

# 日本分光学会 第46回夏季セミナー

西村 真弓

工学系技術支援室 分析・物質技術系

## はじめに

業務としてレーザーラマン分光光度計を用いた顕微ラマン測定を行っており、学生および研究者からの依頼を受けて実施している。その際に、ラマン分光法の原理や特徴について、またどのような情報を得ることができるか、といったことについて質問を受けることが多くあるため、最新のラマン分光における発展について習得したいと感じた。本セミナーにおいて改めてラマン分光法の基礎を学びまたどのようなサンプルに対して応用できるかという最新の知見を習得することを目的とし、担当業務であるラマン測定への理解を深めるとともにユーザーへのラマン装置利用の拡大を目指すために参加した。その内容について報告する。

## 1. 開催詳細について

平成22年8月31日、9月1日に幕張メッセ国際会議場において社団法人日本分光学会主催のもとで開催された。一日目は「ラマン分光法」、二日目は「顕微分光法～ナノ・マイクロの世界を見る分光法～」というテーマの下に各講演が実施された。業務に関連のある講義についてのプログラムを表1に示す。

表1. 第46回夏季セミナープログラム

(敬称略)

日程	内容
8月31日(火) [ラマン分光法]	1) いまラマン分光で見えること (東京大学 浜口宏夫)
	2) ラマン分光の基礎と実際 (学習院大学 岩田耕一)
	3) ラマン分光の応用：基礎科学 (早稲田大学 古川行夫)
	4) ラマン分光の応用：工業分析 (東レリサーチセンター 吉川正信)
9月1日(水)	5) 赤外・ラマン顕微分光法 (大阪大学 橋本守)

## 2. 内容概略

### 1) いまラマン分光で見えること

C.V. Ramanらによるラマン散乱光の発見から水島三一郎氏によって回転異性体の存在がラマンで実証されたこと、島内武彦氏の基準振動解析や共鳴ラマン散乱で適用されるAlbrechtのA項B項などについて、ラマン分光の一連の歴史を大まかに学ぶことができた。また、「ハイパーラマン」を用いることで単一溶媒分子の検出が可能となったことや、生きている単一細胞のスペクトルを得ることに成功し、ミトコンドリアの呼吸振動につながるデータ取得について紹介した。

### 2) ラマン分光の基礎と実際

ラマン分光における測定原理を中心に、光源/レーザー/光学配置/分光器/検出器など装置の構成、ストークス散乱やアンチストークス散乱、Placzekの分極率近似式などといった基本的な学識について示した。

### 3) ラマン分光の応用：基礎科学

IRとラマンは類似した分光法として知られているが、両者は選択律が異なり相補的であるということについて言及した後、各自がどのような点で優れているかを双方間で比較した。ラマンは蛍光に弱くレーザーで損傷の場合もある為、適用範囲・感度・微小なスペクトル変化を感知するにはIRが適している。空間分解能・時間分解測定ではラマンが優れており、ガラス容器中で測定可能という点からin situ測定にも適している。またラマンでは結晶とアモルファス状態のスペクトル変化が顕著である為、結晶多形の判別にも利用されている。

### 4) ラマン分光の応用：工業分析

ラマン分光法の原理・特徴、赤外分光法との比較、測定上の注意（蛍光やダメージ）など基礎的な知識についてまずは簡単に説明した。高分子材料への応用分野では微小部構造評価により配向度・結晶化度を測定し品質確認に用いられているという工業分析の現状がわかり、また各種表面分析法として全反射(ATR)法、表面増強ラマン(SERS)効果、共鳴ラマン効果(例:DLC)などが利用されていることや、最新の顕微ラマン装置の開発では光学顕微鏡に替えて電子顕微鏡を用いる検討がされていることを知ることができた。

### 5) 赤外・ラマン顕微分光法

ラマン分光の原理から触れ、ストークス散乱とアンチストークス散乱やPlaczekの分極率近似式について解説を加えた。新たに言及した点としてラマン光と蛍光の強度があげられ、ラマン散乱断面積は $10^{-30}\text{cm}^2$ 程度に対し蛍光色素の発光断面積は $10^{-16}\text{cm}^2$ で散乱光は格段に弱いということがわかった。また装置の構成について、L-N<sub>2</sub>冷却検出器はダークノイズが少なく長時間露光が可能であるということが新しい知見であった。また低波数領域をみるにはトリプル分光器が適しているが、高速スペクトルをとるにはシングルが多いという現在のラマン分光器の傾向を学んだ。

## 終わりに

本セミナーはテキストにそった内容で進められており、そのテキストの著者らが講師陣を務めてくれたおかげで通常読み進めていたテキストへの理解をより深めることができた。最新のラマン分光ではマッピングの高速化が進んだことでミトコンドリアの呼吸振動まで観測できたことや、顕微ラマンでは光学顕微鏡から電子顕微鏡へと進化しナノレベルの測定が可能になりつつある現状を知ることができ非常に有意義であった。また、業務に反映できる知見として、ラマン分光の原理や特徴を復習できた他、CCD検出器の冷却様式の違いによる特徴(液体窒素冷却様式はダークノイズが少なく長時間の露光が可能)や、ラマンでは見ることの難しい蛍光を発するサンプルへの新たな対処法(照射時間を長時間にすることで蛍光を低減できた、アパーチャで絞ることでも対応できた)、ストークス散乱とアンチストークス散乱との強度比で温度を見積もることが可能、シングル分光器（現装置）の利点等の知見があげられ、得られた成果は多々あった。今後はこれらの知見を活かしつつ、自信を持って業務を進めていきたいと思う。

## 謝辞

本セミナーの講義を担当して下さった先生方ならびに企画・運営して下さいました皆様に心より感謝致します。