

ラマン分光装置（日本分光製 NRS-2000）

工学研究院 横山 隆
環境情報研究院 脇原 徹

【ラマン分光の原理】

C.V.Raman が 1928 年に K.S.Krishnan とともに発見した光の波長変化を伴う散乱現象をラマン散乱（またはラマン効果）と呼ぶ。ラマン散乱機構の定性的な説明は以下の通りである。まず、分子に外部から紫外線または可視光線などを照射すると分極が生じ、分子は励起状態になる。そして、分子が元の基底状態に戻ろうとするとき 2 種類の発光が起こる。一つは完全に元の基底状態に戻る発光であり、このとき発する光の波長は元の励起光と同じである。もう一つは、電子状態は基底状態だが、振動状態としては励起状態であるようなエネルギー準位への遷移である。振動の量子エネルギー準位を $h\nu_i$ とすると第二の発光スペクトルは $\nu_0 \pm \nu_i$ で与えられる。これがラマン散乱である。この ν_i は赤外吸収で得られる振動数 ν_i に対応しているが、ラマン光での測定の場合、この ν_i を直接観察するのではなくレイリー散乱 (ν_0) からのシフト値 $\pm \nu_i$ をみている。ラマン分光では赤外吸収と同じく分子の振動状態、回転状態などに関する情報を得ることができる。なお図 1 はラマン散乱の概念を示している。

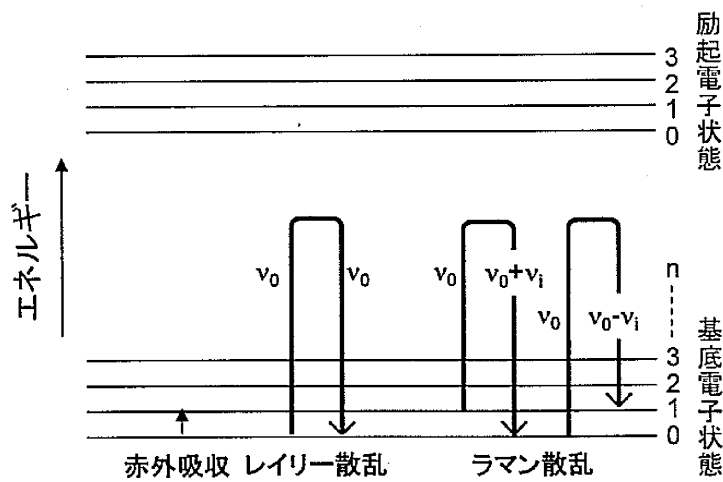


図 1 ラマン散乱の概念

【ラマン分光装置の概要】

NRS-2000 システム（図 2）は大別して測定系、コントロール系、及びコントロールソフト系から成り立っている。測定系にはレーザー、レーザー導入系、試料室、分光器、

検出器、コントロール電気系が含まれ、コントロール系及びコントロールソフト系はこれらの制御、データ処理を行うコンピュータから構成されている。測定に関する部分は免振台上に設置されている。表 1 にラマン分光装置内の名称と機能を示す。

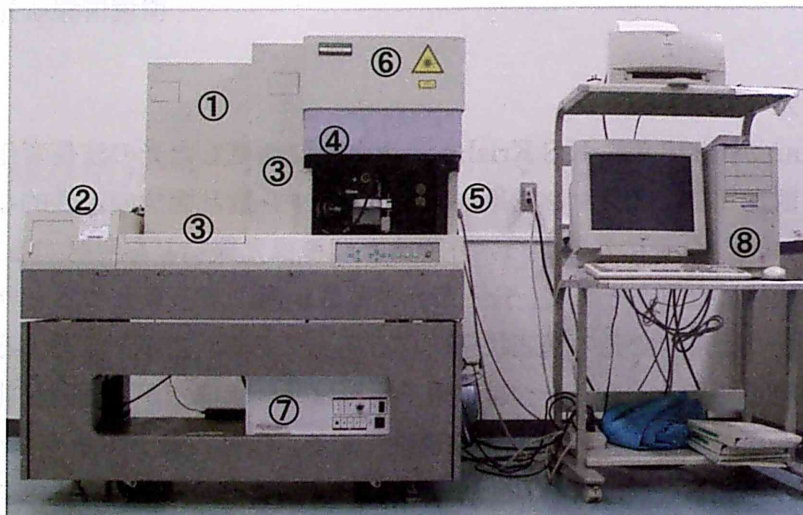


図 2 ラマン分光装置 (NRS-2000 システム)

表 1 ラマン分光装置内の名称と機能

番号	名称	機能
1	分光器本体	バンドパス分光器付きポリクロメータ
2	レーザー	励起用レーザー光源
3	レーザー導入系	レーザー光を試料室に導くための導入系減光器、パワーモニタ機構など
4	試料室	測定用顕微対物レンズ 測定試料を載せる試料台 安全設計のためドアの開閉は自動
5	Zステージ	試料室の試料を上下して、ラマン集光レンズの焦点位置に合わせるためのステージ
6	ラマン集光調整ドア	アパーチャ切り替え、スリット集光レンズ調整機
7	CCDコントローラ	CCD検出器のコントローラ
8	コンピュータ	システムコントロール及びデータ処理

レーザー：半導体レーザー（波長：532 nm）

顕微鏡：10,20,50,100 倍の対物レンズ（集光ビーム径は各々約 7, 4, 1.5, 1 ミクロン）

CCD 検出器冷却のため、液体窒素が必要である。

【ラマン分光法の特長】

(1) 分子や結晶に関する情報

電子線やイオンを使った分析方法では試料の形態や元素に関する情報が得られるの

に対して、ラマン分光法では分子種、原子団の種類、結晶構造などに関する知見が得られる。レーザーの偏光を利用して結晶軸、結晶面、分子配向の2次元または3次元の状態に関する情報も得られる。

(2) 非破壊分析、その場分析が可能

レーザーを直接試料の分析したい部分に照射することで測定できるので、特別な前処理を必要としない。温度や条件を変化させながらその場分析も可能である。

(3) 水溶液の測定が可能

赤外分光法では困難な水溶液の測定が可能である。測定セルも可視光を通すものであればどんなものでも使用でき、赤外分光法のように赤外光を通過させる特殊セルは必要ない。

(4) 微小分析が可能

顕微ラマンシステムであるため、レーザーを1ミクロンまで絞ることが可能である。また、試料も顕微鏡下で拡大して微小範囲の測定が可能である。

【測定例】

- ・ シリカ、ゼオライト（結晶の微細構造解析、非晶質中のリング分布）
- ・ 各種有機物（未知構造の同定・微細構造解析）
- ・ 水含有試料（赤外分光で測定困難なサンプル）
- ・ 炭素材料（Gバンド/Dバンド比、カーボンナノチューブの径の測定）
- ・ 微小領域の不純物測定

【終わりに】

本センターのラマン分光装置は顕微ユニットのみ使用可能であり、標準的な測定であれば、熟練者でなくても容易に行える。また使用料金は、自己測定（学内）、依頼測定（学内）とに分かれており、それぞれ1,500円/時間、3,000円/時間である。測定条件さえ決まれば短時間に多くのサンプルの測定が可能である。

最後に、本装置は横浜国立大学機器分析評価センターでMALDI-TOF型質量分析装置とともに化学系研究設備有効活用ネットワークに登録された。学外からの測定依頼も数件受けており、本装置が今後ますます多くの方々に活用されることを期待している。