

IR とラマンは何が違うか？

まず、使う光が違う→赤外分光(IR)は中赤外線、ラマンは可視の単波長レーザー(当センターにあるのは緑(532nm)と赤(633nm))

ただし、見ているものは同じ

原子間の結合は常に振動している・・・いくつかある振動パターンを区別するために、原子間がばねのようなものでつながっていると考える。(振動パターン：対称伸縮、逆対称伸縮、変角振動など)

物質に光を当てると、この振動エネルギーに相当する光エネルギーが吸収される。

原子間の振動(=分子振動)は原子や周りについている置換基によって固有のものなので、吸収された光(=振動エネルギー)がわかればどんな原子や置換基があるかが分かる。

IR では、連続した複数の波長の光を試料に当て、反対側で待ち構えていて、試料を透過してきた光を捕まえることでどの波長の光が吸収されたかを見る。

また、物質に光を当てたとき、吸収とは別に光の散乱という現象が起こり、当てた光と同じ波長(色)の散乱光(レイリー散乱光)がおもに出てくるが、分子振動によってもとの波長とは異なった散乱光も微量ながら出てくる(ラマン散乱光)。よって、ラマン散乱光の波長を分析することで、試料中にどんな結合があるかがわかる。

→つまり、IR でもラマンでも、見ているのは原子間の結合の振動エネルギー(に相当する光)である。

ラマン散乱光には、入射光より波長が長くなったストークス光とアンチストークス光があるが、ストークス光のほうが強度が大きいので、通常はこちらを測定する。

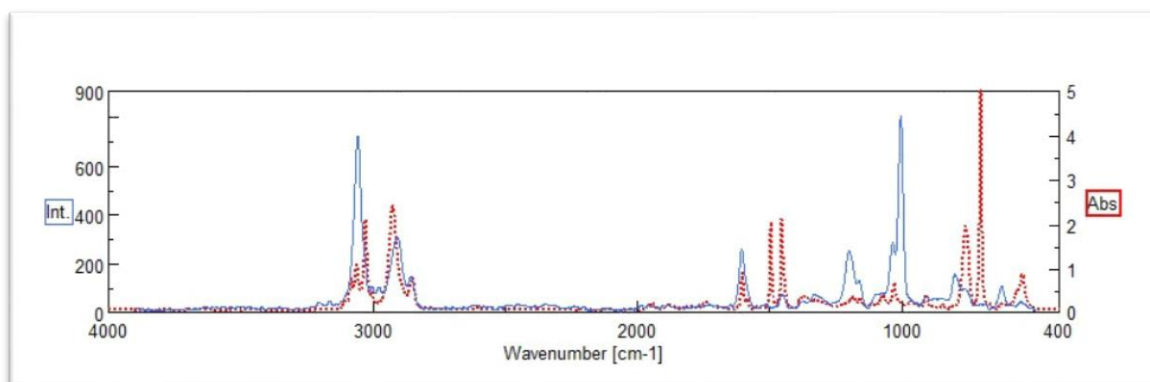
※当センターではフィルターを切り替えることでアンチストークス光も測定することができます。

スペクトルをとったとき、同じ結合によるピークは赤外でもラマンでも同じ波数に出るが、どちらの装置を使うかによって見えるピークと見えないピークがあるので、観察したい結合がどちらでより見えやすいかを事前に考慮する必要がある。

(※波数 cm^{-1} …波長の逆数。スペクトルの横軸)

また、ラマンではスペクトルの縦軸は光の強度（intensity）だが、IR では透過率（transmittance）もしくは吸収率（absorbance）で、透過率が小さすぎる（つまり吸収率が大きすぎる）場合はスペクトルが見えなかったり、ピーク形状がわからないことがある。また、ラマンでは、レーザー照射により蛍光が出る試料もあり、測定に支障をきたす場合がある。

赤外では O-H、N-H、C=O、ラマンでは、C=C、ベンゼン、S-S などが特に見えやすく、一般的には有機物とわかっていたら IR を使い、無機物や炭素材料などにはラマンを使うことが多い。しかし、無機塩なら IR でも見ることもできるし、蛍光を落とす工夫をすればラマンでもある程度は有機物を見ることができる。

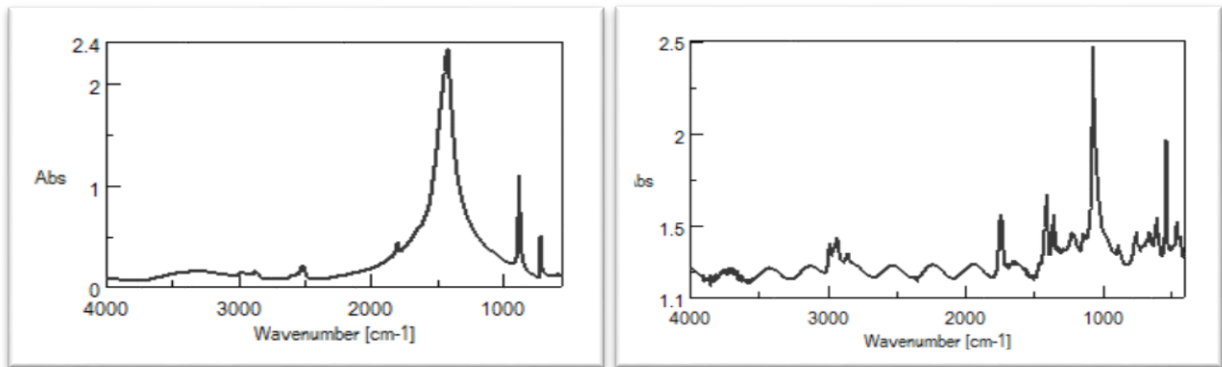


※ポリスチレンのスペクトル。赤が IR、青がラマンで測定したもの。

<IR>

ラマンでは試料室に入りさえすれば大抵の形状のサンプルは測定できるが、赤外分光では測定出来る試料形状がある程度限られてくる。

フィルム状サンプル	厚紙等に挟んで透過測定
粉体・すり潰せる固体	KBr 法
液体(ただし水を含まないもの)	液膜法
光を透過しない固体・液体・粉体	ATR 法
厚み 0.1~5 μ の薄膜	反射法
厚み数 10 \AA ~0.1 μ の薄膜	RAS 法 ※基盤がかなり平滑でないと測定出来ない



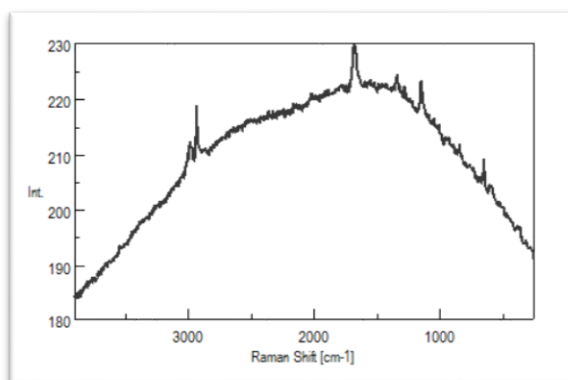
左は炭酸カルシウム（無機塩）、右はポリ塩化ビニリデン。右は干渉縞のためベースラインが波打っている。干渉縞は一見するとただの邪魔な存在だが、膜厚を測定するためにも利用できる

<ラマン>

ラマン分光では、試料室に入りさえすれば大抵の形状のサンプルが測定出来る。

(ただし気体は専用のガスセルが測定室にないのでできない)

レーザーを試料表面で集光させるため、熱によって分解するもの、変質するものは要注意。



測定試料によっては蛍光が見たいピークにかぶってしまい見えないことも。

レーザーを当て続ければやがて蛍光は減ってくるが、30秒で落ちるか1日待っても落ちないかはサンプルによる。

(左は市販のビタミン剤、数時間待ってもこれ以上は落ちなかった。共鳴構造があるものは蛍光が出やすいと言われている)

蛍光が出る試料の解析は困難なので、影響をなるべく抑える工夫をしなければならない。具体的にはレーザーの波長を変える（当センターでは 532nm,633nm の 2 種があります）、ストークス光でなくアンチストークス光で測定するなど。