

3D12

ラマン／ハイパーラマン散乱同時測定による新しい超解像振動分光イメージング法の開発と二酸化チタン微粒子への応用

(東大院・理*、NCTU分子科学研究所**)

○松崎維信*、島田林太郎*、濱口宏夫*,**

【序】顕微ラマン分光法は、サンプルに関して振動分光法に基づく詳細な情報が前処理不要な非侵襲測定により得られることから、生細胞の研究を初めとする様々な場面において強力な実験手法となっている。しかし、顕微ラマン分光法の空間分解能は励起光の回折限界による制約を受けており、典型的な近赤外励起の顕微ラマン分光計の場合、せいぜい400 nm程度の空間分解能しか有していない。本研究では、ラマン散乱とハイパーラマン散乱を組み合わせることにより、回折限界を超えた高い空間分解能を持つ新しい超解像振動分光イメージング法の開発を目指した。

【原理】線形光学過程であるラマン散乱の強度は電場強度の1乗、2次の非線形光学過程であるハイパーラマン散乱の強度は電場強度の2乗に比例する。従って、マッピングによってイメージを得た場合、ラマンイメージ $R(x, y)$ とハイパーラマンイメージ $H(x, y)$ は、数学的には

$$\begin{aligned}\chi(x, y) * I(x, y) &= R(x, y) \\ \chi(x, y) * I^2(x, y) &= H(x, y)\end{aligned}$$

と書ける。ここで、 $\chi(x, y)$ はサンプルの分布、 $I(x, y)$ はレーザースポットにおける励起光の電場強度分布、また*はコンボリューションを表す。 $R(x, y)$ と $H(x, y)$ は実験的に決定できるので、これらは2つの未知関数 $\chi(x, y)$ と $I(x, y)$ に関する連立方程式と見なすことができる。原理的には、この連立方程式を解くことにより、サンプルの形状 $\chi(x, y)$ を励起光の回折限界を超えた高い空間分解能で厳密に決定することができる。

【実験】実験には、新たに開発したラマン／ハイパーラマン顕微分光イメージング装置を用いた(図1)。光源はcwモード同期Ti: Sapphire発振器 (Spectra Physics, Tsunami) で、中心波長は755 nm、繰り返しは82 MHz、パルス幅は3 psである。光源からの光をフィルターで減光した後、対物レンズ (40x、NA 1.30) でサンプル上に集光することで、励起光とした。集光位置ではラマン散乱およびハイパーラマン散乱が同時に起こる。生じたラマンおよびハイパーラマン散乱光は同じ対物レンズで集められた後、各々別の分光器で分散され、別のCCDカメラで検出される。サンプルはピエゾステージ上に設置してあり、サンプルを動かして

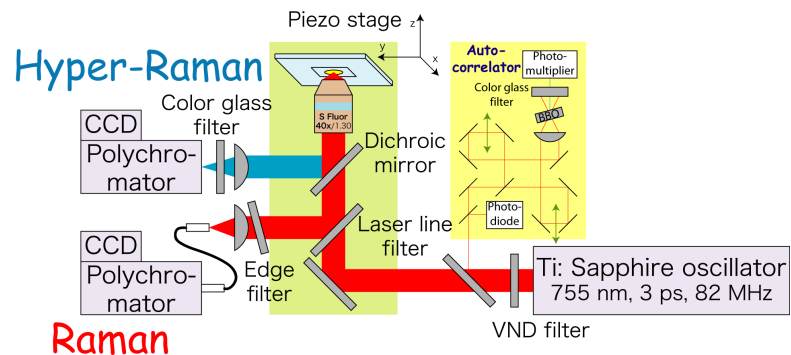


図1 ラマン／ハイパーラマン顕微分光イメージング装置

マッピングを行うことにより、分光イメージを得ることができる。サンプルの移動および2台のCCDカメラの露光はすべて同期しており、ラマンイメージおよびハイパーラマンイメージを同時に取得することができる。

サンプルは、市販のアナターゼ型二酸化チタン微粒子を前処理することなくそのまま用いた。サンプルをピエゾステージによりx方向およびy方向に100 nm間隔でそれぞれ20ステップずつ動かし、各位置でのラマンおよびハイパーラマンスペクトルを取得することにより、ラマンおよびハイパーラマンイメージを得た。サンプル位置での励起光強度は20 mWで、サンプル上の各位置での露光時間は5秒であった。

【結果と考察】 図2(a)(b)はアナターゼ型

二酸化チタンのラマンおよびハイパーラマンスペクトルである。アナターゼ型二酸化チタンの結晶構造には反転対称性があるため、ラマン散乱およびハイパーラマン散乱で検出される格子振動のモードには相互禁制が成り立っている。ラマンスペクトルの 144 cm^{-1} のバンド、またハイパーラマンスペクトルの 844 cm^{-1} のバンドを用いてマッピングを行うことにより、図3(a)(b)のようなラマンおよびハイパーラマンイメージが得られた。ハイパーラマン散乱は2次の非線形光学過程であるため、ハイパーラマンイメージはラマンイメージよりも高い空間分解能を有している。ラマン散乱とハイパーラマン散乱の電場強度依存性の違いに基づき、これらのイメージを上述のように数学的に解析することにより求めたのが、図3(c)の超解像イメージである。ラマンイメージとハイパーラマンイメージを組み合わせることで解析することにより、空間分解能が飛躍的に上がっていることが分かる。

今後は標準サンプルの測定などを通じて、実験的・理論的にこの手法による空間分解能向上の限界について考察する予定である。

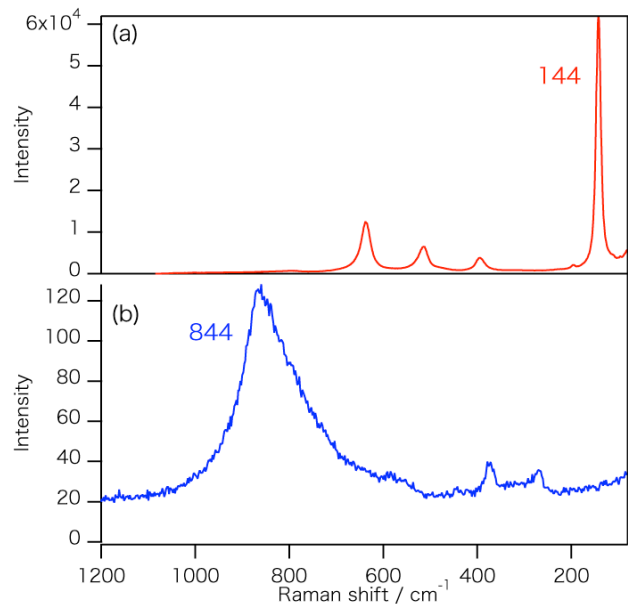


図2 アナターゼ型二酸化チタンの
(a)ラマンスペクトル、および
(b)ハイパーラマンスペクトル

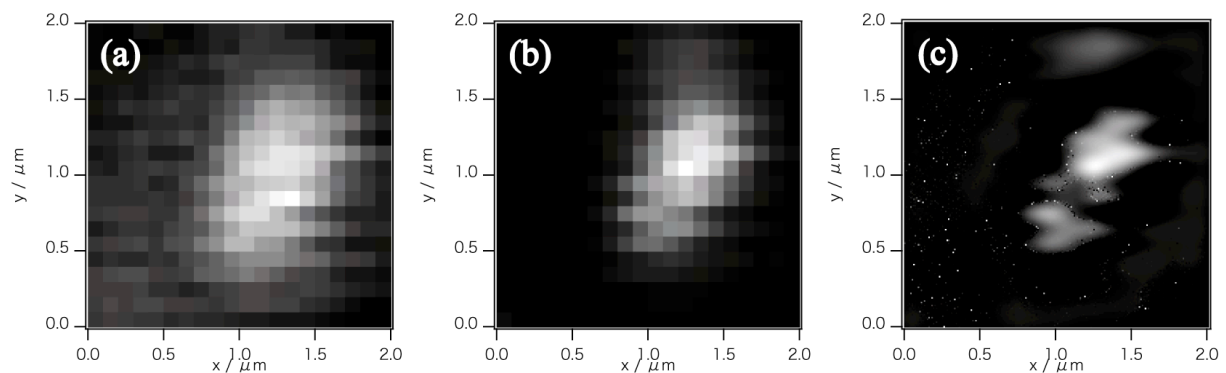


図3 アナターゼ型二酸化チタン微粒子の(a)ラマンイメージ (144 cm^{-1})、
(b)ハイパーラマンイメージ (844 cm^{-1})、および(c)超解像イメージ