

異なる2方式の面測定ラマンイメージング装置の製作と応用

埼玉大院理工¹, (株)エス・ティ・ジャパン², 国立歴史民俗博物館³○坂本章¹, 落合周吉², 東山尚光², 増谷浩二², 木村淳一², 小瀬戸恵美³

【序】これまでのラマンイメージング装置では一般に、試料を走査して点または線状のプロープ位置を変えながら、各測定点におけるラマンスペクトルを測定し、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測定領域に一度に照射し、散乱された光を面で捉える方式の2種類の携帯型ラマンイメージング装置を製作した。1つは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しながら CCD 検出器で2次元検出する方式であり(LCTF方式)、もう1つは、次元圧縮型イメージファイバーを用いることにより、波長掃引やイメージ走査することなく、フルスペクトルとイメージデータを同時に取得できる装置である(次元圧縮方式)。本発表では、これら2つの携帯型ラマンイメージング装置の製作と文化財への応用について報告する。

【装置の概要】[LCTF方式]ラマン励起レーザー光(785, 532 nm)を試料のイメージ測定領域全体に照射し、試料から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(ラマンシフトを掃引)して CCD 検出器で2次元検出することにより、イメージング測定領域における全てのラマン散乱強度(すなわちラマンイメージ)を得た。波数分解は LCTF の透過スペクトルの半値全幅で決まり、約 10 cm^{-1} である。

[次元圧縮方式]製作した次元圧縮方式のラマンイメージング装置の概略図を図1に示す。ラマン励起レーザー光(785 nm)を試料のイメージ測定領域(2 mm×2 mm)全体に照射し、試料から散乱された光をラマンイメージプローブを介して“次元圧縮型イメージファイバー”に導いた。ラマンイメージプローブには、レイリー除去フィルターも組み込まれている。“次元圧縮型イメージファイバー”は、試料側で2次元に配列された個々のファイバー素線($\phi 25\text{ }\mu\text{m}$, 16本×16本=256本)を分光器側で1次元に並べ直したものであり、2次元のイメージを1次元に圧縮することができる。ファイバー出力端におけるファイバー素線の1次元配列を、専用設計した分散型小型分光器の入射スリットに対応する位置に設置し、それぞれのファイバー素線からのラマン散乱光を分散型小型分光器で分光した。ここで、ファイバー素線の1次元配列には、直線状のものと、各ファイバー素線からの光が回折格子に上下方向から斜入射することによる分散の違いを補正するために曲線状にしたものを用いた。分光されたラマン散乱光を CCD 検出器(縦256ピクセル×横1024ピクセル)

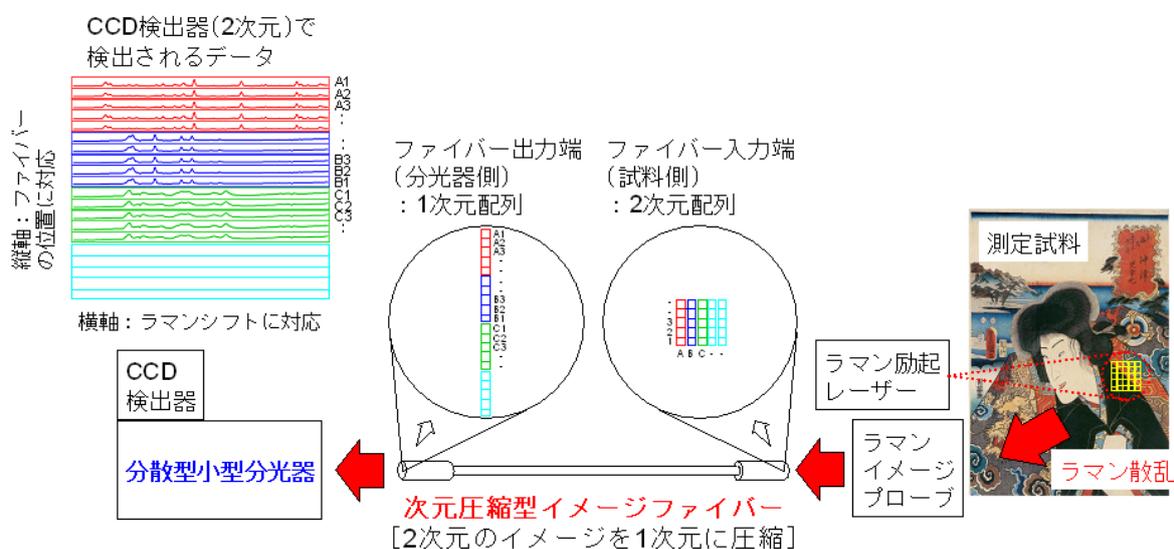


図1 次元圧縮方式のラマンイメージング装置の概略図

セル)で2次元検出すると、データの横軸はラマンシフトに対応し、縦軸はファイバー素線の位置、すなわち試料のイメージ測定領域における各測定点の位置に対応する。したがって、波長掃引やイメージ走査することなく、イメージ測定領域の全ての位置のフルラマンスペクトルを同時に取得できる。取得したデータを再構成すれば、測定した全てのラマンシフトにおけるイメージデータに変換することができる。波数分解は、約 5 cm^{-1} である。

【結果と考察】 LCTF 方式のラマンイメージング装置を用いて行った浮世絵と版木の色材同定の一例を図2に示す。図2(a)は、浮世絵「鏗鏘手練鍛の名刃 阿波の十郎兵衛」(1847年頃)の緑色部分のラマンスペクトルである。低波数領域(約 $300, 350 \text{ cm}^{-1}$)と高波数領域(約 2145 cm^{-1})に、それぞれ特徴的なラマンバンドが観測された。約 300 cm^{-1} と 350 cm^{-1} のラマンバンドは石黄(As_2S_3) (図2(b))に、約 2145 cm^{-1} のラマンバンドはプルシアンブルー($\text{KFe}^{\text{III}}[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{CN})_6]$) (図2(c))に帰属され、この浮世絵の緑色部分は、石黄(黄色)とプルシアンブルー(青色)の混合(混色)により緑色を表現していることがわかった。

LCTF を用いたラマンイメージング装置は、特定の波長(ラマンシフト)でのイメージングには最適であったが、広い波数範囲のスペクトル取得には波長(ラマンシフト)掃引が必要となり、比較的長い測定時間(20分程度)を必要とした。そこで、波長掃引やイメージ走査することなく、2次元イメージの各部位のラマンスペクトルを全て同時に取得可能な次元圧縮方式のラマンイメージング装置を開発した。

図3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(測定時間10秒)。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それぞれ辰砂と日本藍を鹿膠で塗布したものを金属板の左右に貼ったものである。図3(a)は CCD カメラにより撮影した試料の可視像、図3(b)は CCD 検出器の2次元検出データイメージ、図3(c)は図3(b)の白線、すなわち可視像(図3(a))に四角形(赤)で示した部分(辰砂)のラマンスペクトル、図3(d)はラマンスペクトル(図3(c))に青線で示したラマンバンド(245 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3(a))とラマンイメージ(図3(d))が良く対応していることが分かる。また、CCD 検出器の2次元検出データイメージ(図3(b))においては、上から順に、辰砂部分、金属部分(顔料なし)、日本藍部分からのラマンスペクトルが、図3(a)の空間分布に対応して観測されていることが確認できる。当日の発表では、装置全体のクロストークや光が回折格子に上下方向から斜入射することによるイメージの曲がりとその補正についても述べる予定である。

【謝辞】 LCTF 方式の製作は、科学技術振興機構 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)として推進された。次元圧縮方式の製作は、先端計測分析技術・機器開発事業「プロトタイプ実証・実用化プログラム」(「文化財等複合材料評価用ラマンイメージング装置の開発」, 平成21-23年度)として推進されている。

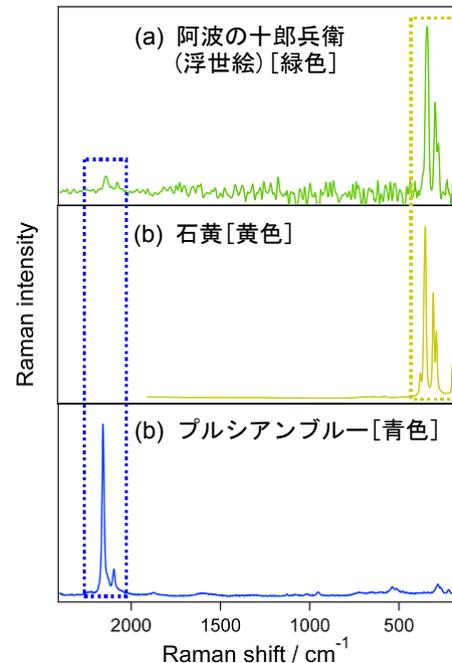


図2 (a)浮世絵「鏗鏘手練鍛の名刃 阿波の十郎兵衛」の緑色部分、(b)石黄、(c)プルシアンブルーのラマンスペクトル

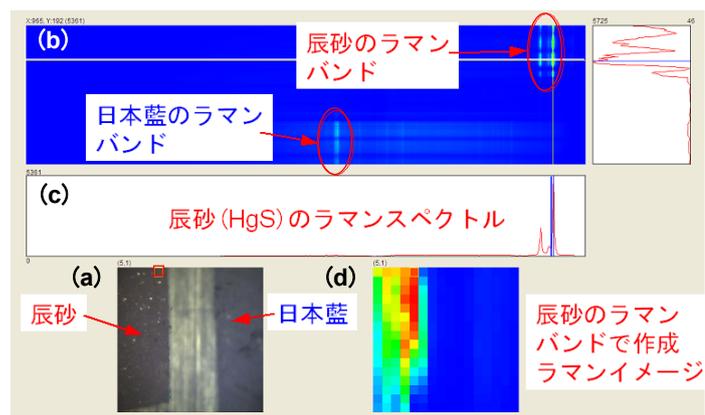


図3 次元圧縮方式のラマンイメージング装置(785 nm 励起)による測定データの例