

ラマン分光法 80 年

尾崎 幸洋

(関西学院大学理工学部)

ラマン効果がインドの C. V. Raman によって発見 (1928 年) されてからもうすぐ 80 年になるが、このラマン効果に基づくラマン分光法の歴史は、大きく分けて前半の 40 年と後半の 40 年に分けることができる。最初の 40 年間はラマン分光法がいわば “Sleeping Giant” の時代であった。Sleeping Giant をたたき起こしたのは、レーザーのラマン測定への導入であった (1960 年代末)。レーザーの導入によって 1970 年代に共鳴ラマン分光法、表面増強ラマン分光法 (SERS)、顕微ラマン分光法、非線形ラマン分光法が次々に登場した。70 年のラマン分光法の進歩 (ラマン分光法のルネサンス) が、今日のラマン分光法の大発展を築いた。時間分解ラマン分光法が本格的に発展したのは 80 年代に入ってからのことである。70 年代から 80 年代にかけて各種レーザーの進歩とともに、マルチチャネル光検出器の進歩があったことを忘れてはならない。80 年代後半の進歩で重要なのは、CCD (1986 年) とノッチフィルターの導入 (1988 年) である。

その後のラマン分光法の展開はまさに “超の世界” への挑戦であった。超の世界のひとつは、超短時間である。ナノ、ピコ…秒の時間領域への挑戦である。もうひとつの方向は、超微小、すなわちいろいろな顕微ラマン分光法の開発である。超高压、超薄膜など超の世界はいろいろあるが、SERS による単一分子のラマンスペクトル測定は超の世界への挑戦の最たるものであろう。ラマン分光法の発展方向で忘れてならないのは、励起波長の広がりである。今日、200~1500 nm の励起波長が用いられている。生体をひとつの超精密機械と考えれば、ラマン分光法の臨床医学への応用も “超の世界” への応用と考えることができる。

ラマン分光法の歴史を別の観点から眺めると、ひとつはラマン散乱光の弱さとの戦いの歴史であり、もうひとつは蛍光との戦いの歴史である。前者については、共鳴ラマン散乱と SERS が大きな貢献をしたといえよう。蛍光との戦いではどうであろうか。70 年代はラマン散乱光は弱いし、蛍光は出るしということで “ラマン屋殺すに刃物は要らぬ、蛍光の一つも出ればよい” という表現がまさにぴったりだったのである。70~80 年代にかけていろいろな蛍光回避法が提案されたが、結局のところ、最も有効で簡単な蛍光回避法は励起波長を変えていくということに落ち着きつつある。そういう意味で近赤外励起ラマン分光法が果たす役割は大きい。紫外励起ラマン分光法も感度増強、蛍光回避の両面で魅力のある方法である。

ラマン分光法の発展で忘れてならないのは、スペクトル解析法の進歩である。ラマンスペクトルからどのような情報をいかに抽出するかということであるが、この点では量子化学計算やケモメトリックス法が最近、非常に重要な役割を果たしている。

ここ数年のラマン分光法の進歩をまとめるのは筆者の能力を超えているし、紙数の関係でも無理である。ともあれ、手のひらにのるラマン分光器も登場した。生きていれば来年 120 歳になる C. V. Raman であるが、草葉の陰でさぞほくそえんでいるであろう。