

レーザーの進歩とラマン分光学の発展

尾崎 幸洋†

Advances in Lasers and Development of Raman Spectroscopy

Yukihiro OZAKI†

数ある分光学の中でもラマン分光学ほどレーザーの進歩が重要な役割を果たしている分光学は少ないのではないだろうか？レーザーなしのラマン分光学はまず考えられない。蛍光分光学、赤外分光学などではレーザーを用いる場合もあれば用いない場合もある。そのような分光学と比較すれば、ラマン分光学がいかにレーザーというものに深く関わっているかわかるであろう。本稿ではこの40年ばかりのレーザーとラマン分光学の深いかわりを振り返るとともに、これからの発展についても考えてみたい。

レーザーが初めてラマンスペクトルの測定に用いられたのは、1962年のことである。最初に用いられたレーザーはルビーレーザーであった。それまではもっぱら水銀燈がラマン分光器の光源として用いられていたことを考えると、レーザーの登場がいかにラマン分光学の発展に重要であったかはすぐにわかるであろう。ラマン分光学が誕生して今年で75年を迎えるが、レーザーが用いられるようになってまだ40年であり、その前に長い長い“暗黒の時代”があったのである。

70年代始めに「レーザーラマン分光学」という言葉がはやったが、すぐにラマン分光学＝レーザーラマン分光学ということになった。その当時用いられたレーザーは主にArレーザーであったが、He-Ne、Krレーザーなども用いられた。私がラマン分光学の研究を始めたのは大学4年、1973年のことである。そのころ研究室にはArレーザーが1台あった。毎朝大学に到着して、果たして今日はレーザーが発振するか否かそれがまず、1日のスタートの最大関心事であった。発振してもレーザーパワーが±5%程度も変動するので、ラマンスペクトル上には“おぼけのピーク”がいっぱい現れた。それでもレーザーはラマン分光学に革命をもたらした。その頃「ラマン屋殺すに刃物は要らぬ。レーザーチューブの1本も壊せばよい」と言われたものである。レーザーチューブが1本壊れると新しいものが到着するのに3ヶ月ほどかかる。その間仕事がなくなるわけである。

レーザーの導入による60年代終わりから70年代初めにかけてのラマン分光学の発展をラマン分光学のルネサンスと呼ぶ。その頃二つの重大な発展があった。ひとつは、70年代の共鳴ラマン散乱の発展である。レーザーが登場する以前にも共鳴ラマン散乱に関する論文はある程度出ていた。しかし共鳴ラマン散乱の研究が大きく発展したのはAr、Kr、He-Ne、He-Cdなどレーザーの導入によるところが大きい。Spiroらによる異常偏光解消の実験的証明は、レーザーあつてのことである。また色素レーザーの導入により、詳細な励起波長依存性の研究が活発になった。もう一つの重要な流れは60年代に始まったもので、高出力パルスレーザーの出現によるあいつぐ非線形ラマン現象の発見である。70年代のラマン分光学の進歩で忘れてならないことがあと二つある。一つは1977年の表面増強ラマン散乱(surface enhanced Raman scattering, SERS)の発見である。もう一つは、顕微ラマン分光法の登場である。Delhayeらによる顕微ラマン分光器の研究は、その後のレーザーを用いた顕微分光の発展の出発点となった。

このように60年代、70年代のレーザーの大きな進歩が今日のラマン分光学の発展の基礎を築いたのである。ここで注目しなければならないのは、新しいレーザーの出現が直ちにラマン分光学へ応用され、次々と新しいラマン分光学を生んでいったということである。

80年代に入るとパルスレーザーとマルチチャンネル検出器が合いたずさえて進歩することになり、これによって時間分解ラマン分光法が発展した。最初はナノ秒、それからピコ秒領域の分光が可能となり、不安定分子種や電子励起状態にある分子の研究が活発になった。

パルスレーザーの進歩はいろいろな非線形ラマン分光法を大きく発展させた。また、Nd:YAG、Ti:sapphireレーザー、半導体レーザーなど80年代の各種レーザーの進歩は、一方において紫外励起ラマン分光法を、また一方において近赤外励起ラマン分光法などを登場させた。80年代にラマンの励起波長は約200 nmから1064 nmまで広がったので

† 関西学院大学 理工学部 (〒669-1337 兵庫県三田市学園2-1)

† School of Science and Technology, Kwansai Gakuin University, 2-1, Gakuen, Sanda, Hyogo 669-1337

ある。

90年代から今日にかけてのラマン分光法の進歩を見てみると、何と云ってもまず指摘しなければならないのは、フェムト秒域での時間分解ラマン分光法の進歩である。近年のフェムト秒レーザーの進歩には目を見張るものがあるが、それがそのままラマンに生かされている。もう一つ話題となっているものに、単一分子、単一ナノ粒子のラマン分光学がある。こちらはArレーザーでも十分なおもしろい。関連するものに近接場ラマン分光法の進歩も見逃せない。

一方、半導体レーザー等種々の小型レーザーの進歩は、ポータブルラマンを登場させた。犯罪捜査や美術品の鑑定、環境計測など幅広い分野でポータブルラマンが使われている。A4サイズのラマン分光器も市販された。

最近、連続発振極(遠)紫外(deep UV: DUV)レーザーが出現したことにより、DUV励起ラマン分光も注目を集めている。さらにレーザーとフォトニッククリスタルファイバを組み合わせによる超広帯域白色光、Ti:sapphire再生増幅器の二倍、三倍波、再生増幅器の基本波出力で励起した光パラメトリック発生・増幅器からのシグナル光などもラマンの励起光に用いられている。200 nm付近から1500 nm付近までの励起光を自由に使ってラマンスペクトルを測定するというラマン分光学者の夢は、レーザーの進歩とともに着実に実現しつつある。