

ラマン分光法

1 はじめに

光分析技術は、非破壊・非接触な測定手法の代表格である。その中でもラマン分光法は、測定対象に特別な前処理を必要とせず、物質の化学同定を可能にする手法であり、幅広い分野の材料分析に利用されている。近年ではラマン分光法と光学顕微鏡を組み合わせたラマン顕微鏡が発展しており、サブミクロンレベルの空間分解能でケミカルイメージングが可能となっている。本稿では、ラマン分光法の原理や特徴、さらにケミカルイメージングの事例を解説する。

2 ラマン分光法

2.1 ラマン散乱

物質にレーザー光を照射したときに発生する散乱光の大部分は、入射光と同じ振動数をもつレイリー散乱光である。このような入射光と散乱光の振動数差がない、すなわち散乱の前後で光子のエネルギーが保存される散乱過程は弾性散乱と呼ばれる。しかし、光子の中には散乱の際、物質とエネルギーをやり取りし、入射光と異なる振動数で散乱されるものもわずかに存在する。散乱の前後で光子のエネルギーが保存されない散乱過程は非弾性散乱と呼ばれ、分子や結晶格子の振動による非弾性散乱光のことをラマン散乱光と呼ぶ。この現象は1928年に

C. V. Raman と K. S. Krishnan によって報告され、発見者の名前が冠された¹⁾。

ラマン散乱の概念をエネルギー状態図と共に図1(a)に示す。エネルギー状態図を用いるとラマン散乱光は、基底状態の分子が振動数 ν の入射光によって仮想準位と呼ばれる準位まで励起した後、振動準位に遷移する際に放射される振動数 ν_r の光として解釈される。つまり入射光とラマン散乱光の振動数差 $|\nu_r - \nu|$ が、分子振動の振動数に相当する。なお仮想準位は実在する量子準位ではなく、入射光によって分子の分極が大きくなった状態を仮想的に表したものである。ラマン散乱には、図1(a)に示したような基底状態から振動準位に遷移することで光子の振動数が低くなるストークス光だけでなく、振動準位から基底状態に遷移することで光子の振動数が高くなるアンチストークス光も存在する。しかし室温付近ではストークス光の強度の方が大きいため、一般的にはストークス光を分析することが多い。

2.2 ラマンスペクトル

図1(a)には振動準位を一つだけ示したが、実際の分子は様々な化学結合から構成されており、振動準位も複数存在する。つまり振動準位に応じた複数の振動数のラマン散乱光が発生する。このラマン散乱光を、回折格子を搭載した分光器で振動数ごとに分解して検出し、分子振動の振動数に相当する入射光との振動数差 $|\nu_r - \nu|$ を横軸、各振動数における光強度を縦軸にプロットすることで、分子振動のスペクトルを得ることができる。このスペクトルをラマンスペクトルと呼び、スペクトルを得る手法がラマン分光法である。実際の横軸は、振動数差ではなく、ラマンシフトと呼ばれる入射光とラマン散乱光の波数(波長の逆数)の差で表記される(単位は cm^{-1})。図1(b)に具体例としてポリエチレンテレフタレート(PET)のラマンスペクトルを示す。分子振動の振動数は化学結合の種類で決まるため、ラマンスペクトルのピーク位置から化学結合の種類を判別できる。分子に含まれる化学結合の種類が分かれば、分子の構造を決定できるため、化学同定が可能になるわけである。そのためラマンスペクトルは「分子の指紋」と呼ばれる。

2.3 ラマン分光法の特徴

ラマン分光法の特徴はいくつかあるが、固体分析に関連した主な利点を以下に挙げる。(1) すりつぶしや薄片化等の前処理が不要で、そのままの状態の試料を測定できる。その意味で非破壊の手法と言える。(2) 化学同定の他にもピーク位置のシフトから残留応力、ピーク幅から結晶性を分析することも可能である。(3) 入射光の波長が任意であるため、可視光域(波長400~800

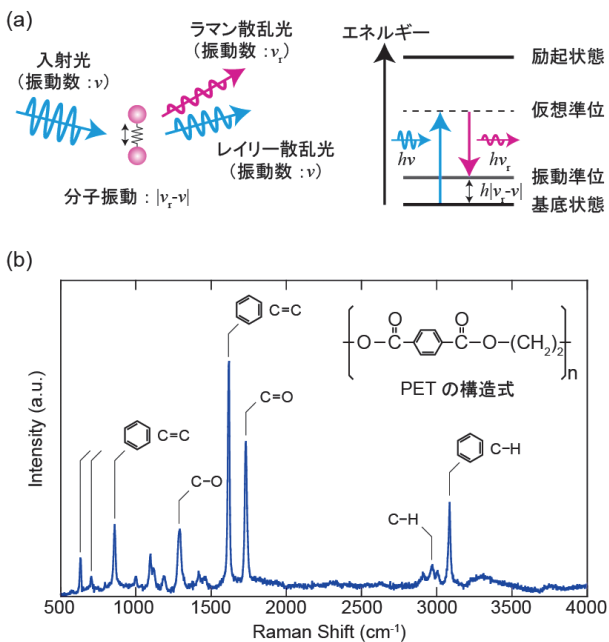


図1 ラマン散乱の概念とラマンスペクトルの例

(a) ラマン散乱の概念。エネルギー状態図において、 h はプランク定数を表す。(b) PETのラマンスペクトル。

nm) のレーザー光を利用することができ、次節で述べるケミカルイメージングにおいて、顕微赤外分光法よりも高いサブミクロンに達する空間分解能を実現できる。

一方、ラマン分光法の難しい点は、ラマン散乱光が極めて微弱な光であるため、 S/N の良いスペクトルを得るためには長い露光時間を必要とすることである。一般的にラマン散乱光の強度は、レイリー散乱光よりも3桁以上小さい²⁾。そのため、かつては「ラマン分光は、ガマン(我慢)分光」とまで言われていた。しかし2000年代に入る頃には、高強度のレーザー光源、レイリー散乱光を除去する光学フィルター、ラマン散乱光を高感度に検出するCCDカメラなどが開発され、露光時間は大幅に短縮されるようになった。このようにしてラマン分光法は、スペクトルを測定する手法からイメージングを行う手法へと発展した。

3 分光分析からケミカルイメージングへ

3.1 ラマン顕微鏡

ラマン顕微鏡は、ラマン分光装置と光学顕微鏡を組み合わせた装置である。ラマン顕微鏡では、光学顕微鏡に搭載された対物レンズを用いて、レーザー光を試料表面に集光し、顕微鏡の試料ステージ(またはレーザー光)を走査しながら各点におけるラマンスペクトルを測定する。測定後、特定の波数を選択し、その波数におけるピーク強度をマッピングすることで、そのピークを持つ物質の空間分布を描き出すことができる。さらに異なる波数におけるピーク強度を色分けしてマッピングすれば、試料に含まれる物質の組成を可視化することが可能となる。このようにスペクトルから抽出した化学情報を可視化するという意味で、ラマン顕微鏡によるイメージングはケミカルイメージングと呼ばれる。このようなイメージングでは、画像の1ピクセルごと一つのスペクトルが必要となるため、画素数に応じた多数のスペクトル測定が必要となる。そのため、測定を高効率化する工夫も行われている³⁾⁴⁾。

3.2 ケミカルイメージングの事例

身近なものを例にとり、ケミカルイメージングを説明しよう。図2(a)はあるカップヨーグルトの蓋の裏面を光学顕微鏡で観察した画像である。直径30 μm 程度の粒子が凝集体を作って広く分布している様子が見取れる。近年ではヨーグルトを蓋に付着しにくくする工夫の一つとして、このような微小な凹凸による撥水効果(ロータス効果⁵⁾)を利用したものが開発されている。では、この粒子は何であろうか? 図2(b)は、図2(a)に示した矩形領域をラマン顕微鏡でケミカルイメージングした画像である。ここで各色は、水色:2886 cm^{-1} 、ピンク:2953 cm^{-1} 、青:3085 cm^{-1} 付近のピーク面積強度のマッピングを表す。図2(a)では同一の物質と思われていた粒子が、図2(b)では水色とピンクに色分けされており、実は異なる物質の混合物であったことがわかる。図2(c)に各色の部分のラマンスペクトルを示すが、スペクトル形状より各色の部分はそれ

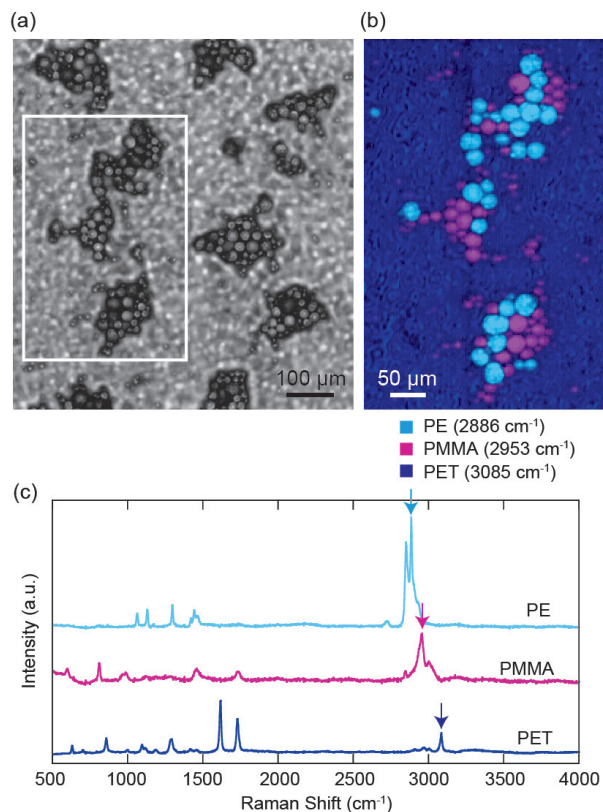


図2 ケミカルイメージの例

倍率10 \times の対物レンズで観察したヨーグルトの蓋の裏面の(a)光学顕微鏡像と(b)矩形領域のケミカルイメージ。(c)ケミカルイメージにおける各色の部分のラマンスペクトル。矢印は画像化の際に使用したピークを示す。

ぞれ、水色:ポリエチレン(PE)、ピンク:ポリメタクリル酸メチル(PMMA)、青:PET、であると特定できる。このようにラマン顕微鏡を用いることで、光学顕微鏡では判別できない物質の違いを可視化することが可能となる。

4 おわりに

本稿では、ラマン分光法の原理からラマン顕微鏡によるケミカルイメージングの基礎までを概説した。現在ラマン顕微鏡は、半導体、ポリマー、電池、製薬、食品など幅広い分野の材料分析に利用されており、今後もその利用はますます拡大するものと期待される。本稿をきっかけにラマン分光法・顕微鏡に興味を持っていただければ幸いです。

文 献

- 1) C.V. Raman, K. S. Krishnan : *Nature*, **121**, 501 (1928).
- 2) G. Turrell, J. Corset (Ed.) : "Raman Microscopy: Developments and Applications", (1996), (Elsevier Sci. Pub., Amsterdam).
- 3) 齋藤広大, 青木克仁, 足立真理子 : ぶんせき (*Bunseki*), **2022**, 35.
- 4) K. Hamada, K. Fujita, N. I. Smith, M. Kobayashi, Y. Inouye, S. Kawata : *J. Biomed. Opt.*, **13**, 044027 (2008).
- 5) 西川浩之 : 表面技術, **67**, 482 (2016).

[ナノフoton株式会社 齋藤 広大]