

# 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

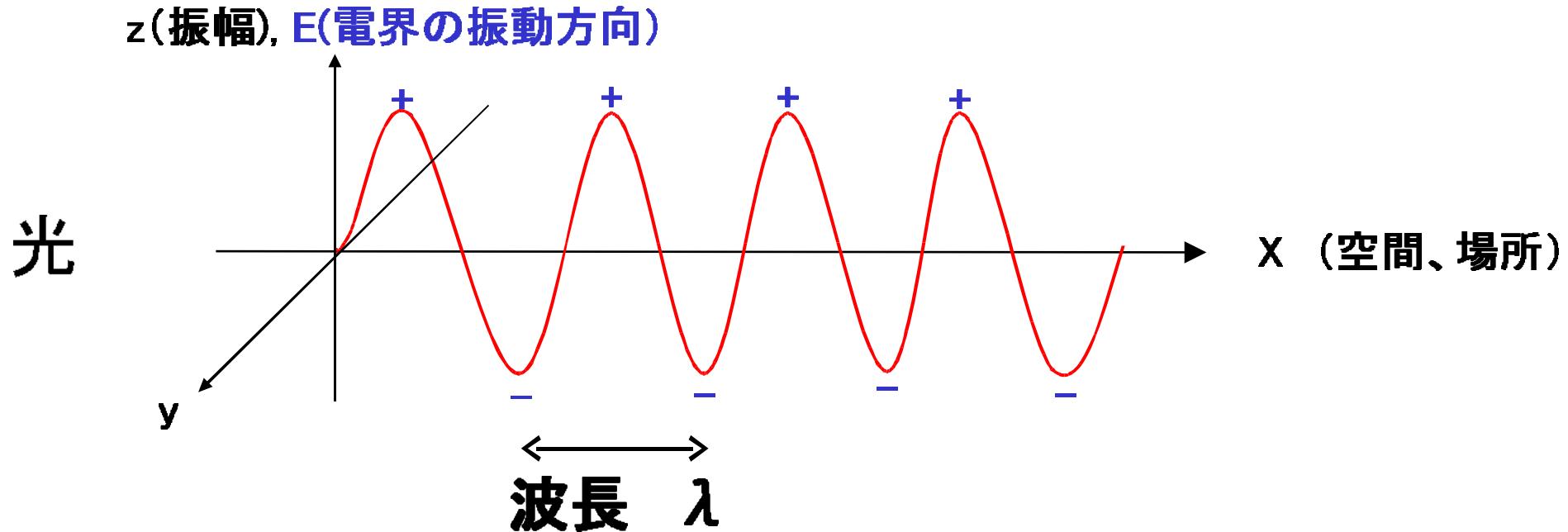
2001年10月26日

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)



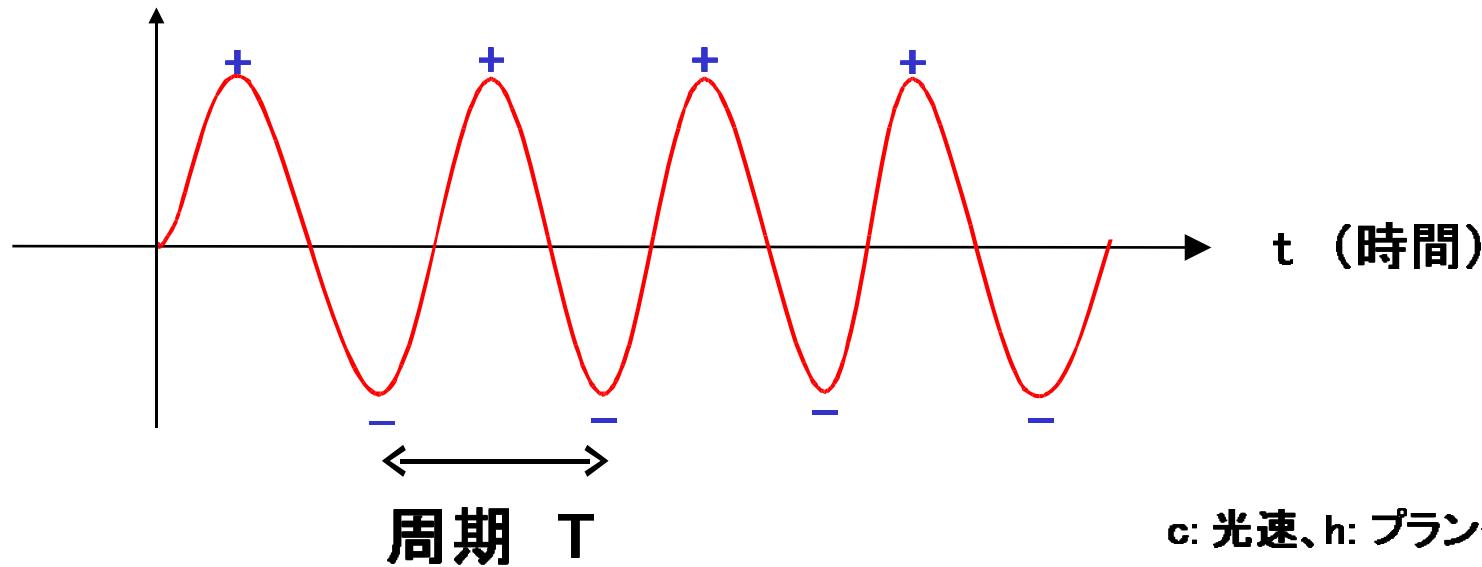
$$\text{波数 } k = \frac{1}{\lambda} (\text{cm}^{-1})$$

**偏光方向(電界振動方向) z**

# 予備知識 - 光について (2)

$z$ (振幅),  $E$ (電界の振動方向)

光



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

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

# 予備知識 - 光の色、振動数、波数、エネルギー



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

# 1. 光吸收(FT-IR)、ラマン分光とは何か？（原理）



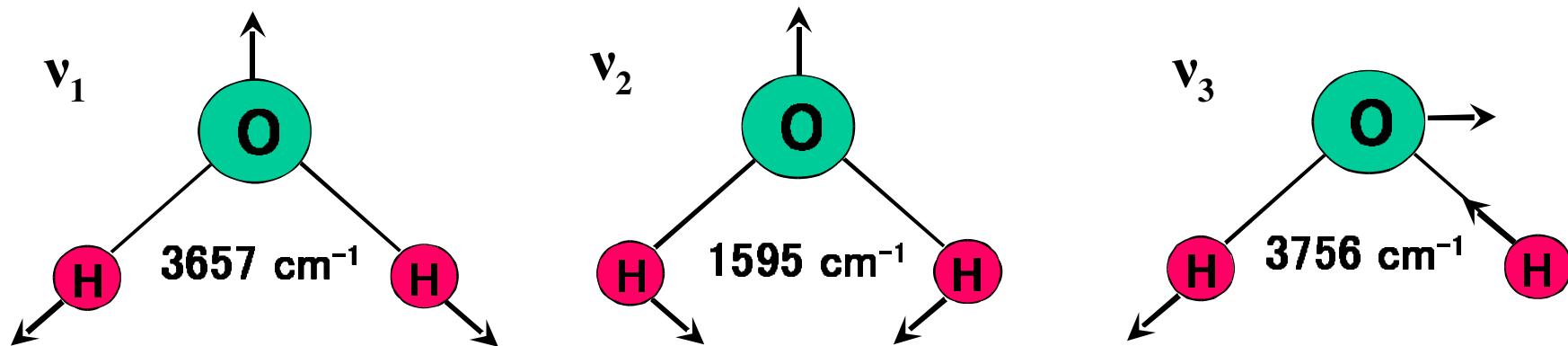
## A. 光吸收で何ができるか？

物質の振動・電子状態の解明（分光学）

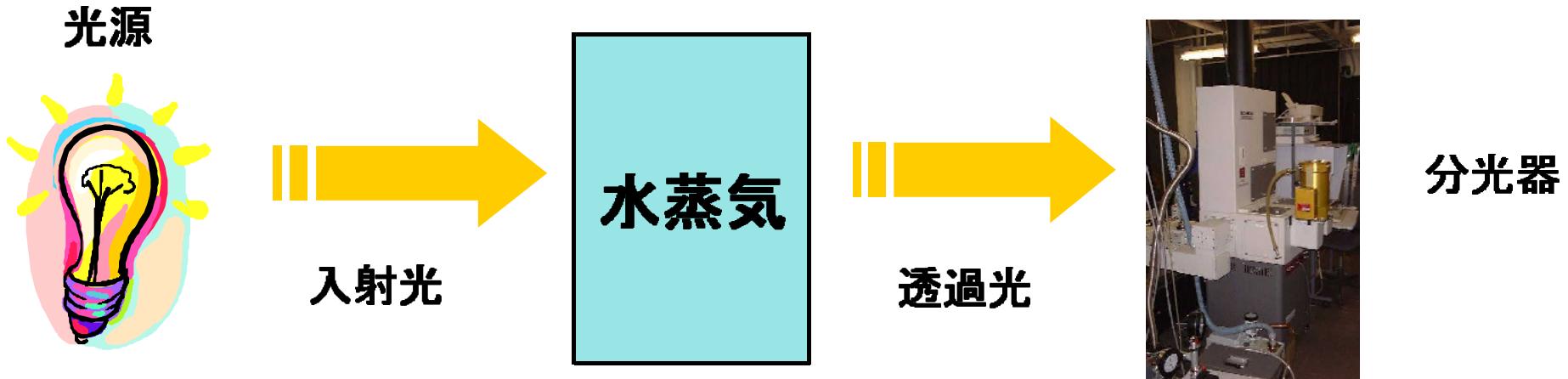


物質の種類の同定（物質評価）

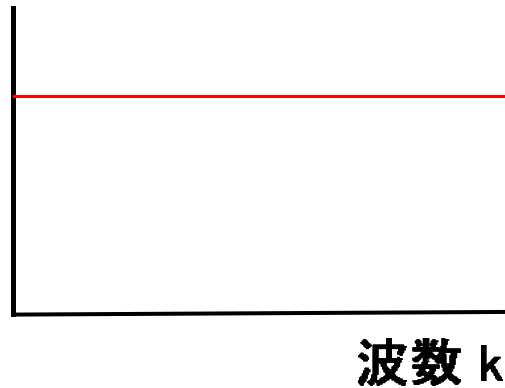
例) 水分子( $\text{H}_2\text{O}$ )の3種類の基準振動



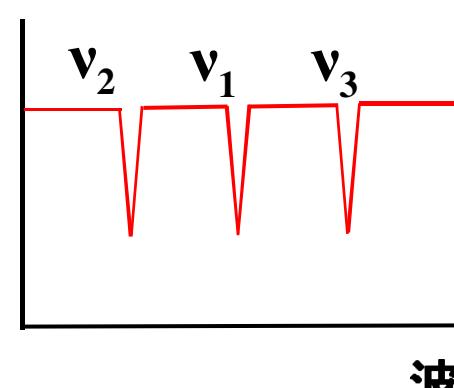
# 振動による光エネルギーの吸収



入射光の強度 I

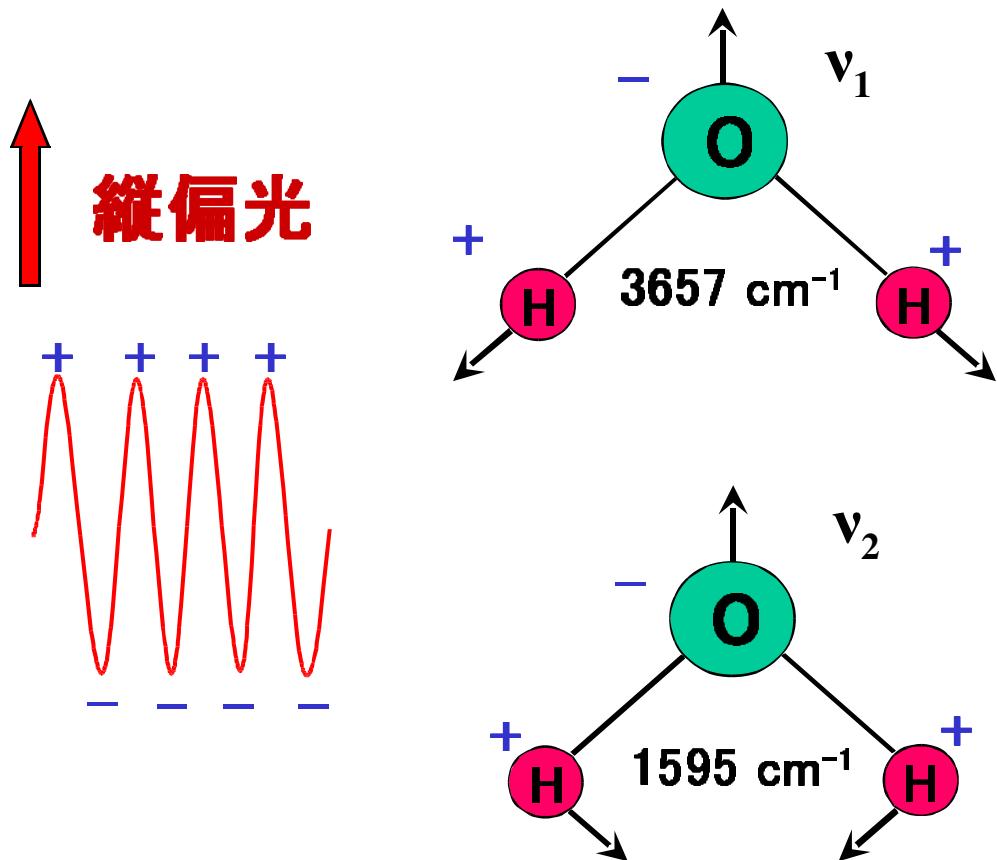


透過光の強度 I'

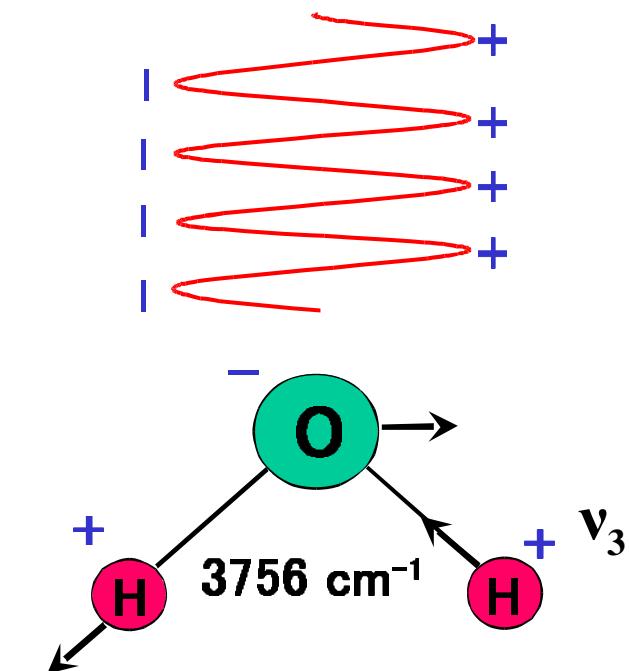


# 水分子による光吸収のしくみと偏光依存性

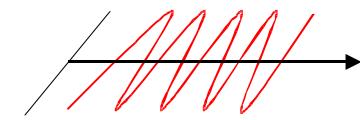
## 双極子モーメント



## 横偏光 $\rightarrow$

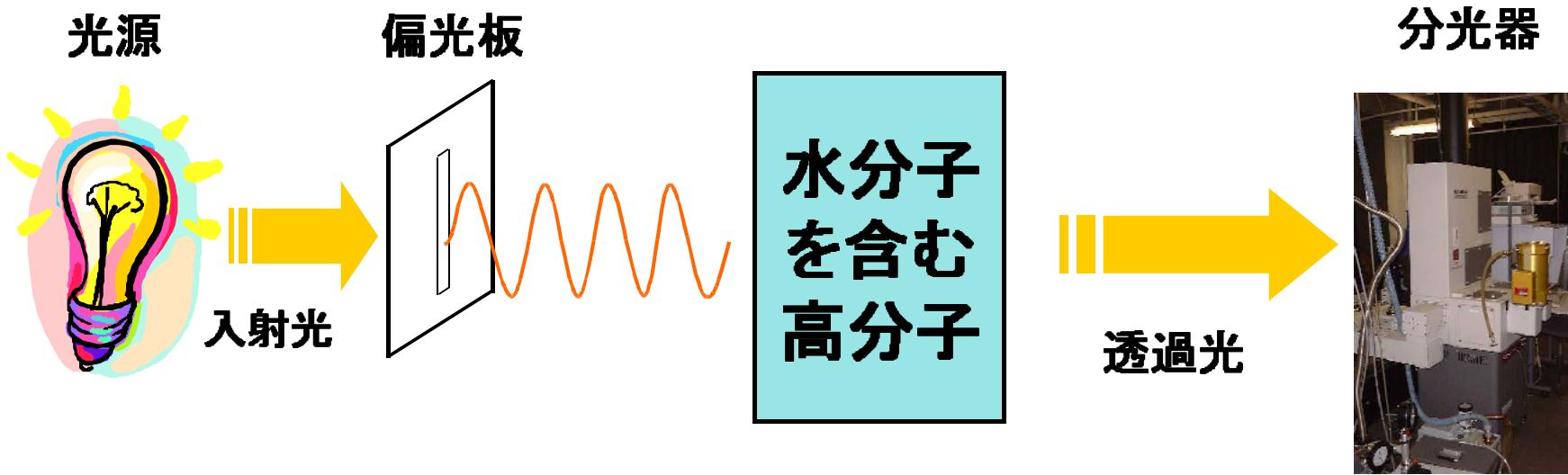


水平偏光では？

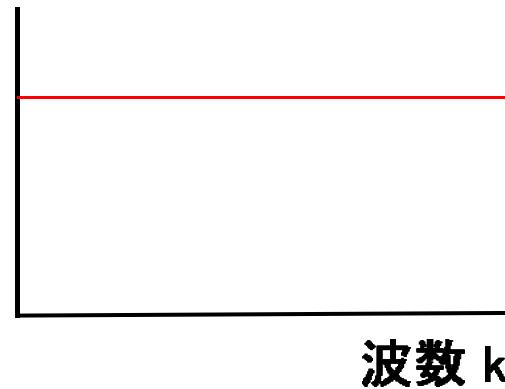


$\delta$

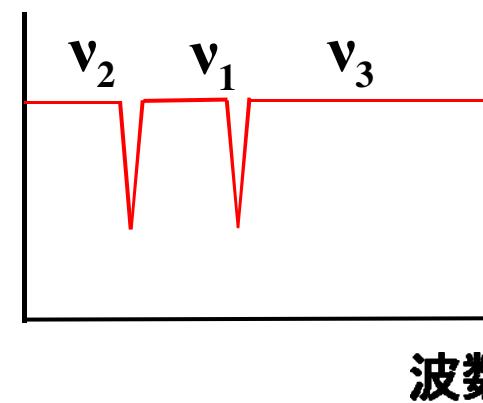
# 透過スペクトルの偏光依存性



入射光の強度 I

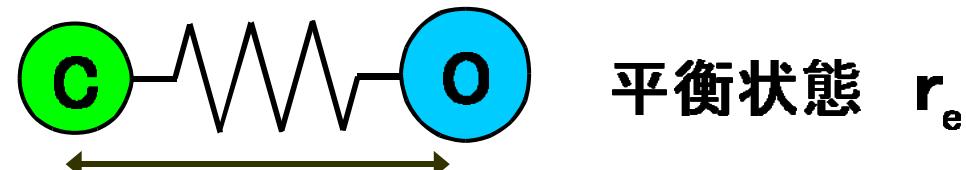


透過光の強度 I

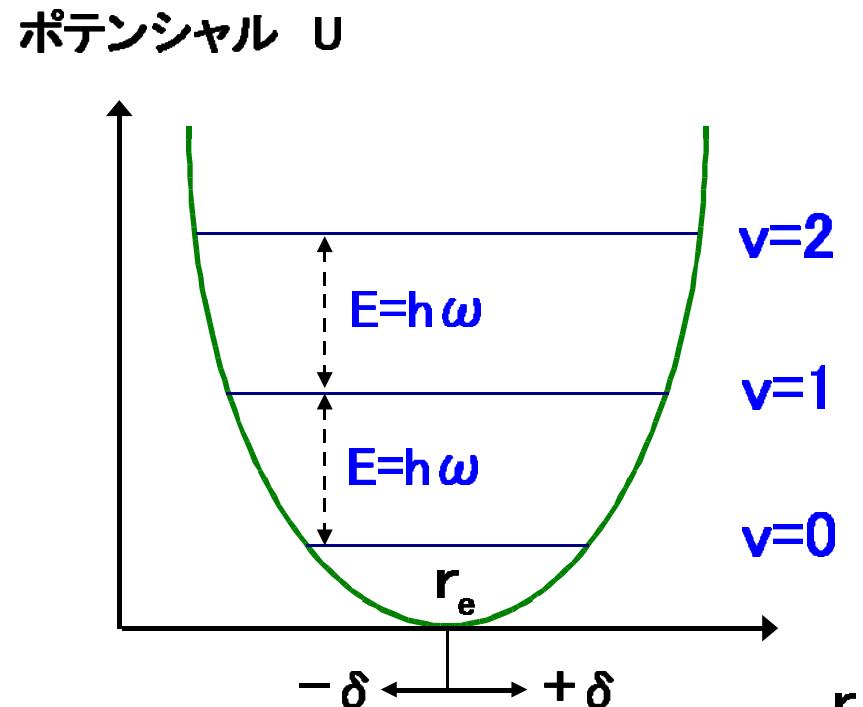
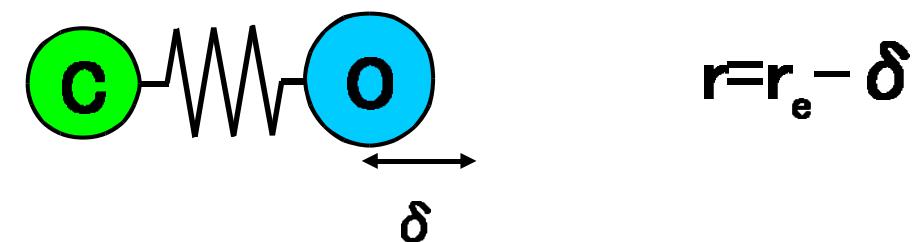


# 分子による赤外吸収の詳細1 – COを例に

- 一酸化炭素(CO)の振動



$$r = r_e = 0.1128\text{nm}$$



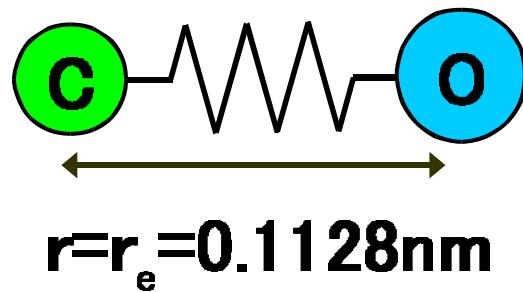
$$\text{力 } F = -k\delta$$

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

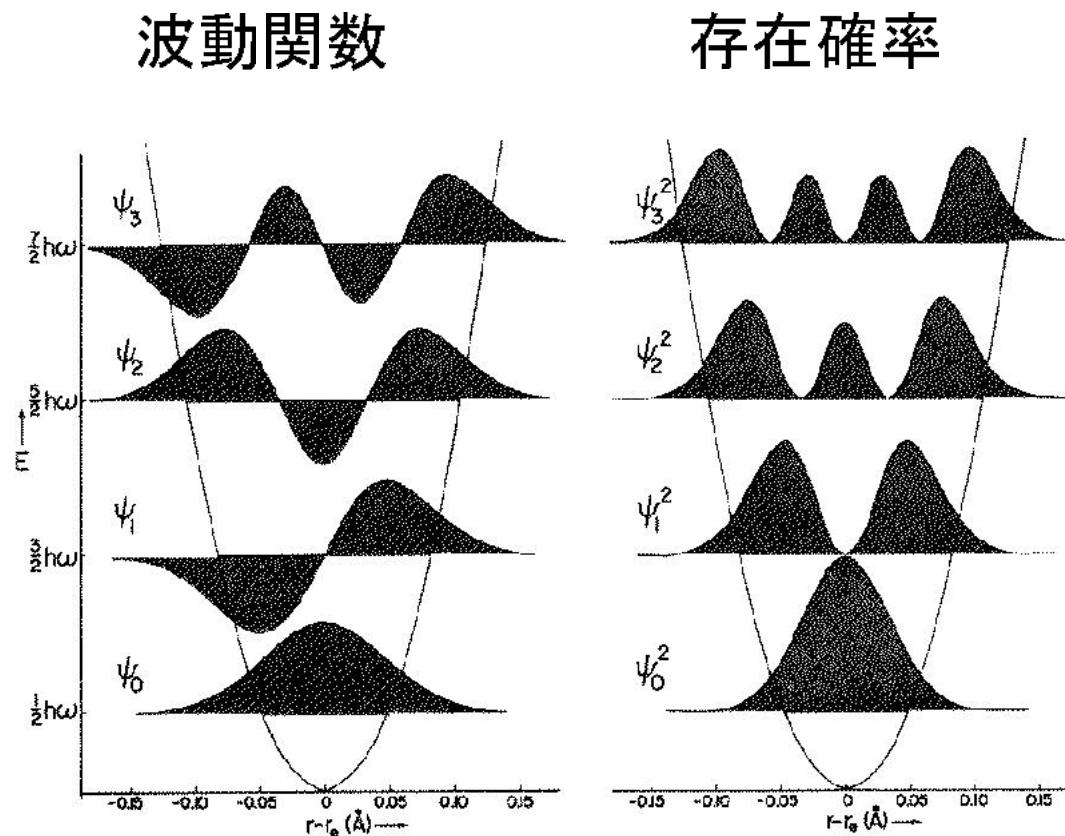
10

# 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

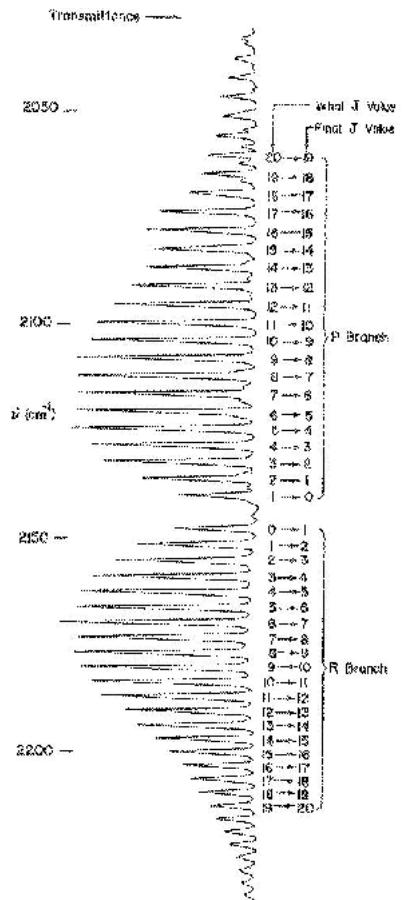


回転を考慮にいれると?  
(次ページ)

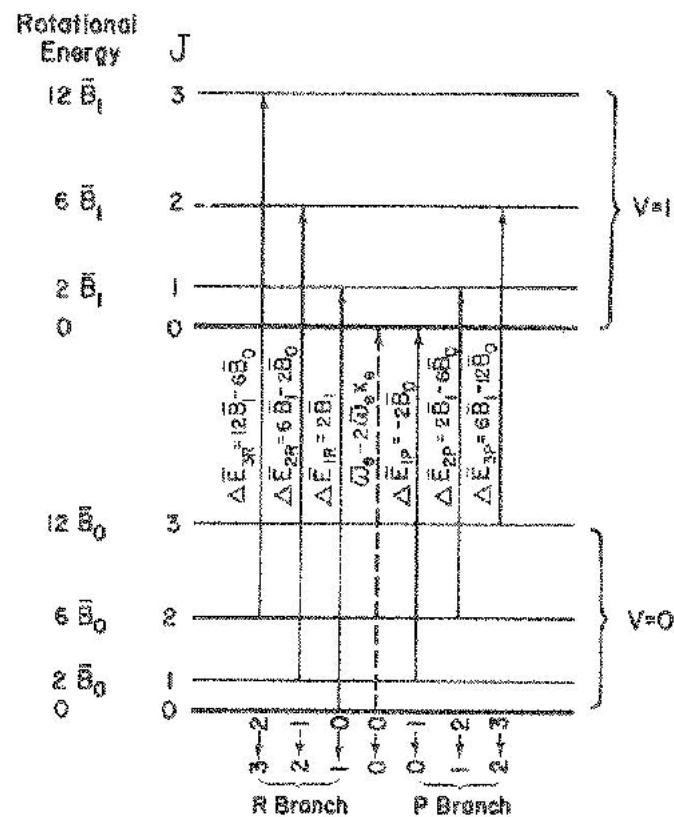


# COによる赤外光吸收

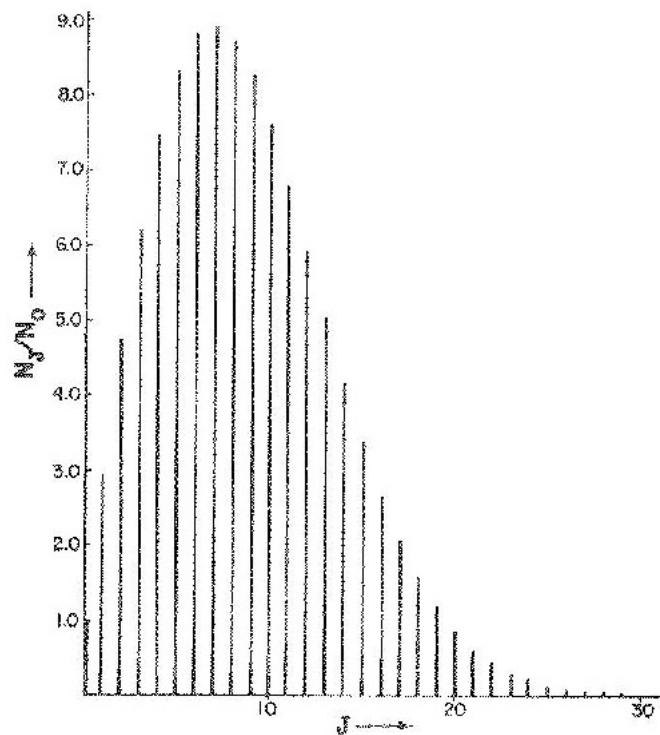
吸収スペクトル



エネルギー図



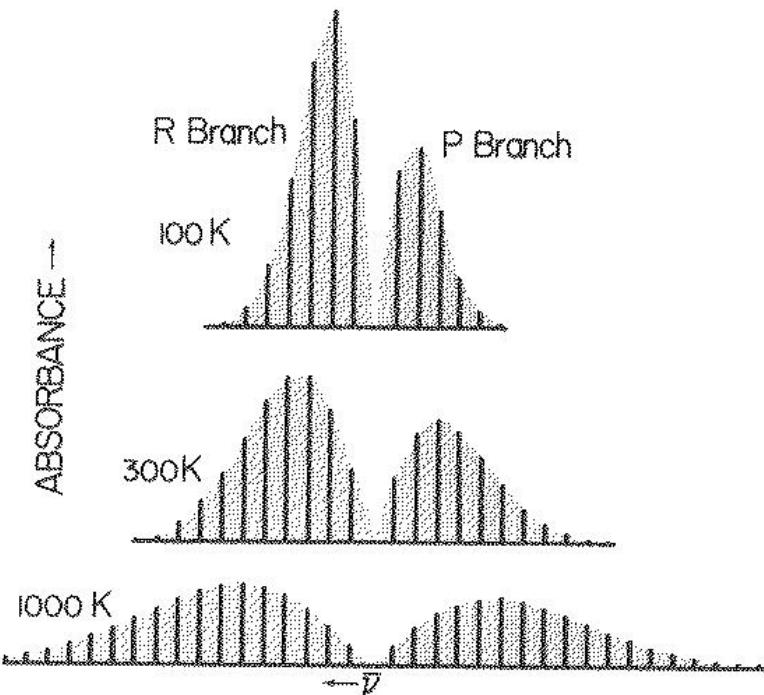
占有確率( $T=300\text{K}$ )



選択則  $\Delta v$ と $\Delta J$ 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<sub>4</sub>の吸収・ラマンスペクトル

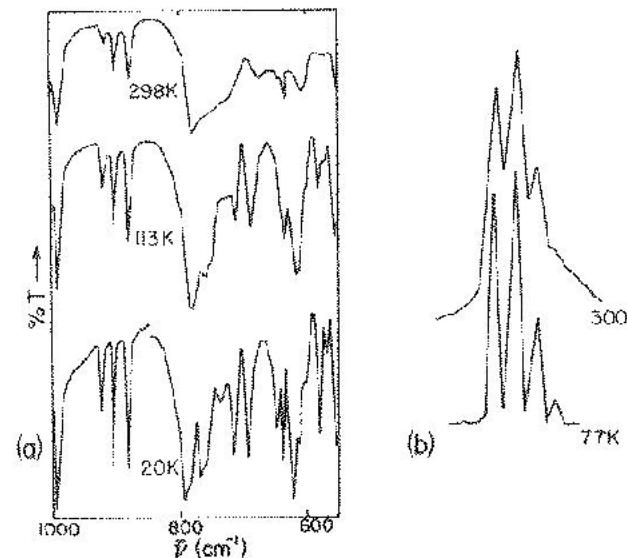
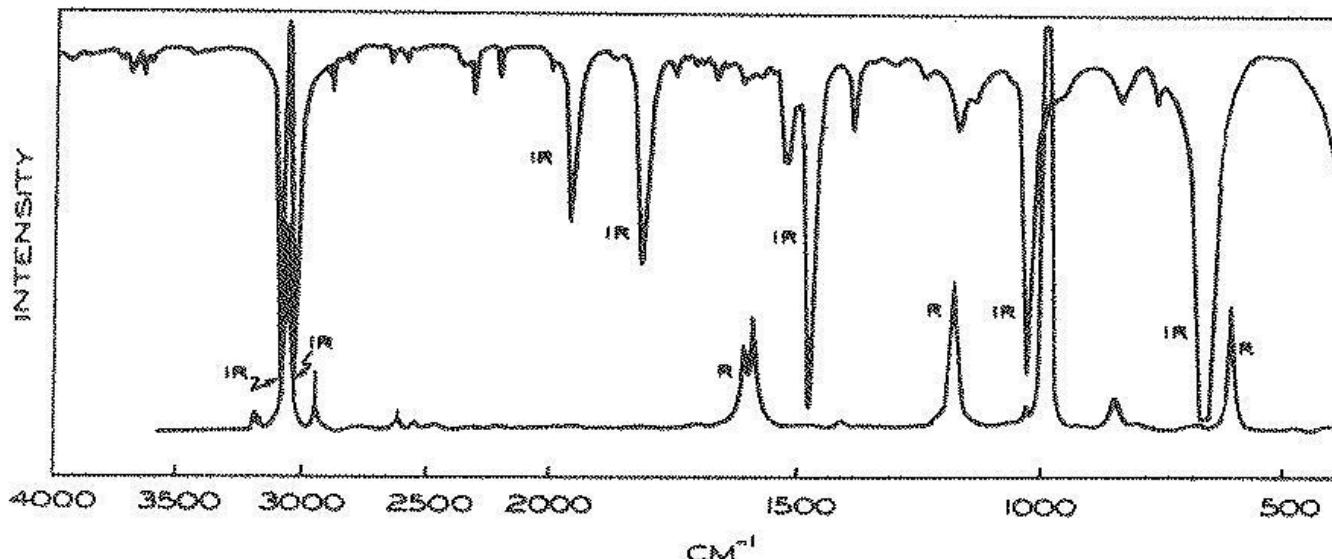


Fig. 3-24. Temperature dependence of infrared and Raman spectra. (a) Infrared spectrum of the sugar lactose reproduced from J.E. Katon, J.T. Miller, Jr., and F.F. Bentley, *Carbohydr. Res.*, 10, 505 (1969). (b) Raman spectrum showing the structure of the band near 460 cm<sup>-1</sup> for CCl<sub>4</sub>. The four peaks are due to the presence of C<sup>35</sup>Cl<sub>4</sub>, C<sup>35</sup>Cl<sub>3</sub><sup>37</sup>Cl, C<sup>35</sup>Cl<sub>2</sub><sup>37</sup>Cl<sub>2</sub>, and C<sup>35</sup>Cl<sup>37</sup>Cl<sub>3</sub>. From H.A. Szymanski, ed., *Raman Spectroscopy*, Plenum Press, N.Y., 1970, Vol. 2.

# 赤外吸収のまとめ

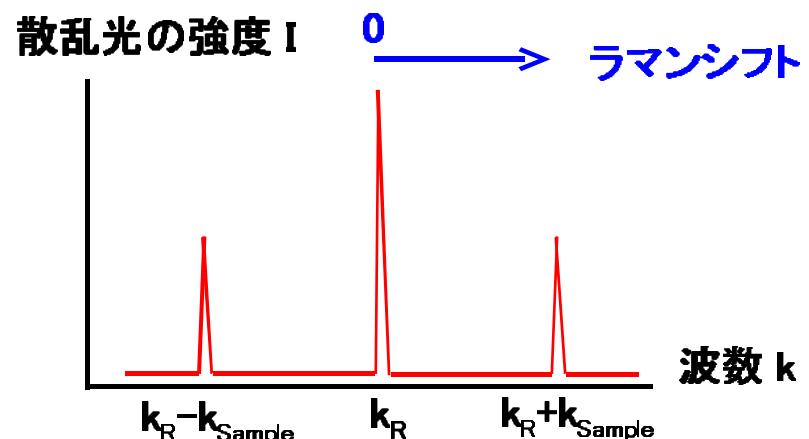
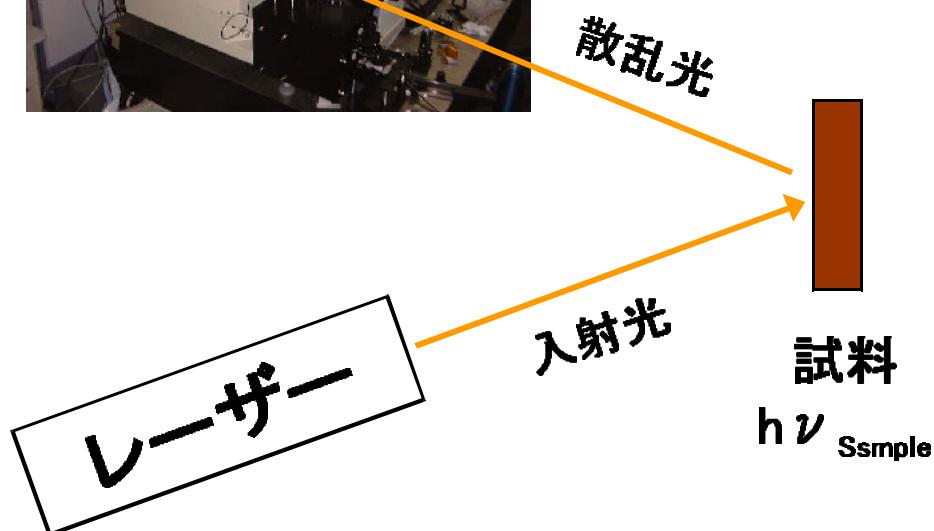
- 光と物質の双極子モーメントの相互作用
- 偏光依存性、測定温度依存性
- 振動の詳細の解明→物質の種類の同定

## ベンゼンの吸収・ラマンスペクトル

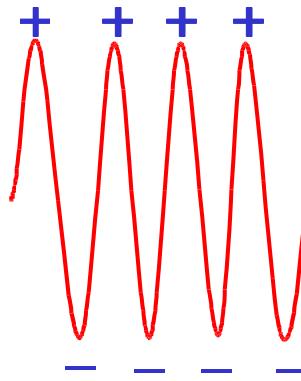


# ラマン分光のしくみ

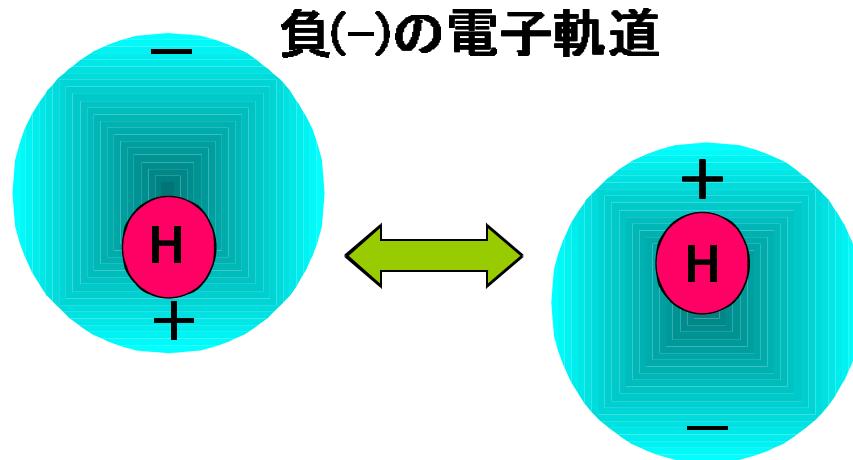
## B. ラマン分光で何ができるか？ →光吸收と基本的に同じ(薄膜に強い)



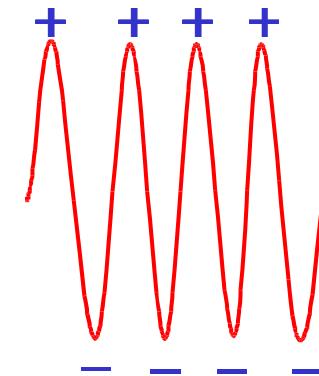
# ラマン散乱のしくみ1



可視のレーザー  
入射光  
(高周波)

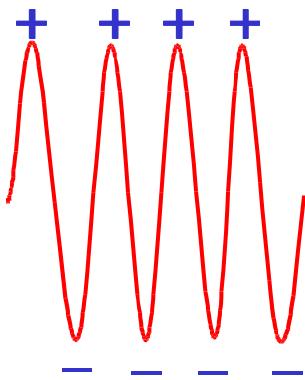


分極率が変化  
(水素原子の例)

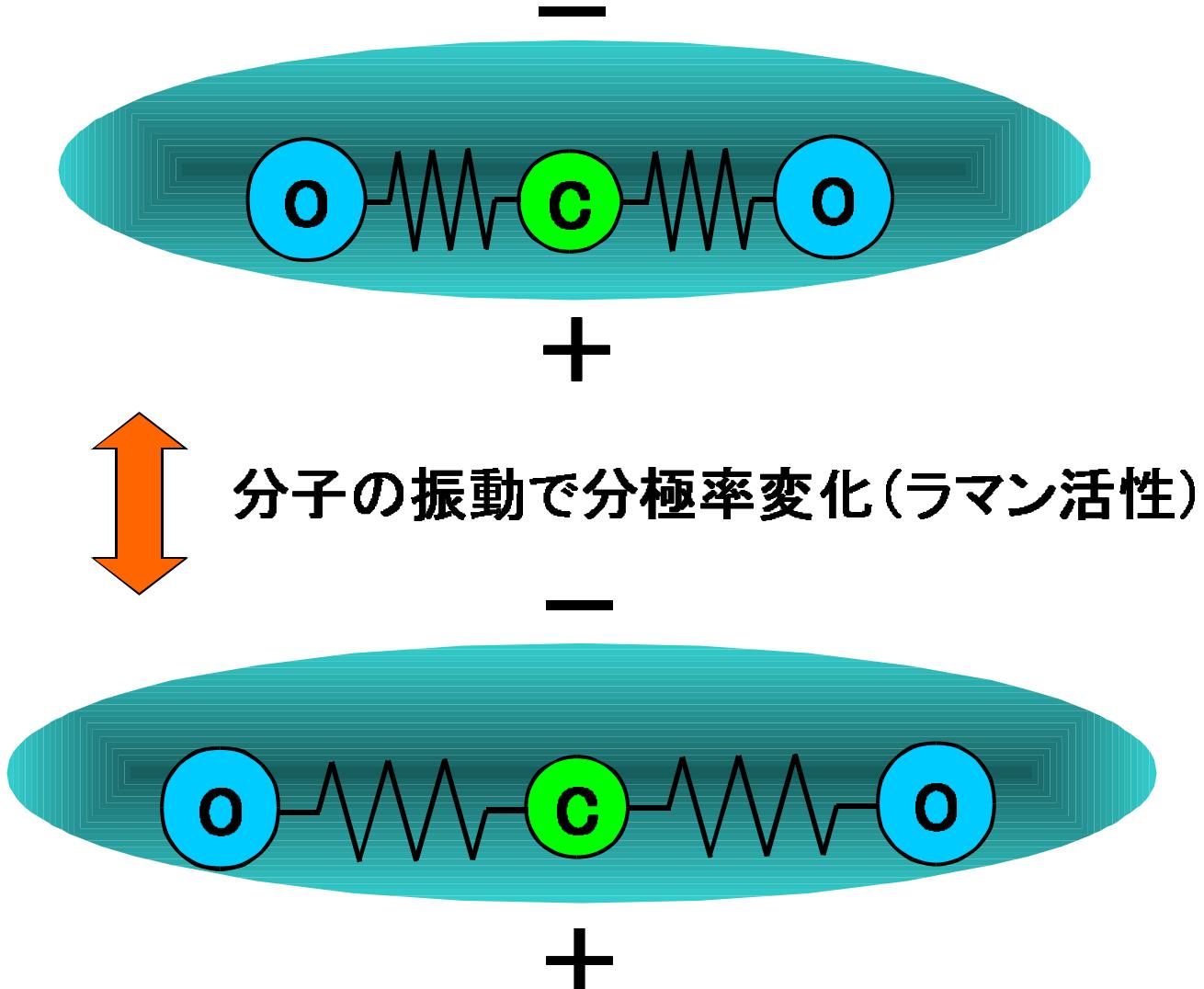


電磁波が発生  
(高周波)

# ラマン散乱のしくみ2

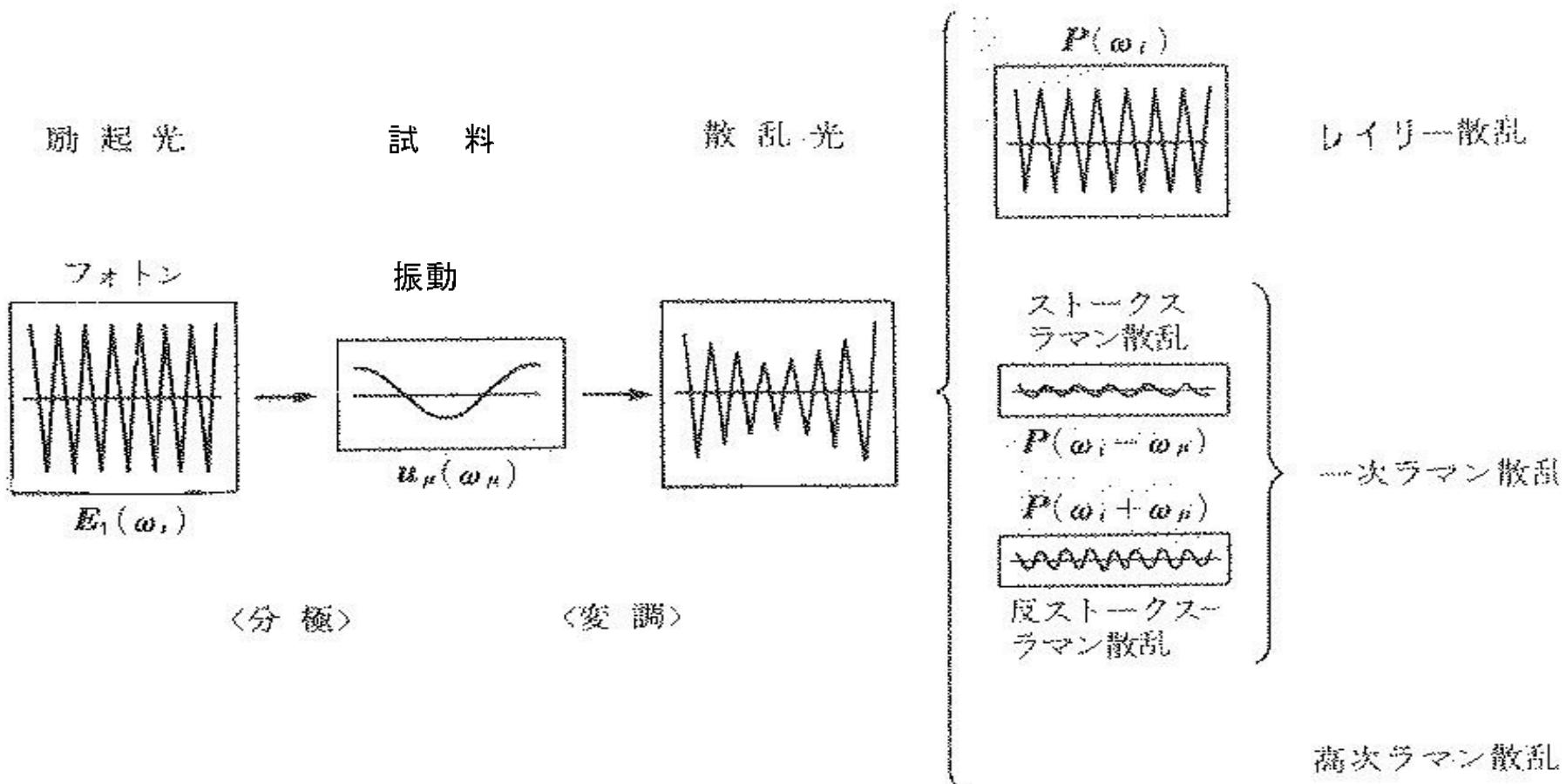


可視のレーザー  
入射光  
(高周波)

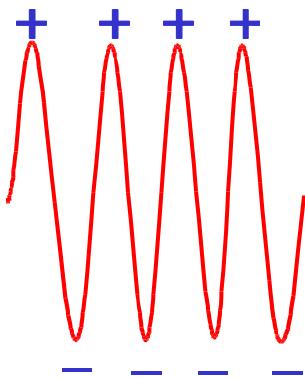


# ラマン散乱のしくみ3

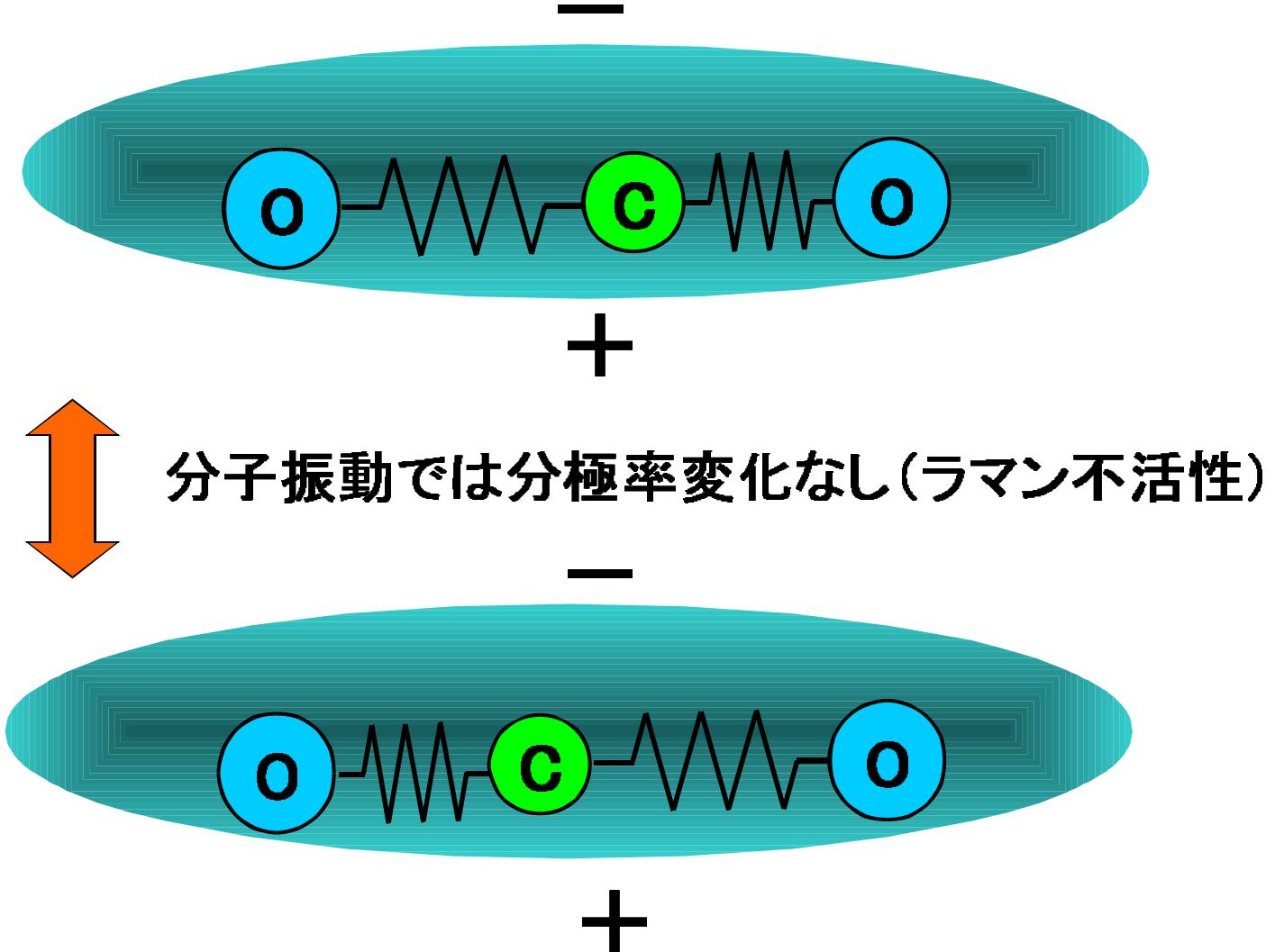
## ラマン散乱の概念図



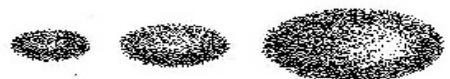
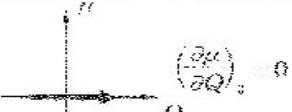
# ラマン散乱のしくみ4



可視のレーザー  
入射光  
(高周波)

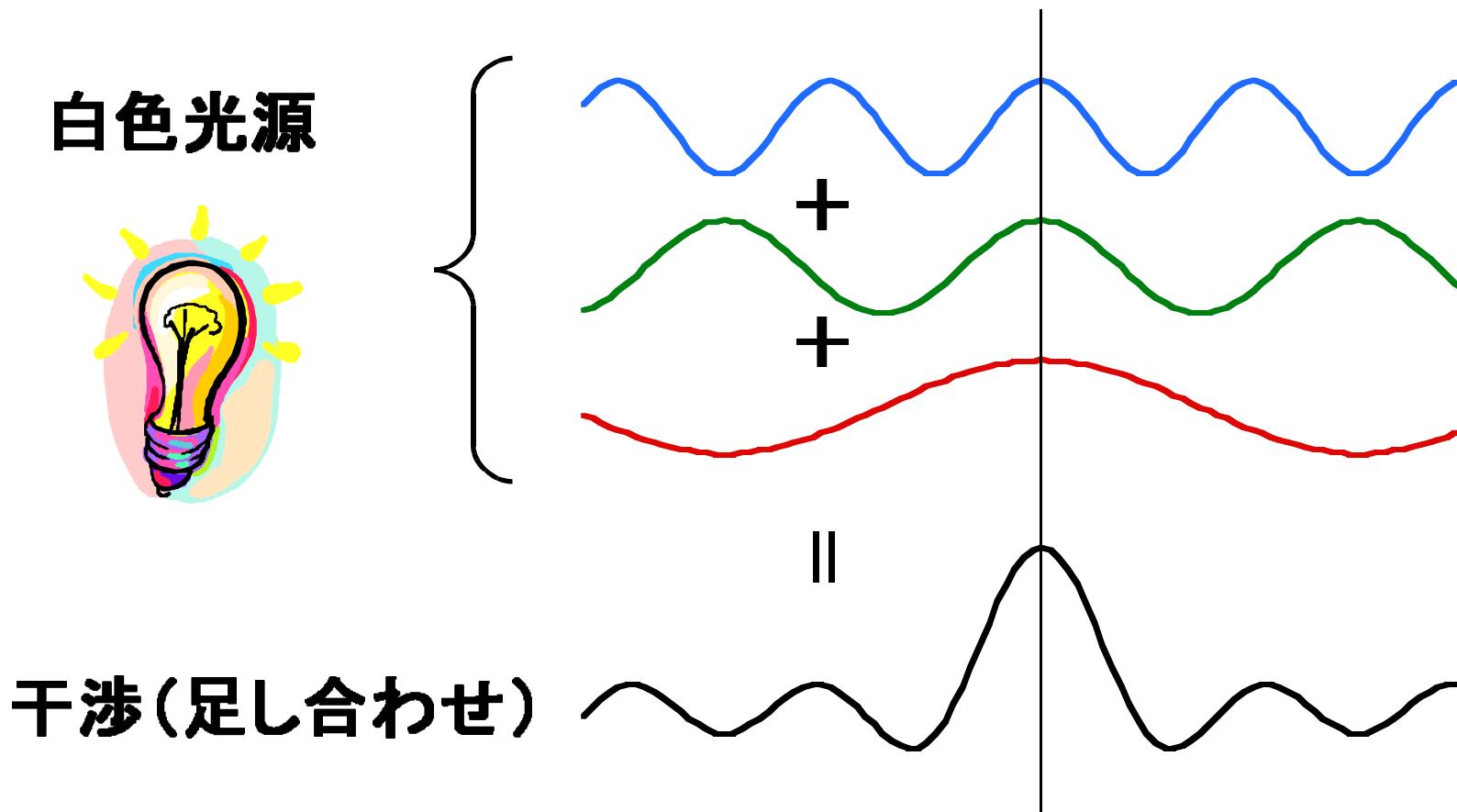


# ラマン散乱と赤外吸収の比較

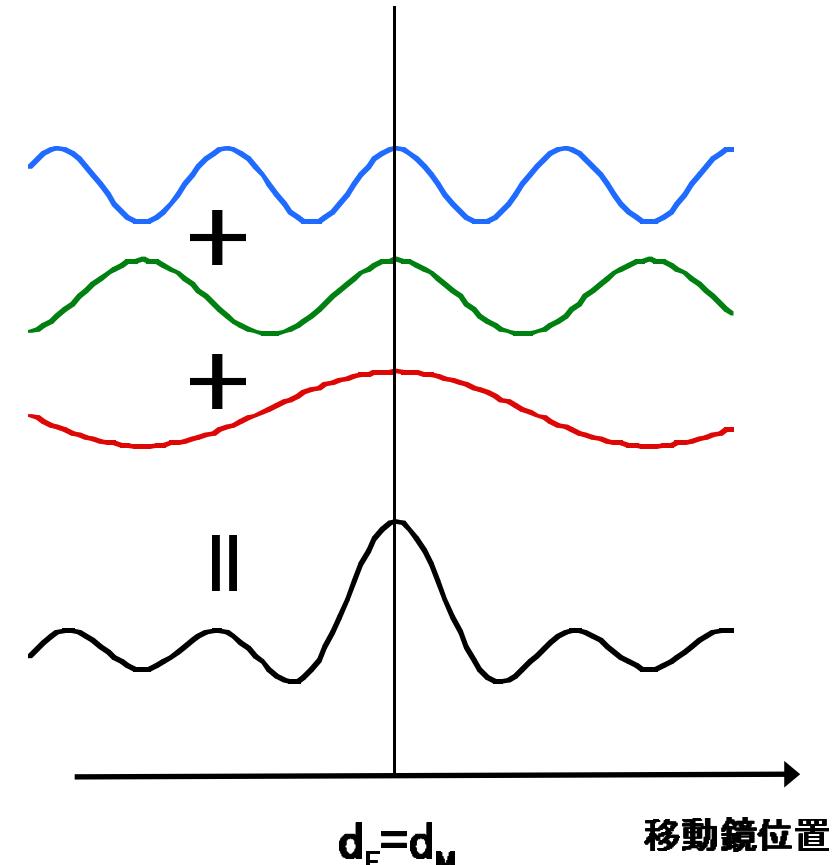
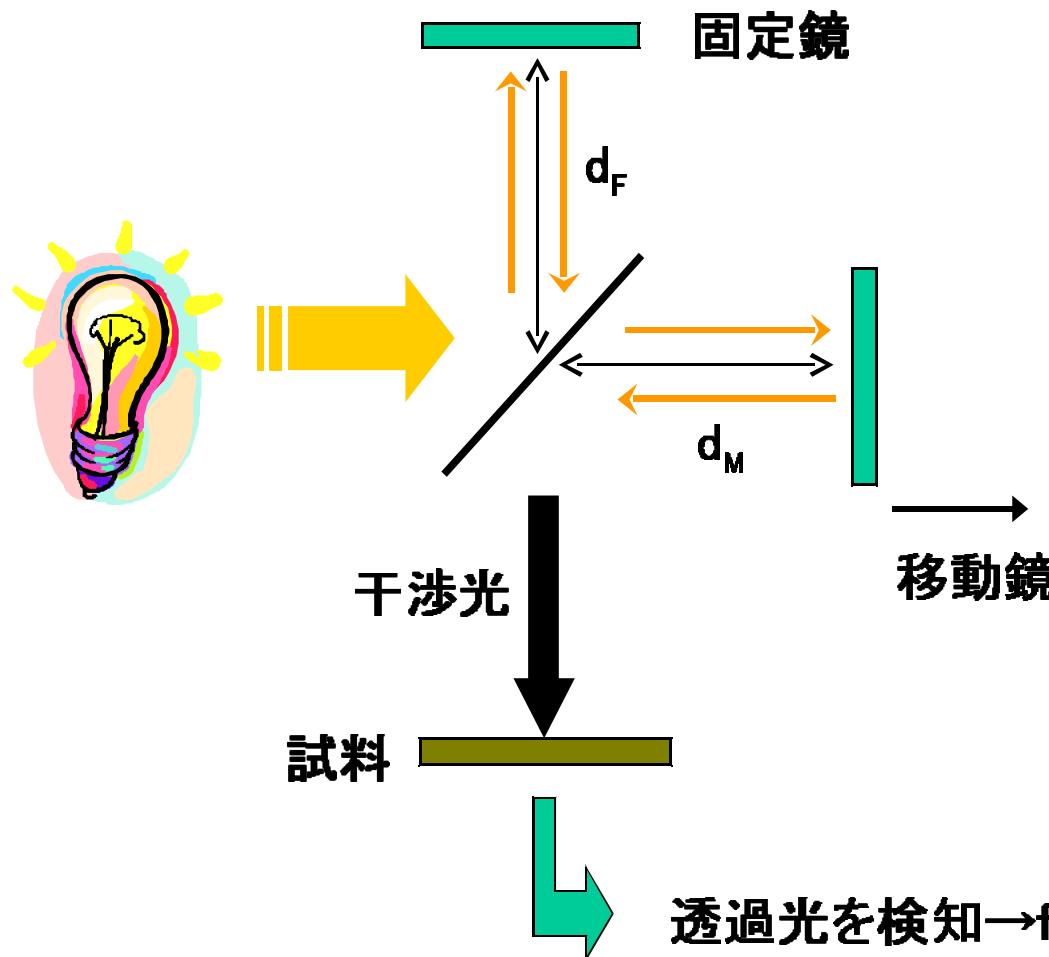
	対称伸縮振動 (symmetric stretching mode)	逆対称伸縮振動 (antisymmetric stretching mode)	変角振動 (bending mode)
	<chem>O=C=O</chem> <chem>O=C=O</chem> <chem>O==C==O</chem>	<chem>O==C=O</chem> <chem>O=C=O</chem> <chem>O=C=O</chem>	<chem>O=C=O</chem> <chem>O=C=O</chem> <chem>O=C=O</chem>
振動変位による分子双極子モーメントの変化			
分極率テンソル成分の微分			
ラマン	活性 ( $\nu_1 = 1340\text{cm}^{-1}$ )	不活性	不活性
運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			
赤外	不活性	活性 $\nu_3 = 2349\text{cm}^{-1}$	活性 $\nu_2 = 667\text{cm}^{-1}$

## 2. 光吸收・透過測定(実験系)

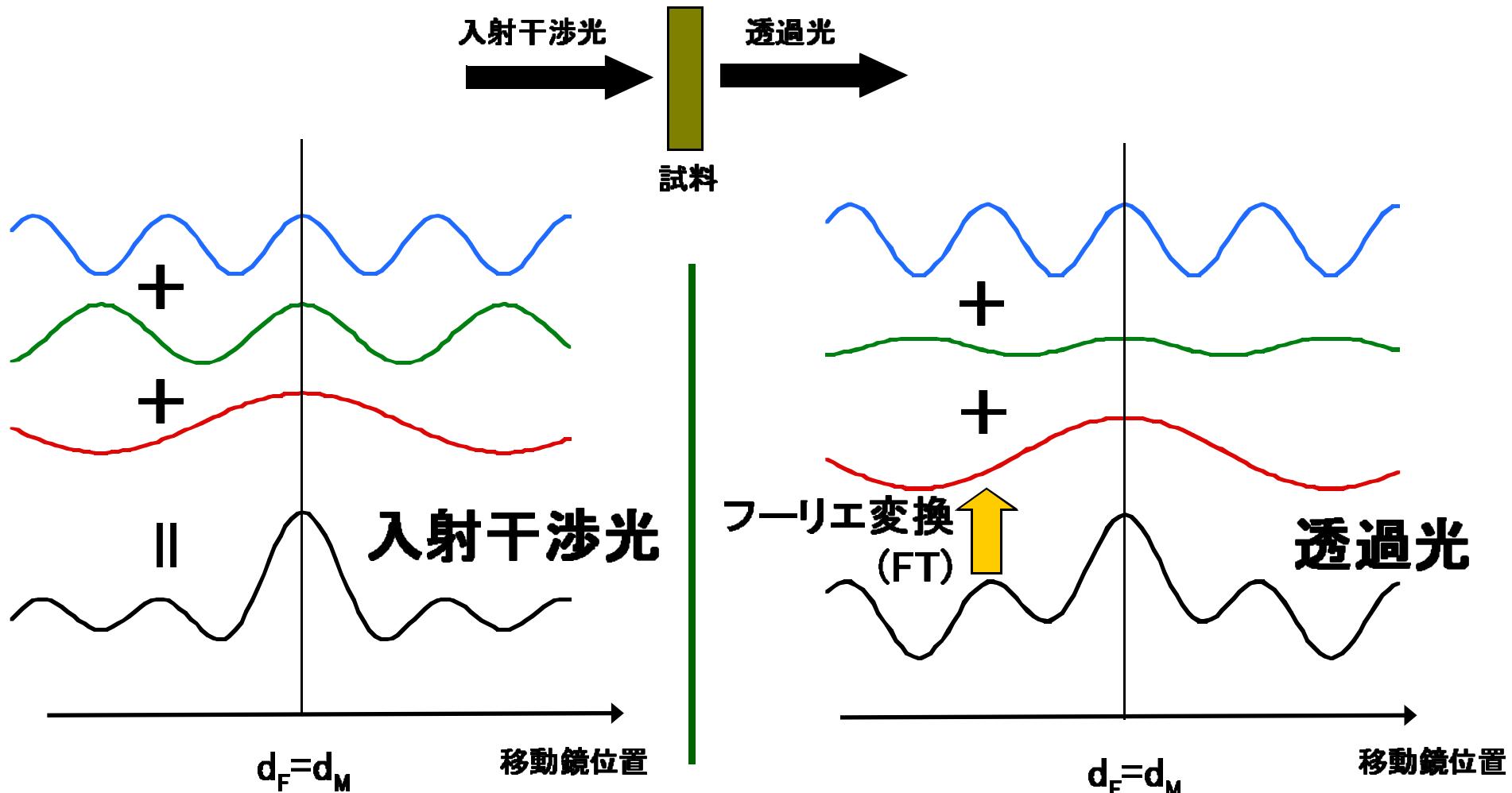
- a) FT-IR法の原理(マイケルソン干渉計)



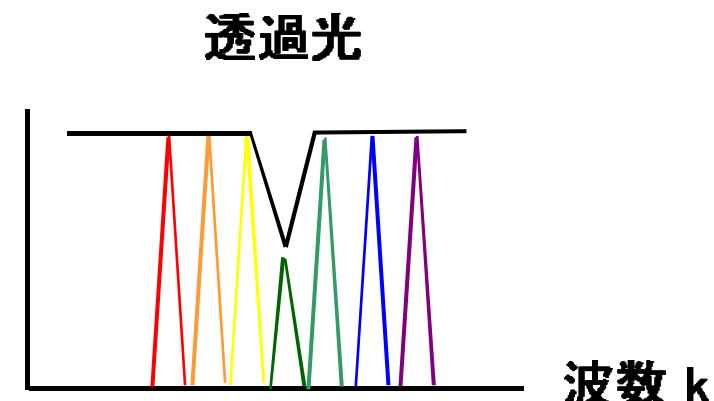
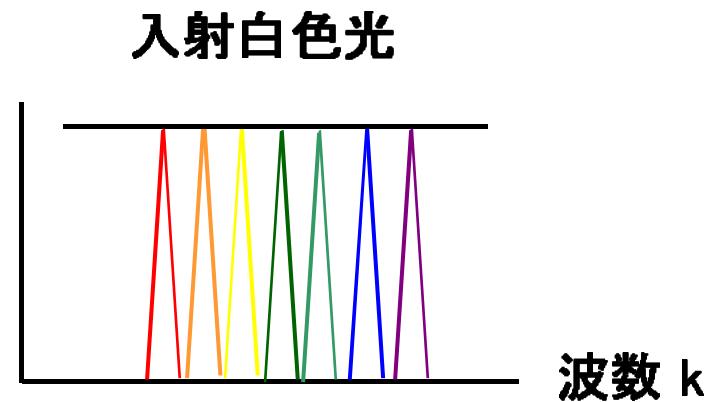
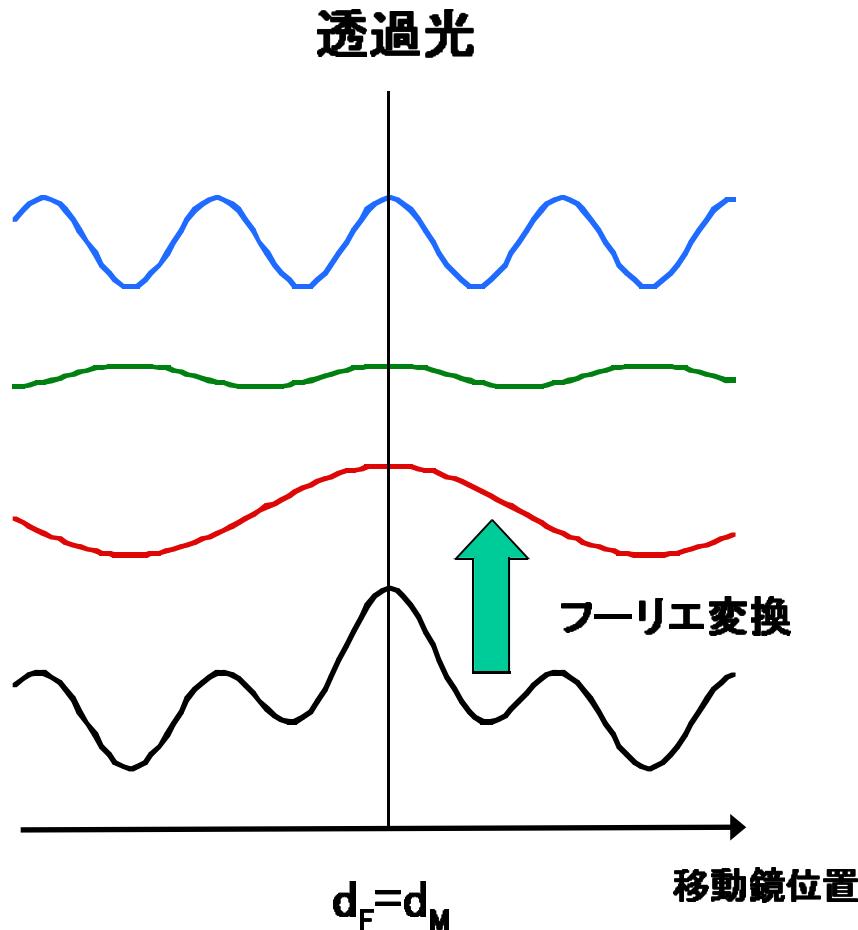
# マイケルソン干渉計



# FT-IR吸収測定

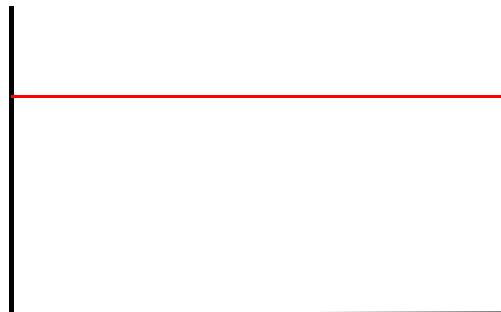


# FT-IR吸収測定(2)

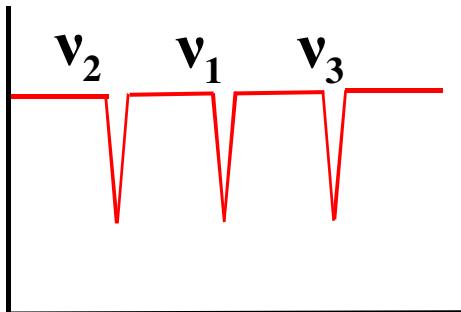


# 透過率・吸光度・吸収係数

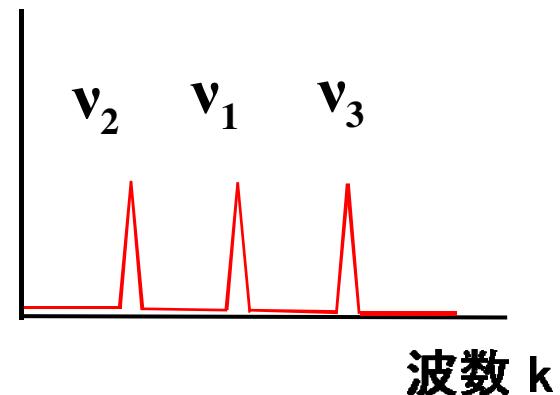
入射光の強度  $I_0$



透過光の強度  $I$



吸光度・吸収係数



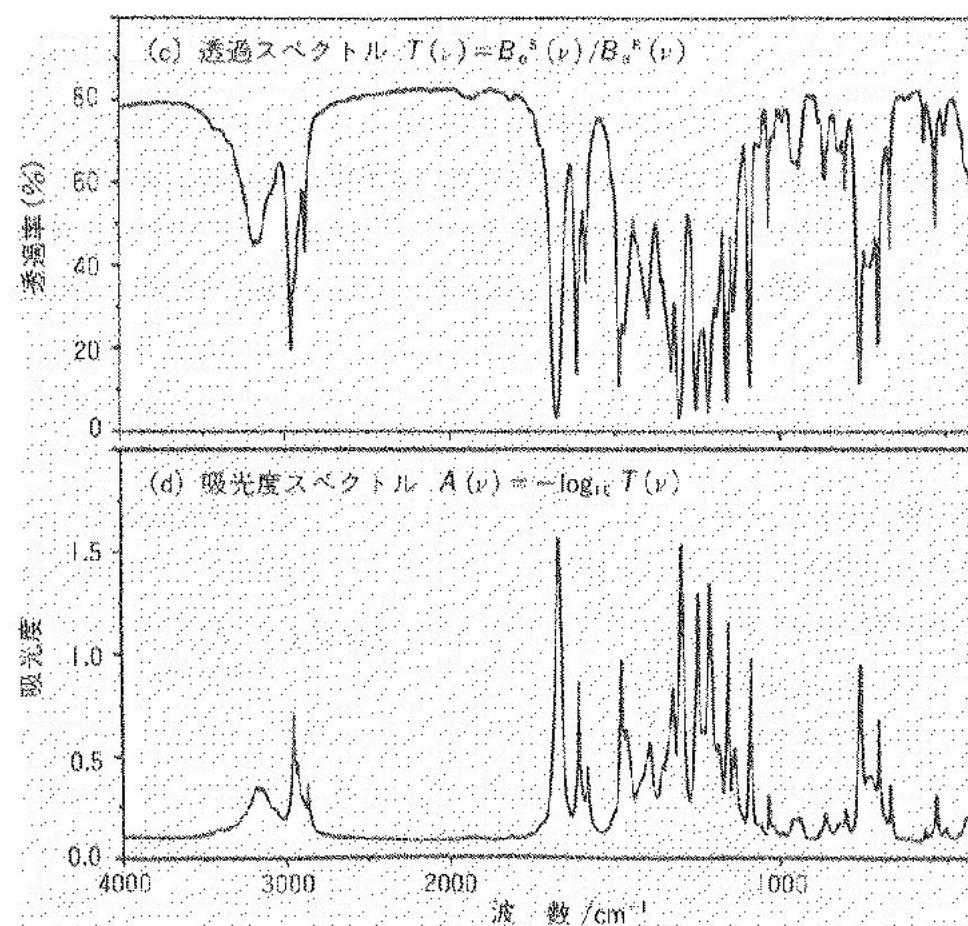
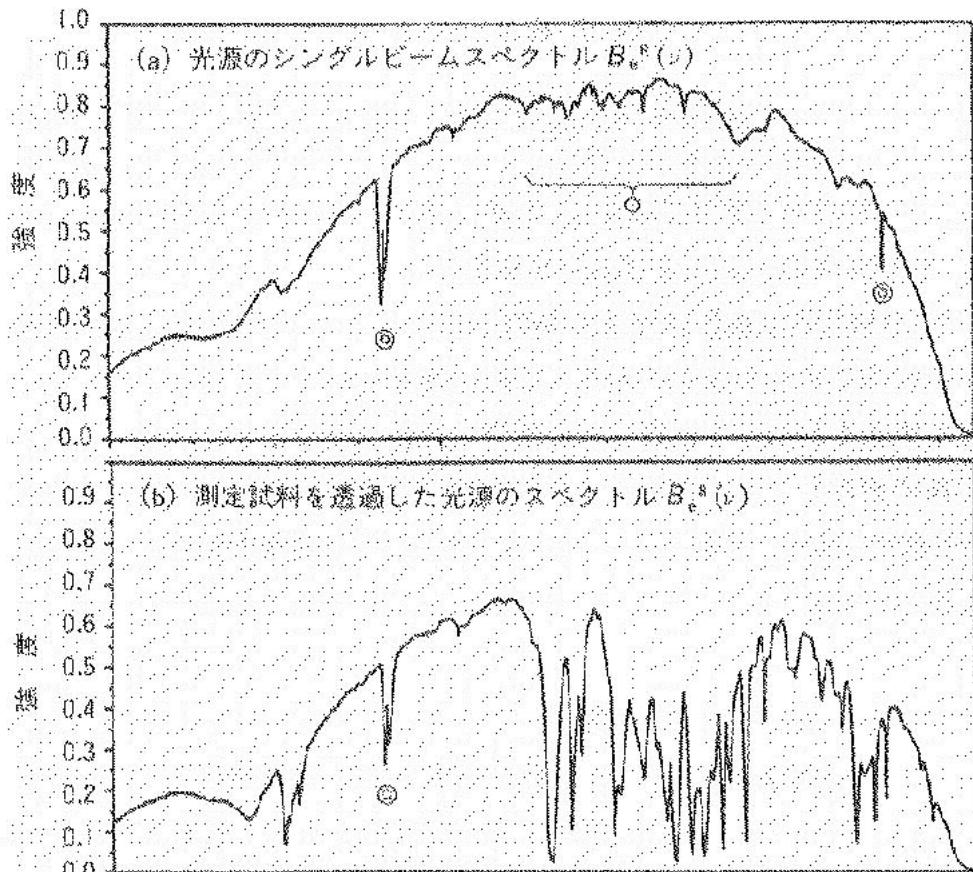
$$\text{透過率} \frac{I}{I_0} = \exp(-\alpha t) (\%)$$

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

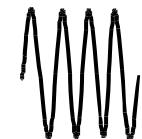
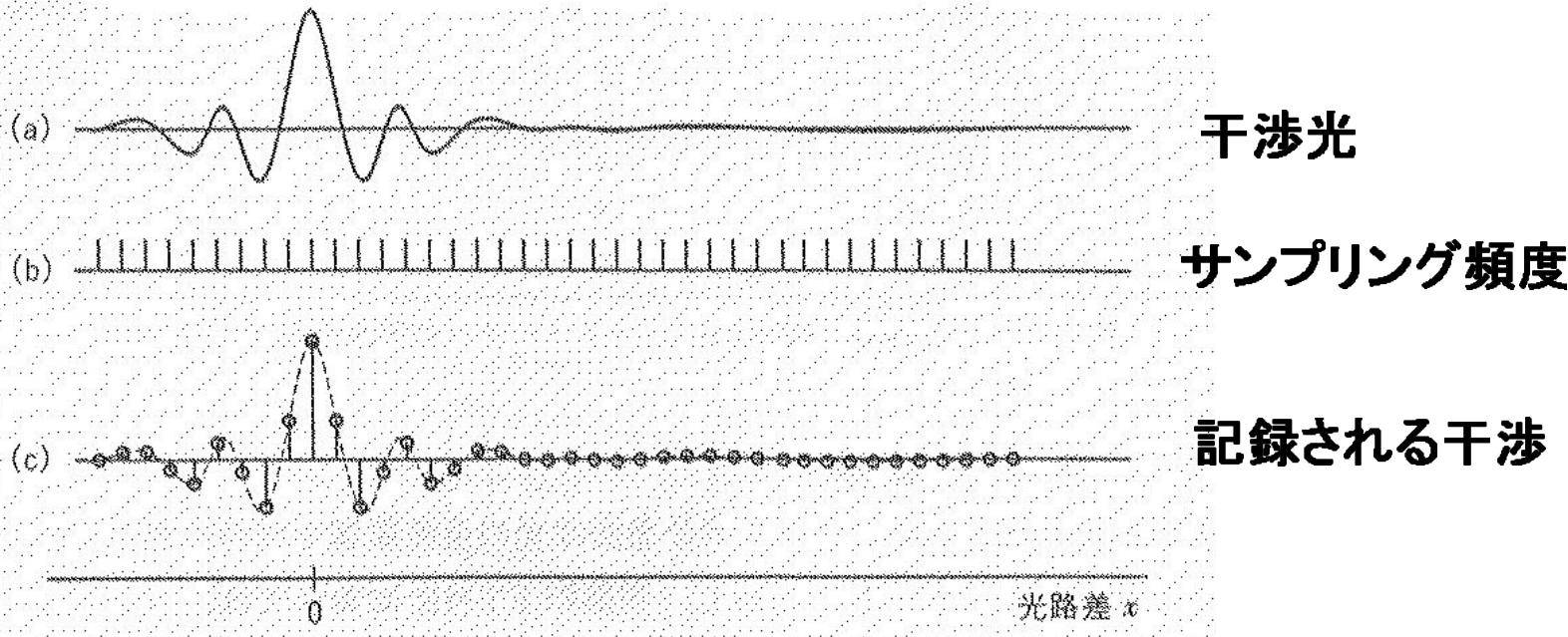
$t$ : 試料厚  $\alpha$ : 吸収係数

**吸光度(absorbance)**  
**光学密度(optical density)**

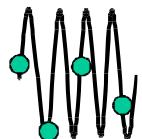
# 実際のスペクトル



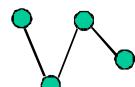
# 透過光のサンプリング



高周波成分が含まれる場合

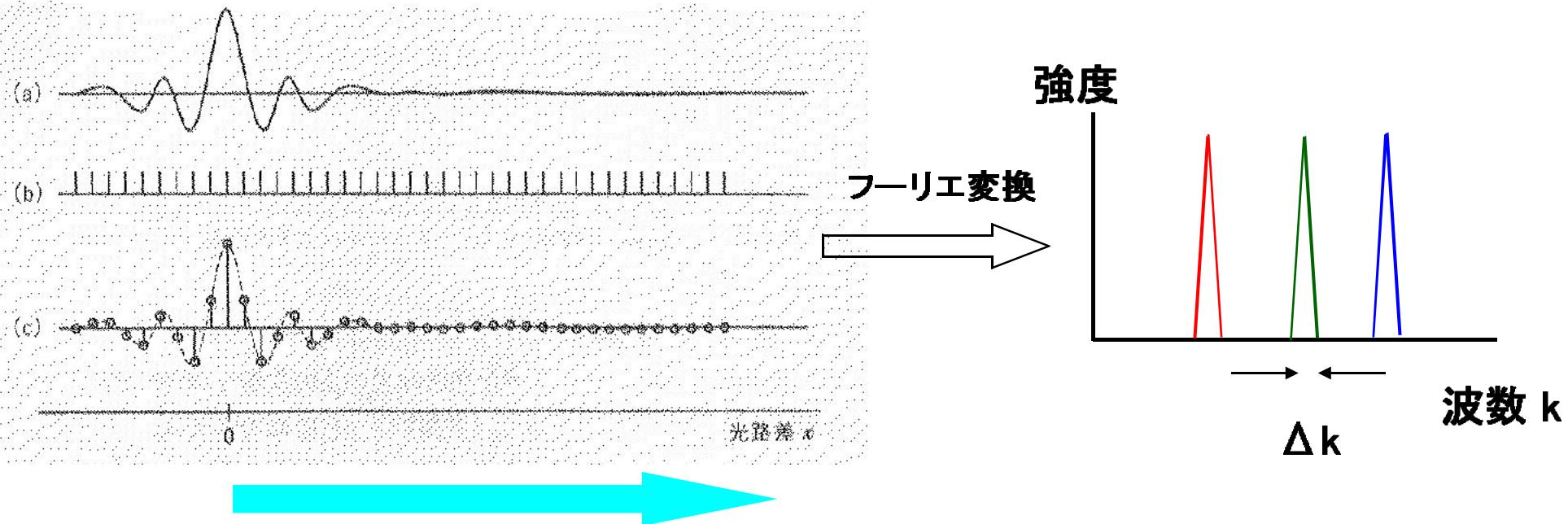


得られる干渉



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

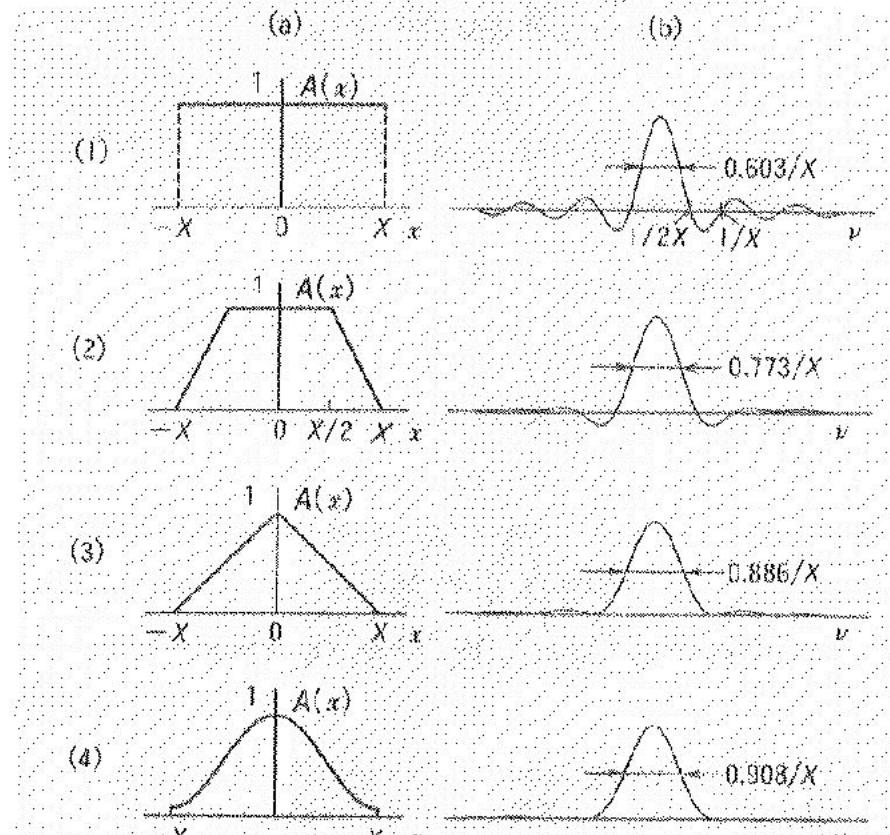


ハイゼンブルグの不確定性原理  $h \approx \Delta x \Delta E = \Delta x (hc \Delta k)$   
つまり  $\Delta x$  が大きいと  $\Delta E$  (または  $\Delta k$ ) が小さくなる

$\Delta k$  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

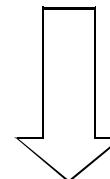
# フーリエ変換におけるアポダイゼーション



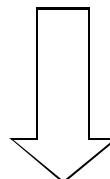
(a) アポダイジング関数, (b) 装置関数  
 (1) 箱型関数, (2) 台形関数, (3) 三角形関数,  
 (4) Hanning関数

代表的なアポダイジング関数と装置関数

$-x$ から $+x$ の領域を  
フーリエ変換する

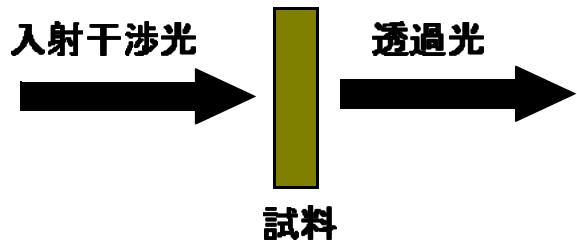


アポダイジング関数  
を指定する必要あり



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、絶縁体を中心)
- 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)