装置と技術

マルチチャンネルラマン分光法における波数較正

田原 太平・浜口 宏夫・田隅 三生

東京大学理学部化学教室 文京区本郷 7-3-1 (〒113)

(1987年9月30日受理)

Wavenumber Calibration of Multichannel Raman Spectrometers

Tahei TAHARA, Hiro-o HAMAGUCHI and Mitsuo TASUMI

Department of Chemistry, Faculty of Science, The University of Tokyo, Bunkyo-ku, Tokyo 113

(Received September 30, 1987)

1. 序

マルチチャンネル光検出器は空間的に分布した光学的情報を一度に検出できる検出器であり、ある波長範囲の信号を一度に測定することができることから、近年種々の分光法に応用されてきている。我々はマルチチャンネル光検出器の一つであるインテンシファイア付きフォトダイオードアレイ検出器（以下 ISPD と呼ぶ）をラマン分光法に応用してきた。マルチチャンネル光検出器を用いたラマン分光は従来の光電子増倍管をもちいた走査型のラマン分光に比べて以下の利点がある。(1) ある波数範囲のスペクトルが一度に測定できるので、走査型の場合に比べて測定時間が100分の1程度に短縮される(Fellgett's advantage)。(2) 分光器を機械的に動かして走査する必要がないために、横軸の再現性が良く、積算、平均化によるS/N比の向上が図れ、(3) かつ、正しい差スペクトルを得ることができる。(4) 電氣的にゲートをかけることができるので、時間分解測定が可能である。(5) 強いシグナルが短時間に集中するパルスレーザー励起の場合でも、光子計数法のように飽和することなく、正しいスペクトルを高い感度で測定する事ができる。これらのマルチチャンネル光検出器の利点はラマン分光にとって非常に大きく、過渡ラマン分光法などのラマン分光の新しい展開を可能にした。また通常のラマンスペク

トルの測定に関しても、マルチチャンネル光検出器を使えば、mW程度のレーザー光を用いて短時間でS/N比の良いスペクトルを得ることのできるシステムを組むことが可能であり、今後ますますマルチチャンネル光検出器を用いたラマン分光は一般的になっていくと思われる。

マルチチャンネル光検出器で測定したラマンスペクトルの生データの横軸は、画像素子のチャンネル番号である。我々が知りたいのはラマンシフトから得られる分子振動の振動数であるから、チャンネル番号をラマンシフトに変換する波数較正が必要になってくる。本論文ではマルチチャンネル光検出器を用いたラマン分光で必ず必要になるこのような波数較正の一般的方法と ISPD を用いた場合の問題点について報告する。

2. 実 験

使用した ISPD は PAR 社の 1421 (近接型) および 1422 (静電型) であり、同社の 1218 コントローラーおよび自作のインターフェースボードをとおして、NEC のパーソナルコンピュータ (PC9801) で制御した。分光器は Spex 社の 1877 トリプルポリクロメーターを用いた。ラマン散乱の励起光源はコヒーレント社の CR-3 Ar⁺レーザーの 488.0 nm の発振線であり、Ne ランプは市販のパイロットランプ用のものを用いた。バンドのピーク

Fig. 1 Model histograms of spectra recorded on an ISPD. A: The peak is located at channel a . B: The peak is located in between channel a and $a+1$.

位置の読み取りをはじめとするデータの解析はすべて前出のパーソナルコンピュータ上で FORTRAN で書かれた自作のプログラムを用いて行った。

スペクトルのバンドのピーク位置（画像素子のチャンネル番号）の読み取りは、以下の点に留意して行った。ISPD で測定されたスペクトルは各画像素子に光強度が記録された一種のヒストグラムであり、模式的に示すと Fig. 1 のようになる。バンドのピーク位置がある画像素子の中央にくると、得られるスペクトルは Fig. 1A のようになる。この時はバンドのピーク位置として、チャンネル番号 a を読み取ればよい。しかし、バンドのピーク位置が二つの画像素子の間にある時には Fig. 1B のようなスペクトルが得られるであろう。この時にはピーク位置として $(a+a+1)/2=a+0.5$ を読み取るべきである。このような観点から、スペクトルのヒストグラムを CRT で拡大し、0.5 チャンネルの精度で横軸を読んだ。488.0 nm 励起の時、1024チャンネルの画像素子をもつ検出器を用いると一度におよそ 1350 cm^{-1} の波数範囲が測定できる。よって、0.5 チャンネルの読み取り精度を波数に直すと、 0.7 cm^{-1} ($\pm 0.35\text{ cm}^{-1}$) ということになる。

3. 本 論

3.1 標準試料

波数校正の標準試料の条件としては、(1) 標準線の波数（あるいは波長）が精度良く調べられていること (2)

標準線の数が多いこと (3) 取り扱いが容易であること (4) 入手が容易であることなどがあげられる。以下にいくつかの標準試料の例をあげ、その特徴を述べる。

Ne ランプの発光線は条件(1)~(4)を満たしており、波長で標準を与える試料としては最も良いもののひとつである。発光線の波長は K. Burns らによって、詳しく調べられている¹⁾。ただし、市販の安価なパイロットランプ用の Ne ランプの発光線の中には文献値と合わないものがある。これは、市販品のランプの中には Ne 以外のガスが混入しているためと思われる。よって、この種の Ne ランプを用いるときにはその発光線のうち文献値にあうものはどれかをあらかじめ調べておく必要がある。

インデンはラマンシフトで標準を与える試料の代表的なものである。この分子のラマン線の波数は 1 cm^{-1} 以内の精度で調べられており²⁾、Ne ランプの標準に比べると精度が若干悪いものの、通常マルチチャンネルラマン分光の精度を考えれば十分である。標準をラマンシフトで与えると、励起光源の波長の誤差が校正結果に与える影響は通常は無視できるほど小さくなる。よって、インデンは色素レーザーを励起光源としたときのように励起波長を厳密に知ることが難しい場合の標準試料として便利であり、この点が Ne ランプにない利点である。ただし空気中でインデンは酸化されやすく、変質したインデンのスペクトルには発光のバックグラウンドが現れ、標準となるべきスペクトルの質を著しく下げる。これを避けるため、インデンは蒸留して、すぐに脱気したアンブルにつめて保存しなくてはならない。また、強い光によっても分解するのでピーク強度の強いパルスレーザーを励起光源とするラマン分光には適さない。

その他、シクロヘキサン、四塩化炭素などのラマン線³⁾も標準とすることができる。これらは、試料をとくす溶媒として用いることにより、内部標準とすることができる。また保存も容易である。光に対しても比較的強いのでパルスレーザー励起の場合も使うことができる。これらの利点のある反面、ラマン線の数が少ないという欠点をもっている。

手間はかかるが、これらの標準試料や溶媒のスペクトルが、バンドの波長あるいはラマンシフトとともに一覧できるデータブックをあらかじめ作成しておくことと便利である⁴⁾。

3.2 波数校正の方法

ラマン分光に使用できるマルチチャンネル光検出器である ISPD には現在、近接型と呼ばれるものと静電型と呼ばれるものの二種類があり、両者はインテンシファイ

Fig. 2 A: Emission spectrum of a Ne lamp. B: Wavelength vs. channel number plot obtained from a Ne spectrum. C: Raman spectrum of indene.

アーの構造が異なっている。後者の方が安価であるが、画像の歪みが大きいことが知られている。以下別々に議論する。

3.2.1 近接型

近接型の ISPD で測定した Ne ランプの発光スペクトルを Fig. 2A に示す。我々の用いた Ne ランプの発光線のうち、波長が文献値とよく一致し今回の較正に用いたものには●印がつけてある。分光器の出射側にできる像は波長リニアであるから、ISPD に歪みがなければ、波長と ISPD のチャンネル番号の関係は一次の関係が期待できる。Ne ランプの発光線の波長を観測されたチャンネル番号に対してプロットしたものを Fig. 2B に示してある。これらのデータ点をもとにチャンネル番号と波長の関係線（以下較正曲線と呼ぶ）をひくわけであるが、我々は較正曲線を以下の様に N 次の多項式で近似し、その各次の係数を最小自乗法で決めるという方法を取った。

$$Y = C(0) + C(1) \cdot X + C(2) \cdot X^2 + C(3) \cdot X^3 + \dots \quad (1)$$

X : 波長 (nm)

Y : チャンネル番号/1024

$C(I)$: I 次の係数

最小自乗の結果を Table I に示す。これからわかるよ

Table I Least squares fitting of the wavelength vs channel number curve with polynomials of different order (1-3). Proximity-focused-type ISPD.

次 数	1	2	3
標準偏差/ cm^{-1}	0.23	0.22	0.23
係数			
$C(0)$	532.819	532.815	532.813
$C(1)$	-36.137	-36.106	-36.090
$C(2)$		-0.034	-0.075
$C(3)$			-0.029

うに多項式の次数は1次で十分であり、次数をあげても較正曲線の精度はあがらない。実際、3次の最小自乗で決めた較正曲線の各次の係数を見てみると、2次、3次の係数は小さく、高次の項は較正曲線を決めるのほとんど寄与していないことがわかる。よって、近接型の場合、波長-チャンネル番号の較正曲線は1次を仮定してひけばよく、次数を上げて意味がないことがわかった。

この較正曲線を用いて実際にインデンのラマンスペクトル (Fig. 2C) の波数較正を行った結果を Table II の第二列 (case 1) に示す。較正曲線を使って読んだ波数が、文献値とのずれとともに書いてある。表中のピークの記号は、Fig. 2C 中のものと対応している。文献値²⁾とのずれは、 1553 cm^{-1} のバンドをのぞいて、 $\pm 1 \text{ cm}^{-1}$ 以内におさまっており、精度よく波数較正ができたことがわかる。インデンの 1553 cm^{-1} のラマン線はショルダーをもっていることが知られており、そのためピークの波数が分解能によって影響される⁵⁾。文献値と今回の波数較正からの値がずれたのは、このためであると思われる。

溶媒のラマン線を標準として使えると便利ことが多い。しかし、溶媒のラマン線は数が少ないので、それを使った波数較正には精度に関して不安がある。そこで、シクロヘキサン、四塩化炭素を標準として1次の較正曲線を作り、それを使ってインデンのラマン線の波数較正をおこなってみた。シクロヘキサンのスペクトルと較正したインデンのスペクトルを Fig. 3 に示す。標準とした9本のシクロヘキサンのラマンバンドには波数が与えられている。四塩化炭素の場合のスペクトルも同様に Fig. 4 に示す。また、シクロヘキサンを標準とした波数較正の結果を Table II の第3列 (case 2) に、四塩化炭素をもとにした場合の結果を Table II の第4列 (case 3) に示す。シクロヘキサンを標準とした場合はかなりよい波数較正ができています。これは、数は少ないものの標準となるラマンバンドが波数領域全体に分布しているためであ

Table II Raman shifts of indene obtained with different wavenumber standards (case 1—case 3) and with different types of ISPD (case 1 and case 4).

	ref. 2	case 1	case 2	case 3	case 4
a	1609.7 $\pm$ 0.5	1609.2(−0.5)	1609.0(−0.7)		1609.4(−0.3)
b	1587.8 $\pm$ 1	1587.8($\pm$ 0.0)	1587.6(−0.2)		1588.0(+0.2)
c	1553.2 $\pm$ 1	1551.8(−1.4)	1551.6(−1.6)		1551.7(−1.5)
d	1457.1 $\pm$ 1	1457.0(−0.1)	1456.8(−0.3)		1456.9(+0.2)
e	1393.7 $\pm$ 1	1392.8(−0.9)	1392.7(−1.0)		1392.9(−0.8)
f	1361.0 $\pm$ 0.5	1360.6(−0.4)	1361.1(+0.1)	1356.1(−4.9)	1361.5(+0.5)
g	1312.5 $\pm$ 1	1312.0(−0.5)	1311.9(−0.6)	1307.7(−4.8)	1312.5($\pm$ 0.0)
h	1287.5 $\pm$ 0.5	1287.3(−0.2)	1287.2(−0.3)	1283.0(−4.5)	1287.7(+0.2)
i	1226.4 $\pm$ 0.5	1226.0(−0.4)	1225.9(−0.5)	1221.2(−5.2)	1226.3(−0.1)
j	1205.2 $\pm$ 0.3	1205.0(−0.2)	1204.9(−0.3)	1200.2(−5.0)	1205.4(+0.2)
k	1153.5 $\pm$ 1	1153.6(+0.1)	1153.6(+0.1)	1149.0(−4.5)	1153.9(+0.4)
l	1112.9 $\pm$ 1	1113.3(+0.4)	1113.3(+0.4)	1108.7(−4.2)	1113.9(+1.0)
m	1106.7 $\pm$ 1	1106.7($\pm$ 0.0)	1106.6(−0.1)	1102.8(−3.9)	1107.2(+0.6)
n	1067.6 $\pm$ 0.5	1067.5(−0.1)	1067.5(−0.1)	1064.3(−3.3)	1068.4(+0.8)
o	1018.6 $\pm$ 0.5	1018.7(+0.1)	1018.8(+0.2)	1015.1(−3.5)	1018.6($\pm$ 0.0)
p	1001.0 $\pm$ 0.5	1000.7(−0.3)	1000.7(−0.3)	997.0(−4.0)	1001.2(+0.2)
q	861.3 $\pm$ 0.5	861.6(+0.3)	861.6(+0.3)	858.3(−3.0)	862.0(+0.7)
r	830.4 $\pm$ 0.5	830.9(+0.5)	831.0(+0.6)	828.4(−2.0)	830.9(+0.5)
s	730.4 $\pm$ 0.3	730.1(−0.3)	730.3(−0.1)	727.8(−2.6)	730.5(+0.1)
t	591.9 $\pm$ 1	592.0(+0.1)	592.2(+0.3)	590.1(−1.9)	592.0(+0.1)
u	533.8 $\pm$ 0.5	533.9(+0.1)	534.1(+0.3)	532.8(−1.0)	534.2(+0.4)
v	381.3 $\pm$ 0.5			380.9(−0.4)	
w	203.5 $\pm$ 1			203.5($\pm$ 0.0)

Fig. 3 A: Raman spectrum of indene. B: Raman spectrum of cyclohexane.

Fig. 4 A: Raman spectrum of indene. B: Raman spectrum of carbon tetrachloride.

ると考えられる。一方、四塩化炭素を標準とした場合は、標準のラマン線が近くにある領域ではほぼ $\pm 1 \text{ cm}^{-1}$ 程度の精度で波数較正ができているが（インデンの u, v, w のピーク）、それから離れた領域では誤差が著しく大きくなってしまっている。これから、標準線の本数はある程度少なくても良いが、標準線の領域外で較正曲線を大きく補外して波数を読むことは避けなければならないことがわかる。

3.2.2 静電型

次に静電型 ISPD での波数較正について述べる。近接型の場合と同様、Ne ランプの発光スペクトルを測定し、ピークのチャンネル番号と波長の関係を N 次の多項式で近似し、較正曲線を最小自乗法できめた。1, 3, 5 次の最小自乗法の結果を Table III に示す。近接型の場合には多項式の次数は1次で十分に精度良い（標準偏差 0.23 cm^{-1} ）フィッティングができたが、表から明らかなように、静電型では標準偏差 5.31 cm^{-1} と著しく大きく、次数をあげないと十分な精度が得られない。これは、さきに述べたような静電型の画像の歪みがラマン分光にとって、無視できないことを意味している。多項式の次数を3次まであげると標準偏差が 1 cm^{-1} 以下になり、さらに近接型の1次の場合と同程度の精度をもつ較正線を作ろうとすると、5次まで次数を上げなければならないことがわかる。実際に、最小自乗できめた3次と5次の多項式の各次の係数をみると、高次の項の係数も大きく、較正曲線をきめるのに、高次の項も大きく寄与していることがわかる。最も良く合っている5次の較正曲線を Fig. 5A に示す。較正曲線の傾きが、近接型の時と逆なのは、インテンシファイアーの構造上、静電型では画像イメージが逆転するためである。また較正曲線に対する高次の項の寄与を見るために較正曲線から1次まで

Table III Least squares fitting of wavelength vs channel number curve with polynomials of different order (1, 3, 5). Electrostatically-focused type ISPD.

次 数	1	3	5
標準偏差/ cm^{-1}	5.31	0.91	0.22
係数			
$C(0)$	498.060	498.585	498.398
$C(1)$	34.838	29.177	32.944
$C(2)$		13.959	-9.108
$C(3)$		-9.321	49.155
$C(4)$			-64.700
$C(5)$			25.891

Fig. 5 A: Calibration curve obtained from a Ne spectrum. B: Raman spectrum of indene.

Fig. 6 Contribution of the higher order term to the calibration curve in Fig. 5A.

の項の寄与を除いたもの ($Y' = C(2) \cdot X^2 + C(3) \cdot X^3 + C(4) \cdot X^4 + C(5) \cdot X^5$) を Fig. 6 に示す。これからわかるように較正曲線の直線からのずれはわずかなものであるがラマン分光の波数較正にはこのわずかなずれが問題となる。

5次式で近似した較正曲線を使った波数較正の精度をチェックするために、インデンのラマンスペクトル (Fig. 5B) の波数較正を実際にこの較正曲線を用いて行ってみた。結果を Table II の第5列 (case 4) に示す。文献値とのずれはだいたい $\pm 1 \text{ cm}^{-1}$ 以内におさまっており、静電型の画像の歪みをうまく補正した波数較正ができたことがわかる。

以上のように静電型の場合は近似する多項式の次数を上げれば波数較正ができることがわかったが、高い次数の較正曲線を作るためには多数の標準ポイントが必要であり、用いることのできる標準試料の数が限られてしまう。特に、バンドの数が比較的少ない溶媒を標準とした波数較正はできないことになる。

この問題を解決するひとつの方法としてわれわれは以下に述べる方法を考えた。それは、較正曲線をもとに、実際のチャンネル番号を歪みがないとした‘仮想の’チャンネル番号へ変換してしまい、以下その‘仮想チャンネル (virtual channel)’上で波数較正を行うという方法である。

まず、Ne ランプのように標準線の数が多いものを用いて精度の高い (例えば 5 次) 較正曲線を作る。これを $y=f(r)$ (y : 波長, r : チャンネル番号) としよう。かりに、画像に歪みがないとすれば、これは 1 次式になるはずであるから、画像に歪みのない‘仮想の’ISPD を考えて、そのチャンネル番号を v とすれば次の式を満足するはずである。

$$f(r) = av + b \quad (2)$$

各チャンネル x に対応するこの‘仮想チャンネル’ v は上式を v について解いた次式によって求めることができる。

$$v = (f(r) - b) / a \quad (3)$$

ここで、1 次式の係数 a, b は任意の値を用いることができるが、

$$a = (f(1024) - f(1)) / (1024 - 1) \quad (4)$$

$$b = f(1) - a$$

としておくと、実際の 1 チャンネルと 1024 チャンネルが、それぞれ仮想チャンネルの 1 チャンネルと 1024 チャンネルに対応するようになる。このようにして、較正曲線から、すべてのチャンネル番号 r に対応する仮想チャンネル v をもとめておく。仮想チャンネル上では像の歪みはすでに補正されているので、仮想チャンネルと波長の間では 1 次でよい較正曲線をひくことができる。よって、一度仮想チャンネルをもとめてしまえば、実際のチャンネル番号を仮想チャンネルに直すことにより、画像の歪みの影響を全く考えずに標準線の少ない試料によっても波数較正ができるようになる。

実際に Fig. 5A に示した較正曲線を用いて仮想チャンネルを作ってみた。仮想チャンネル番号と実際のチャンネル番号の差をプロットしたものが Fig. 7 である。この仮想チャンネルを用いて、いくつか異なる波長域で測定したスペクトルの波数較正を行ったところ結果は良好であり、画像の両端の部分を除いては近接型と同様に 1 次で良い波数較正ができた。静電型 ISPD を用いる際にはこの方法は有効であると思われる。

Fig. 7 Difference between the virtual channel and the real channel.

4. ま と め

マルチチャンネルラマン分光の波数較正の方法をまとめる。まず、(1) ラマンシフト (あるいは波長) 既知の標準試料のスペクトルを測定し、バンドのピークのチャンネル番号を読む。(2) 標準がラマンシフトである場合にはピークのラマンシフトを励起線の波長を用いて、波長に変換する。(3) このチャンネル番号と波長の関係にもっともフィットする多項式を最小自乗法で決定し較正曲線を得る。この際多項式の次数は近接型では 1 次で十分である。一方、静電型では 3 次ないしは 5 次まで次数をあげるか、仮想チャンネルを用いた 1 次式によるフィッティングを行う必要がある。分光器および試料部のアライメントを変えないで測定した波数未知の試料のバンドの波数は、まず (4) ピークのチャンネル番号を読み、(5) さきに作った較正曲線を使って一度対応する波長に変換し、(6) それをラマンシフトに直すことによって得ることができる。このようにして行った波数較正の精度はおおよそ $\pm 1 \text{ cm}^{-1}$ 程度である。

以上の波数較正の方法は一見煩雑のように思えるが、簡単なプログラムを作りパーソナルコンピュータで行えば簡単に実行できる。実際、われわれの研究室ではこの波数較正の手続きは自作の測定プログラムに組み込まれており、すべて CRT 上で簡単に、しかもスペクトルを測定したその場で処理できるようになっている。

謝 辞

本研究を行うにあたって御協力いただいた株式会社理経および西進商事株式会社に感謝する。

文 献

- 1) K. Burns, K.B. Adams, and J. Longwell: J. Opt. Soc. Am. 40, 339 (1950).
- 2) 原田一誠, 平石次郎: “レーザーラマン分光学とそ

- の応用” 島内武彦, 田隅三生, 原田一誠編, 南江堂 (1976), p. 18.
- 3) T. Shimanouchi: “Tables of Molecular Vibrational Frequencies” Consolidated Volume I (NSRDS-NBS 39), National Bureau of Standards, US Department of Commerce (1972).
- 4) 浜口宏夫, 平川曉子編: 日本分光学会測定法シリーズ “ラマン分光法”, 学会出版センター (近刊) 付録として, 標準試料および数十の溶媒のスペクトルが掲載されており, データブックとして用いることができる.
- 5) ラマン標準データ委員会: “ラマンデータの収集, 整理, 分析, 評価に関する調査研究報告, 昭和50年度”, 科学技術庁 (1976), p. 7.