

ラマン散乱分光法/フーリエ変換赤外分光法 (RSS+FT-IR)

伊藤公平

慶應義塾大学理工学部物理情報工学科

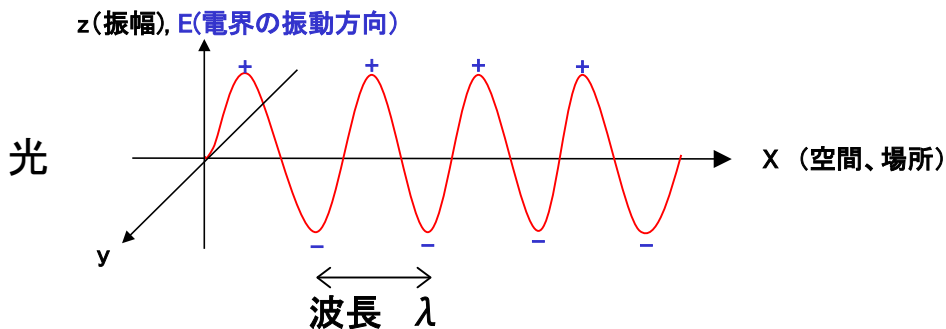
2001年10月26日

神奈川科学技術アカデミー(KAST)講習会

講義内容

1. 光吸収(FT-IR)、ラマン分光とは何か？
2. 光吸収・透過測定
 - a) FT-IR法の原理(マイケルソン干渉計)
 - b) 実際の測定
3. ラマン分光測定
 - a) 分散型分光器の原理
 - b) 実際の測定
4. まとめ

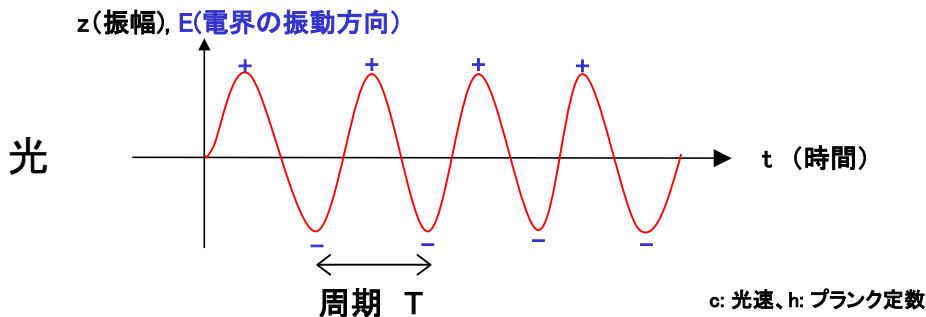
予備知識 - 光について (1)



$$\text{波数 } k = \frac{1}{\lambda} (\text{cm}^{-1})$$

偏光方向 (電界振動方向)

予備知識 - 光について (2)



$$\text{振動数 } \nu = \frac{1}{T} (\text{Hz}, \text{sec}^{-1}) = \frac{c}{\lambda} = ck$$

$$\text{エネルギー } E = h\nu = h \frac{c}{\lambda} = hck$$

色	波長 (nm)	振動数 (10^{14} Hz)	波数 (cm^{-1})	エネルギー	
				kJ/mol	kcal/mol
近赤外	1,000	3.00	10,000	120	28.6
赤	700	4.28	14,300	171	40.8
だいだい	620	4.84	16,100	193	46.1
黄	580	5.17	17,200	206	49.3
緑	530	5.66	18,900	226	53.9
青	470	6.38	21,300	254	60.8
紫	420	7.14	23,800	285	68.1
近紫外	300	10.0	33,300	399	95.3
遠紫外	200	15.0	50,000	598	143

1. 光吸収(FT-IR)、ラマン分光とは何か？ (原理)

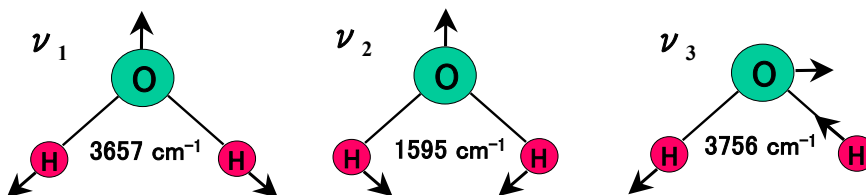
A. 光吸収で何ができるか？

物質の振動・電子状態の解明 (分光学)

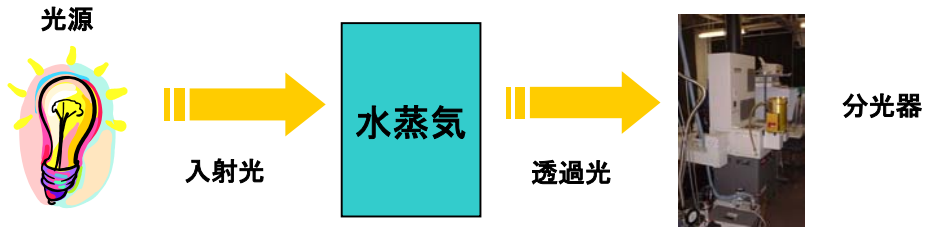


物質の種類と同定 (物質評価)

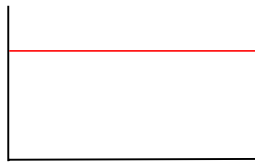
例) 水分子(H_2O)の3種類の基準振動



振動による光エネルギーの吸収

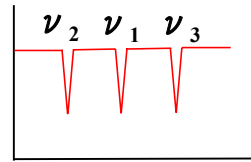


入射光の強度 I



波数 k

透過光の強度 I



波数 k

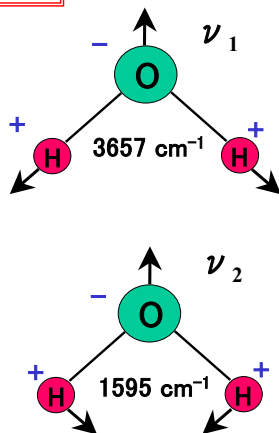
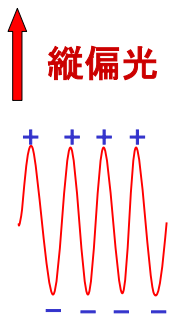
2001年10月26日 KAST講習会

7

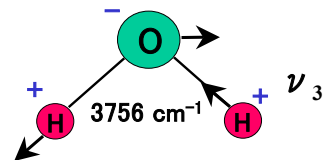
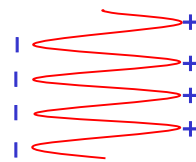
水分子による光吸収のしくみと偏光依存性



双極子モーメント



横偏光



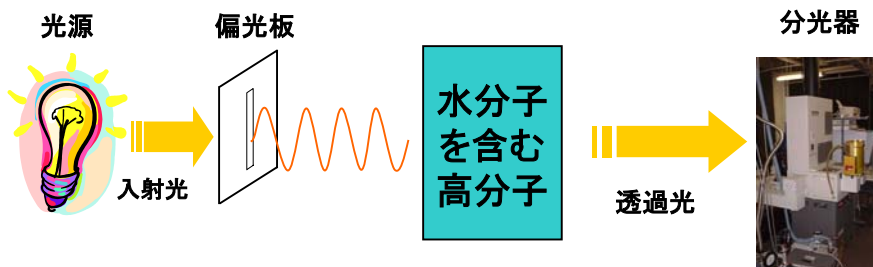
水平偏光では？



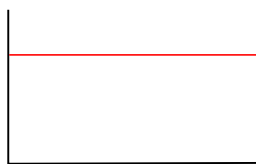
2001年10月26日 KAST講習会

8

透過スペクトルの偏光依存性

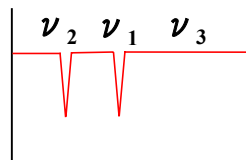


入射光の強度 I



波数 k

透過光の強度 I



波数 k

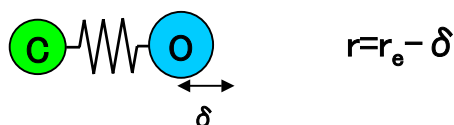
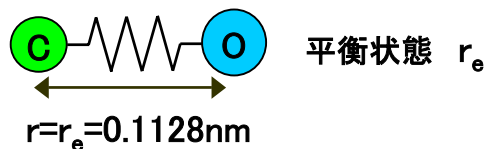
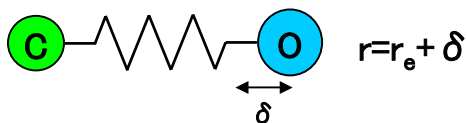
2001年10月26日 KAST講習会

9

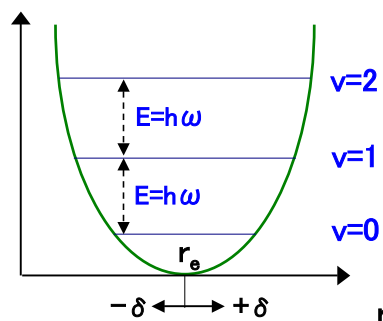
分子による赤外吸収の詳細1 - COを例に



- 一酸化炭素(CO)の振動



ポテンシャル U



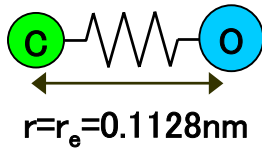
$$\text{力 } F = -k\delta$$

$$\text{ポテンシャル } U = \frac{1}{2}k\delta^2$$

2001年10月26日 KAST講習会

10

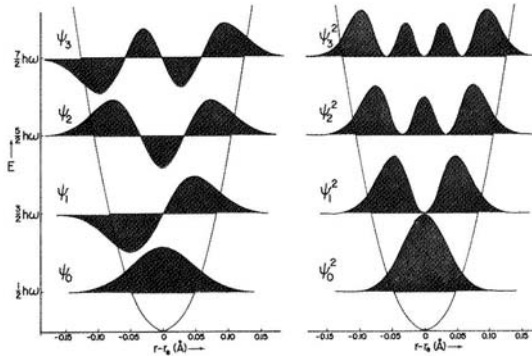
• 一酸化炭素(CO)の振動



回転を考慮にいと?
(次ページ)

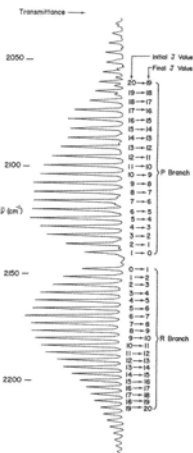
波動関数

存在確率

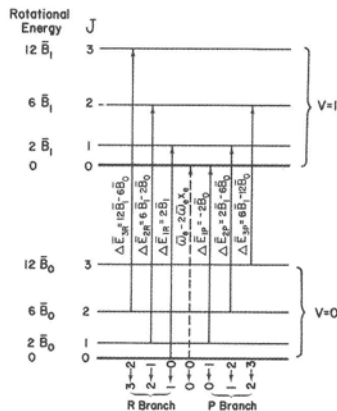


COによる赤外光吸収

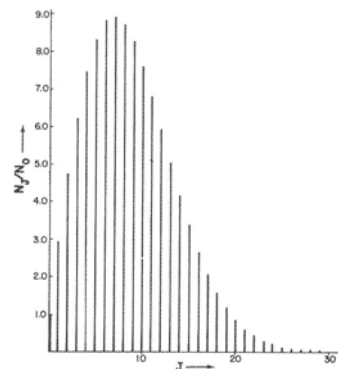
吸収スペクトル



エネルギー図



占有確率(T=300K)

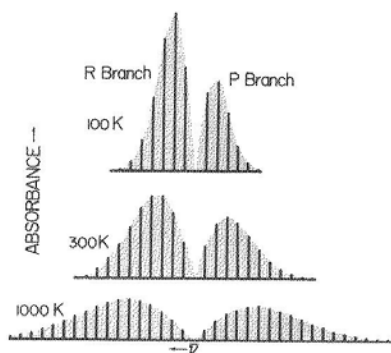


選択則 Δv と ΔJ が ± 1

赤外光吸収に対する温度の効果



CO吸収の温度依存性



CCl₄の吸収・ラマンスペクトル

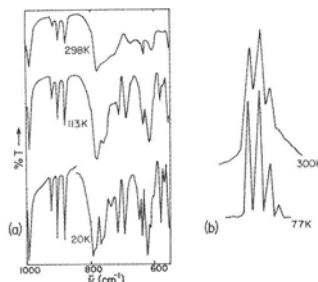


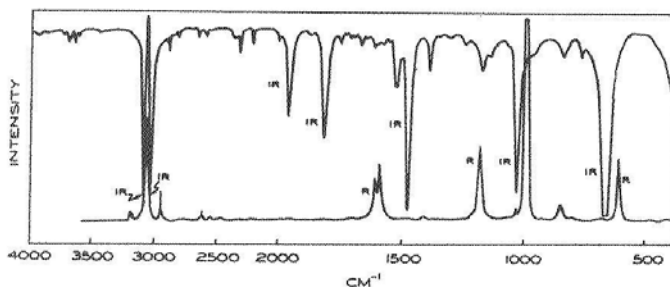
Fig. 3-24. Temperature dependence of infrared and Raman spectra. (a) Infrared spectrum of the sugar lactose reproduced from J.E. Katon, J.T. Miller, Jr., and F.F. Bentley, *Carbohydr. Res.*, 10, 505 (1969). (b) Raman spectrum showing the structure of the band near 460 cm^{-1} for CCl_4 . The four peaks are due to the presence of C^{35}Cl_4 , $\text{C}^{35}\text{Cl}_3^{37}\text{Cl}$, $\text{C}^{35}\text{Cl}_2^{37}\text{Cl}_2$, and $\text{C}^{37}\text{Cl}_3^{35}\text{Cl}$. From H.A. Szymanski, ed., *Raman Spectroscopy*, Plenum Press, N.Y., 1970, Vol. 2.

赤外吸収のまとめ



- 光と物質の双極子モーメントの相互作用
- 偏光依存性、測定温度依存性
- 振動の詳細の解明→物質の種類の手定

ベンゼンの吸収・ラマンスペクトル

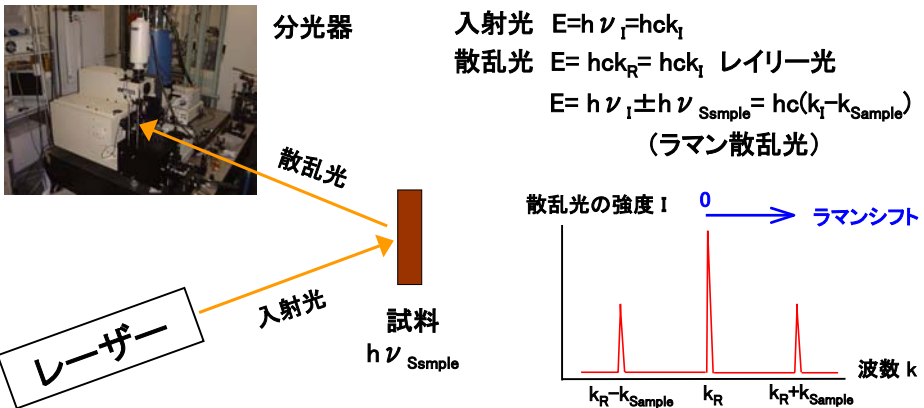


ラマン分光のしくみ



B. ラマン分光で何が出来るか？

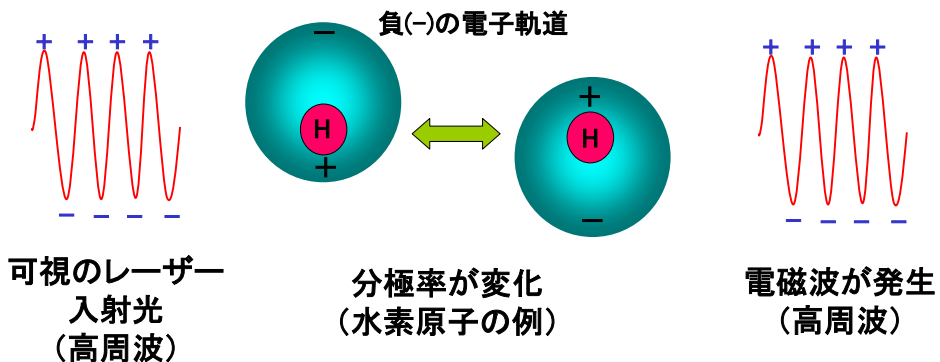
→光吸収と基本的に同じ(薄膜に強い)



2001年10月26日 KAST講習会

15

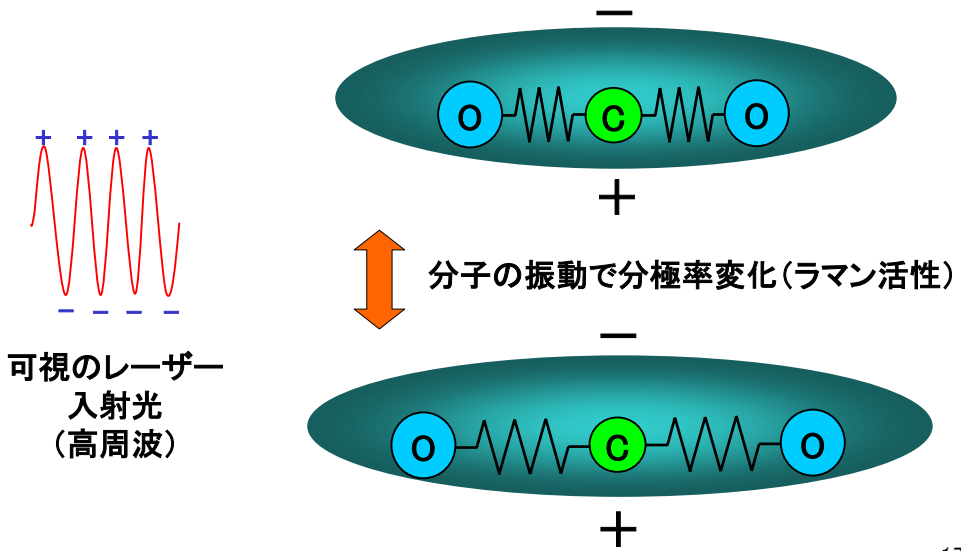
ラマン散乱のしくみ1



2001年10月26日 KAST講習会

16

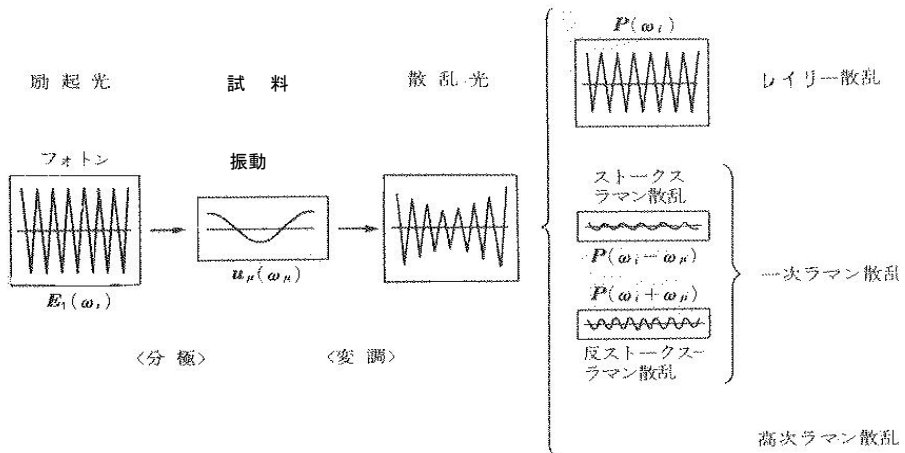
ラマン散乱のしくみ2



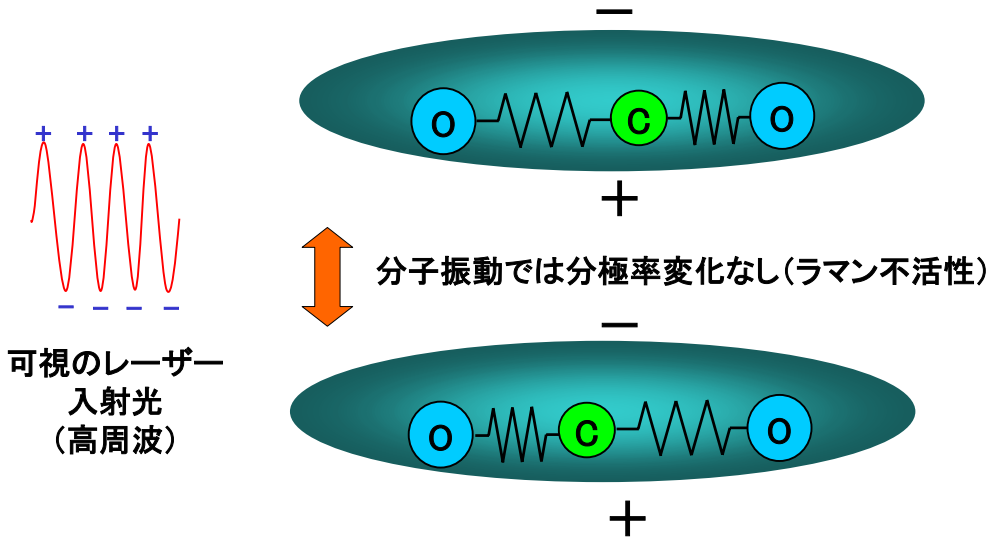
ラマン散乱のしくみ3



ラマン散乱の概念図



ラマン散乱のしくみ4



2001年10月26日 KAST講習会

19

ラマン散乱と赤外吸収の比較

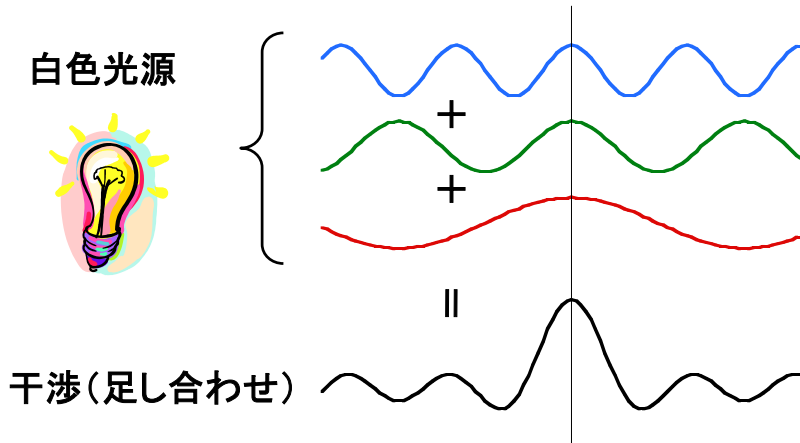


	対称伸縮振動 (symmetric stretching mode)	逆対称伸縮振動 (antisymmetric stretching mode)	変角振動 (bending mode)
	<chem>O=C=O</chem> <chem>O=C=O</chem> <chem>O=C=O</chem>	<chem>O=C=O</chem> <chem>O=C=O</chem> <chem>O=C=O</chem>	<chem>O=C=O</chem> <chem>O=C=O</chem> <chem>O=C=O</chem>
振動変位による分極率楕円体の変化			
分極率テンソル成分の微分	$\left(\frac{\partial \alpha}{\partial Q}\right)_e \neq 0$	$\left(\frac{\partial \alpha}{\partial Q}\right)_e = 0$	$\left(\frac{\partial \alpha}{\partial Q}\right)_e = 0$
ラマン	活性 ($\nu_1 = 1340 \text{cm}^{-1}$)	不活性	不活性
振動変位による分子双極子モーメントの変化	<chem>O=C=O</chem> <chem>O=C=O</chem> <chem>O=C=O</chem> - + - + - + - +	<chem>O=C=O</chem> <chem>O=C=O</chem> <chem>O=C=O</chem> + - + - + - + -	<chem>O=C=O</chem> <chem>O=C=O</chem> <chem>O=C=O</chem> + - + - + - + -
双極子モーメントの微分	$\left(\frac{\partial \mu}{\partial Q}\right)_e = 0$	$\left(\frac{\partial \mu}{\partial Q}\right)_e \neq 0$	$\left(\frac{\partial \mu}{\partial Q}\right)_e \neq 0$
赤外	不活性	活性 $\nu_2 = 2349 \text{cm}^{-1}$	活性 $\nu_2 = 667 \text{cm}^{-1}$

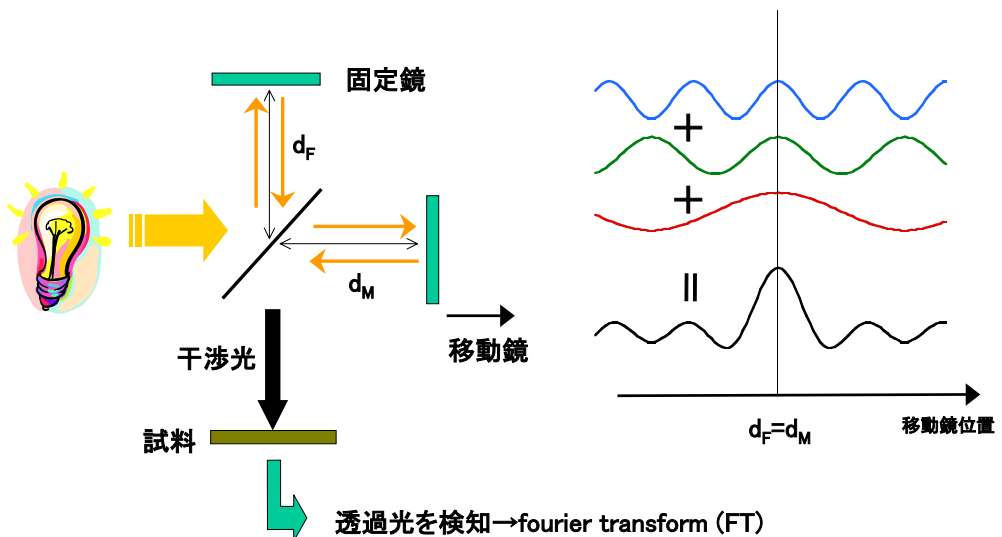
2. 光吸収・透過測定(実験系)



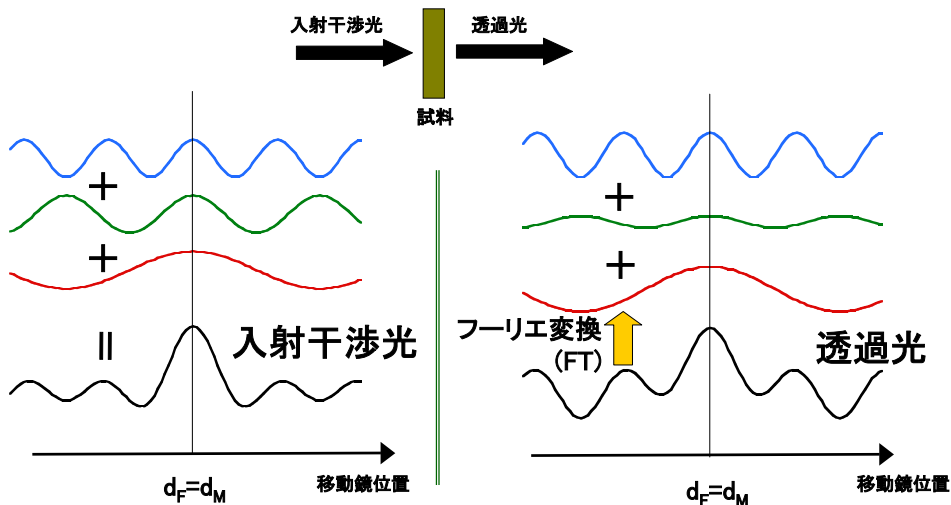
- a) FT-IR法の原理(マイケルソン干渉計)



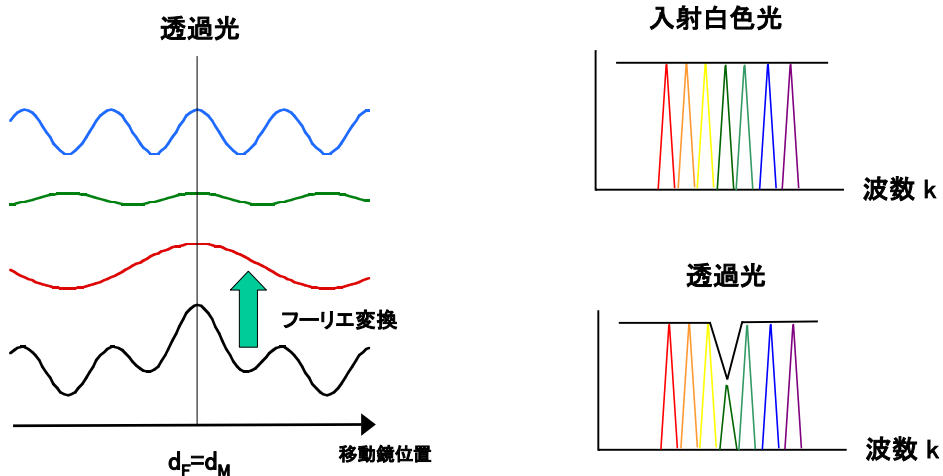
マイケルソン干渉計



FT-IR吸収測定



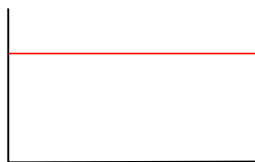
FT-IR吸収測定(2)



透過率・吸光度・吸収係数

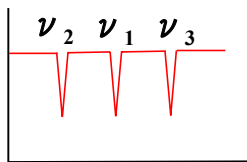


入射光の強度 I_0



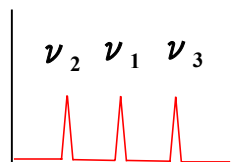
波数 k

透過光の強度 I



波数 k

吸光度・吸収係数



波数 k

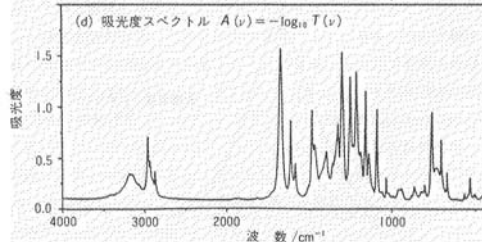
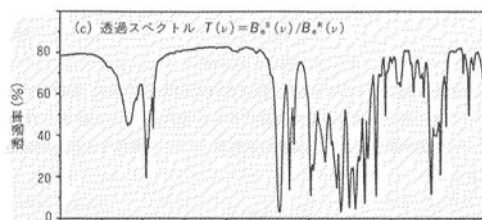
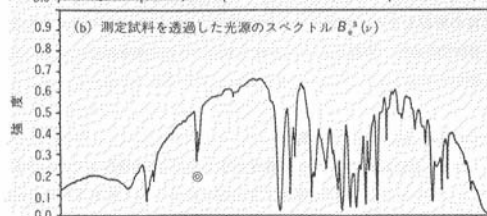
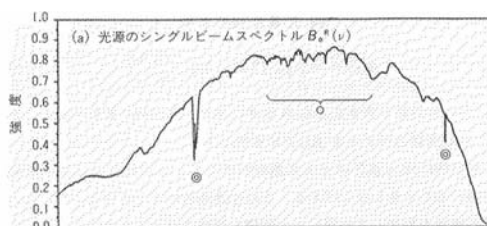
$$\text{透過率} \frac{I}{I_0} = \exp(-\alpha t) (\%)$$

t: 試料厚 α : 吸収係数

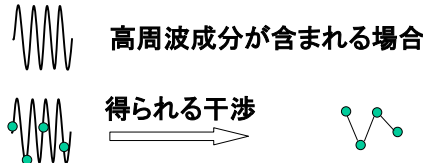
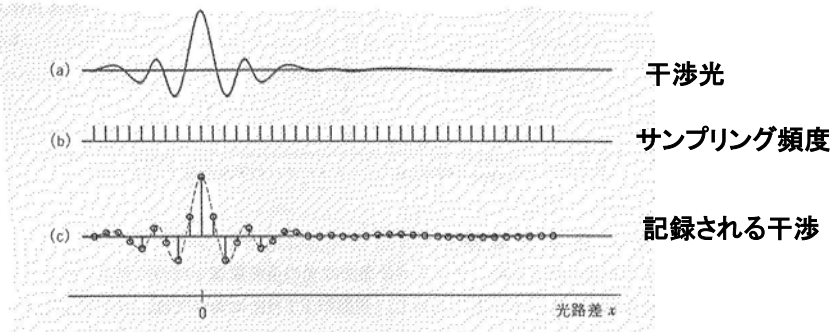
$$\text{吸光度} \ln\left(\frac{I_0}{I}\right) = \alpha t$$

吸光度(absorbance)
光学密度(optical density)

実際のスペクトル

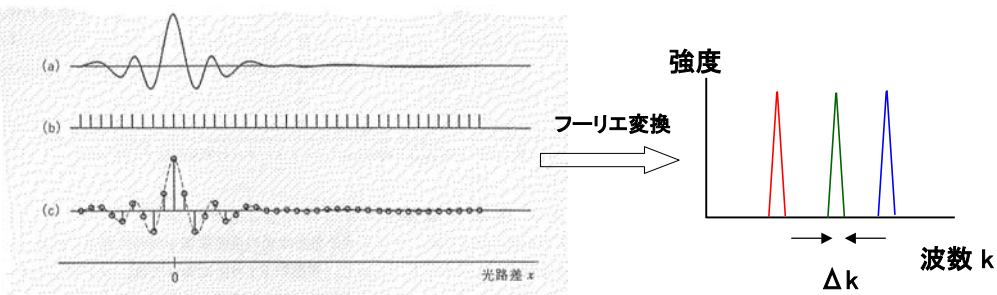


透過光のサンプリング



サンプリング頻度が最短測定波長 (最大エネルギー) を決める

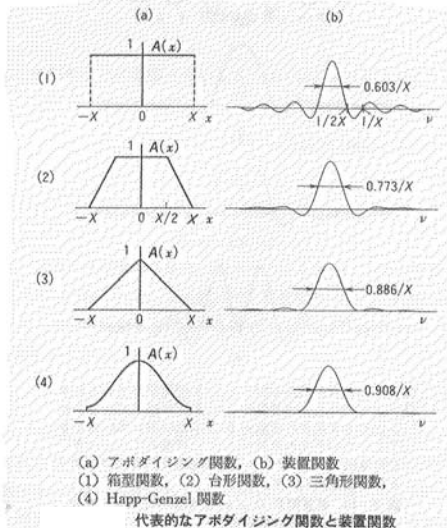
透過光のサンプリング2



鏡をどこまで移動させるか? (Δx)

ハイゼンブルグの不確定性原理 $h \approx \Delta x \Delta E = \Delta x (hc \Delta k)$ \implies Δk が小さく、エネルギー分解能が向上
つまり Δx が大きいと ΔE (または Δk) が小さくなる

鏡移動距離がエネルギー分解能を決める



-xから+xの領域を
フーリエ変換する

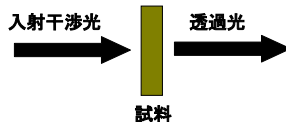


アポダイジング関数
を指定する必要あり



得られたピークが本質的
かどうか吟味が必要

FT-IRでどんな試料が測れるか？

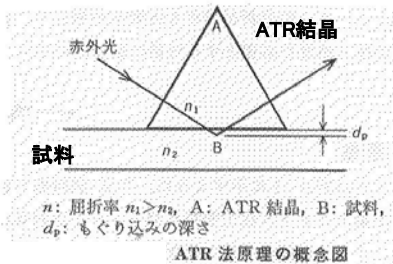


- 固体 — 比較的容易(半導体、高分子、絶縁体为中心)
- 粉末 — KBrやポリエチレン粉末と混合
- 液体 — 適当な容器に入れて測定
- 薄膜 — 工夫が必要
- 電気伝導の高い試料 — 赤外線は透過しない(反射)

薄膜測定法(ATR)法



• ATR(attenuated total reflection)法

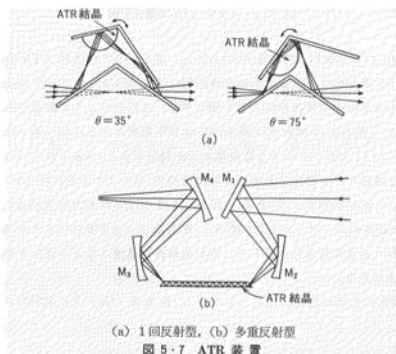


n : 屈折率 $n_1 > n_2$, A: ATR結晶, B: 試料, d_p : もぐり込みの深さ

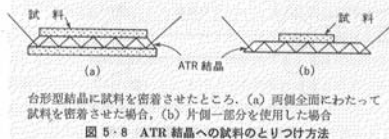
ATR法原理の概念図

試料屈折率 $n_1 >$ ATR結晶屈折率 n_2

臨界角以上の入射で全反射
(これは入射光の偏光による)



(a) 1回反射型, (b) 多重反射型
図 5-7 ATR装置

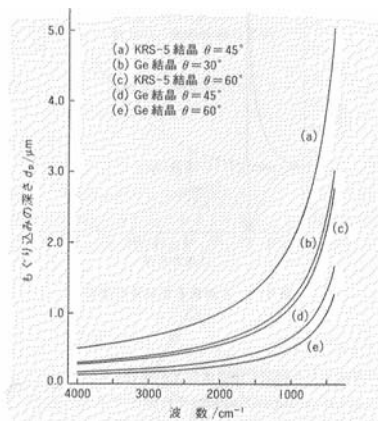


台形型結晶に試料を密着させたところ。(a) 両側全面にわたって試料を密着させた場合, (b) 片側一部分を使用した場合
図 5-8 ATR結晶への試料のとりつけ方法

2001年10月26日 KAST講習会

31

薄膜測定法(ATR)法



試料の屈折率 n_2 を 1.5 と仮定, Ge 結晶を用いた場合は 700 cm^{-1} より低波数側に結晶自身の吸収があるので, $4000 \sim 700 \text{ cm}^{-1}$ が実際の試料の測定範囲となる

図 5-4 もぐり込みの深さ (d_p) の波数依存性

表 5-1 ATR に使用される高屈折率材料

材料名	屈折率	使用可能領域 (μm)	備	考
KRS-5	2.4	0.5~35	TlBr, TlI の混晶, 水にわずかにとける, 有毒	
KRS-6	2.2	0.5~35	TlBr, TlCl の混晶, KRS-5 より水にとけやすい	
As_2Se_3	2.8	0.8~13	水溶液に好適, ややもろい	
Ge	4.0	2~11.5	水溶液に好適, もろい	
AgCl	2.0	0.4~23	紫外線で銀が析出する	
AgBr	2.2	0.5~35	紫外線で銀が析出する	
Si	3.4	2~6.2	もろい	
サファイア	1.8	0.2~6.5	Al_2O_3 , 紫外 ATR 用に好適	
ZnSe	2.4	0.5~25	水に強い	

2001年10月26日 KAST講習会

32

薄膜測定法(ATR)法

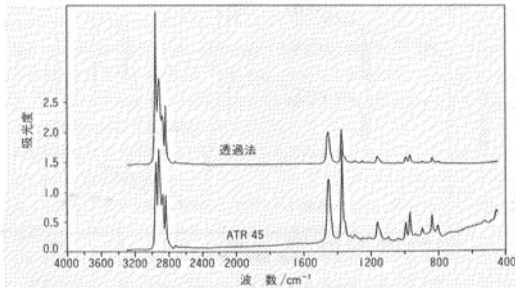
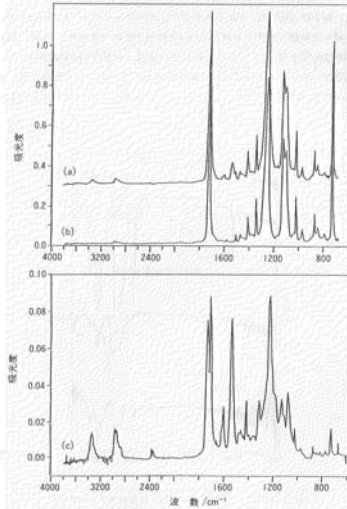


図 5-14 ポリプロピレンフィルムの透過スペクトルと ATR スペクトルの比較



(a) 表面加工 PET, (b) PET, (c) 両者の差スペクトル
図 5-15 表面加工 PET の ATR スペクトル

拡散反射測定



粉末・顆粒状試料中の多重散乱を利用

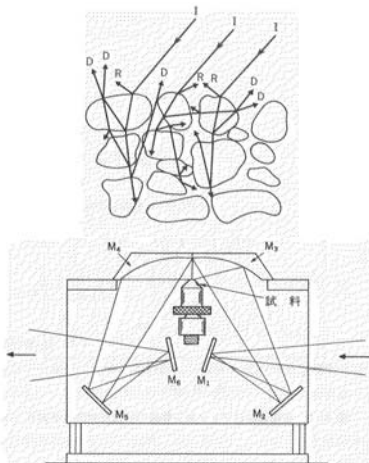


図 6-4 拡散反射装置

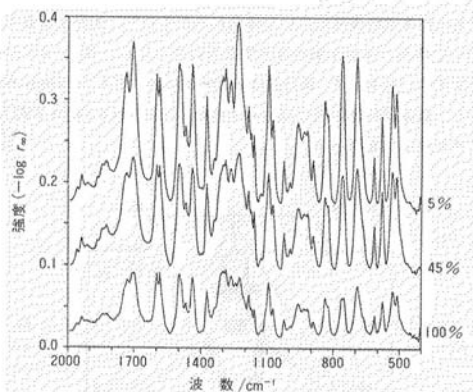


図 6-5 各種濃度のフェノキシ酢酸の拡散反射スペクトル

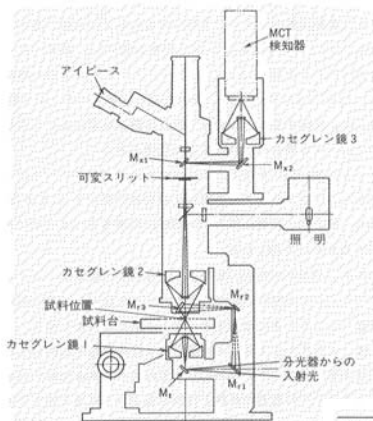


図 10・5 顕微赤外測定装置 (透過, 反射共用型)

表 10・1 プラスチックボトル各種の素材とそれぞれの役割

層	素材	厚み	役割
A	ポリプロピレン	300 μ m	内容物に換えて変化しない
B	ポリエチレンポリビニルアルコールポリマー	100 μ m	隠蔽フィルム
C	A+B+ α (色紙)	300 μ m	内容物を見えなくする, 光を通さない
D	ポリプロピレン	500 μ m	手ざわりをよくする, 丈夫

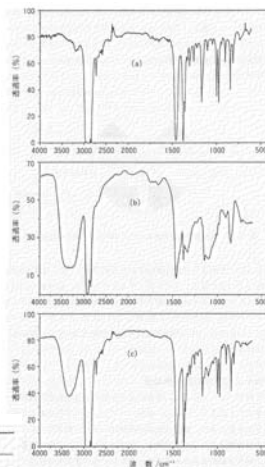


図 10・8 プラスチックボトルの各層のスペクトル

3. ラマン分光 (実験系)

実験系

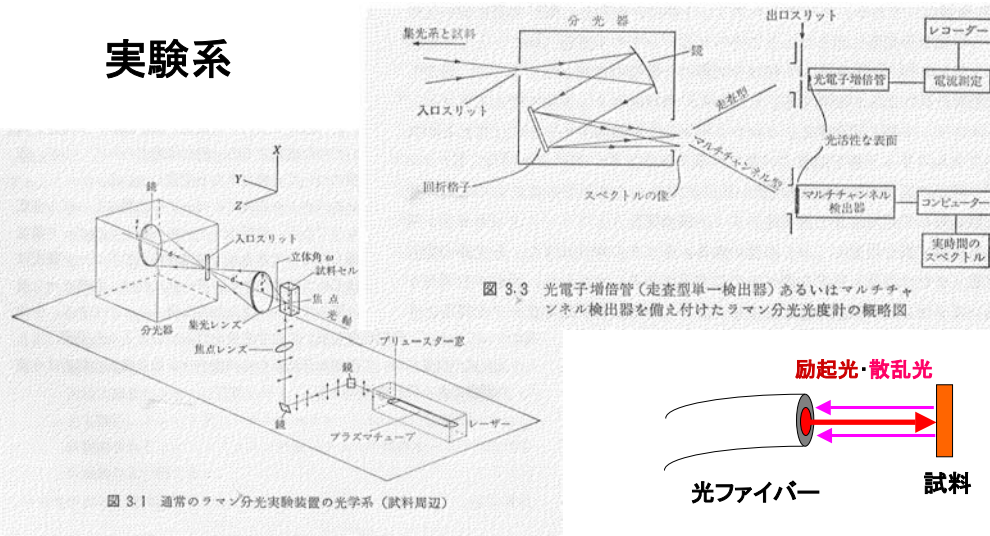
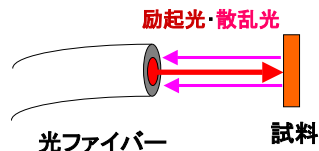
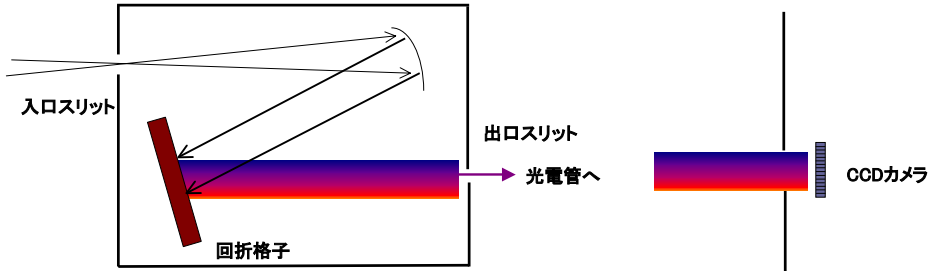


図 3・3 光電子増倍管 (走査型単一検出器) あるいはマルチチャンネル検出器を備え付けたラマン分光光度計の概略図

図 3・1 通常のラマン分光実験装置の光学系 (試料周辺)



回折格子型分光器(モノクロメータ)



エネルギー分解能
入口スリット
出口スリット
回折格子の線密度
CCDの画素数

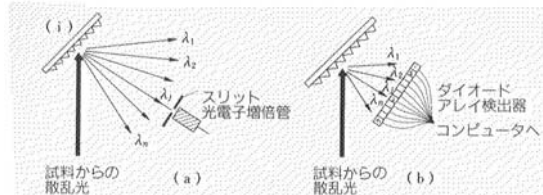
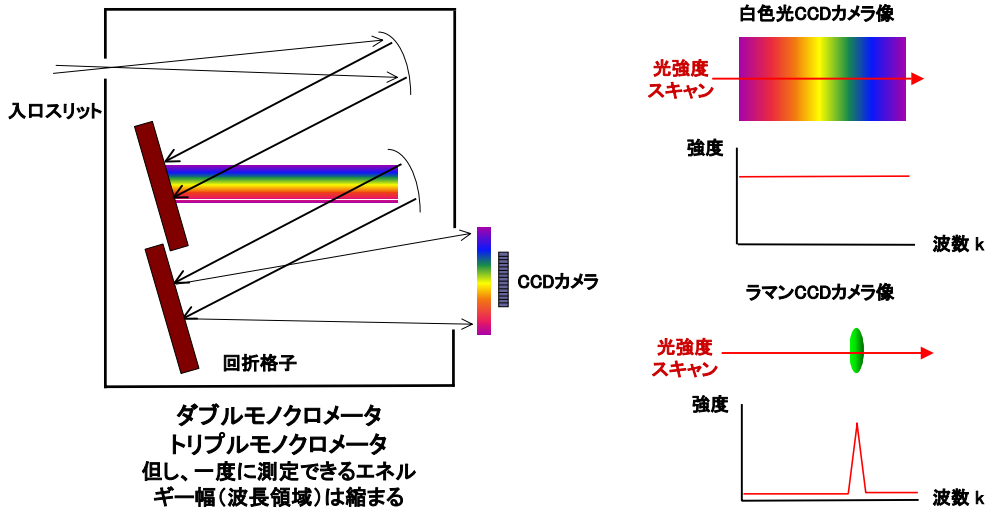


図 5-1 シングルチャンネル測定(a)とマルチチャンネル測定(b)の概念図

2001年10月26日 KAST講習会

37

高分解能ラマンスペクトル

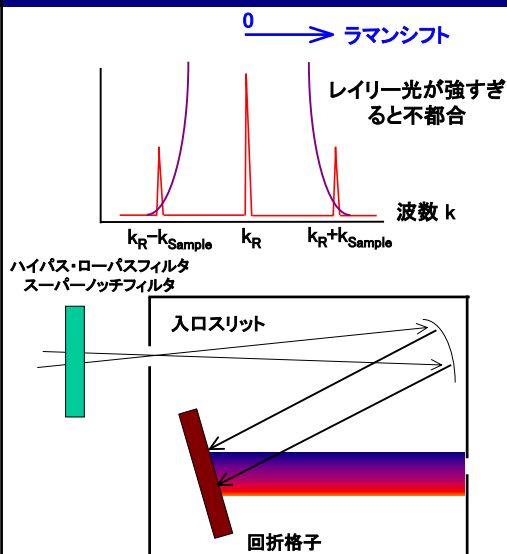


ダブルモノクロメータ
トリプルモノクロメータ
但し、一度に測定できるエネルギー幅(波長領域)は縮まる

2001年10月26日 KAST講習会

38

励起光(レイリー光)除去法



2001年10月26日 KAST講習会

トリプルモノクロメータ (Jovan-Yvon T64000, 愛宕物産)

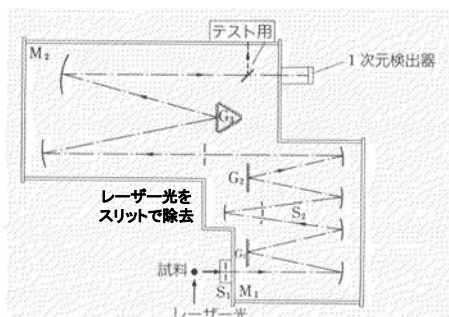


図5-2 1次元検出器用ラマン分光器の一例
Spex社製、トリプルメートのカタログより転写

39

共鳴ラマン散乱法



励起するレーザー波長によってスペクトルが変化



特に高分子や生物質で有効
波長を選んで特定の結合を担う
電子を励起すると、その結合の振
動が選択的に励起される

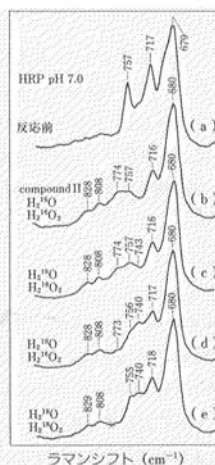


図7-7
西洋わさびペルオキシダーゼ Compound II
の共鳴ラマンスペクトル¹⁴
(a) 反応前の酵素(酸化形)
(b)~(e) Compound II
(b) H_2^{16}O 中で H_2^{16}O を反応させる。
(c) H_2^{16}O 中で H_2^{18}O を反応させる。
(d) H_2^{18}O 中で H_2^{16}O を反応させる。
(e) H_2^{18}O 中で H_2^{18}O を反応させる。
406.7 nm 励起, 積算時間3分。

2001年10月26日 KAST講習会

40

可視の励起で発光(蛍光)する材料



He-Neで励起してマイケルソン分光器へ
(もちろん、光吸収も回折格子型分光器で可能)

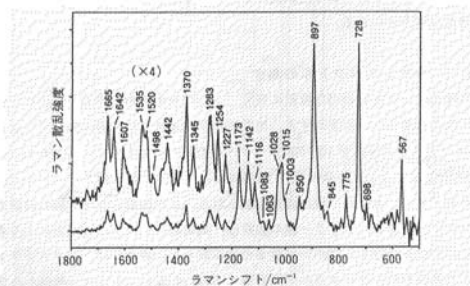
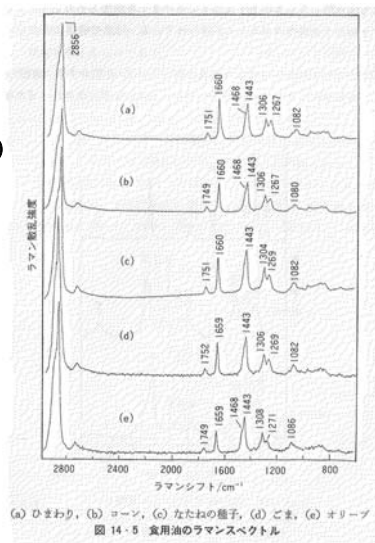


図 14・4 光合成細菌 *Rhodospirillum rubrum* 膜標品のラマンスペクトル

2001年10月26日 KAST講習会



(a) ひまわり, (b) コーン, (c) なたねの種子, (d) ごま, (e) オリーブ

図 14・5 食用油のラマンスペクトル

41

ラマン分光で測れる試料

- 固体 — 比較的容易(半導体、高分子、絶縁体を中心)
- 粉末 — 比較的容易
- 液体 — 適当な容器に入れて測定
- 薄膜 — 比較的容易
- 電気伝導の高い試料 — 可能
- 小さい試料 — 顕微ラマンスペクトル

2001年10月26日 KAST講習会

42

- ラマン分光・FT-IR測定では振動現象が観察される。
(電子の励起なども観測できるが本講義では割愛)
- これらの測定法を上手に組み合わせることにより、
様々な試料の評価が可能である。