

## 液晶チューナブルフィルターを分光素子に用いた 携帯型ラマンイメージング装置の製作とその文化財への応用

(株)エス・ティ・ジャパン<sup>1</sup>, 埼玉大院理工<sup>2</sup>, 国立歴史民俗博物館<sup>3</sup>, 埼玉大<sup>4</sup>, (株)NTP<sup>5</sup>  
 落合 周吉<sup>1</sup>, ○坂本 章<sup>2</sup>, 東山 尚光<sup>1</sup>, 増谷 浩二<sup>1</sup>, 木村 淳一<sup>1</sup>, 小瀬戸 恵美<sup>3</sup>,  
 田隅 三生<sup>4</sup>, 佐々木 亘<sup>5</sup>

【序】これまでのラマンイメージング装置では一般に、プローブ位置を試料上を走査させ、各測定点におけるラマンスペクトルを分光器を用いて測定し、その後、特定のラマンバンドに注目してデータを再構成してラマンイメージ像を得ている。本研究では、ラマン励起レーザー光を試料のイメージング測定領域に一度に照射し、散乱された光を液晶チューナブルフィルター(LCTF)によって連続的に波長選択(すなわちラマンシフトを掃引)しながら CCD 検出器で2次元検出することにより、全てのイメージング測定領域におけるラマン散乱強度(すなわちラマンイメージ像)を同時に得るラマンイメージング装置を製作した。

文化財の保存・修復を行う場合に、文化財を構成する顔料、支持体、膠着剤などの文化財構成物質を同定することは重要である。しかし、日本では分析のための試料採取が厳しく禁じられていることが多く、構成物質の同定には非接触、非破壊が要求される。これまで、非接触の測定法としては蛍光 X 線分析法がしばしば利用されているが、得られる情報は元素分析(同定)に関するものであり、直接的な分子構造情報に乏しい。我々は、より直接的に分子構造情報を得ることが可能なラマン及び赤外分光法を用いて、非破壊、非接触で文化財構成物質の構造同定を目的とした携帯型ラマンイメージング・顕微赤外分光装置を開発している。

本発表では、LCTF を分光素子に用いた携帯型ラマンイメージング装置の製作とその文化財への応用について報告する。

【装置の概要】ラマンイメージング装置(写真 1)の光学系部は、主にプローブ部、液晶チューナブルフィルター(LCTF)、CCD 検出器及びラマン励起用レーザー(785 nm)から構成される。また、測定箇所での正確な位置出しを可能にする精密な XYZ 移動ステージと写真記録用の高解像度 CCD カメラを搭載することにより、ラマンイメージ測定箇所を視覚的にとらえ、保存することが可能となっている。

LCTF は波長選択フィルターであり、速い速度で連続的に透過波長を選択(掃引)できる。ラマン励起レーザー光(785 nm)を試料のイメージ測定領域(3 - 0.1 mm 平方)に一度に照射し、散乱された光を LCTF によって連続的に波長選択(ラマンシフトを掃引)して CCD 検出器で2次元検出する。このとき、イメージ測定領域を 256(16 × 16)点に分割してラマン強度を記録する。言いかえると、LCTF により選択されている波長(ラマンシフト)における全測定領域(256 点)のラマン強度を、積算時間ごとに CCD 検出器により検出する。波数分解能は LCTF

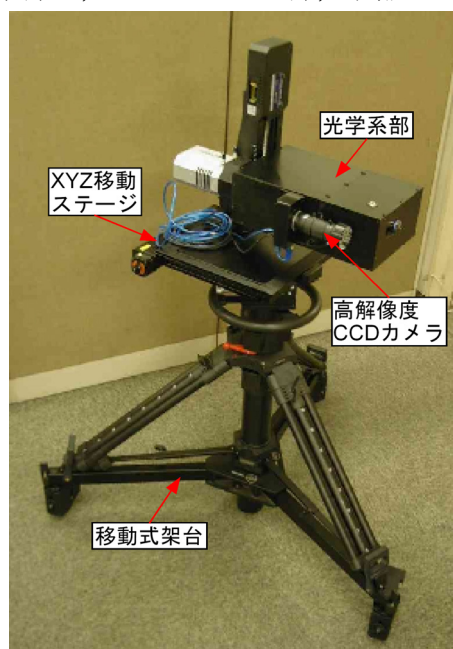


写真1 ラマンイメージ装置

の透過スペクトルの半値全幅で決まり、約  $10\text{cm}^{-1}$  である。

【結果と考察】図 1 に、装置のテストのために作成したモデル試料の測定結果(測定画面の一部)を示す。モデル試料はドーサを引いた未晒生漉紙を支持体として左に天然辰砂、右に日本藍を鹿膠で塗布したものである。図 1(a) は高解像度 CCD カメラにより撮影した試料の可視像、図 1(c) は可視像(図 1(a)) に四角形(赤)で示した天然辰砂の部分のラマンスペクトル、図 1(b) はラマンスペクトル(図 1(c)) に十字(青)で示したラマンバンド ( $340\text{cm}^{-1}$ ) の強度を用いて作成したラマンイメージである。可視像(図 1(a)) とラマンイメージ(図 1(b)) が良く対応していることが確認できる。

図 2 に浮世絵「東海道五十三次之内沖津 児雷也(役者見立東海道)」[三代歌川豊国画、彫師:「彫竹」横川竹二郎、1852 年]の海の部分(藍色)から得たラマンスペクトルを示す。 $2145\text{cm}^{-1}$  に特徴的なラマンバンドが観測され、このラマンスペクトルはプルシアンブルーに帰属される。同じ浮世絵の山の藍色の部分からも、同様のプルシアンブルーに帰属されるラマンスペクトルを得た。浮世絵の青(藍)色は、反射分光法や蛍光分光法から、江戸時代以前には植物染料の藍を用いて表現されていたが、幕末期にプルシアンブルーに変化したといわれている。本研究で開発した装置を用いて、ラマン分光法によって「東海道五十三次之内沖津 児雷也」からプルシアンブルーを検出できたことは重要であり、今後、浮世絵における藍色顔料の変化やその時期などを明らかにできる可能性があると考えている。

当日の発表では、この他の文化財から得たラマンスペクトル(ラマンイメージ)についても述べる予定である。

【謝辞】本研究は、科学技術振興機構(JST)革新技術開発研究事業(「文化財測定用携帯型ラマンイメージング・顕微赤外分光装置の開発研究」、平成 17-19 年度)として推進されている。

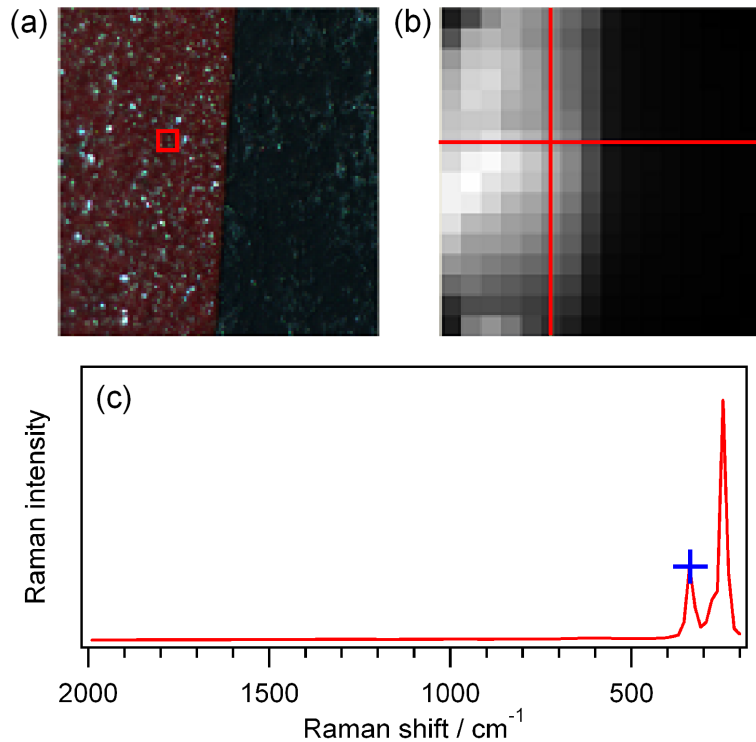


図 1 (a) 試料の可視像, (b) ラマンイメージ( $340\text{cm}^{-1}$ ), (c) ラマンスペクトル

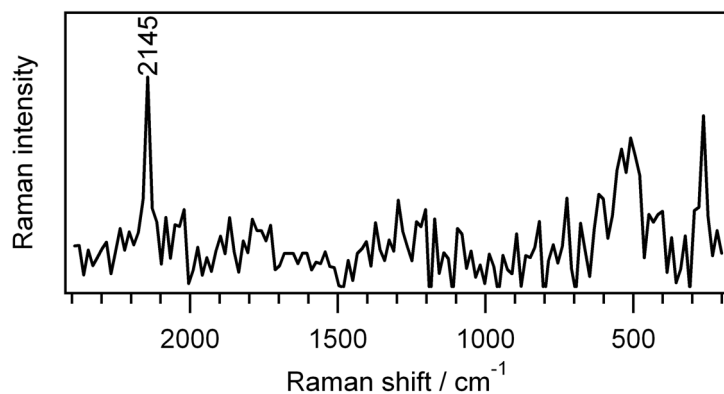


図 2 浮世絵「沖津児雷也」の海(波)の部分[藍色]のラマンスペクトル