

高温ラマン測定技術

Abbreviations

UV	Ultraviolet
CW	Continuous wave
BG	Background
CCD	Charge-coupled device
ICCD	Intensified charge-coupled device
SPAD	Single-photon avalanche diode

ラマン分光法は、さまざまなプロセスや実験条件下で分子情報を取得するための効果的な手法です。多くの相変化や関心のある反応は、高温および/または高圧環境で発生します。ラマン測定は、これらの極端な条件下で重要な情報を取得するために使用できるだけでなく、同時に温度測定にも利用できます⁽¹⁾⁽²⁾。さらに、ラマン分光法は非接触技術であるため、測定機器への熱損傷のリスクを低減しながら、一定の距離から測定を行うことが可能です。

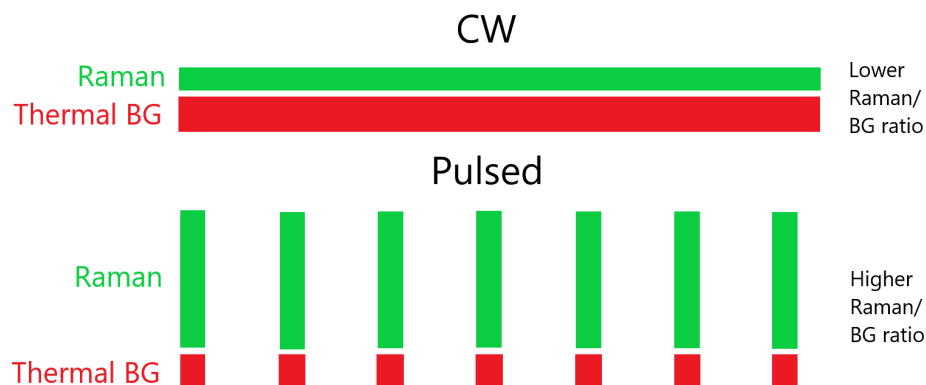
高温環境でのラマン測定における大きな課題の一つは、熱放射による干渉です。この干渉は、ラマン散乱信号の強度が低い場合に容易に影響を及ぼし、1300K以上、あるいは1800Kを超える温度では、信号対雑音比（S/N比）の低下を引き起こす可能性があります。

ラマン測定における熱干渉を抑制するための最も一般的な手法には、以下のようなものがあります。

- ・ 時間分解技術（Time-resolved techniques）
- ・ 紫外励起技術（UV excitation techniques）
- ・ 空間フィルタリング（Spatial filtering）

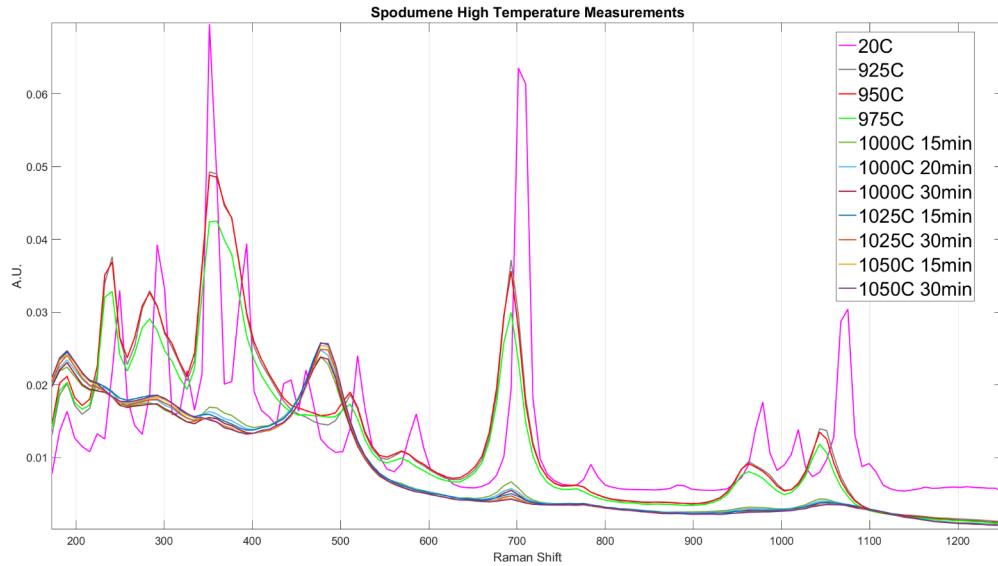
時間分解技術

高温測定では、測定される強度はラマン信号と熱放射（蛍光についてはここでは説明しません）の合計です。最適な結果を得るために、検出されたラマン散乱と熱放射の比率をできるだけ高く保つことが目的です。パルス時間分解技術は、エネルギー密度の高いレーザーパルスを使用し、サンプルから発生するパルス中のみデータを収集することでこれを実現します。下の図は、高温アプリケーションでの連続波とパルスデータ取得を比較したものです。この比較は、周囲光などの他の連続干渉にも適用されます。



連続波技術は継続的に情報を収集しますが、パルス システムは短いパルスの間のみデータを収集します。これらのパルスはピーク パワーが高く、検出器はパルス間で情報を収集しないため、結果としてラマン対熱バックグラウンド比が高くなります。高出力のパルス レーザーはサンプルの劣化を促進する可能性があります。非常に高い温度に耐える必要があるサンプルの場合は問題にならない可能性があります。ラマン対熱比の向上は、レーザーパルスのエネルギーが高く、パルスが短い（時間的に短い）場合に達成されます。これには、パルスレーザーと同期する非常に高速な検出器が必要です。CCD および ICCD 検出⁽³⁾⁽⁴⁾を使用すると、ナノ秒スケールで高速検出と高温結果の向上が達成されており、最新の SPAD ベースの技術では、最適な結果を得るために 100~200 ps の時間ゲーティングにも達します⁽⁵⁾⁽⁶⁾。

パルス時間分解技術のもう1つの利点は、熱背景をパルスの直前に測定できることです。この方法では、背景測定を頻繁に繰り返すことができ、測定は励起パルス間で行われるため、測定結果にはラマン応答が含まれません。この背景測定結果を使用して、熱の影響をさらに差し引くことができます。

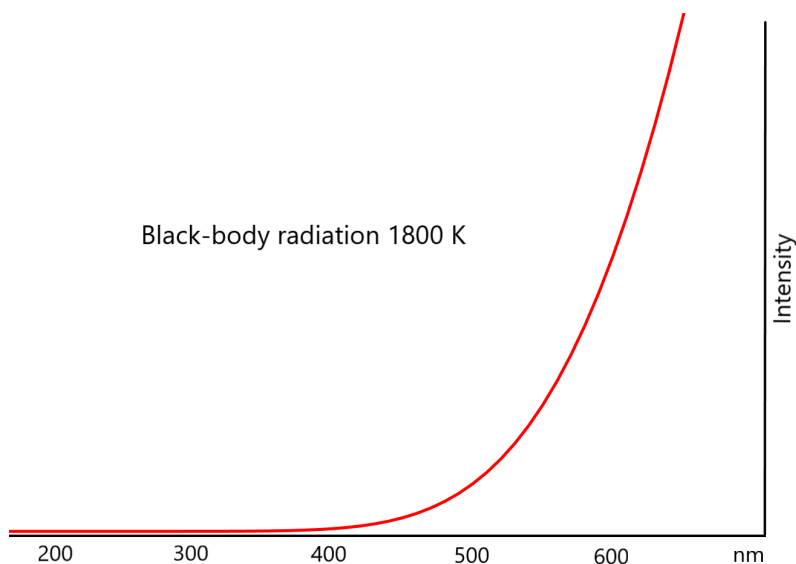


例として、1200 K を超える温度で時間ゲート SPAD 分光計を使用して測定されたスポジュメン焼成プロセスのスペクトルを以下に示します。α-スポジュメンから β-スポジュメンへの相変化が明確に確認できます。この高温アプリケーションの詳細については、以下からダウンロードしてスポジュメン焼成のケース スタディをご覧ください。

さらに高い温度(>1800K)で行われた測定については、[上海大学での高温ラマン測定に関する投稿](#)を参照してください。

UV励起技術

UV励起を使用すると、短波長励起によってラマン散乱が熱放射ピークから遠ざかるため、有望な結果が得られます⁽³⁾ ⁽⁷⁾ ⁽⁸⁾。下の図は1800Kでの黒体放射を示しており、低波長でのラマン散乱を収集することが熱放射干渉を回避するのに有益である理由を示しています。



UV 領域での励起は、共鳴効果によりラマン散乱強度のメリットも生み出す可能性があります(9)。しかし、UV 励起は発光干渉(3)を引き起こす可能性があります、UV 領域での強い吸収は観測されるラマン強度を低下させる可能性があります(10)。UV 励起はサンプルの劣化(11)を引き起こす可能性もありますが、パルス技術と同様に、高温条件で測定できる多くのサンプルでは、これは関係のない問題である可能性があります。

空間フィルタリング

空間フィルタリング法は、記録される熱放射をラマン散乱のソースボリュームのみに制限することを目的としています(3)。ほとんどの場合、熱放射はサンプルの他の部分 (または加熱装置) から発生するため、最適な測定結果を得るには、この過剰な熱干渉を排除する必要があります。ピンホール絞り、収集ボリュームの制限、および共焦点顕微鏡などで利用されるその他の光学ソリューションを使用して、記録される干渉放射の量を減らすことができます(3) (12) (13)。必要な光学設定が計画されたアプリケーションに適している場合は、空間技術を他の高温技術と組み合わせることができます。

References

1. Raman thermometry. **Tuschel, David**. Dec. 2016, Spectroscopy solutions for material analysis, pp. 8–13.
2. Raman temperature measurement. **D. S. Moore, S. D. McGrane**. 2014, J. Phys. Conf Ser., Vol. 500.
3. High temperatures and Raman scattering through pulsed spectroscopy and CCD detection. **P. Simon, B. Moulin, E. Buixaderas, N. Raimboux, E. Herault, B. Chazallon, H. Cattey, N. Magneron, J. Oswalt, D. Hocrelle**. 2003, J. Raman Spectrosc., Vol. 34, pp. 497–504.
4. Nanosecond time-resolved Raman spectroscopy for solving some Raman problems such as luminescence or thermal emission. **E. S. Fotso Guetue, A. Canizares, P. Simon, N. Raimboux, L. Hennet, M. -R. Ammar**. 2018, J. Raman Spectrosc., Vol. 49, pp. 822–829.
5. A 2x(4)x128 Multi-time-gated SPAD Line Detector for Pulsed Raman Spectroscopy. **I. Nissinen, J. Nissinen, P. Keränen, A. Lämsman, J. Holma, J. Kostamovaara**. 2015, IEEE J. Sens., Vol. 15, p. 1358.
6. On-line monitoring of spodumene heat treatment process with time-gated Raman spectroscopy. **P. Tanskanen, B. Heilala, L. Kurki, J. Savela**. 2018, Process Mineralogy '18 proceedings, Cape Town, South Africa.
7. Advantages of anti-Stokes Raman Scattering for high-temperature measurements. **Hirofumi Fujimori, Masato Kakihana, Koji Ioku, Seishi Gota, Masahiro Yoshimura**. 2001, Appl. Phys. Lett., Vol. 79, pp. 937–939.
8. Advantages of ultraviolet Raman scattering for high temperature investigations. **E. Zoubolis, D. Renusch, M. Grimsditch**. 1998, Appl. Phys. Lett., Vol. 72, pp. 1–3.
9. UV Raman spectroscopic characterization of catalysts and catalytic active sites. **Shaoqing Jin, Zhaochi Feng, Fengtao Fan, Can Li**. 2015, Catal. Lett., Vol. 145, pp. 468–481.
10. A comparison of ultraviolet and visible Raman spectra of supported metal oxide catalysts. **Yek Tann Chua, Peter C. Stair, Israel E. Wachs**. 2001, J. Phys. Chem. B, Vol. 105, pp. 8600–8601.
11. Temperature-dependent photodegradation in UV-resonance Raman spectroscopy. **Hikaru Yoshino, Yuika Saito, Yasuaki Kumamoto, Atushi Taguchi, Prabhat Verma, Satoshi Kawata**. 2015, Anal. Sci., Vol. 31, pp. 451–454.
12. High-temperature Raman spectroscopy. **Osipov, Armenak A.** 2019, Pure Appl. Chem., Vol. 91, pp. 1749–1756.
13. Raman spectroscopy at high pressures. **Goncharov, Alexander F.** 2012, Int. J. Spectrosc., Vol. 2012.

Author



This blog was written by Timegate Instruments' Senior Application Specialist **Bryan Heilala**. Bryan is a young and energetic chemist with a degree in M.Sc. (chemistry) and experience and background in analytical chemistry. Read more about him and the whole [Timegate team](#).