

はじめにお読みください

この文章は、研究室に所属する学生が研究活動の一環として作成してくれたものです。研究室セミナーの時間に輪番で発表してもらい、研究に関連した事項の基礎知識の向上をはかりました。内容・文章ともに未だ不完全なものもありますが、2018 年度に調査してくれたものを公開いたします。

※学生の作成してくれたファイルをそのまま公開しております。ところどころ誤った記述もあるため、内容については保証いたしかねます。ご注意ください。
(2019 年度以降、少しずつ改訂していく予定です。)

2018 年 3 月 名古屋工業大学 川崎・石井研究室
<http://kawasaki.web.nitech.ac.jp/jp/tips/index.shtml>

【執筆者一覧】

・ 卒研究生

伊達 怜実、堀之内 理紗、山田 えみり、吉谷 駿、渡邊 裕介

・ M1

浅井 七海、亀岡 真祐子、近藤 航平、長谷川 毅、横井 和真、高橋 実夏子

・ M2

石亀 弘基、久野 潤也、中村 元海、林 遼治、松下 一樹、眞鍋 駿

・ D3

李 蒼昊

【1A. ラマン・赤外分光法】

37 波長校正はどのように行えばよいですか？

38 スペクトル強度の補正はどのように行えば良いですか？

作成日： 2018 年 11 月 16 日

担当者： 松下

ラマン分光測定を行う際には校正を行う必要がある。校正は横軸である波数の校正と縦軸であるスペクトル強度の校正が必要である。

まず横軸に対応する波数について述べる。ここでは絶対波数標準を用いた校正とラマンシフト標準を用いた校正を紹介する。

絶対波数標準で最もよく用いられるのはネオン原子の発光スペクトルである。下図 1 にネオンの発光スペクトルを示す。このスペクトルは 312.6 nm から 891.9 nm までの波長範囲で精密に測定されている。この波長範囲におよそ 300 本のスペクトルが存在し、 10^{-5} nm の桁まで与えられている。またアルゴンの発光スペクトルもよく用いられる。一方でこれらの値は絶対波数として与えられているため、これをラマンシフトに換算するには励起レーザーの波長も知っておく必要がある。したがって希ガスの標準線は気体レーザーを用いて測定する場合には有用だが、色素レーザーや固体レーザーなどの発振線の波数を正確に知ることができない場合は不便である。このような場合は次に述べるラマンシフト標準を用いる。

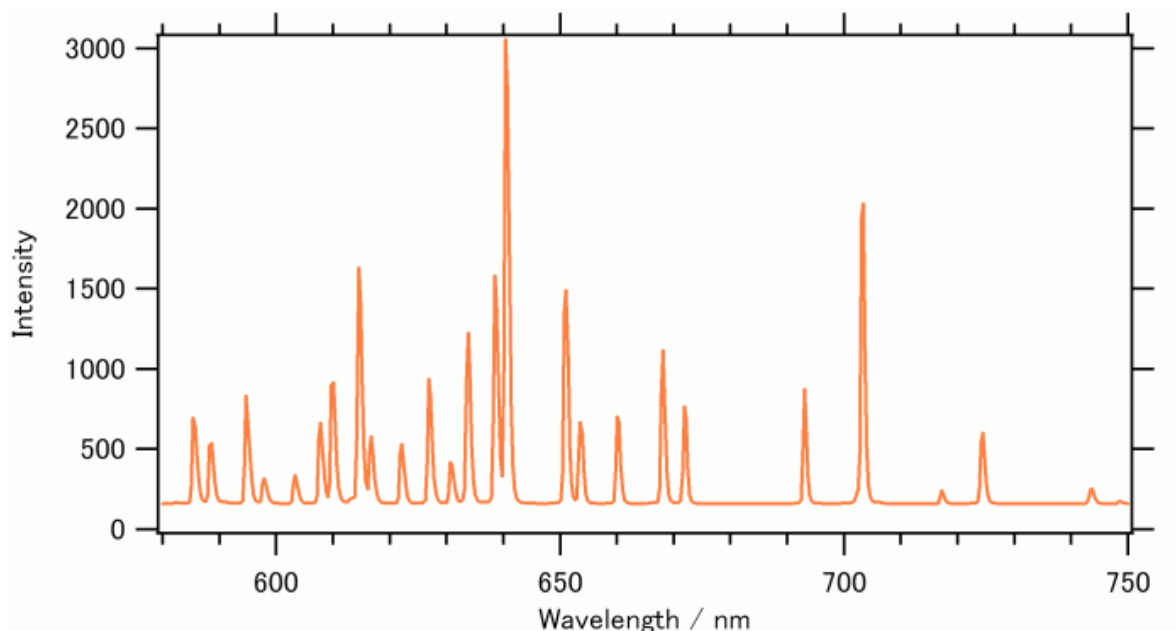


図 1 ネオンの発光スペクトル

ラマンシフト標準を与える最も有用な物質はインデンである。下図 2 にインデンの構造を示す。インデンは $0\sim 1600\text{ cm}^{-1}$ の領域に約 20 本のラマンバンドを示す。インデンのラマンシフトの値は $\pm 0.1\sim \pm 0.5\text{ cm}^{-1}$ の精度で値がわかっている。

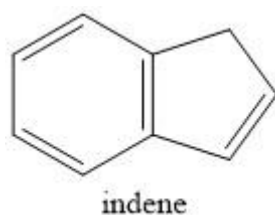


図 2 インデン

このインデンは空气中で酸化されやすく、酸化によって生成した不純物が強い蛍光を発するため空气中では保存しない。通常、精製したインデンは窒素雰囲気下でガラスキャピラリーに保存する。また 400 cm^{-1} 以下と $1600\sim 3000\text{ cm}^{-1}$ において標準となるバンドが少ない。そのため前者の領域には四塩化炭素、後者の領域ではアセトニトリルを援用する必要がある。インデンを用いた校正では $\pm 1\text{ cm}^{-1}$ ほどの精度で校正できる。

次に強度の校正について述べる。ラマン分光計の強度は回折格子の回折効率や検出器の応答などに起因する波長依存性、偏光依存性を持つ。

回折格子の回折効率は入射光の波長と偏光によって異なる。なかでも偏光による誤差が大きく生じる。偏光による影響を解消するためバビネの補償板がよく用いられる。この素子をもちいることで偏光が解消できるがラマン分光装置では光学系の都合上完全には解消できず 10~20%の偏光が残る。

強度を校正するためには重水素分子の回転ラマンスペクトルを測定することである。重水素の各遷移のラマンスペクトルの強度は実際に算出することができ、強度は温度の関数となる。重水素を用いた強度校正の長所はそれ自身がラマンスペクトルであることから分光計以外の装置を用いる必要がないことである。一方で短所は重水素のスペクトル強度が小さいために長時間の測定が必要になることである。

参考文献

ラマン分光法 日本分光学会測定法シリーズ 17 濱口宏夫・平川暁子 編 1988