

室温変化がラマン分光器の確度・精度に与える影響～ラマン分光器の実際の精度・確度は何に左右されるか?～

Factors determining the stability resolution and precision of a conventional Raman spectrometer

福良 哲史 [1]; 水上 知行 [2]; 小竹 翔子 [3]; 鍵 裕之 [4]

Satoshi Fukura[1]; Tomoyuki Mizukami[2]; Shoko Odake[3]; Hiroyuki Kagi[4]

[1] 東大院・理; [2] 名大・環境; [3] 東大・理・化学; [4] 東大院・理・地殻化学

[1] Graduate School of Sci., Univ. Tokyo; [2] Environ. Stud., Nagoya Univ; [3] Chem., Tokyo Univ.; [4] Lab. Earthquake Chem., Grad. School Sci. Univ. Tokyo

本研究では、我々の用いているラマン分光器の精度・確度を検証するために、スペクトルのピーク中心の時系列モニタリングを行った。用いた試料は、ナフタレンのラマンスペクトル(ピーク位置: 513.8, 763.8, 1021.6, 1382.2, 1464.5 cm^{-1})とルビー蛍光スペクトル(ピーク位置: 693, 694 nm)であり、ナフタレンにおいては約6秒間隔、ルビーにおいては約0.8秒間隔でスペクトル測定を行った。スペクトル測定に用いた励起光はアルゴンイオンレーザー(514.5 nm; 5 mW; 5500A; Ion Laser Technology Inc.)、分光器は30cmのシングルポリクロメーター(250is; Chromex)、検出器は1024 × 128 ピクセルのCCD素子(DU-401-BR-DD SH; Andor Technology)であり、1ピクセルあたりの波数分解能は1.5 cm^{-1} 程度であった。なおCCD素子はペルチェ素子を用いて-70度まで冷却することが可能である。スペクトルの時系列モニタリングは、CCD素子が-70度に冷却しきった瞬間(装置が“冷却完了”の知らせをモニターに映し出した瞬間)から開始した。スペクトルのピーク中心は各スペクトルをローレンツ関数でフィッティング(最小二乗法)を行うことによって決定した。スペクトルのピーク中心の時系列モニタリングに加えて、室温(分光器近傍)の変化をサーモレコーダー(RS-11; Espec Mic Corp.)を用いて2秒おきに測定した。このサーモレコーダーの温度分解能は0.1度であった。測定は2005年5~6月の間東京本郷の我々の実験室で行われ、部屋の温度はエアコンによって24度に設定されていた。

結果を解析したところ、スペクトルのピーク中心は二つの独立な変動を示した。まず一つ目は、CCD素子“冷却完了”を伝えたのち、ピーク中心が徐々に低ピクセル側(低ラマンシフト側)へとドリフトしていくものであった。これは、CCD素子が“冷却完了”を伝えた後でも装置自体が安定するのに時間が必要であることを意味する。上記のようなドリフトが安定するまでには最大で4時間ほどかかり、その間にナフタレンのラマン散乱のピーク中心は0.2 cm^{-1} ほど低ラマンシフト側へと単調にドリフトしていった。もう一つの観測された変動は室温の温度変化に対応するピーク中心の変動であった。分光器近傍の室温は、20分周期で±0.4度程度の周期的な振幅変動を示しており、この間にナフタレンのラマン散乱のピーク位置は0.15 cm^{-1} (±0.075 cm^{-1})程度、ルビー蛍光のピーク位置は0.005nm(±0.0025nm)程度の振幅変動を示した。室温が上がったときにはピーク中心は高ピクセル側(高ラマンシフト・高波長側)へと室温と同期して変化し、室温が下がったときにもピーク中心は低ピクセル側(低ラマンシフト・低波長側)へと室温と同期して変化していくことがわかった。このような周期的な振幅変動は、室温変動によって分光器のフレーム等が膨張・収縮を起こしたことを示唆する。

今回の測定では、ピクセル分解能1.5 cm^{-1} の分光器を用いているが、ピークフィッティングによって1.5 cm^{-1} より高い分解能でピーク中心を決めることが可能となった。ピーク中心の分解能は最低でも0.05 cm^{-1} (元の分解能の30倍)はあり、ピークフィッティングによってピーク中心を求めることの重要性を示唆している。