報 文

透過フィルターを用いるラマンスペクトルの測定**

梶 浦 輝 夫*・村 石 修 一*

(昭和46年7月15日受理)

The Measurement of Raman Spectra Using the Dielectric Transmittance Filters

Teruo KAJIURA and Syuichi MURAISHI

JEOL, Ltd.
(1418, Akishima, Tokyo, Japan)

Using the Raman experimental arrangement which was composed of an argon ion laser, a simple grating spectrometer and a dielectric transmittance filter with a steep edge, Raman spectra were measured. The Raman lines of the lattice vibrations were hardly observed, but almost all the Raman lines of the intramolecular vibrations were observed. Raman lines of 190 cm^{-1} for NaNO_3 single crystal and 328 cm^{-1} for p-dichlorobenzene were observed. These filters are also useful for the rejection of stray light of a double-monochromator. Accordingly, the dielectric transmittance filters are very convenient for the measurement of Raman spectra of solids.

§1. 緒 言

固体のラマンスペクトルの測定には通常分散素子を二つないし三つ含むダブルモノクロメータあるいはトリプルモノクロメータが用いられる。分散素子を一つしか含まないシングルモノクロメータはほとんど用いられない。なぜならばシングルモノクロメータは励起光にもとづく迷光の除去率が低く、ラマン線は高波数まで迷光の中に埋もれてしまい、極端に強いものを除いては観測できないからである。この迷光の大きさはシングルモノクロメータの場合、励起線から 50 cm^{-1} 離れた点で $10^{-5} I_0$ のオーダーである。 I_0 は励起光の強さを表わす。

もしも励起光はほとんど吸収してしまうが、ラマン散乱光に対しては透過率の高い透過フィルターが製作さ

れ、これを分光器の入口スリットの前にあるいは出口スリットの後に置けばシングルモノクロメータでも固体の良好なラマンスペクトルを測定できるはずである。

この種の試みはすでにいくつか行なわれている。

まず第一は干渉フィルターを反射式に用いて励起光を分光器に入る前に弱めてしまう方法である。^{1) 2)} この方法で約 500 cm^{-1} より高波数のラマン線を観測できるが、この方法には次に述べるような欠点がある。

- 1) 励起光の除去率が悪い。
- 2) 散乱光は相当に弱められる。
- 3) 液体試料を測定する際には光源から分光器に至るまでの光学系を撤去し、別の光学系を組まなければならない操作が複雑である。

* 日本電子株式会社, 東京都昭島市中神町 1418

** (昭和44年11月 応用スペクトロメトリー討論会にて講演)

1) C. E. Hathaway and J. R. Nielsen, *Spectrochim Acta*, **23 A**, 881 (1967).

2) 梶浦, 横山, 伊藤, 宅間, 益子, 第3回応用スペクトロメトリー討論会, 1967年, 11月, 東京

第二は化学フィルターを分光器の前に置く方法である。Brandmüller³⁾等は He-Ne レーザの 6328 Å 線に対する化学フィルターを製作したが、立上りの部分 0~500 cm⁻¹ のラマン線は相当に弱められると報告している。この報文では実際には 980 cm⁻¹ より低波数のラマン線は観測されていない。最近になって Bell Labs. の L. L. Chase 等⁴⁾はアルゴンイオンレーザの 5145 Å 線に対して鋭い吸収をもつ化学フィルターを発見した。加熱ヨウ素蒸気をガラス製のセルにつめたもので、吸収が大層鋭いのでレーザをシングルモードで使用し、励起光を吸収させなければならない。この方法で 10 cm⁻¹ 以下のラマン線を観測できるが、このフィルターは現在のところ 5145 Å 線 (Ar⁺) 用のものしか発見されていない。

次に透電体多層膜の透過フィルターであるが、この種の透過フィルターを使用してラマンスペクトルを測定した報告はなされていない。誘電体多層膜の透過フィルターはシャープな立上りをもっており、透過率の比較的高いものを製作できる。我々は誘電体多層膜の透過フィルターを製作し、迷光の除去に用いて固体のラマンスペクトルの測定を試みた。その結果につき、報告する。

§2. 実験装置

実験装置は Fig. 1 に示す配置になっている。装置の詳細は文献⁵⁾に詳述されているので省略するが、SP は焦点距離 275 mm の回折格子 (1800 本/mm) シングル

Fig. 1. Block diagram of the experimental arrangement.

L₁: Lens f=250 mm, L₂: Lens f=80, F: transmittance filter, SP: Spectrometer, PM: Photomultiplier, PS: High voltage power supply, Amp: Amplifier, R: Recorder.

モノクロメータである。

文献⁵⁾と異なる点は (1) 励起にはアルゴンイオンレーザの 4880 Å 線のみを用いたこと、(2) レンズ L₂ と入口スリットとの間に透過フィルターを挿入したこと、(3) 光電子増倍管は浜松テレビ R 374 を用いたこと、(4) PS は 0~1500 V の範囲で可変のもので、-1000 V で使用したことである。

Fig. 2 は使用した透過フィルターの透過率曲線である。波長 4880 Å で No. 1 は透過率 2%, No. 2 は 0.2

Fig. 2. The transmittance curves of the filters.

%である。立上りの部分は No. 1 で 0~330 cm⁻¹, No. 2 で 0~460 cm⁻¹ である。したがってこの範囲ではラマン線の強度が弱くなる。透過率曲線にはリップルがあるので、ラマン強度を相対的に正しく求めるためにはリップルにそった補正をしなければならない。

§3. ラマンスペクトル

以下に測定されたラマンスペクトルを示す。いずれのスペクトルも表 1 の条件で測定された。

表 1 Measuring conditions

Wavelength of exciting line:	4880 Å
Slit width:	200 microns (7.0 cm ⁻¹)
Photomultiplier:	HTV R 374, -1000 V
Scan Speed:	40 cm ⁻¹ /min
Chart Speed:	180 mm/hour

Fig. 3 はフィルター No. 2 を使用して測定されたナフタ錠剤のラマンスペクトルである。514 cm⁻¹ より高波数のラマン線は観測されており、スペクトルの S/N 比は良い。Fig. 4 はフィルター No. 1 を用いて測定された。励起光にもとずく迷光、ゴーストなどが背景を形成

3) J. Brandmüller et al., Z. angew. Physik, **22**, 178 (1967).

4) Spex Speaker, Vol. XV, No. 3, Sept. 1970.

5) 富田, 益子, 下村, 木田, 梶浦, 工化, **73**, 1660 (1970)

Fig. 3. Raman Spectrum of Naphthalene Pellet
Filter No. 2 was used. Recorder Sensitivity
2.5 mV.

Fig. 6. Raman Spectrum of Naphthalene Pellet
A double monochromator was used.

Fig. 4. Raman Spectrum of Naphthalene Pellet
Filter No. 1 was used. Recorder Sensitivity
2.5 mV.

Fig. 5. Raman Spectrum of Naphthalene Pellet
Without filter. Recorder Sensitivity 2.5 mV.

Fig. 7. Raman Spectrum of NaNO₃ single crystal
Filter No. 1 was used. Recorder sensitivity 1 mV.

Fig. 8. Raman Spectrum of NaNO_3 single crystal Without filter. Recorder Sensitivity 1 mV.

Fig. 9. Raman Spectrum of p-dichlorobenzene pellet.

Filter No. 2 was used. Recorder sensitivity 2.5 mV.

Fig. 10. Raman spectrum of polystyrene block. Filter No. 2 was used. Recorder sensitivity 2.5 mV.

Fig. 11. Raman Spectrum of polymethylmethacrylate.

Filter No. 1 was used. Recorder sensitivity 2.5 mV.

するため、背景はやや乱れ、スペクトルの S/N 比はあまりよくない。このように励起光にもとづく迷光が強い場合には励起線の波長での透過率の低い No. 2 のフィルターを使用した方が良好なスペクトルがえられる。Fig. 5 はフィルターを全く使用しない場合のスペクトルで背景は大層乱れラマン線をほとんど識別できない。Fig. 3 あるいは Fig. 4 と比較することにより、わずかに 1383 cm^{-1} と 3058 cm^{-1} のラマン線を認めることができるのみである。比較のためダブルモノクロメータによる測定結果を Fig. 6 に示した。シングルモノクロメータではダブルモノクロメータで観測されている低波数の格子振動は観測できなかったが、分子内振動は 400 cm^{-1} のものを除いてことごとく観測することができた。

Fig. 7 は NaNO_3 単結晶のラマンスペクトルで、フィルター No. 1 を使用して測定された。透明な単結晶なので励起光にもとずく迷光が弱く、フィルター No. 1 を使用したにもかかわらず 190 cm^{-1} のラマン線まで観測され、S/N 比のよいスペクトルがえられた。フィルターを使用しないとスペクトルは Fig. 8 のように背景が乱れ、 1069 cm^{-1} と 1380 cm^{-1} のラマン線以外は観測できなかった。以下 Fig. 9~11 に p-ジクロロベンゼン、ポリスチレン、ポリメチルメタアクリレートのラマンスペクトルを示す。ポリメチルメタアクリレートは透明なブロックなので 297 cm^{-1} のラマン線が観測された。

以上回折格子シングルモノクロメータによる測定結果を示したが、このフィルターはダブルモノクロメータに対しても有効である。励起光にもとずく迷光が異常に大きくて、ダブルモノクロメータでも十分除去できず、ラマン線が迷光の中に埋もれてしまう場合がある。このような場合に透過フィルターを用いると良好なスペクトルがえられる。Fig. 12 はこのような場合で、透過フィルターを用いて初めて測定された Adenosine-2'(3')-Monophosphate [2'(3')-AMP] 粉末のラマンスペクトルである。スペクトルの測定には日本電子 JRS-UI 型レーザラマン分光計を使用した。

Fig. 12. Raman Spectrum of 2'(3')-AMP Powder. Filter No. 2 was used. $\lambda=4880\text{ Å}$ (Ar^+), $P=400\text{ mW}$.

§4. 考 察

この方法の長所と短所について考察する。

1. この方法によればダブルモノクロメータでなければ測定不可能な試料のラマンスペクトルをシングルモノクロメータで測定できる。
2. このフィルターは取扱いが非常に簡単である。
3. 誘電体多層膜の透過フィルターは色々な励起光の波長に対するものを製作しうる点で化学フィルターよりもすぐれている。
4. 実験に使用した透過フィルターは立上り約 110 Å 位であるが、立上り $20\sim30\text{ Å}$ 位のものまで製作可能である。したがって 80 cm^{-1} 前後のラマン線までこの方法で測定できる可能性がある。
5. 透過率曲線にリップルがあるので、この補正を行わないと相対的な強度を正しく求めることができない。この補正がやっかいである。
6. 不透明な錠剤 p-ジクロロベンゼンで 328 cm^{-1} 、透明な結晶 NaNO_3 で 190 cm^{-1} のラマン線が観測されているが、これより低波数のラマン線は観測されていない。したがって結晶の格子振動は測定できないが、分子内振動はほとんど全部測定できる。

§5. 結 言

簡単な回折格子シングルモノクロメータと透過フィルターの組合せを用いて固体のラマンスペクトルを測定したところ、格子振動領域は測定できなかったが、分子内振動の領域はほぼ完全に測定できることがわかった。このフィルターはダブルモノクロメータに対しても有効である。したがって誘電体多層膜の透過フィルターは固体のラマンスペクトルの測定に十分役立つことがわかった。

最後に本フィルターの製作を引受けて下さった日本真空光学株式会社に感謝の意を表します。