

Raman
Spectroscopy

ラマン分光法の特長と帰属表

ラマン分光法は、気体、液体、固体の分析に利用でき、同定だけでなく結晶性、配向性、応力の情報を得ることができます。高い同定能力をもち、分析化学や化学プロセスモニタリングにおいて威力を発揮します。

ラマン散乱とは、励起光であるレーザー光を試料に照射した時に観察される散乱光のうち、試料の分子振動のエネルギーに応じて波長がシフトした光をいいます。この時の励起光からのシフト量を横軸に、散乱光強度を縦軸にとったラマンスペクトルは、試料の分子構造をよく反映しています。ラマン分光法は、同じ振動分光法である赤外分光法と類似した情報を得られるだけでなく、赤外分光法とは異なる多くの特長を持っています。

高空間分解能

顕微タイプของ拉曼分光装置では、高い水平空間分解能(約 1 μ m)と深さ方向の分解能を得ることができます。

非破壊非接触

ラマン分光法は前処理をほとんど必要としません。光学顕微鏡を扱うのと同じように試料を観察し、測定位置にレーザーを照射するだけで測定が可能です。

赤外分光法と比較して水の影響が少ない

水のラマン散乱は弱いため、水溶液の測定にも利用できます。

低波数側のスペクトル測定が可能

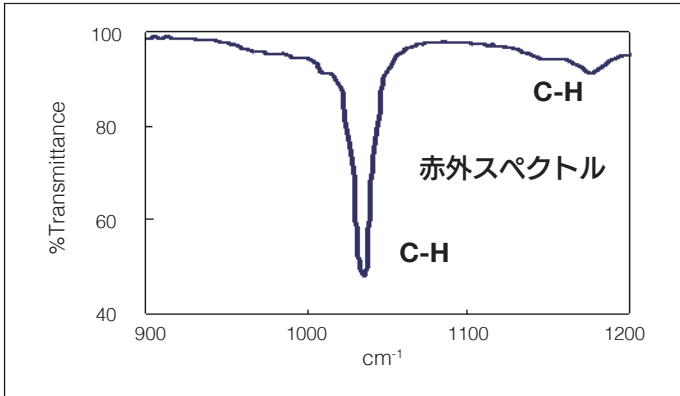
低波数側の測定が可能のため、無機酸化物のスペクトルが測定できます。

	ラマン分光法	赤外分光法	備考
空間分解能	約 1 μ m	約 10 μ m	微小部解析にはラマン分光法が優位
水分影響	小	大	ガラス越しの試料や水溶液試料の分析はラマン分光法が優位
分析が得意な結合	C=C、C \equiv C、S-S など	C-O、C=O、N-H など	カーボン材料はラマン分光法が優位
応力測定	ピーク形状がシャープなのでシフト量を精密に読取可能	ピーク形状がブロードなのでピークシフト量を精密に読み取ることが困難	応力とピークシフト量は比例しますが、そのシフト量が非常に小さいため、精密に読み取ることが応力測定には重要
ライブラリ	数万種類	数十万種類	有機物・無機物ともに充実

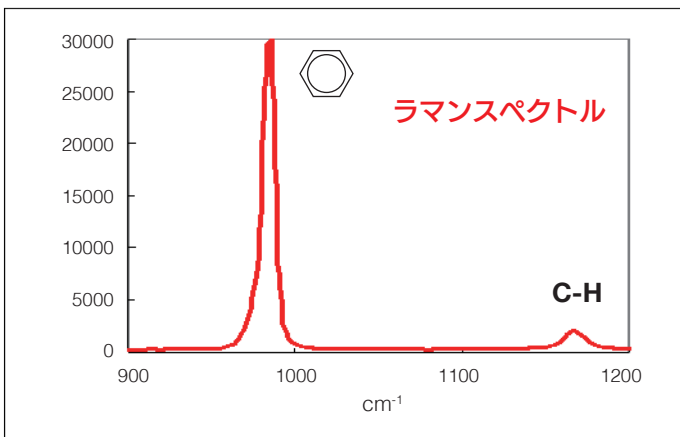
官能基／固有振動モード	発生領域	ラマン散乱	赤外吸収
Lattice vibrations in crystals, LA modes	10 - 200 cm ⁻¹	strong	strong
d (CC) aliphatic chains	250 - 400 cm ⁻¹	strong	weak
u (Se-Se)	290 -330 cm ⁻¹	strong	weak
u (S-S)	430 -550 cm ⁻¹	strong	weak
u (Si-O-Si)	450 -550 cm ⁻¹	strong	weak
u (Xmetal-O)	150-450 cm ⁻¹	strong	med-weak
u (C-I)	480 - 660 cm ⁻¹	strong	strong
u (C-Br)	500 - 700 cm ⁻¹	strong	strong
u (C-Cl)	550 - 800 cm ⁻¹	strong	strong
u (C-S) aliphatic	630 - 790 cm ⁻¹	strong	medium
u (C-S) aromatic	1080 - 1100 cm ⁻¹	strong	medium
u (O-O)	845 -900 cm ⁻¹	strong	weak
u (C-O-C)	800 -970 cm ⁻¹	medium	weak
u (C-O-C) asym	1060 - 1150 cm ⁻¹	weak	strong
ν (CC) alicyclic, aliphatic chain vibrations	600 - 1300 cm ⁻¹	medium	medium
ν (C=S)	1000 - 1250 cm ⁻¹	strong	weak
ν (CC) aromatic ring chain vibrations	*1580, 1600 cm ⁻¹	strong	medium
	*1450, 1500 cm ⁻¹	medium	medium
	*1000 cm ⁻¹	strong/medium	weak
δ (CH ₃)	1380 cm ⁻¹	medium	strong
δ (CH ₂) δ (CH ₃) asym	1400 - 1470 cm ⁻¹	medium	medium
δ (CH ₂) δ (CH ₃) asym	1400 - 1470 cm ⁻¹	medium	medium
ν (C-(NO ₂))	1340 - 1380 cm ⁻¹	strong	medium
ν (C-(NO ₂)) asym	1530 - 1590 cm ⁻¹	medium	strong
ν (N=N) aromatic	1410 - 1440 cm ⁻¹	medium	-
ν (N=N) aliphatic	1550 - 1580 cm ⁻¹	medium	-
δ (H ₂ O)	~1640 cm ⁻¹	weak boad	strong
ν (C=N)	1610 - 1680 cm ⁻¹	strong	medium
ν (C=C)	1500 - 1900 cm ⁻¹	strong	weak
ν (C=O)	1680 - 1820 cm ⁻¹	medium	strong
ν (C \equiv C)	2100 - 2250 cm ⁻¹	strong	weak
ν (C \equiv N)	2220 - 2255 cm ⁻¹	medium	strong
ν (-S-H)	2550 - 2600 cm ⁻¹	strong	weak
ν (C-H)	2800 - 3000 cm ⁻¹	strong	strong
ν (= (C-H))	3000 - 3100 cm ⁻¹	strong	medium
ν (\cong (C-H))	3300 cm ⁻¹	weak	strong
ν (N-H)	3300 - 3500 cm ⁻¹	medium	medium
ν (O-H)	3100 - 3650 cm ⁻¹	weak	strong

ν : 伸縮振動 δ : 変角振動

ラマン分光法と赤外分光法の比較 ベンゼンの測定



赤外スペクトルは、C-H 面外振動 (673cm^{-1}) が強く現れるのに対し、ラマンスペクトルは、ベンゼン環の呼吸振動 (992cm^{-1}) が強く現れます。ラマンスペクトルでは、分極率の変化が大きい骨格振動のようなシグナルが強く現れます。



測定方法

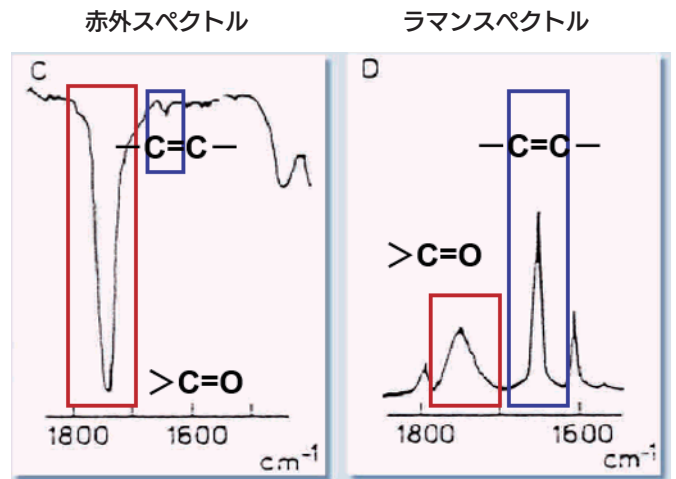
赤外スペクトル：ATR

ラマンスペクトル：顕微ラマン（時計皿に直接サンプリング）

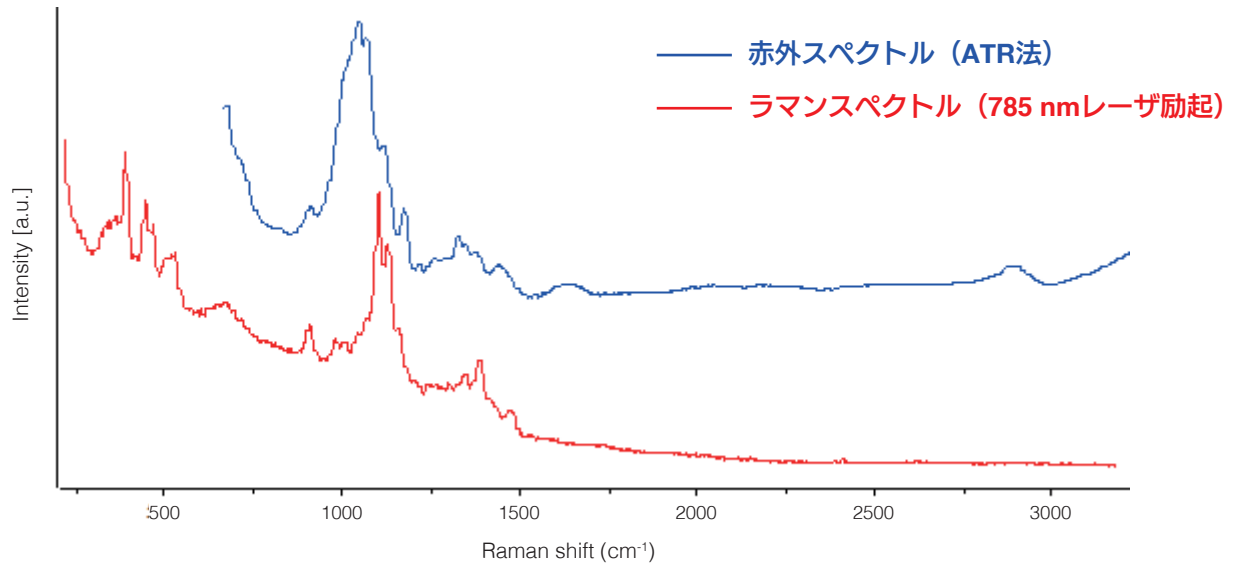
-C=C- と C=O

ラマンスペクトルと赤外スペクトルの感度比較

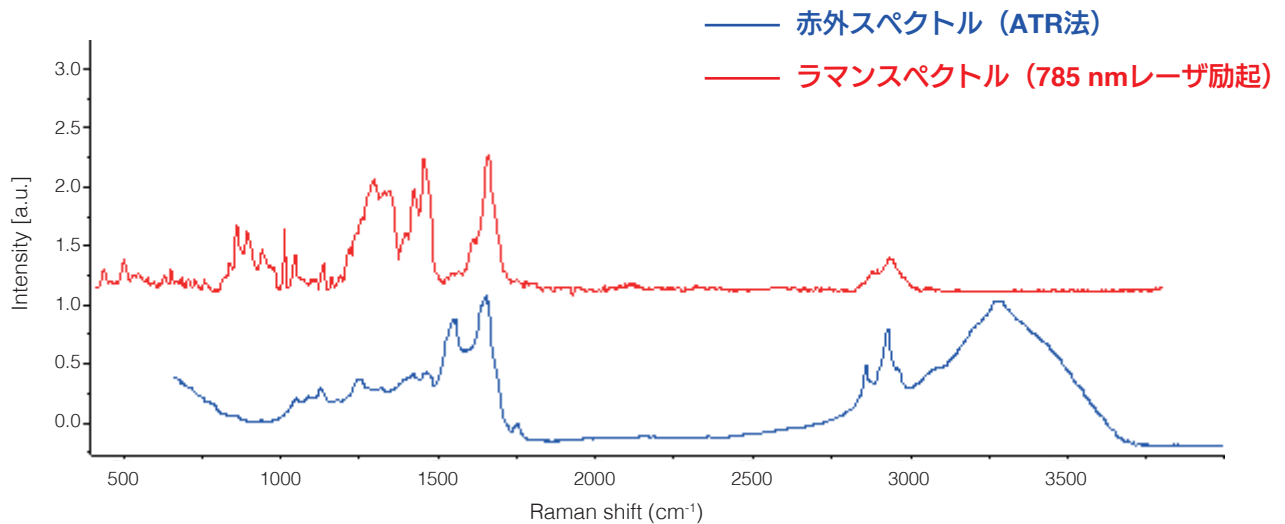
- カルボニルグループ $>\text{C}=\text{O}$ $\sim 1700\text{cm}^{-1}$
伸縮振動によって双極子モーメントが大きく変化
赤外スペクトル：強い
ラマンスペクトル：弱い
- 不飽和結合 $-\text{C}=\text{C}-$ 伸縮振動 $\sim 1640\text{cm}^{-1}$
対称性をもつ官能基
赤外スペクトル：弱い
ラマンスペクトル：強い



セルロースのスペクトル比較



皮膚のスペクトル比較



赤外分光法では、窓材 (KBr など) の吸収があるため、 350 cm^{-1} 以下の測定は難しいです。ラマン分光法では、低波数側のピークも容易に測定することが出来ます。有機物の低波数側のピークだけでなく、無機酸化物の測定にも適しています。

株式会社堀場製作所

〒601-8510 京都市南区吉祥院宮の東町2番地 075-313-8121
<http://www.horiba.co.jp>

東京 03-6206-4721 〒101-0063 東京都千代田区神田淡路町二丁目6番 (神田淡路町二丁目ビル)
名古屋 052-433-3450 〒451-0051 名古屋市西区則武新町三丁目1番17号 (BIZrium名古屋4F)
大阪 06-6390-8011 〒532-0011 大阪市淀川区西中島七丁目4番17号 (新大阪上野東洋ビル4F)
九州 092-292-3593 〒812-0025 福岡市博多区店屋町8番30号 (博多フコク生命ビル1F)

●製品の技術的なご相談をお受けします。カスタマーサポートセンター
フリーダイヤル **0120-37-6045**

受付時間/9:00~12:00、13:00~17:00

【祝祭日を除く月曜日~金曜日】

※携帯電話・PHSからでもご利用可能です。

※一部のIP電話からご利用できない場合がございます。