分光便利帳

全反射ラマン測定法*

1. はじめに

高屈折率プリズムを用いた全反射法 (ATR法) は、赤外および可視・紫外分光ではすでにポピュラーである^{1,2)}。ラマン分光ではそれほど広く用いられている測定法ではないが、薄膜³⁾、ポリマー⁴⁾、固体および液体表面^{5,6)}などの測定に極めて有効である。

全反射ラマン法の測定原理は、基本的に全反射赤外および可視・紫外分光法のそれ^{1,2)}と変わるところはない。全反射法が薄膜などの測定に有効な理由として次の2点が挙げられる。(1) 励起光をプリズム (屈折率 n_1) / 媒質 (n_2) 界面で全反射させると、波長の1/10程度媒質側にもぐり込んで強い励起電場が形成される。その大きさは、全反射臨界角 $\theta_{1,c}$ ($=\sin^{-1} n: n=n_1/n_2$) で最大となり、入射励起光強度に比べて、P 偏光の場合 $4n^2$ 倍、s 偏光の場合4倍である。(2) 入射角を大きくするにつれ、励起光のもぐりこみの深さが減少するので、プリズム/媒質界面の情報が選択的に得られる。

ラマン散乱ではこの他に、(3) プリズムがアンテナのような役割をするため、ラマン散乱光が増幅される、という大きな特徴がある。しかしながら、3番目の利点についてはこれまであまり考慮がなされていないので、ここで紹介する。

2. ラマン散乱強度の測定角依存性

いま、プリズム/媒質界面に振動双極子が存在するとする。この発光源からの発光強度 P は、図1の実線に示すように、測定角 θ_s に大きく依存する^{7,8)}。添字 X, Y, Z は双極子の振動方向である。プリズム側の全反射臨界角 ($\theta_{s,c}$) 方向では、双極子が自由空間に存在する場合 (破線) に比べて、Z および Y 成分からの発光が数十倍強く測定される。この原因は、励起光をプリズム/媒質界面で全反射させた場合に強い励起電場が生ずることの逆の過程と考えればよい。従って、プリズム側でラマン散乱が強く測定されると期待される。図2は、銅フタロシアニン薄膜 (厚さ 5 nm) からのラマン強度 I_R の実測結果であり³⁾、予想されたように $\theta_s \sim \theta_{s,c}$ で最大となる。この全反射最適測定条件では、通常の back scattering 法に比べて、数十倍の測定感度の増加があった。

図1 振動双極子からの発光強度 P の測定角 (θ_s) 依存性。

実線：プリズム表面に存在する場合，破線：自由空間に存在する場合。

図2 全反射ラマン法における散乱強度の測定角依存性。P 偏光レーザーを全反射臨界角で入射。

3. 分子配向の検討

以上述べたように、一般的には、P 偏光励起光を $\theta_{1,c}$ で入射して、 $\theta_{s,c}$ の方向で散乱光を測定すれば最高感度が得られることになる。しかし、試料中の分子が特定の配向をしている場合には、最適測定条件がやや異なる場合がある。例えば、図2に示した試料では、散乱強度が入射光の偏光状態にほとんど依存しない。この理由は、

* Total Reflection Raman Spectroscopy

$\theta_i = \theta_{i,c}$ で入射した場合に界面に生じる励起電場は、p 偏光の場合には界面に垂直、s 偏光の場合には平行であるからである^{1,2)}。また、図 1 に示したように、界面に垂直方向に振動する双極子からの発光は $\theta_s = \theta_{s,c}$ で最も強く測定されるのに対し、平行方向に振動する双極子からの発光 (P_x と P_y の和) は θ_s にあまり依存しないからである。測定条件および分子配向によるラマン散乱強度の変化は、分子配向状態がわかれば計算することができる³⁾。また逆に、測定条件による散乱強度の変化から分子配向を決定することができる。図 2 中の実線は、薄膜中の分子がランダムに存在すると仮定したときの計算結果である。

4. 深さ方向の情報

始めに述べたように、 θ_i を大きくするにつれて励起光のもぐり込みの深さが減少し、また励起電場強度 E は界面からの距離 Z に対して指数関数的に減衰する^{1,2)}。発光強度 P もまったく同じ挙動を示し、 θ_s および Z の増加にともない急速に減少する^{7,8)}。従って、 θ_i および θ_s を大きくすることによって界面の情報を選択的に測定することができる。これに対して、 $0^\circ \leq \theta_i$, $\theta_s \leq \theta_{i,c}$, $\theta_{s,c}$ の条件では、 E も P も Z に依存しないので、界面から遠い部分の情報も得られることになる。このことを利用して、多層膜中のそれぞれの層のスペクトルを区別することができる⁴⁾。またこのことは、共鳴ラマンスペクトルの測定において、試料による散乱光の自己吸収を小さくすることにも有効であろう。

5. 測定光学系

筆者が用いている光学系を図 3 に示す。 θ_i はプリズムを回転することによって、また θ_s は 3 個の直角プリズムからなる光学系を同じ軸を中心として回転することにより変えることができる。入射光の偏光面は 1/2 波長板によって回転している。

プリズムの形状は三角型、半円筒型、半球型のいずれ

でも構わないが、半球型以外では屈折によって散乱光の集光効率が低下する。プリズムの材質としては屈折率が大きいほど測定感度が増大する。ただし、プリズム自体のラマン散乱強度が小さく、また蛍光の少ないものが望まれる。その意味で、サファイアが最も適している⁴⁾。また、液体をプリズムとして用いることも可能であり、水面上に展開した LB 膜の測定などに利用されている⁹⁾。なお、励起光のもぐり込みの深さは波長の 1/10 程度であるので、プリズムと試料の間の接触が重要である。従って、ポリマーなど柔らかから試料の場合には適当な圧力でプリズムに押し付けるとよい。この際に反射率の高い金属鏡で押し付けると、媒質方向に放射される散乱光も測定できるので測定感度が向上する。

6. おわりに

ここでは簡単のため、プリズム/媒質の 2 層系として議論した。厚さが波長の 1/10 程度を越える薄膜の場合には多層系としての取扱が必要である^{2,9)}が、基本的には 2 層系の場合と変わらない。また、上に述べた事柄は蛍光の場合にも当てはまり、薄膜の蛍光測定に全反射法が用いられている¹⁰⁾。

全反射法の一種として、プリズムの全反射面に金属を薄く蒸着し、表面プラズモン励起に伴う強い励起電場を利用して測定感度を高める方法¹¹⁾、あるいは μm 程度の薄膜の測定の際に用いられるいわゆる光導波路法¹²⁾などの興味深い測定方法も考察されているが、紙面が尽きたので詳細は文献を参照して頂きたい。

(東北大工 大澤雅俊*)

文 献

- 1) N. J. Harrick: *Internal Reflection Spectroscopy* (Interscience, New York, 1967).
- 2) W. N. Hansen: *Advances in Electrochemistry and Electrochemical Engineering*, Vol. 9, P. Delahay and C. W. Tobias eds. (John Wiley & Sons, New York, 1973) p. 1.
- 3) M. Ohsawa, K. Hashima and W. Suetaka: *Appl. Surface Sci.* **20**, 109 (1984).
- 4) R. Iwamoto, M. Miya, K. Ohta and S. Mima: *J. Chem. Phys.* **74**, 4780 (1981).
- 5) G. Mattei, B. Fornari and M. Pagannone: *Solid State Commun.* **36**, 309 (1980).
- 6) T. Nakanaga and T. Takenaka: *J. Chem. Phys.* **81**, 645 (1977).
- 7) W. Lukosz: *J. Opt. Soc. Am.* **69**, 1495 (1979).
- 8) L. D'Hooze, J. M. Vigoureux and C. Menu: *J. Chem. Soc.* **74**, 3639 (1981).
- 9) W. Lukosz: *J. Opt. Soc. Am.* **71**, 744 (1981).
- 10) C. K. Carniglia, L. Mandel and K. H. Drexhage: *J. Opt. Soc. Am.* **62**, 479 (1972).
- 11) 佐々木芳朗, 仁科雄一郎: *分光研究*, **33**, 3 (1984).
- 12) J. F. Rabolt, R. Santo and J. D. Swalen: *Appl. Spectrosc.* **33**, 549 (1979).

* Masatoshi OSAWA, Department of Materials Science, Faculty of Engineering, Tohoku University, Sendai 980, Japan.

図 3 全反射ラマン測定用光学系。