

# ラマン分光法の結果を決める 励起光源パラメータ

ロバート V. キメンティ

計測されたスペクトルデータから光源の変化を分離する他の分光法形式と違い、ラマン分光法は使用する光源の特性に極めて依存する。

ほとんどの分光技術では、光源の効果は計測された分光データから簡単に分離される。例えば、従来の透過、吸収、反射分光法では、光源は一般に電球かグローバーであり、これらは光出力の変動を最小化するために低電流を電力源としている。

最小のパワー変動が維持され、放射スペクトルが十分に広く、関心領域をカバーしているなら、絶対的な分光放射照度は全く意味がない。一旦参照スペクトルがとられると(100%透過または100%反射のいずれかを表す)、それを使って後続データの全てを自己正常化し、照明源への依存性がないスペクトルが得られるからである。

同様に、蛍光分光法では、励起源は分析物の電子吸収バンドとオーバーラップするスペクトル領域で、必ず十分に高いエネルギー密度でなければならない。分析対象やシステムの制約により、これは、フィルタリングされてない

パルスキセノンフラッシュランプから発光ダイオード(LED)、あるいはレーザーまで、どんな光源でも可能である。

しかしラマン分光法は、分光技術の中では独特であり、その励起光源の特性への依存性が極めて強い。この依存性の複雑さを理解するためには、ラマン効果の基本的物理学を見直すことから始める必要がある。

## ラマン効果

簡単に言えば、ラマン効果はフォトンとフォトンの相互作用から生ずる。それは、蛍光と同じくヤブロンスキー図で説明できる(図1)。ラマンと蛍光との最も顕著な違いは、電子遷移が必要ないこと、つまり結果としてのフォトンのエネルギーが分子の特性から独立であること。フォトンのエネルギーは、むしろエネルギー差に依存する、つまり入射フォトンの最初のエネルギーと入力フォトンの電界によって起こる

分子振動モードのフォトンエネルギーとの差である。

これから、ラマン効果が一般に光の非弾性散乱として定義されている理由が理解できる。入力フォンは本当に吸収されることはなく、したがって結果としての光が本当に発光されることはない。むしろ、入力フォンは分子に衝突し、エネルギーを与えるか吸収し、さらに続いて様々な角度で散乱する。

このプロセスを分子レベルのコンプトン効果と理解することは有益である<sup>(1)</sup>。単色光源(レーザー)でサンプルを照射し、散乱光を収集し、様々な波長シフトを計測することで、分子において励起された多様な振動モードを確認することができる、したがって分子そのものの結合構造が分かる。

## 極めて重要なレーザー

ラマン効果は最初にSir C. V. Ramanが1928年3月、南インドサイエンス・アソシエーションに提起したが、当時の技術はラマン分光法を実行可能な分析技術とするほどの先進性はなかった<sup>(2)</sup>。次の30年でラマン計測器を開発する試みは、いくつかあった。Huet BII や Cary 81などである。両者とも低圧水銀ランプを励起光源に使用していた。ところが、1962年にヘリウムネオン(HeNe)レーザーが発明されて初めてラマン分光計が本当に実現可能になった。

HeNeレーザーの潜在力はほとんど間髪を入れずに認められ、1964年オハイオ州立大で開催された国際分光学会シンポジウムで、米パーキンエルマー社

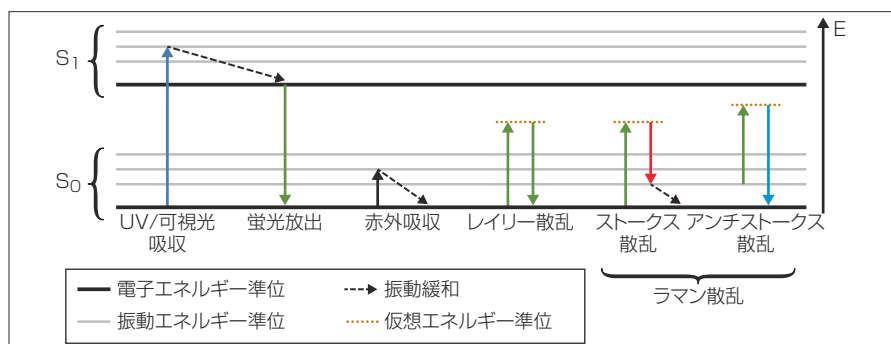


図1 ヤブロンスキー図を拡張して、振動(赤外)吸収、レイリー散乱、ラマン散乱が含まれるようにしている。

(PerkinElmer)が世界初の「レーザラマン分光計」を公式に発表した<sup>(3)</sup>。

過去55年、レーザは著しく進歩したが、1962年にHeNeを理想的な光源にしたスペクトル特性は今なお妥当である、つまりそのスペクトルの安定性と狭線幅のことだ。レーザも、指向性と焦点を合わせる能力があるので、ラマン分光の励起光源として望ましい。これらの重要な属性は、ラマン効果の物理学をもっとよく知ることによって理解できるものである。

ラマン散乱の詳細な量子力学的起源はこの記事の範囲を超えるので、ここでは最終結果に跳ぶことにする。

$$P \propto \sigma_R I_o$$

ここでは、 $P$ はラマン散乱光のパワー、 $\sigma_R$ はラマン散乱クロスセクション、 $I_o$ は材料における光強度<sup>(4)</sup>。入力光をサンプルに強く集光させる能力は極めて重要である、単に励起光源のパワーではなく、強度依存性のためである。実用的な視点では、この強度依存性から得られる利点は光学的に透明な層を通して計測できることである。これにより共焦点ラマン顕微鏡は材料を通してZスキャンでき、ハンドヘルドラマン分光計はパッケージングを通して原材料を計測できる(図2)。空間オフセットラマン分光(SORS)などのより進んだ技術では、ベースにある物理的過程は全く違うが、透明性のない材料を通して計測することができる。

最後に考慮すべきことは、ラマン散乱の波長依存性である。これまでに議論してきたことをベースにすると、これは無関係に思えるかもしれないが、ラマン散乱クロスセクションの要因をさらに深く掘り下げると、大きさがレーザ波長の四乗に逆比例することが分かる。その結

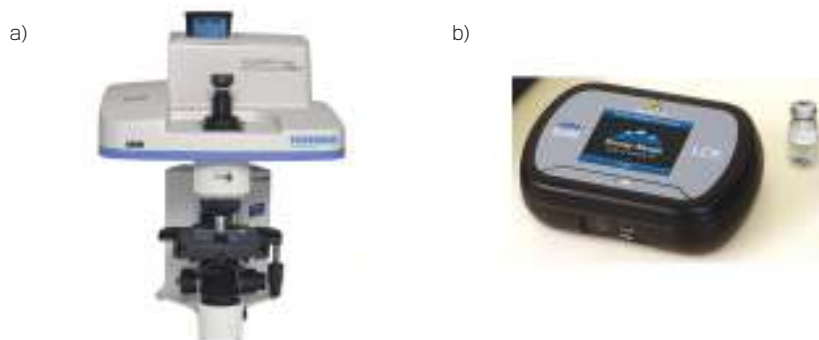


図2 ラマン計測器の例には、ホリバサイエンティフィックのXplora Confocal Raman Microscope(a)やMetrohmのLCR Handheld Raman Spectrometer(b)がある。(Horiba ScientificおよびMetrohm提供)

果、ラマン散乱の強度は、短波長レーザを使用することで著しく増加するが、コストをかけなければ何も得られない。

ラマン効果は極めて弱い現象であり、一般的な変換効率は $10^{-7}$ のオーダーである。したがって、信号は分析対象からの自然蛍光によって簡単に埋もれてしまう。残念ながら、多くの有機材料や生物材料は可視光スペクトルにブロードな自然蛍光をもっており、多くの場合、こうしたサンプルに可視光源を使うことが難しくなっている。

光源や回折格子を交換できるハイエンドラマン分光計を使うと、特定の分析対象に応じて、様々な励起波長を交換することができる。残念ながら、ポータブルのローコスト計測器で使われている固定グレーティングラマン分光計では、これはできない。このような条件で興味をそそる分析対象を扱うには、InGaAsディテクタを備えた近赤外(NIR)レーザを使うことで、蛍光の上方にとどまることができる。それに対して深紫外(DUV)レーザ光源は、蛍光の下にとどまることができる。残念ながら、両方ともセットアップに問題があり、したがって、極端な場合でしか使用できない。

1064nm励起の場合、信号は非常に弱く検出器はノイズが多くなりがち

で、高価になる傾向が強い。逆に、深紫外領域ではラマン散乱光率が非常に高いが、レーザ光源の出力は非常に低く、スペクトル分解能(波数で)は極めて低い。したがって、固定グレーティングシステムの大抵は785nm励起を標準にしている、これがシリコンディテクタを使う広いスペクトル範囲で最長波長の光源だからである。

注目に値する点として、レーザ励起波長がUV/可視吸収帯域に、あるいはピーク近傍にあるなら増強効果となり得る。共鳴ラマン効果は、ラマン信号を蛍光バックグラウンドから上に持ち上げるほどに強力になることがある。1つよく研究された特殊例は、人の皮膚で抗酸化カロチノイドの検出で青色や緑色レーザの利用である<sup>(5)</sup>。

## 波長安定化レーザ

結果としてのラマンスペクトルが励起レーザの特性とどのように絡み合っているかを理解していることで、様々なラマンセットアップに対して実用的なレーザ要件を検討することができるようになる。

レーザのスペクトル安定性は必須事項である。一般的に、波長安定化レーザは3つのカテゴリーに入る。グレーティング安定化ダイオードレーザ、ガス

レーザ、単一周波数固体レーザ。これらのレーザタイプの全てがまだ使われているが、今日のラマンシステムの大半はグレーティング安定化ダイオードレーザを使用する<sup>(6)</sup>。簡単に言うと、このタイプだけを詳細に検討すればよい。

ダイオードは現在ラマン励起では最も人気がある選択肢であるが、これはいつも当てはまるわけではなかった。従来のダイオードレーザは、中心波長の不確定性が高い傾向にある。これは、レーザの成長法によるものであり、その結果、一般にダイオードレーザは公差 $\pm 5\text{nm}$ で仕様化されているからである。ラマン分光法では、これは全く受け入れられない。散乱光子のエネルギーシフトを正確に計測するために、スタート波長を正確に知ることが求められるからである。

長年にわたり、外部共振器レーザは非常に多く設計されたが、2003年に初めて米イノヴェイティブ・フォトニクス・ソリューションズ社 (Innovative Photonic Solutions) が、商用ラマン分光法向けの実用的な光源、量産ブラッググレーティング (VBG) ベースのハイブリッド外部共振器ダイオードレーザ (HECL) を発表した。これら HECL レーザは大きく2つの異なるグループに特徴づけることができる、シングルモードとマルチモードである (図3と4)。

ラマン分光にシングルモードレーザの代わりにマルチモードレーザを使用するのは直観に反するように思えるか

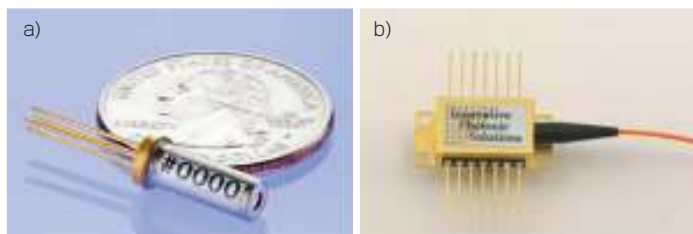


図4 シングルモードTO-56パッケージHECL(a)とマルチモード14ピンバタフライパッケージHECL(b)を示している。

も知れないが、一般的に重要な決め手は使用されているスペクトログラフのスペクトル分解能である。全般的なシステム分解能は、レーザのスペクトル線幅と分光計の分解能のコンボリューションとして定義される。レーザ線幅が分光計の分解能を著しく下回るならば、レーザに起因するブルーディング効果はない。一般的なマルチモードHECLは、スペクトル線幅が $0.15 \sim 0.07\text{nm}$ であり、これはほとんどの固定グレーティング分光計のスペクトル分解能以下である。

アプリケーションにどんなタイプのHECLを使用するかを決める際に考慮すべきもう1つの重要要素は、特殊モードプロファイルである。単一縦モードHECLも単一空間モードになることがあり、したがってこれらのレーザは、回折限界ビームが必要とされるような、共焦点ラマン顕微鏡など、要求が厳しいアプリケーションには理想的である。あるいは、表面増感ラマン分光法 (SERS) や不正医薬品検出などのアプリケーションでは不均質性の程度が非常に高いことがよくあり、またマルチ空間モードレーザが望ましいことが多い。

さらに、マルチモードレーザダイオードは利得量が著しく大きいので、これらのレーザは最大10倍の出力増が可能である。したがって、たとえシングルモードレーザと同じ小さなスポットに集光していなくても、分析物に同等の強度を提供することができる。両方の場合、サンプルの損傷しきい値は、達成可能なレーザ強度よりも低いことが多いので、どうしてもこの点が議題になることがある。

励起光源、測定対象物、集光光学素子、分光計そのものとの複雑な関係を理解することで、レーザ特性を結果としてのスペクトルデータから切り離すことができない実際的な理由を理解することが容易になる。さらに上述の分析は包括的とは言えないが、読者が次にラマンアプリケーション用の励起光源を選択する際に役に立つ基本的なガイドラインとなる。

#### 参考文献

- (1) C. V. Raman et al., Nature, 121, 711 (1928).
- (2) C. V. Raman, Indian J. Phys., 2, 387-398 (1928).
- (3) E. H. Siegler, Jr. et al., Abstracts of OSU International Symposium on Molecular Spectroscopy, Y6 (1964).
- (4) W. Koechner, Solid-State Laser Engineering, 5, 649 (1999).
- (5) P. S. Benstein et al., Invest. Ophthalmol. Vis. Sci., 39, 11, 2003-2011 (1998).
- (6) R. V. Chimentì, Laser Focus World, 51, 11, 25 (Nov. 2015).

#### 著者紹介

ロバート V. キメンティは、イノヴェイティブ・フォトニクス・ソリューションズ社の製品ラインマネージャー。

e-mail: rchimentì@innovativephotonics.com  
URL: www.innovativephotonics.com

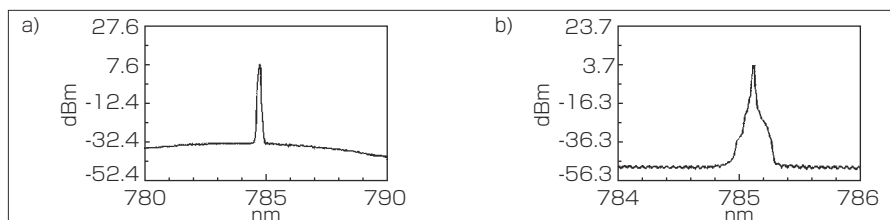


図3 マルチモードハイブリッド外部共振器レーザ (HECL; a) とシングルモードHECL (b) の一般的なスペクトルプロットを示している。