レーザーラマン分光装置の製作

藤 山 常 毅*・田 隅 三 生*

(昭和45年8月8日受理)

Laser-Raman Spectrometer

Tsunetake FUJIYAMA and Mitsuo TASUMI

Department of Chemistry, University of Tokyo
(3-1, Hongo-7, Bunkyo-ku, Tokyo, Japan)

Details of the construction of a laser Raman spectrometer and its accessories are described. Raman spectra observed with the spectrometer are also reported for various chemicals. The instrument includes a He-Ne gas laser source (NEC, GLG-108, 50 mW), a Spex 1401 double monochromator, a HTV R-376 photomultiplier (S-20 response), a handmade lock-in amplifier, and a recorder. Using the instrument, excellent spectra are recorded for transparent liquids, various colourless solids, coloured solids (red and yellow), and certain kinds of powder samples. It is ascertained that adjustments of the optical system for the sample beam are essential in obtaining desirable data. All the isotopic Raman bands corresponding to the totally-symmetric stretching vibration of carbon tetrachloride are observed. Temperature dependence of Raman-band intensities is also measured. The result shows that with the instrument the energy difference between rotational isomers can be determined with high accuracy.

1. は じ め に

まずわれわれがレーザーラマン分光計を製作した動機と目的について触れておきたい。ラマン分光学は1920年代に始まる長い歴史をもった分野であるが、レーザー光の開発によってここ数年間に新たな興味の対象となってきた。われわれもレーザーラマン分光に強い関心を抱いていたが、その長所短所を余すところなく知るために装置の製作段階から始めたいと考えた。レーザーの出現によってはじめてなしうような研究を目指すにはこのような基盤の上に立った方が有利であることはいまでもない。またすでに何種かのレーザーラマン分光計が市販されているが、これらは一般に高価であり、われわれの目的の一つは unnecessary 部分をできるだけ省いた単純な構成で最高の性能を出せるような分光計を比較的安価に製作することであった。

われわれのこうした希望を満たすにはある程度まとまった額の研究費が必要であったが、この点に関しては幸い東レ科学振興助成金を受けることができた(昭和43

年度第9回助成金, 研究課題「ラマンおよびレイリー散乱の精度測定とその化学への応用」, 研究代表者東大理学部島内武彦教授)。この機会に東レ科学振興会に深く感謝する次第である。

過去約一年間にわたってわれわれが行なった装置製作はまず成功したと考えられるので、ここでこの過程で検討した諸問題をまとめて報告することにした。この報告がこれからレーザーラマン分光に興味を持たれる人々の参考になればまことに幸いである。

2. 装 置 の 製 作

製作したラマン分光装置全体の概念を Fig. 1 に示した。測定の目的に応じて図とはやや異なった形をとることもあるが、ほとんどの通常の測定に使用しているものである。系の構成は、光源部、試料部(照射系および集光系)、分光系、検知系、および増幅(記録)系からなっているが、以下順を追って各部の問題点を記す。

2.1 光 源 部

装置の製作にあたって光源の選択は重要であるが、選択にあたって次の事項を考慮した。

a. 出力の時間安定性が良いもの、

* 東京大学理学部化学教室(東京都文京区本郷7丁目3番1号)

Fig. 1. レーザーラマン分光計の構成. レーザー光源と分光器は同一平面上にはない (本文参照).

- b. いろいろの物質のラマン効果の測定に充分なだけの出力が得られるもの,
- c. 定常使用を前提として, 経済性の良いもの,
- d. 使用法の簡便なもの,

などである. 以上の問題点のうち c および d は, 従来の分光学では, 多くの場合問題とならなかったものであるが, 高出力レーザー光源の場合, 光源自体が高価であることはもちろんとして, 多数の実験を定常的に消化してゆく場合の使用電力, 使用水量, レーザー管の交換などに要する諸経費も考慮されねばならない. また一般的に言って, レーザー光源自体が巨大なものとなるため, 装置全体を目的に応じて組み替えて使用する場合の便宜性や, 実験室内で占める面積なども重要な因子となる. a の時間安定性については, 現在市販されている Ar イオンレーザーまたは He-Ne 気体レーザーのほとんどが, 十分にラマン散乱の観測用光源として用い得るが, 測定の目的によっては, 長い時間に生じる出力変動に対して充分の注意が必要となる. b は分光器の性能と関連して, どの程度の性能を持つ装置を作るかによって結論が大きく変わるものであり, 装置製作上の最大の問題点の一つである. われわれの場合, 比較的ラマン散乱強度の弱い分子 (たとえば飽和炭化水素) からのラマン線について 5cm^{-1} 程度の分解能を得ることを目標とした. 出力はどの程度のものであれば良いかという問題の解答は必ずしも一義的ではないが, 液体試料の場合, あまり強い光源で照射すると, 光束に添って試料が沸騰し測定上好ましくない状況となる. このため, 光源出力は, 約 1W ぐらいに限界値があるようで, 強ければ強いほど良いという結論には至らない. 以上の見地から, Ar イオンレーザーおよび He-Ne 気体レーザーについて, いろ

いろの出力に対してラマン散乱の観測を行なったのち, 本装置で最終的に選ばれた光源は, 日本電気株式会社製 GIG 108 型 He-Ne 気体レーザー (出力は約 50mW , シングルモード) である. この光源は, レーザー発振用の電源部を含むが, 全体の使用にあたって, 電圧変動 5% 以下の 100V の入力電源を必要とするため, 定電圧装置として, 山水社製のコンタック MS 1000 (1KVA) を使用している.

He-Ne 気体レーザーの発振波長は $6328\text{\AA}$ (赤色) で, ラマン散乱観測のむずかしかった着色物質でも, 赤ないし黄色の試料のラマン散乱の測定には支障ない. He-Ne レーザーでは, Ar イオンレーザーほどの高出力が得られないが, 発振波長がずっと長波長であるため, 後に記す光電増倍管の感度を考慮にいれてもなお, 到達分解能は高出力 Ar イオンレーザーを使用した場合と大差ない. なお, 緑ないし青色の物質に対しては, He-Ne レーザーは著しく不利な光源となる.

光源出力との関係で, 室温の恒常性は重要である. 一般的に言って, He-Ne 気体レーザーで高出力を得るためには長い発振管を必要とし, これの伸び縮みによる出力変動は無視しえない大きさとなる. したがって, レーザー出力は, 室温の変化に伴い鋭敏に変化する. 上記レーザー管の場合, 実験室温度は, 測定時 $\pm 1^\circ\text{C}$ 程度におさえれば問題がないことが確認される.

2.2 試料部

定常的に使用している試料部は, 液体試料および結晶試料のラマン散乱の測定に適した光学系で, 主として 90° 方向の散乱光を観測するものである.

光源から水平方向に出た平面鏡で垂直方向にはね上げられ, 焦点距離 10cm の凸レンズ (L_1) で試料を照射す

る。この際の光の焦点中心は試料の上下方向の中間点に合致している。試料を通り抜けた光は、再び曲率半径 10 cm の凹面鏡または試料セル上部に置かれた小平面鏡で反射され、ふたたび試料を照射する。この際、試料を上下に通過するレーザー光の光束は厳密に一致することが望ましい。試料からの散乱光は、焦点距離 4 cm の凸レンズ (L_2) で集光され、分光器の入口スリット (S_1) 上に像を結ぶ。試料と分光器スリットの距離は 20 cm で、スリットの結像は拡大形になるように凸レンズ (L_2) を置いている。この部分の光学系の構成は、複合レンズを用いたり、分光器とは反対側に散乱した光を凹面鏡で集光したりして集光効率を上げるとか、照射光を試料セル内で多重反射させて散乱効率を上げるなどの工夫がいろいろ試みられているが、本装置では、最も単純な系で充分良いスペクトルの観測を行なうことを目標としている。この段階での光学調整ははなはだ微妙であり、測定結果の良否を左右することが多く、試料部の光学系は、測定に用いる試料の状態によって、その都度調整する必要がある。この意味から言っても、集光のための光学系は、出来得る限り単純であることが望ましい。なお、分光器の口径やスリット幅を考慮した効率の良い集光系について Schwiesow¹⁾ の与えた定量的議論は、実際に装置を作る際の助けになる。

液体試料の測定に用いるラマンセルとしては、石英またはガラス製のものを用いている。セル材質の均一性やセル材質面の平面度は重要で、出来得る限り均一で平らな面をとうして散乱光を集めねばならない。本装置では、光学的に平らにみがい石英板を熔融して張り合わせた直方体のセルを用いている (1×1×1.5 cm, 試料入口はすり合わせコック)。円筒状のセルは、特殊な細工をほどこさない限りセル壁が不均一でセル面の凸凹がはげしくなりやすい。また、試料管自体が凸レンズになるため、集光系の調整が不便になりやすい。同様に、みがかれていない結晶試料表面の凸凹や、液体セル面の汚れは、しばしば測定結果に致命的悪影響を与える。以上で触れなかった特殊な測定での試料セルについては後述する。

He-Ne レーザー光には、6328 Å の波長を持つ光の他に、強度は弱いがこれとは波長の異なる多くの自然放出線が混っている。これを除去するために、試料系と光源との間の距離を充分に長くとり、また、レーザー光束は 3 個のダイアフラム (光束が通過するのに充分な径を持つ穴をあけた板) を通過した後試料を照射するようにし

た。これは、レーザー光が強い指向性を有するのに反して、自然放出線は方向性を持たないことを利用するものである。この方法によって、ほとんどの測定は、自然放出線の妨害なしに行なわれるが、後に述べる粉末試料や、特に弱いラマン散乱の観測には、6328 Å に透過極大を持つ干渉フィルターを用いる必要がある。

2.3 分 光 系

分光器の選択に際して留意したことは、

- a. 分散が良い b. 迷光が少ない c. 明るい
- d. 波長駆動, スリット等の機械系が安定している

などである。a と c とは、散乱断面積の大きいレイリー散乱の妨害の少ない条件下で、散乱断面積の小さいラマン散乱光を観測するために生じる要求で、互いに矛盾するものであるが共に重要である。各種市販分光器のうち、上記の要求を満足するものとして、Spex 社製 1401 型ダブルモノクロメーターを使用した。光学系は、Tandem Czerny-Turner 型で、102×102 mm の回折格子 (1200本/mm, プレズ波長 5000 Å) 2 枚を用いており、コリメーター鏡の焦点距離は 75 cm, F 6.8, 逆分散 13.3 (6328 Å で) となっている。本分光器で測定した 3131 Å 附近の水銀線ダブルレットを Fig. 2 に示した。測定は二次の回折を用いた。この分光器は、本装置の目指す性能を得るに充分なものであり、また、目的に応じて、全く同等の光学系から成る 2 台のシングルモノクロメーターとして使用しうることや、光電測光と写真測光 (この場合はシングルで用いる) のいずれをも用いられる等の利点を備えている。本分光器の持つ偏光特性については後述する。なお、一般的にダブルモノクロメーターの光学調整は微妙であり、実験室の床や分光器台の振動を

Fig. 2. Spex 1401 型分光器によって測定した 3131 Å 附近の水銀線 ダブルレット。スリット幅は図に示してあるように左から $s_1=8\mu$, $s_2=50\mu$, $s_3=8\mu$; $s_1=8\mu$, $s_2=100\mu$, $s_3=8\mu$; $s_1=20\mu$, $s_2=100\mu$, $s_3=20\mu$ であり、スリットの高さはいずれも 2 mm で測定した。またスキャン速度は $25\text{ cm}^{-1}/\text{min}$, チャート速度は $180\text{ mm}/\text{min}$ である。 (s_1, s_2, s_3 については Fig. 1 参照)。

1) R. I. Schwiesow: *J. Opt. Soc. Am.* 59, 1285 (1969)

Fig. 3. 光電子増倍管 (HTV R-376) の端子間配線.

 Fig. 4. R_p の大きさと光電子増倍管の出力の関係. n -ペンタンの 400cm^{-1} のラマン線を用いて測定.

最少限におさえることが大切である.

2.4 検知系

光電測光の検知器として光電子増倍管を用いているが、いろいろの増倍管を使用した結果、S-20 型の応答のものならば、電気系に位相敏感検波方式を用いる限り、ほぼ同様の結果を得ている。使用した増倍管は、HTV R-374, HTV ZA-005 (以上浜松テレビ), RCA 7326 等であるが、最終的には、廉価でしかも性能の良い HTV R-376 を使用している。Fig. 3 は増倍管端子間の配線を示したもので、全体として全電圧調整形感応制御方式を構成しており、加印電圧は -900V で最良の S/N 比が得られる。 R_p の値は、増倍管出力を変える。Fig. 4 は、特定のラマン線を同一条件で、いろいろの R_p の値に対して観測した結果を示した。本装置では、通常 $600\text{k}\Omega$ で使用している。増倍管用直流定電圧電源としては、応用電気研究所製 OHT-3 型安定電流電源を用いた。本機の出力は直流 $0.1\sim 3\text{kV}$ 加変、最大出力電流 4mA 、ドリフト 0.05% 以下である。

増倍管は、ほとんどの場合室温で使用して十分に満足すべき結果を得ている。本装置では、増倍管受光面を冷却使用することもできるが、増幅系に光子計数方式を採

用する場合以外は、使用法が煩雑なわりに利が少ない。

2.5 増幅 (記録) 系

増幅系には、直流増幅方式、位相敏感検波方式、および光電子計数方式²⁾の三者についての製作、検討を行なった結果、本装置の目的とする性能を満足するためには、製作が容易で安価な位相敏感検波方式が最適であると考えられる。最終的に本装置に用いられている増幅系の回路を Fig. 5~Fig. 9 に示した。

Fig. 5 は増幅系の定電圧回路, Fig. 6, Fig. 7 は、それぞれ主信号および参照信号の増幅回路である。参照信号については Fig. 8 に示すごとく、 6.3V 用豆ランプを光源として、フォトトランジスター OS 14 で参照増幅系への入力を作っている。信号および参照信号は、ヒステリシスモーターにとりつけられた回転板によって 375Hz の交流信号にチョップされる。用いたヒステリシスモーターは、日本サーボ社製 HM 8 型ヒステリシスモーターで、回転数は 1500r.p.m. であり、回転板は 15 個の羽根のついたボール紙製のものである。参照光源に用いる電源は、時間安定性の良い、GS バッテリー

2) S. A. Miller: *Rev. Sci. Instrum.* 39, 1923 (1968) を参照した。

路の $20\text{k}\Omega$ の可変抵抗は，検波回路のバランスを変えることを目的としたものである．検波後の信号をさらに電力増幅することも試みたが，一般的には，市販のレコー

Fig. 7. 参照信号用增幅回路.

Fig. 8. 参照信号発生回路.

ダー感度が著しく良くなっているので無用の努力であった。積分後の出力は、横河電機社製 3046 型レコーダーに記録される。このレコーダーの場合、マーカー用ペンがついているが、波長駆動部に羽根のついた回転板を取り付け、回転板の両側に取り付けた豆ランプとフォトダイオードからなる系から出力を得、これによってリレーを開閉することによってマーカー用ペンを駆動した。マーカーの間隔は 10 cm^{-1} とした。

以上で装置についての問題点に触れたが、測定室の設計についても留意すべきことがある。光源の安定性、光学系の安定性を考えると、床のしっかりした部屋が望ましく、また室温は $\pm 1^{\circ}\text{C}$ 程度に恒温であることが望ましい。散乱現象の観測に一般的な問題としては、実験室のホコリにも十分に気を配ることが大切である。

3. ラマン散乱の測定

ラマン分光装置の性能の評価は必ずしも一義的ではなく、装置自体の有する性能に加えて、試料の種類や試料の調整の仕方による結果の良否が大きな評価の因子となってくる。ここでは、総合的に性能を評価するに適したいくつかの実測例を示そう。

3.1 液体試料

ラマン分光装置の製作者が性能テストの標準として用いる、四塩化炭素 CCl_4 の 460 cm^{-1} バンドについての実測結果を Fig. 10 に示した。自然状態での塩素には二つの同位体である Cl^{35} および Cl^{37} があるため、 CCl_4 は、 CCl_4^{35} , $\text{CCl}_3^{35}\text{Cl}^{37}$, $\text{CCl}_2^{35}\text{Cl}_2^{37}$, $\text{CCl}^{35}\text{Cl}_3^{37}$, および CCl_4^{37} の五つの同位体分子が、31.6:42.2:21.1:4.7:0.4 の比率で存在する。これら五つの同位体分子からのラマン散乱が 460 cm^{-1} 付近で $2\sim 3\text{ cm}^{-1}$ の間隔で観測されるはずである。事実 Fig. 10 では5本のラマン線が分離

Fig. 9. 位相敏感検波回路. X に主信号, Y に参照信号を入れる.

Fig. 10. 四塩化炭素の 460 cm^{-1} 附近のラマン線、塩素の同位体による多重線が見られる(本文参照). スリット幅 80μ , 高さ 1 cm , 時定数 0.3 sec , スキャン速度 $20\text{ cm}^{-1}/\text{min}$.

観測されているが、このうち少なくとも高波数側の3本は、存在率の高い CCl_4^{35} , $\text{CCl}_2^{35}\text{Cl}^{37}$, および $\text{CCl}^{35}\text{Cl}_2^{37}$ によることは間違いない³⁾. 測定条件は、スリット幅 80μ , 時定数 0.3 sec , スキャン速度 $20\text{ cm}^{-1}/\text{min}$. であり、 $10\times 10\times 15\text{ mm}$ の石英セルを用い、 15 mm の方向をスリット方向に合わせている。この結果は、光学系、電気系を極度に簡単にした本装置で、きわめて高い性能が出ていることを端的に示している。

液体試料について留意すべきは試料の精製であって、明らかに蛍光物質の混入している場合などはもちろんのこと、細かい気泡やコロイドの存在は、多くの場合測定結果に致命的悪影響を及ぼす。水溶液、特に無機物質や高分子化合物の水溶液については、試料の作製自体が重要かつむずかしい仕事となることを指摘したい。

3.2 固体試料および着色物質

無色透明の単結晶試料については無色透明の液体の測定と同様である。

前述のごとく He-Ne レーザーの場合波長が $6328\text{ \AA}$ の赤色光であるので、緑ないし青色の物質以外はほとんど問題なく取り扱うことができる。Fig. 11, 12, 13 に黄色および赤褐色固体のラマン散乱の実測結果を示す。いずれの場合も 90° 方向の散乱を測定したものであるが、レイリー線から 20 cm^{-1} 以上の領域は容易に測定できることがわかる。結晶試料の測定で重要なことは入射光の通る所や散乱光のとり出し面が平坦でなければならぬことである。結晶中に不均一な部分がある場合、乱反射された入射光が直接分光器に飛び込んで著しくラ

3) G. Herzberg: Infrared and Raman Spectra of Polyatomic Molecules (D. Van Nostrand Co., 1945)

マン散乱の測定をむずかしくする。

細かい結晶や粉体試料のラマン散乱の観測は上に述べたような理由で多くの場合困難である。粉末試料の一例

Fig. 11. $\text{K}_3[\text{Co}(\text{CN})_6]$ 結晶 (淡黄色) のラマンスペクトル. スリット幅 400μ , スリットの高さ 1 cm .

Fig. 12. $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]\cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 結晶 (黄色) のラマンスペクトル. スリット幅 300μ , 高さ 1 cm .

Fig. 13. $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ 結晶 (赤褐色) のラマンスペクトル. スリット幅 400μ , 高さ 1 cm .

Fig. 14. ステアリアルアルコール ($C_{18}H_{37}OH$) 錠剤のラマンスペクトル. スリット幅 600μ , 高さ 1cm .

としてステアリアルアルコール $C_{18}H_{37}OH$ についての測定例を Fig. 14 に示した. 試料は赤外吸収測定用臭化カリ錠剤整形器を用いて錠剤様に整形したものである. 錠剤の側面に小さな穴をあけレーザー光をそれに入射させる方法とレーザー光を錠剤表面に当てる (錠剤をやや傾けて) 方法を試みたが, この場合はほぼ同じ結果を得た.

Fig. 15. 半球形レンズと直角プリズムを用いた後方散乱測定のための光学系.

Fig. 15 により一般的に粉体試料のラマン散乱測定に用いるために製作した光学系を示す. これは Cary 社製のものからヒントを得てわれわれが設計したものである. 光学系は半球形のレンズとその先端につけられた直角プリズムが主要な部分である. 垂直に上がってきたレーザー光は直角プリズムで水平方向に曲げられ, 半球形レンズの後方面に押しつけられた試料に入射する. 試料からのラマン散乱光は半球形レンズで集光されたのち適当な光学系によって分光器入射スリット上に集められる. この場合の観測は本質的には後方散乱でレイリー散乱の断面積の小さな方向での観測となっていることがこの方法の利点の一つとなるが, それ以外にも粉体の試料面がある程度平たんになることや方向の乱れたラマン散乱光を巧みに集光するという利点を備えている.

4. 強度の関係する測定

従来の水銀灯を用いるラマン分光器に対してレーザーを光源とするラマン分光器がまさる点は, 自記記録が容易になったことおよび方向性を含めて測定結果の再現性が良くなったことの2点にあるといえる. この結果従来のラマン分光器に比較して, スペクトル強度の関係した測定の問題点のいくつかが解決されたと考えられる. いうまでもなく絶対強度の測定については本質的にむずかしい問題が残るが, 相対強度の測定は充分可能でありかつ意義あるものである. これによってある種の定量的な研究が可能になる. 振動スペクトルの見地に立って考えれば, ラマン分光法には吸収スペクトル法で問題となるスリット函数や異常分散などの問題がなく, 強度を扱う際には吸収法より有利であると考えられる. 以下に偏光ラマンスペクトル, 高温および低温での測定の実例を示しつつ, スペクトルの縦軸の実験的問題に触れる.

4.1 装置の直線性

入力に対して出力が直線関係にあるかどうかは光電増倍管, 増幅器および位相敏感検波器によって決められる. Fig. 16 は HTV-ZA 005 光電子増倍管について測定された $6328\text{\AA}$ の光の量と増倍管出力との関係を示したもので, この場合は出力 $15\mu\text{A}$ 程度が直線性の限界を与えている. 位相敏感検波の直線性は参照側出力の大きさが信号側出力に比較して充分大きければ良く, われわれの装置では参照側出力を 50V 一定で使用している. 装置全体としての直線性を調べるためには入射光量を変えて最終出力をみる必要があり, この目的には中性フィルターが有用である. Kenko filter ND 2, 4, 8 (それぞれ光量をもとの約 $1/2$, $1/4$, $1/8$ にするもの) を用いて, 1, 2-ジブロムエタンの CBr 伸縮によるラマン帯強度を測定したが, この結果装置全体が良好な直線性をもっていることを確認した.

4.2 偏光スペクトルおよび偏光解消度

Fig. 16. 6328 Å の光の強さと光電子増倍管 (HTV-ZA 005) の出力の関係。

相対強度に関係した測定のうち偏光スペクトルおよび偏光解消度の測定はレーザーラマン分光法が従来のものに比べて有利となる一例である。

偏光測定の際問題となるのは分光器の偏光特性、偏光子の不完全性および透過率である。一般的にいて、完全に同等な偏光子が2個あれば上記の三つの量を実験的に決定することができる。われわれは次のようにしてこれらの値を決定した。ここで用いる記号をまず定義しておく。

I_0 : 入射光の強さ。

$I_{\parallel}, I_{\perp}$: I_0 のスリットに平行および垂直の偏光成分の強さをそれぞれ $I_{\parallel}, I_{\perp}$ とする。

t : ポーラロイド板 (偏光子) の透過率。

α : ポーラロイド板の偏光の不完全性。

$\beta_{\parallel}$: スリットに対して平行な偏光の分光器に対する透過率。

$\beta_{\perp}$: スリットに対して垂直な偏光の分光器に対する透過率。

γ : $\beta_{\perp}/\beta_{\parallel}$ 。

(i) ポーラロイド1枚を使用する場合 ポーラロイドの偏光方向をスリットに平行および垂直とすると、実測される光の強さは次のように表わされる。

$$I_{\parallel \text{ obs}} = t I_{\parallel}^0 \beta_{\parallel} + t \alpha I_{\perp}^0 \beta_{\perp}$$

$$I_{\perp \text{ obs}} = t \alpha I_{\parallel}^0 \beta_{\parallel} + t I_{\perp}^0 \beta_{\perp}$$

(ii) ポーラロイド2枚を使用する場合 2枚のポーラロイドの1枚をスリットに平行、他方を垂直におく場合と2枚ともスリットに垂直にする場合とで実測され

る光の強さは次のようになる。

$$I_{\perp \text{ obs}} = t^2 (\alpha I_{\parallel}^0 \beta_{\parallel} + \alpha I_{\perp}^0 \beta_{\perp})$$

$$I_{\perp \text{ obs}} = t^2 (\alpha^2 I_{\parallel}^0 \beta_{\parallel} + I_{\perp}^0 \beta_{\perp})$$

(iii) いま求めたいのは t , α および γ であるが, α および γ は次式で与えられる。

$$\alpha = \frac{(1-u+v+uv) \pm \sqrt{(1-u+v+uv)^2 - 4u^2}}{2u}$$

$$\gamma = \frac{u-\alpha}{1-u\alpha}$$

ここで

$$u = \frac{I_{\perp \text{ obs}}}{I_{\parallel \text{ obs}}} = \frac{\alpha + \gamma}{1 + \alpha\gamma}, \quad v = \frac{I_{\perp \text{ obs}}}{I_{\perp \text{ obs}}} = \frac{\alpha^2 + \gamma}{\alpha + \alpha\gamma}$$

である。

α と γ が求められたらポーラロイドを使用するときとしないときの I_{obs} の比から t が求められる。

上のようにして得られた t , α および γ を Fig. 17 に示した。われわれが用いたポーラロイド板は古いものであまり良い性能のものではない。もし非常に性能の良い偏光子 ($t \approx 1, \alpha \approx 0$) を用いれば、1個の偏光子だけで γ を決定することが可能なのである。

本装置では入射光の偏光方向は半波長板 ((Spex 社より購入) によって任意に回転できるようにし、散乱光の偏光方向はポーラロイドで解析するようにした。偏光解消度についてはおよそ二桁の精度は確実に出せるが、強いラマン光については三桁も可能である。これについては別に報告する予定である。

Fig. 17. ポーラロイド板の透過率 (t), 偏光の不完全性 (α), および Spex 1401 型分光器の偏光特性 (γ).

 Fig. 18. α -石英結晶の偏光ラマンスペクトル.

偏光スペクトルの測定例を Fig. 18 に示す。測定に用いた α -石英は一軸結晶であるから全体で六通りの偏光スペクトルが観測されるが、このうち $X(Z,Z)Y$ および $X(Y,Z)Y^*$ で表わされる測定結果を示す。ただし Z 軸を結晶軸の方向と定義した。

4.3 低温高温スペクトル

相対強度の測定が可能になると二つ以上の物質の存在比を定量的に調べる目的にラマンスペクトルを用いることができる。共存する分子種が熱平衡にある場合には、室温のみでなく高温および低温でのラマン散乱の観測が重要となる。

Fig. 19 に本装置用の低温セルの一例を示す。全体は入射光および散乱光の通る窓面をもつデュワー瓶からなる。窓はできるだけ平らな方がよい。試料はガラス管に封入し冷媒に直接浸される。この方法は液体、固体のいずれであっても共通に用いることができる（常温気体のものを液化させて測定することも可能）。Fig. 20 では冷媒としてドライアイス—エタノールを用い、いろいろの

温度でラマンスペクトルを観測する場合の一例を示している。右側にあるガラス管およびデュワー瓶にはエタノールが入っており、ガラス管中にドライアイスを細かく砕いたものを適量加えることによって試料を任意の温度に保つものである。この方法によって試料を希望の温度

Fig. 19. レーザーラマン分光用の低温セルの一例.

* $A(B,C)D$ で A は入射光の進行方向, B はその偏光方向, C は散乱光の偏光方向, D はその進行方向である。

Fig. 20. *n*-ペンタン液体のラマンスペクトルの温度変化。
840 cm^{-1} は TG 形, 868 cm^{-1} は TT 形の線である。

を中心として $\pm 1^\circ\text{C}$ の範囲に設定することは容易である。Fig. 20 は測定の一例で用いられた試料は *n*-ペンタンである。840 cm^{-1} のラマン線は回転異性体のうち TG 形に、また 868 cm^{-1} のラマン線は TT 形によるものであるが、27 $^\circ\text{C}$ および -72 $^\circ\text{C}$ で両者の相対強度は大きく変化していることがわかる。

Fig. 21 に高温セルの構成を示す。用いた材質は主としてパイロフェライトで、電気絶縁と保温性が良くまた旋盤加工も容易である。試料セルは真鍮の内筒のなかに入れるが、これは試料部の温度を均一にするために重要

である。温度はニクロム線に通す電流を変えることによって制御し、室温から 300 $^\circ\text{C}$ の範囲ではきわめて一定の温度を得ることができる。Fig. 22 は 1,2-ジブromエタン ($\text{BrCH}_2\text{CH}_2\text{Br}$) の CBr 伸縮振動についての測定結果を示すが、回転異性体の T 形 (660 cm^{-1}) および G 形 (583 cm^{-1}) に対応するラマン線の相対強度の変化が明らかである。

Fig. 21. レーザラマン分光用高温セルの一例。

Fig. 22. 1,2-ジブromエタン液体のラマンスペクトルの温度変化。高波数側 (660 cm^{-1}) はトランス形, 低波数側 (583 cm^{-1}) はゴーシェ形の線である。

ここで強調しておきたいことは、吸収スペクトル法では精密な温度変化の実験がむずかしいが、これに比較してラマン分光法では高精度のデータがかなり容易に得られるという点である。

5. お わ り に

以上でわれわれの製作した装置について重要と考える点について記したが、実際にラマン分光学の研究を進めるに際して、たとえば波長校正、スリット幅の校正、偏光解消度を含むラマン強度の測定などの重要な問題が残っている。また論文全体の長さを考えて、各項目につい

て多くの興味ある結果を記し残した。これらの問題については、別に報告してゆきたいと考えている。本報文の結論としていえることは、従来の水銀灯を光源とするラマン分光装置に比べて、レーザーを光源とするものの製作が容易であること、ならびに、実際にレーザーラマン分光装置を製作する際の問題点についてこれまでに主張されてきたことの多くが、必ずしも正しくないということである。

おわりに、本研究を進めるに当たって、東京大学理学部島内研究室の全員なかんずく酒井純修士の協力があったことを附記し感謝の意を表したい。