

全反射吸収分光 (ATR) 法を利用する 粒子径計測法開発のための 汎用高感度反射装置用 ATR プリズムの設計

吉留 俊史* 森 翔一* 福山 夏美* 福島 雄一郎** 肥後 盛秀*

Design of Attenuated Total Reflection (ATR) Prism for
Reflection-Absorption-Spectroscopy Apparatus to Develop Particle Size
Measurement Method by Using ATR Spectroscopy

Toshifumi YOSHIDOME*, Shoichi MORI*, Natsumi FUKUYAMA*,
Yuichiro FUKUSHIMA** and Morihide HIGO*

Attenuated total reflection (ATR) prism was designed to attach it to apparatus for reflection-absorption spectroscopy, which leads to development of particle size measurement method by using attenuated total reflection spectroscopy. Problems, which happen in using reflection-absorption-spectroscopy apparatus to attenuated total reflection spectroscopy, were revealed. Some conditions required for the prism to solve the problems were revealed, and some algebraic expressions were obtained corresponding to each condition required. Calculations of the formulae were performed and the prism was accomplished.

Keywords: attenuated total reflection, particle size measurement, prism, design, reflection absorption

1. 緒言

粒子径の測定には、沈降法、光回折散乱法、電子顕微鏡法などが一般的に使われているが、これらの測定法は単一成分の粉体に対して使われ、混合粉体の粒子径をその成分別に測定するには分離操作が必要となる。混合粉体の粒子径を成分別に計測する簡便な方法があれば、非常に有用である。

全反射吸収分光 (Attenuated Total Reflection; ATR) 法は赤外分光法の一つとして広く利用されている。ATR法の粉体試料への応用性について古くは、Harrick¹⁾らによる SiO₂ 粉体の研究例がある。

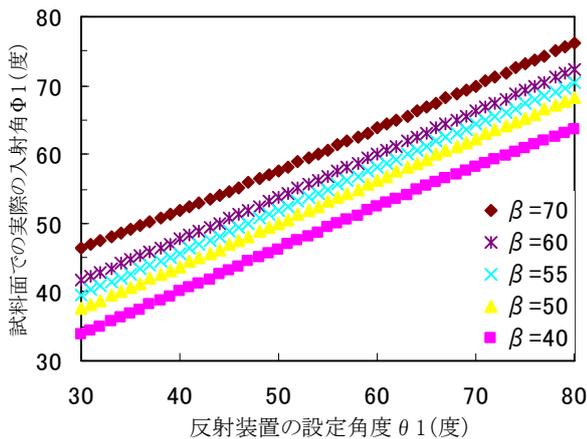
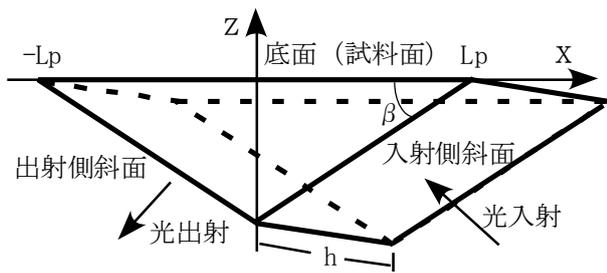
我々は、ATR法の原理を利用した粒子径の測定法の開発に関する研究を行っている^{2),3)}。ATR法においては、高屈折率物質から低屈折率物質へ光を入射させると、界面で光が全て反射され、そのとき界面にエバネッセント波が生じる。界面上にエバネッセント波を吸収する物質があると、吸収分だけ反射光の強度が減少する。エバネッセント波の強度は、表面から離れるに従い指数関数的に減少する。粒子が小さい場合、界面に近い分強いエバネッセント波を効果的に受けるため吸収量は大きくなり、スペクトルのピーク強度が大きくなる。逆に粒子が大きい場合、強いエバネッセント波をあまり受けないため吸収量は小さくなり、ピーク強度が小さくなる。

これまで、測定用試料調製の際の試料沈降の影響、ピーク強度への試料量依存性や粒径依存性、混合粉体の適用性などの基礎的特性を SiO₂、SiC、Al₂O₃ などを用いて調べてきた^{2),3)}。その結果、ATR法によ

2007年8月20日受理

* 応用化学工学科

**博士前期課程応用化学工学専攻

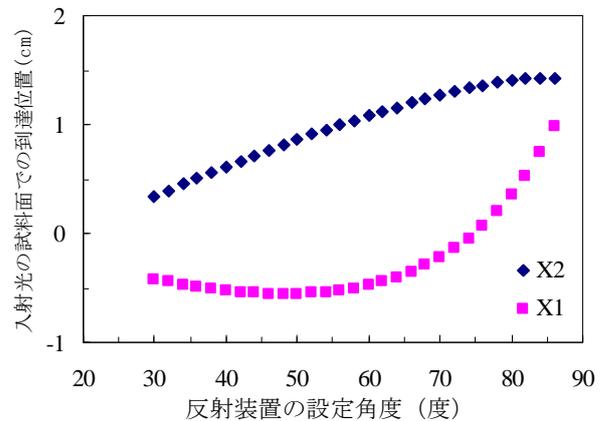


図一1 座標の設定(上)と試料面での実際の入射角 Φ_1 (下)

る混合粉体の成分別粒径計測の可能性が示唆された。現在、粒径、粒度分布、成分比を実際に求める手法として、検量線法以外に、ピーク強度の角度依存性を利用する手法のための理論を展開している。この理論を活用できる実験を行うため、現在所有している汎用の高感度反射測定装置(以下、反射装置)で使用できるATRプリズムを設計試作する必要がある。本報告では、反射装置でATR測定を行うときの問題点を抽出し、それを克服するためにプリズムが満たすべき要件を明確にし、それを表現する数式を導き、具体的な計算を行うことで設計を試みた。

2. 問題の抽出とプリズムの満たすべき要件

次のような状況を想定する(図一1(上))。高さ h の三角錐形のプリズムの底面に試料を載せ、一方の斜面から光が入射し、プリズム底面(試料面)に到達したあと反射して、片方の斜面から検出器に達するものとする。



図一2 試料面での入射光の到達位置

問題点として次の3点が挙げられる。

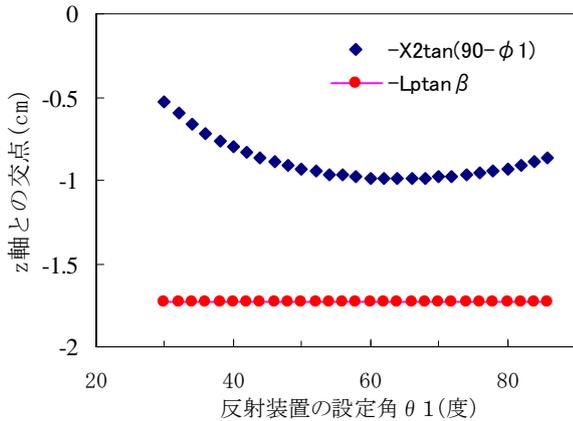
- ①入射光はプリズムの入射側斜面で屈折して試料面に到達する。そのため、試料面での実際の入射角 Φ_1 は、反射装置の設定角 θ_1 とは異なる。
- ②入射光の試料面への到達位置は、プリズムが小さいとプリズムからはみ出す場合がある。
- ③試料面からの反射光が、出射側斜面でなく入射側斜面に到達してしまい、その結果、検出器に到達しない場合がある。

入射光束の半径を r_p 、試料面の長さを $2L_p$ 、プリズムの底角を β とする。2次元 $x-z$ 座標を設定し、その上にプリズム側面を置く。プリズム側面の二等辺三角形の底辺を x 軸上に、底辺に向かい合う頂点を z 軸上の負側に置く(図一1(上))。

次にプリズムが満たすべき要件を上記の問題点と対応させて示す：

- ①試料面での実際の入射角の可変範囲が広いこと、
 - ②入射光の試料面上での到達位置が試料面($-L_p \sim L_p$)から外れない程度に大きいこと、
 - ③試料面からの反射光全てが出射側斜面に到達する程度に大きいこと、
 - ④光の透過率が高く、硬度が高い
- である。以下の節で、それぞれについて数式の導出と計算結果、および資料による検討結果を示す。

3. 計算式の導出



図一三 試料面x2からの反射光がz軸を横切る位置

3.1 試料面での実際の入射角

反射装置の設定角 θ_1 に対する試料面での実際の入射角 Φ_1 を与える式は、光の屈折に関するスネルの法則と初等幾何学を用いると、次のようになる：

$$\phi_1 = \beta - \sin^{-1} \left(\frac{n_{\text{air}}}{n_{\text{prism}}} \sin(\beta - \theta_1) \right)$$

ただし、 n_{air} と n_{prism} は、それぞれ空気の屈折率とプリズムの屈折率である。以下の計算では n_{air} として、空気と SiO_2 の体積荷重平均 1.27 を用いる。

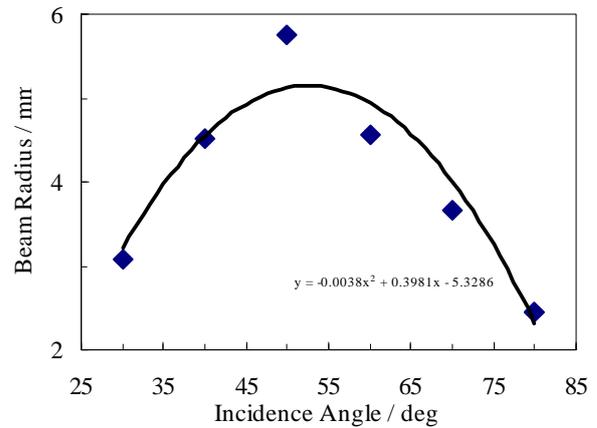
粒径計測のための実験ではピーク強度の入射角依存性を測定するため、入射面での実際の入射角はできるだけ広い範囲に変化できることが望ましい。計算例 ($n_{\text{prism}}=2.45$; $n_{\text{air}}=1.27$) を図一 1 (下) に示す。 Φ_1 は θ_1 に対してほぼ線形に変化した。 θ_1 を 50° 変化させると、 Φ_1 の変化の範囲はそれよりはるかに狭く、約 30° であった。

3.2 試料面での入射光の到達位置

反射装置の設定角 θ_1 に対して、入射光が到達する試料面での位置は、光の屈折に関するスネルの法則と初等幾何学を用いると、次のようになる：

$$x_1 = \frac{lp \tan \beta}{\tan \beta + \tan(\frac{\pi}{2} - \theta_1)} \times \frac{\tan(\frac{\pi}{2} - \phi_1) - \tan(\frac{\pi}{2} - \theta_1)}{\tan(\frac{\pi}{2} - \phi_1)} - \frac{r_b \times \cos \phi_2}{\cos \theta_2 \times \cos \phi_1}$$

$$x_2 = \frac{lp \tan \beta}{\tan \beta + \tan(\frac{\pi}{2} - \theta_1)} \times \frac{\tan(\frac{\pi}{2} - \phi_1) - \tan(\frac{\pi}{2} - \theta_1)}{\tan(\frac{\pi}{2} - \phi_1)} + \frac{r_b \times \cos \phi_2}{\cos \theta_2 \times \cos \phi_1}$$



図一四 入射光束の半径

ただし、 x_1 は入射光束の z 軸負側端が到達する位置、 x_2 は入射光束の z 軸正側端が到達する位置をあらわす。また、 Φ_2 はプリズムの入射側斜面での光の屈折角である。計算例 ($n_{\text{prism}}=2.45$; $n_{\text{air}}=1.27$) を図一 2 に示す。縦軸の値は、試料面に設けた x 軸の値をあらわし、例えば、値 0 を取るときは、入射光の端が x 軸と z 軸の交点 ($x=0$) に到達することを意味する。反射装置の設定角に対して、特に x_1 (入射光束の z 軸負側端の到達位置) が複雑にかつ大きく変化することがわかる。

入射光の試料面到達位置が試料面から外れないための条件は次のとおりである：

$$-Lp < x_1; X_2 < Lp$$

3.3 試料面からの反射光の経路

試料面からの反射光が全て検出器に到達するためには、反射光が入射側斜面ではなく出射側斜面に到達する必要がある。特に到達位置 x_2 からの反射光は、出射側斜面に正しく到達せず、入射側斜面に到達する場合は考えられる。到達位置 x_2 からの反射光が出射側斜面に到達する条件は以下のように導かれる：

$$-X_2 \cdot \tan(90 - \Phi_1) \geq -Lp \cdot \tan \beta$$

左辺は、 x_2 からの反射光が z 軸を切る位置、右辺はプリズム底面に向かい合う頂点の z 座標である。左辺を計算した結果の例 ($n_{\text{prism}}=2.45$; $n_{\text{air}}=1.27$) を図一 3 に示す。図中には右辺の値もその一例 (-1.73 cm) を示した。図一 3 の場合は上記の条件を全角度

表一 計算結果の例

(b) $\beta = 35^\circ$; $L_p = 1.5$ cm ; $n(\text{prism}) = 2.45$; $n(\text{air}) = 1.27$

θ_1 (度)	30	34	38	42	46	50	54	58	62	66	70	74	78	82	86
ϕ_1 (度)	32.4	34.5	36.6	38.6	40.7	42.7	44.7	46.7	48.6	50.5	52.3	54	55.7	57.3	58.8
x2	0.34	0.45	0.56	0.67	0.77	0.86	0.95	1.04	1.12	1.2	1.27	1.33	1.38	1.42	1.43
$X2 < L_p$?	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
x1	-0.4	-0.5	-0.5	-0.5	-0.6	-0.6	-0.5	-0.5	-0.4	-0.4	-0.2	-0	0.2	0.53	0.98
$X1 > -L_p$?	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
$-X2 \cdot \tan(90 - \phi_1)$	-0.5	-0.7	-0.8	-0.8	-0.9	-0.9	-1	-1	-1	-1	-1	-1	-0.9	-0.9	-0.9
$-L_p \cdot \tan \beta <$ $-X2 \cdot \tan(90 - \phi_1)$?	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○

(a) $\beta = 60^\circ$; $L_p = 1$ cm ; $n(\text{prism}) = 2.45$; $n(\text{air}) = 1.27$

θ_1 (度)	30	34	38	42	46	50	54	58	62	66	70	74	78	82	86
ϕ_1 (度)	45	46.9	48.8	50.8	52.8	54.8	56.9	59	61	63.1	65.2	67.2	69.2	71.2	73.1
x2	0.14	0.29	0.43	0.55	0.66	0.76	0.85	0.94	1.01	1.07	1.12	1.15	1.15	1.12	1.04
$X2 < L_p$?	○	○	○	○	○	○	○	○	×	×	×	×	×	×	×
x1	-0.9	-0.9	-1	-1	-1	-1	-1	-1	-0.9	-0.9	-0.8	-0.6	-0.4	-0	0.44
$X1 > -L_p$?	○	○	○	○	×	×	×	○	○	○	○	○	○	○	○
$-X2 \cdot \tan(90 - \phi_1)$	-0.1	-0.3	-0.4	-0.4	-0.5	-0.5	-0.6	-0.6	-0.6	-0.5	-0.5	-0.5	-0.4	-0.4	-0.3
$-L_p \cdot \tan \beta <$ $-X2 \cdot \tan(90 - \phi_1)$?	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○

領域において満たしており、反射光は正しく出射側斜面を通過して検出器に到達することになる。

3.4 入射光束径の実測と近時曲線の決定

入射光束の半径 r_0 は、反射装置の設定角に依存して変化する可能性がある。そこで実測によりこれを決定した。

反射装置の試料面の位置に鏡を置き、それを少しずつずらしながら反射光の強度を測定して、強度が変化し始める位置を調べることで、光束径を見積もった(図一4)。その結果、光束径は反射装置の設定角 θ_1 に依存して変化し、設定角約 50° で最大、それより高角度および低角度で小さくなった。この依存性を多項式で近似して上記の諸数式に用いた。

4. 計算式による設計の実際

4.1 プリズム材料の決定

対象となる試料が無機粉体であることから、硬度が高いほど良い。経験上 KBr (knoop 7 in $\langle 100 \rangle$ with 200 g indenter)⁴⁾以上の硬度が必要である。

赤外光に対する透過率が高いほど信号の S/N が

高くなり好ましい。

屈折率が高いと、別途の計算より、スペクトルピーク強度の入射角依存性は粒径が変わった時の変化に乏しく、粒径計測への応用に好ましくない。逆に屈折率が低いと、全反射臨界角が大きくなり、試料面での実際の入射角の高い領域を使うことになる。別途の計算より、入射角が大きい場合、信号強度が弱いことがわかっているので、好ましくない。全反射臨界角は、 $\sin^{-1}(n_{\text{air}}/n_{\text{prism}}) \times 180/\pi$ 、で与えられ、例えば、KBr ($n_{\text{prism}} = 1.6$) では、 $n_{\text{prism}} = 1.27$ として約 53° と大きすぎる値となる。

以上のことより材料として、ZnSe ($n_{\text{prism}} = 2.45$) を採用した。このとき、全反射臨界角は約 32° で十分小さく、透過率は約 72% と高く、また KBr より硬い (knoop 120 with 50 g indenter)⁴⁾。

4.2 計算結果の集約

材料の決定により、プリズムの屈折率を固定 ($n_{\text{prism}} = 2.45$) して第3節の諸計算を行い、その結果を集約して諸条件の検討を行った。その例を表一1に示す。

プリズムの底面の長さ $2L_p$ 、底角 β を決めればプ

プリズムが決まる。これらをパラメータとし、反射装置の設定角 θ_1 を変数 ($30 \sim 80^\circ$) として上記の諸計算を行った。条件が満たされたものには○印で、満たさないものには×印で示した。ただし、表中の記号は次のとおりである：

θ_1 : 反射装置の設定角度

ϕ_1 : 試料面での実際の入射角度

X_1, X_2 : 入射光束の x 軸負および正側端が試料面に到達する位置

$X_1 > -L_p, X_2 < L_p$: 入射光がプリズムの試料面から外れない条件

$-X_2 \tan(90 - \phi_1) < -L_p \tan \beta$: 試料面での反射光が検出器に届く条件

例えば、表一1 (a) のパラメータ ($\beta = 60^\circ$ 、 $L_p = 1$ cm) では、入射光が試料面から外れてしまい、好ましくないことがわかる。

4.3 プリズムの決定

試料面での実際の入射角 Φ_1 は小さいほど IR 信号が大きい。反射装置の設定角 θ_1 を $30 \sim 80^\circ$ で変化させたとき、入射面での実際の入射角 Φ_1 が全反射臨界角以上で、できるだけ高角度まで変化することが望ましい。また、プリズムは大きいほど入射光が試料面から外れることは少ないが、プリズム中での入射光の減衰が大きくなり、信号の S/N では不利となる。したがってプリズムは諸条件を満たす範囲で小さいほうが望ましい。これらを考慮してプリズムを決めるパラメータを以下のように決定した：

プリズム底面の長さ $L_p = 15$ mm

プリズム底角 $\beta = 35^\circ$

プリズムの高さ $h = 15$ mm

高さ h は装置上の許容限界まで大きくした。

5. 結言

ATR 法の混合粉体の成分別粒径計測法への応用に関する研究において、粒径、粒度分布、成分比を求めるために、検量線法以外に、入射角度依存性を利用する理論を展開し、この理論を活用できる実験を行うため、汎用の高感度反射測定装置で利用できる

ATR プリズムの設計を行った。問題点を抽出し、プリズムの満たすべき要件と諸条件を明確に示し、これらを表現する数式を導くことができた。この数式を具体的に計算することで、プリズムを設計することができた。

謝辞

本研究を行うに当たり、特に研究の立ち上げの時期において、ホソカワ粉体工学振興財団様に資金提供 (平成 13 年度) をいただきました。また、本研究は、科学研究費補助金 (課題番号：基盤研究(C) 17550081、平成 17-19 年度) の補助により行われたものです。御礼申し上げます。

参考文献

- 1) Harrick N. J. and N. H. Riederman (1965): Spectrochim. Acta., Vol.21, p.2135.
- 2) Yoshidome T., H. Kusumoto, O. Kuroki and S. Kamata (1998): Application of the Attenuated-Total-Reflection Technique to the Measurement of Silica-Gel Particle Size. Chem. Lett., pp.747-748.
- 3) 福島 雄一郎 (2004) : 全反射減衰分光法による 2 成分単分散混合粉体の成分別粒径計測のモデル実験. 修士論文, 鹿児島大学大学院理工学研究科応用化学工学専攻, 鹿児島, 61pp.
- 4) <http://www.neutron.co.jp>