

多波長顕微ラマン分光光度計

キーワード：ラマンスペクトル、多波長、顕微鏡、波数、マッピング測定

はじめに

物質に光を照射し、反射光の波長（色）を分析すると、入射した光とは別の波長の光が混ざっていることが分かります。これは、入射光の一部が物質中の原子を振動させてエネルギーを失ったり、逆に原子の振動エネルギーが光エネルギーに転化されたため、この現象はラマン効果と呼ばれています。なお、波長が変化した光は反射光ではなく、ラマン散乱光と呼ばれます。

ラマン効果の重要な点は、ラマン散乱スペクトルを分析することにより（ラマン分光法）、原子・分子の振動や回転運動に関する情報を得ることにあります。

多波長顕微ラマン分光光度計

多波長顕微ラマン分光光度計は、レーザー光を試料に照射することによって、ラマン効果を測定する装置です。当研究所が所有する多波長顕微ラマン分光光度計（日本分光（株）製 NRS-3300）を図1に示します。

基本仕様

光学系

測定波長範囲：

50～8000 cm^{-1}

10～8000 cm^{-1} （低波測定ユニット）

（532nm 励起時、ラマンシフト値）

搭載レーザー：

He-Cd レーザ（325nm：20mW、442nm：80mW）

固体ブルーレーザ（488nm：50mW）

固体グリーンレーザ（532nm：100mW）

He-Ne レーザ（633nm：17mW）

分光器：f=300nm シングルモノクロメータ

600gr/mm、1800gr/mm

及び 2400gr/mm グレーティング

検出器：2048×512 ピクセル CCD 検出器



図1 多波長顕微ラマン分光光度計

測定部

顕微鏡光学系：共焦点光学系

対物レンズ：5倍、20倍、100倍、250倍、

紫外用 40倍

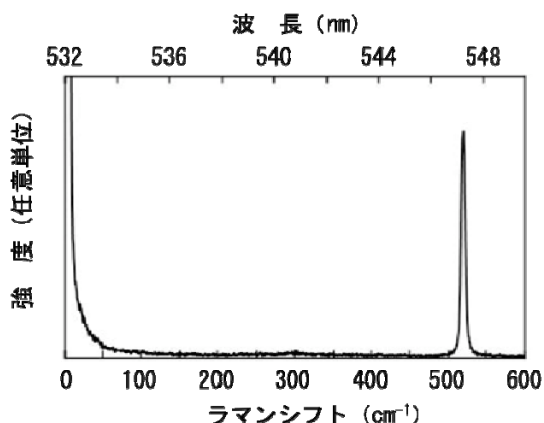
ステージ：自動 XYZ 測定ステージ、

オートフォーカス付

ラマンスペクトル

図2に単結晶 Si のラマンスペクトルを示します。この例は、波長 532nm の固体グリーンレーザを Si に照射し、散乱光のスペクトルを観測したものです。波長 547.152nm の光が鋭いピークを形成していることが分かります。レーザー光が Si 結晶によって散乱され、その波長が照射レーザー光に比べて長くなっています。

このことを理解するために、光の波長（ λ ）とエネルギー（E）の関係について述べます。光は $E = h\nu$ というエネルギーを持っています。ここで、 h はプランク定数（ 6.626×10^{-34} Js）で、 ν は光の振動数です。真空中での光速を c （ 2.998×10^8 m/s）とすると、光の波長と振動数は $\lambda = c/\nu$ の関係がありますから、光のエネルギーは $E = hc/\lambda$ と表すこともでき、波長に反比例することが分かります。したがって、図2の結果は Si 結晶がレーザー光のエネルギーの一部を奪い、残りのエネルギーを波長の長い光



として再び結晶の外に放出した、ということの意味しています。実はこの時、結晶によって奪われたエネルギーは格子振動のエネルギーに転化しています。格子振動は原子の質量や原子間の結合の強さ等と関連しているのです。失われたエネルギーの量から、結晶を構成している元素などを知る事ができます。さて、図2の横軸(下)についてももう少し説明します。横軸(下)は波数と呼ばれる量で、単位は cm^{-1} です。入射レーザー光および散乱光の波長をそれぞれ、 λ_i 、 λ_s cm とすると、波数は次式で表されます

$$\text{波数} = 1/\lambda_i - 1/\lambda_s$$

$\lambda_i = 532 \text{ nm} = 532 \times 10^{-7} \text{ cm}$ ですから、散乱光のピーク ($547.152 \text{ nm} = 547.152 \times 10^{-7} \text{ cm}$) を波数に換算すると、約 520 cm^{-1} となります。定義から分かるように、波数は結晶によって奪われたエネルギーに比例します。ラマンスペクトルのピーク位置を波数で表したものをラマンシフトと呼びます。ラマンシフトは入射レーザー光の波長を変えても変化しない、物質固有の量です。

(<http://www.inorg.yamanashi.ac.jp/ccst/laboratories/Nakagawa-lab/keywords/Raman.htm>)

測定できるもの

ラマン分光の魅力は、試料が気体、液体、溶液、固体、結晶、繊維、フィルム等、物質の状態に関係せずあるがままの状態でしかも、非破壊、非接触でスペクトルの測定ができることです。そのため、透明な容器(ガラス越し)や水溶液中の試料が直接測定できます。

また、顕微ラマン分光では、顕微鏡用スライドガラス上の試料を直接分析でき、原理的には

光の照射部分だけ試料があれば測定が可能(極微量測定)です(液体ならばキャピラリーで数 μL 、固体であれば数 ng 程度)。さらに、顕微ラマン分光ならではの空間分解能 ($1 \mu\text{m}$) を生かした試料の面分析(マッピング測定)や共焦点光学系を生かした透明試料中の異物(埋没試料)の測定(三次元マッピング測定)が可能です。

実際の測定例を以下に示します。

低波数領域の硫黄スペクトル

無機化合物は低波数領域において興味深いスペクトルを示します。低波数領域は、入射光が反射した光(波数 0 cm^{-1})の強度が強く現れる領域であり、従来のフィルタを用いた測定では極めて困難です。しかし、低波数測定ユニットの利用により、測定は大変容易となります。図3に、レーザー波長を変えて測定した低波数領域の硫黄の測定結果を示します。

おわりに

ラマン分光法は、赤外分光法と相補的な分子の振動の情報が得られることに加え、空間分解能が高い、低波数測定が可能である、励起波長により共鳴ラマン効果があるなど、赤外分光法とは異なる特色を有します。例えば、赤外分光法は、物質によって吸収された光の波長で、物質が何であるかを判定していますが、ラマン分光法では、物質による光吸収が必ずしも必要でないため、赤外分光法で測定が困難な試料も測定できることがあります。

皆様のご利用をお待ちしております。

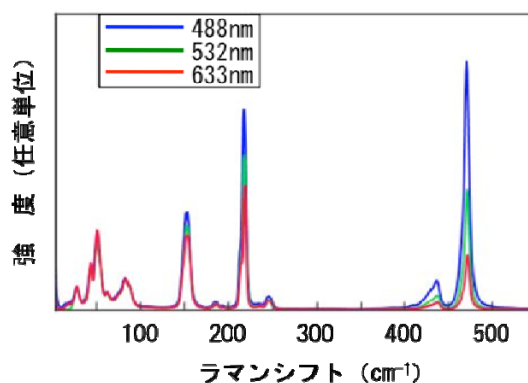


図3 硫黄のラマンスペクトル