

次元圧縮型イメージファイバーを用いた 面測定ラマンイメージング装置の改良と応用

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, 増谷浩二², 東山尚光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、試料を走査しながら点または線状の各測定位置におけるラマンスペクトルを取得し、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。これに対し、我々は、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測定する携帯型ラマンイメージング装置を製作している。最初に製作したラマンイメージング装置では、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(LCTF 方式)を採用した、この方式の装置は、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、現在は、次元圧縮型イメージファイバーと専用の分散型分光器を組み合わせることで、波長掃引やイメージ走査することなく、2 次元イメージの各測定点の全てのラマンスペクトルを同時に取得可能なラマンイメージング装置(次元圧縮方式)を開発している。本発表では、次元圧縮方式のラマンイメージング装置の詳細とその評価、さらに、改良を行った点と文化財や高分子材料などへの応用について報告する。

【装置の概要】製作した次元圧縮方式のラマンイメージング装置の外観を図 1 に示す。ラマン励起レーザー光(785 nm)は、光ファイバーを用いてラマンイメージプローブに導き、このプローブを介して試料のイメージ測定領域(2 mm×2 mm)に照射した。試料から散乱された光(180° 散乱)をラマンイメージプローブによっ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(縦 16 本×横 16 本=256 本)に配列された個々のファイバー素線(φ25 μm)を分光器側で 1 次元(縦 256 本)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。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)で 2 次元検出すると、イメージ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。ここで、1 次元配列したファイバー素線の本数(256 本)は CCD 検出器



図 1 次元圧縮方式のラマンイメージング装置の外観

の縦のピクセル数(256 ピクセル)と一致している。このことは、ファイバー素線 1 本からのラマン散乱光が CCD 検出器の 1 ライン(横)に分光されるように、分散型小型分光器が専用設計されていることを示す。このような方式を採用することにより、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ラマンスペクトルを同時に取得できる装置になっている。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。

【装置の評価と改良】(1) アルゴンランプ(輝線スペクトル)を用いて、CCD 検出器上の 2 次元イメージの縦方向の歪みを評価したところ、イメージファイバーの 1 次元配列(分光器側)に直線状のものを用いた場合には、輝線スペクトルが湾曲したイメージが得られた。これは、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って生じる実効的な分散の違いを反映したものであった。そこで、検出器上のイメージの湾曲を補正するように、イメージファイバーの 1 次元配列を曲線状にしたものを用いたところ、ほとんど湾曲の無い検出器イメージを得ることができた。

(2) 白色光をイメージファイバーの 2 次元配列(試料側)の最上列にだけ入力することで、CCD 検出器上の 2 次元イメージの横方向の歪みと傾きを確認したところ、イメージ自体の歪みは少なく、分光器のスリット位置に設置するイメージファイバー(1 次元配列)の回転角を調整することで、イメージの傾きもほとんど無いようにすることが可能であった。

(3) アルゴンランプを用いて、CCD 検出器の横軸(1024 ピクセル)にわたって 1 回の測定で観測可能なスペクトル領域と波数分解を評価したところ、1 回の測定で約 $150 - 2400 \text{ cm}^{-1}$ を観測できること、また、波数分解は約 5 cm^{-1} であることがわかった。

(4) 製作したラマンイメージング装置の 1 回の測定で観測可能なイメージ測定領域は $2 \text{ mm} \times 2 \text{ mm}$ である。現在、ラマンイメージプローブを試料に対して走査することで、自動的に、より広い測定領域、つまり複数のイメージ測定領域を観測可能にする改良を行っている。

(5) CCD 検出器の各ライン(横)の間でのクロストークについては、当日の発表で述べる予定である。

【測定結果】文化財、高分子製品(材料)、薬錠剤などで実測定を行った。ここでは、文化財のひとつである浮世絵のラマンイメージング測定の結果を述べる。図 2(a)は、CCD カメラによって撮影した試料(三代歌川豊国画「東海道五十三次之内 沖津児雷也」(1852 年)の髪部分)の可視像、図 2(b)は可視像(図 2(a))に四角形(赤)で示した 5 点分のスペクトルを足し合わせたラマンスペクトルである。この黒色部分からのラマンスペクトル(図 2(b))は、カーボンのスペクトルに帰属される。ここで、ラマンスペクトル(図 2(b))に青線で示した 1590 cm^{-1} 付近のラマンバンド強度を用いてラマンイメージを作成すると、図 2(c)のようになった。可視像(図 2(a))とラマンイメージ(図 2(c))が良く対応していることが分かる。

【謝辞】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。

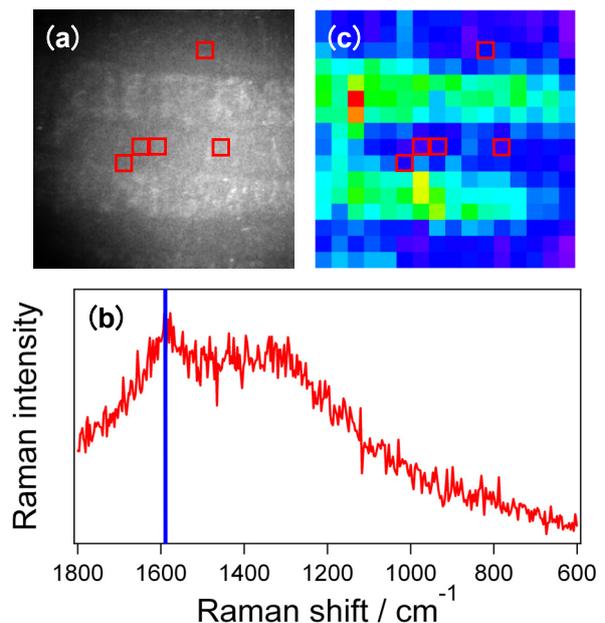


図2 浮世絵「東海道五十三次之内 沖津児雷也」の髪(黒色)部分の測定結果(60秒)