

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

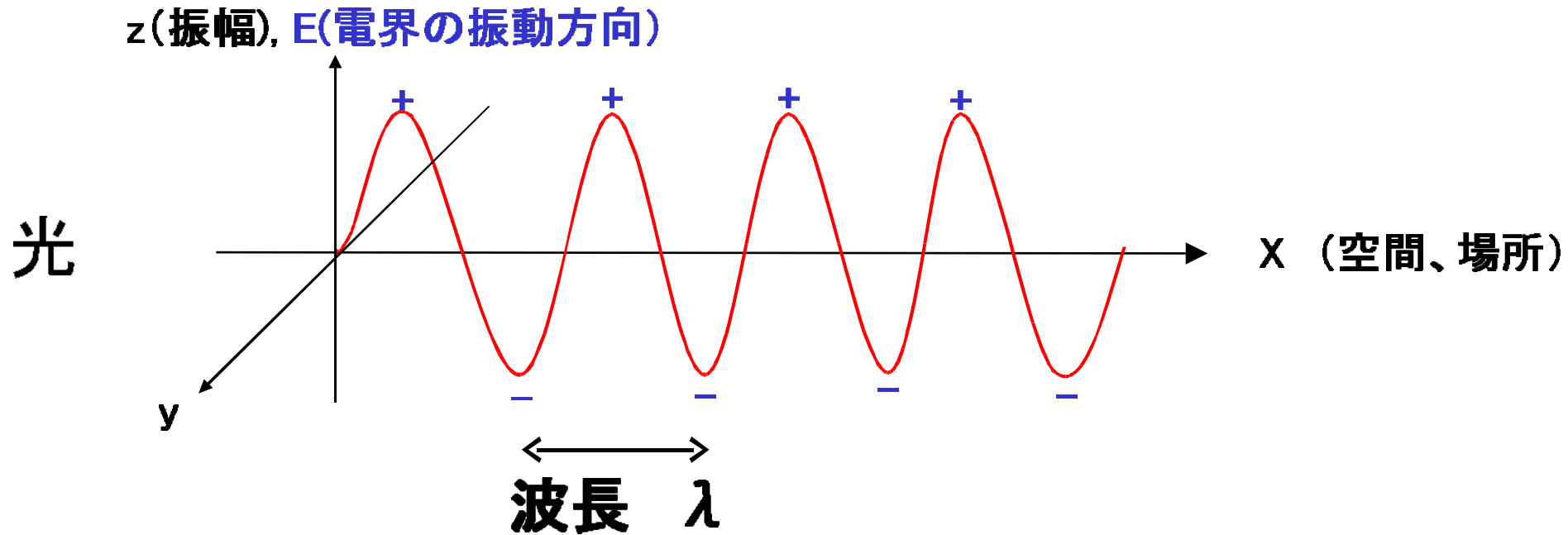
慶應義塾大学理工学部物理情報工学科

2001年10月26日

神奈川科学技術アカデミー(KAST)講習会

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)



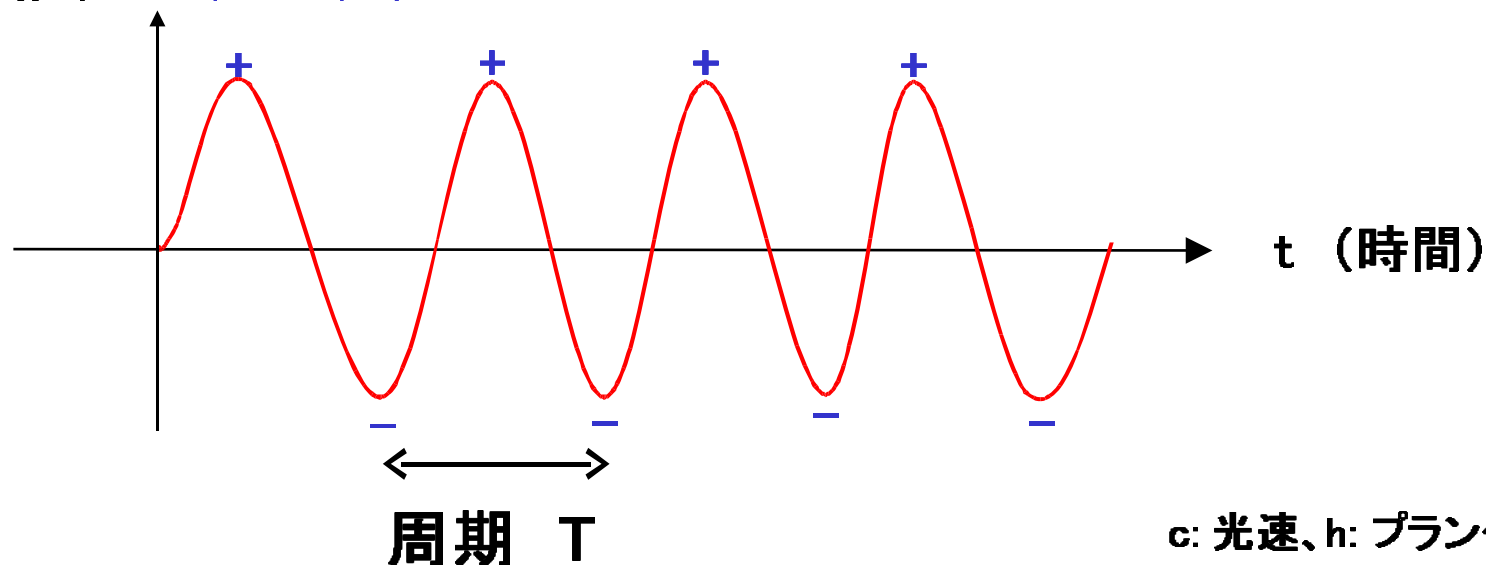
波数 $k = \frac{1}{\lambda} (\text{cm}^{-1})$

偏光方向 (電界振動方向) z

予備知識 - 光について (2)

光

z (振幅), E (電界の振動方向)



c : 光速、 h : プランク定数

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

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

予備知識 - 光の色、振動数、波数、エネルギー



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）

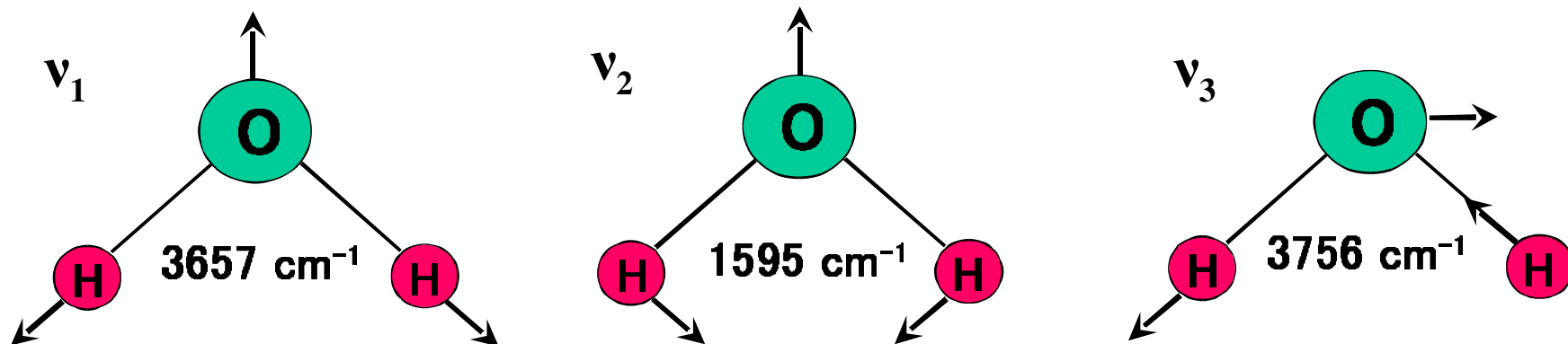
A. 光吸収で何ができるか？

物質の振動・電子状態の解明（分光学）

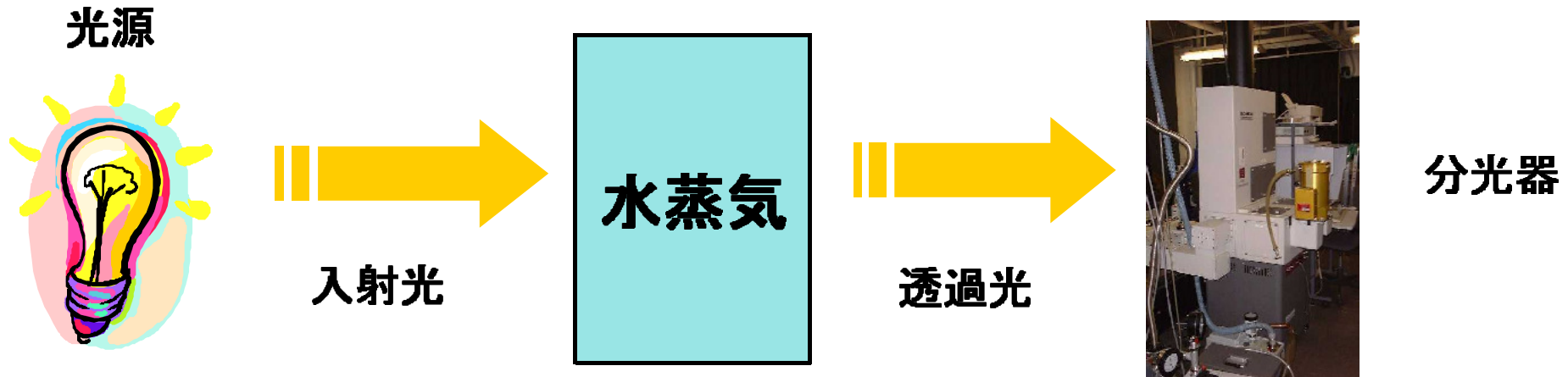


物質の種類の同定（物質評価）

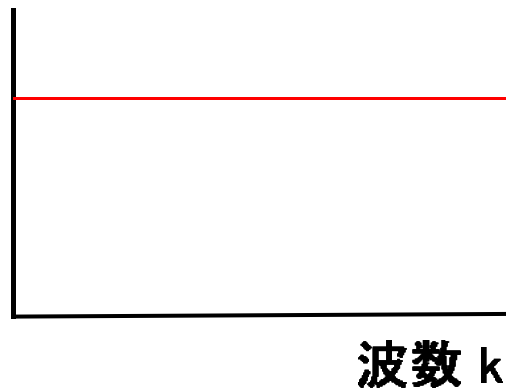
例) 水分子(H_2O)の3種類の基準振動



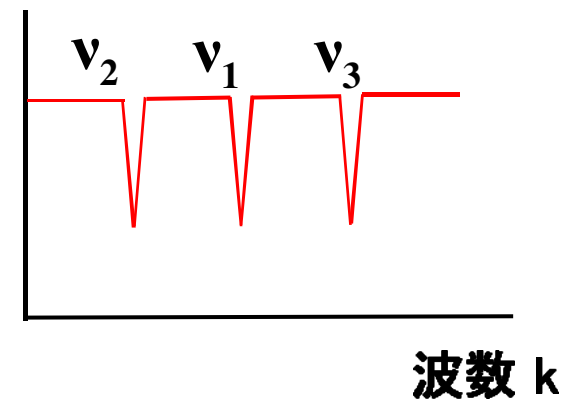
振動による光エネルギーの吸収



入射光の強度 I

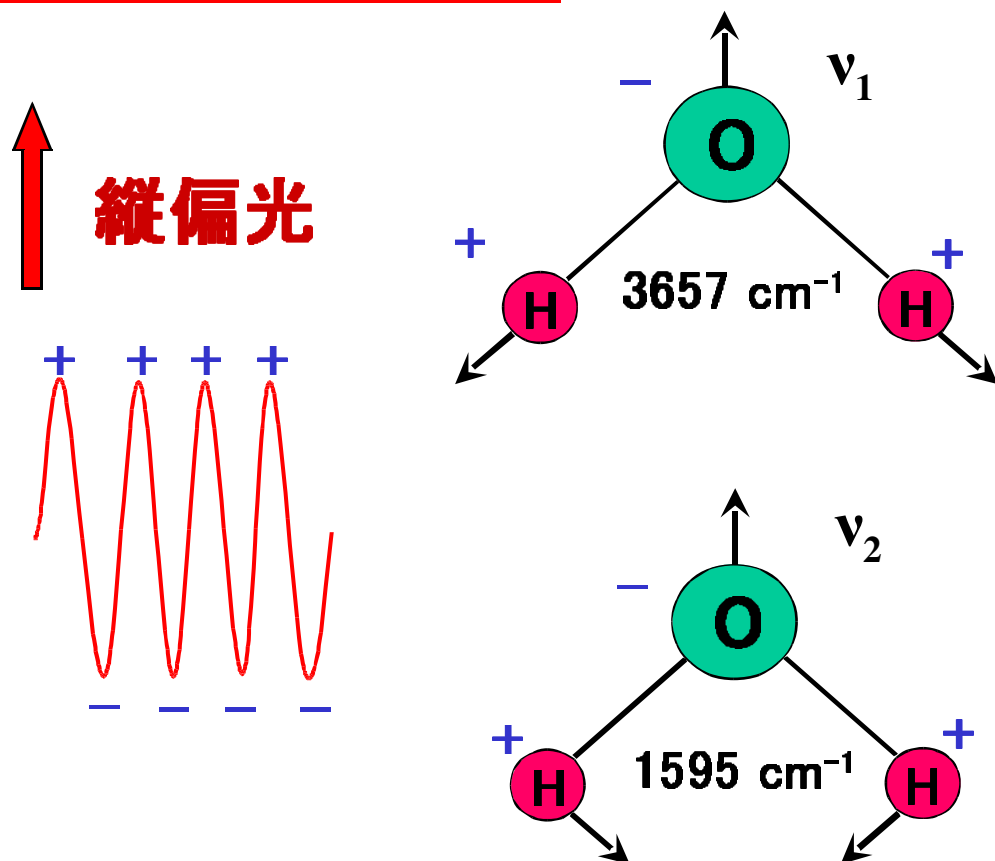


透過光の強度 I

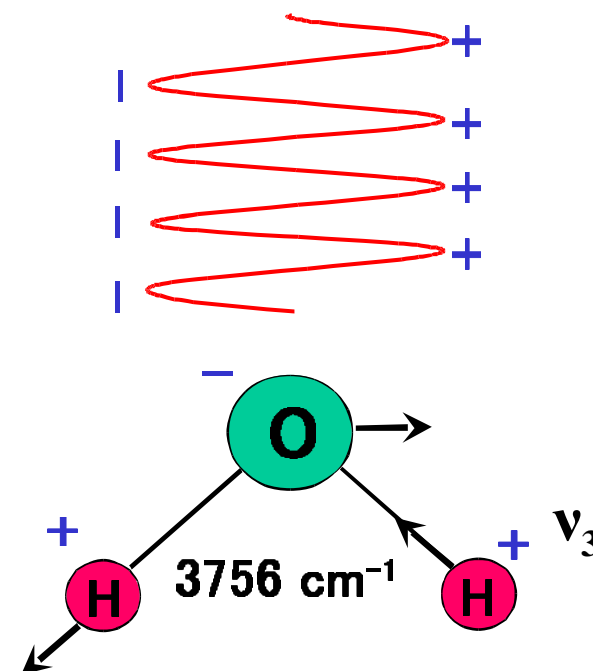


水分子による光吸収のしくみと偏光依存性

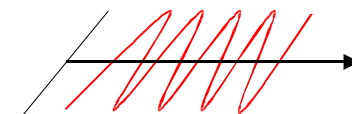
双極子モーメント



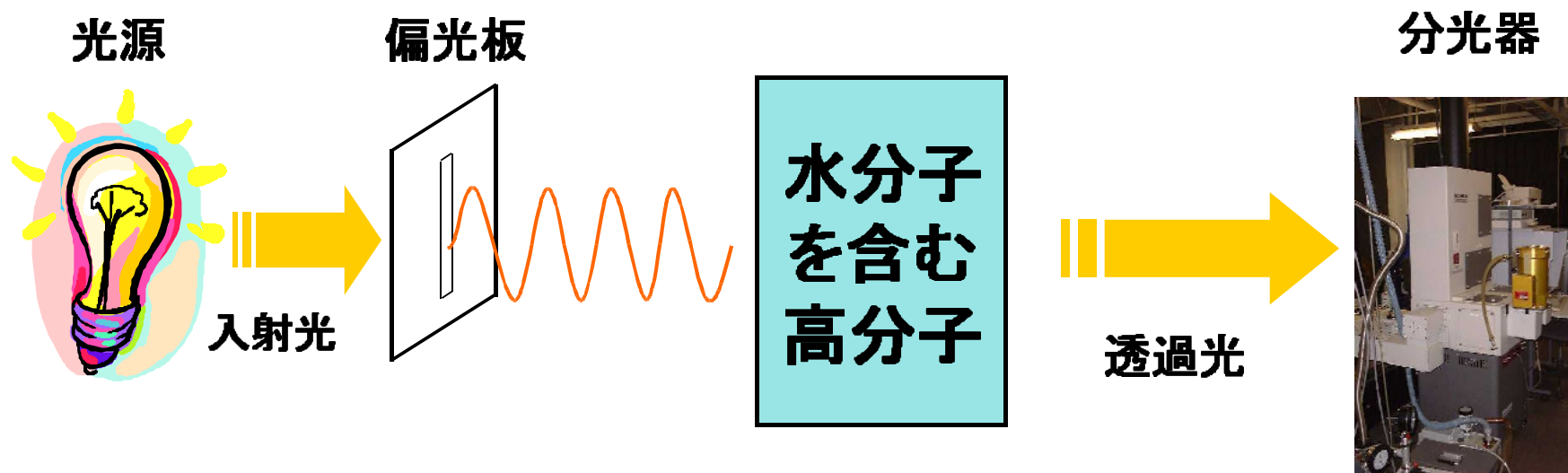
横偏光 →



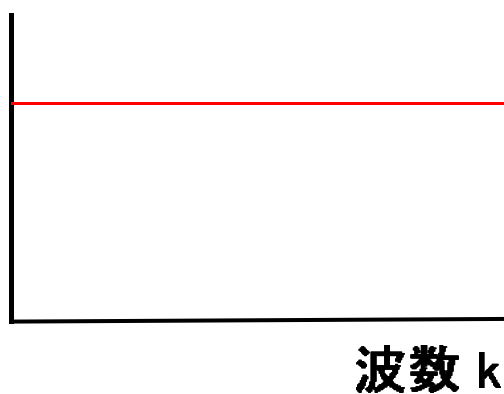
水平偏光では？



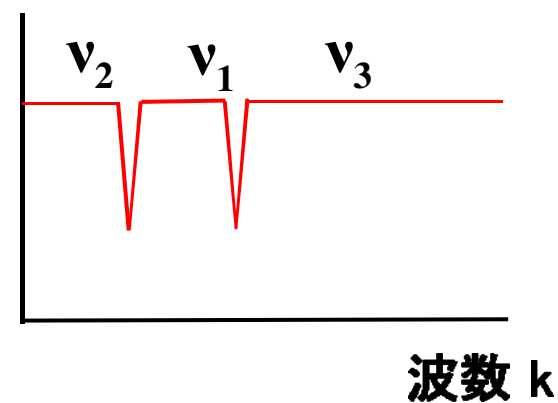
透過スペクトルの偏光依存性



入射光の強度 I

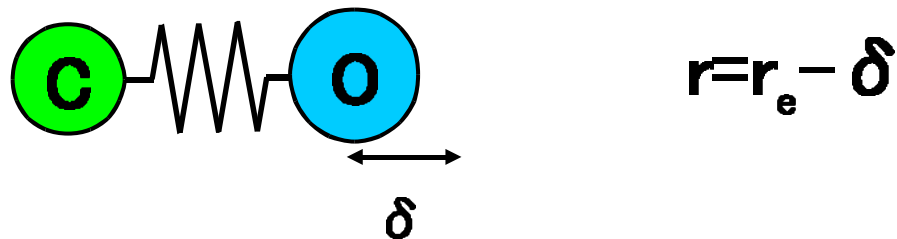
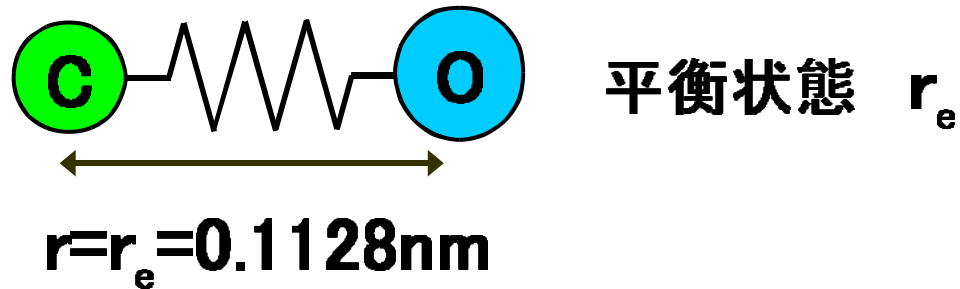
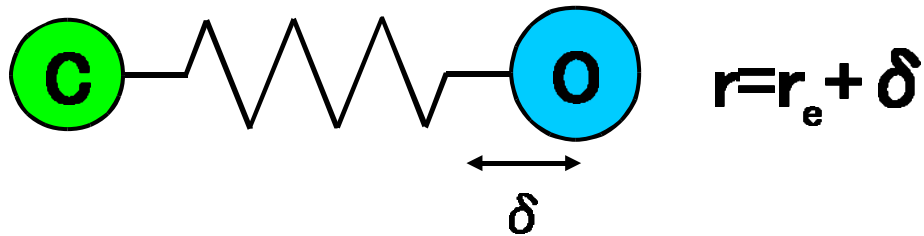


透過光の強度 I

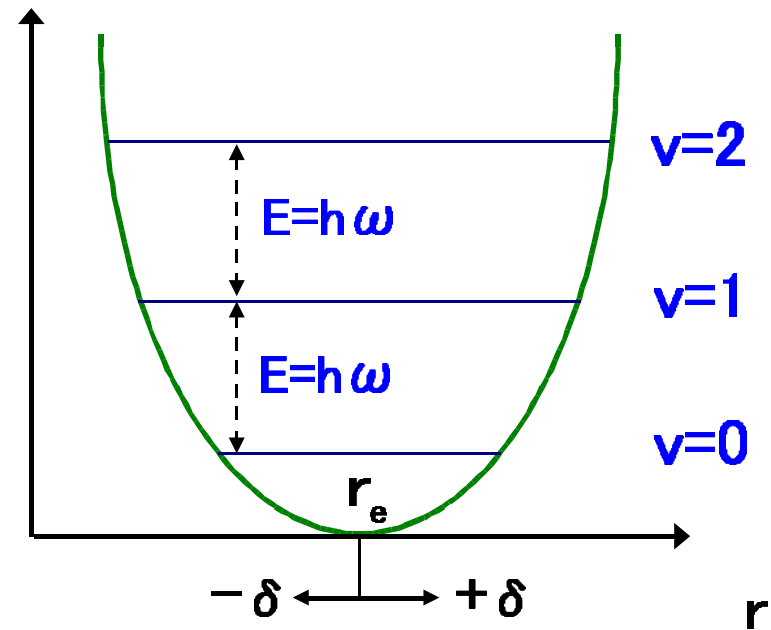


分子による赤外吸収の詳細1 - COを例に

- 一酸化炭素(CO)の振動



ポテンシャル U

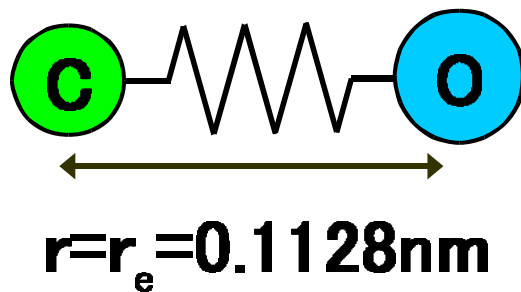


力 $F = -k\delta$

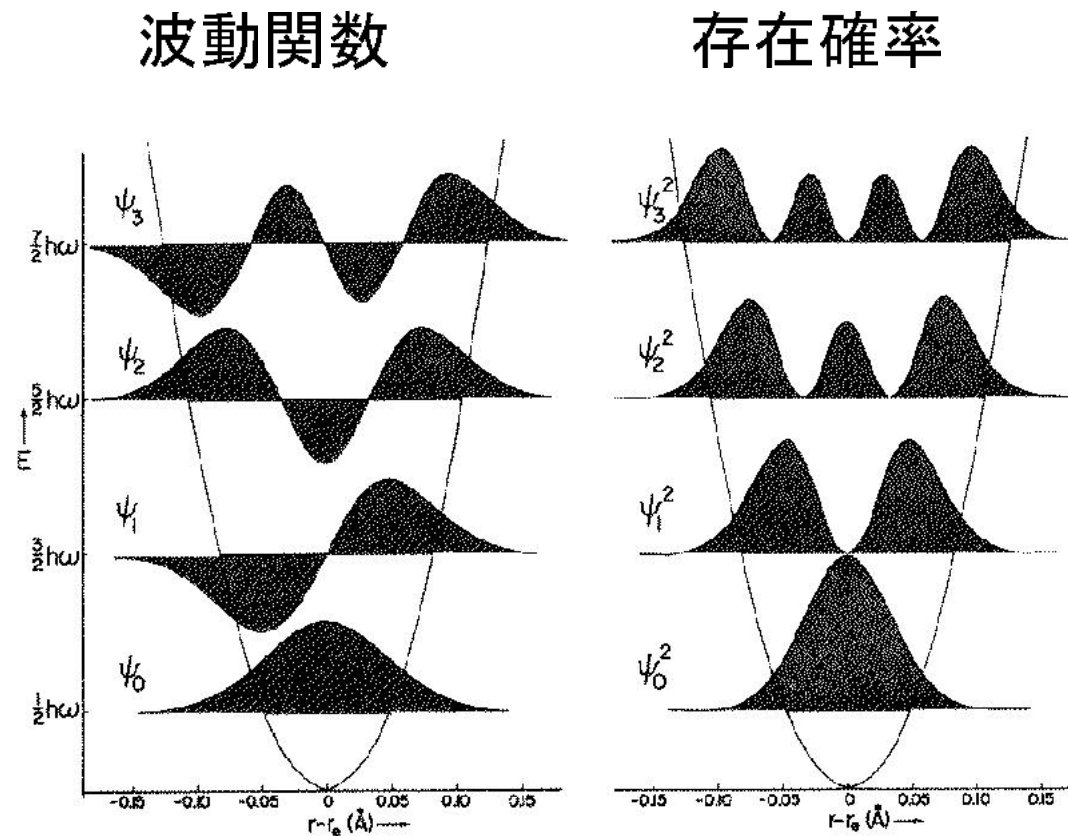
ポテンシャル $U = \frac{1}{2}k\delta^2$

分子による赤外吸収の詳細2 - COを例に

- 一酸化炭素(CO)の振動

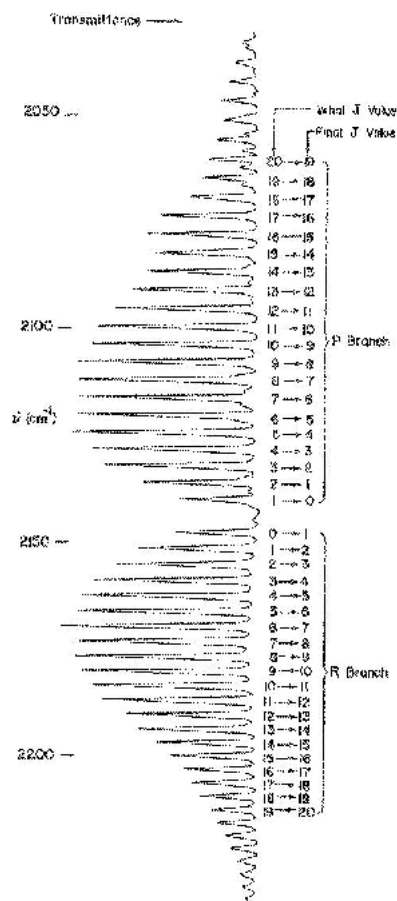


回転を考慮にいとると?
(次ページ)

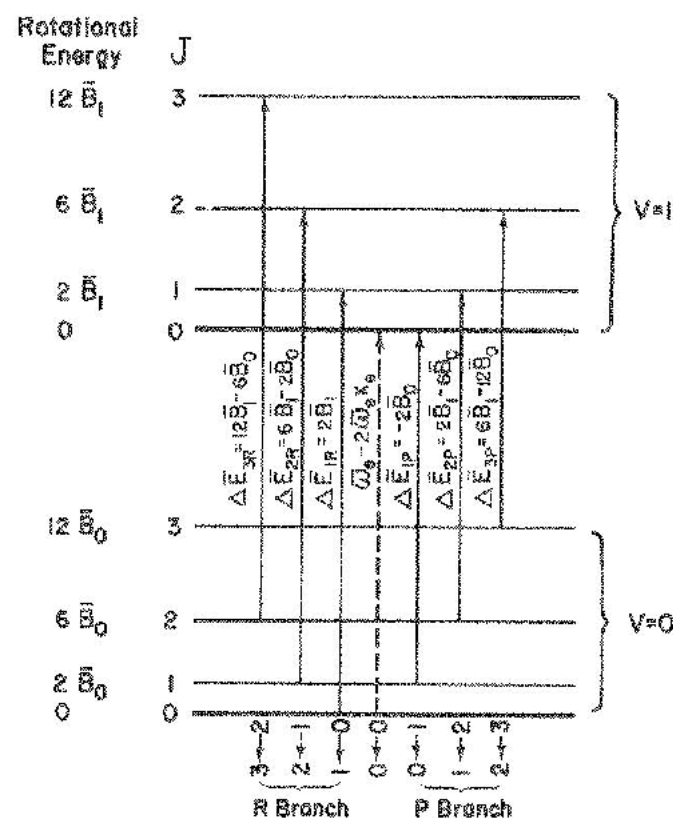


COによる赤外光吸収

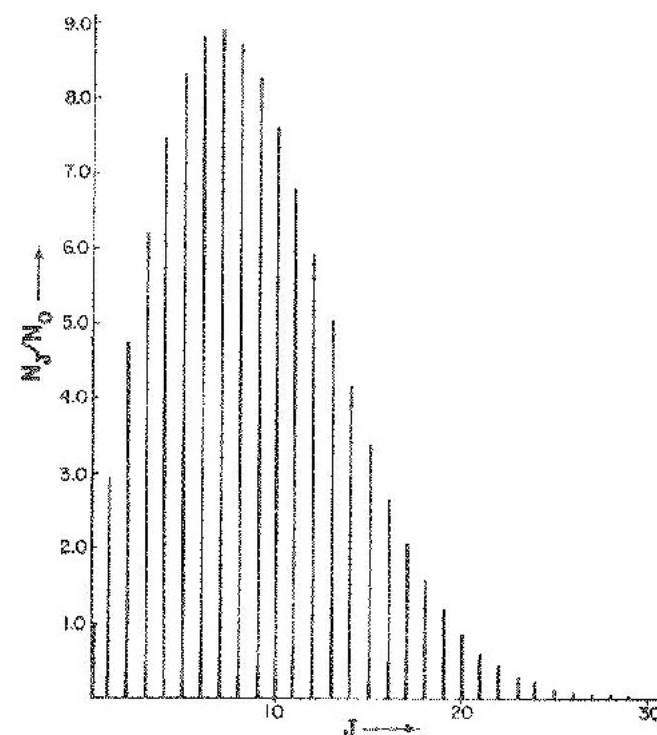
吸収スペクトル



エネルギー図



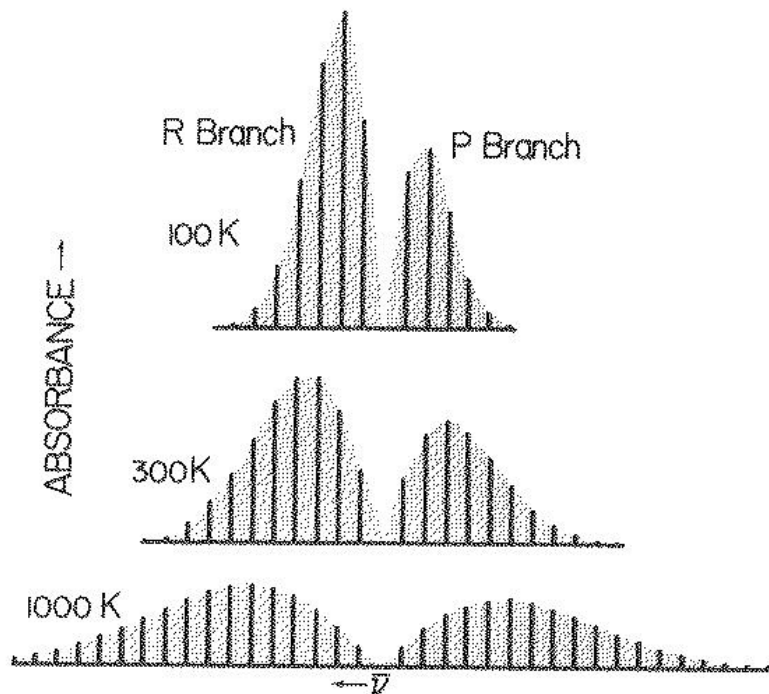
占有確率(T=300K)



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



CCl_4 の吸収・ラマンスペクトル

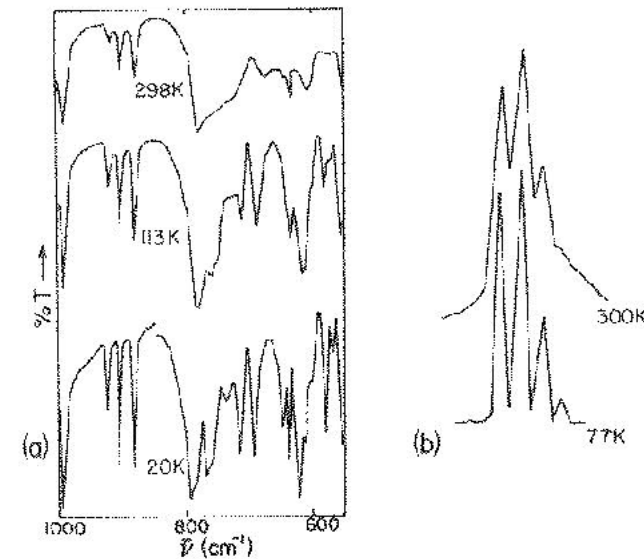
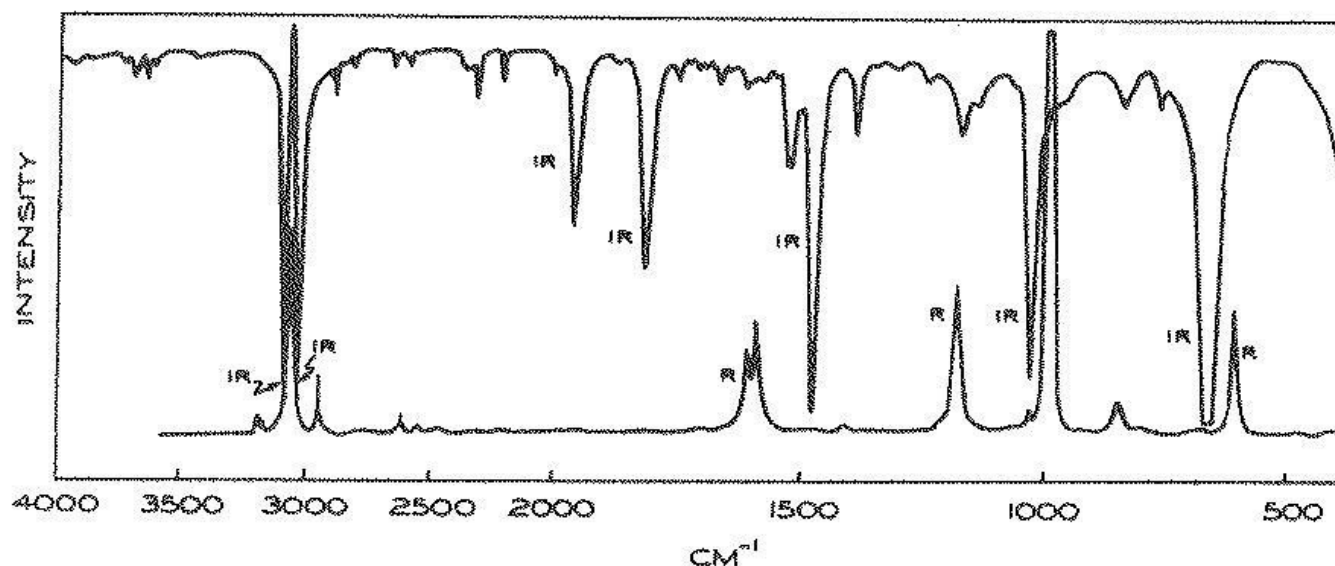


Fig. 3-24. Temperature dependence of infrared and Raman spectra. (a) Infrared spectrum of the sugar lactose reproduced from J.E. Katon, J.T. Miller, Jr., and F.F. Bentley, *Carbohydr. Res.*, 10, 505 (1969). (b) Raman spectrum showing the structure of the band near 460 cm^{-1} for CCl_4 . The four peaks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

赤外吸収のまとめ

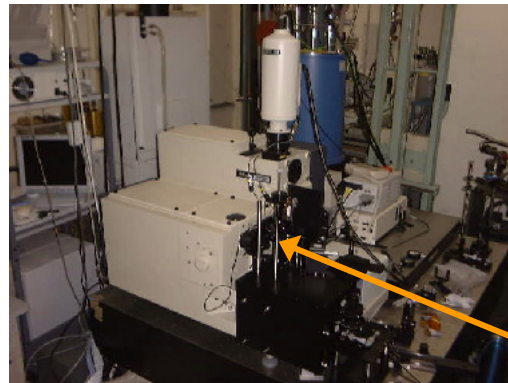
- 光と物質の双極子モーメントの相互作用
- 偏光依存性、測定温度依存性
- 振動の詳細の解明→物質の種類の同定

ベンゼンの吸収・ラマンスペクトル



B. ラマン分光で何ができるか？

→光吸収と基本的に同じ(薄膜に強い)



分光器

入射光 $E = h\nu_i = hck_i$

散乱光 $E = hck_R = hck_i$ レイリー光

$$E = h\nu_i \pm h\nu_{\text{sample}} = hc(k_i - k_{\text{sample}})$$

(ラマン散乱光)

散乱光

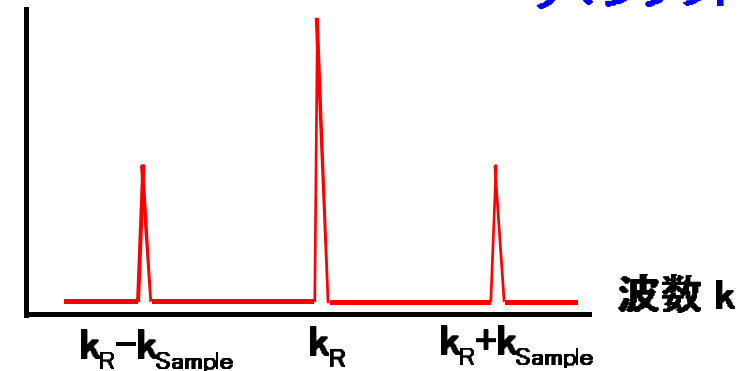
入射光

試料

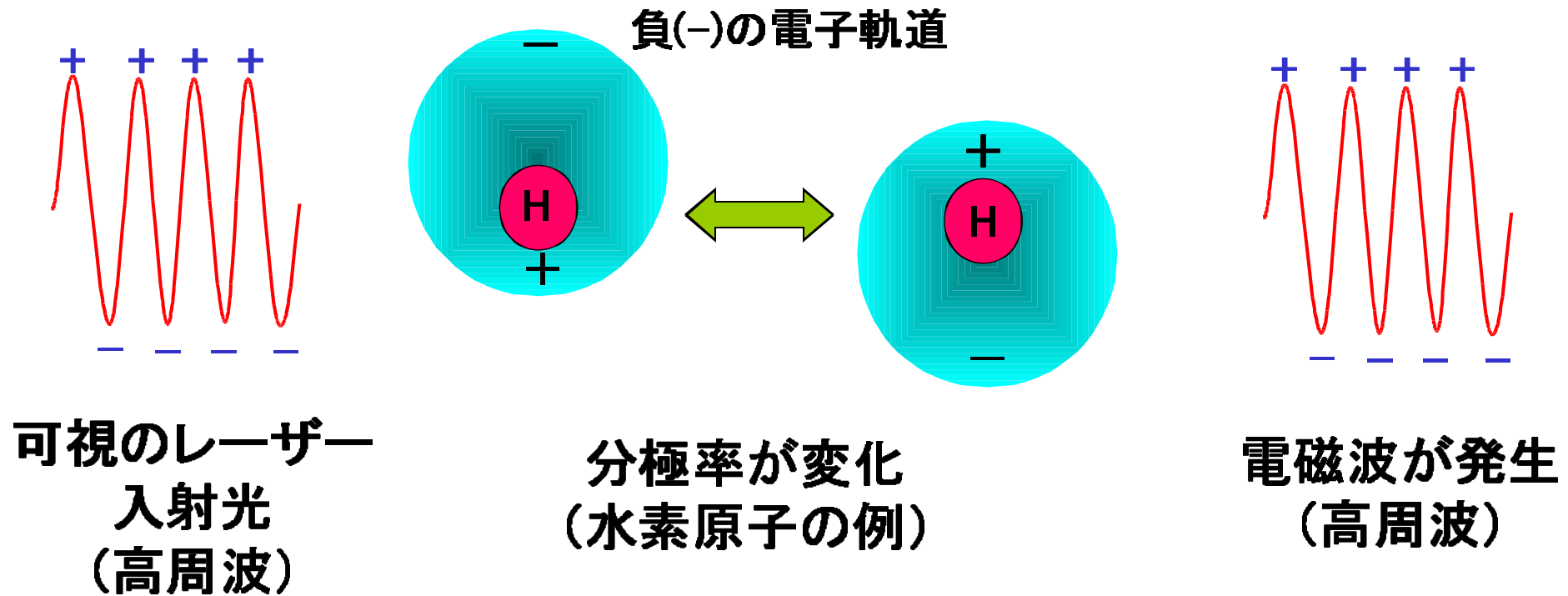
$h\nu_{\text{sample}}$

レーザー

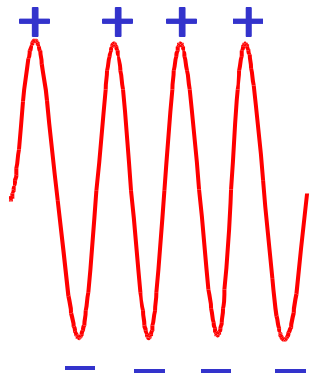
散乱光の強度 I 0 → ラマンシフト



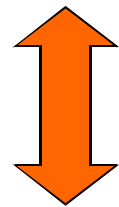
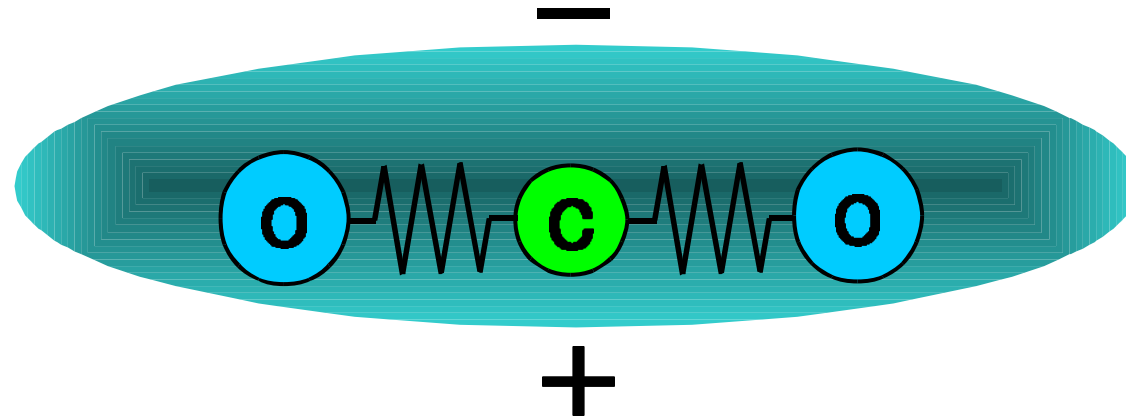
ラマン散乱のしくみ1



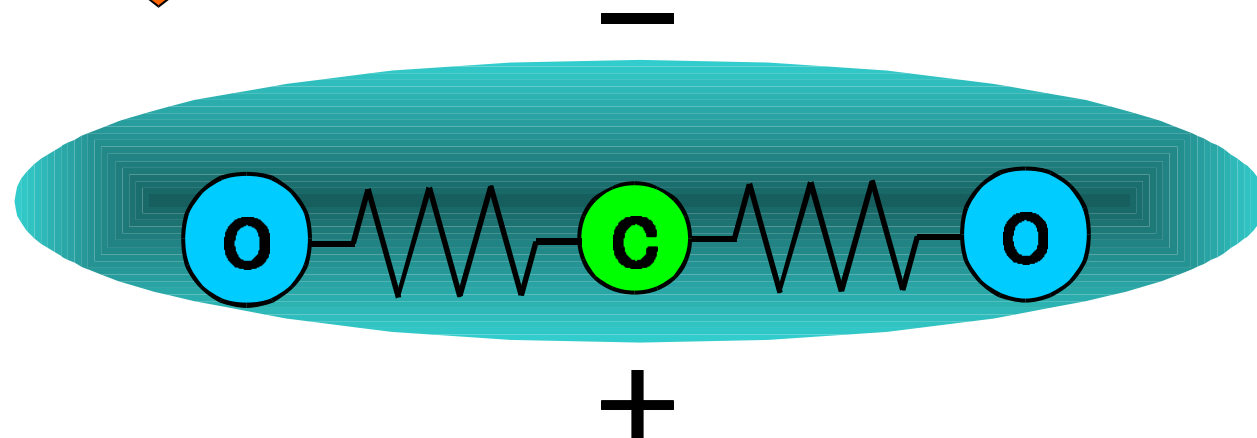
ラマン散乱のしくみ2



可視のレーザー
入射光
(高周波)

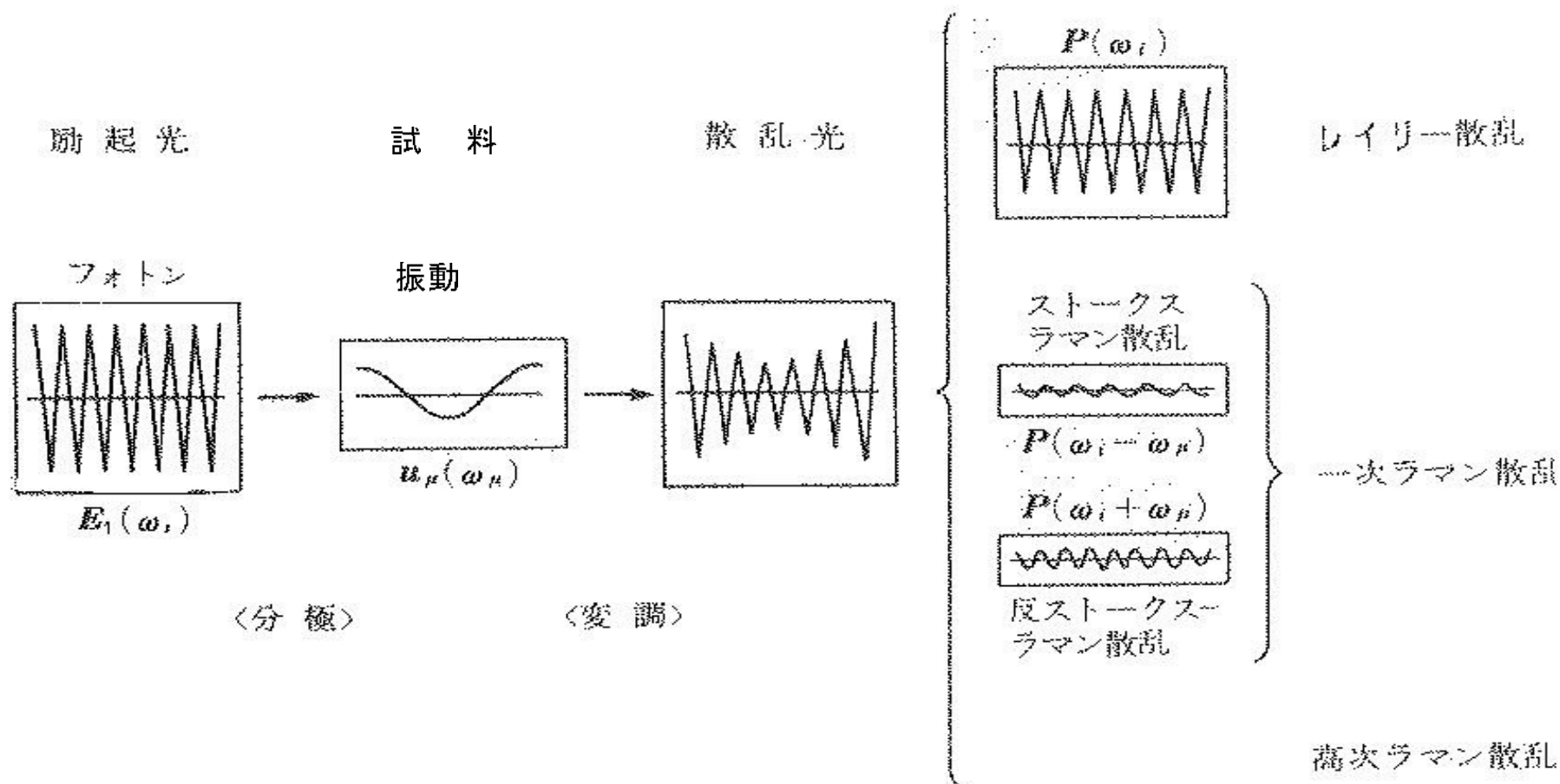


分子の振動で分極率変化(ラマン活性)

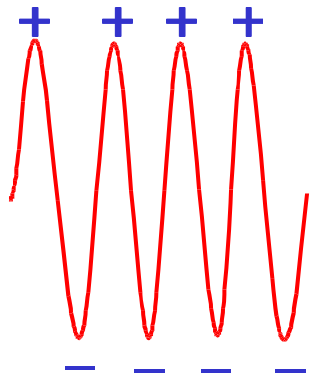


ラマン散乱のしくみ3

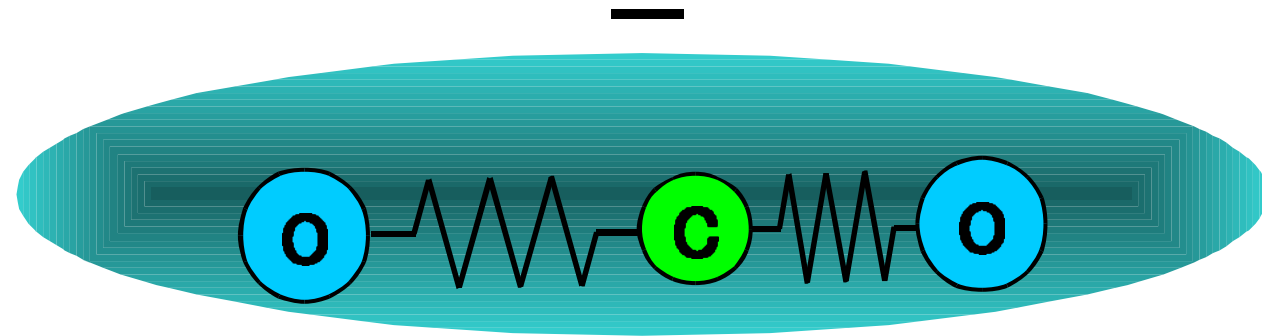
ラマン散乱の概念図



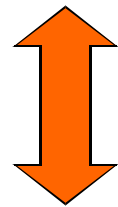
ラマン散乱のしくみ4



可視のレーザー
入射光
(高周波)

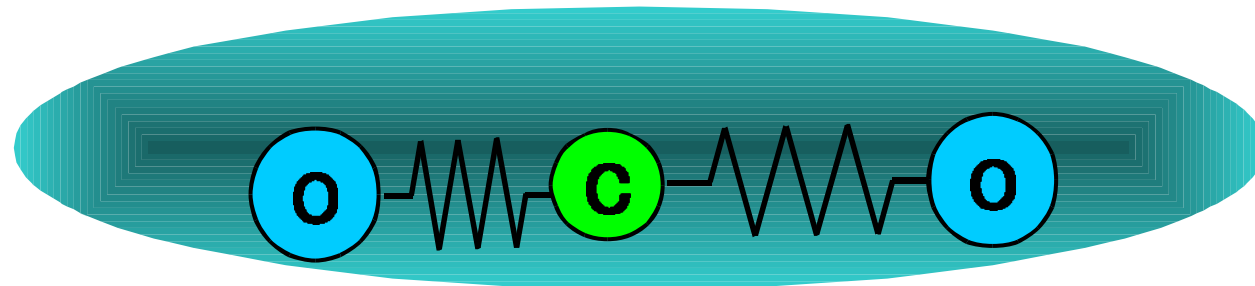


+



分子振動では分極率変化なし(ラマン不活性)

—



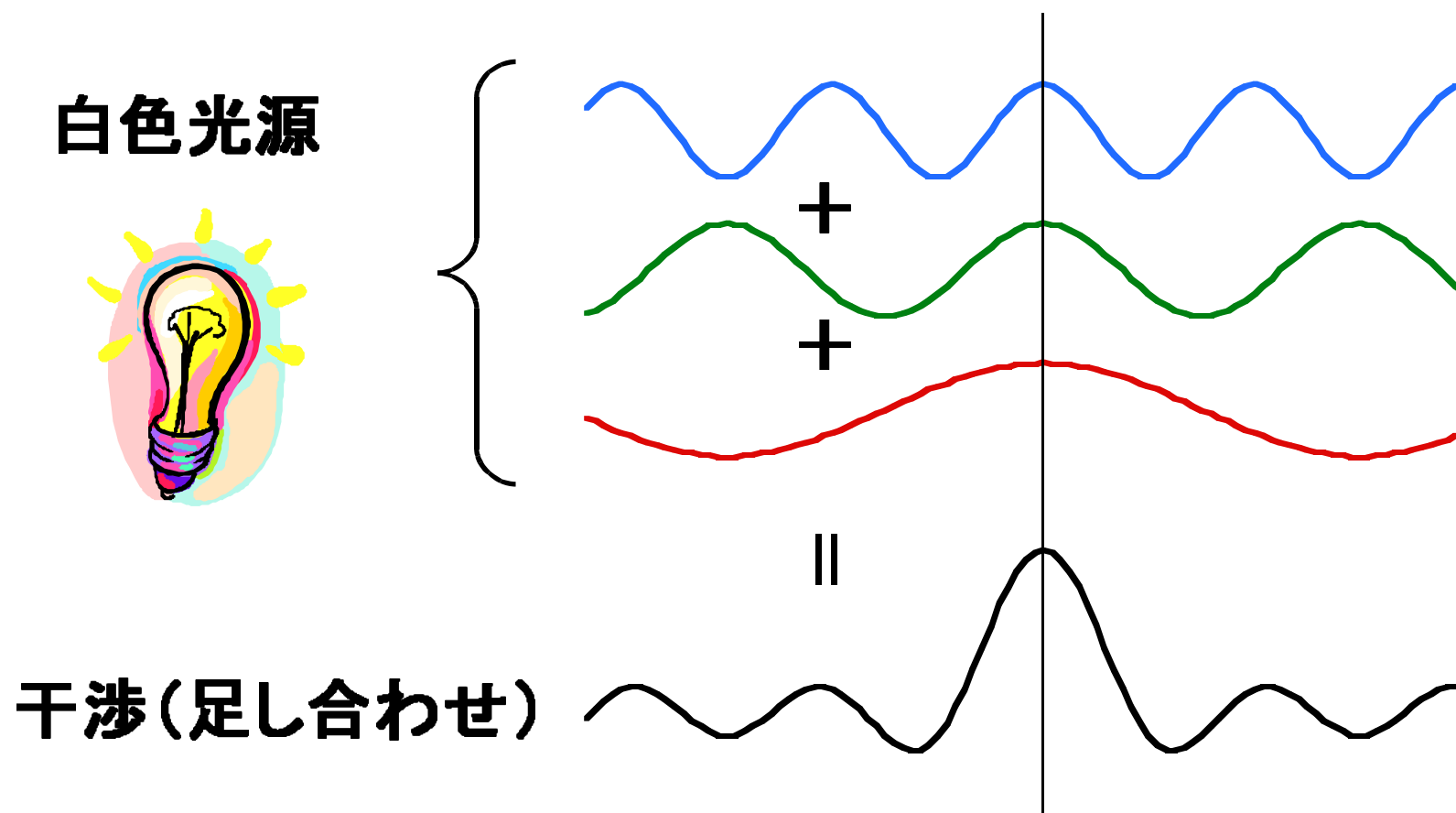
+

ラマン散乱と赤外吸収の比較

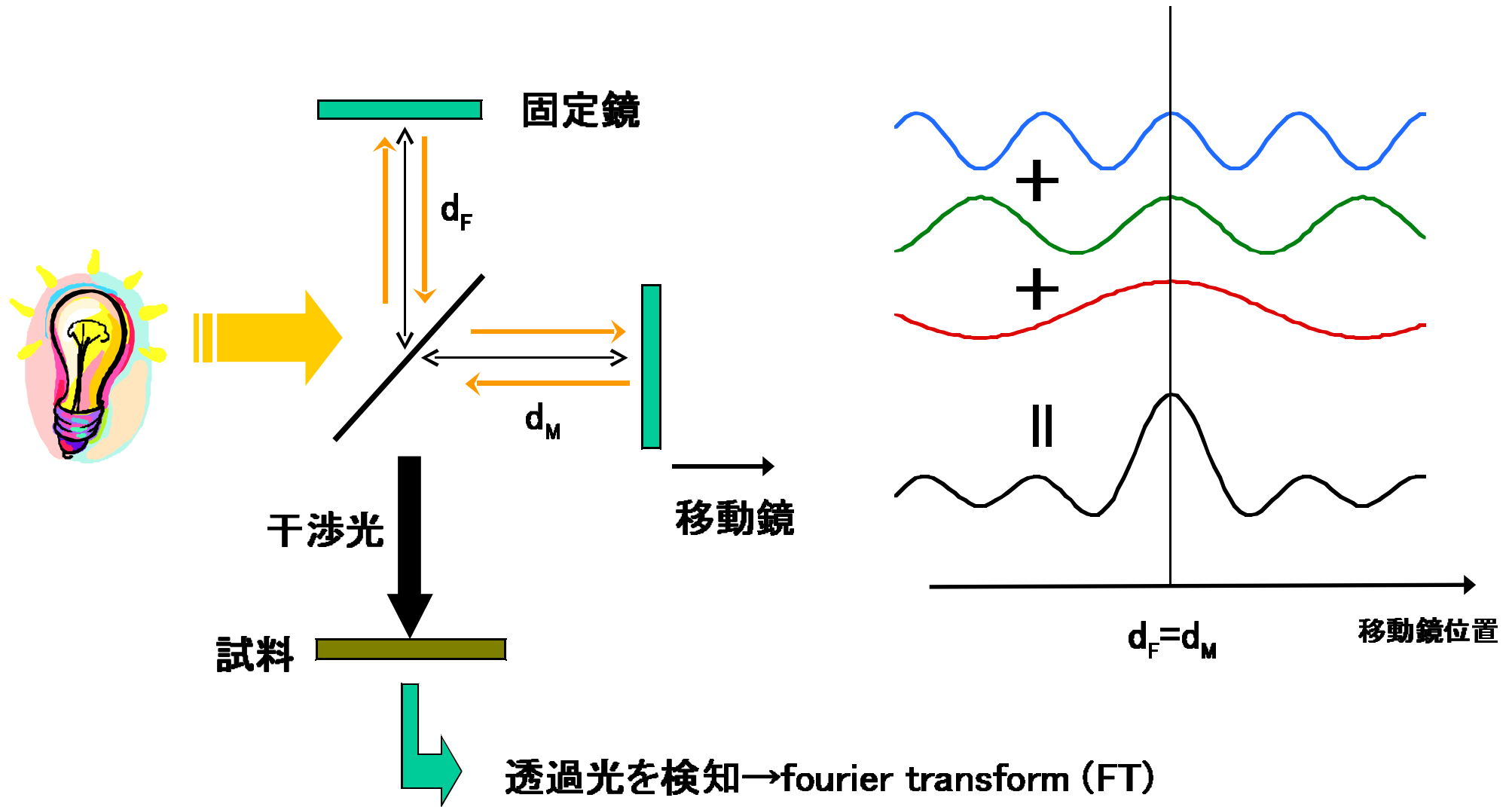
	対称伸縮振動 (symmetric stretching mode)	逆対称伸縮振動 (antisymmetric stretching mode)	変角振動 (bending mode)
	$\text{O}=\text{C}=\text{O}$ $\text{O}=\text{C}=\text{O}$ $\text{O}=\text{C}=\text{O}$	$\text{O}=\text{C}=\text{O}$ $\text{O}=\text{C}-\text{O}$ $\text{O}=\text{C}=\text{O}$	$\text{O}=\text{C}=\text{O}$ $\text{O}=\text{C}=\text{O}$ $\text{O}=\text{C}=\text{O}$
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			
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	$\text{O}=\text{C}=\text{O}$ $\text{O}=\text{C}-\text{O}$ $\text{O}=\text{C}=\text{O}$ - + - - + - - + -	$\text{O}=\text{C}=\text{O}$ $\text{O}=\text{C}=\text{O}$ $\text{O}=\text{C}=\text{O}$ + - - + - - + - -	$\text{O}=\text{C}=\text{O}$ $\text{O}=\text{C}=\text{O}$ $\text{O}=\text{C}=\text{O}$ + - - + - - + - -
双極子モーメントの微分			
赤外	不活性	活性 $\nu_3=2349\text{cm}^{-1}$	活性 $\nu_2=667\text{cm}^{-1}$

2. 光吸収・透過測定(実験系)

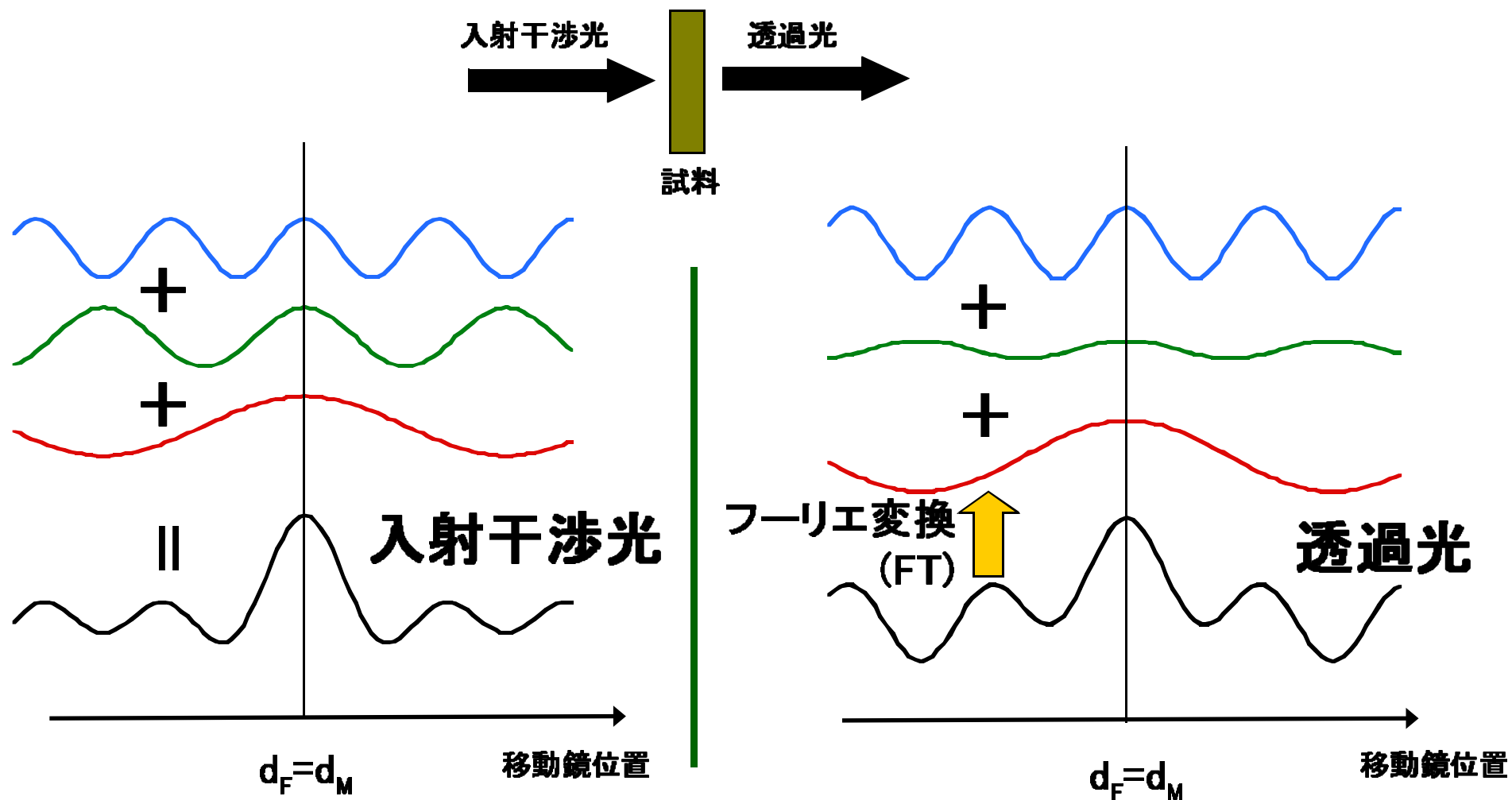
・ a) FT-IR法の原理(マイケルソン干渉計)



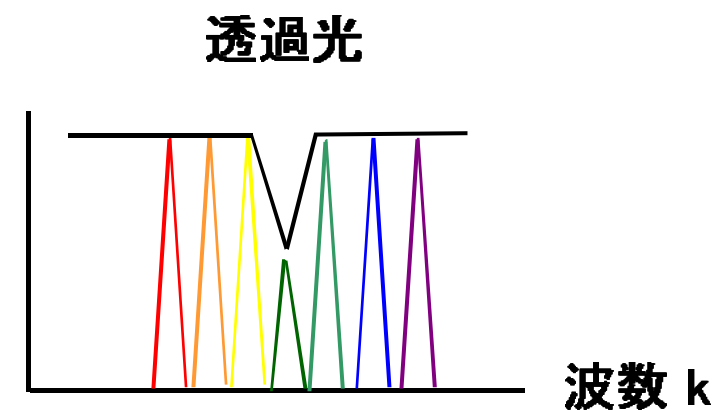
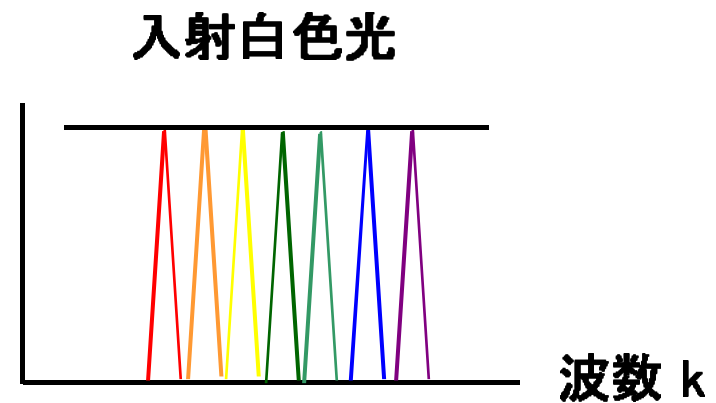
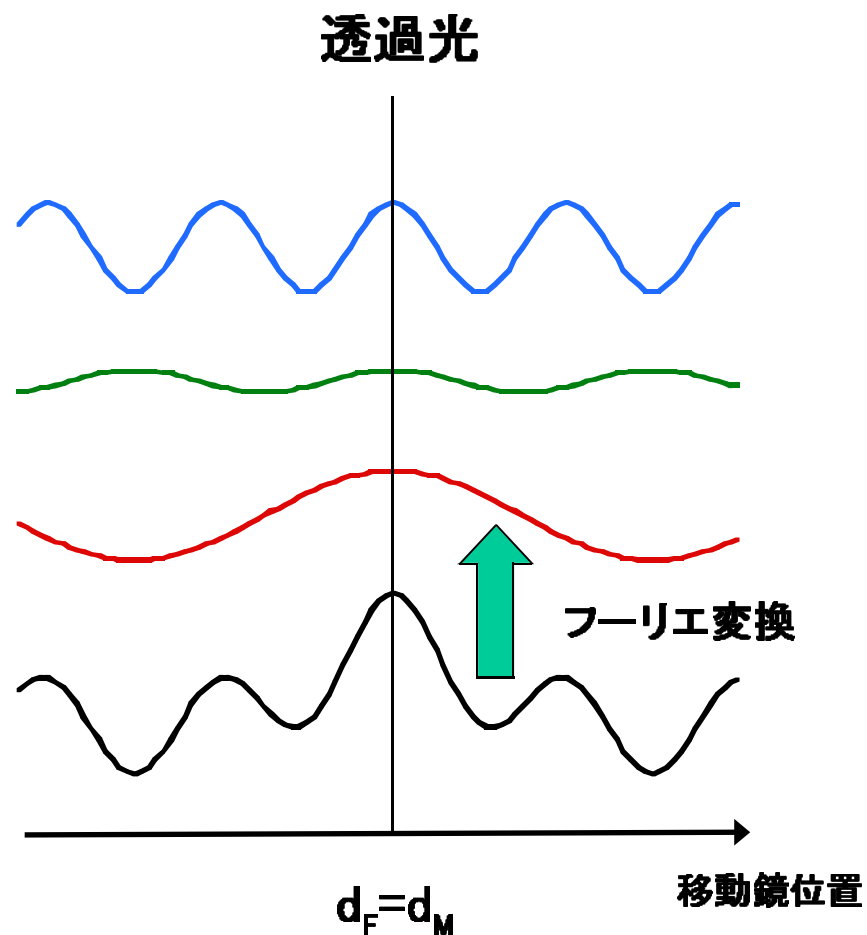
マイケルソン干渉計



FT-IR吸収測定

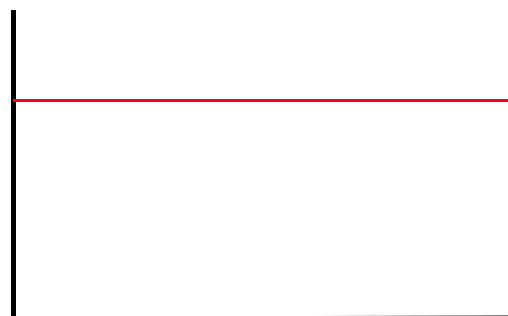


FT-IR吸収測定(2)



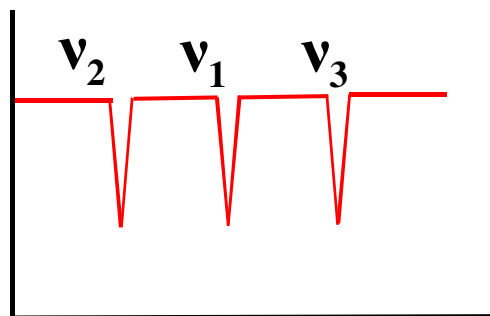
透過率・吸光度・吸収係数

入射光の強度 I_0



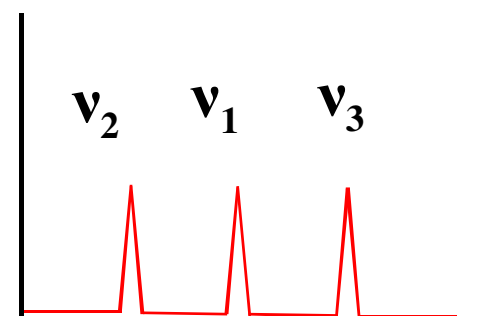
波数 k

透過光の強度 I



波数 k

吸光度・吸収係数



波数 k

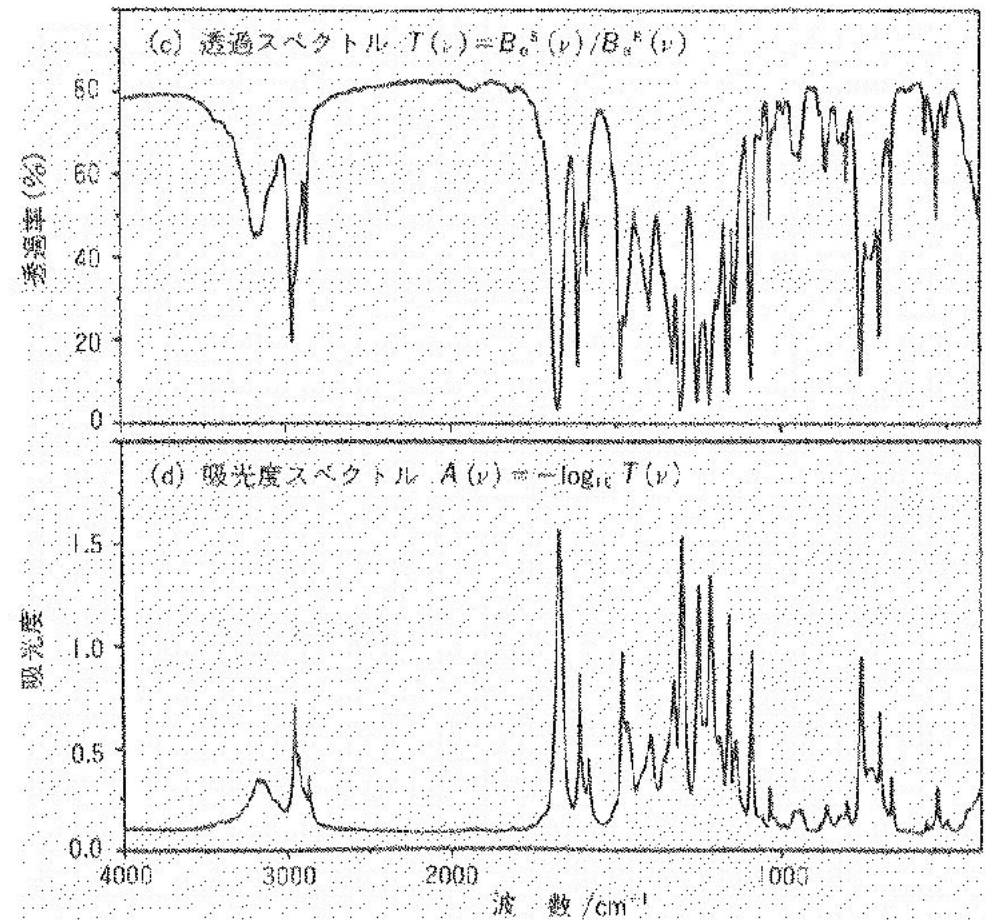
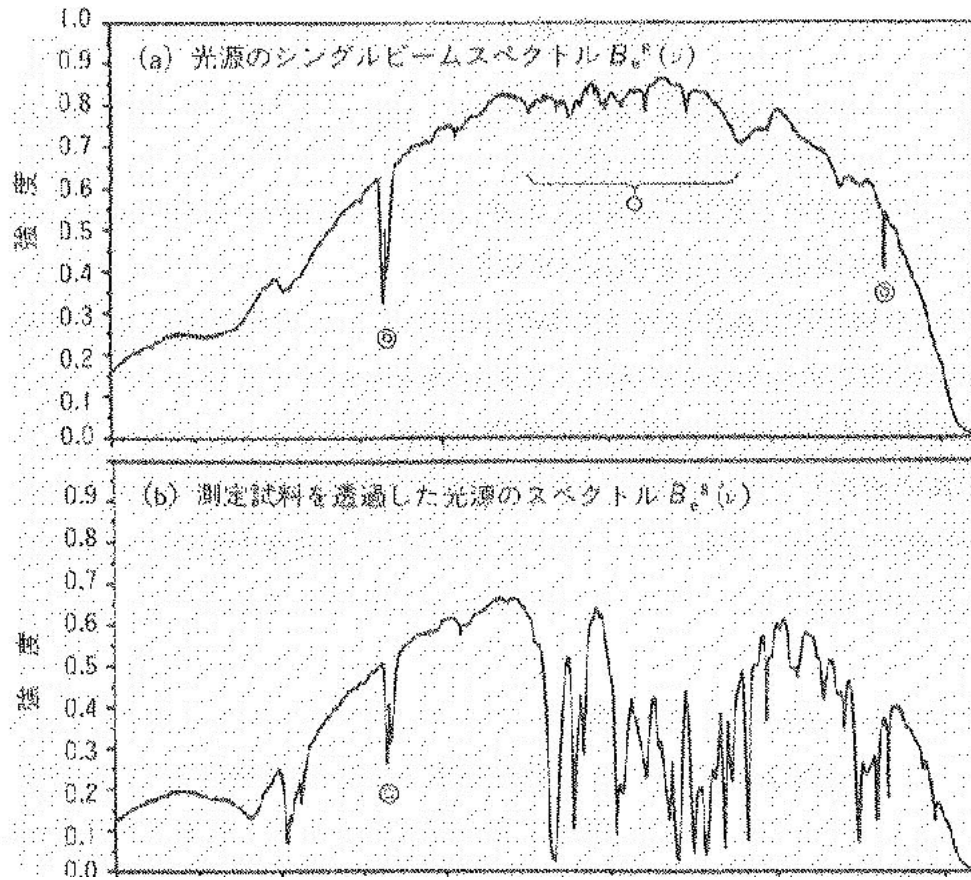
$$\text{透過率} \frac{I}{I_0} = \exp(-\alpha t) \quad (\%)$$

t : 試料厚 α : 吸収係数

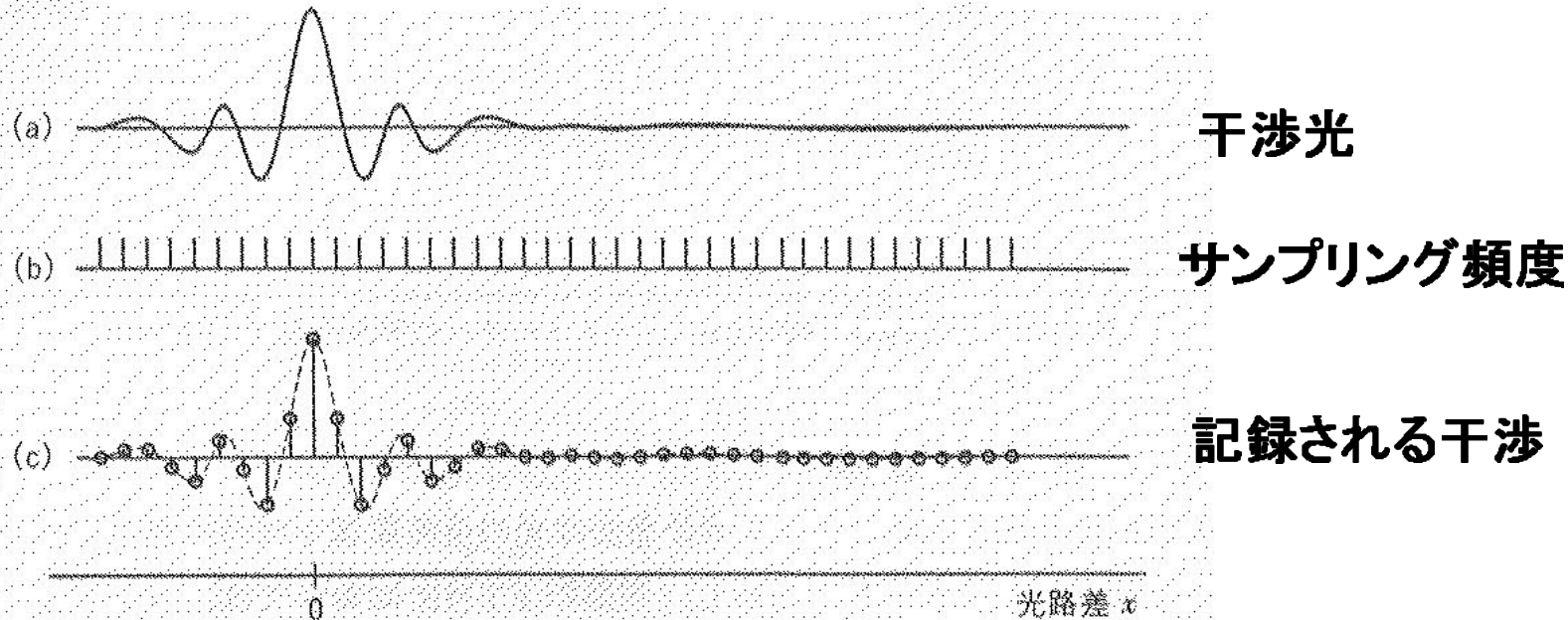
$$\text{吸光度} \ln\left(\frac{I_0}{I}\right) = \alpha t$$

吸光度(absorbance)
光学密度(optical density)

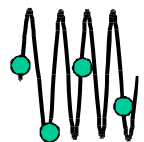
実際のスペクトル



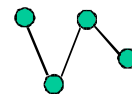
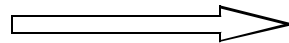
透過光のサンプリング



高周波成分が含まれる場合

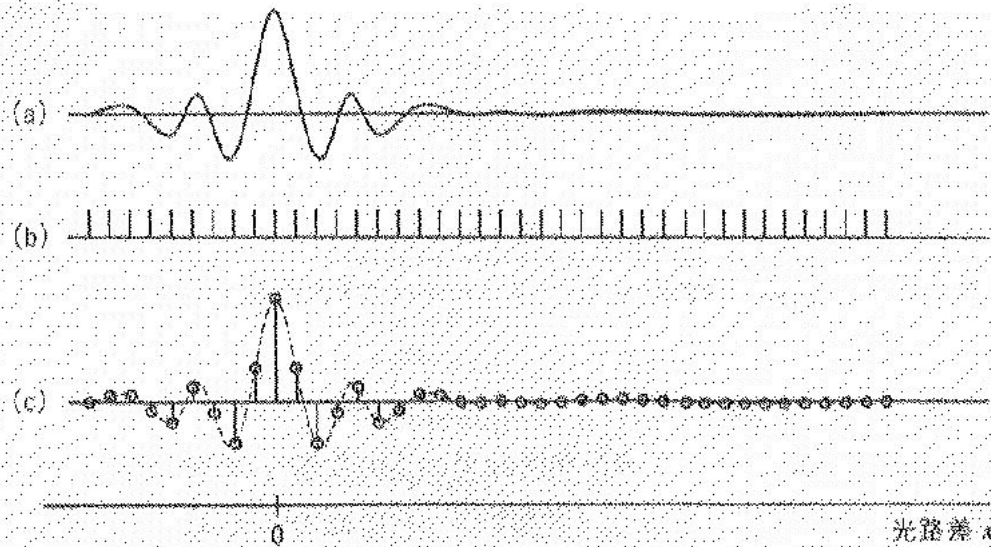


得られる干渉



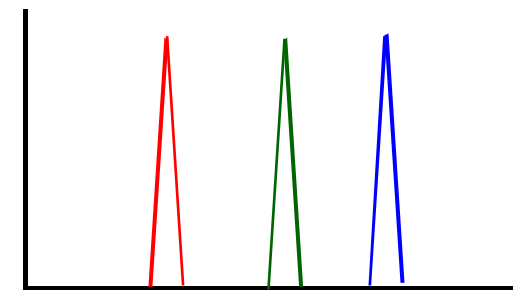
サンプリング頻度が最短測定波長
(最大エネルギー)を決める

透過光のサンプリング2



フーリエ変換

強度



波数 k

Δk

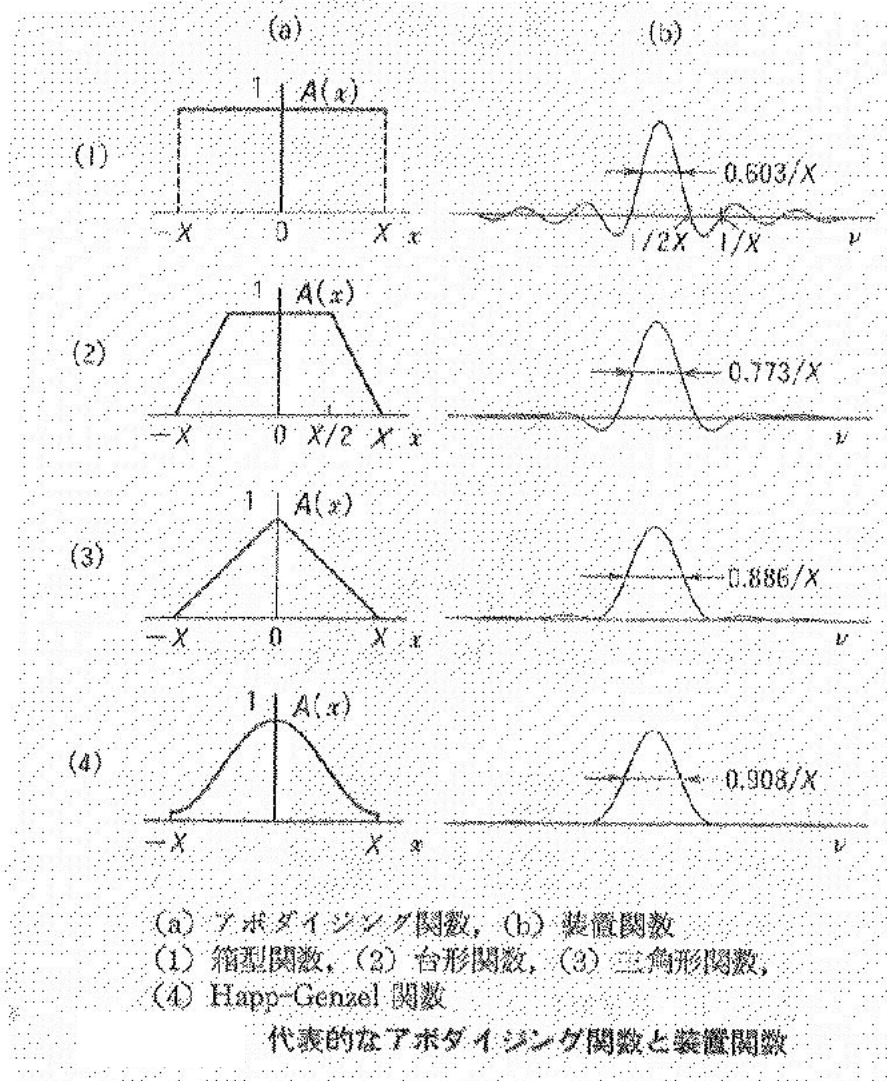
鏡をどこまで移動させるか？ (Δx)

ハイゼンブルグの不確定性原理 $h \approx \Delta x \Delta E = \Delta x (hc \Delta k)$
つまり Δx が大きいと ΔE (または Δk) が小さくなる

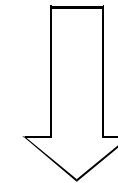
Δk が小さく、エネルギー分解能が向上

鏡移動距離がエネルギー分解能を決める

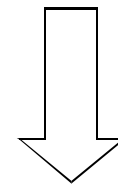
フーリエ変換におけるアポダイゼーション



**$-x$ から $+x$ の領域を
フーリエ変換する**

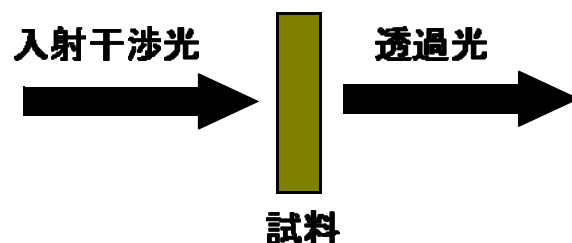


**アポダイジング関数
を指定する必要あり**



**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、絶縁体が中心)
- 粉末 — KBrやポリエチレン粉末と混合
- 液体 — 適当な容器にいれて測定
- 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)