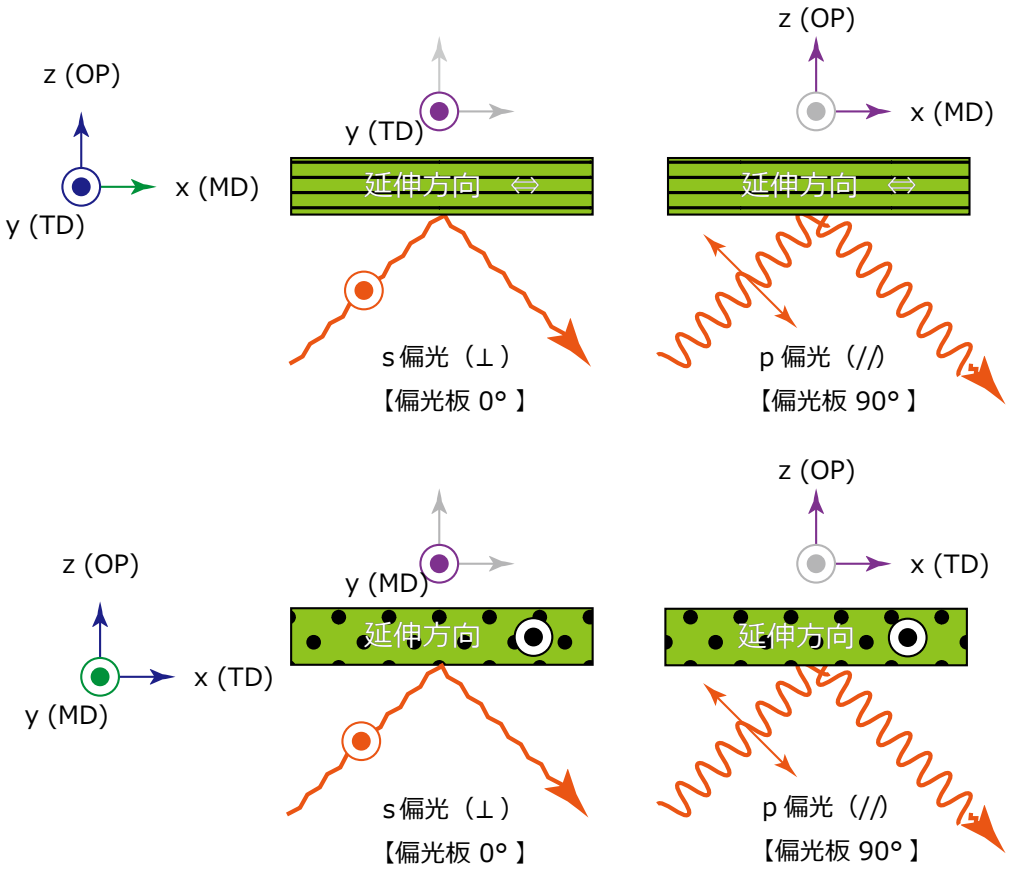
※ 本書は国立大学法人横浜国立大学　機器分析評価センターの著作物です。
すべての記事について、無断転載を禁止致します。

2024/3/21 掲載

偏光 ATR の原理と利用方法

横浜国立大学　機器分析評価センター
FT-IR　担当者

偏光は、入射角に垂直な方向に振動する偏光を「s 偏光」といい、平行な振動を「p 偏光」という。 ATR では試料に対して 45° の角度で赤外線を入射させることが多く、偏光によって強調される方向の試料との関係は、下図でまとめたようになる。



【図 1　偏光 ATR（入射角 45° ）の模式図】
上の二つは延伸方向が紙面から見て左右であり、下の二つは延伸方向を紙面に垂直においた場合の様子を示す。各ベクトル方向は、MD (machine direction)、TD（transverse direction)、OP（out-of-plane）の略。

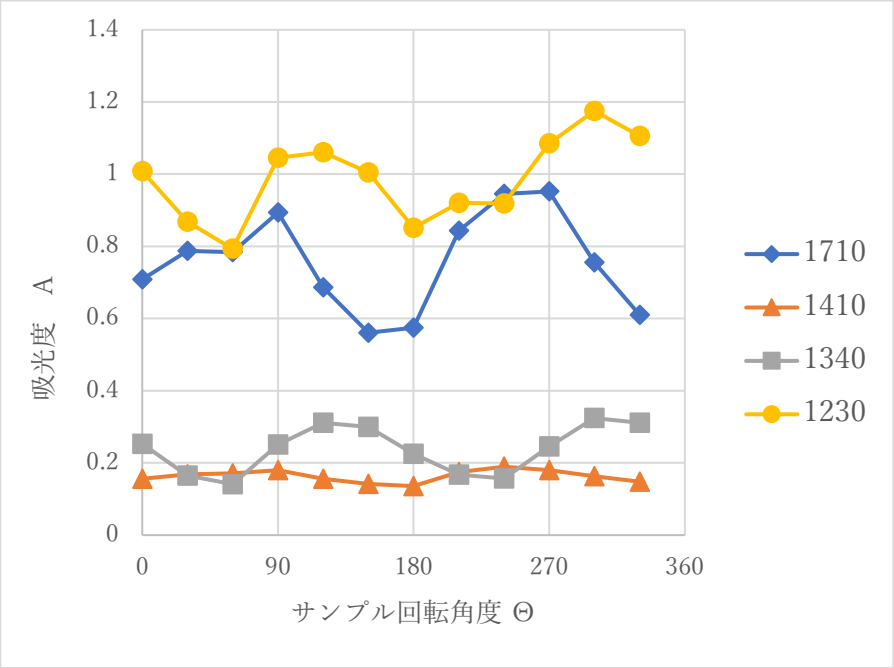
※ 本書は国立大学法人横浜国立大学　機器分析評価センターの著作物です。
すべての記事について、無断転載を禁止致します。

図 1 の左上は、フィルムの延伸方向を入射角に沿った方向に置いた場合であり、s 偏光を用いれば延伸方向に垂直な方向（TD）が強調されることになる。一方、同じ配置で p 偏光により測定した場合（右上）は、延伸方向（MD）が強調されるとともに、縦にも振幅しているので z 軸の深さ方向（OP）も強調されることになる。したがって、偏光板の角度を変えつつ測定を繰り返せば、IR スペクトルの変化から配向の影響を見ることができる。また、平面の延伸解析をする場合には OP が不要となるため、s 偏光のみを用いてフィルムの方を回転しつつ測定すれば、その設置角度から延伸フィルムの分子鎖の配向を調べることができる。たとえば、図 1 の左上図から左下図のように回していけば、設置角 0 度から 90 度まで回転させたことになる。フィルムを回転させて測定した方が現象としては理解しやすく、バックグラウンド測定を繰り返す必要もないので、測定も簡単となる。

図 2 は、二軸延伸 PET フィルムについて、サンプルフィルムの角度を変えながら測定した結果である。180～360° は、向きが反転しただけで延伸方向は変わらないので、実践的には 180° までの測定で問題はない。

ATR では圧着の強さによって吸光度が変化するため、図 2 の強度プロットではばらつきがある。条件が均一でない場合に配向を確認するには、何らかの方法で信号強度の規格化をすることが望ましい。配向を調べるには、変化の見やすいピークと変化が小さいピークとの相対値の比較で規格化して検討するとよい。図 3 は、1300cm^{-1} 付近のメチレンはさみ振動と、1400cm^{-1} 付近の変化量の少ないベンゼン環振動を示したものであり、他のピークの重なりが少ないため、規格化しやすいデータになっている。また、図 4 は、それらを使って、実際のサンプルで規格化したデータを活用した事例である。なお、圧力計が付属した ATR では、圧力を同じにして測定し、ピーク強度を直接的に規格化することも可能である。

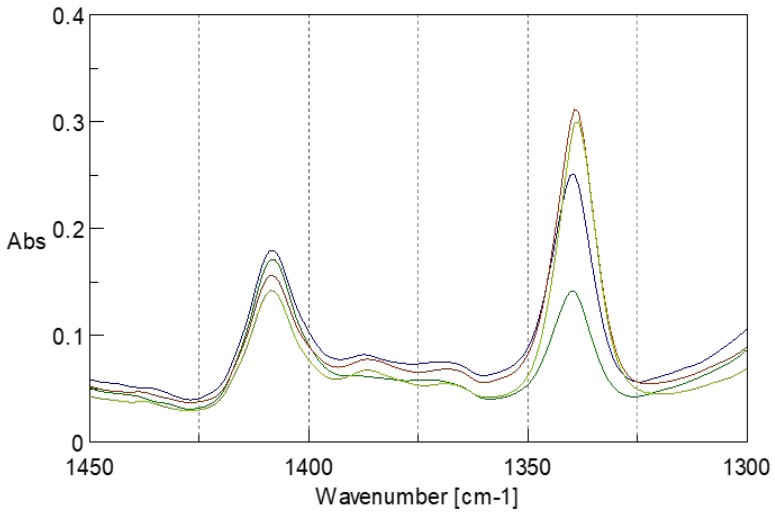
※ 本書は国立大学法人横浜国立大学　機器分析評価センターの著作物です。
すべての記事について、無断転載を禁止致します。



【図２】　二軸延伸 PET フィルムの角度依存性

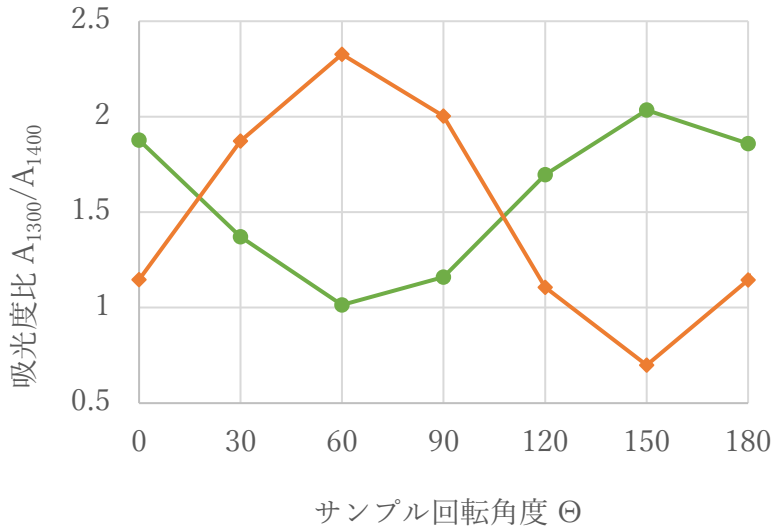
とある商品の二軸延伸 PET フィルムについて、延伸方向（MD）を入射角と平行（0°）にして 30° ごとに回転させながら s 偏光による ATR 測定を行った。縦軸は 4 種類の主要バンドのピーク強度を吸光度とし、フィルムの回転角度を横軸としてプロットした結果である。主要バンドは、それぞれ 1710、1410、1340、1230 cm^{-1} の付近（±5cm^{-1}）にある 4 種類のピークを選択した。1710 cm^{-1} は C=O 伸縮振動、1410 cm^{-1} は芳香環振動、1340 cm^{-1} はメチレンはさみ振動に帰属される。

※ 本書は国立大学法人横浜国立大学　機器分析評価センターの著作物です。
すべての記事について、無断転載を禁止致します。



【図３】　二軸延伸 PET の偏光 ATR スペクトル（主要ピークの拡大図）

強度変化がわかるように、サンプル回転角度が 60° から 150° のデータを示した。二軸延伸のため、延伸方向に対して約 60° 分子鎖軸が傾いていることがわかる。

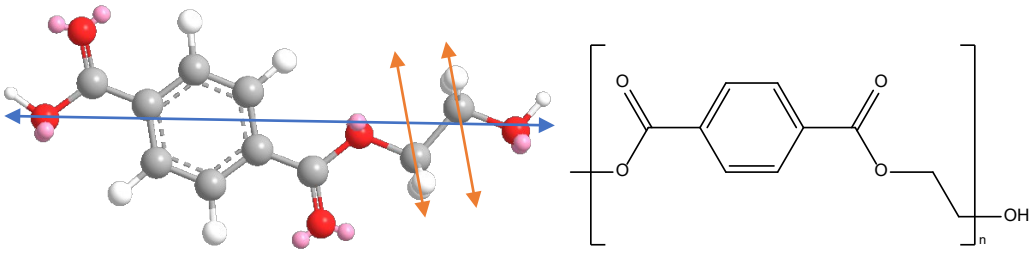


【図４】　配向の異なる 2 種類の PET 層の吸光度比での規格化による比較

測定対象のサンプルは、PET と VMPET を貼り合わせて積層したものであり、それぞれについて図 2 と同じ手法で偏光 ATR スペクトルを取得した。図では 1300cm^{-1} 付近のメチレンはさみ振動と、1400cm^{-1} 付近の変化量の少ないベンゼン環振動で規格化して示した。このサンプルでは、積層した 2 層で配向が大きく異なっていることがわかる。

※ 本書は国立大学法人横浜国立大学　機器分析評価センターの著作物です。
すべての記事について、無断転載を禁止致します。

最後に、これらのバンドが実際の構造とどのように関係しているのかを見てみることにしたい。学術的な解析は計算科学や群論解析などの手法が必要になるが、ここでは簡易的な考察のみで表現することとする。



【図５】　PET の分子構造

PET はエチレングリコールとテレフタル酸の脱水縮合によって得られる。平面図では構造がわかりにくいので、図５の左図には簡易的に 3D 表示で示した（疑似的にテレフタル酸側を H、エチレングリコール側を OH としたモノマーの構造で、直線に並ぶように MM2 最小化をかけたもの）。延伸されていない PET はランダムに絡み合った状態となっているが、延伸によって分子鎖が伸びると、分子鎖軸は図の左右の青矢印の方向に揃って配向することになる。すなわち、エチレングリコールのメチレン基の作る結合面は伸びた分子鎖軸に対して垂直方向（橙矢印）に向いたものが多くなることがわかる。これによって、1340cm^{-1} 付近に観測される面内変角振動である「はさみ振動」は、分子鎖軸に対して垂直の偏光（s 偏光）で強調されることがわかる。なお、この説明は非常に簡易的な解釈であり、実際のところでは結晶配向と非晶鎖配向で異なって混在し、それぞれが配向している。微視的には X 線回折なども交えて評価する必要があることは注意されたい。

以上のように、偏光 ATR スペクトルはフィルム等の延伸方向を解析するのに有力なツールであることがわかる。今回は FT-IR を用いた分析であったが、ラマン分光でも同様の測定が可能である。ラマンのレーザーはもともと偏光性を持っており、延伸フィルムを単純に測定するだけで偏光依存が見られる（偏光解消をしていない場合）。逆に言えば、延伸フィルムで偏光依存を見たくない場合は、ラマンでは扱いにくいので、偏光ではない普通の ATR（または偏光板を除いた ATR）を使えばよい。

また、ATR は表面の μm オーダーの深さの範囲のみを観測している。多層フィルムについてはそのままの状態では測定できないので、切断、切削、剥離などの前処理が必要になることがある。詳細については担当者にご相談いただきたい。