

九州大学中央分析センター

61

センター
ニュース

平成10年7月

目 次

| | |
|--------------------------|----|
| 分析機器解説シリーズ(59) | 1 |
| レーザーラマン・ブリルアン分光器 | |
| 平成9年装置利用状況 | 7 |
| お知らせ | 10 |

レーザーラマン・ブリルアン分光器

理学部物理学科 武田 信一・川北 至信

1. はじめに

単一振動数 ν_i のレーザー光を物質に照射し、入射方向と異なる方向に散乱されてくる光を分光器を通して観測すると、入射光と同じ振動数 ν_i を持つレイリー散乱 (Rayleigh scattering) の他に、 $\nu_i \pm \nu_R$ の振動数を与えるラマン散乱 (Raman scattering) が得られる。この内、元のレーザー光より低い振動数の成分をストークス (Stokes) 散乱、高い振動数の成分をアンチストークス (anti-Stokes) 散乱と呼ぶ。また入射レーザー光に対する $\pm \nu_R$ の振動数のシフトのことをラマンシフトと呼び、この $\pm \nu_R$ を光速 c で割った波数を用いてラマンシフトを議論することが多い。図 1 (a) は

例としてエタノールのラマンスペクトルを表している。¹⁾

このラマン散乱は、入射レーザー光が物質との間で $h\nu_R$ (ここで、 h はプランク定数) のエネルギーのやり取りを行う非弾性光散乱である。我々が興味のある液体系では、ラマン散乱は通常分子原子の振動状態に起因するものである。また、通常のラマン分光器が対象としているラマンシフト領域よりもさらに低波数側、つまり入射レーザー光の振動数にごく近い波数領域には、より低エネルギーで励起される集団協力現象に起因する散乱が見られるが、これをブリルアン散乱と呼ぶ。

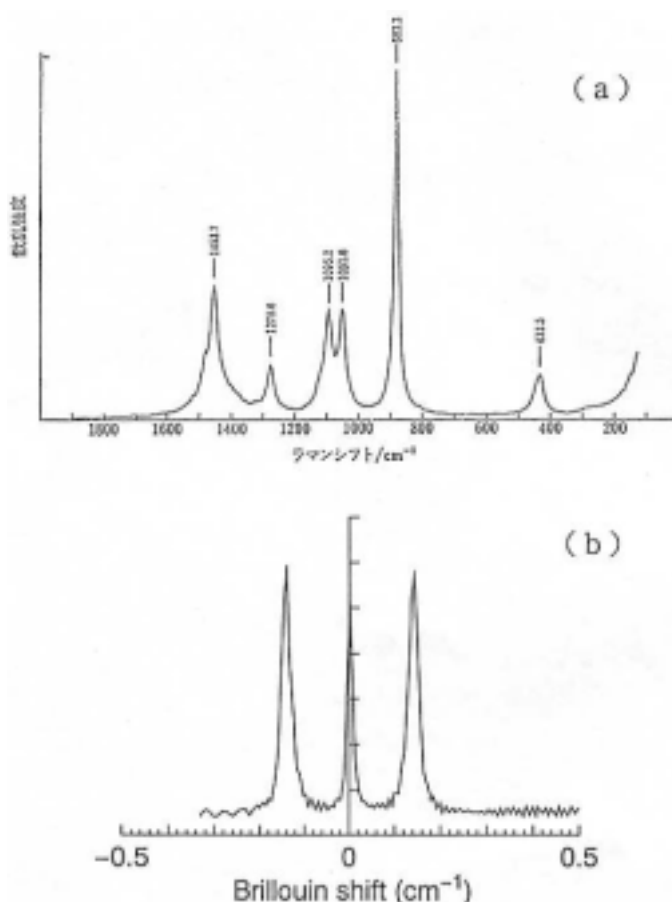


図 1 (a) エタノールのラマンシフト
(b) エタノールのブリルアン散乱

液体に関して、このブリルアン散乱は、音波と光の共鳴によって生じ、そのシフト量や波数幅は巨視的な物性量、例えば音速、圧縮率、粘性、音波減衰などと関係している。図1(b)はエタノールのレイリー散乱とブリルアン散乱を示している。²⁾また、二液相分離の臨界現象や、気液共存における臨界点近傍などでは、微視的な密度揺らぎがメソスコピックなスケールへと広がっており、このような場合にもレイリー散乱、ブリルアン散乱に異常が見られる。特に臨界点におけるレイリー散乱強度の増大は臨界たんぱく光として良く知られており、ブリルアン散乱に関する圧縮率などにも異常が見られる。Kawaseらがこのレイリー散乱強度とブリルアン散乱強度の比の議論から、ヘキサン-メタノール混合系において二液相分離のスピノーダル線を決定している。³⁾さらに、固体中においても表面弾性波など低励起モードがブリルアン散乱として観測されている。⁴⁾

2. 計測システムとその特徴

本装置は、高波数ラマンシフト領域を計測する簡易型 CCD ラマン分光器を設置したラマン散乱計測部と、低波数ラマンシフト領域を計測するファブリペロー干渉計を設置したブリルアン散乱計測部の両光学系を切り替えて使用することができ、最適な条件で広範囲な波数領域を測定可能としている。測定システムの光学系を図2に示す。レーザーにはエタロンによるモードロック機能がついた Ar イオン・レーザーを用い、514.5nm の単一波長、最大出力 1.7W の光を利用している。レーザー光は図2の位置可変ミラーAを使って、3方向に光路を変えることができ、

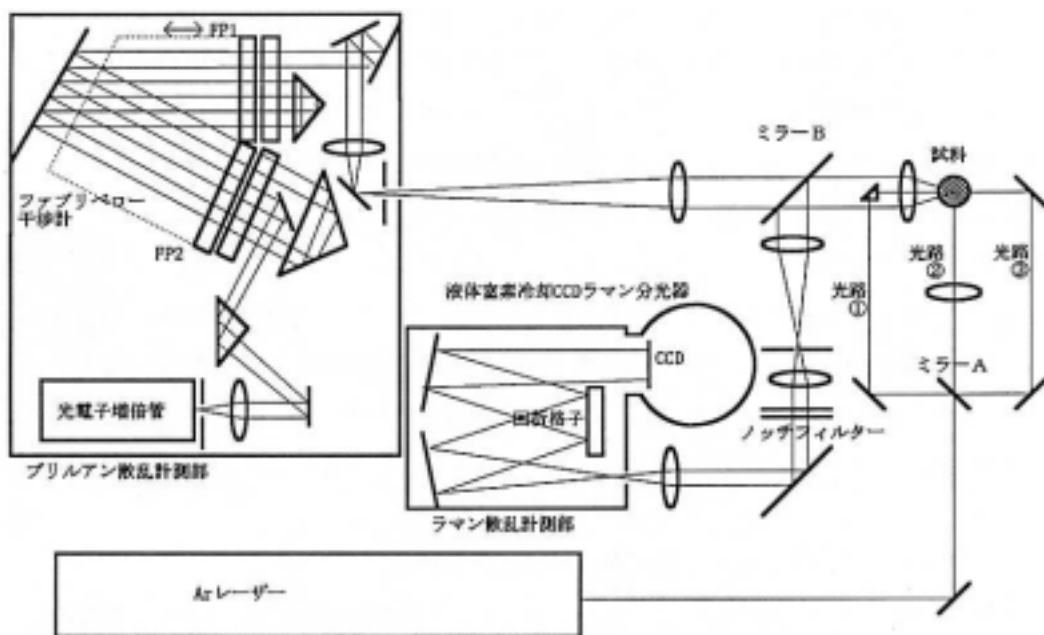


図2 レーザーラマン・ブリルアン分光器

光路 では試料に対して 180 度の後方散乱配置、光路 では試料に対して 90 度散乱の分光測定が可能である。ラマン分光器およびファブリペロー干渉計の光学調整を行うための光路として光路 を利用する。また位置可変ミラーB を使って、試料での散乱光をラマン分光器もしくはファブリペロー干渉計へと導く。

簡易型 CCD ラマン分光器について解説する。この分光器は焦点距離 320mm の光学系を有し、1200 本/mm と 150 本/mm の回折格子を切り替えて使用する。回折格子で分散してきた光を 1024 × 256chans (素子サイズ 24 μm × 24 μm) の液体窒素冷却型 CCD カメラにより計測する。もちろん回折格子の角度を変えることにより、見たいラマンシフト領域を移動することも可能である。この方式は、分解能こそ約 10cm⁻¹ と犠牲にしているが、興味のあるラマンシフト領域を一度にスペクトル収集できるため、度々高温での測定を余儀なくされる液体系の測定には、計測時間を短縮する上でも、またレーザー光照射による試料の温度変化の影響等を考慮しても好都合である。この分光器では強いレイリー散乱光の影響を除去するため、100cm⁻¹ 以下のラマンシフト領域をノッチフィルターによりカットしている。

ファブリペロー干渉計はタンデム型マルチパス光学系を有するサンダーコック型干渉計である。ファブリペロー干渉計とは 2 枚の平行なエタロン板に散乱光を通すことで、強め合う干渉光のみを取りだし、光電子増倍管により強度を計測するものである。通常、エタロン板の間隔をピエゾ素子を用いて変えることにより、あるいはエタロン板の間の気体を圧力変化させて屈折率を変えることにより、波数の掃引を行う。本装置ではピエゾ素子を用いている。ファブリペロー干渉計の性能は、自由スペクトル領域 (干渉光の隣り合う次数の間で重なりなくスペクトルを分離できる領域) とフィネス (自由スペクトル領域と最小分解波数幅との比) コントラストによって表される。本装置では、自由スペクトル領域を大きく取るために、2 組のエタロンを用いている。タデムシステムではふつう安定した同期掃引が困難であるが、サンダーコック型では 2 組のエタロンの掃引側のミラーを共通の掃引ステージに乗せ、一つのピエゾ素子で掃引する機構を有しており、この難点を克服している。⁵⁾ さらにコントラストを上げるために、干渉光をコーナーキューブを使って折り返すことにより、同一のエタロン板を 3 回通過させ、3+3 のマルチパス化を行っている。これらの結果として、測定波数領域 500cm⁻¹ 以下、コントラスト 10¹⁰ 以上の性能を有する。フィネスはエタロンの反射率、面精度、ピンホールの径などで決まるが、本装置ではフィネス 100 以上が実現可能な設計となっている。

3 . ラマンシフト、ブリルアン散乱から何が分かるか

液体におけるラマンシフトは、分子振動のモード間の遷移から生じる。しかし、実際のところ測定されたスペクトルのラマンピークをどの振動モードに同定するかは、なかなか難しい問

題である。分子形状の良く分かった、つまり分子の対称性が分かった分子性液体の場合、偏光ラマン分光測定を試みれば、振動モードの対称性についてのある程度の情報を得ることができる。また一般に赤外吸収スペクトルが相補的なデータとして扱われている。我々が関心をもつ液体系は、むしろ熔融塩や分子間の相互作用の強い液体半導体であり、このような場合振動モードの同定は一般に困難である。しかし、回折実験から得られる静的構造に関する情報を基にして、ラマン散乱の温度変化、圧力変化、多成分液体の場合は組成変化を調べることにより、液体中での原子・分子運動の知見を得ることができる。

一方、ブリルアン散乱については、シフトや半値幅などが、マクロな物性量と結びついている。ブリルアン散乱の波数シフトは次のように表せる。

$$\omega_i = \pm \frac{q v_s}{2}$$

$$q = \frac{4\pi n \sin(\theta/2)}{\lambda_i}$$

ここでは v_s は液体中の音速、 n は屈折率、 λ_i は入射光の波長、 θ は入射光と散乱光の波数ベクトルがなす角度を表す。またブリルアン散乱の半値全幅 $\Delta\omega$ は次のように粘性と関わりをもつ。

$$\Delta\omega = \frac{q^2}{2} \left[\frac{(\rho - 1)K}{C_p} + \frac{4}{3} (\eta_s + \eta_B) \right]$$

ここで ρ は液体の密度、 η_s は定積比熱 C_v と定圧比熱 C_p との比、 K は熱伝導率、 η_s はずり粘性率、 η_B は体積粘性率である。括弧の中身は音波吸収係数 $\propto 1/f^2$ と比例する量である。従って、熱伝導率測定、粘性測定を独立して行い、体積粘性を求めることがしばしば行われている。この体積粘性に関する明快な物理的説明はまだなされていないように思われる。

最後に当研究室でレーザーラマン・ブリルアン分光計を用いて現在進めている研究を紹介する。液体セレンは、融点直上で 10^5 個程度の原子から構成される単体の鎖状高分子である。塩素を添加した混合系 ($\text{Se}_{1-x}\text{Cl}_x$) は $\text{Cl}-(\text{Se})_n-\text{Cl}$ の形の側鎖を持たない鎖状分子を形成しており、組成を変えることにより鎖長をコントロールすることができる。即ち、平均鎖長は $\langle n \rangle = 2/x - 2$ で与えられる。1:1 組成では Se_2Cl_2 分子から成る分子性液体であるが、中性子回折による静的構造の解析から、分子間の配向相関が非常に強い物質であることが分かっている。これまで、液体 S_2Cl_2 、 S_2Br_2 、 Se_2Cl_2 、 Se_2Br_2 を対象とした中性子準弾性散乱測定を行い、分子性液体の動的構造を調べてきた。その結果、カルコゲン-カルコゲン結合に対するハロゲン原子の回転振動に関わる分子内緩和モードと、分子の並進拡散に関わると考えられるより遅い分子間緩和モードを観測した。これらの系について、ラマン分光により分子振動の状態を求め、分子間配向相関の強さが分子振動に与える影響を調べようとしている。また、ブリルアン散乱測定からは、音

速や粘性など巨視的な物性量が得られるので、中性子散乱から得られた密度緩和の相互拡散係数がアインシュタイン則に合致したものなのかどうか、など液体のダイナミクスについてさらなる知見を得たい。現在ファブリペロー干渉系の光軸調整がより行いやすい光学系に設計変更を行っている途中であり、これらの混合系の測定に関して準備を進めている。

4 . 参考文献

- 1) 「ラマン分光法」濱口 宏夫、平川暁子編 (学会出版センター)
- 2) S. Kawase, K. Maruyama private communication
- 3) S. Kawase, K. Maruyama, S. Tamaki and H. Okazaki ; J. Phys. : Condens. Matter
6 (1994) 10237
- 4) 吉原 章 までりあ 第 34 卷 第 5 号 (1995) 594 .
- 5) 高木康成 分光研究 第 43 卷 第 5 号 (1994) 318 .

平成9年 装置利用状況

中央分析センター装置利用状況（筑紫地区）

（平成9年1月～12月）

| No. | セ ン タ ー 機 器 名 | 件 数 | 時 間 |
|-----|---------------|-----|------|
| 1 | 高周波2極スパッタ装置 | 16 | 164 |
| 2 | ラバープレス | 0 | 0 |
| 3 | 真空蒸着装置 | 13 | 30 |
| 4 | 雰囲気中液体急冷装置 | 7 | 39 |
| 5 | オージェ分析装置 | 100 | 317 |
| 6 | セイコー熱分析装置 | 21 | 33 |
| 7 | レーザー粒径解析装置 | 80 | 170 |
| 8 | 超高压物性測定装置 | 0 | 0 |
| 9 | 集中法粉末X線回折計 | 18 | 29 |
| 10 | 4軸型自動X線回折計 | 10 | 1164 |
| 11 | 島津X線回折計 | 0 | 0 |
| 12 | 蛍光X線分析装置 | 39 | 66 |
| 13 | ラウエカメラ | 7 | 12 |
| 14 | 超伝導核磁気共鳴装置 | 15 | 28 |
| 15 | FT-IR | 70 | 42 |
| 16 | エネルギー分散型X線回折計 | 40 | 120 |
| 17 | トンネル顕微鏡 | 49 | 122 |
| 18 | エスカ表面分析装置 | 67 | 574 |

| No. | 登 録 機 器 名 | 件 数 | 時 間 |
|-----|--------------|-----|-----|
| 1 | FX100-FT-NMR | 16 | 32 |

中央分析センター工学分室利用状況

(平成9年1～12月)

| センター機器名 | 件数 | 時間 |
|----------------|-------|-------|
| 超伝導核磁気共鳴吸収装置 | 649 | 1,287 |
| I C P 質量分析装置 | 127 | 386.3 |
| X線回折計 | 1,227 | 1,303 |
| エネルギー分散型X線分析装置 | 132 | 230 |
| 走査型電子顕微鏡 | 592 | 570.5 |
| 走査型プローブ顕微鏡 | 317 | 1,207 |
| フーリエ変換赤外分光光度計 | 308 | 403.5 |
| 高速液体クロマトグラフ | 107 | 287 |
| 熱分析システム | 179 | 570 |
| マイクロフォトメーター | 223 | 254.5 |
| 表面張力測定装置 | 56 | 49 |
| 材料試験機 | 69 | 27 |
| カールフィッシャ水分計 | 69 | 59 |
| イオンコーティング装置 | 54 | 35 |

| 登録機器名 | 管理 | 件数 | 時間 |
|-----------------------|-----------|---------|-----------|
| 超伝導核磁気共鳴吸収装置(AC-250P) | 生体機能化学 | 2,258 | 2,295 |
| 超伝導核磁気共鳴吸収装置(AMX500) | 生体機能化学 | 1,134 | 1,180 |
| 質量分析計 | 生体機能化学 | 93 | 156 |
| ピコ秒蛍光寿命測定装置 | 機能物性化学 | 1 | 6 |
| 円二色分散計 | バイオメティクス | 143(19) | 1,018(27) |
| 核磁気共鳴吸収装置(R-24B) | バイオプロセス化学 | 13 | 8 |
| 核磁気共鳴吸収装置(R-600) | 機能設計化学 | 723 | 182 |
| ガスクロマトグラフ質量分析計 | 機能設計化学 | 7 | 6 |
| 精密天秤 | 機能設計化学 | 33 | 7 |

| 登録機器名 | 管理 | 件数 | 時間 |
|-----------------|-------------|--------|----------|
| 超高分解能走査型電子顕微鏡 | 機能物性化学 | 414 | 1,600 |
| 高速比表面積・細孔分布測定装置 | 機能物性化学 | 106(4) | 726(20) |
| レーザーラマン分光光度計 | 機能物性化学 | 53(60) | 184(118) |
| 透過型電子顕微鏡 | 分子組織化学 | 172 | 818 |
| X線構造解析装置 | 分子組織化学 | 60(21) | 430(55) |
| 分光蛍光光度計 | 分子情報化学 | 90 | 80 |
| X線回折計 | 化学プロセス・生命工学 | 1,362 | 1,735 |

()は外部利用

お 知 ら せ

(1) 新設装置の紹介

超高感度示差走査熱量計（筑紫地区）

型 式：セイコー電子工業(株) DSC6100

測定温度範囲：- 150～500

熱流計測方式：熱流束型

感 度：0.2 μ W

昇降温プログラム速度：0.01～20 /min

最大試料量：密封容器 70 μ l

| | | |
|-------------|-----|-----------------------|
| 試料容器の種類：密封型 | Ag | 15 μ l、70 μ l |
| | Al | 15 μ l、70 μ l |
| | SUS | 15 μ l、70 μ l |
| 簡易密封型 | Al | 15 μ l |

利 用 料 金：1件当り 2,000 円

試料容器は各研究室で用意して下さい。

この装置は超高感度ですので、普通の物質の測定には向きません。この場合は、従来からの熱分析装置（DSC20、DTA30）を御使用下さい。

(2) 新規登録装置

装 置 名：二次イオン質量分析装置

型 式：セイコーインスツルメンツ(株)SIMS 生 000

設 置 場 所：中央分析センター202号室

管 理 講 座：機能無機材料工学教育分野

装 置 管 理 者：江口 浩一

管 理 責 任 者：江口 浩一

利 用 料 金：担当オペレーターに依頼 10,000 円から / 1 件

装 置 の 性 能：一次イオン系（ウィットマークイオン源）

ビームエネルギー：0.5keV～15KeV

最大ビーム密度：100mAcm⁻²

一次イオン系（セシウムイオン源）

ビームエネルギー：0.5keV～15KeV

最大ビーム密度：30mAcm⁻²

検出器

質量分析器：高分解能・高輝度四重極マスフィルタ

質量レンジ：1～245amu

検出器：チャンネルトロン

試料部

試料ホルダ：35mm、6 試料装着、直線移動可、360°回転、試料傾斜0～85°(ユーセントリック)

試料観察部

光学像観察：CCD カメラ付光学顕微鏡

イオンビーム像観察：二次イオン像、吸収電流像、二次電子像

電子ビーム像観察：吸収電流像、二次電子像

ソフトウェア (OS: Macintosh System 7.1)

広範囲のマススペクトル、マトリクスゲート、複数の元素についての線分析・探さ方向分析、二次元及び三次元二次イオン像、二次イオンのリアルタイムモニタが可能

平滑化、演算処理、深さ軸構成、画像処理が可能

登録開始時期：1998年4月1日

装置名：ICP 発光分析装置

型式：セイコーインスツルメンツ(株) SPS1700HVR

設置場所：中央分析センター307号室

管理講座：機能無機材料工学教育分野

装置管理者：江口 浩一

管理責任者：江口 浩一

利用料金：依頼者が利用2,500円から/1件

装置の性能：光学系(主分光器)

形式：モノクロメータ

マウンティング：ツェルニターナ、光路長1000mm

分光素子：ホログラフィック平面開設格子110mmx135mm

波長範囲：160～500nm

検出器：光電子倍增管

入口/出口スリット：10、20、30、60μmから選択

光学系（副分光器）

形式：モノクロメータ

光路長：500mm

分光素子：ホログラフィック平面開設格子

波長範囲：190～800nm

検出器：光電子増倍管

入口／出口スリット：20、40 μm から選択

試料導入部

プラズマトーチ：三重管、石英製

ネブライザ：同軸型、パイレックス硝子

高周波電源部

発振器：水晶発振器（27.12MHz）

出力：0.5～1.8Kw 可変

ソフトウェア（OS：MS - DOS）

定性分析において70元素以上の多元素同時定性分析が可能

シーケンシャル分析、波長固定分析の双方において、検量線法、標準

添加法、内標準法が可能

登録開始時期：1998年4月1日

装置名：表面形状測定装置

型式：日本真空技術(株) DEKTAK3

設置場所：中央分析センター202号室

管理講座：機能無機材料工学教育分野

装置管理者：江口 浩一

管理責任者：江口 浩一

利用料金：依頼者が利用2,000円から／1件

装置の性能：測定部

垂直範囲：10nm～65,5 μm

垂直解像度：1nm

測定距離範囲：50 μm～30mm

触針：ダイヤモンド触針（半径12.5 μm）

触針追跡力：調整可能（0.01～0.4mN）

最大試料厚さ：20mm

最大試料重量：0.5kg

試料観察部

ビデオカメラ：×35～×200 ソリッドステート・ビデオズーム光学系ソフトウェア（MS - Windows3.1）

粗さ・うねり・段差・形状測定等解析プログラム

登録開始時期：1998年4月1日

装置名：線吸収スペクトル測定装置

型式：(株)リガク R - EXAFS2000T / F

設置場所：中央分析センター202号室

管理講座：無機光機能材料工学教育分野（森永研究室）

装置管理者：武部 博倫

管理責任者：武部 博倫

利用料金：担当オペレーターに依頼 10,000円から / 1件

装置の性能：線発生装置部

ターゲット：Mo

電子銃：LaB6、W

最大定格：18kW（40kVx450mA）

光学系

分光方法：湾曲結晶集光分光型 1 結晶法

ローランド円半径：320mm

分光結晶：Ge（111）、Ge（220）、Ge（311）、Ge（840）から選択

線光路：大気中

測定範囲（2θ）：30～120°（最少送り角；0.01° / パルス以下）

検出器

入射線検出器：封入型比例計数管（Ne、Ar から選択）

透過線検出器：2" - SC（シンチレーションカウンタ）

蛍光線検出器：Ge - SSD（検出有効面積 500mm²）

試料室

透過法及び蛍光法により測定

In situ セルによる試料冷却及び加熱が可能（-180 ～ 400 K）

ソフトウェア（OS：HP - UX）

EXAFS 振動抽出、(逆)フーリエ変換、カーブフィッティング、EXAFS

シミュレーション、FEFF インターフェイス等プログラムを装備
循環水送水装置、防 線カバー、緊急停止ボタン

登録開始時期：1998 年 4 月 1 日

装置名(型式)：レーザーラマン分光光度計 (日本分光株、NRS - 2000)

設置場所：中央分析センター307 号室

管理講座：杉崎研究室

装置管理者：杉崎 昌和

管理責任者：杉崎 昌和

担当オペレーター：坂本寛 (内線 3775)

利用料金：2,000 円 / 1 件

装置の性能：1. レーザー光源は 488nm、514.5nm の発振波長を有する Ar イオンレーザーで出力は 2W。ビーム直径は 1.5mm。
2. 顕微測定およびマクロ測定が可能。顕微測定の場合、最小ビーム径は 1 μ m 以下。
3. 外部試料室において in-Situ 顕微およびマクロ測定が可能。顕微測定の場合最小ビーム径は 10 μ m。
4. 分光器：焦点距離 400mm。駆動波数範囲 23000 ~ 11000 cm^{-1} 。分解能 $\pm 1\text{cm}^{-1}$ 以下。
5. パーソナルコンピューターによる in - Situ データー処理。

登録用開始時期：平成 10 年 4 月 1 日

装置名：高性能走査顕微鏡

型式：日本電子株製 JSM - 6340F / - 5310

設置場所：中央分析センター201 号室

管理講座：物質理工学専攻機能材料物性学講座、構造材料物性学講座

装置管理者：三浦 則雄、中島 英治

装置責任者：三浦 則雄、中島 英治

利用料金：依頼者が使用 1 件当たり 3,000 円、1 時間当たり 1,000 円

ビデオプリンターを使用の場合は用紙を、ポラロイドカメラを使用の場合はフィルムを持参

装置の性能：SEM 日本電子株製

二次電子像分解能 1.2nm (15kV)

2.5nm (1kV)

加速電圧 0.5~2.9kV (10V ステップ)

2.9~30kV (100V ステップ)

レンズ系 電磁4段レンズ

試料ホルダ 12.5mm × 10mmH、26mm × 10mmH

表示系観察用 17 インチ高分解能 CRT

撮影用 5 インチ高分解能 CRT

デジタル画像最大 2,048 × 2,048 画素

EDS NORAN INSTRUMENTS 社製

B 以上、点、線、面分析

EBSP TexSEM Lab. 社 / 日本電子(株)製

解析エリア 0.1 μm 以上

登録開始時期：1998 年 5 月 1 日

装置名(型式)：動的赤外吸収分析装置

(米国及び日本バイオ・ラッドラボラトリーズ(株)、特注品)

設置場所：中央分析センター

管理講座：根本研究室

装置管理者：根本 紀夫

装置責任者：根本 紀夫

担当オペレーター：高田 晃彦 (内線 3823)

利用料金：5,000 円から / 1 件

装置の性能：1. 測定波数範囲 6000 ~ 50cm⁻¹

2. スキャンスピード

高速スキャンモード 60 スペクトル / 秒以上

ステップスキャンモード 4 × 10⁻³ ~ 800 ステップ / 秒

3. 最高分解能 0.075cm⁻¹

4. 応力負荷周波数範囲 5Hz ~ 2KHz

登録用開始時期：平成 10 年 4 月 1 日