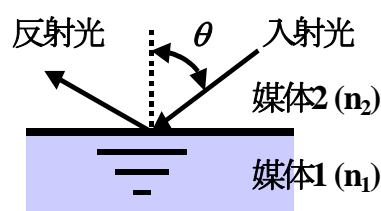


ディビジョン番号	10
ディビジョン名	分析化学

大項目	1. 分析化学
中項目	1-1. 原子・分子スペクトル分析
小項目	1-1-8. 反射分光法

#### 概要（200字以内）

光を透過しない材料や光を散乱する材料などの分光測定には、試料に応じて正反射、拡散反射、全反射分光法が利用されている。特に、粉体試料については拡散反射、表面・界面の測定には全反射分光法が用いられ、関連研究分野が発展してきた。更なる装置開発や関連技術の革新により反射分光測定がより簡便になれば、透過測定を行うことができない様々な測定対象の分析・計測は飛躍的に発展するものと期待される。



全反射分光法の原理

#### 現状と最前線

光を透過しない固体基板や光を散乱する粉体・結晶・触媒などの紫外から赤外領域にわたる分光測定には反射法が用いられる。反射分光法には主として、正反射、拡散反射、全反射分光法が用いられる。いずれの反射分光法においても試料の吸収・発光の情報を得ることができる。紙面の都合上、ここでは主として紫外・可視領域における拡散反射、内部全反射分光について解説する。

図1に示すように正反射分光（Regular Reflectance）では試料表面からの反射光を解析することにより吸収・発光の情報を得る。粉体や結晶などの粒状試料には拡散反射分光（Diffuse Reflectance）を利用する。粉体試料に光を照射した場合、入射光が試料により反射・吸収を繰り返しながら、様々な光路を通った後に反射光として観測される。発光測定の場合には、試料からの反射光を考慮することにより、発光スペクトルを得ることができる。一方、吸収測定の場合には、入射光強度と反射光強度の関係は Kubelka-Munk 理論として知られている。実際には、参照試料と試料の光反射率の比の波長依存性を Kubelka-Munk 理論により解析することにより、試料の吸収スペクトルと同等な情報を得ることができる。一方、表面・界面の分光計測には内部全反射（Total Internal Reflection: TIR）分光を利用する。図1に示すように高屈折率媒体から低屈折率媒体（ $n_2 > n_1$ ）に光を入射した場合、ある入射角（ $\theta$ : 臨界角）以上で光は全反射（Total Reflection）する。しかしながら、この時、高屈折率媒体から低屈折率媒体へ指数関数的に強度が減少するエバネッセント波と呼ばれる電磁波が生じる。この電磁波の浸み込みを利

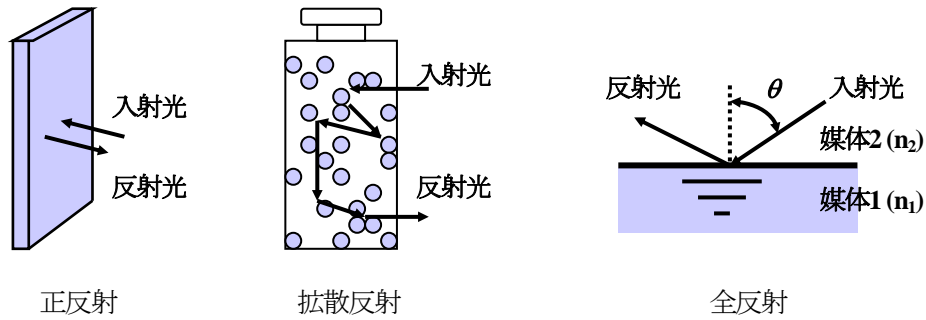


図1 反射分光法

用して界面近傍に存在する分子を励起することができる。エバネッセント波の浸み込み深さは入射角に依存するため、入射角を変化させながらエバネッセント波励起による蛍光を測定することにより、界面から鉛直方向に沿った蛍光情報を得ることができる。例えば、この手法により固/液、液/液界面の選択的な分光計測が可能である。また、これらの手法は、いずれもピコ秒～フェムト秒の時間分解測定も可能である。

反射分光法は古くから知られている方法であるが、透明均一試料以外の様々な試料の分光計測を行う必要がある、近年の研究状況において重要な位置を占めるものと考えられる。また、光学ファイバー、ダイオードアレイ型の光検出器、高感度・高精度な単一光子計数装置などが身近に利用できるようになり、反射分光の測定精度や簡便さは飛躍的に向上している。したがって、研究対象によっては、今後、益々利用される事が多くなるものと考えられる。特に、界面・表面物性は基礎化学のみならず、傾斜材料などの応用分野でも極めて重要であるため、時間分解測定を含め、表面・界面のナノメートルオーダーの物性情報を与える全反射分光法の更なる技術的發展や装置の実用化が望まれる。

参考文献：

高分子の構造 (3) 分子分光法、高分子学会編、共立出版 (1996)

将来予測と方向性

- ・ 5年後までに解決・実現が望まれる課題
  - 紫外～赤外領域にわたる全反射分光法による界面・表面物性の系統的理解の促進
  - 紫外・可視領域における簡便な拡散反射・内部全反射分光装置の実用化
- ・ 10年後までに解決・実現が望まれる課題

キーワード

正反射、拡散反射、全反射、エバネッセント波、界面選択的分光計測

(執筆者： 喜多村 昇 )