

技術資料

ラマン分光法の特徴を活かした3つの分析事例

近藤 千尋^{*1)}

Three Analysis Examples by Raman Spectroscopy

KONDO Chihiro^{*1)}

ラマン分光法は、分子固有の振動エネルギーに基づく情報から材料同定や構造評価ができる有用な分析手法である。当所では平成29年度に顕微レーザーラマン分光測定装置（日本分光(株)製 NRS-7500）を導入し、機器開放や共同研究を通して技術支援の促進を図っているが、同様の分光分析手法の一つである赤外分光法と比べて汎用性に劣り、認知度も低いのが実情である。

本資料では、ラマン分光法の原理やラマン分光装置の使い方について述べた後、技術支援業務において、ラマン分光法の特徴を活かした分析事例を紹介する。

1. 緒言

分析化学における代表的な分光分析手法に、赤外分光法とラマン分光法がある。前者は有機化合物を扱う研究では馴染みの分析手法で、赤外分光法を利用したフーリエ変換赤外分光光度計（FT-IR）は当所では日常的に使用されているが、後者に関しては浸透普及していない。その理由は後で述べるが、当所に寄せられる技術相談は異物調査が多く、材料同定で使いづらい点がネックとなっている。一方で、FT-IR 分析では得られない情報がラマン分析の結果得られることもあり、両手法の原理や特徴を理解して適切に使い分けることで、材料分析を効率良く行うことができる。

2. 原理

2.1 ラマン分光法^{1),2)}

物質（分子）に光を照射すると、光と分子が相互作用して反射や吸収、散乱、発光などの現象が起こる。赤外分光法は、分子に赤外光を照射したときの分子の振動エネルギー（ $h\nu$ 、 h :プランク定数（ 6.626×10^{-34} Js）、 ν :光の振動数）分に相当する光吸収を観測するのに対し、ラマン分光法では、分子に単色レーザー光を入射したときの散乱光、特にラマン散乱光を観測する。散乱光の中には、入射光と同じ振動数を持つレイリー散乱光と、強度がレイリー散乱の 10^{-6} オーダーと極めて微弱な、分子の振動エネルギー（ $h\nu$ ）分が増減したラマン散乱光が存在している（図1）。ラマン散乱のうち、入射光より低い振動数（長波長）側に観測されるものをストークスラ

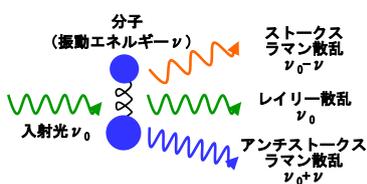


図1 分子の光散乱

マン散乱、高い振動数（短波長）側に観測されるものをアンチストークスラマン散乱と呼び、エネルギーダイアグラムで表すと図2のようになる。大半の分子は常温で振動基底状態にあるため、振動準位が一つ上に遷移するストークスラマン散乱の方が、アンチストークスラマン散乱よりもはるかに強い強度を持つ。

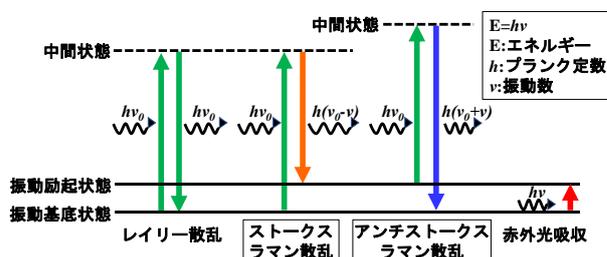


図2 レイリー散乱、ラマン散乱および赤外光吸収のエネルギー遷移

2.2 顕微レーザーラマン分光測定装置

2.2.1 装置の構成

当所保有の顕微レーザーラマン分光測定装置（日本分光(株)製 NRS-7500、図3）は、ラマン分光光度計に共焦点光学系の顕微鏡が組み込まれた構造で、狙った場所のラマン分析を行うことができる。レーザー光を顕微鏡用対物レンズによりステージ上の試料に照射し、試料からの散乱光を同レンズにて集光し、リジェクションフィルタを通してレイリー散乱光を除去することで分光器にラマン散乱光を導く。分光器の回折格子（グレーティング）により分光した光を CCD 検出器で波長毎に検出し、ラマンスペクトルとして出力する（図4）。なお、励起光源は UV レーザ 355 nm、可視レーザー 532 nm、近赤外レーザー 785 nm の3波長から選択できる。



図3 装置の外観

*1) 機械・電気・材料グループ

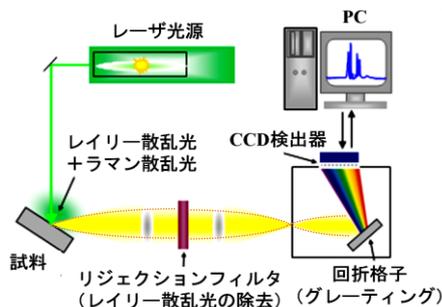


図4 レーザラマン分光測定装置の構成
(日本分光(株)ウェブサイト³⁾より引用改変)

2.2.2 ラマンスペクトル^{1),2)}

ラマンスペクトルの縦軸はラマン散乱光の強度、横軸は入射(励起)光と散乱光のエネルギー差を波数(波長の逆数)差として、ラマンシフト(cm^{-1})で表す。2.1で述べた理由から強度が大きいストークスラマン散乱光を測定し、右から左に向かってラマンシフトが増大するように表示すると赤外吸収(IR)スペクトルと対比できる。即ち、直接的、間接的の違いはあるものの赤外分光法もラマン分光法も振動準位を測定する分光手法であり、分子骨格や官能基により固有の振動エネルギーを持つことから材料の定性分析が可能となる。ただし、ラマンスペクトルとIRスペクトルが相補的な関係と呼ばれるように、各スペクトルから得られる情報は同じものにはならない。詳しい説明は割愛するが、赤外分光法では振動に伴い電気双極子モーメントが変化することで赤外活性、ラマン分光法では振動に伴い分極率が変化することでラマン活性となり、それぞれピークとして観測される。図5にポリエチレンテレフタレート(PET)のラマンスペクトルとIRスペクトルを示すが、約 1610 cm^{-1} のフェニル基CC伸縮はラマン活性な振動であり、約 730 cm^{-1} のフェニル基CH面外変角はIR活性な振動であるため、各スペクトルで特徴的なバンドとして現れている。

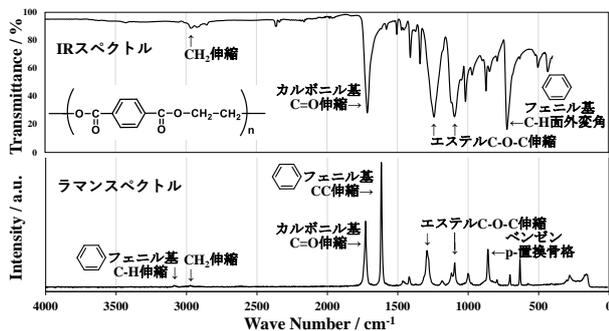


図5 PETのラマンスペクトルおよびIRスペクトル

2.2.3 測定対象

ラマン分光装置はFT-IR同様、固体に限らず液体や気体の分析も可能である。ラマン分光の優れた点として、水のラマン散乱が弱いため含水状態でも水の影響をほとんど受けずに測定できること、分析物が必ずしも最表面に出ている

必要がなく、例えば透明容器の外からレーザを当てて容器内の試料を分析できることが挙げられる。また、FT-IRの測定波数は約 400 cm^{-1} からで主に有機物を分析対象としているのに対し、ラマンでは 10 cm^{-1} 付近から測定可能で、一般に重い原子からなる無機化合物や結晶の格子振動は低波数領域にバンドが現れるため、有機物だけでなく金属酸化物など無機物の検出も得意である。さらに、ダイヤモンドやグラフェン、DLC、カーボンナノチューブなどの炭素材料の同定や評価にもラマン分光装置が活躍する。

2.2.4 測定手順

初めてラマン分析を行う試料は励起波長 532 nm のレーザを選択する。装置本体に 532 nm 用のリジェクションフィルタを設置し(図6)、まずはSi標準試料を測定室内のステージに載せて100倍の対物レン



図6 リジェクションフィルタの設置

ズで焦点を合わせる。標準試料にレーザを照射し、レーザアライメント調整(レーザ光の光軸調整)、ラマン光路調整(ラマン散乱光の光軸調整)、波数較正(Siのラマンシフト 520.5 cm^{-1} に調整)を行った後、分析試料に変えて同様に焦点を合わせてスペクトルを測定する。本装置の空間分解能は最大約 $1\text{ }\mu\text{m}$ と高いため、一点測定を応用して深さ方向の測定や、2次元、3次元のマッピング測定も可能である。

2.2.5 ラマン測定における留意点

ラマン測定ではレーザ照射により試料温度が上昇するため、分子の構造変化や分解、試料劣化の懸念がある。光や熱の影響を受けやすい試料を分析する際は、光を集光させないようにスリットサイズを大きめにし、レーザ出力を抑制し、レーザ照射時間を短くすることなどが推奨されている。

また、2.1で述べたようにラマン散乱は微弱なシグナルであるため、試料から出る蛍光がラマン散乱光を妨害することがしばしば起こる。蛍光は長波長の励起光で低減するため、近赤外レーザに替えてみるのが正攻法である。

半導体基板のレジスト部分を分析した際に、得られたスペクトルは蛍光によるバックグラウンド上昇が起こり、分析箇所が炭化するとともに、グラファイトのバンド(1600 cm^{-1})付近にピークが認められた(図7)。このようなレーザ照射に伴う試料損傷や蛍光妨害はラマン分析の難点であるため、測定条件を変えて回避できなければ他の分析手段を検討した方がよい。

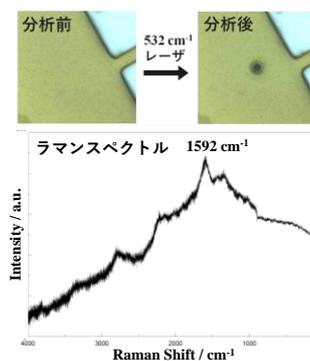


図7 レーザによる試料損傷および蛍光妨害

3. ラマン分析の活用事例

当所の技術支援業務の中で行ったラマン分析事例を、ラマン以外の定性分析機器を用いた分析結果を交えながら 3 例紹介する。

3.1 微量異物分析における活用（ラマン vs. FT-IR）

はじめに、樹脂製の容器に染み付いた着色異物（図 8）調査での活用事例を紹介する。まずは容器から採取した異物を FT-IR（日本分光(株)製 FT/IR6600）を用いて分析した。異物量が極微量であり、辛うじて取れた IR スペクトル（図 9）の形状はやや複雑で、材質の同定が難しかったことからラマン分析を行った。得られたラマンスペクトルに対しライブラリ検索をかけたところ、フタロシアニン銅のスペクトルと高い一致率を示した（図 10）。フタロシアニン銅は着色剤に用いられる有機顔料であることから、現場で使用している製品を精査することで異物源の推定に至った。

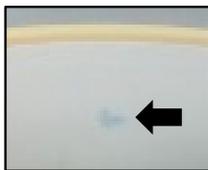


図 8 異物の外観

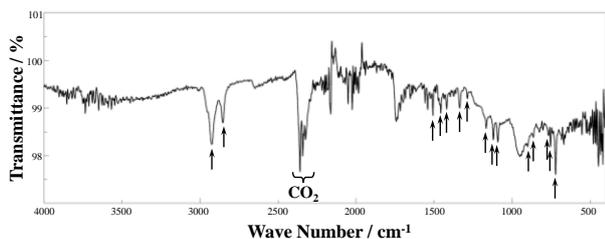


図 9 異物の IR スペクトル（一回反射 ATR 法）

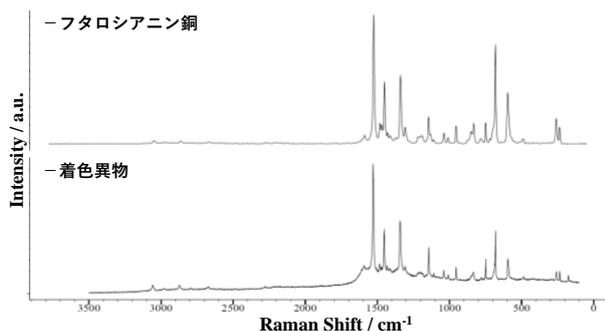


図 10 異物のラマンスペクトルおよび定性分析結果
測定条件 励起波長:532 nm, 回折格子:1800 本/mm, スリット:φ50 μm, 対物レンズ:100 倍, レーザ強度:5.3 kW, 露光時間:10 秒, 積算回数:2 回

ラマン分析後に改めて IR スペクトルを眺めると、IR スペクトルにおいても顔料由来のバンドが出ており（図 9 の矢印部分）、それ以外の成分の存在も窺い知れる。他方、ラマンスペクトルでは顔料のバンドのみが選択的に検出されている。分子の電子吸収帯やその近傍の波長の光で励起すると共鳴ラマン散乱が起こり、通常のラマン散乱よりも散

乱強度が増大することが知られている^{1),2)}。本測定では、顔料分子の電子吸収帯に比較的近い 532 nm の励起波長を用いたことで、上記現象に基づく共鳴ラマン効果により顔料単独のバンドが観測された可能性も考えられる。

3.2 材料分析における活用（ラマン vs. FT-IR）

次に、既製品の材料調査における活用事例を紹介する。表面が赤褐色、裏面が黒色の機能性ゴム手袋に含まれる添加剤を調べる目的で分析を行った。FT-IR 分析の結果、天然ゴムとタルクが重なったような IR スペクトルが得られたが、両面ともほぼ同じ形状で色の差異は出なかった（図 11）。一方、ラマンスペクトルでは表裏の違いが顕著に現れ、黒色面は天然ゴムのスペクトルと酷似しており、赤褐色面は黒色面が出たピークに加えて別のピークも見られたため、赤褐色面から黒色面のスペクトル減算により赤系色素由来と思われる差スペクトルを得た（図 12）。差スペクトルをライブラリ検索にかけた結果、ピーク位置が完全一致するものは無く化合物同定には至らなかったが、ピーク位置から予想していた酸化鉄などの無機顔料ではなく、有機顔料であることが示唆された。

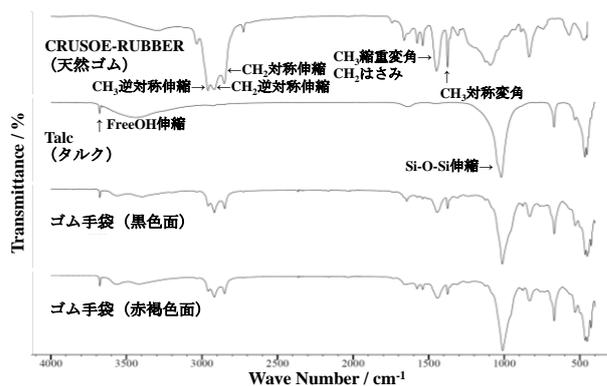


図 11 ゴム手袋の IR スペクトル（一回反射 ATR 法）および定性分析結果

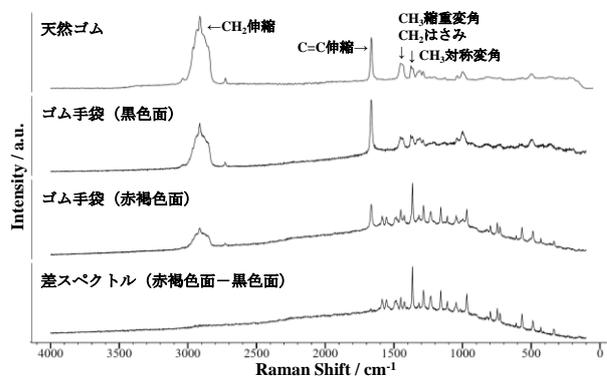


図 12 ゴム手袋と天然ゴムのラマンスペクトルおよびゴム手袋両面の差スペクトル
測定条件 励起波長:532 nm, 回折格子:1800 本/mm, スリット:φ100 μm, 対物レンズ:100 倍, レーザ強度:5.3 kW, 露光時間:10 秒, 積算回数:2 回

3.3 結晶性評価における活用⁴⁾ (ラマン vs. XRD)

結晶性樹脂の固体構造は、樹脂繊維が規則的に配列している結晶質部分とランダムに存在している非晶質部分からなり、その結晶質部分の占める割合を結晶化度という。

結晶化度はX線回折法(XRD)で得られる全ピーク面積(結晶質成分のピーク面積と非晶質成分のハロー面積の和)に対する結晶質成分のピーク面積比から算出できる。材料の結晶性は機械的強度や光学特性など機能性の指標となることから、結晶性樹脂のPETから作られる飲料用ペットボトル4種(①炭酸/耐熱圧用, ②炭酸/耐圧用, ③非炭酸/耐熱用, ④非炭酸/無菌充填用, 図13)の胴部について、多目的X線回折装置(株)リガク製



図13 ペットボトルの種類

SmartLab)を用いてX線回折プロファイルを取得した(図14)。③非炭酸/耐熱用ボトルは他の3種に比べて $2\theta = 25.5^\circ$ 付近の結晶質に相当するピークが鋭く、ピーク半値幅(FWHM)が小さい、即ち結晶子サイズが大きい傾向が見られた。ただ、ペットボトル自体の結晶化度が低いこともあり、結晶質成分と非晶質成分の明確な分離が困難で結晶化度の算出はできなかった。また、ボトル口部のような凹凸部分はXRDで測定しにくいことから、ラマン分析での評価を検討した。

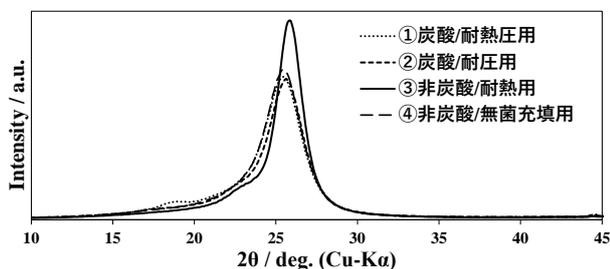


図14 ペットボトル(胴部)のX線回折プロファイル
測定条件 平行ビーム法($2\theta/\theta$ スキャン),
X線源:Cu-K α 線, 管電圧:40 kV,
管電流:200 mA, スキャン速度:10°/分,
スキャンステップ:0.1°

ペットボトルのラマンスペクトルは前述の図5のようになり、カルボニル基(C=O)の伸縮振動に由来する約1730 cm^{-1} のラマンバンド半値幅とPET密度との相関関係式($\Delta\nu_{1730} = 305 - 209\rho$, $\Delta\nu_{1730}$:1730 cm^{-1} の半値幅(cm^{-1}), ρ :密度(g/cm^3), 結晶部密度:1.455 g/cm^3 , 非晶部密度:1.335 g/cm^3)からペットボトルの結晶化度を見積もることができる⁵⁾。上記4種の胴部と口部についてラマン測定を行い、1730 cm^{-1} の半値幅と結晶化度を算出した(表1)。ラマンとXRDでは分析範囲や分析深さが異なるため、厳密に同じ場所を分析することはできないが、複数の容器を分析した結果、③非炭酸/耐熱用(胴部)のバンド半値幅が最も小さく、XRDの結果と同様の傾向を示した。また、ホット飲料を充

填する①炭酸/耐熱圧用や③非炭酸/耐熱用の口部は、高温処理を施すために白くなっているが、口部が透明な②や④よりも結晶化度が高いことが確認できた。なお、ラマン分析ではPET以外にもSiや炭素材料などの結晶性評価が可能である⁶⁾。

表1 ペットボトルの半値幅(FWHM)と結晶化度

Sample	胴部		口部	
	FWHM(結晶化度 [*])	FWHM(結晶化度 [*])	FWHM(結晶化度 [*])	FWHM(結晶化度 [*])
①炭酸/耐熱圧用	20.3 cm^{-1} (22.7%)	18.3 cm^{-1} (30.6%)		
②炭酸/耐圧用	22.0 cm^{-1} (15.9%)	26.3 cm^{-1} (0%)		
③非炭酸/耐熱用	13.6 cm^{-1} (49.4%)	17.9 cm^{-1} (32.2%)		
④非炭酸/無菌充填用	20.4 cm^{-1} (22.3%)	26.3 cm^{-1} (0%)		

^{*}結晶化度の計算において、ゼロ未満になったものは0%とした。

4. 結言

ラマン分光法を活用した分析事例について3例紹介した。これらは事前にFT-IRやXRDで分析を試み解決しなかった事案であるが、ラマン分析により新たな情報を引き出すことができた。このように異物や材料調査で分析を行う際は、一種類の分析だけで結論づけるのは困難な場合も多く、複数の分析機器の併用により得られる情報量が増え、正確な分析、正しい判定につながることを肝に銘じておく必要がある。

これまで種々の材料でラマン分析を試してきたが、2.2.5で触れた蛍光妨害に悩まされたり、幸いにしてスペクトルが得られても標準ライブラリの数不足で定性分析できなかったりと、期待した情報が得られないことも往々にしてあり、今後はデータベースを増やしていくことも装置普及に向けた課題と考えている。本装置は、半導体、ポリマー、炭素材料、電池材料、医薬品、食品など幅広い分野で活用できるため、今後は素材メーカーが進める研究開発での利用促進にも注力していきたい。

なお、本研究で使用した顕微レーザーラマン分光測定装置、FT-IRおよび多目的X線回折装置は、公益財団法人JKAの「機械振興補助事業」により導入、設置したものである。



参考文献

- 1) 浜口宏夫, 岩田耕一, ラマン分光法, 講談社, 1-198, 2015
- 2) 長谷川健, 尾崎幸洋, 赤外・ラマン分光分析, 共立出版, 102-171, 2020
- 3) 日本分光(株)ウェブサイト, <https://www.jasco.co.jp/jpn/technique/internet-seminar/raman/raman3.html>
- 4) 松田晃一, 飲料容器の科学, 日刊工業新聞社, 71-120, 2018
- 5) A. J. Melveger, *J. Polym. Sci., Part A-2*, 10, 317-322, 1972