

レーザーラマンに関する研修

名古屋大学工学部・工学研究科技術部 駒井慎一*、調子晴久*

はじめに

本年 11 月より、機器分析室が仮発足し当技術部から駒井、調子をはじめとした 4 名が支援技官として研究科長から委嘱状が 11 月 1 日付けで発令された。

機器分析室に設置される機器は 11 機種の手配であるが、現在はレーザーラマン分光計、全自動元素分析計の 2 機種が設置されている。

レーザーラマン分光計を駒井、調子が依頼測定を担当するため、本装置の操作習熟を目的とした研修を行なった。

1. レーザーラマン分光法とは

入射光とは異なる振動数の光が散乱する現象をラマン散乱と呼び、ラマン散乱光と入射光との振動数の差は、散乱する分子の分子振動の振動数に等しいので、ラマン分光で分子振動のスペクトルが観察できる。分子振動により、分子の同定、確認、分子構造の特長の研究に用いられることに関しては、ラマン散乱と赤外吸収に大差はないが、水溶液に対する実験が赤外吸収では非常に難しいのに対し、ラマン散乱では非常にやりやすい点が相違点の一つである¹⁾。

2. 測定

2-1. 測定装置

機種：日本分光 NRS 1000 (図 1)

本機種の特長

レーザービーム

対物レンズ

100 X 1 μ m

20 X 4 μ m

観察場所が容易に
選択できる。

ガラスを透過する
ため、液体試料が
測定できサンプル
作りが容易である。

2-2. セルの製作

試料のセッティングは、

液体試料ではキャピラ
リー法、 固体試料で
は、電子顕微鏡観察等



図 1 測定装置

*分析・物質技術系

で使用されるカバーガラスに挟み込む方法。少量の粉末試料ではキャピラリー法が使用される。

我々は、キャピラリー法について、様々な形のキャピラリーセルを製作し測定を行った。キャピラリーセルの形を図2に示す。

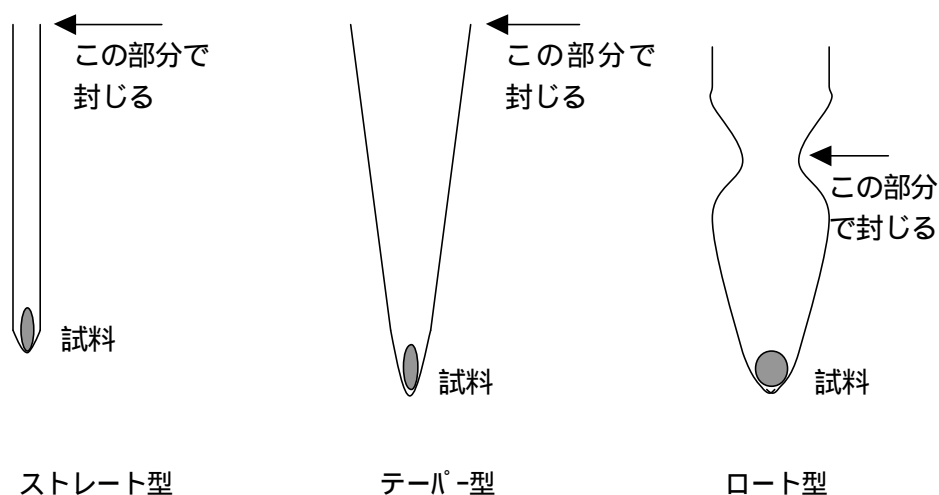


図2 キャピラリーセル

ストレート型：ガラス管の径がストレートのもので、液体試料をシリンジで注入する。

テーパ型：ガラス管の上部の径を大きくして、粉末試料を入れやすくしてある。

ロート型：テーパ型よりも上部の径をさらに大きくして、真中にくびれをつくることにより封じやすくしてある。液体、粉末試料に使用。

テーパ型、ロート型共に、レーザー照射部は管径が小さく絞ってあるために少量の試料で測定が出来る。

2-3. 試料の測定

液体試料：THF、メタノール、クロロホルム、アセトン。

固体試料： V_2O_5 、 TiO_2 、 V_2O_5/TiO_2 。

測定条件：レーザー 532.3 nm 10 mW、積算回数 2、露光時間 30 sec。

試料を図3の試料台に載せ、対物レンズ X5 で焦点を合わせ測定した。

2-3. 測定結果

測定結果を、図4～13に示した。

メタノールをガラスキャピラリーセルに充填し、測定したところは文献²⁾の結果とは違っていた。

図4の結果は、ガラスキャピラリーセルの封管部、つまり、ガラスの部分と試料を測定している可能性がある。これを確認するため、ガラスキャピラリーセルの封管部の測定をおこなった。

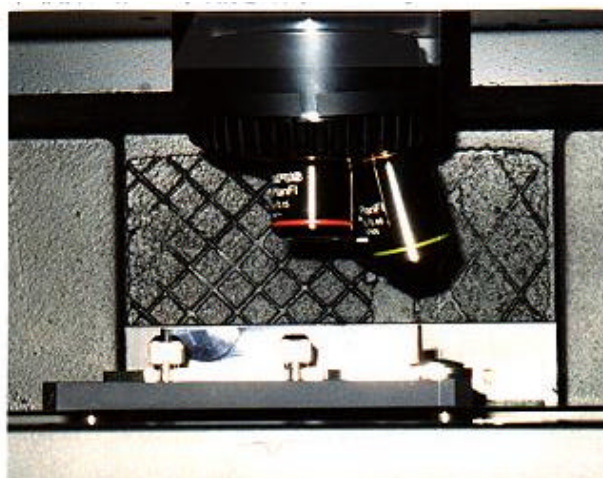


図3 試料台

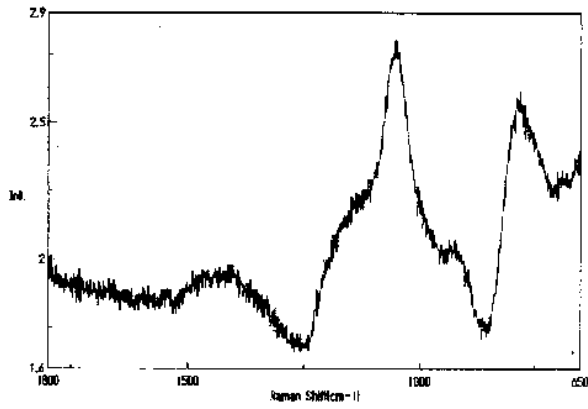


図4 メタノール

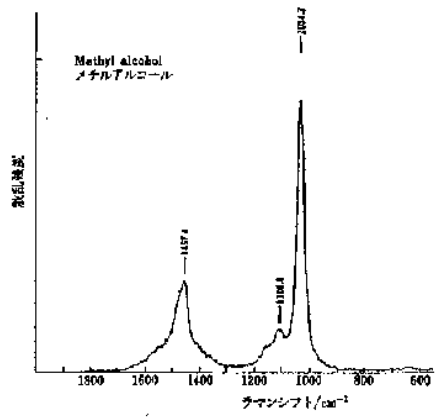


図5 メタノール(文献)

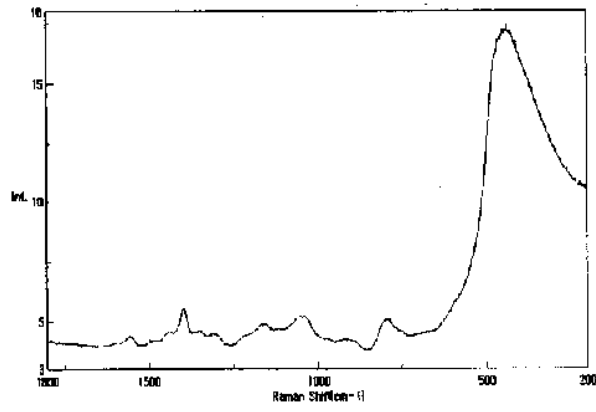


図6 ガラス封管部

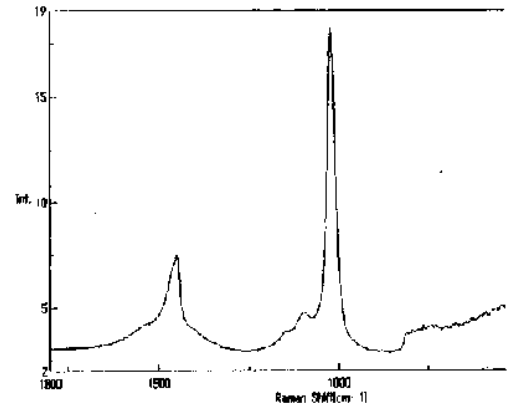


図7 メタノール

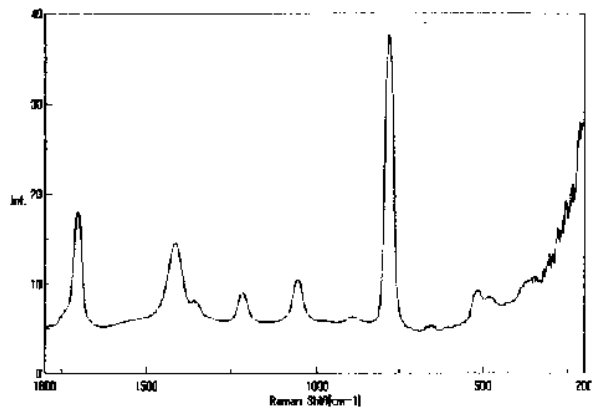


図8 アセトン

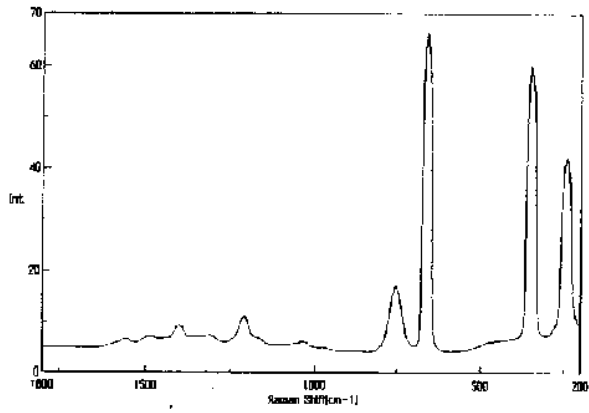


図9 クロロホルム

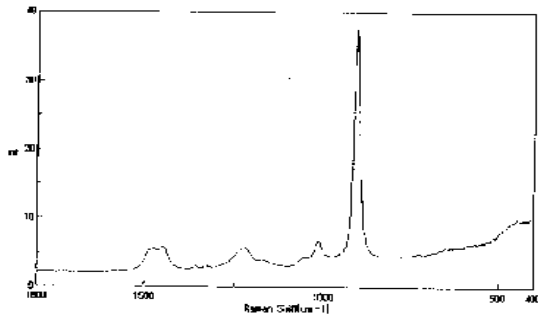


図 10 THF

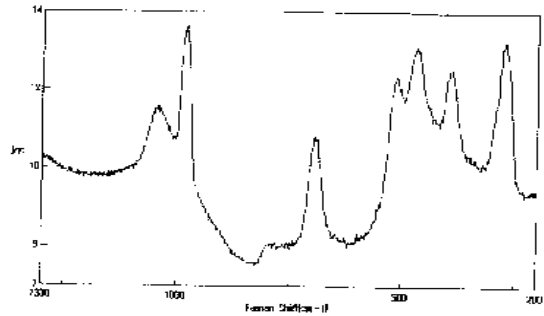


図 11 V₂O₅

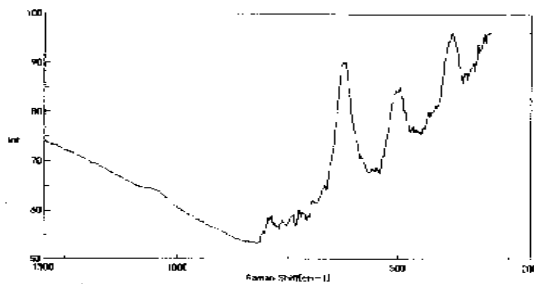


図 12 TiO₂

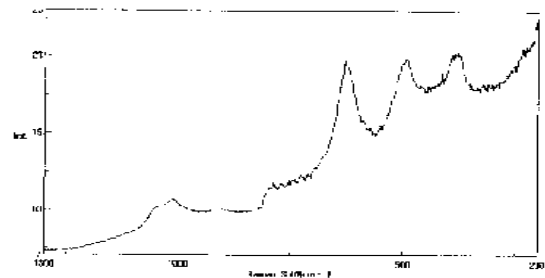


図 13 V₂O₅/TiO₂

図 6 で示すように 500(cm⁻¹)付近にかなり巨大なガラスのラマンシフトが観察され、図 4 はガラスとメタノールのラマンスペクトルを観察することが確認された。

そこで、キャピラリーセルに充填された液体試料の顕微鏡の焦点を合わせる方法として、先ず、ガラス封管部を避け、ガラスキャピラリーに焦点を合わせる。次に焦点をガラス表面よりアンダーに合わせる。この操作により液体試料に焦点が合ったとしてレーザー光を当てて測定したところ、図 7 のメタノールのみラマンスペクトルが得られ、この結果は文献(図 5)とよく一致した。アセトン等の液体試料にも上記の手順で測定したところ、これらについても文献²⁾の結果とよく一致した(図 8,9,10)。一方、キャピラリーセルに充填した固体試料の焦点は、上記の操作手順をしなくてもスムーズに合わせることが出来た(図 11,12,13)。

これらの結果から、キャピラリーセルに充填した液体試料では上記の操作手順に従えば確実に測定できることがわかった。

3.まとめ

液体試料、粉末の固体試料はガラスキャピラリーセルを使用することにより、装置の汚れが防止できる。

重金属等の有害な試料をガラスキャピラリーセルに封入することで、測定者への健康危害を防ぐことができる。

キャピラリー法を粉末試料に適用すると、ガラスキャピラリーからの散乱光が妨害となり焦点が合わせにくいとされている²⁾が、本装置では液体試料よりも固体粉末試料の方が顕微鏡による視野探しおよび焦点が合わせやすかった。

1)機器分析のてびき 化学同人

2)ラマン分光法 日本分光学会 測定法シリーズ 17