

レーザーラマン分光光度計 (Laser Raman Spectrophotometer)

理学部化学科 黒石佳伸

1. はじめに

物質に一定の振動数 ν_0 の光をあてて散乱される光を観測すると、はじめにあてた ν_0 の光のほかに弱いながら $\nu_0 \pm \nu_i$ の光が含まれている。 ν_0 との差 ν_i はその物質分子に固有の回転や振動の振動数に対応する。この現象は1928年にインドの物理学者 C. V. Raman が発見したもので、その後彼の名前をとってラマン効果とよばれている。

ラマン効果から得られる情報は赤外・遠赤外領域の振動・回転スペクトルと同等な情報をもたらすものである。しかし、選択律が直接の吸収スペクトルと異なっているために、むしろこれらは相補的なもので、赤外吸収とラマン効果との両方を調べることによって分子振動に関する知識がより完全なものとなる。

2. ラマン分光法

2.1 原理

分極率 α の媒体に電場 E が作用すると、媒体に

分極 $P = \alpha E$ が誘起される。光散乱の場合、 E は電磁波電場で $E = E_0 \cos 2\pi\nu_0 t$ である。 ν_0 は光源（レーザー光）の振動数である。電磁理論によれば、振動分極は電磁波と相互作用して光を放出することができる。したがって、光散乱は媒体の振動分極と直接的な関係がある。

媒体の振動分極をひき起す原因はいろいろあるが、ここでは化学の分野で最も利用される分子の振動ラマンについてのみ説明する。

分子の分極率 α は分子振動 q_m の振動数 ν_m とともに次式によって変化する。

$$\begin{aligned} \alpha &= \alpha_0 + \sum_m (\partial\alpha/\partial q_m) q_m \\ &= \alpha_0 + \sum_m \alpha_{1m} \cos 2\pi\nu_m t \end{aligned}$$

この振動系に振動数 ν_0 の電磁波が作用すると次式により振動分極 P が誘起される。

$$\begin{aligned} P &= (\alpha_0 + \sum_m \alpha_{1m} \cos 2\pi\nu_m t) (E_0 \cos 2\pi\nu_0 t) \\ &= \alpha_0 E_0 \cos 2\pi\nu_0 t + \sum_m (\alpha_{1m} E_0 / 2) \\ &\quad \times [\cos 2\pi(\nu_0 - \nu_m)t + \cos 2\pi(\nu_0 + \nu_m)t] \end{aligned}$$

すなわち、振動分極 P は振動数 ν_0 、 $\nu_0 - \nu_m$ および $\nu_0 + \nu_m$ で振動し、試料分子はこれらの振動数の光を放射する。振動数 ν_0 のものはレイリー光で、振動数 $\nu_0 - \nu_m$ および $\nu_0 + \nu_m$ のものはラマン光である。これを写真測定すれば中央に ν_0 の強い線が出て、その両側に $\nu_0 + \nu_m$ および $\nu_0 - \nu_m$ の弱い線（ラマン線）があらわれることになる。 $\nu_0 - \nu_m$ の方が強いので光電測光のときにはこちらだけをみることが多い。

2.2 測定法

通常ラマン分光光度計はレーザー光を試料にあてて、これと直角の方向に散乱される弱い光（ラマン光）をレンズ系で集めて分光器に入れ、分光された光を光電子増倍管によって検出する。

3. ラマン分光法の特徴

3.1 測定範囲

分子の振動を照射した単色光の振動数との振動数差によって測定できるので、一回の走査で、数 10 cm^{-1} から $4,000\text{ cm}^{-1}$ の領域の測定が可能である。

3.2 偏光測定

レーザー光とラマン散乱光は偏光されているので、分光器の入射スリットの前に偏光子を置いて偏光スペクトルの測定を行うことができる。また、偏光子をまわすことによって、散乱光の成分のうちでその偏光面が照射光の偏光面と垂直な成分の強度 I_{\perp} と平行な成分の強度 I_{\parallel} とを測定して、それらの比として定義される偏光解消度 $\rho = I_{\perp}/I_{\parallel}$ を測定することができる。偏光解消度は分子振動の対称性と密接な関係がある。すなわち、全対称振動では ρ は $0 \sim \frac{1}{2}$ の値、そのほかの振動ではつねに $\frac{1}{2}$ の値をとる。このことは振動の帰属に使われる。

3.3 定量分析への利用

一般にラマン分光法では赤外分光法に比べてスペクトル強度の測定はむずかしい。しかしながら、内部標準を用い高い安定度のレーザーを光源として用いれば、かなりの精度で相対強度の測定はできる。それゆえ、ラマン分光法を物質の定量分析に利

用することができる。

3.4 試料の調整

通常の液体試料では 1 ml 、固体試料の場合では数 10 mg 程度あれば十分である。また、赤外吸収の測定と異なり、試料セルにガラスが使用できるので、試料の取扱いは容易である。特に水溶液の測定は簡単に行える。しかし、試料によっては、蛍光を発して連続スペクトルとなって、ラマン線を覆ってしまったり、または、強いレーザー光によって試料の分解あるいは重合等を生ずることがある。このような場合には、励起光をより長波長のものに換えたり、試料を回転させたりして、試料の温度上昇を防げば、多くの場合うまくいく。

3.5 水溶液の測定

赤外分光法では水溶液の測定は非常にむずかしい。これは、赤外分光法に通常用いられる窓材 (KBr など) が水溶性であることや、赤外領域に水自身の強い吸収（波長 $6\ \mu$ 付近）があるためである。しかし、ラマン分光法の場合は、水には OH の対称伸縮振動（ $3\ \mu$ 領域）を除いては、ほとんど妨害する振動がないので、 $2,000\text{ cm}^{-1}$ 以下の測定が比較的容易に行える。

3.6 ラマンスペクトルの一般的特性

ラマンスペクトルの強度は分子の振動による分極率の変化量であるので、一般には伸縮振動の方が変角振動よりも強く、また同じ伸縮振動のなかでは共有結合の方がイオン結合よりも強く出やすい。同じ共有結合のなかでは単結合、二重結合、三重結合の順に強くなる。またこれらの結合を作っている原子の原子番号が大きい方が強くなる傾向がある。イオウやリンを含んだ有機化合物ではイオウやリンの関係した伸縮振動が強く出ることが多い。次に、二つの結合がある場合には、これらの振動が同位相で起る振動の方が逆位相で起る振動よりも強く出る。また環状化合物では、環を作っている結合が同時に伸び縮みするような振動（呼吸振動と称する）がしばしば一番強いラマン線を与える。

また分子の対称性の如何によって、赤外吸収スペクトルとラマン散乱スペクトルとの間に大きな

相異が生ずることがある。その最も顕著な例は対称中心をもつ分子の場合である。この場合振動はこの対称中心に対して対称的な振動と逆対称的な振動とに分類される。前者はラマン散乱スペクトルにあらわれるが赤外吸収スペクトルにはあらわれない。逆に後者はラマン散乱スペクトルにあらわれないで赤外吸収スペクトルにあらわれる。分子に二回対称軸がある場合には、振動はこの対称軸に対して対称的なものと逆対称的なものとに分類される。ラマン散乱スペクトルにはほとんど例外なく前者の方が強くあらわれる。これに対して赤外吸収スペクトルには多くの場合後者の方が強くあらわれる。

4. 現有の装置

現在稼動している装置は、昭和50年に購入された日本分光社製のR-500型レーザーラマン分

光光度計で、その励起光源は Spectral Physics 社製のアルゴンイオンレーザーである。この装置にはデータプロセッサが内蔵されており、繰り返し測定によるS/Nの向上、差スペクトルの測定、スペクトルの平滑化、およびラマンバンドの面積計算が簡単なスイッチ操作で行える。また、オートメーション・システム・リサーチ社製の micro-11/F型マイクロコンピュータ(CPUはLSI11で、メモリは16ビット-32KWである)と接続されていて、フロッピーディスク上にデータの蓄積、分光計の感度の波長依存性の補正、波数校正、ピーク位置の検出、およびバンドの形状解析等のプログラムが作成されている。また特殊測定装置として、ゴニオメータ、多重反射測定装置および恒温測定装置などが装備されている。現在、この装置は分析センター(理学部1号館214号室)に置かれている。

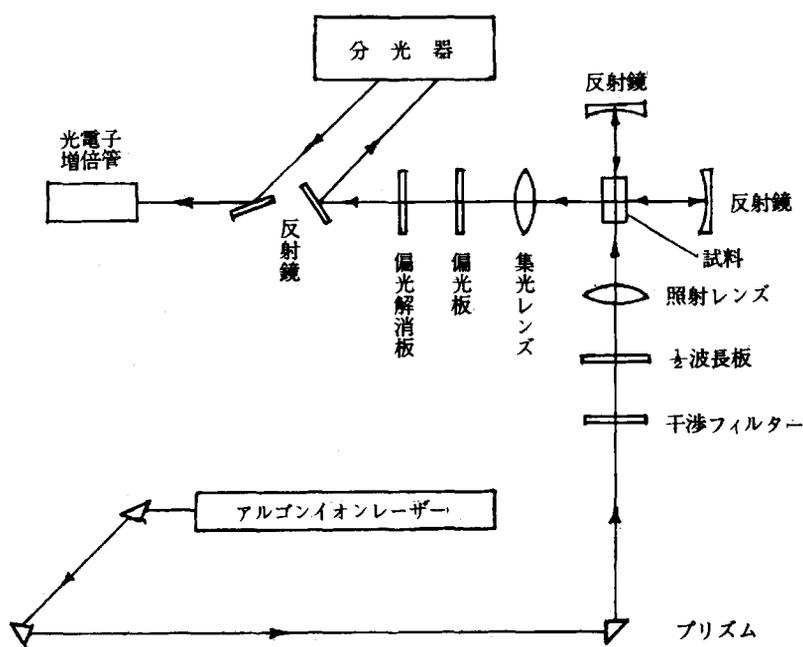


図 日本分光 R-500 型レーザーラマン分光光度計の光の流れ