

体積グレーティングノッチフィルターを利用した低波数領域での 顕微ラマン分光測定

(学習院大・理) ○佐藤光弘、岩田耕一

Low-wavenumber Raman microspectroscopy with volume grating notch filters

(Gakushuin Univ.) ○Mitsuhiro Sato, Koichi Iwata

【序論】巨大分子、ポリマー、結晶、液体などは、分子内と分子間の相互作用をもつ。低波数領域におけるラマンスペクトルは、これらの相互作用および分子構造、ダイナミクス情報を豊富に含む。

格子振動がもつ振動モードを顕微鏡下で観測するため、狭帯域体積ノッチフィルターを用いた低波数顕微ラマン分光計が当研究室で開発され、 20 cm^{-1} まで測定可能と評価された。本研究では、波数顕微ラマン分光計をさらに改良して観測可能な波数領域を拡げた。

酸化チタン(IV)には、3種類の結晶型(ルチル型、アナターズ型およびブルッカイト型)がある。改良したラマン分光計を用いて、この中の2種類(ルチル型とアナターズ型)のラマンスペクトルを低波数領域まで測定した。

【実験】本研究の顕微ラマン分光計は、He-Ne レーザー (NEOARK, NEO-50MS, 632.8 nm, 30 mW)、半波長板、偏光子、顕微鏡 (OLYMPUS 社 IX50, 100 倍, NA=1.3)、共焦点ピンホール (直径 $100\ \mu\text{m}$)、体積グレーティングノッチフィルター、分光器(50 cm, 600 groove / mm)、CCD 検出器 (Andor, DU420-BV)で構成されている(図 1)。顕微鏡において後方散

乱配置を使用している。レイリー散乱光の強度を下げるために3枚の狭帯域体積ノッチフィルター (OptiGrate 社、ONDAX 社) を使用している。本研究では、除去領域の幅が 1.4 cm^{-1} のノッチフィルター2枚と 7 cm^{-1} のノッチフィルター1枚を組み合わせて用いた。He-Ne レーザーからの自然放出線を取り除くために、回折ノッチフィルター (OptiGrate 社) でレーザーを反射して、顕微鏡のバックポートへ入射させた。偏光ラマンスペクトルを測定するために、入射光側に半波長板、散乱光側に偏光子を使用した。透過白色光 (OLYMPUS 社、ハロゲンランプ、100

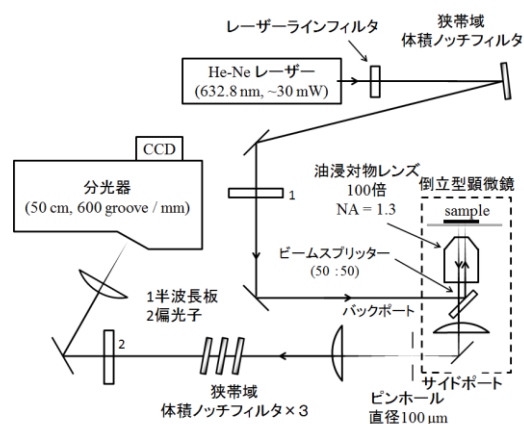


図 1 低波数マルチチャンネル顕微ラマン分光計の光学系。

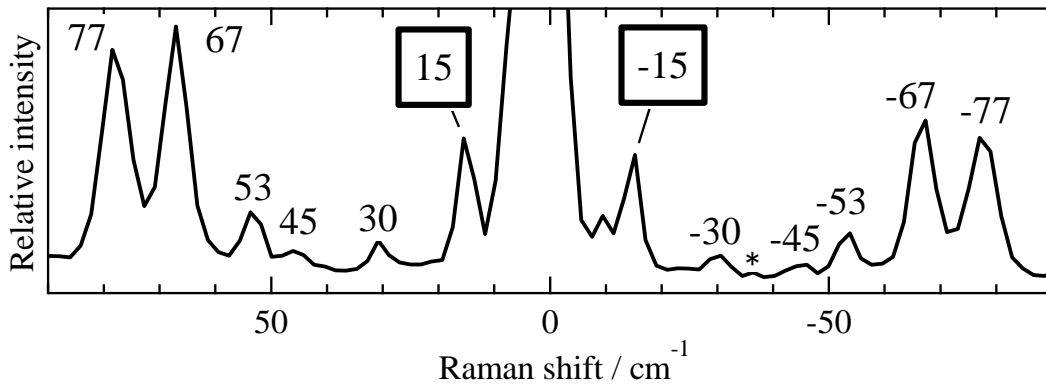


図 2 100 倍対物レンズを用いた顕微ラマン分光計による L-シスチンのラマンスペクトル (露光時間 60 s).

W)を用いて、体積ノッチフィルターのレイリー散乱光除去能を見積もった。

【結果と考察】L-cystine の低波数領域におけるラマンスペクトルは、低波数ラマン分光計の性能評価のためによく用いられる。本研究の顕微ラマン分光計で測定した低波数領域における L-シスチンのラマンスペクトルを図 2 に示す。図の中の正のラマンシフトはストークスラマン散乱光を、負のラマンシフトはアンチストークスラマン散乱光を示す。図の範囲のスペクトルで $\pm 77 \text{ cm}^{-1}$ 、 $\pm 67 \text{ cm}^{-1}$ 、 $\pm 53 \text{ cm}^{-1}$ 、 $\pm 45 \text{ cm}^{-1}$ 、 $\pm 30 \text{ cm}^{-1}$ 、および $\pm 15 \text{ cm}^{-1}$ の位置に 12 本のラマンバンドを確認した。顕微ラマン分光計を改良したことでストークス側とアンチストークス側の両方で 15 cm^{-1} のラマンバンドを確認できた。アンチストークス側の 36 cm^{-1} の位置にレーザーの自然放出線(図中の*)が重なった。

酸化チタン(IV)のルチル型結晶(001)

面、(100)面、および(110)面)とアナタース型結晶(JRC-TIO-1、粉状、ペレット)のラマンスペクトルを測定した。アナタース型結晶の低波数ラマンスペクトルを測定した結果を図 3 に示す。

アナタース型ナノ結晶において 10 から 20 cm^{-1} に存在すると報告された振動モードは、現在のところ確認されていない。

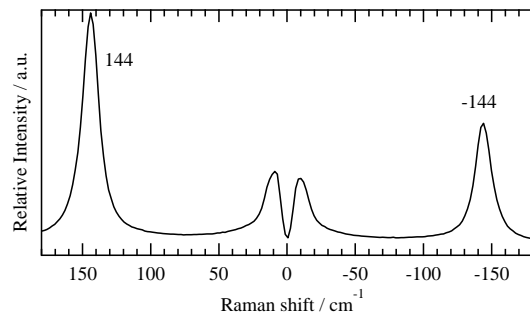


図 3 100 倍対物レンズを用いた顕微ラマン分光計によるアナタース型結晶のラマンスペクトル(露光時間 10 s、積算回数 50 回).