

紫外から近赤外にわたるラマン分光用光源

Prof. W. R. Browne, Dr. A. Draksharapu, Stratingh Institute for Chemistry, Uni. Groningen, The Netherlands, & Dr. E. Illy Cobolt AB

「光の非弾性散乱」またはラマン効果は、1930年にノーベル賞を授与されたC.V.ラマンにより、1928年に初めて実際に観察されました。僅か20年足らずで、ラマン分光学は素材から生命科学まで、有力な分析技術として潜在的な可能性を実現し始めました。これは主に、小型レーザー、高感度カメラ及び高解像度小型分光器が入手可能となった恩恵によります。

波長が鍵

この物理現象は赤外分光と比較して大きな柔軟性と優位性を有していますが、同時に主な課題も提示しています。

励起光は (i) 極めて単色であること (ラマンバンドは光源と同じ形を有している) (ii) 平行であること (iii) 高い光強度が必要であること (非弾性散乱の確率が非常に低く、 $< 10^6$ 個分の1個であるため)。従って、ラマン分光学を世にもたらしたものは文字通りレーザーの到来と言えます。

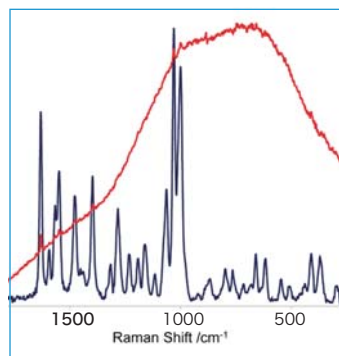


図1: NIR分散的ラマン分光。
785 nm での有機蛍光体固体試料のスペクトル(赤)と、1064 nm で得られたスペクトル(青)の比較。
Cobolt Rumba™ 1064 nm (サンプル上で100 mW)で励起、4/5秒露光での検出、Andor idus163分光写真器とiDus-InGaAsディテクター。

レーザー発振器を選択する場合において波長の選択は重要です。例えば、蛍光はラマン散乱光の信号よりも非常に強いですが、蛍光の場合とは違いラマン散乱信号は吸収スペクトル外の波長で励起した場合でも検出されます。図1は、785 nm光でホウ素をベースとした蛍光体のラマンスペクトル(吸収/蛍光がラマンプロセスと競合してる)が記録された時のラマンスペクトルを覆い隠す程の蛍光が、1064 nmで得られたスペクトルには全く含まれない事を示す事でこれを説明しています。つまり、正しい励起波長を選ぶことの重要性を強調しています。

ラマン分光のためのDPSSレーザー

最近まで、イオンガスレーザー(例えば、Ar、He、HeCd、Kr)は、ラマン分光のための最初の選択肢でしたが、半導体励起固体レーザー(DPSS)における波長の種類は、その高い平均出力(> 1 W)と共に増え続け、その小型化は、外部で使用可能なポータブルアプリケーションとしてだけでなく、あらゆる研究機関で複数の波長のラマン分光を、メンテナンスフリーのターンキーとして使用することを可能としています。例えば、Cobolt社のDPSSレーザーは、その狭線幅(< 1 MHz)、波長安定性及びスペクトル純度(> -60 dB)により、有用なラマン励起光源として認知されています。

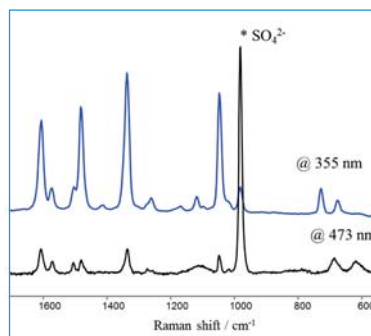


図2: 355 nm(Cobolt Zouk™, 10 mW)と、473 nm(Cobolt Blues™ 50 mW)を使用して得られた、銅(II)錯体(1 mM水溶液)のラマンスペクトル。
355 nmは銅(II)錯体の電子吸収帯に近い為、スペクトルは共鳴増大効果に起因すると予期されるより非常に強力です。

ラマン散乱光は本当に弱い信号だろうか

非弾的に散乱された光子数が急激に減少することは事実ですが、低濃度の化合物(例えば < 1 mM)が検出できない、又はスペクトルが直ちに得られないと言う訳ではございません。使用されたレーザーの波長が、化合物の光の吸収帯に近い(例えば、共鳴状態にある)場合、化合物からのラマン信号は最高 10^4 倍まで増強されます。共鳴ラマン効果は図2のように473 nmよりも355 nmレーザー励起を選択することで、ラマン信号はより強く検出され、解像度が改善されます。

結論

近年、UVからNIRまでの広範な波長域の高機能DPSSレーザーが入手可能となり、ラマン分光を用いた応用分野の完全なる探究は未だ始まったばかりです。

参考文献

1. P. Dijkstra, Davide Angelone, E. Taknishnikh, H. J. Wörtche, E. Otten, W. R. Browne, Dalton, 2014, 10.1039/C4DT01393J
2. W. R. Browne, J. J. McGarvey, Coord. Chem. Rev., 2007, 251, 454-473.



カンタム・ウシカタ株式会社

〒224-0053 神奈川県横浜市都筑区池辺町4666
Tel: 045-345-0002 Fax: 045-345-0012
www.kantum.co.jp E-mail: info@kantum.co.jp