan^2 (\theta_1 + \theta_2)} \quad \dots\dots(2-1)$$

$$R_s = \frac{\sin^2 (\theta_1 - \theta_2)}{\sin^2 (\theta_1 + \theta_2)} \quad \dots\dots(2-2)$$

$$T_p = \frac{\sin 2\theta_1 \sin 2\theta_2}{\sin^2 (\theta_1 + \theta_2) \cos^2 (\theta_1 - \theta_2)} \quad \dots\dots(2-3)$$

$$T_s = \frac{\sin 2\theta_1 \sin 2\theta_2}{\sin^2 (\theta_1 + \theta_2)} \quad \dots\dots(2-4)$$

屈折率は、物質による吸収のない波長領域では、光の波長が短くなるにしたがって徐々に増加していき、これを正常分散と呼ぶ。しかし、光が物質によって吸収を受ける(透明でない)とき、屈折率は図1のように吸収波長を中心に急激な変化をする。このような屈折率の変化を異常分散と呼ぶ。物質が光を吸収するとき、その波長での屈折率は次式のように複素数で表され複素屈折率となる。

$$n^* = n - ik \quad \dots\dots(3)$$

複素屈折率をもつ物質に、空気(屈折率を1とした)から垂直入射したときの反射率は

$$R = \frac{(1-n)^2 + k^2}{(1+n)^2 + k^2} \quad \dots\dots(4)$$

のようになる。赤外光の吸収がローレンツにより提案された振動子による光と物質との相互作用によるとすると、複素屈折率の k (虚数部)は波長に応じて変化をする。例えば吸収帯の中心を 1000cm^{-1} 、半値幅を 30cm^{-1} 、 k_{1000} を1としこれを式(4)に入れると、図2のように反射率は 1000cm^{-1} 付近で急激に変化し、反射測定でよくみられるスペクトルの形になる。これは光によって励起された振動子が吸収帯では摩擦力のためにエネルギーが消費され位相が遅れ、結果として反射光の位相が変化するためであると説明されている。このことから反射光の波長ごとの位相変化がわかれば、反射スペクトルから吸収スペクトルを求めることができる。このために用いるのがクラマース・クローニツヒ(K-K)変換である。

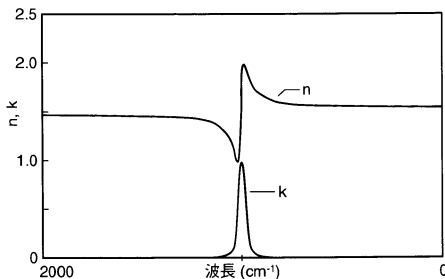


図1 複素屈折率のシミュレーション (実数部と虚数部)
Simulation of complex refractive index (actual and imaginary)

吸収帯はローレンツの関数とし、
中心： 1000cm^{-1} 、半値幅： 30cm^{-1} 、
 $k_{1000}=1$

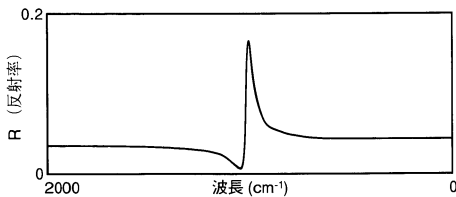


図2 反射スペクトルのシミュレーション
Simulation of reflection spectrum

吸収帯はローレンツの関数とし、
中心： 1000cm^{-1} 、半値幅： 30cm^{-1} 、
 $k_{1000}=1$

2.2 クラマース・クローニッヒ解析^{2, 3)}

物質の光の吸収は複素屈折率の虚数部すなわち k によるのであり、反射スペクトルから複素屈折率が求められれば、吸収スペクトルが得られる。

K-K解析は垂直入射(入射角 $\theta = 0$)での反射スペクトルと位相変化を与える。

$$\phi(\nu_i) = \frac{2\nu_i}{\pi} \int_0^{\infty} \frac{\ln(R(\nu))^{1/2}}{(\nu)^2 - (\nu_i)^2} d\nu \quad \dots\dots(5)$$

$\phi(\nu_i)$: 波数 ν_i での位相角変化

$R(\nu)$: 反射スペクトル

\ln は自然対数

複素屈折率の実数部 n と虚数部 k は、位相角 ϕ から

$$n = \frac{1-R}{1+R-2\sqrt{R}\cos\phi} \quad \dots\dots(6)$$

$$k = \frac{-2\sqrt{R}\sin\phi}{1+R-2\sqrt{R}\cos\phi} \quad \dots\dots(7)$$

で求めることができる。K-K解析を表す式(5)の積分範囲が $0 \sim \infty \text{cm}^{-1}$ になっており、反射スペクトルは $0 \sim \infty \text{cm}^{-1}$ の範囲で測定されなければならない。また積分の中で $\nu_i = \nu$ となるところでは不定となりこのままでは解を求めることができない。このためいろいろな近似計算法^{3, 4)}が提案されているが、最近では二重フーリエ変換法⁵⁾と呼ばれるものが最もよく利用されている。計算法の詳細については参考文献に詳しい⁴⁾。

いずれの計算法を利用するにしても、測定範囲が限られることからK-K解析する反射スペクトルの範囲設定には注意が必要である。

2.3 クラマース・クローニッヒ解析での留意点

2.3.1 K-K変換の範囲設定

K-K解析では測定範囲が $0 \sim \infty \text{cm}^{-1}$ の反射スペクトルが必要である。しかし実際の測定では範囲が限られ、変換された吸収スペクトルに誤差が生じる。実際の測定例からこの誤差を見積もることが難しいため、計算により求めたスペクトルからそれを検討する。

複素屈折率の n と k は複素誘電率 $\epsilon^* = \epsilon_1 + i\epsilon_2$ から次のように与えられ、

$$n = \frac{1}{2} \{ (\epsilon_1^2 + \epsilon_2^2)^{1/2} + \epsilon_1 \} \quad \dots\dots(8-1)$$

$$k = \frac{1}{2} \{ (\epsilon_1^2 + \epsilon_2^2)^{1/2} - \epsilon_1 \} \quad \dots\dots(8-2)$$

複素誘電率の ϵ_1 と $i\epsilon_2$ は振動子の固有振動数 ν_j (吸収の位置)、ダンピング定数 γ_j (吸収帯の幅) と振動強度 S_j (吸収強度) から求めることができる。

$$\epsilon_i = \epsilon_\infty + \sum_{j=1}^N \left[\frac{S_j^2 (\nu_j^2 - \nu^2)}{(\nu_j^2 - \nu^2)^2 + \gamma_j^2 \nu^2} \right] \quad \dots\dots\dots(9-1)$$

$$\epsilon_i = \sum_{j=1}^N \frac{S_j^2 \gamma_j \nu}{(\nu_j^2 - \nu^2)^2 + \gamma_j^2 \nu^2} \quad \dots\dots\dots(9-2)$$

固有振動数 $\nu_j = 1000\text{cm}^{-1}$ ，振動強度 $S_j = 200$ ，ダンピング定数 $\gamma_j = 20\text{cm}^{-1}$ として k スペクトル(図3)を計算し，複素屈折率から図4の反射スペクトルが得られる．計算の範囲は $0 \sim 10000\text{cm}^{-1}$ ，計算の間隔は 2cm^{-1} ， ϵ_∞ (遠紫外域での誘電率)は 2.2 としてある．

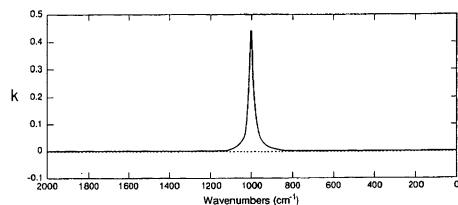


図3 スペクトルのシミュレーション
Simulation of spectrum
吸収中心： 1000cm^{-1} ，半値幅： 20cm^{-1} ，
振動強度：200

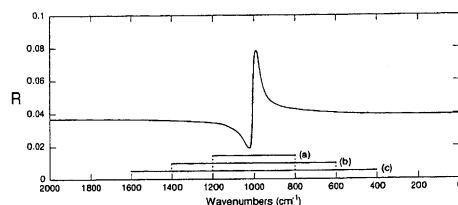


図4 計算による反射スペクトル
Reflection spectrum obtained by
calculation
計算条件は図3と同じ，
K-K変換範囲：(a) $800\text{--}1200\text{cm}^{-1}$
(b) $600\text{--}1400\text{cm}^{-1}$
(c) $400\text{--}1600\text{cm}^{-1}$

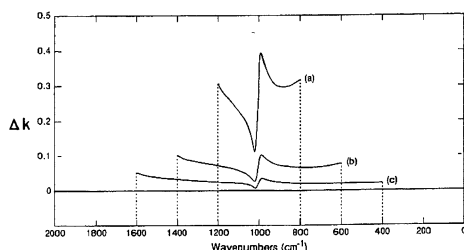


図5 K-K変換で求めた k スペクトル
k Spectrum obtained by K-K transfor-
mation
変換範囲が広いほど誤差(Δk)は小さい．

計算範囲を(a) $800\text{--}1200\text{cm}^{-1}$ (b) $600\text{--}1400\text{cm}^{-1}$ (c) $400\text{--}1600\text{cm}^{-1}$ として K-K変換し，その結果と図3の k スペクトルとの誤差を図5に示す．この図から測定範囲が広いほど変換誤差は小さくなることがわかる．実際の測定では測定範囲をできるだけ広く設定し，かつ反射スペクトルの吸収帯の裾の影響がほとんど見られないところで打ち切り変換することで K-K変換での誤差を小さくすることができる．

K-K変換する範囲の外にも吸収スペクトルが存在することはあるが，式(9)をみると，測定範囲が吸収帯から離れるほどそれによる寄与は著しく小さくなることから，実際の測定で変換範囲の外側に吸収帯があっても上記シミュレーション結果と同様に，反射スペクトルでその影響がほとんどないと認められるところで変換範囲を設定すれば良い．

2.3.2 ベースライン変動の影響

正反射測定法では，絶対反射率として得られたスペクトルだけが K-K変換によって正しく吸光度スペクトルに変換される．しかし実際の反射スペクトル測定ではリファレンスに鏡を置いて，このスペクトルを基準として試料の反射スペクトルを測定するので，鏡の反射率が低かったり汚れていたりすると正しい反射スペクトルが得られない．また鏡と試料を測定した光軸が一致していないときにも，得られた反射率は誤差を含み，反射スペクトルのベースラインがシフトしたり，傾くことがある．ここでは計算で求めた反射スペクトルにベースラインのシフトや傾きを与え，その影響を調べる．

ベースライン変動の影響を調べるためのモデルとして，ポリエチレンに近い吸収を持つ k スペクトルを作成した． 4cm^{-1} 毎に $0 \sim 12000\text{cm}^{-1}$ までを計算の範囲とし，吸収帯の数は6つとしてそれぞれの定数を

$$\begin{aligned} \text{固有振動数 } \nu_j &= \{ 800, 1000, 1300, 1400, 1500, 2900 \} \text{ cm}^{-1} \\ \text{振動強度 } S_j &= \{ 205, 100, 70, 100, 300, 600 \} \\ \text{ダンピング定数 } \gamma_j &= \{ 30, 30, 50, 40, 45, 50 \} \text{ cm}^{-1} \end{aligned}$$

とした．式(8)，(9)より求めた複素屈折率から，式(4)を使って反射スペクトルを計算すると，図6の(a)のようになる．ここで縦軸は反射率を常用対数で変換し -1 を掛けて吸光度と同様の処理をしてある．それに対応する k スペクトルを図7の(a)に示す．

2.3.3 ベースの上下変動

図6の(a)のスペクトルに0.2を加えベースラインをシフトする(図6の(b)). これをK-K変換した結果を図7の(b)に示す. また同様にスペクトルから0.2を引きベースラインをシフトし(図6の(c)), これをK-K変換した結果を図7の(c)に示す.

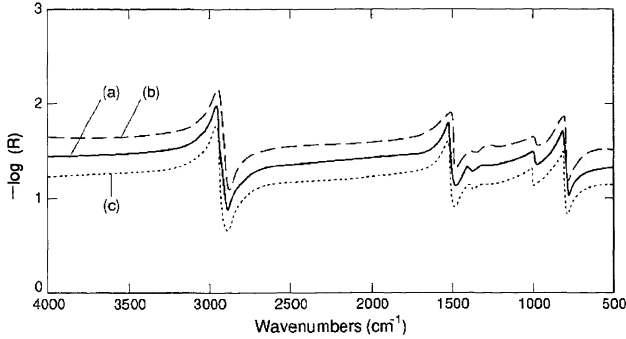


図6 ポリエチレンをモデルとした反射スペクトル
Reflection spectrum based on a polyethylene model
(a)計算値
(b)全体を+0.2シフト
(c)全体を-0.2シフト

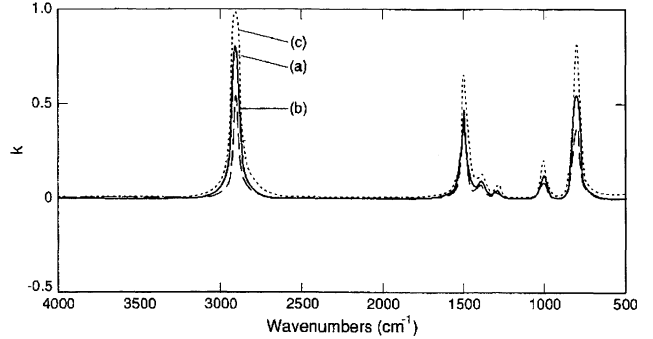


図7 K-K変換したkスペクトル
k Spectrum obtained by K-K transformation
(a)図6(a)を変換
(b)図6(b)を変換
(c)図6(c)を変換
上へシフトするとkスペクトルは小さく見積もられ、
下へシフトするとkスペクトルは大きく見積もられる。

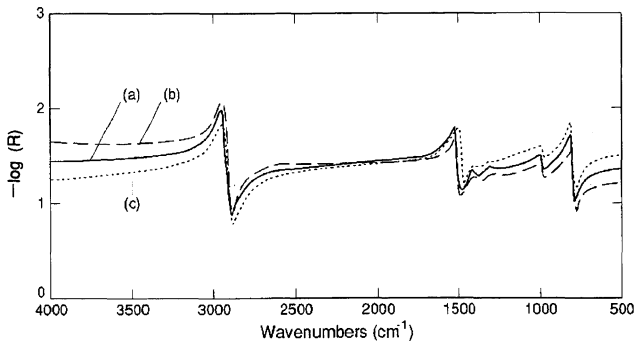


図8 ポリエチレンをモデルとした反射スペクトル
Reflection spectrum based on a polyethylene model
(a)計算値
(b)2000cm⁻¹を中心に高波数側へ0.1/1000cm⁻¹の傾きを与える。
(c)2000cm⁻¹を中心に高波数側へ-0.1/1000cm⁻¹の傾きを与える。

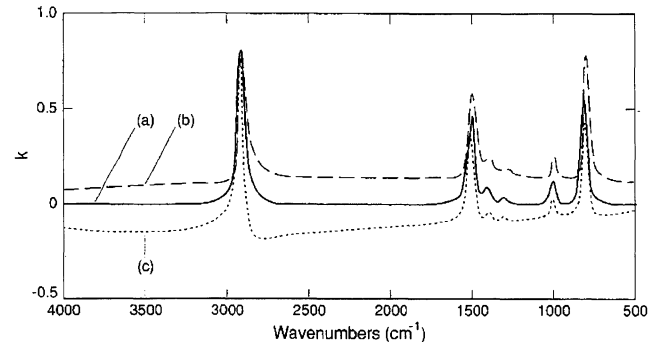


図9 図8の反射スペクトルをK-K変換して求めたkスペクトル
k Spectrum calculated by K-K conversion of reflection spectrum of Fig.8
(a)図8(a)と同じ
(b)図8(b)と同じ
(c)図8(c)と同じ
右下がりの反射スペクトル(図8の(b))を変換すると、kスペクトルでは吸収のないところが0以下となり、スペクトルも歪む。
右上がり場合は吸収のないところが0以上となり、スペクトルも歪む。

この結果からみて、ベースラインが測定上の問題から上下に単純にシフトすると、kスペクトルの形状には大きな歪は生じないが、ベースが下がったスペクトルをK-K変換するとピークの強度は大きくなり、逆に上がったものをK-K変換すると小さく見積もられる。このことから、反射スペクトルより、定量を目的としてkスペクトルを正しく求めるには、ベースラインのシフトが発生する要因となるリファレンス鏡の反射率を正確に求めておくことが必要となる。また再現性が重要となるときにも、リファレンスとなる鏡によるベースの変動を抑えなければならぬ。

2.3.4 ベースの傾き

反射スペクトルの測定で、光軸のずれまたは試料の測定部分が湾曲したままで反射スペクトルを測定することがあるが、このとき得られた反射スペクトルでは全体が傾くことがある。そこで図6の(a)の反射スペクトルにたいして傾きを加

え、これをK-K変換したときのkスペクトルをみってみる。実際の測定ではベースラインの変動はより複雑になるが、ここでは単純に直線状の傾きを与えることとした。

傾いた反射スペクトルは、図6の(a)のスペクトルに 2000cm^{-1} を中心に高波数側に向かって 1000cm^{-1} で ± 0.1 の傾きを与えたもので、それぞれを図8の(b), (c)に示す。図9の(b), (c)にはこれをK-K変換した κ スペクトルを示す。これを見ると、ベースラインの傾いた反射スペクトルを変換して求めたkスペクトルは、そのベースラインが0からずれ、また吸収帯の形状も歪んでいる。吸収強度をみると、傾いた反射スペクトルの値が傾きのない元の反射スペクトルの値より小さいところでは吸収強度が大きくなり、逆に大きくなっているところではkスペクトルの強度が小さくなっている。このことは上記のベースラインのシフトの影響の結果から容易に類推できる。

実際のK-K変換で求めた吸光度スペクトルでも吸収帯のない部分(ベースライン)が0からずれていたり、吸収帯の形状が歪んでいることがあるが、これはこの結果からみて測定した反射スペクトルのベースラインが傾いていることによると推定できる。反射測定される試料の吸収スペクトルがわかっているなら、K-K変換したスペクトルと比較することで、吸収のないところでのベースラインの浮き上がりや吸収帯の歪から、正しく反射スペクトルが測定されているか調べることができる。

2.4 試料の形状での留意点

これまで説明した以外にも、試料の形態についてもいくつか注意すべきことがある。

K-K変換は、測定した反射スペクトルが試料表面からの反射光だけのスペクトルであるとしておこなわれる。そのため試料の厚さが数mm以下と薄く、表面を透過し裏面から反射した光も測定してしまうと、反射スペクトルに透過スペクトルが重なり、変換したスペクトルは歪む。これは試料が平行平板のとき顕著に起こるが、反射スペクトルに透過スペクトルが重なっているかは表面裏面間の多重反射によって生じる干渉縞があるかどうかで確認することができる⁶⁾。また、表面が荒れて光を散乱すると反射スペクトルは拡散反射に近くなる。したがって測定表面が光沢面であることが必要となる。しかし赤外光は可視光に比べて波長が長いので、測定表面を照らしてみても多少の光沢があるようなら問題なく反射測定がおこなえる⁶⁾。

3. 反射法によるサンプル測定

正反射測定法は固体表面による測定が一般的だが、測定原理からみて液体にたいしても適用できる。ここでは、実際の測定例について述べる。

測定は堀場製作所製の顕微専用FTIR (FT-520:図2)を利用した。分解能は 4cm^{-1} でおこなった。正反射測定法は汎用のFTIRでも利用できるが、顕微FTの利用には次のような利点がある。

- ① 観察光学系で試料表面に正確に焦点を合わせられる。
- ② 測定領域が小さい。
- ③ 光軸がステージに垂直に設定されている。

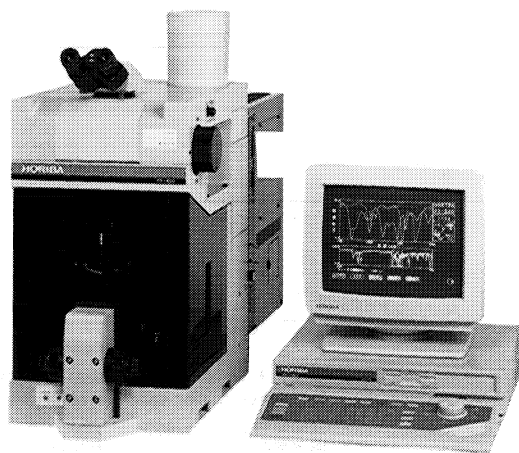


図10 顕微専用FTIR (FT-520)
FTIR for microscope (FT-520)

正反射測定は絶対反射率の測定であるため、参照スペクトルと試料スペクトルを別々に測定するFTIRではそれぞれの測定の再現性が重要である。そのため測定面を正確に赤外光の焦点に置かなければならない。顕微FTでは可視光と赤外光の焦点が一致していることから、目視観察で測定表面に焦点を合わせるだけで赤外測定の焦点を合わせることができ、精度の高い測定ができる。

すでに述べたように、正反射測定法では平で光沢のある測定面が必要である。このような表面は測定領域が小さくなるほど容易に探し出せる。顕微FTでの測定領域は $10\mu\text{m}$ ～数 $100\mu\text{m}$ ぐらいなので、目視で観察しながら平坦な測定面を容易に探し出すことができる。

また顕微FTではステージ面と光軸は垂直であるため、試料が平行平板であるとき特に液体試料では光軸の調整を必要としない。

このような理由から顕微FTの利用は正反射測定を容易にし、また測定を精度よくおこなうことができる。つぎに紹介する測定例はすべて顕微FTでおこなった。

3.1 固体試料の測定

3.1.1 ポリメチルメタクリレート (PMMA)板

厚さ 3mm のPMMA板を試料ステージに置き表面に焦点を合わせ、反射スペクトルを測定した。金蒸着した平面鏡からの正反射スペクトルをリファレンスとした。以下の測定例でも参照スペクトルには同じ鏡を利用した。測定範囲は $5000\sim 700\text{cm}^{-1}$ とした。スキャン回数は参照スペクトルと試料スペクトルともに400回であるが、試料を測定時には増幅器のゲインを8倍高くして測定した。これは反射率が平均して約10%ぐらいになっているため、測定で得られるインターフェログラム強度が小さいことに起因するAD変換器の量子化誤差を少なくするためである。測定した反射スペクトルを図11に示す。カルボニル基の伸縮振動は吸光係数が大きいので、反射スペクトルは光位相の変化を大きく受け歪んでいる。

図12にはこれをK-K変換して求めた吸収スペクトルを示す。変換の範囲は $5000\sim 860\text{cm}^{-1}$ とした。高波数側には吸収帯がないことから 5000cm^{-1} とし低波数側では吸収のない 860cm^{-1} としたが、近傍の指紋領域に多くの吸収帯があるためその付近での誤差は避けられない。K-K変換による吸収スペクトルで、変換範囲の両端から離れたカルボニル基の伸縮振動の吸収は歪もなく鋭く現れている。また、そのピークの吸光度は3近くにあるにもかかわらず、吸収法による測定にみられる吸光度の高いところでのSN比の劣化が現れない。これは反射スペクト

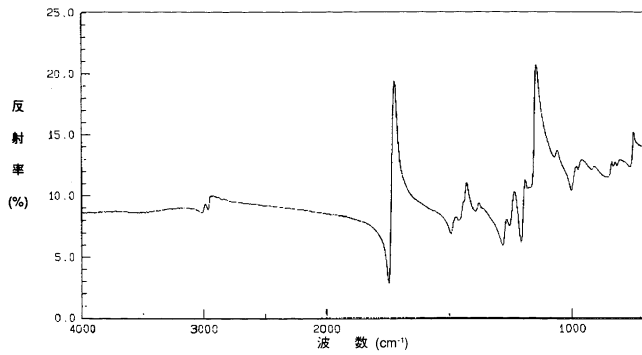


図11 ポリメチルメタクリレート板の反射スペクトル
K-K transformation spectrum of polymethyl metacrylate plate
分解能; 4 cm^{-1} , スキャン回数; 400回
測定範囲; $5000\sim 700\text{ cm}^{-1}$.
試料の反射率が10%のため, 増幅器の利得は参照側測定時の8倍.

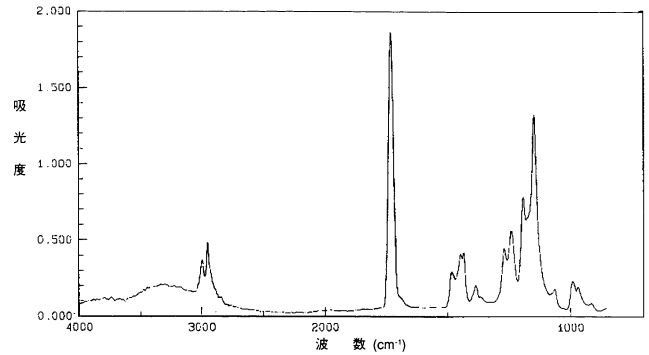


図12 ポリメチルメタクリレート板のK-K変換スペクトル
K-K transformation spectrum of polymethylene glycol plate
変換範囲; $4000\sim 860\text{ cm}^{-1}$.
吸光度の高いところでもS/N比が劣化しにくい.

ルでこの吸収帯の値が2~20%の範囲にありノイズ成分をあまり含んでいないことによる. これもK-K変換によって得られた吸収スペクトルの特徴である.

吸収がない $2500\sim 2000\text{ cm}^{-1}$ 付近の吸光度は0付近にあり, 反射率測定が正しく測定されたことを示している.

3.2 液体試料の測定

3.2.1 エチレングリコール

液体試料は顕微FTが水平な台に設置されていれば, カップをステージに置くだけで光軸にたいして垂直な反射面ができ, しかも平坦な光沢面であるので容易に正反射スペクトルを測定できる.

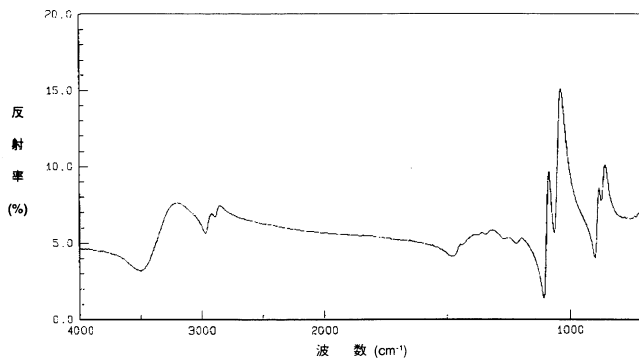


図13 エチレングリコールの反射スペクトル
Reflection spectrum of ethylene glycol
分解能; 4 cm^{-1} , スキャン回数; 400回
測定範囲; $5000\sim 700\text{ cm}^{-1}$.
試料の反射率が5%のため, 増幅器利得は参照側測定時の16倍.

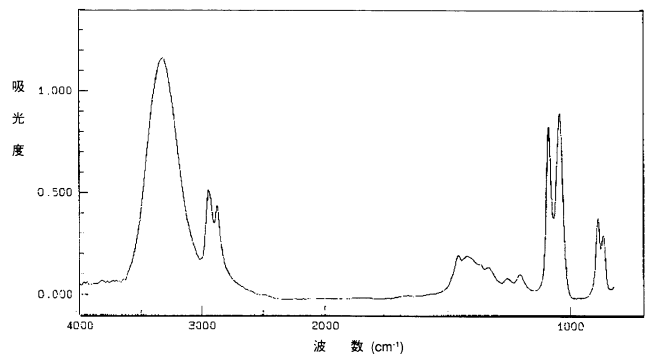


図14 エチレングリコールのK-K変換スペクトル
K-K transformation spectrum of ethylene glycol
変換範囲; $4000\sim 820\text{ cm}^{-1}$.

図13と図14にそれぞれ反射スペクトルとそれをK-K変換した吸収スペクトルを示す. 測定範囲は $5000\sim 700\text{ cm}^{-1}$ とした. スキャンの回数は参照スペクトル, 試料スペクトルとも400回おこなったが, 試料測定では試料の反射率が5%前後と低いため増幅器のゲインを参照側より16倍高く設定した.

変換の範囲は $4000\sim 820\text{ cm}^{-1}$ とした. $2400\sim 1700\text{ cm}^{-1}$ の吸収のないところの吸光度は0付近にあり, 反射率測定が正しくおこなわれていることを示している.

3.2.2 重油

重油の吸収スペクトル測定は液体セルの光路長を $10\mu\text{m}$ ぐらいにして測定されるが、光路長の短い液体セルは厚みの管理が難しい。エチレングリコールの例からもわかるように液体の正反射測定は取扱い易く、スペクトルの再現性もよいことからこのような試料に適している。

測定範囲は $5000\sim 700\text{cm}^{-1}$ とした。変換の範囲は低波数側でベースラインが変動しているため $4000\sim 1050\text{cm}^{-1}$ とした。スキャン回数は参照スペクトルと試料スペクトルともに400回スキャンとし、試料測定での増幅器ゲインは参照スペクトル測定より8倍高くした。反射スペクトルを図15に、変換した吸収スペクトルを図16に示す。

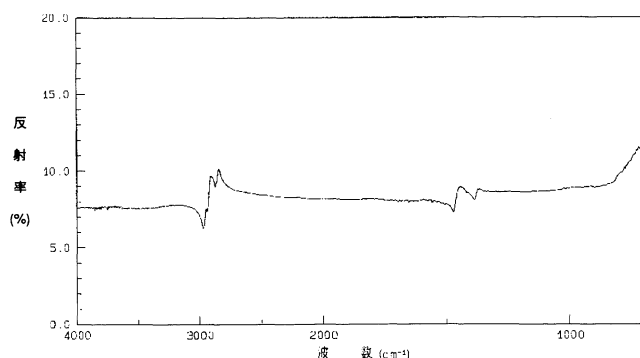


図15 重油の反射スペクトル
Reflection spectrum of heavy oil
分解能; 4cm^{-1} , スキャン回数; 400回
測定範囲; $5000\sim 700\text{cm}^{-1}$.
試料測定での増幅器ゲインは8倍参照側測定より高い。

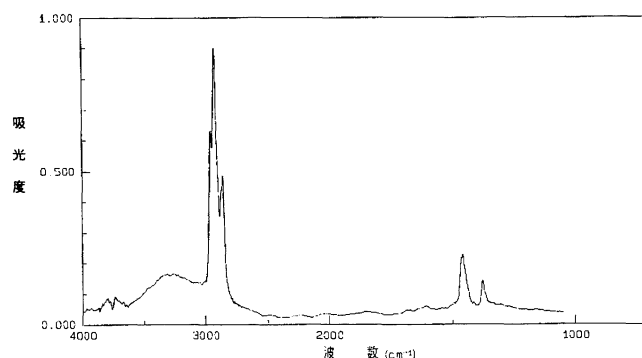


図16 重油のK-K変換スペクトル
K-K transformation spectrum of heavy oil
変換範囲; $4000\sim 1050\text{cm}^{-1}$.

4. まとめ

測定が容易な反射スペクトルはK-K変換を利用して吸収スペクトルとすることができ、赤外スペクトル測定範囲を広げる有用な測定法である。しかし、むやみにこれをおこなうと必ずしも正しいスペクトルを得られるとは限らない。

K-K変換をするうえでの注意すべき点は、①K-K変換する範囲、②ベースラインの変動、の二つを挙げることができる。まず変換範囲はその両端で、近傍の吸収帯からの影響が少ないところとし、吸収帯にかかって打ち切るとは避けなければならない。つぎに、反射スペクトルにシフトや傾きの変動があるままで変換をおこなうと、得られた吸収スペクトルは歪んだり吸収帯のないところが浮き上がったりする。このため吸収スペクトルがあらかじめ測定できるなら変換して得られた吸収スペクトルと比較し、リファレンス測定と試料測定で表面が傾いたりして光軸のずれが生じていないか、また試料面が湾曲していないかなど測定上に問題がないことを確認することが重要である。

測定例としてポリメチルメタクリレート板、エチレングリコール、重油の測定を示した。液体の測定ではその液面が平坦な光沢面で光軸に垂直であることから正反射測定に適していることを示した。

赤外反射測定法は、吸収測定法でのKBr錠剤法やヌジョール法のように前処理の煩わしさや膜厚の問題が少ない簡便な測定といえる。ここで説明したような点に注意してこれを利用すれば、研究分野のみならずプロセス管理にいたるまで、今後ますます応用範囲が広がることが期待される。

参考文献

- 1) ロッシン著 福田国弥, 中井祥夫, 加藤利三, “光学”, 吉岡書店 (1969)
- 2) 錦田晃一, 岩本令吉, “赤外法による材料分析”, 講談社 (1986)
- 3) 高橋博彰, 平石次郎, 石井紀彦, “正反射法”, 分光研究, Vol.25, No.3, (1976)
- 4) K.Ohta, H.Ishida, Appl.Spectrosc., Vol.42, No.6, 952 (1988)
- 5) C.W.Peterson, B.W.Knight, J.Opt.Soc.Am., Vol.63, 1283 (1973)
- 6) J.A.Reffner, W.T.Wihlborg, International Laboratory, Nov.'90/Feb.'91, 22 (1991)



右近 寿一郎

Juichiro Ukon

科学計測開発部 課長
1980年入社
光応用分析装置の研究開発に従事

