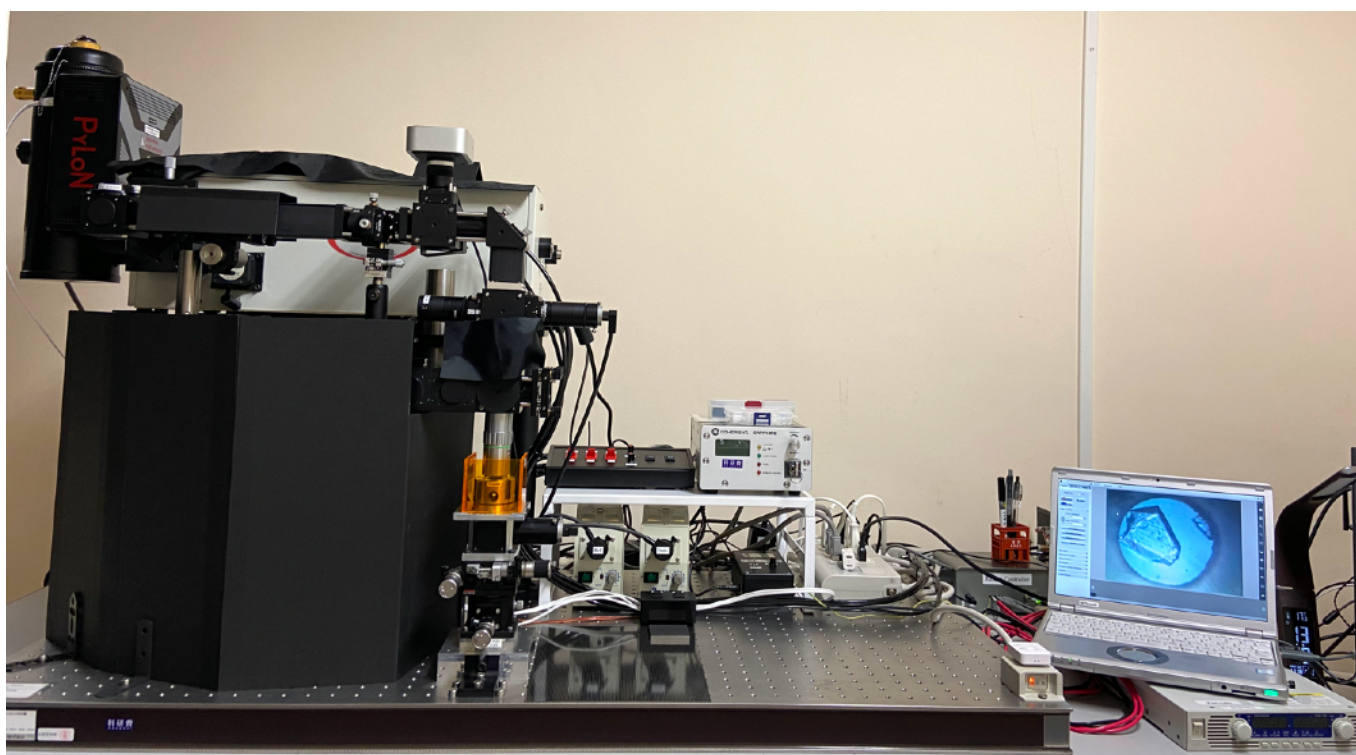


マイクロラマン分光マニュアル

神崎研究室のマイクロラマン分光法装置は、100 mWのレーザー、顕微光学系（180度後方散乱）、レイリー散乱光除去用ラマン（ノッチ／エッジ）フィルター、 $f=500$ mmのイメージングモノクロメーターと液体窒素冷却CCD検出器よりなるシステムです（下の写真）。Ondax社（現Coherent社）のSureBlockフィルターを使って、低周波数(>10 cm⁻¹)を測定することができます。DACや高温ヒーター中の試料をその場測定することも可能です。利用したい方は神崎まで（第3研究棟3F又はメールで連絡）。研究所外の方は共同研究として、または共同利用（設備利用）等での利用が可能です。



現在の顕微ラマン分光装置の状況（2022/11/19）

神崎研究室のマイクロラマン装置の概要

歴史：Mike J. Walter教授（現在カーネギー研究所）が科研費(2000-2001)で導入、2003年末頃から神崎が受け継ぎ、全面的に改造して今に至る（20年経った…）。改造には主に神崎の科研費と運営費交付金が使われた。最近、第3研究棟3Fに移設した。なお、785 nm近赤外顕微ラマンについては別システムとして同じ部屋で構築中である。

レーザー（現在利用可能なもの）：

可視固体レーザー：Coherent Sapphire 488 nm 縦単一モードレーザー 100 mW

TEM00 ガウシアン、直線偏光、ビーム径 0.7 mm 安全クラス：Class 3B。

532 nmの固体レーザー100 mWも利用できる：Class 3B

顕微鏡光学系：無限光学系のミットヨ超長作動距離対物レンズ(x2, 5, 10, 20, 50, 100)、WDはx2,5,10が約34 mm, x20, x50が20 mm, x100が13 mm。なおNIR対応のx20, x50も用意している。また超長作動距離を必要としない試料用にx5,x10,x20,x50,x100の対物レンズ(マイクロネット製)も用意している。薄いDAC(PlateDAC, MBDAC) や普通の試料はこちらでもOK。180度散乱配置。偏光測定可能。CCDカメラ+PCによる試料の観察、動画取り込みも可能。

ラマンフィルター

Semrock社のRazorEdge 各1枚(488, 514, 532, 632, 785 nm)を用意している。これはエッジフィルターなので、アンチストークス側の測定はできない。なお488, 532 nm用のエッジフィルターはRグレードを用意している。これらを使うと 100 cm^{-1} まで測定できるが、そのためには以下のダイクロイックビームスプリッターをハーフミラーと交換する必要がある。

Ondax社(現Coherent社)のSureBlock 2枚(488 nm用)とNoiseBlock (ASE) フィルター(488 nm用)が使える。現在の構成ではNoiseBlockフィルターは常に光路に入っている状態である。これらを使った場合はかなり低周波数(10 cm^{-1} くらい)まで測定でき、アンチストークス側も測定できる(Fig. 3と4の測定例参照)。

ダイクロイックビームスプリッター: Semrock社の488, 514, 532, 785 nm用がある。普通のBSと交換することで感度を向上できるが、 200 cm^{-1} 以下が測定できなくなる。照明用光源もこの影響を受けるため、モニター画像上の試料の色はそのままの色ではない。Ondax社のSureBlock使用時は使用しないこと。

レーザーラインフィルター: エドモンドオプティクス社の各レーザー波長に対応したものを用意している。アルゴンレーザーの場合はプラズマラインをカットしてくれるが、固体レーザーでも実際には必要な波長以外の光(励起光や倍波長)が出てくるために使用する必要がある。レーザーによっては赤外領域で出ていることがあり、肉眼では見えないため、危険でもあるのでフィルターでカットする。

モノクロメーター: Acton社のSpectraPro 500i. $F=5.6$, $f=500\text{ mm}$ のmonochromator/ spectrograph。回折格子が3枚取り付けられていて、 300 g/mm , 1200 g/mm , 1800 g/mm が利用できる。ブレイジング波長は 500 nm 。

液体窒素冷却CCD検出器: Princeton Instruments社のPyLoN 400BRX CCD検出器, $1340\times 400\text{ pixel}$, back illuminated, eXcelon, コーティング有。インターフェスはGigE。なお現在対応はTeledyne社になる。

測定: スペクトル測定にはLightField (Princeton Instruments/Teledyne) を使用。これでCCD検出器とモノクロメーターを制御できる。Windows 10 Pro. (62 bit版英語版)上で稼働している。それ以外は自作のソフトで自作ハードを制御している。簡単な2次元マッピングも可能になっている(これ以前のWinSpec/32で可能だったが、現在のLightFieldで使うにはプログラム作成が必要で現状できない)。

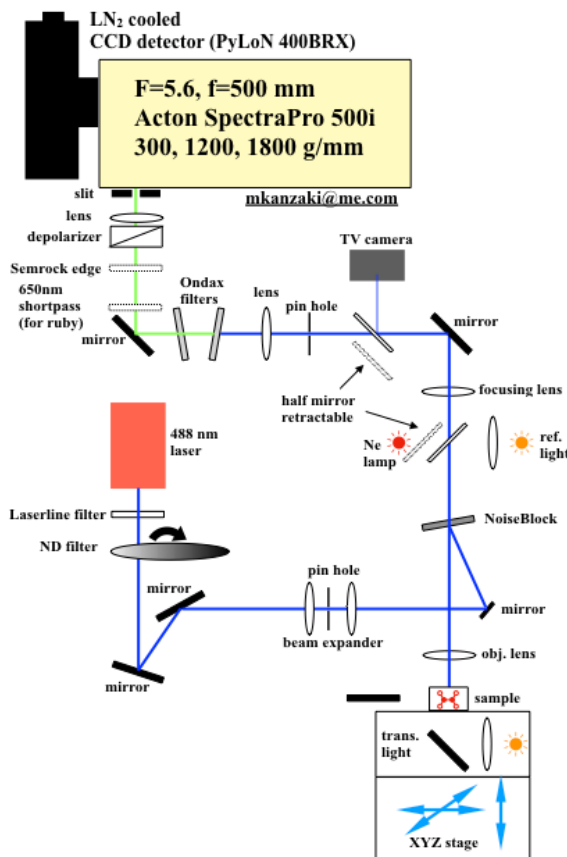


Figure 1. マイクロラマン光学系 (低周波数測定用SureBlockを使った構成)

本マイクロラマン分光装置利用に関するお願い

- 共同利用を含め、使用を希望される方は**事前に神崎までご連絡下さい。こちらで進行中の研究や共同利用・共同研究と競合する場合がありますので、まずは連絡をお願いします。**
- 安全上の問題や測定データの質を保つため、また常に装置の改良に努めているためマニュアルには出てない変更点が多々あるため、**初めて使用する時や最近しばらく使っていない場合は必ず神崎から指導を受けて下さい。**装置を見れば判るように、常に改造がなされています。
- **この装置を使用して論文を書いた場合は、装置を使ったことを本文か謝辞に書いてください。**これは装置の修理や更新等で共通予算を要求する際に、その必要性を裏付ける根拠となります。これまでこの装置を使って書かれた論文のリストは後半にまとめてます。共同利用の場合はそのこと自体も謝辞に記載してください。共著にするかどうかはその論文への寄与を考慮して、個別に対応します。共同利用・共同研究だからといって私の名前を自動的に入れる必要はありません。
- 機器へのホコリを防ぐため部屋のドアを常に閉めること。液体窒素を使うために液体窒素をCCDデュアーに注ぐ時は必ず換気をONにする。液体窒素をこぼしたときはドアを開放する。**酸欠予防のために酸素モニターがテーブル上に置いてある。もしブザーが鳴ったら避難する。**
- 入室時は粘着マットで履き物の汚れを取る。またマットが汚れている場合はシートをはぐ。
- 利用後、テーブルの上の物を片づける。不使用の光学部品はデシケータ等に保存する。
- レーザー発振器は、待機時や短時間使わない時はStandbyモードにすること、使わない時は完全にOFFにする。**レーザーが故障しても買い換えはすぐには出来ません。納品にも時間がかかります。**
- 備え付けのノートにレーザーの使用条件（パワー、使用時間）や装置の状態、試料の情報などを書く。
- トラブルや故障、消耗品の不足などがありましたら、神崎までご報告ください。
- 最近の状況については私のwikiページをご覧ください。

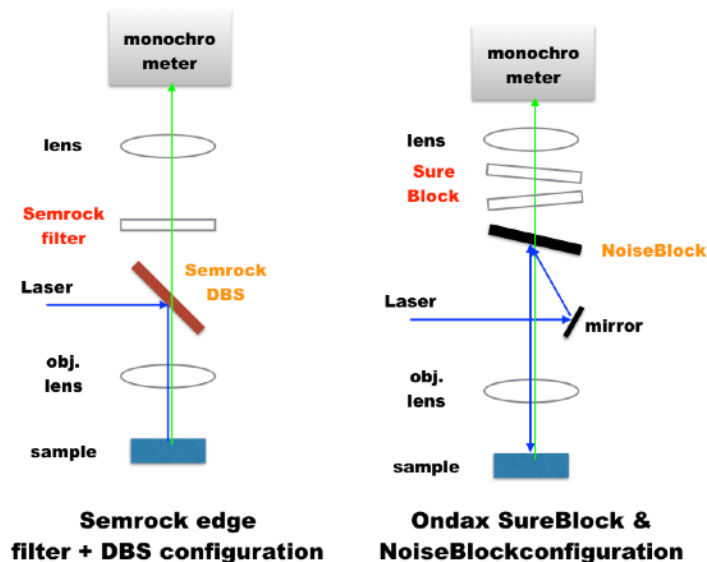


Figure 2. SemrockとOndaxフィルターを使った構成の違い
(細かい部分は省略している)

測定前に考慮すべきこと(事前の設定・調整が必要なので)

試料ステージの高さ：観察する試料やDACなどが使用する対物レンズで実際に観察できるか、事前にチェックしておく必要がある。いくつか厚さの異なるアルミ板ステージ用アダプターを用意しているので、それらを組み合わせて適当な高さにする。事前にフォーカスが合うかチェックする。測定点にモニター上で焦点が合うことが必須。また、PlateDAC, HDAC V, Syntek対称DAC, ワイヤーヒーターについては専用のベースを用意している。

現在はSyntek対称DACの場合はアルミブロックの組み合わせで高さ40 mm、wire heaterの場合は高さ50 mm必要である（これはXYZステージの構成で変わりうる）。

レーザー波長の選択：現在488と532 nmが使用できる。普通は標準の488 nmで測定するが、蛍光が出るなどの場合は長波長のレーザーを使うことになる。**低周波数(< 100 cm⁻¹)が必要な場合は、SureBlockが488 nm専用なので、自動的に488 nmレーザーを使うことになる。**なお、Fig. 1はSureBlockを使った構成を描いている。SureBlockを使った場合とSemrockのエッジフィルターを使った場合の光学系の違いはFig. 2に示した。対応する光学系の変更作業が必要となる。これは神崎に依頼してください。

ラマンフィルターの選択：レーザーに応じたフィルターを使うが、488 nmについてはSemrockかOndaxのフィルターが選択できる。感度を優先するならばSemrockを、低周波数まで測定したいならOndaxを使う。

ダイクロイックビームスプリッターを使用するかどうか：Ondax SureBlockを使う場合には別途小さいミラーを使って、ASEフィルターへ反射させることになる。Semrockのフィルターを使用する場合は普通のビームスプリッターか、Semrockのダイクロイックビームスプリッターを使うかの選択肢があり、使用した方が感度的に有利であるが、300 cm⁻¹以下でステップ状の構造が見られる。したがって100~300 cm⁻¹の領域でラマンピークを観察する必要がある場合はダイクロイックビームスプリッター(DBS)は使用せず、通常のビームスプリッターと交換する。

対物レンズの選択：DACや加熱ステージ等で対物レンズに超長作動距離が必要な場合にはミットヨ又はミットヨ互換の超長作動対物レンズを使う。高倍率なので試料位置が合わせづらい。x20とx50がレーザーを小さく絞れる点で最もパフォーマンスが良い。薄片試料や普通の試料の場合は通常の対物レンズを使用する。こちらの方が同じ倍率でNAが超長作動距離よりも大きいので、強度的に有利となる。なおこの対物レンズの場合は回転レボルバーを使用することができる。回転リボルバーをねじ込み、対物レンズを複数取り付け。しかし対物レンズ交換により少し光路がずれるので、個々のレンズで光学調整が必要である。これに伴いピンホールの変更も必要になることもある。普段100ミクロン径のものが付いている。特に高倍率で余分な部分からの散乱を丁寧にカットしたい場合は適当なサイズに交換する。

よく分からない場合は神崎に相談してください。

ラマン装置の使用方法

CCDの冷却

我々の装置の場合、液体窒素冷却型CCD検出器を使うため、測定前に液体窒素で検出器を冷却する必要がある。ラマン装置使用時はまず検出器に液体窒素の充填を行う。**以下の作業に軍手（又は布製手袋）を使ってはならない（液体窒素が染み込み危険なため）。**

1) **入口の照明スイッチの下側のスイッチが換気ファンなので、それをON。**酸素濃度計（Photo 1, 部屋の壁にぶら下がっている）が正常に作動しているかチェックする（バッテリー不足や表示が正常か）。酸素濃度が20.9%から大きくずれている場合は廊下に出て、CAL SWを長押しすると校正されて20.9%を示すはずである。液体窒素をこぼしたりして多量に窒素を蒸発させた場合や、**酸素濃度計のアラームが鳴った場合には、直ちに部屋外に避難する。**

2) **液体窒素供給前に、CCD検出器電源（CCD検出器の下部にある黒っぽいボックス）をONにする**(Photo 2)。一度冷却してからONにすると問題が起こる場合があり、CCD検出器を常温に戻して再度冷却する必要があるかもしれない。

3) 10 Lデュアー瓶(Photo 3)内をチェックして、液体窒素がないなら、研究所正門西側の液体窒素タワーから、このデュアー瓶に液体窒素を汲んでくる（経験ない場合は神崎から指導を受ける）。なおこのデュアー瓶の空重量（蓋含む）は6.1 kgである。一回の測定で1 kg(1.2 リットル)程度必要である。体重計を部屋に置いているので重量を測って7 kg以下の場合は汲んできた方がよい。10 Lデュアー瓶はこの部屋か向かいの部屋に置いている。液体窒素充填時に液体窒素が飛び散る場合があるので**保護用メガネ(Photo 4)を持って行き、充填時に必ず着用する。**液体窒素タワー備え付けの手袋は薄いので、**厚いクライオ専用手袋(Photo 4)も持って行く。**サンダルは不可。液体窒素タワーの南京錠の鍵は神崎居室隣のCommon Roomに置いている。使った後はタワー備え付けのノートに日時と使用量を記録する（神崎の欄へ記載）。エレベーターを使ってデュアー瓶を3階へ運ぶ場合は、念のためにデュアー瓶（と手袋など）だけをエレベーターに載せて、人間は階段を使う。**鍵を戻すことを忘れずに。**

4) 外から戻ってきたら、専用ロートと小分け用デュアー容器(Photo 4)とも水滴やゴミなどついていないことを確認。保護メガネと低温用皮手袋を着ける。CCD上部の蓋を外してロートを差す(Photo 5)。黒いキューブをロートの固定のために使う。デュアー瓶から小分け用デュアー瓶に液体窒素を入れる。最初特に液体窒素が飛び散るので少しずつ注意しながら入れる。またCCDの下付近のテーブル上にもものを置かないこと。小分け用デュアー容器からロートに注いで、液体窒素をCCD検出器のデュアー部分に入れる。小分け用デュアーで2杯分入れること。これで8~10時間程度使える(真空が悪くなっているとこれが短くなる)。

5) 入れた直後は蒸発の勢いが強いので、少し時間が経ってからCCDデュアーの蓋(黒いリッド)を閉める。

6) 現在のデフォルト設定温度は-120 °Cとなっている。液体窒素を入れてから30分程度で測定は一応可能となるので調整などはできるが、安定性を考えて本格的な測定には60分以上待った方が良い。現在の温度はLightFieldの左側のSensorのところとLightFieldのWindow最下部左側に表示されている。設定温度になるとロックされる。

7) もし液体窒素を供給しても-120 °Cに到達しない場合は、CCD検出器のデュアーに水滴が付いてないか、冷たくないか確認すること。真空が悪くなっている兆候なので、デュアーの真空引きが必要である。神崎に連絡すること。



Photo 1. 酸素濃度計（現在は違うメーカーのもの）とレーザー用保護メガネ（これらは488 nm用）



Photo 2. CCD検出器の電源（必ず液体窒素を入れる前に、右側のパワースイッチをONにする）



Photo 3. 10 Lの液体窒素容器



Photo 4. 右側：クライオ用手袋、保護メガネ；
左側：小分け用のデュアー容器



Photo 5. 専用ロート（と倒さないための黒いキューブ）
をCCD検出器デュアーの先端に取り付けたところ

488 nm固体レーザー(Coherent Sapphire)の使用方法

デフォルトのレーザーでClass 3Bである。またこの装置の性格上、散乱したビームが外に出てくる。レーザー使用時には用意されているその波長用保護メガネをつけること(Photo 1)。肉眼で直接レーザー光や試料等で反射した光を見てはならない。また調整時に部屋を暗くしすぎないようにする（瞳孔が開くため）。488 nm用と532 nm用のメガネを用意している。メガネには対応波長と吸光度が書いてある。なお調整時用に吸光度の低いものも用意してある。また、レーザーを吸収するアクリル製の衝立も488 nm用と532 nm用意しているので、それらも併用する。

- 1) レーザーコントローラー (Photo 6)の後部SWをONにする。正面ディスプレイにStandbyと出るまで1分ほど待つ。
- 2) Standbyと表示されたら、キースイッチを時計方向に回す。10秒ほどするとレーザー光が出てくる。通常、NDフィルターが最大減光の位置にあるので、顕微鏡側には弱いレーザー光しか出てこないが、通常モニター上で確認できる。
- 3) レーザー出力%は最後に使った時の設定になっている。レーザー出力を変更するにはノブを回転させて、設定パワーを変更する。この状態ではまだ実際のパワーは変更されていない。変更するにはノブを短時間押す必要がある。その後レーザー光は一度止まって、しばらくするとまた出てくる。
- 4) なお、レーザー波長にレーザー出力依存性が見られたので(max 1 cm⁻¹)、正確な測定が必要な場合は、一連の測定(校正を含む)においてレーザー出力を同じにしておくこと。出力を変更したい場合はレーザー側で出力を変えるよりも、NDフィルターを使ってサンプルへ向かうレーザーを減衰させるほうがよい。NDフィルターを入れることができるスリットが対物レンズの左上側にある(Photo 16)。ここのNDフィルターを挿入する。NDフィルターは0.15, 0.3, 0.6, 1.0を用意している(Photo 17)。

5) 部屋に置いているオレンジ色のアクリル衝立は488 nmレーザー光をカットするので、必要に応じて利用すること。赤っぽい衝立は532 nm用である。



Photo 6. Coherent Sapphire 488 nm レーザーのコントローラーの前面部。電源スイッチは後にある。

532 nm固体レーザー(G4+)の使用方法

普通はCoherent Sapphire 488 nmを使うが、それが不調時や波長を変えたいときはこのレーザーを使う。その設置・交換作業は神崎に依頼すること。レーザーの設置と調整、ラマンフィルター類の交換、調整作業が必要となる。このレーザーもClass 3Bである。また、使用する保護メガネとアクリル衝立は488 nmのものと違うので、入れ替える。

このレーザーはコントロールボックスとレーザーヘッドからなる。コントロールボックス前面の電源スイッチをONにする(Photo 7)。数分待ってから、前面のキースイッチをON側に回す。レーザーが出るまで数分かかり、また出力も徐々に増加する。完全に安定するには8分くらいかかる。出力は調整できず、フルパワー状態になる。公称出力は100 mW。

なお、しばらく使った時の経験では、長時間連続で使うとレーザー光が出なくなったり、モードホッピングが起ることが観察されたので、利用時はファンでレーザーヘッド部分を冷却した方がいいようである。特にモードホッピングが生じると測定したラマンスペクトルが全体的にシフトして混乱するので、注意が必要である。



Photo 7. 532 nmレーザー(G4+)のコントローラー



Photo 8. テーブルトップの電源スイッチ。上に乗っている白いボックスは室内照明のON/OFFスイッチ。手前側が照明ONで、奥側が照明OFF。

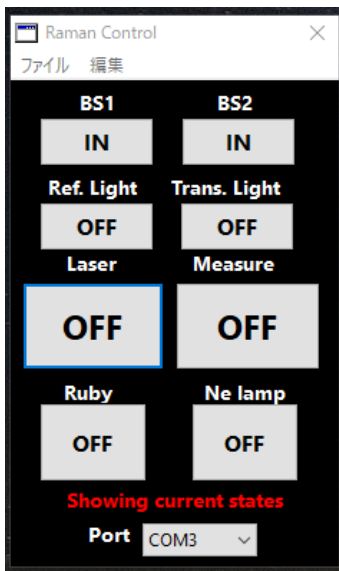


Photo 9. 装置制御用プログラム(Raman Control)のウィンドウ。ビームスプリッター (BS1,2)の出し入れ、照明用ライトのON/OFF、Laser用NDフィルターのON/OFFを制御できる。また、最近ルビーモードとネオンランプモードが追加されている。現在は起動時にCOM6を選択すること。



Photo 10. 調整や校正に使っている合成 coesite、Siとダイヤモンド。coesiteはエポキシ接着剤の中心部にあり、周りを白金に囲まれている。ダイヤモンドは壊れたDAC用アンビルをテーブル面を上にしてスライドグラスに接着したもの。単結晶Si板も入っている。



Photo 11. 中央部の可変抵抗（2 個）を照明の明るさ調整に使う（他のスイッチは関係ない）

マイクロラマン分光測定

- 1) CCD検出器は冷却済みの状態。**レーザー用メガネをかける。別項を参照してレーザーを起動する。**デスクトップPCとその液晶モニターをONにする。デスクトップPCは本体上面前方に電源スイッチがある。液晶モニターは下面右端に電源スイッチがある。PCのWindowsが起動したら、タスクバーにあるWraySpectアイコンをクリックする。CCDモニター画面が出てくる。最初全画面表示になるので、縮小する。
- 2) 定盤上のテーブルタップ用スイッチ(Photo 8)をONにする。ファイバー照明、モニター用CCDカメラ等の電源が入る。なおそのスイッチの上に乗っている白いボックスは室内蛍光灯のON/OFFをリモートで行うスイッチである。
- 3) 透過、反射照明のON/OFF, ビームスプリッター 2 個の光路からの出し入れ、レーザー用回転NDフィルターの制御は自作装置制御用プログラムRamanControl(Photo 9)から行うようになっている。マニュアルでは操作ができない。デスクトップにあるRaman2のアイコンをダブルクリックするとRamanControlが起動する。プログラム下部のPortでCOM6を選択する（最近、RubyとNeonモードが追加された。RubyモードはMeasureモードとほぼ同じだが、レーザーはOFFのまま。ルビー蛍光を測定する時に利用する。Neonモードはネオンランプで波数を校正する時に使う。Measureモードとの違いはレーザーOFF、BS1がINのまま）
- 4) PCのデスクトップのLightFieldアイコンをダブルクリックするか、タスクバーのLightFieldアイコンをクリックしてLightFieldを起動する。前の実験条件で立ち上がる。特定の実験の条件にしたい場合はその実験条件を読み込む。Experimentタブのところのフロッピーディスクアイコンをクリックすると以前にセーブしておいた実験条件を読み込める。
- 5) テスト用に用意しているダイヤモンド(Photo 10、これは壊れたダイヤモンドアンビルのテーブル面を上にしたもの) をステージに置く。レーザー遮蔽用アクリル板をコの字形に加工したもの(Photo 12)があるので、それも試料ステージに置く（試料を動かさないように）。これも488と532 nm用がある。次に落射照明を点灯する。これもRamanControlで落射照明 (Ref. Light) のボタンをクリックする。ボタンがONで点灯中。再度クリックすると消灯する (OFF表示)。照明の明るさは光学定盤上にある黒いボックス(Photo 11) のつまみで調整する。薄片などの場合は透過照明 (Trans. Light) の方が見やすいが、透過照明のON/OFFと明るさ調整は同様にする。XYZステージを移動させて、ダイヤモンドのテーブル面にフォーカスを合わせる（これ最初慣れないとちょっと難しい）。Si単結晶板の方が簡単ではある。
- 6) 普通わずかに届いているレーザー光で試料上にレーザースポットが見えるので、それを基準に測定したい試料の部分をXYZステージでビーム位置へ移動させる。もしレーザースポットがわからない場合はRamanControlのレーザーをクリックしてレーザーを一時ONにする。レーザー位置がわかったらすぐOFFにする。レーザースポットをマークしておくといよい。ペンで液晶画面に書き込んでおくか、WraySpectの機能(Reticle) でサークルを画面上に表示できるので、それをスポットに一致させておくと分かりやすい。試料位置とフォーカスを合わせたら、測定を開始する。RamanControlのMeasurementのボタンをクリックする。自動的にBS1, BS2をOUTへ、照明をOFFに、レーザーをONにしてくれるので、普段測定の際はこれを使う。もう一度クリックするとその直前の状態に戻る。現在装置をなるべくカバーしているので、室内灯（蛍光灯）の影響はあまり出てこないが、水銀線がスペクトルに出てくることがあるので、そのような場合や長時間露光の本測定の場合には部屋の蛍光灯を切った方がよい。LEDのテーブルライトが2つあるので、それらを点灯して間接照明的に使う。一台はPCのモニター近くにあるので、キーボードを照らすようにしておく。**測定中は試料ステージ横にレーザー光カット用アクリル板（488 nm用はオレンジ色のもの）を置くなどしてレーザー光がユーザー側に来ないようにする。コの字型のアクリルを併用するなどしてレーザー光がユーザー側に全く来ない状況が確保できるなら、遮蔽メガネを外しても良い。**
- 7) LightFieldのExperimentタブで、左側のExperiment Settingsをクリックする。一番下のSpectrometerをクリックして内容を展開する。回折格子と中心周波数を選択して、それぞれ1200 g/mmおよび1300 cm^{-1} 程度にする（ダイヤモンドを調整に使う場合）。次に一番上のCommon Acquisition Settingsで露光時間を1秒にする。そしてRunボタンをクリックする。Save Data Fileの設定によってはファイル名を聞いてくる場合があるが、適当な名前をつけておく。Runボタンが見えない時はDataタブに切り替わっているので、Experimentタブをクリックする。Runボタンを押すと繰り返し測定が始まる。これはフォーカス合わせなどに使う。データはセーブされないので注意。ダイヤモンドの場合は1332 cm^{-1} 付近に1つだけピークが出るはずである。校正されていないとこの位置がずれて現れているかもしれない。まずは光学調整をする。フォーカス中に時々一瞬出る鋭く強いピークは宇宙線によるものである。ダイヤモンドのピークがそもそも見えない場合は神崎

に連絡してください。ダイヤモンドのピークが見つかったら、ピーク強度をモニターする場合は、ピーク最大値付近にカーソルを移動させて、マウスのポインターをその位置付近に移動させておく。飽和した場合は強度のスケールをリセットするボタンをクリックする。

8) もしピークが全然見えない場合や弱い場合は、ピンホール(Photo 13)を光路から外す。そして入射スリット前のレンズの横方向の調整つまみ (Photo 14)を使って強度を最大にする。ピンホールを光路に戻す。もしピークが見えればそのままピンホールのXYつまみ(Photo 13)で強度最大になるように調整。この調整は少し難しいかもしれない。調整が困難な場合は神崎を呼ぶこと。ダイヤモンドの場合はモノクロ入射スリットが50 μm 、488 nm励起、100 mW、100 μm ピンホール、2つのBSフィルターが入ったままで1秒露光の条件だと、1332 cm^{-1} ピーク強度はOndaxフィルターを使っている場合は18000カウント/秒以上になる。Semrockをラマンエッジフィルターに使っている時は65000カウント/秒以上になる(飽和する)。特に強度の弱い試料を測るときには光学調整をベストにすべきである。

9) 光学調整が全て終わったなら、後で波数の正確な校正を行うために標準試料を測定しておく。波数精度を要しない場合はデフォルトのまま測定してもいいかもしれない(数 cm^{-1} 程度のずれが見込まれる)。校正にはいくつか方法があるが、1200 cm^{-1} 以下の領域の測定がメインの場合には、合成coesiteを使うことができる。coesiteのラマンピークの精密な位置はチャートとして用意してある(このマニュアルにも含まれている)。ネオンランプで校正をすることもできる。2つのネオンランプを用意しており、1つはネオンに少しアルゴンが混ざったもので、特にルビー蛍光領域(488 nmだと相対波数が6100 cm^{-1} 程度)とOH伸縮振動領域($\sim 3300 \text{ cm}^{-1}$)での校正に役立つ。もう1つはネオンにキセノンが混ざったもので、これは緑の蛍光を出すので、1000~5000 cm^{-1} では使えないが、0 cm^{-1} 付近ではキセノンのピークが観察できるので、低波数側の校正に役立つ。ネオンランプは落射照明用のビームスプリッターの反対側にマグネットチャックでランプとレンズのユニットが取り付けられるようになっている。使うネオンランプ(Xe入りかAr入りか)を交換することができる。また、定盤上に個々のランプの電源スイッチがあるので、そこでネオンランプのON/OFFができる。なお落射照明用のビームスプリッターを使って分光器側に送っているために、BS1をIN位置にしておく必要がある。また、BS2はOUT位置にすると強度が稼げる。現在はRamanControlのNeonボタンでこの設定に自動で設定できる。

10) 調整がOKであれば測定する試料と交換する。交換の際はレーザーはOFFまたはMeasurementボタンを再度クリックする。同様にフォーカスを合わせて、Runモードで1~3秒の露光でスペクトルをしてみる。XYZステージのZ軸を調整して最大強度になるように調整する。いいようなら露光時間を適当に設定する。また、Save Data Fileをクリックして、セーブするディレクトリを新規に作り、適当な名前を付ける。そのディレクトリを選んでおく。そして測定用にファイル名を先に付けておく。測定はAcquireボタンをクリックする。もし最強ピークが飽和する場合は露光時間を短くする。SNを上げるために積算したい場合はFrames to Saveで回数を選ぶ(ただし自動で積算されないの、ユーザーが別途積算する必要がある)。

11) 数秒露光のRunモードで比較的是っきりとラマンピークが見える場合は、試料をXY走査して空間的な分布を大体知ることができる。この場合BS2をINにしておくのでレーザースポットが見えるので試料位置が大体分かるし、フォーカスも合わせられるが、強度は落ちる。照明がONであると試料の位置が分かるが、バックグラウンドが高くなる。

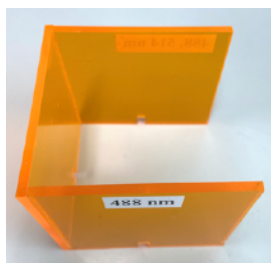


Photo 12. サンプル用レーザー遮蔽アクリルプレート。

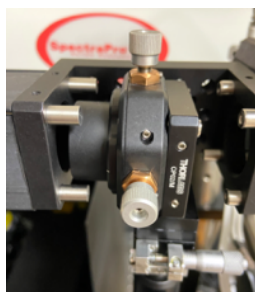


Photo 13. 着脱可能なピンホールマウント。XY調整が可能。

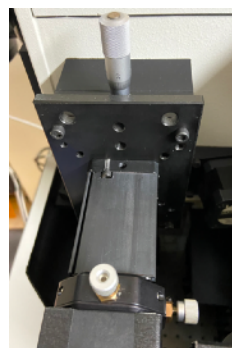


Photo 14. 分光器のスリット(奥)と結像レンズのXY調整マウント(手前)



Photo 15. ネオンランプON/OFFスイッチ

12) CCDチップ内積算（＝露光時間）とパソコン上の積算では大きな違いがあることを認識して適切に測定条件を設定して測定する。露光60秒で1回読み取るのと、露光1秒で60回読み取り積算するのでは得られるスペクトルは同じではなく、S/N比は前者が良い。これは読み取り時のノイズのためである。しかしCCDチップ内で露光時間を長くすると、途中結果が見えない、強い場合には信号が飽和する、宇宙線がわかりづらいなどの不都合もある。飽和は65,000カウント程度以上で生じる。宇宙線に関してはビニングでセンター付近10ピクセル程度に限定すると入る確率を減らすことができるが、完全に除くことはできない。それらを考慮して適切な積算時間を設定する。

13) 得られたピークが本当に試料からのラマン散乱かをチェックする必要がある。本装置のレーザー出力であれば普通のケイ酸塩試料についてはレーザーによる損傷はまずないと思われるが、鉄を多く含む試料や黒っぽい試料ではレーザーによる損傷が観察される。レーザー照射を止めるとその位置に穴が開いていることもある。レーザー光を吸収しやすい物質では温度によるピーク位置シフト、相転移や融解までが観察されることがある。フォーカスモードで時間と共にピーク強度が弱くなる時は、レーザー出力を下げて同じスペクトルが得られるかどうかをチェックする。ピーク位置がレーザー出力で変化しないかもチェックする。ただしレーザー自体の出力を下げるとレーザー波長が少し変わるので、その効果を除くか、レーザー自体の出力は変えずにNDフィルターを利用する必要がある。最近、対物レンズ左上側のスリット(Photo 16)にNDフィルターを挿入することでレーザーを減光することができるようにした。4種のNDフィルターが利用できる(Photo 17)。蛍光等が疑われる場合はそれぞれ励起波長や中央周波数を変えるなど条件を変化させて確認する。低周波数ピークでOndaxフィルターを使っている場合は、ストークス側とアンチストークス側で同じ位置にピークがあればラマンピークと確認できる。0 cm⁻¹付近でピークが沢山見える場合があるが、それらは空気中の窒素の回転ラマンの可能性もある。空気のラマンスペクトルをFigure 3に示している。試料表面より少し内部にフォーカスすると空気のラマンスペクトルは目立たなくなる。

14) 測定時のスリットサイズ、レーザーパワー、ビニングの数、ピンホールの大きさ、露光時間、積算回数、回折格子条件、中央波数、対物レンズ、偏光の有無を記録しておく。測定データは特殊なフォーマット(SPE)で記録されているが、カーブフィッティングプログラムfityk(Windows, Mac)ではSPEを直接読むことができる。DataタブのExport Dataのところでcsvファイルへ変換することもできる。なお、複数回測定した場合(Frames to Saveで>1を選んだ時)はcsvファイルの中に複数のデータが測定順に入っているので処理する場合は注意すること。csvを処理してプロットしたcoesiteのスペクトルをFigure 4に示す(Fig. 3, 4はMacのPlot2でcsvを読み込んでプロットしている)。

15) 終了時は、別項のようにレーザーを終了する。データをUSBメモリーなどにコピーする。テーブルタップ用電源OFF, CCDコントローラー電源OFF(Photo 2)、パソコンをシャットダウンする。パソコン用モニターを切る。部屋の蛍光灯を切る。エアコンに関しては12~2月の冬季は24H稼働させている。それ以外は止めて良い。

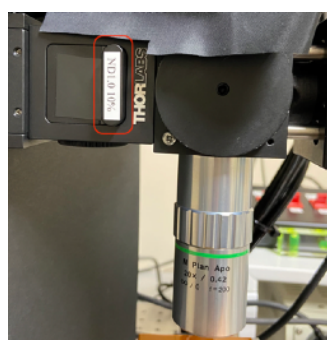


Photo 16. 対物レンズの左上側にNDフィルターを挿入するスリット(赤枠)がある。不要な時は抜くこと。

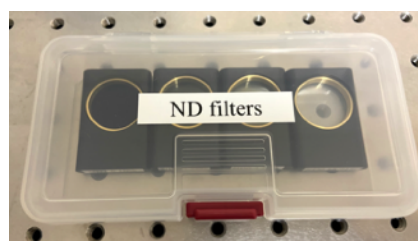


Photo 17. NDフィルターのセット。どれだけ減光するかは各フィルターに書いてある。ND 1.0, 0.6, 0.3と0.15がある。

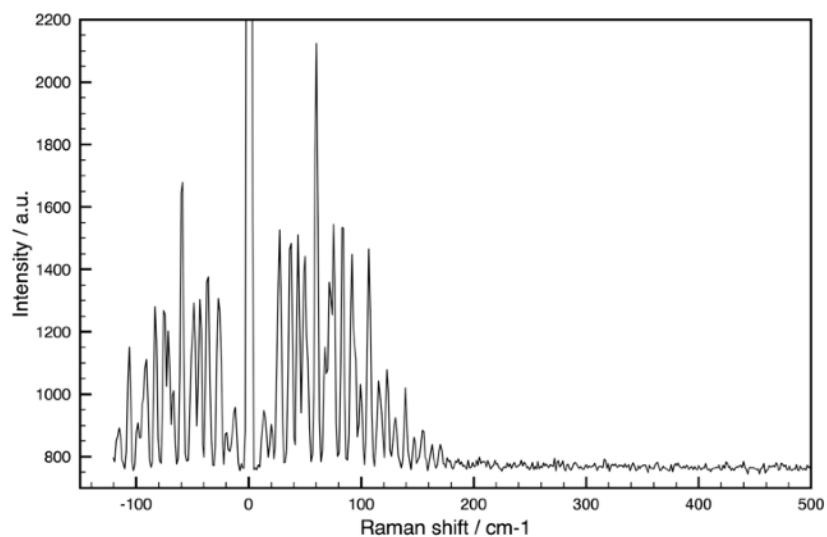


Figure 3. 空気のラマンスペクトル(SureBlock使用)。主には窒素分子の回転ラマンによるシャープなピークが沢山見える。アンチストークス側も見えている。

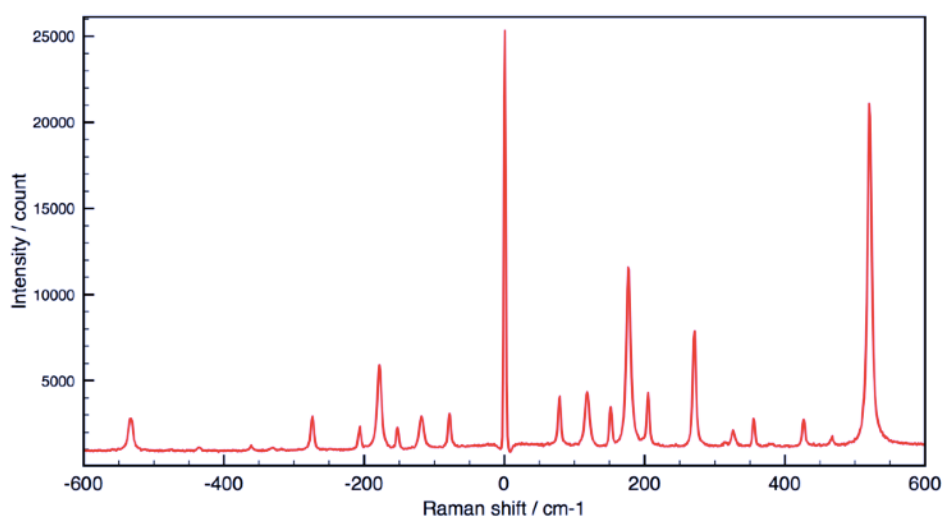


Figure 4. 合成coesiteのラマンスペクトル(SureBlock使用)。低周波数まで測定でき、アンチストークス側も観察できる

調整・設定の変更

光学調整

しばらく使っていなかった時、光学部品の変更、地震の後などは光学素子の位置がずれており、強いラマンピークが出ないことがあります。そのような場合は測定前に光学調整が必要となります。

ユーザーが調整できる部分としてはピンホール位置と分光器スリット前レンズの位置がある。もし強度がかなり弱い場合は、分光器の入射スリットを広げる。そして、ピンホールを外す。分光器スリット前レンズの特に横方向を調整して、ダイヤモンドピークの強度を最大になるようにする。次にピンホールを取り付け、ピンホール位置を調整する。これは特に全くピークが見えない時は結構ピークを見つけることが難しいかもしれない。ピンホール位置で最大になったら、再度分光器スリット前レンズ位置を調整する。入射スリットの幅を元に戻す（通常50 micron）。

場合によってはレーザーが対物レンズに入る前のビームエキスパンダー部分のピンホール部分でずれている場合がある（これは滅多にない）。その場合はピーク強度が最大になるようにビームエキスパンダー部分のピンホール位置を調整してから、再度上記の調整を行う。

もし調整がうまくいかない場合は、神崎に連絡する。

波数校正

ネオンランプやよく調べられている物質のラマンピーク等を使って校正する。現在使っているLightFieldではネオンランプ等を使って、（特定の波数領域でなく）グローバルに校正ができるが、精度的にはあまり高くない。これはネオンランプで488 nm付近で使えるラインがないことも大きい。実際的には特定の波数領域で、校正を行う必要があるが、校正物質を測定前後に測定しておき、測定後に測定したデータに対して実施することになる（以下事後校正と呼ぶ）。

Arレーザーなどではプラズマラインがあり、それが校正に便利に使えたが、現在使っている固体レーザーの場合はそれが使えない。固体レーザーの場合は標準物質かネオンランプを使って校正する。ネオンランプは光学系に組み込んであり、スイッチをONにすることで利用できる。このネオンランプはLightFieldの校正にも使えるが、残念ながら488 nmに近い方では使えるネオン線が少ないので、外挿となり、精度があまりよくない。しかし現状これを利用するしかない。これまで使った感じでは一度行っておけばそれほどズレることはないようだ（ 2 cm^{-1} くらいずれる）。ダイヤモンドで光学調整する時にダイヤモンドの位置をモニターしておいて、 1332 cm^{-1} から大きくずれている場合は校正をやり直した方がいいだろう。

LightFieldにおける校正は比較的簡単で（ユーザーが実施する必要はない）、ネオンランプ（アルゴン入り）を点灯しておいて、Experimental SettingsタブでCalibrationを展開して、Wavelengthの校正を行う。Standard Calibration…の方をクリックする。その後はソフトの指示通りで問題なく校正できるが、使うラインを選ぶ時にできるだけ短い（488 nmに近い側の）ネオンピークを選ぶ。ただ強度が弱いのは避ける。

事後校正のための測定は試料測定前に行っておくが、かならず光学調整の後に行う。長時間測定する場合は、途中や最後にも校正用の測定しておく。色々な理由で測定途中で変化することがある。標準物質としてはこちらでは合成coesiteを用意している。coesiteの詳細なラマンシフトは26ページに載せている。なお、いくつかのピークは温度による影響に敏感なのでそれらは避けた方がよい。実際、 118.5 cm^{-1} のピークはレーザー強度によって少し移動する。また、強度の弱いピークも位置決定精度がよくないので避ける。coesiteを使う場合はcoesite試料を時間をある程度時間をかけて測定しておいて、それを横軸ピクセルでプロットして、そこからピーク位置を求めて（fitykなどを使う）、ピーク位置（ピクセル単位）を横軸、縦軸にcoesiteの正確なラマンシフトをとって、2次多項式（経験的に3次多項式でフィットが逆に悪くなる）、または分散の式を用いて、フィットさせる。これにはRを使う。そして計算された値と実測値を吟味して、十分な精度でフィットできているかを検討する。外れるピークは除外して、これを何度か繰り返す。通常 $0.1\sim0.2\text{ cm}^{-1}$ 程度以内でフィットできるはずである。この結果を実測スペクトルの横軸に適用する（入れ替える）。

ネオンランプは488 nmだと $> 2000\text{ cm}^{-1}$ 以上で多くの輝線が出るので、ネオンランプを校正に使う。RamanControlのNeonモードを利用する。逆にそこで使える標準試料がほとんどない。その場合もアルゴン入りのネオンランプを使う。特にルビー蛍光用の校正時はアルゴン線も使えるために、アルゴン入りのネオンランプを使った方がよい。相対波数や波長をチャートにしたものを用意している（濱口・平川のラマン分光法にも載っている）。かなり強いので普通測定は露光時間1秒以下になるので、測定回数を10回くらいにしておく。この場合も横軸をCCDのピクセルでプロットして、ピークを同定して、その相対波長のチャート

(これは80 mWで校正している)を使ってピークの相対波数(波長の場合も)を使う。それを3次多項式か分散の式でフィットして、それを使った実測スペクトルの横軸を相対波数に直す。

なお分散の式は濱口・岩田のラマン分光法に載っている。また、<https://www.misasa.okayama-u.ac.jp/~masami/pukiwiki/index.php?ラマンの波数校正について>でも紹介している。

さて、488 nmレーザー使用する場合で1500 cm^{-1} 以下をネオンランプで校正する場合が一番問題になる。700~1300 cm^{-1} くらいでは幾らか弱い輝線が出るので、露光時間を長くして測定して、ピークを慎重に同定して使う(フィットした時に明らかにズレるものは使わない)。さらに低い波数についてはXe入りのネオンランプを使うと0 cm^{-1} 付近でいくつかピークが出るのでそれらが使える。これはレーザー自体の波長を精密に決める時に有用である。ただXe入りのネオンランプは少し高い波数側でバックグラウンドが上がっている。1000 cm^{-1} 付近のピークには使わない方がよい。そちらはアルゴン入りネオンランプと交換して、それらを組み合わせて何とか校正しているのが現状である。現在どちらも校正に使えるようにしている。ランプ自体はラマン光学系にどちらかがマグネットに取り付けられており、必要な方と交換すればよい。ランプのスイッチは定盤上の黒いボックスでON/OFFできる。

回折格子の選択と回転：

モノクロメーターには3種類の回折格子がついており、目的によって選択することができる。300 g/mmの回折格子は広い周波数範囲を一度に見る場合に使用する。1200 g/mmの回折格子は標準的に使用され、100-1400 cm^{-1} 程度を一度にとる場合などに使用する。通常はこれで十分である。1800 g/mmは周波数精度がさらに必要な場合に使う。3枚ともブレイズ波長が500 nmであり、回折の効率が500 nm付近で最も高い。回折格子の種類と中央の周波数は変更できる。これはSpectrometerで簡単に設定できる。回折格子を選んで、中央周波数を設定してエンターキーを押すだけである。通常1200 g/mmの回折格子で、中央周波数が600 cm^{-1} くらいで使用されるが、3600 cm^{-1} 付近を見たいとか、アンチストークス側を見たい場合は上記のように回折格子を回転させる必要がある。なおいくつかの周波数範囲をずらして取って、それを合成することもできる。

標準的な測定では1200 g/mm回折格子の場合、低周波数側は600~900 cm^{-1} を中央にすればよい。低い側だとアンチストークス側も見える。含水相のOH伸縮振動を見たい場合は3300 cm^{-1} を中心にするのが適当だろう。しかし水素結合が強い場合はさらに低周波数にする。ルビー蛍光の場合には488 nmだと6100~6200 cm^{-1} 付近で測定することになる。Ondaxフィルターを使っている時にアンチストークス側も広く見たい場合は0 cm^{-1} で測定することもある。300 g/mm回折格子の場合、3000 cm^{-1} 付近を中央にすれば全ての範囲が一度でとれる。

スリットサイズの変更：

分光器の入射スリット幅は手動で変更できる。分光器入射口上部にあるマイクロメータヘッド(Photo 14)を回転する。1回転250 μm となっている。副尺の目盛りの10倍が μm 単位となる。調整時には広げるが、普通は50 μm 程度に絞っておく。ピンホールを入れている場合はそちらで既にある程度は絞られている。開くとピーク形状が幅広く悪くなる。

ピンホールの調整：

ピンホールは結像レンズによって試料イメージが焦点を結ぶ位置に置かれて、必要な部分以外からくる散乱をカットする働きをする(共焦点/コンフォーカル)。これは水平方向だけではなく垂直方向にもカットする。よいスペクトルを取るためにはピンホールの選択とその調整が重要である。ピンホール保持部分は台がマグネットベースになっているので、必要に応じてピンホール部分を光路から外すことができる。適当な試料上でレーザースポットが最小になるようにフォーカスを合わせておく。ピンホールは50, 100, 200 μm の物があり、ピンホールホルダーに既にマウントされている。顕微鏡倍率、制限したい領域に応じて適切なピンホールを選択する。ピンホールの交換を行った場合は、ピンホールXY位置の調整が必要となる。また波数校正も必要である。

ビニング：

ラマン散乱光はCCD上で水平方向に分散される。上下には分散されない。上下方向で積算すると感度が上がる。ただ、本システムは共焦点系を採用している。上下方向には散乱光は10ピクセル程度しか広

がっていない。なのでスペクトルを取る上下範囲を10~20ピクセルに絞って、その部分だけビニングを行うのが適当であるし、実際そうしている。宇宙線を拾う確率も下がる。ビニングの変更はLightFieldのRegions of Interestで行う。

なお現在使っているCCDは中央部分で強度の凹みが目立つために、ビニングしている領域をワザと上にずらせている。必要ならCCDのところで変更可能である。

Ondax社のSureBlockフィルターの調整：

SemrockからOndaxフィルターへの変更および逆方向の変更は調整の難易度が高いので、神崎に依頼すること。まず、Semrockのエッジフィルターを取り外して、デシケーターに保管する。また、SemrockのDBSを使っている場合も取り外して、保管。取り外す前にビームスポットがどこに来るかモニターにマークしておく。代わりに普通のBSをつけて、同じところにビームが来るようにBSの取り付け回転等を調整する。次にSureBlockフィルター2個をキネマティックマウント部分(Photo 18)へ取り付けるが、番号が決まっており、その番号どおりに取り付ける。取り付け方向は表面記載部分が試料側を向くように取り付ける。そして分光器を 0 cm^{-1} へ移動。最初にレーザーをOFFの状態ですく漏れて来るレーザー光を使って、そのレーザー光強度が低くなるようにフィルターのキネマティックマウントを調整する。ある程度小さくなったらレーザーをONにして、さらに調整。これでダイヤモンド等で調整すれば一応測定できるようになるが、普通のBSを使っている関係で強度はあまり期待できないし、レーリー散乱も十分にカットされていない。

なお、SureBlockフィルターの透過率はあまりよくなく(488 nmの場合)、2枚使っているためにラマン強度的にはSemrockフィルターよりも不利になる(約1/3)。そのために強度が必要な場合は、Semrockのラマン用エッジフィルターとDBSの組み合わせがベストである。

次に普通のBSを取り外して、ビームをNoiseBlockへ跳ね上げるための小さいミラーをキネマティックマウントへ取り付ける。これとNoiseBlockの調整は非常にやっかいである。これらをうまく調整できると、感度や測定スペクトルはかなり改善される。なお、NoiseBlock(ASE)は取り付けただでもSemrockフィルターによる測定でも問題がないことがわかっている。532 nmレーザーを使った場合でも問題はなかったが、これはもちろん、532 nmのフィルターではそれより低い波長は吸収されるから488 nm付近で吸収があっても関係ない。

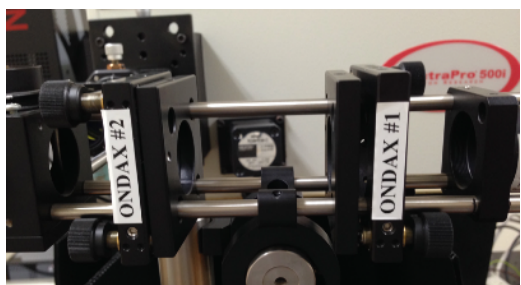


Photo 18. SureBlock取り付け用キネマティックマウント部分

標準試料：

光学系がちゃんと合っている場合には、単結晶ダイヤモンド表面に488 nmレーザー(100 mW)で、Semrockラマン及びDBSフィルター使用、50 μm 入射スリット、100 μm ピンホールがあり、ビニング100、1秒の測定条件(BS1, BS2ともにIN)で 1332 cm^{-1} のピーク高さが65000カウント以上(=飽和)になる。これよりかなり弱い時は何か問題がある。特にガラスなどのラマン散乱の弱いものを取るときは標準試料を使って調整がよくできている必要がある。Ondaxフィルターを使っている場合は、同じ条件で20000カウント前後になる(Semrockの時の1/3くらい)。これはOndaxフィルター自体の吸収がその程度あるため。

追加フィルター：

ラマンフィルターの下流に必要なに応じてフィルターを設置することが可能である。例えばルビー蛍光が迷光となってラマンスペクトルに悪さをする場合に、ここに600~650 nmのショートパスフィルターを入れることで、カットできる。ルビー蛍光を測るときには、これを取り外す。現在Ondaxフィルターを使っている時は隙間が狭くなっており、ちょっと取り付けはきびしいかも。必要な時は相談してください。

CCD検出器の回転・フォーカス調整 (エキスパートonly)：

普通は動かないはずであるが、CCDの回転は窒素供給時などに力が加わって少しづつずれる可能性がある。ここがずれているとピンングで中央付近のみに絞ったときにスペクトルの一部が外れる。これが起こっていると、スリット前レンズの上下微調でバックグラウンドの強い部分が移動することが観察される。回転やフォーカスを直接チェックする方法は、Regions of InterestでFull Sensorを選んで測定するとCCDの2Dイメージが表示される。バックグラウンドが強い方がわかりやすいので、少し透過照明をつけて測定する。分散された光は水平に白い線として見えるはずであるが、それが傾いている場合は回転がずれていることになる。回転の調整はCCDの回転を固定するネジが分光器側に2つあるので、これを緩める。フォーカス調整用にCCDを分光器側から3点で押しているネジがあり、そのうちの1つはダイヤルがついて回転できるようになっているので、これを少し回転してネジとCCDフランジとの間にわずかに隙間ができるようにする方がいい。これで回転できるようになったが、特に液体窒素が入っている時には大きく回転しないように注意する（30度以上回転させてはいけないとマニュアルにはある）。わずかに回転させて固定し、イメージで線が水平になっているかどうか確認する。なお線が中央にない場合はスリット前のレンズの上下微動で調整できる。集光ミラーの収差があるので、なるべく中央に来るように調整する。

フォーカスは調整用のダイヤルを回すことでできる。イメージを見て、ピークによるスポットが最小になるように調整する。手順としてはフォーカス調整を最初に、回転調整を最後に行う方がよい。LightFieldではスペクトルのピーク位置と線幅を表示できるので、スペクトル表示にして、線幅の値を最小にするように調整してもよい。

応用測定

スペクトルの処理

fityk (www.unipress.waw.pl/fityk)というソフトをPCに入れている。これはLightField固有の.SPEファイルを直接読む事もできる。プロットだけではなく、バックグラウンド除去やGaussian, Lorentzian, Voigt関数等でのfittingが出来る。一度csvに落とせば、さらに多くの既存のソフトウェアや自作ソフトが使える。

ラマンスペクトルによる相の同定

Raman用PCにはフリーのラマンスペクトルデータベース検索ソフトのCrystalSleuthをインストールしている。LightFieldのオリジナルデータファイルを読むことができないので、csvファイルへ変換しておく。このファイルはCrystalSleuthで読むことができる。CrystalSleuthの使い方等については神崎のwikiで紹介している。

粉末試料の定量

粉末試料で相の定量をするには、平均化したラマンスペクトルを得る必要があるが、回転ステージ（展示室で使っているので、借りてくる必要がある）を使うと、平均化したスペクトルを得ることができる。試料のホルダーには粉末X線回折測定用のガラスサンプルホルダーが使える。測定と同様に試料を詰めて、表面を平にする。より正確な定量のためには、感度補正も行う。感度補正用ランプは用意している。ただ検量線は自分で作る必要がある。

DACや加熱ステージを使った測定

この装置では長作動距離の対物レンズを使用しており、ステージ周りの変更の自由度も高いので、ほとんどのDACや加熱ステージに対応できる。水熱式DAC(HDAC, Bassett式)、対称型DAC、自作ワイヤーヒーター(Photo 19)では測定の実績がある。DACで注意する点はダイヤモンドからの蛍光や散乱が、試料のラマン散乱観察に邪魔な場合にはピンホールを100 μm 以下にして、またx50対物レンズを使用してダイヤモンドからの散乱を低減することである。低蛍光のダイヤモンドアンビルを使用することが必要である。



Photo 19. ラマン測定に利用できるワイヤーヒーター

ルビー蛍光測定

この装置でルビーを使った蛍光線(R₁)による圧力測定を行うことができる。ルビーはラマンに比べて格段に強いために、MeasurementがOFFの状態でもわずかに届くレーザー光で十分測定できるし、加熱など避けるためにもONにしないで測定した方がよい。Rubyモードはそのような測定ができるように自動でビームスプリッター等を設定してくれる。

ルビー蛍光用の波長（周波数）校正は既に述べた。ネオンランプを使った校正方法が一般にはよく使われている。ネオンランプは光学系に組み込んであり、スイッチで点灯する。ルビー蛍光で使われるネオンの発光線の波長と相対周波数の関係を表に示す（全て真空中）。ただし、現在はアルゴン線も含めて使っているので、以下の表でなく、部屋に置いているチャートを使うこと。

ネオン真空中の波長 (nm)	相対周波数(488.0 nm, vac.) tentative	相対周波数(532.337 nm, vac.) G4+	強度
693.13787	6064.659	4357.949	
702.5987	6258.927	4552.217	
703.43523	6275.853	4569.143	
705.3238	6313.918	4607.208	weak
706.10545	6329.612	4622.902	weak
707.58885	6359.302	4652.592	very weak
724.71629	6693.300	4986.600	

使用するルビーは焼きなますと圧力のばらつきが少なくなるらしい。

圧力を変えての一連のラマン測定のように、ルビー蛍光測定、ラマン測定を交互に繰り返す場合は、横軸は相対周波数に統一して、相対周波数から直接圧力の計算をした方がよい。相対周波数から圧力を求めるプログラム（Ruby）がデスクトップにある。

ルビーからの蛍光は極めて強いため、分光器内で迷光を生じ、別の波長領域でもゴーストが生じる。これらはダブルレットになっていることからゴーストと判断できるはずである。これが測定の邪魔となる場合は、光路に600または650 nmのショートパスフィルターを入れることで解決できる。ルビー自体のラマンスペクトルを取得することも可能となる（必要性は少ないが）。なおルビー蛍光自体を測定するときには当然このフィルターは外さないといけない。素早く取り外せるように、マグネットによるホルダーを用意している（これは現在取り外している）。

プラズマライン又はネオンランプの輝線バンドを以上の表の相対周波数により校正し、ルビーを測定してR₁のピーク位置(Δ)を求める。1気圧の位置(Δ₀)との違いから以下の式(488.123 nmの場合, 514.674 nmの場合は入れ替えること)でλ/λ₀を求める。

$$(\lambda / \lambda_0) = (10^7 / 488.123 - \Delta_0) / (10^7 / 488.123 - \Delta)$$

得られた(λ/λ₀)を使って、Maoらによって提案されている次項の式で圧力を計算する。

なおPiermariniらの計算では波長差が必要である。この場合のR₁の波長は以下の式で計算できる。

$$\lambda = 1 / ((1 / 488.123) - (\Delta / 10^7))$$

ルビーR₁線による圧力の計算式（室温）：

$$P \text{ (GPa)} = (\lambda - \lambda_0) / 0.365$$

(波長はnm単位：Ref: Piermarini, G.J., S. Block, J.D. Barnett and R.A. Forman (1975), Calibration of the pressure dependence of the R₁ ruby fluorescence line to 195 kbar, J. Appl. Phys., 46, 2774-2780)

$$P = 1904 * ((\lambda / \lambda_0)^5 - 1) / 5$$

(Ref: Mao, H., P.M. Bell, J.W. Shaner and D.J. Steinberg (1978), Specific volume measurements of Cu, Mo, Pd and Ag and calibration of the ruby R1 fluorescence pressure, J. Appl. Phys., 49, 3276-3283)

$$P = 1904 * ((\lambda / \lambda_0)^{7.665} - 1) / 7.665$$

(Ref: Mao, H., J. Xu, and P. Bell (1986), Calibration of the Ruby Pressure Gauge to 800 kbar Under Quasi-Hydrostatic Conditions, J. Geophys. Res., 91(B5), 4673-4676)

$$P = 1904 * ((\lambda / \lambda_0)^{7.715} - 1) / 7.715$$

(Ref: Zha, C, H. Mao and R.J. Hemley (2000) Elasticity of MgO and a primary pressure scale to 55 GPa, PNAS, 97, no.25, 13494-13499)

なおMaoらはR₁を適当なピーク関数でfitしたのではなくて、ピークトップの位置からそれらの式を求めたので、fitした結果を使った場合には系統的に圧力がずれる可能性がある。fitしたピークの位置とピークトップがどれだけずれているか常に見ておく方が良い。

相対周波数を使って計算するルビー蛍光圧力計算プログラムをラマン用のPCに入れているので利用されたい。上記の4式による圧力値を表示する。使用方法はダブルクリックして起動して、相対周波数のチェックボックスにチェックを入れる。常圧で測定したルビーのR₁ピーク位置をスペクトルから読んで、1 atm側のところへ入力。高圧下の値も同様に入力すると、圧力を計算する。この場合には、ネオンランプで相対周波数で校正されていることを仮定している。

ダイヤモンドのラマンシフトによる圧力推定：

ダイヤモンドのキュレット面にレーザー光を集光することで、キュレット面からのラマンピークを測定することができる。ただしpinholeで制限してもある程度、キュレット以外の部分からの低圧部分でのラマン散乱も拾うため、複雑なスペクトル形状になるが、キュレット面からのものはある程度分離しているので、圧力の推定に利用できる。Schiferl et al. (1997)によると、25 GPaまでダイヤモンドラマンシフトの圧力依存性はほぼリニアであり、2.90(5) cm⁻¹/GPaである(¹²Cダイヤモンド)。この関係からラマンシフトを測定して、圧力を求めることができる。温度については、200~1500 Kにおいては、室温からのずれ (cm⁻¹) が以下の式で与えられている。

$$\nu(T) - \nu_{RT} = b_0 - b_{1.5} T_k^{1.5} \quad (T_k = T - 200 \text{ (K)})$$

$$b_0 = 0.467(33) \text{ cm}^{-1}; \quad b_{1.5} = -7.56(10) \times 10^{-4} \text{ cm}^{-1}/\text{K}^{1.5}$$

なお、Schiferl et al. (1997)は、¹³Cダイヤモンドのパラメーターも与えている。比較的低温では圧力依存性と温度依存性は独立だと考えると、上記の関係は温度又は圧力の一方が別途推定されている時に、別の方を推定することに使える。例えば、水熱DACでは温度は熱電対で測定できるため、圧力を推定するために使うことができる。

この装置での経験的には5 GPa以下ではキュレットとそれ以外の分離が悪いので精度が出ないが、圧力が高くなると分離がよくなる。

References:

D. Schiferl et al., The diamond ¹³C/¹²C isotope Raman pressure sensor system for high-temperature/pressure diamond-anvil cells with reactive samples, J. Appl. Phys., 82, 3256-3265, 1997.

偏光ラマン測定

1) 現在の構成の場合は少し改造が必要かもしれません。基本的にはGlan-Thompson偏光子とdepolarizerをスリット前のコリメートされている部分(回転部分)に取り付ける。

2) 偏光子方位の決定は試料位置にレーザー光を散乱するものを置いて、回折格子を回転させて、中心周波数が0cm⁻¹になるようにして、レイリー散乱ピークが観察できるようにする。ピークが弱い場合はノッチフィ

ルターを少し回転させる。Focusモードでレイリー線の強度をモニターしながら、偏光子を回転させて一番強度が小さくなる部分をクロスとして、そこから90度をパラレルとして角度を記録しておく。偏光光学系によって多少光軸がずれる可能性があるので、標準試料（ルビーやダイヤモンド）でモノクロメーター前のレンズの特に横方向を調整する。

3) チェックのために CCl_4 を測定してみる。 CCl_4 は毒物なので、ガラス瓶に入れたままで測定する（現在、 CCl_4 は廃棄してありません）。パラレル(XX)で 460 cm^{-1} のバンドが見られ、クロス(XZ)でこのバンドがほぼ消え、低周波数の2つのバンドは消えないことを確認する。偏光解消度を計算して理論通りになっているか？ラマンのテキストブックにはこのスペクトルが必ず載っている。ガラスや液体の測定ではこれでOKで、同様に測定すればいいが強度自体は非偏光測定の場合に比べて弱くなっている所以で積算時間を稼ぐか、レーザーパワーを上げる必要がある。

4) 単結晶測定の場合には1/2波長偏光板を顕微光学系前でレーザー光路に入れる。調整の都合からレーザーを上方向に反射させるミラーの前が適当。1/2波長偏光板で90度偏光方向を回転させて測定する必要がある。回転角度はやはりレイリー線で先に設定した偏光子のパラレル位置を基準にして、無回転と90度位置をレイリー線が最大と最小になるようにして決めて、その角度を記録する。単結晶の測定ではレーザーの偏光方向そのまま偏光子をパラレルとクロスで測定し、90度レーザーの偏光を回転させて同様に偏光子をパラレルとクロスで測定する。結晶の方位も変えてそれぞれ測定を行う。

5) 現在Glan-Thompson偏光子とdepolarizerユニットにチルト調整機構がついてないので、回転した時に光軸が少しぶれる。定量的な測定には調整機構のついたものが必要である。この場合、調整はCCDで見ながらできるのであろう。

注) 偏光方向：レーザー発振器(Coherent Sapphire)から出た時は上下に偏光している。上方にミラー2枚ではね上げられた後はずっと水平方向（人間がいる側の前後）に偏光している。そのため偏光解消されていない散乱光は偏光子に入る時には、水平方向に偏光している。なお普段depolarizerが分光器スリット前のさらに集光レンズの前に入っている所以で、分光器に入る時にはdepolarizerされている。

偏光測定におけるZ軸偏光について：

NAが大きいレンズについてはZ軸偏光も少し混ざってくる。そのため単結晶の測定などの場合には注意が必要である。特殊な光学パーツを使うとZ軸偏光を強調することも、Z軸偏光を低減することが可能である。532 nm用のそのような光学パーツを用意している。ただ、入射側で光学系の大きな変更が必要である。

参考資料

テキストなど（ほとんど神崎が個人で所蔵してます）

"Raman spectroscopy applied to Earth Sciences and cultural heritage", EMU Notes in Mineralogy vol. 12, Edited by J. Dubessy, M.-C. Caumon and F. Rull, European Mineralogical Unions, 2012

"Modern Raman Spectroscopy - A Practical Approach" E. Smith and G. Dent, 2005, Wiley

"Practical Raman Spectroscopy", D.J.Gardiner and P.R. Graves (Eds), 1989, Springer-Verlag

"Introductory Raman Spectroscopy", J.R. Ferraro and K. Nakamoto, 1994, Academic Press

"Infrared and Raman selection rules for molecular and lattice vibrations - The correlation method", W.G. Fateley, F.R. Dollish, N.T. McDevitt and F.F. Bentley, 1972, Wiley Interscience

「ラマン分光法」日本分光学会 分光法シリーズ1, 濱口宏夫・岩田耕一編、2015, 講談社。実質次の本の新版。Kindle版もある（神崎が持っている）。

「ラマン分光法」日本分光学会測定法シリーズ17, 濱口宏夫・平川暁子編、1988, 学会出版センター

「実験化学講座 3 基礎編III 物理化学 下」第5版 日本化学会編、2003,丸善。第2章がラマン分光入門になっている。

「実験化学講座 9 物質の構造I 分光 上」第5版 日本化学会編、2005, 丸善

"Raman Microscopy", G. Turrell & J. Corset, 1996, Academic Press.

Mineralogical Society of AmericaのReviews in Mineralogy and Geochemistryの中にもいくつか関係あるものがある。最新のものではVol. 78の"Spectroscopic Methods"(2014)がある。

いくつかの高圧相のスペクトルについては部屋に備え付けのファイルにまとめてあります。

Web上で公開されているラマンスペクトルデータ

ENS-Lyon : <https://www.ens-lyon.fr/LST/Raman/index.php> 天然鉱物、高圧鉱物もある

RRUFFデータベース: <https://rruff.info/> 鉱物のX線回折, ラマン、IR、化学組成のデータベース

振動モードの解析を行う

これについては、Correlation Methodで実際に求めた実例をまとめたものを公開している。 <https://www.misasa.okayama-u.ac.jp/~masami/pukiwiki/index.php?相関法メモ>

またBilbaoサイトのSAMで同じことを行えます。

この装置を使って書かれた論文（神崎関与分）：

- 1) T. Tsujimura, X. Xue, M. Kanzaki and M.J. Walter, Sulfur speciation and network structural changes in sodium silicate glasses: Constraints from NMR and Raman spectroscopy, *Geochim. Cosmochim. Acta.*, 68, 5081-5101, 2004.
- 2) X. Xue, M. Kanzaki, H. Fukui, E. Ito, and T. Hashimoto., Cation order and hydrogen bonding of high-pressure phases in the $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2\text{-H}_2\text{O}$ system: An NMR and Raman study, *American Mineralogist*, 91, 850-861, 2006.
(一部インターンプログラム)
- 3) X. Xue and M. Kanzaki, High-Pressure $\delta\text{-Al}(\text{OH})_3$ and $\delta\text{-AlOOH}$ Phases and Isostructural Hydroxides/Oxyhydroxides: New Structural Insights from High-Resolution ^1H and ^{27}Al NMR, *Journal of Physical Chemistry B*, 111, 13156-13166, 2007.
- 4) X. Xue, M. Kanzaki, and A. Shatskiy, Dense hydrous magnesium silicates, phase D and superhydrous B: New structural constraints from one- and two- dimensional ^{29}Si and ^1H NMR, *Am. Mineral.*, 93, 1099-1111, 2008.
- 5) S. Zhai and E. Ito, Phase relations of $\text{CaAl}_4\text{Si}_2\text{O}_{11}$ at high-pressure and high-temperature with implications for subducted continental crust into the deep mantle, *Phys. Earth Planet. Int.*, 167, 161-167, 2008.
- 6) T. Ota, K. Kobayashi, T. Kunihiro and E. Nakamura, Boron cycling by subducted lithosphere; insights from diamondiferous tourmaline from the Kokchetav ultrahigh-pressure metamorphic belt, *Geochim. Cosmochim. Acta.*, 72, 3531-3541, 2008. (この装置を使っているが、その辺書いてなく、謝辞も書いてない悪い例)
- 7) S. Zhai, A. Yoneda and E. Ito, Effects of pre-heated pyrophyllite gaskets on high-pressure generation in the Kawai-type multi-anvil experiments, *High Pressure Research*, 28, 265-271, 2008.
- 8) M. Kanzaki, Elastic wave velocities and Raman shift of MORB glasses at high pressures-Comment, *Journal of Mineralogical Petrological Sciences*, 103, 427-428, 2008.(直接使った訳ではないが、この装置での経験からコメントした)
- 9) B. Mysen, S. Yamashita, and N. Chertkova, Solubility and solution mechanisms of NOH volatiles in silicate melts at high pressure and temperature - amine groups and hydrogen fugacity, *Geochim. Cosmochim. Acta*, 93, 1760-1770, 2008. (国際共同利用)
- 10) N. Noguchi, K. Shinoda and K. Masuda, Quantitative analysis of binary mineral mixtures using Raman microspectroscopy: Calibration curves for silica and calcium carbonate minerals and application to an opaline silica nodule of volcanic origin, *Journal of Mineralogical Petrological Sciences*, 104, 253-262, 2009 (共同利用)
- 11) S. Zhai, M. Kanzaki, T. Katsura, E. Ito, Synthesis and characterization of strontium-calcium phosphate gamma- $\text{Ca}_{3-x}\text{Sr}_x(\text{PO}_4)_2$ ($0 \leq x \leq 2$), *Materials Chemistry and Physics*, 120, 348-350, 2010. (国際共同利用)
- 12) Xue, X., Kanzaki, M., and Fukui, H., Unique crystal chemistry of two polymorphs of topaz-OH: a multi-nuclear NMR and Raman study. *American Mineralogist*, 95, 1276-1293 (2010)
- 13) Tomioka, N., Kondo, H., Kunikata, A. and Nagai, T., Pressure-induced amorphization of albitic plagioclase in an externally heated diamond anvil cell, *Geophys. Res. Lett.*, 37, L21301, 2010.
- 14) Kanzaki, M., X. Xue, J. Amalberti and Q. Zhang (2012) Raman and NMR spectroscopic characterization of high-pressure K-cymrite ($\text{KAlSi}_3\text{O}_8\cdot\text{H}_2\text{O}$) and its anhydrous form (kokchetavite), *J. Mineral. Petrol. Sci.*, 107, 114-119.(インターンプログラム)

- 15) Tomioka, N., T. Okuchi, N. Purevjav, J. Abe and S. Harjo (2016) Hydrogen sites in the dense hydrous magnesium silicate phase E: a pulsed neutron powder diffraction study, *Phys. Chem. Minerals*, 43, 267-275. (DOI 10.1007/s00269-015-0791-4)
- 16) Xue, X, Kanzaki, M., Turner, D. and Lorocho, D. (2017) Hydrogen incorporation mechanisms in forsterite: New insight from ^1H and ^{29}Si NMR spectroscopy and first-principles calculation, *American Mineralogist*, 102, 519-536.(インターンプログラム)
- 17) Kanzaki, M. and Xue, X. (2017) Protoenstatite in MgSiO_3 samples prepared by conventional solid state reaction, *J. Mineral. Petrol. Sci.*, 112, 359-364. <https://doi.org/10.2465/jmps.170616>
- 18) Xue, X., Kanzaki, M, Flourey, P., Tobase, T. and Eguchi, J. (2018) Carbonate speciation in depolymerized and polymerized (alumino)silicate glasses: Constraints from ^{13}C MAS and static NMR measurements and ab initio calculation, *Chemical Geology*, 479, 151-165 <https://doi.org/10.1016/j.chemgeo.2018.01.005>
- 19) Kanzaki, M. (2018) Temperature-induced phase transition of AlPO_4 -moganite studied by in-situ Raman spectroscopy, *J. Mineral. Petrol. Sci.*, 113, 126–134 <https://doi.org/10.2465/jmps.171219>
- 20) Kanzaki, M. (2018) Pressure-induced phase transitions of Zn_2SiO_4 III and IV studied by in-situ Raman spectroscopy, *J. Mineral. Petrol. Sci.*, 113, 126-134 <https://doi.org/10.2465/jmps.180409>
- 21) Kanzaki, M. (2019) High-temperature Raman spectroscopic study of CO_2 -containing melanophlogite, *J. Mineral. Petrol. Sci.*, 114, 122-129 <https://doi.org/10.2465/jmps.180912>
- 22) Kanzaki, M. (2019) Raman spectra of tridymite modifications: MC, MX-1 and PO-10, *J. Mineral. Petrol. Sci.*, 114, 214-218. <https://doi.org/10.2465/jmps.190414>
- 23) Kanzaki, M. (2020) Phase transitions of tridymite MC: A low frequency Raman spectroscopic study, *J. Mineral. Petrol. Sci.*, 115, 296-301. <https://doi.org/10.2465/jmps.191122b>
- 24) Kanzaki, M. (2020) CO_2 distribution in CO_2 -rich melanophlogite from Fortunillo, Tuscany, Italy, *J. Mineral. Petrol. Sci.*, 115, 471–478. <https://doi.org/10.2465/jmps.200611>
- 25) Kanzaki, M. (2021) Raman spectroscopic study of pressure-induced phase transitions in tridymite modifications, *J. Mineral. Petrol. Sci.*, 116, 245-250. <https://doi.org/10.2465/jmps.210729>

光学系部品・メンテナンス等の連絡先

光学系の多くはThorlabs Incのパーツを使っている。必要時はwww.thorlabs.jpから購入する（大熊経由で注文も可能）。対物レンズ、回転式減光フィルターとレーザーラインフィルター（最新分）はエドモンドオプテックスジャパンから(<http://www.edmundoptics.com/jp/>)。Semrock社ラマンエッジフィルター類はオプトライン (www.opto-line.co.jp)から。冷却CCDと分光器については、現在はテレダイン社 (<http://www.pi-j.jp/>) に連絡。488 nm固体レーザーに関してはコヒレントジャパン大阪支店に連絡。

用意している対物レンズの仕様：

倍率	メーカー／型名	NA	作動距離	焦点距離
x5	ミットヨ M Plan Apo 5X	0.14	34 mm	40 mm
x10	ミットヨ M Plan Apo 10X	0.28	33.5 mm	20.0 mm
x20	ミットヨ M Plan Apo 20X	0.42	20.0 mm	10.0 mm
x50	ミットヨ M Plan Apo SL 50X	0.42	20.5 mm	4 mm
x100	ミットヨ M Plan Apo SL 100x	0.55	13.0 mm	2 mm
x50	マイクロネット LDM50	0.42	20.5 mm	4 mm

倍率	メーカー／型名	NA	作動距離	焦点距離
x20	ミットヨ M Plan NIR 20x	0.40	20.0 mm	10 mm
x50	ミットヨ M Plan NIR 50x	0.42	17.0	4 mm
x5	マイクロネット LDJ5 5x	0.13	11.5 mm	
x10	マイクロネット LDJ10 10x	0.3	6.8 mm	
x20	マイクロネット LDJ20 20x	0.4	11.1 mm	
x50	マイクロネット LDJ50 50x	0.55	8.2 mm	
x100	マイクロネット LDJ100 100x	0.8	2.0 mm	

長作動距離の対物レンズを必要としない場合は回転リボルバーをねじ込み、倍率を変えることができる。ただ倍率で位置が少しずれる。そのためラマン測定自体は高倍率レンズで光学調整しておきラマン測定に使用し、低倍率レンズは試料位置探しに使う。表示倍率は $f=200$ の結像レンズを使う場合。

マイクロネットの対物は別の光学系等に使っていることがある。

長作動距離の対物レンズをワンタッチで交換する方法を考えていて、マグネットチャックを使う方法を思いついた。これは一応使えたが、マグネットの保持力がイマイチなので、ちょっとした刺激で落下するため、簡便な落下防止方向を考え中である。また、取り付けの分だけ下側に対物レンズが移動する。

トラブルシューティング

ピークが見えない、弱い時：

単純ミス：

- 1) レーザーが実際に出ていて、試料に当たっていることを確認。減光フィルターが効いていないか？調整用の治具などが光路に入っていないか？ビームエキスパンダーのピンホールがずれて、そこでレーザーが弱くなっていないか。その他光路に光を遮っているものがないか確認。CCDは冷却されているか？
- 2) ビニングが1になっていてかつ場所がずれていると強度がかなり弱くなる。
- 3) ピンホールを入れている場合はピンホールを外してみる。
- 4) 現在使っているレーザー波長とフィルターが対応しているか。
- 5) エアーコンプレッサーが働いていないと、ビームスプリッターが自動で光路から出ないため、強度が弱くなる。この場合はコンプレッサーをチェックする。

原理的な問題：

ラマン不活性な試料からはピークは出てこない（例えばNaCl, CsCl構造, 立方晶ペロブスカイトなど）。ただし、そのような場合にも不純物や構造の乱れなどにより局所的にラマン活性になっている、2フォノン散乱が生じているなどの理由により、ピークが観察される場合がある。蛍光が多いものもラマンピークが高いバックグラウンドに埋もれてしまって測定が困難である（別項参照）。ダイヤモンドなどの標準試料を測定して試料の問題でないことを確認する。

光学系の問題：

標準試料でもピークが出ない場合は光学系の問題が考えられる。

- 1) 上記単純ミスのチェックで解決しない場合は、以下の3つの光学系部分のどこかに問題がある。分光器+CCDの問題、レーザー発振器から試料までの光学系、試料後からモノクロメーターの入射スリットまでの光学系であり、問題を切り分けて考える。
- 2) 分光器+CCD検出器が正常かどうかを見るには蛍光灯のピークが出るか見る（これ現在の構成ではちょっと難しいかも）。蛍光灯を点灯しておいて、スペクトルを測定して、水銀の大きなピーク1本でるか見る。出れば分光器+CCD検出器以外の問題となる。

3) レーザー発振器自体からは強いレーザー光が出ているが、試料位置でレーザー光が弱い場合は、ミラー又は空間フィルター部分でずれている可能性、ビームブロックが光路に入っている、レーザーラインフィルターが間違っている可能性がある。

4) 試料位置にも十分強いレーザーが来ている場合は、それ以降の光学系の調整の問題である可能性が高い。モノクロメーター前のレンズの左右の調整がずれている可能性が最も高いので、まずここをチェックする。これでダメな場合は試料で散乱された光が光軸に沿ってモノクロメータ側に送られていることを光路に紙などを入れて確認する。光路確認にはケージに取り付けてセンターを確認する治具（黒い板で穴が空いている物）があるので使用する。試料が反射率の高いものの場合、反射光は光軸と一致するとは限らないので、必ず散乱された光で光軸をチェックする。散乱体として白い紙を置いてもよい。

光がセンターに来るようにミラー等を調整する。ノッチフィルターの後は当然レイリー散乱は見えなくなる。そこをチェックする場合はフィルターを外すが、その際には強いレーザー光がモノクロメーターに入らないようにする。又は試料をルビー結晶にして赤い蛍光を出させて、その赤い光を見るなどする。モノクロメータの入射スリット面でレイリー光又はルビーの赤い蛍光が焦点を結んでいるかをチェックする（スリット前には外光を防ぐため、レンズ延長筒をはめ込んであるので、これを外す）。ミラーの調整、レンズのX Y移動、レンズの焦点等を調整する。

回折格子が廻らない：

まれにPCと分光計のインターフェースがおかしくなることがある。この場合はしかたないのでパソコンを再起動し、モノクロメーターの電源を一度切り、再度入れる。周波数校正はもう一度やり直す（普通は再現性はよい）。

ビームスプリッターが動かない：

エアークンプレッサーが稼働していない可能性が高い。コンプレッサーをチェック。PCとのインターフェース不調でも生じる。PCを再起動する。

時間とともにスペクトルが変化：

レーザーによる変質や加熱が疑われる(特に黒いレーザーを吸収する場合)。レーザー出力を減らして測定を行い、違いがないかみる。また、試料のレーザースポットでレーザー照射前後で変化がないかチェックする。このためにNDフィルターを用意しているので、それを使ってレーザーを減光した状態で測定してみる。蛍光によるバックグラウンドが強いものは測定が困難であり、レーザー波長変更を考えた方がよい。

レーザーが顕微鏡側で弱い：

回転NDフィルターが働いている。回転NDフィルターをOUTにする。また電源が入っていることを確認。空間フィルター部分のピンホールがずれている可能性もある。

ラマン散乱強度がもっと欲しい：

ビームスプリッター(BS1, BS2)をOUTにする（Measurementをクリックすると自動的にOUTになる）。ダイクロイックビームスプリッターを使用する。レーザーパワーを上げる。長時間のオンチップでの積算をする(飽和しない範囲で)。高いNAの対物レンズを使用する。

ピークが飽和する：

CCD上では65,000カウント以上になると飽和するため、ピークが非常に強い場合は露光時間を短くして回避する。さらにS/Nを上げたい場合は、積算回数の方を増やす。PCでの積算では飽和はおこらない。

横軸（相対波数）がずれている：

LightFieldの波長校正を実施する。その前にネオンランプ（緑ではない方）を点灯させる。

150 cm^{-1} 以下で強度が弱い：

Semrockフィルターを使っている場合にはフィルターによる減光があり、改善はできない。Ondaxフィルターでは低周波数でも問題なく測定できる。

150-300 cm^{-1} の範囲でステップ状の構造がある：

ダイクロイックビームスプリッターを使っていると150-300 cm^{-1} でステップ状の構造が見られる。この領域に見たいピークがある時は通常のハーフミラーと交換する。光学調整が必要となる。

アンチストークス側が見えない：

現在所有しているSemrockフィルターは全てエッジフィルターのため、アンチストークス側は測定できない。ただし、Ondaxフィルターはノッチフィルターであるので、アンチストークス側も測定できる。

シャープなピークが沢山出る：

ネオンランプが点いてないか。冷却途中でCCD温度がまだ高い時もピーク状のノイズが沢山出る。長時間積算していて宇宙線によるピークがたくさん出る場合は、光軸調整がうまくいっていない可能性が高い（感覚が悪い状態で積算するため宇宙線のみが目立つ）。Ondaxフィルター使用時に低波数のみでシャープなピークが沢山出る場合は空気のラマン（窒素分子の回転ラマン）である可能性がある。その場合はフォーカスを試料内部に少し入ったところに変えてみる。

シャープなピークの形状が悪い時、ピークが本来よりブロードな場合：

- 1) モノクロメーターの入射スリットを狭くする。
- 2) 宇宙線除去補正をoffにする。宇宙線除去補正を使うと強度の高いピーク形状が悪くなる。そのような場合はピーニングを小さくするとそれだけ宇宙線を拾う確率は少なくなる。
- 3) CCD検出器のフォーカスをチェックする。

強度が異常に低い点がある：

これはCCDまたはその前のガラス窓にゴミや氷がついているか、その部分の素子が死んでいるためであろう。必要なら予め点を指定することにより。処理で取り除くことができる。マニュアルのBlemishesを参照。

低周波数側でバックグラウンドが高くなる：

- 1) 室内光がモノクロ側に入り込んでいるか。Ondaxフィルターの場合は調整が十分でない可能性もある。試料自体の準弾性散乱が強い可能性もある。ガラスの場合はボソンピークが出る。液体でも同様に低周波数で強度が上がる。
- 2) 試料表面がレーザー光を強く反射する場合、レーザー光がモノクロメーター側へ入っていきバックグラウンドがあがる場合がある。この場合は可能ならば試料を傾けて、反射したレーザーが対物レンズに入らないようにする。またはピンホールを入れて、フォーカスを表面または界面からずれた位置で測定する。
- 3) 室内照明が点灯している場合も高くなる（現在の構成ではそれほど高くない）。

蛍光の問題：

- 1) 蛍光が疑われる場合は試料にレーザー光が当たっている部分をレーザー用メガネ越しに見てみる。赤や黄色で発光している場合は間違いなく蛍光であろう。モニター上で蛍光の発光が分かることも多い。ただこれらはかなり強い蛍光。
- 2) 300 g/mmのグレーティングに変更して、広い範囲で蛍光の分布を見てみる。
- 3) 試料周りに蛍光を出すものを置かない。試料表面には何もコーティングしない。カナダバルサムは強い蛍光を出す。エポキシ接着剤も同様。有機溶媒で表面を拭いてもその一部が表面に残ることが多いので注意する。またそれらの接着剤はレーザー光で融けたり、黒くなってしまうものが多い。
- 4) 励起波長を変えてみる（現在488 nm以外に532と785 nmが使える）。試料に色が着いている場合には蛍光が出る可能性がある（それほど理論的根拠はないが）。黄色から緑の試料は赤と青が吸収されているので、この吸収が電子遷移による場合には蛍光が発生する可能性がある。ただし共鳴ラマン散乱によりラマンピークの強度が飛躍的に増加する場合もあり得る。
- 5) レーザースポット外から蛍光が来る場合にはピンホールを入れて周りからの蛍光をカットすることができる。また高倍率の対物レンズに変えることも有効である。ただどちらも試料自体が蛍光を発する場合には効果は少ない。

- 6) 蛍光によるバックグラウンドが高いが、ピークが少しは現れている場合はfitykなどでデータを読み込んで、蛍光によるバックグラウンドをスペクトルから引くとピークが明瞭になる。
- 7) 合成試料の場合は高純度の試薬を使って、汚染のないように合成する。試薬自体を測定して蛍光が出ないことを確かめる。Alを含む試料の場合にルビー様の蛍光が観察されることがある。これは試料が赤く見え、モニター上でもレーザースポットで色が変わるのが分かることがある。Alを含む試薬にある微量のCrによる蛍光が疑われるときは690 nm付近 (488 nmレーザーの場合は6100 cm^{-1})を測定してみる。
- 8) 蛍光強度が時間とともに下がる場合がある。この場合はレーザーの出力を上げてしばらく試料を照射してから測定を始めるとよい。ただ試料を変質させている疑いもある。
- 9) 測定している波長領域よりかなり長い波長での蛍光が分光器内で迷光となっていたり、高次の回折光を出しているような場合は長波長の光をカットすることでそれらの影響を減らすことができる。具体的にはショートパスフィルターを入れると低減する場合がある。ただしラマン自体の測定に影響しないようにカット波長を選ぶこと。
- 10) 根本的な対策として波長700 nm以上のレーザーを使う、FT-Ramanを使う、ゲート付きの検出素子を使うなどが必要となる。我々のところでは蛍光対策として785 nmの近赤外固体レーザーを用意している。低周波数側については測定が可能になっている。高周波数側についてはCCD検出器の感度がほとんどないため、測定はほとんど出来ない。InGaAsの検出器を入れたいところであるが、予算がない。
- 11) Ondaxフィルターを使った場合はアンチストークス側が測定できる。そちら側には蛍光は出ない。しかし強度はかなり弱くなる。

ビニングが小さい時にバックグラウンドがスリット前レンズの上下微動で波打つように変化する：

CCD検出器が少し回転している。CCDの2Dイメージを見て回転していないか確認する。CCD検出器の回転・フォーカス調整を参照。

同定不明なピークがでる：

- 1) 蛍光灯は水銀の強いピークとバックグラウンドを上げるため、測定時は消した方がよい (488 nmレーザー使用時にはそれほど影響はないが、532 nmでは影響が大きい)。ただ、最近は遮蔽をしているので、以前ほどは蛍光灯の影響は少なくなっているのが、フォーカス時とかには消す必要はなくなっているが、長時間露光の本測定の場合は消した方がよいかも。
- 2) パソコンおよびTVモニターのディスプレイからの光がモノクロメーターに入ると、いくつかピークが出ることもある。不明なピークが出る場合には、それらのディスプレイを消してみる。これも最近は問題にならないようだ。空気中の窒素分子の伸縮振動ピークはよく観察される。2200 cm^{-1} 付近に出る。酸素のピークも2350 cm^{-1} 付近に出るが、窒素よりはかなり弱い。
- 3) 1355 cm^{-1} および1585 cm^{-1} 付近にブロードなピークが出る。これは結晶性の悪いグラファイト状物質によるピークである。両ピークの強度比は試料処理条件により変化する。レーザーパワーによって加熱されその位置が動くとの話もある。有機物を含む系や有機系接着剤が高圧セルに使われていると現れることが多い。または炭酸塩が還元された時も。試料の結晶粒界をコートしているのかもしれない。EPMA, SEM観察用にカーボンコートしている場合にも出るので、その場合は軽く研磨する。
- 4) Al_2O_3 を含む物質でCr等の遷移金属不純物が入っていると蛍光がでることがある。R1, R2に似たダブルレットが出ている場合は特に要注意。合成試料の場合、蛍光物質を含まない試薬を使って試料を合成することがラマン測定を成功させるコツである。
- 5) レーザーは縦単一モードであり、普通はその波長以外のモードは出てこないはずであるが、不調等によりモードホッピング等が生じて、ピーク位置が大きくずれたり、低周波数領域に強いピークが出ることもありうる。
- 6) ルビー等蛍光の強いものでは、高次の回折や迷光などによって思わぬところにピークがでることがある。例えばルビーの場合、488 nmで1200 g/mmのグレーティング、900 cm^{-1} 中心で測定すると1150 cm^{-1} あたりにR1, R2のゴーストと思われるdoubletが出現する。この状態ではルビー自体のラマンスペクトル測定は不可能であるが、600 or 650 nmのショートパスフィルターを入れてやると、このピークは消えてルビー本来のラマンスペクトルがきちんと測定できるようになる。もちろんルビー蛍光測定時はこのフィルターを外す。マグネットで取り外し可能なフィルター取り付け位置を用意している (Fig. 1)。バックグラウンドが異常な場合も蛍光を疑ったほうがよい。

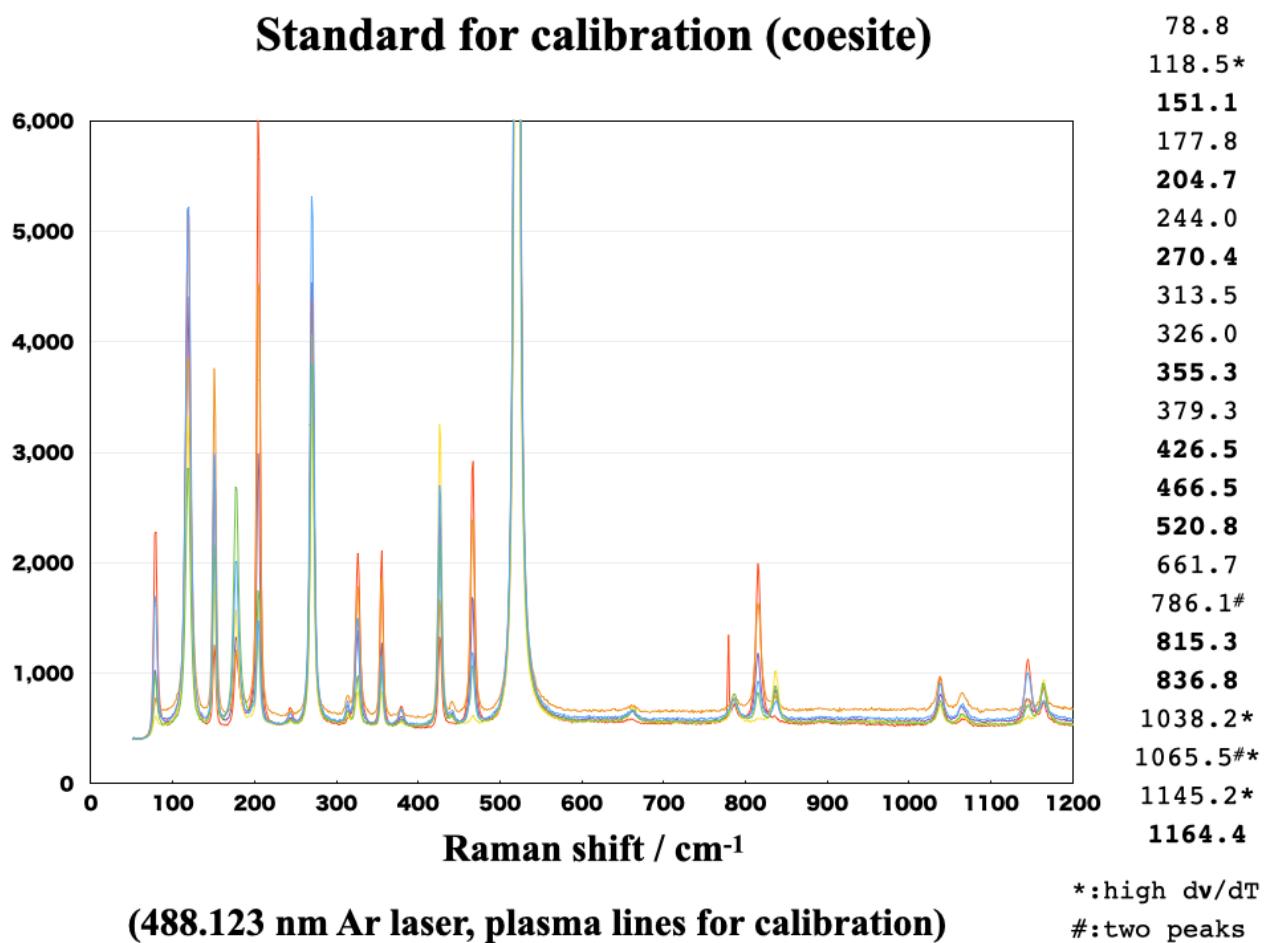
サンプルや装置が設置できない

自作なので、装置等に合わせてラマン光学系をいかようにも改造することができる。改造については神崎に相談すること。

停電時の対応手順

CCDコントローラーが切れることによりCCDが飽和するため、CCDコントローラ電源をONの状態で、一度CCDを室温まで戻してから、再度冷却する。

Appendix 1 Coesiteのラマンスペクトル



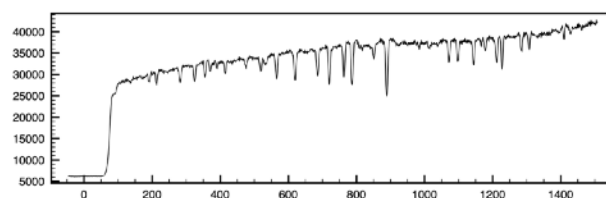
118.5 cm⁻¹は温度依存性が最も大きいので使わない方がいいかも

Appendix 2

CCD検出器の真空引きの手順（2021/08/20追加）（更新2022/07/28）



使用している冷却CCD検出器は液体窒素で冷却するために、デュアー部分が真空になっている。しかし時間と共に真空が悪くなってくる。真空が悪くなってきたことは、低温で測定できる時間が短くなった、スペクトルに強度が低い領域がいくつも出てくることなどから分かる。右のスペクトルはその一例で、光源を入れて測定したものであるが、強度が大きく落ち込む部分が沢山生じている（1ピクセルだけ変ならCCD自体の欠陥の可能性もある）。これは氷粒子がCCD保護ガラス面に出来たためと思われる。確認には2Dイメージで見ると分かりやすい。そのような状況が見られたら、真空引きを行う必要がある（神崎に依頼して下さい）。



真空引き用の真空系は、パーツが研究室（第3研究棟3F）に置いてあるので（段ボールに保管）、それを使う。真空ポンプも研究室のものが使える。現在使っているCCD(PyLoN)には専用の「真空引きツール」を使う必要がある（右図）。この真空引きツールにはNW-25のフランジが付いている関係で、NW-25のフランジ関係のパーツを使って真空引きを行う。一番上の写真はそのツールを使ってPyLoNの真空引きしている状況。古いCCDは接続にSwagelokが使えるので、右図に示すSwagelok用のフランジを用意しているので、真空引きツールの部分の代わりにそれを使えばよい。古い方は真空用のバルブが付いているので、真空引きの操作は特に難しいところはない。PyLoN用の真空引きツールはちょっと手順と注意する点があるので、以下説明する。

その前にPyLoNの真空弁の説明をする。バルブがなく、真空弁部分はOリングが2個付いた棒になっており、これが真空ポートに刺さっていて、ストップ弁の役割をしている。これにはネジ穴があって、それで真空引きパーツの押し棒部分先端のネジを使って、出し入れできるようになっている。もし引き抜く必要がある時は、真空引きツールを使う。

真空引きする前には、真空弁のOリングにキズなどないかチェックした方がよい。真空グリスを塗り直す。また、交換用のOリングを用意してお

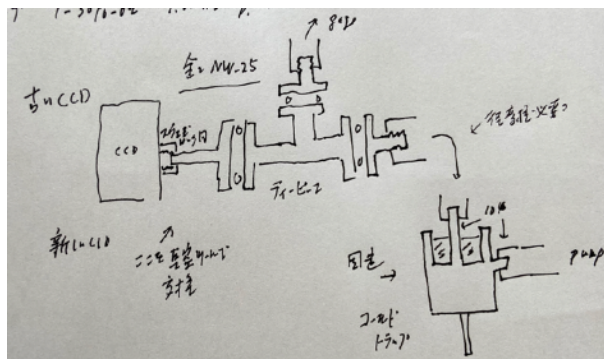
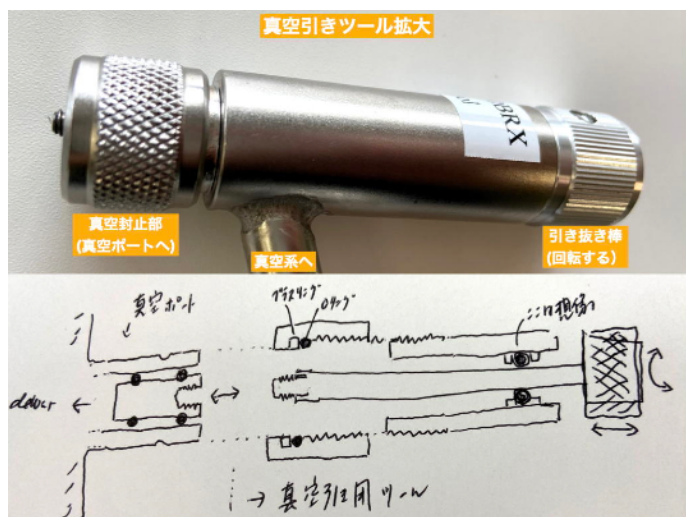


いた方がいいかも。

真空引きの手順

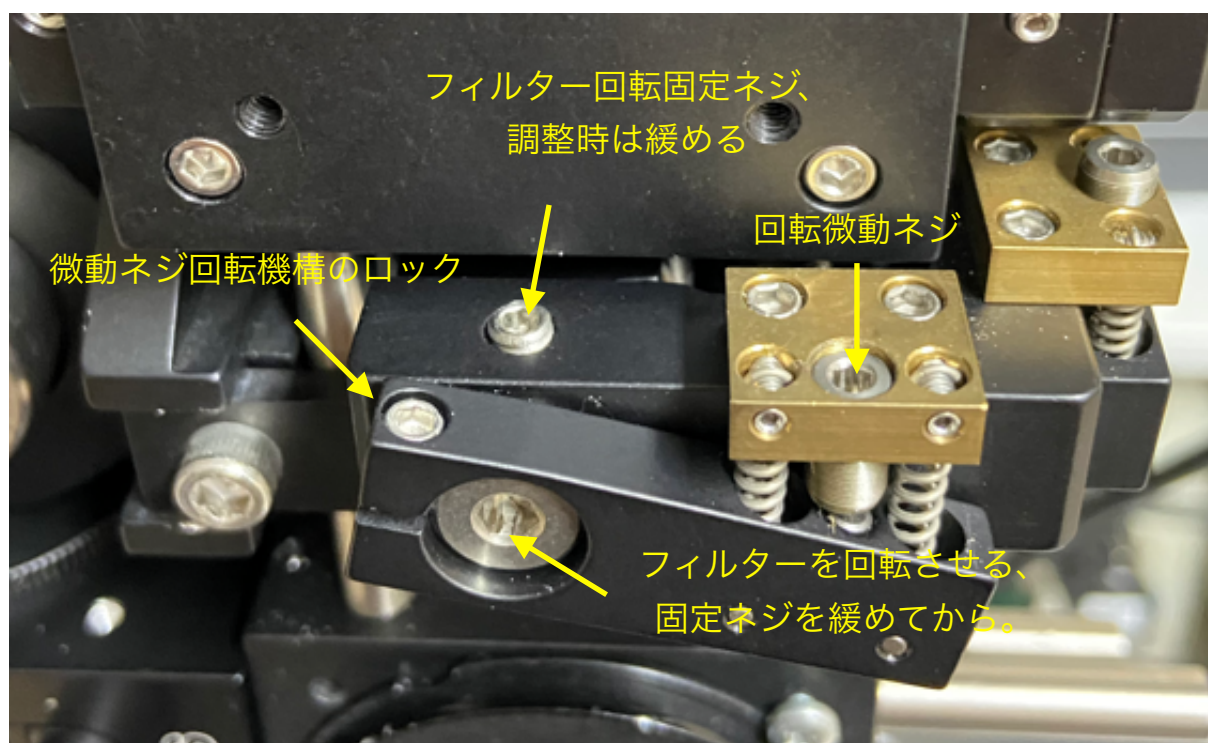
- 一番上の写真や下の配管図を参考に真空系を組み上げる（組み上がったユニットで現在は保存している）。コールドトラップは必ずしも必要ではない。使う場合は、用意しているコールドトラップは下側からもパイプが出ていて自立しないので、図のような支えるものが必要。さらに液体窒素が上部に入るので、倒れないようにする。現在は真空計の後にストップバルブを入れて使っている。
- Oリングは傷やゴミが付いていないかチェックして、あれば取り除いて、真空グリスを塗る。真空ホースにつなぐパイプ類にも真空グリスを塗る。コールドトラップを使う場合には液体窒素も準備する。CCDに近い側はT字のパイプを使い、1つは真空計に繋ぐ。コールドトラップの下パイプにも真空チューブを繋ぐが、別の端は塞ぐ（金属の棒など入れる）。部屋を換気状態にする。酸欠防止のために酸素濃度モニターも準備。
- 下の写真の真空引きツールの左側のネジキャップ部分を緩める。この中にOリングとブラスのリングがあり、ネジを締めるとOリングが押されて真空を保持する仕組みになっている（下側の絵は内部の構造（一部予想あり））。この部分の穴に真空ポートが入るように挿入する。そしてネジキャップ部を締める（この状態でもツールは回転できる）。その状態でツールのフランジを真空系のフランジと接続する（間にOリングを挟んで）。フランジを固定する治具で挟んで、きちんと締める。ストップバルブを開けておく。
- 液体窒素をコールドトラップに入れて、冷却する。真空ポンプを起動して、ちゃんと真空計の圧力が下がることをチェックする。真空引きツールの引き抜き棒を押して、時計方向に回して、真空弁部分へ先端のネジをねじ込む。3回転くらい（回しすぎると後で外れない）。そして、手前に引き出して、真空系とデュアーの真空部が繋がるようにする。デュアーの真空が悪くなっているなら、真空計の圧力が最初上がるはずである。そして圧力がほぼ下がらなくなるまで、1時間程度真空を引き続ける。7 Paくらいまでは下がるはず。古いCCDでは10 Paくらいが限度だった。
- 圧力が十分下がったら、真空を引きながら、引き抜き棒を最後まで押し込む。これで真空弁の部分が真空ポートに入って、デュアーの真空部と真空系が切り離されたはず。ストップバルブも閉じる。真空ポンプを切る。真空ポンプからのホースを外す。それ以外の部分はストップバルブがあるため、まだ真空のまま。
- 真空引きツールを外すために以下を行う。引き抜き棒を反時計方向へ3回転以上回して、ネジを真空弁から完全に外す。そして棒を手前に引く。そしてストップバルブを開けて真空を破る。真空引きツールのネジキャップ部分を緩めてツールを外す。真空弁が真空ポートの中にちゃんと入っていることを確認。もし真空引きツール側に真空弁が残っている場合は最初からやり直し。明らかにリークがなければ終了。真空ポートに保護用のキャップ（ブラス製）を被せる。
- 真空系を片付ける。液体窒素はそのまま蒸発させる。コールドトラップを乾燥させる。真空引きの日を記録しておく。
- 真空引きの道具等が第3研究棟にあるので、真空引きする時はCCD本体を分光器から引き抜いて、それぞれの窓にテープを貼っておく。それで第3研究棟にCCD本体のみを持ってくる。

今回の真空引きの件では、テレデザイン・ジャパンに連絡して、真空引きツールを購入した。



ASEフィルターの調整

主に手前側の微動で15°くらい傾ける
こちら側から見て左側を下げる



調整では

- フィルター回転固定ネジを緩めて、大まかに反射したレーザービームが大体真下に来るようにする。
- ロックを締めて、回転微動ネジでビーム位置を細かく調整する。
- 終わったら固定ネジを締める。

注意：マウントの固定ネジの1つはもう1つの微動を大きく回転させないとアクセスできない