

# Product Introduction

新製品紹介

## 顕微ラマン分光法の最新応用と装置の進歩

New Application and Recent Improvement of Raman Spectroscopy

中田 靖

Yasushi NAKATA

Emmanuel FROIGNEUX

ラマン分光法は、試料の状態や測定の目的に合わせて、多くの測定手法が開発されている。特に顕微ラマン分光法の急速な普及に伴い、ここ数十年で感度は数桁のオーダーで向上している。特にラマンイメージングのいくつかの新しい技術が開発され、新しい分析分野に適用されつつある。ここでは、最近話題のトピックスから、新しい分析手法の適用例を解説する。これらの分析手法に対応するHORIBA顕微ラマン分光装置のアクセサリーと機能についても紹介する。

Raman spectroscopy have been progressed with new technologies applied to specific applications. By combining microscopy, its sensitivity has been increased as several orders in these decades. Especially, some new technologies for Raman imaging has been developed and will open new analytical world. In this report, we explain new Raman application of pharmaceuticals, carbon materials (graphen and carbon nanotube), and lithium ion battery. In these, Raman analytical technology used in HORIBA group products are also introduced.

### はじめに

1966年にDelhayeらが、ラマン分光法における顕微鏡システムの効果を示してから、その感度は数桁も向上している<sup>[1, 2]</sup>。その結果、顕微ラマン分光法は広く使われるようになり、研究分野の最先端において、さらなる進歩が続けている。ここでは、最新トピックスへの応用例と、その分析を支えるテクノロジーの進歩について紹介する。

### ラマン分光法とは？

ラマン分光スペクトルは、化学構造あるいは分子構造を特徴づける指紋として捉えることができる。そのスペクトルの情報は、赤外分光によって得られる内容と類似しているが、共焦点顕微ラマン分光光学系のおかげで、赤外分光より高い空間分解能で、より多くの情報を得ることができるようになった。Figure 1に示すように、ラマン散乱

は非弾性散乱過程であり、レーザー光子は試料分子、あるいは、結晶によって散乱し、その過程でエネルギーを失う。失うエネルギー量は分子内の原子間結合の振動エネルギーに対応し、測定試料の詳細な性質を明らかにしてくれる。気体、液体、あるいは固体相のいずれの状態においても、面倒で費用のかかるような前処理を特に必要としないで、高い精度で化学物質を同定することができる。

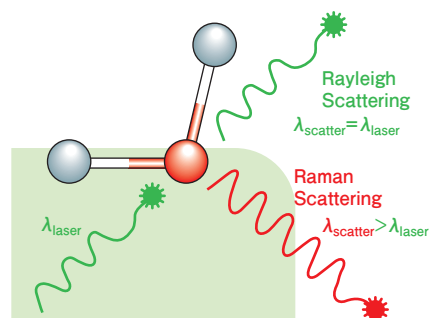


Figure 1 Principle of Raman scattering

## 顕微ラマン分光法の応用例

### 医薬品化合物評価への応用

顕微ラマン分光法は、医薬品分野において、広く利用されている強力な分析ツールで、非破壊で、迅速で、応用範囲の広い化学同定法である。光学顕微鏡とのコンビネーションにより、単一の粒子や結晶のような、わずかな物質を分析することが得意で、マッピング測定によって試料中の成分分布を観察することもできる。特に補形剤と活性医薬品(API)であれば数秒で分析することができ、スペクトルライブラリを使って簡単に化学同定を行うことができる。さらに、同じ分子構造を持ちながら1つ以上の結晶形(結晶多形)をもつ物質のわずかな構造変化や結晶性も、ラマン分光法を使って調べることができる。結晶多形も結晶性も医薬品の溶解性や効能に強い影響を与えることがあり、医薬品の開発と製造において重要な分析手法となっている。医薬品錠剤のマッピングはラマン分光の重要な役割であり、錠剤成分の不均一性評価や、補形剤とAPIの分布および、その粒子サイズを調べるために広く使われている。マッピング面積の適用範囲は広く、錠剤全体のおよその様子を迅速に観察することもあれば、個々の粒子の解析や相の界面の詳細を調べるために数十 $\mu\text{m}$ の範囲で測定する場合もある。そこで、SWIFTやDuoScan(後述)といった新しい技術が開発され、今まで数日から数週間かかっていた測定が数分から数時間で可能になってきた。医薬品錠剤には、治療効果を示す薬剤(API)以外にも数種類の成分が含まれている。これらの成分は、錠剤成型を容易にするための増量剤や、混合や凝結時の滑剤として使用される。

錠剤マッピングの例として、アスピリンを含む鎮痛剤の高速ラマン・マッピングの結果をFigure 2に示す。測定は、

- ①錠剤全体を測定するために空間分解能を下げた大面積マッピング
- ②個々の粒子および結晶の詳細を分析する微小面積・高空間分解能マッピング
- ③その中間領域のマッピング

の3段階で行った。錠剤全体のマップイメージ(1)では、 $7 \times 18 \text{ mm}^2$ の面積を50,910の測定点で構成している。主成分であるアスピリン(青)、パラセタモール(緑)、カフェイン(赤)と、これに加えて錠剤のコーティング(紫)が観測されている。さらに空間分解能を上げたイメージ(2)では、第4の成分であるセルロース(黄)が、錠剤の全領域にわたっ

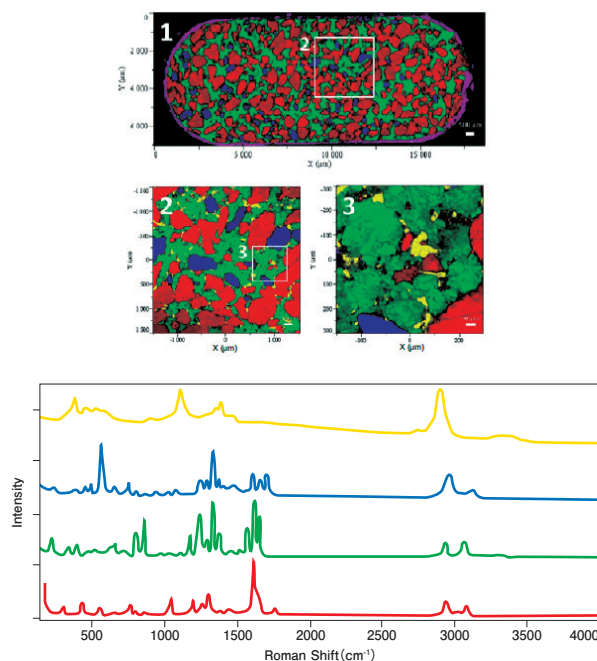


Figure 2 Color-coded Raman images of a pharmaceutical tablet highlighting the spatial distribution of the various components at different scales, allowing to explore the tablet uniformity as well the grain size and boundaries. The spectral signatures underneath are linked to the different chemical constituents. These results were measured by HORIBA Raman microscope XploRA.

て小さく細かく離散的に分布している様子がわかる。最後のイメージ(3)では、 $2 \mu\text{m}$ ステップで全90,601データ点を測定している。黄色で示す個々のセルロース粒子の大きさや形がはっきりと観察することができる。また、これら4成分のスペクトル波形も示す。それぞれ特徴的な波形を示すことから、ラマン分光を使うことでこれらの成分を簡単に識別できることがわかる。

顕微ラマン・マッピングは通常、後方散乱光を測定し、高空間分解能で表面を測定するのに適している。共焦点光学系のおかげで数 $\mu\text{m}$ の厚みで表面の成分分布とその比率を測定することができる。一方、錠剤中成分の均一性や結晶多形のバルク分析は透過型ラマン分光法(TRS)<sup>[3,4]</sup>によって測定することができる。TRSも非接触・非侵襲・非破壊で測定できる。試料の前処理も必要ない。特に重要なのは、錠剤中の粒子径の影響、錠剤の均一性、試料に対する測定方向によってほとんど変化しないことである。それゆえ、非常に再現性よく試料全体の成分比率を測定できる。Figure 3では、不均一な成分分布を持つ錠剤の例として、表側がAPI(プロプラノロール)で、裏側が補形剤(exipient)であるマンニトールで構成される二層錠剤の顕微ラマン・マッピングとTRS測定の結果を比較している。測定は錠剤の表側と裏側で測定した。

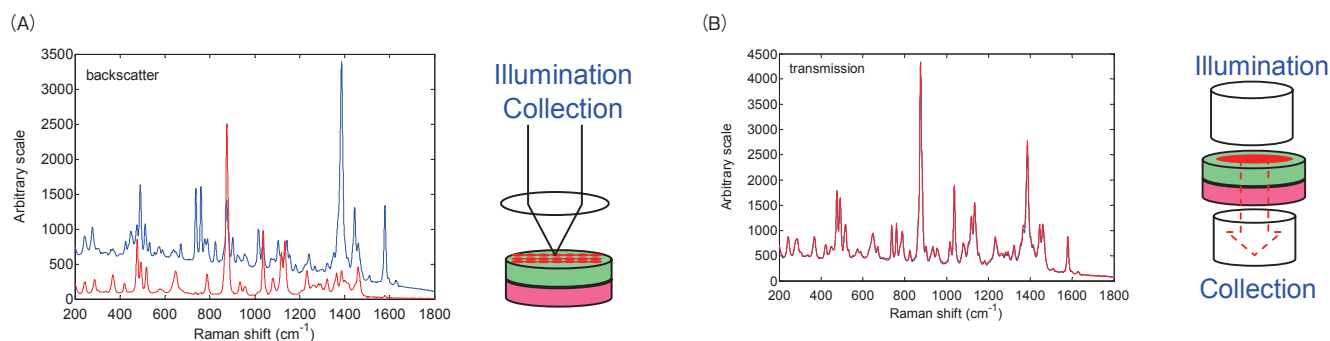


Figure 3 Comparison between Raman micro mapping (A) and TRS (B) for a two-layer tablet. Blue line is API side spectrum. Red line is expiet side spectrum.

Figure 3(A)は、両側を測定した青と赤のスペクトルが異なっている。これは、顕微ラマン分光法が表面だけの情報を測定しているからである。一方、TRSでは、照射光が試料錠剤の全厚みを透過して分析するため、Figure 3(B)に示すように、両側のどちらから測定してもスペクトルはよく一致している。TRSは、品質管理において、APIの濃度や多形の分析、結晶性、粉体組成および純度、成分均一性、固相形態について信頼性の高い情報得るための新しい有効手段である。

#### カーボン材料への応用<sup>[5]</sup>

さまざまなカーボン材料が、ハイテクからローテクまで広い範囲の工業製品に利用されている。磨耗コートとしての炭素フィルム、材料強度を高める複合材料としての炭素繊維、マイクロエレクトロニクスへのナノマテリアル応用の研究で注目されているナノチューブやグラフェン、その他カーボン材料は宇宙船から運動器具まで広く使われている。非破壊・非接触で1 μm以上の高い空間分解能で測定できるラマン分光は、これらのカーボン材料評価の基礎研究のみならず、製品開発や品質管理に利用されている。ダイヤモンドやグラファイトといったカーボンの多様な同素体のラマンスペクトルは、固体物理学におい

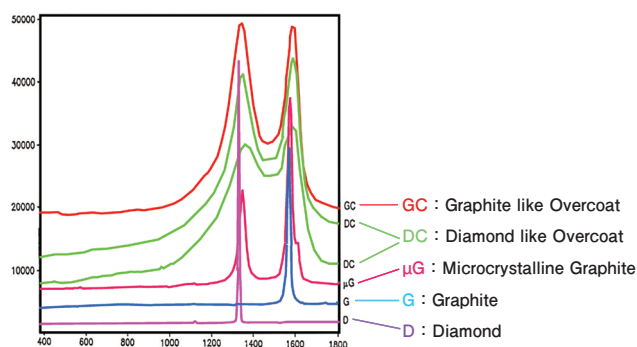


Figure 4 Raman spectra of diamond (D), graphite (G), microcrystalline graphite ( $\mu$ G), diamond like overcoat (DC), and graphite like overcoat (GC).

て非常に詳しく研究されている。ダイヤモンドは単位胞 (unit cell: 結晶の周期性の最小単位) に2個の炭素原子が存在する構造をしている。C-C結合は $sp^3$ -混成軌道による正四面体を形成して、ダイヤモンド構造 (Diamond cubic) をしている。そのダイヤモンドのフォノン波数 (ラマンバンド) は $1332\text{ cm}^{-1}$ である。グラファイトでは、炭素原子の $sp^2$ -結合による形成される平面 (グラフェンシート) が積み重なった構造をしている。この平面内で、二つの二重に生成するラマン活性モード ( $E_{2g}$ ) は $1582\text{ cm}^{-1}$ と $42\text{ cm}^{-1}$ にラマンバンドを持つ。前者はGモードとして知られている。低波数のモードはグラフェンシート平面間のシヤモードで、 $50\text{ cm}^{-1}$ 以下の低波数領域を測定できる装置で観測することができる。グラファイトを細かくすりつぶすと、 $1280\text{ cm}^{-1}$ から $1400\text{ cm}^{-1}$ の領域にDモード (disorder mode) が現れ<sup>[6, 7]</sup>、その波数は励起波長によって変化する。カーボンの典型的なスペクトルをFigure 4に示す。炭素原子の $sp^2$ -結合によるDバンドとGバンドは、カーボンの結晶状態の違いによって変化している様子がわかる。

単層のグラファイトであるグラフェン、および数層重なったグラフェンのラマンスペクトルもまた、研究されている<sup>[8]</sup>。典型的な単層のグラフェンと多層グラフェンのスペクトルをFigure 5に示す。単層のグラフェンの $2700\text{ cm}^{-1}$ の近くにある2Dバンドは、そのGバンドに対して数倍の強度がある。5層程度まで、層数が増えるにつれて2Dバンドに対するGバンドの強度は強くなる。これを使って、ラマンスペクトルからグラフェンの層数を決めることができる。Figure 6にグラフェン断片のマッピングデータから自動的に抽出されたグラフェンのスペクトルを示す。Gバンドと2Dバンドに対する比は、1層から4層まで増加している様子がわかる。

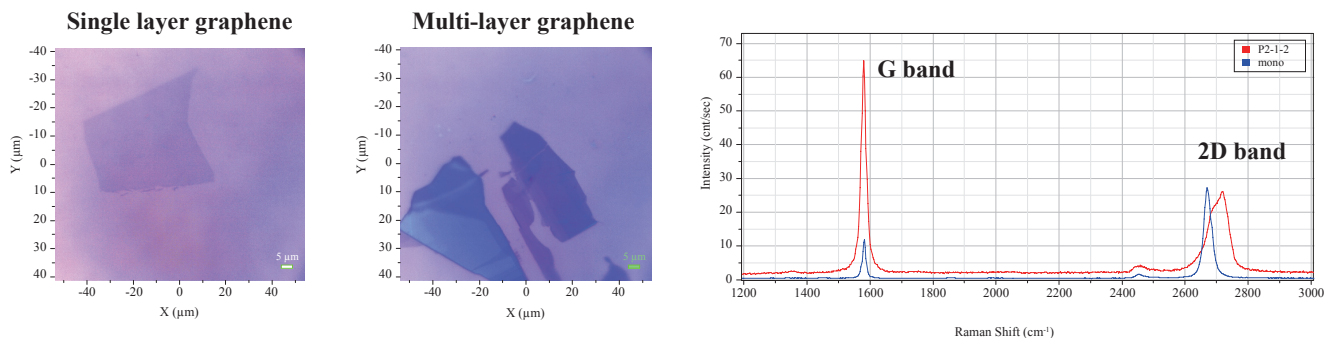


Figure 5 Raman spectra of single layer and multi-layer graphene

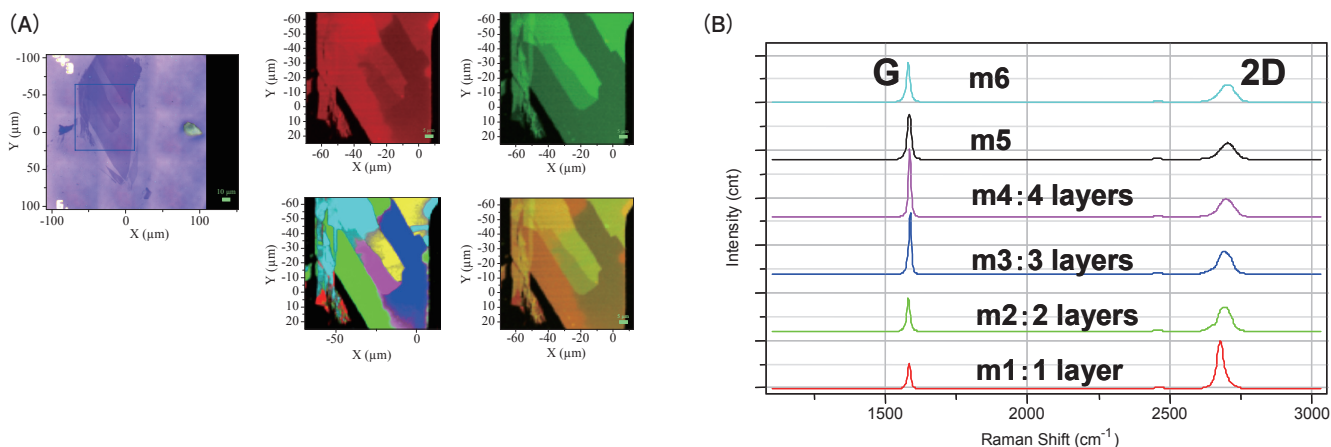


Figure 6 Raman mapping of a graphene fragment (A)Raman imaging: The blue rectangle in video image(left)is the mapping area. Intensity distributions of 2D(red)and G(green)bands and the overlay image of two are shown in Raman images(right). Multi-colored image is score image of extracted spectra of(B)by multivariate analysis. Colors of the images are red(m1), green(m2), blue(m3), purple(m4), yellow(m5)and cyan(m6). (B)Loading spectrum extracted by multivariate analysis.

最近, HORIBAグループのULF (超低波数モジュール)を用いてシングルモノクロメータ型の顕微ラマン分光装置でも, 多層グラフェンのシェアモードを測定することができるようになった<sup>[9]</sup>. このラマンバンドは, バルクグラフェン(グラファイト)の $43\text{ cm}^{-1}$ から二層グラフェンの $31\text{ cm}^{-1}$ まで層数によって変化する。Figure 7は, ULFを使用して顕微ラマン分光装置で測定したシェアモードの低波数ラマンバンドを示している。

原子間力顕微鏡(AFM)もまた, グラフェンの厚みを評価する強力なツールである。このAFMをラマン・マッピングシステムと複合化することにより, グラフェンのトポグラフィ・イメージとラマンイメージの両方を同じ領域で測定することができた(Figure 8)。

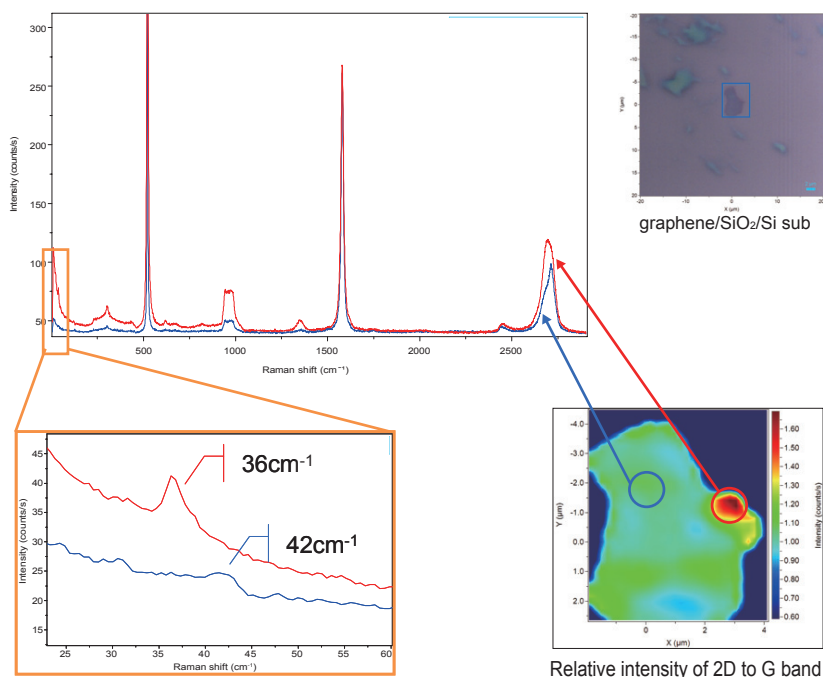
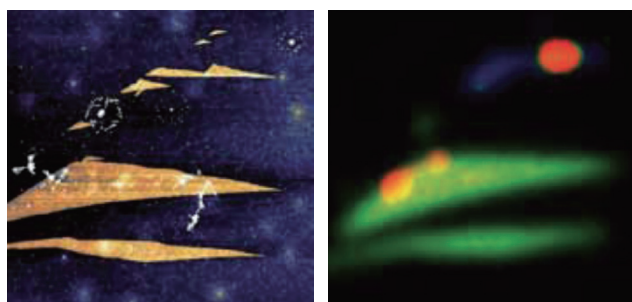


Figure 7 Share mode of few-layer graphene by Raman micro-spectroscopy with ultra low frequency module



20  $\mu\text{m}$   $\times$  20  $\mu\text{m}$  AFM Topography  
Height range 3 nm

Raman map G band (green),  
2D band (red).

Figure 8 Topography and Raman image of graphene  
(Courtesy of Prof. Lukas Eng's group, IAAP, Dresden, Germany.)

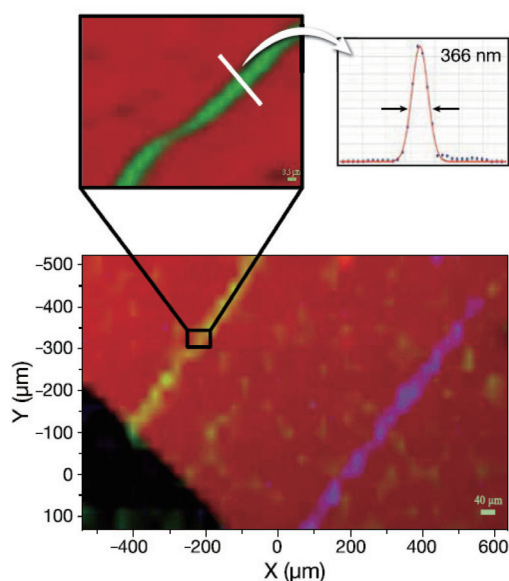


Figure 9 Macro-map and zoomed-in step-by-step map of a CNT  
obtained with DuoScan. (Sample courtesy of Dr. Kalbac,  
Heyrovský Institute, Czech Republic)

HORIBA DuoScanモジュール(後述)のマクロマッピングモードは、広い面積の中の小さな測定対象物を見つけるために適した機能で、広い領域を隈なくマッピングすることができる。一旦、試料上の測定対象の位置が特定できれば、ステップバイステップモードを用いて、精度良いマッピングを行うことができる。Figure 9に、シリコン結晶基板上で互いに並行に成長した孤立単層カーボンナノチューブ(CNT)を探索した様子を示す。2本のCNTは約1 nmの太さで、500  $\mu\text{m}$ 離れた位置に存在している。Figure 9では、マクロマッピングモードを使って測定された1辺1 mm以上の広領域で試料のマクロスケールイメージが表示されている。シリコンバンドの積分強度は赤色で、二本のCNTのラマンバンド強度はそれぞれ緑色と青色で示している。対象のCNTの位置がわかると、次にDuoScanのステップバイステップモードで微小領域をマッピングして、高精細なCNTイメージ(Figure 9 挿入図)を得ることができた。CNTの直径は、装置の空間分解能よりはるかに細い1 nm程度である。ラインマッピングではチューブ直径がレーザースポットサイズでコンポリューションされるため、そのプロファイルの半値幅は366 nmになっている。これは、そのまま、装置の空間分解能と見ることができる。この値はレーザー波長の回折限界に匹敵し、共焦点顕微光学系によって極限の空間分解能が得られていることがわかる。

### リチウムイオン電池

リチウムイオン電池(LIB: Lithium ion battery)はポータブル電子機器に広く使われており、従来から、電気自動車あるいはハイブリッド車電源の有力候補として考えられてきた。Figure 10に正極(cathode)、負極(Anode)、セパレータで構成されるLIBの構造を示す。電池内部は電解質で満たされている。

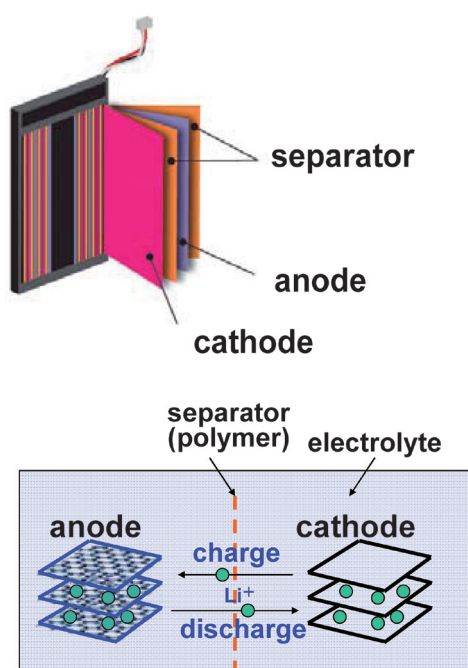


Figure 10 Structure of LIB

正極材料は、LIBの性能を決める重要な役割を果たしている。コバルト酸リチウム(LCO:  $\text{LiCoO}_2$ )は、Sony<sup>[10]</sup>によって1990年に開発されてから、最も一般的な正極材料として使われている。現在では、LCOの代替材料が開発されており<sup>[11]</sup>、より高い充放電繰り返し性能、低材料コスト、熱安定性を得るために検討されている。Figure 11にいくつかの正極材料のラマンスペクトルを示す。LIBの寿命を延ばし、劣化機構を解明することは、電池研究の重要な目的である。自動車などの移動手段へ応用するためには10年から15年の電池寿命が要求される。LCOは電池の劣化にともない酸化コバルト $\text{CoO}_2$ に変化することが

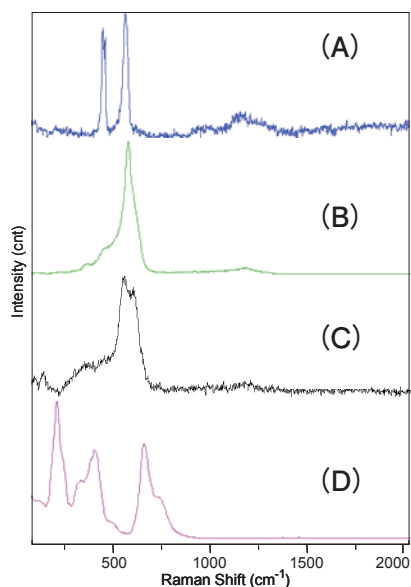


Figure 11 Raman spectra of cathode materials  
(A) LiCoO<sub>2</sub>, (B) Li(Ni, Mn, Co)O<sub>2</sub>, (C) LiMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, (D) Li<sub>2</sub>TiO<sub>3</sub>

知られており、その様子をラマン分光で測定することができる。充放電サイクルテスト後に正極電極をLIBから取り出し洗浄した試料表面をラマン・マッピングで評価した。Figure 12のラマンイメージでは、CoO<sub>2</sub>のラマンバンドがLCOのラマンバンドとともに検出されている。CoO<sub>2</sub>が存在する赤の領域はLCO粒子である青の領域と隣接して存在している。このことは、サイクルテストの結

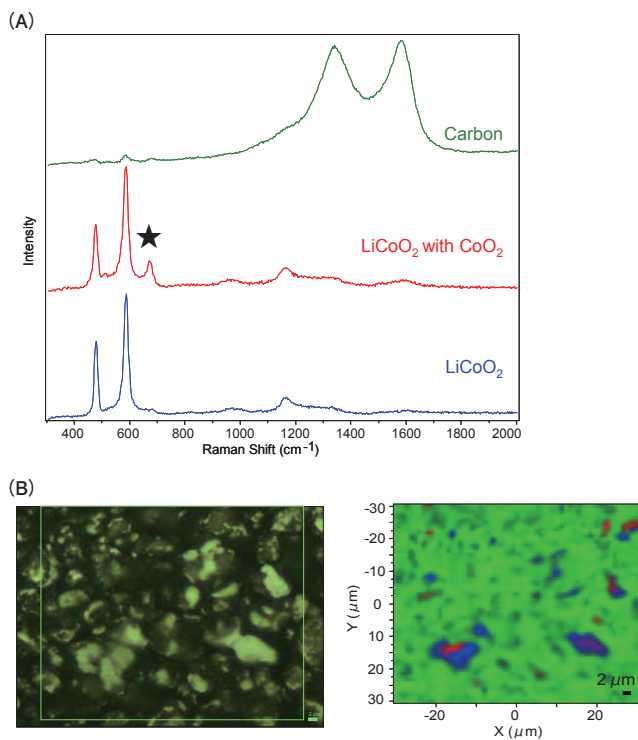


Figure 12 Raman mapping of cathode electrode  
(A) Loading spectra extracted from mapping data.  
★ : Raman band of CoO<sub>2</sub>  
(B) Video image and Raman score image. Green rectangle is mapping area. Colors of region are corresponded to loading spectra.

果、劣化によりLCOがCoO<sub>2</sub>に変化した様子を示すものと考えられる。

グラファイトは、一般的なLIBの負極に利用されている。電池寿命を延ばすためにはグラファイトの劣化を評価することも重要である。以下Sethuraman et al.の論文<sup>[12]</sup>のイントロダクションから引用する。「いままで、いくつかの負極化学物質が検討されてきたが、いまだにグラファイトがLIB製品に最も多く使用されている。しかし、グラファイト負極は、充放電を繰り返す内に深刻な表面構造欠陥が発生し、充放電のサイクル寿命に大きな影響を与える。しかも、高充電状態で高温になるにつれて、その劣化度も増す。LIBの充放電を繰り返す内に、そのグラファイト負極のラマンスペクトルは、Gバンド(約1580 cm<sup>-1</sup>)に比べてDバンド(約1350 cm<sup>-1</sup>)の強度が増加することがわかっており、表面構造欠陥を評価する重要な指標となっている。この表面構造の崩壊は、充放電サイクルを繰り返すほど大きくなり、負極のグラファイト結晶構造に影響を及ぼし、これにともない、電気的触媒特性が変化する。その結果、SEI (solid-electrolyte-interphase)層の厚さと構造に影響を与える。電極のこのような還元作用が続けばSEI層の構造変化が起こり、その結果、移動可能なりチウムイオンが次第に失われ、電解質を消費することに

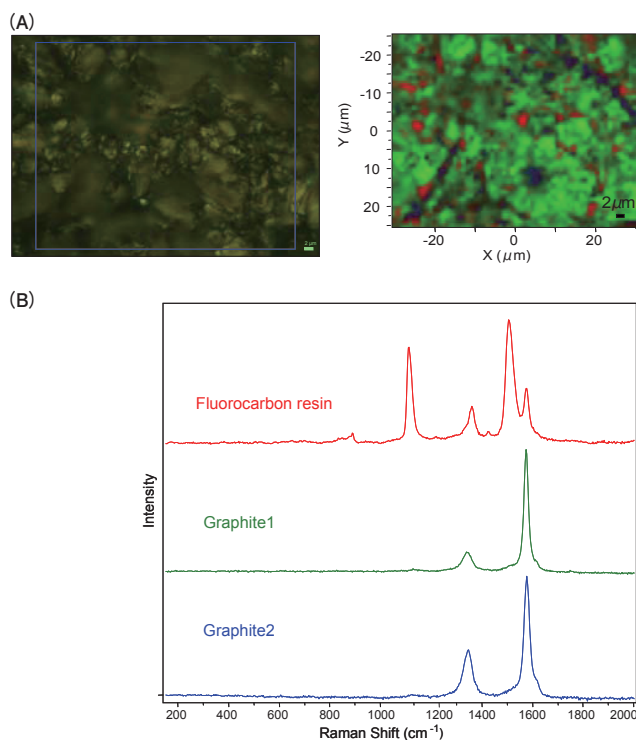


Figure 13 Raman mapping of anode electrode  
(A) Video image and Raman score image. Blue rectangle is mapping area. Colors of region are corresponded to loading spectra.  
(B) Loading spectra extracted from mapping data

なる。リチウムは一般的なLIBの有限の資源であるから、その電気容量の減衰に直接影響し、最終的に故障する。」

Figure 13(A)のラマン・マッピングイメージはグラファイト1とグラファイト2をそれぞれ緑と青で示している。負極バインダーであるフルオロカーボン樹脂は赤の領域で示している。グラファイト1, 2でGバンドに対するDバンドの比が異なることは、両グラファイトの結晶化度の差を反映している。それゆえ、このラマンイメージからグラファイトの結晶性分布を読み取ることができる。

ラマン分光法は、非接触で特に試料調製を必要としないためin situ(その場)分析にも応用できる。密閉セル(Figure 14)を使ってLIBをアルゴンガス中で密封した。充放電サイクル試験の間、ラマンレーザープローブを使って、大気中で密閉セルの石英製光学窓を通して電極表面を直接測定することができる。Figure 15はこの方法でラマン測定した結果である。この結果では、充電状態でLCOのラマンバンドが消失する様子が示されている。

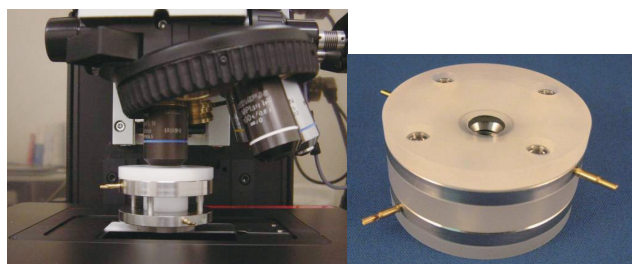


Figure 14 Sealed cell for in situ Raman measurement of lithium-ion battery

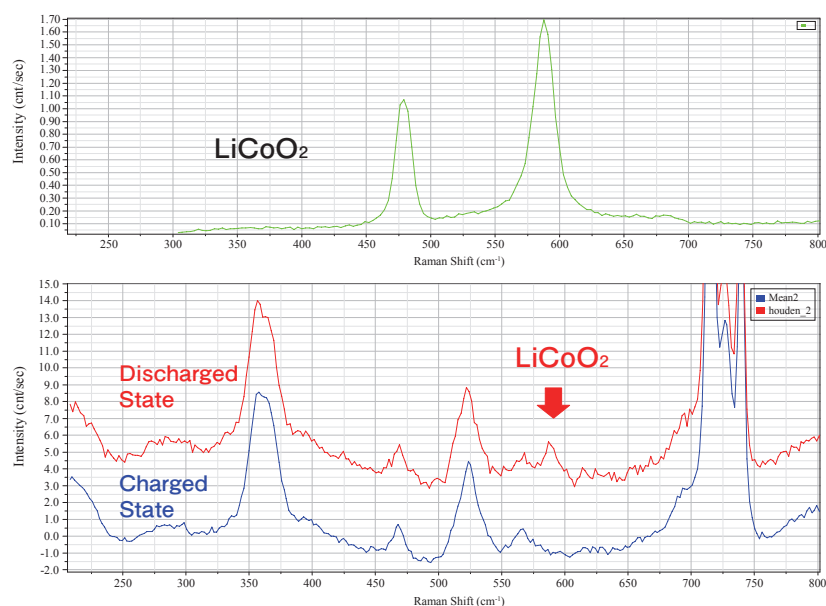


Figure 15 In situ Raman measurements of LIB charged and discharged state

## ラマン分光の最近の進歩

### 超高速ラマンイメージングモジュールSWIFT

ラマンイメージングは、試料の中の構成成分の分布を解析する目的で広く使われている。加えて、物質濃度、相、応力/ひずみ、結晶性についても敏感であり、1つのマッピングデータから、研究者の目に見えるもの意外の多くの情報をラマンイメージとして得ることができる。通常行われるポイント・バイ・ポイントマッピングでは、試料のラマン散乱特性が低い場合でも究極的な感度が得られる。加えて、高分解能測定にも、広い面積に対しても適用することができる。そのようなマップの典型的な測定時間は、1ポイントあたり1秒から10秒程度である。それゆえ、全測定時間が重要になってくる。HORIBAグループの超高速ラマンイメージングモジュールSWIFT<sup>[13]</sup>を使用すれば、この露光時間を1 ms/ポイントにまで小さくできる。これにより、広い領域のサーベイスキャンが高精細のラマンイメージとして数分から数秒で測定できるようになる。すべてのサンプルに対して効果があるわけではないが、SWIFTはラマン・マッピングの新時代の到来を告げるものである。測定時間を犠牲にすることなしに、高空間分解能維持したままでラマン分光のメリットを生かすことができる。高品質で、高精細のラマンイメージを作成するためには高い空間分解能が必要で、サブミクロンレベルの空間分解能が出せる最適な光学系が必要になる。HORIBAグループのツール・コンフォーカルラマン顕微鏡システムは、回折限界まで高めた高い空間分解能を持っており、レーザースポットサイズは通常直径0.5 μmから1 μmまで焦点を絞ることができ、これは、レーザーの波長と集光光学系によって変化する。

### DuoScanイメージング・テクノロジー

DuoScanイメージング・テクノロジー<sup>[14]</sup>は、新しいイメージングモードを実現するもので、顕微ラマン分光装置LabRAMシリーズで利用できる。二枚の走査ミラーの組み合わせることによって、ライン上のプロファイルや二次元マッピングのための直線範囲や領域をオペレータが指定することで、試料上をレーザーで走査することができる。(Figure 16)

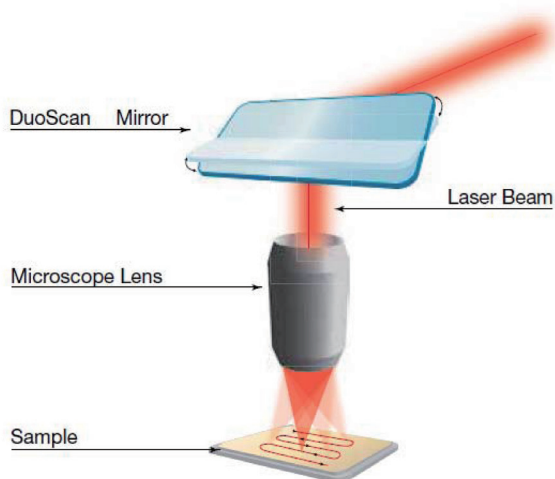


Figure 16 DuoScan principle of operation

走査デバイスを使ったマッピングでは、通常、光学系にレンズのような屈折を利用した光学素子を使うために使用波長範囲は可視光領域に限定される。DuoScanシステムは、この点を改良し、深紫外から赤外までマッピング測定できるようになった\*1。さらに、DuoScanをトゥルーコンフォーカル設計と組み合わせるというユニークな設計により、ラマン顕微鏡で、非常に小さな試料領域をレーザー走査できるようになり、水平・深さ方向ともに最高の空間分解能で測定できる。一方、大きな試料の表面を観察して、組成の分布を見たり、異物を探す場合には、しばしば、干草の中の小さな針を見つけるようなことになる。DuoScanのマクロマッピングモードでは、レーザービームをある一定の面積に対して高速に走査して、その領域の平均スペクトルを取得する。そして、試料は、平均スペクトルを取得した領域が重ならないで連続でつながる間隔で移動しながら電動ステージによって動き、測定対象領域全体の表面をマッピング測定していく。ステップバイステップモードでは、指定された測定対象領域を、一点一点測定しながら走査していく。その際、レーザースポットが試料上を移動し走査していくので、試料そのものを動かす必要はない。走査システムの精度は非常に高く、ピエゾステージに匹敵する。レーザービームの位置安定性と再現性はよく最小50 nm間隔で移動させることができるので、イメージは光学的分解能を生かした高い位置精度で生成される。

\*1：適用波長範囲に合わせて顕微鏡対物レンズの選択が必要

### 原子間力顕微鏡との複合システム

原子間力顕微鏡(AFM)とラマン・マッピングシステムの複合システム(Figure 17)は、トポグラフィーとラマンイ



Figure 17 LabRAM HR-AFM coupling system  
The right picture shows the configuration of incident laser-radiation with 60 degrees angle at samples.



Figure 18 XploRA-INV coupled with AFM  
Coupling Raman system with inverted microscope and AFM. The right picture shows the configuration at samples

メージの両方を同じ領域で測定するという新しい分析手法を提案するものである。HORIBAグループで開発したタイプの異なる二種類のシステム(Figure 17, 18)は、いずれも、ラマンイメージのスケールをサブ $\mu\text{m}$ からナノスケールまで高めることに成功している。Figure 18に示すDuoScanのステップバイステップモードを使ったラマンイメージングシステムXploRA-INVとAFMを複合化した最新システムでは、試料を動かさずにプローブ側を走査することで観察イメージを取得できるので、ペトリディッシュ上に培養した細胞の観察に威力を発揮する。

### 透過ラマン分光

#### (TRS : Transmission Raman Spectroscopy)

TRSは、バルク試料の情報収集を目的としている。なぜなら、その分析は試料の厚み全体を通り抜けた光を測定するからである(Figure 19)。成分濃度の分析や特に成分の均一性を評価するために用いられる。また、医薬品錠剤のみならず、医薬品カプセルや、医薬品以外のバイオマテリアル(生体組織、食品)、高分子、あるいは地学といった分野にも適用できる。透過ラマンアクセサリは、HORIBAグループのほとんどのラマン顕微鏡システムで利用できる。





Laser Illumination



Signal Collection

Figure 19 Transmission Raman accessory (left) and its signal correction system (right)

### 超低波数ラマンモジュール

(ULF : Ultra-Low Frequency Raman module)<sup>[15]</sup>

超低波数ラマンモジュールULFの登場(2010年)で、HORIBAグループのラマン装置LabRAMシリーズでは、 $5\text{ cm}^{-1}$ までの超低波数のラマン測定が可能になった。一般的に、低波数の測定は、大型研究用ラマン装置か、たとえば、遠赤外あるいはテラヘルツ分光装置といった複雑かつ高価な装置で行われてきた。しかし、顕微ラマン分光装置LabRAMシリーズのULFモジュールを用いることにより、この低波数領域測定でのルーチン測定応用への可能性が開かれた。LabRAMシリーズの高い光学スループットのおかげで、わずか数秒から数分でスペクトルを得ることができるようになった。さらに、ストークス散乱とアンチストークス散乱の両方のスペクトルを同時に測定できるようになり、これを生かした付加的な情報も利用できるようになった。(Figure 20)

### ラマン顕微鏡 XploRA

XploRAは、新しいコンセプトのラマン顕微鏡として、光学顕微鏡から直接、化学物質同定ができるように設計されている。光学顕微鏡と化学分析の組み合わせにより、

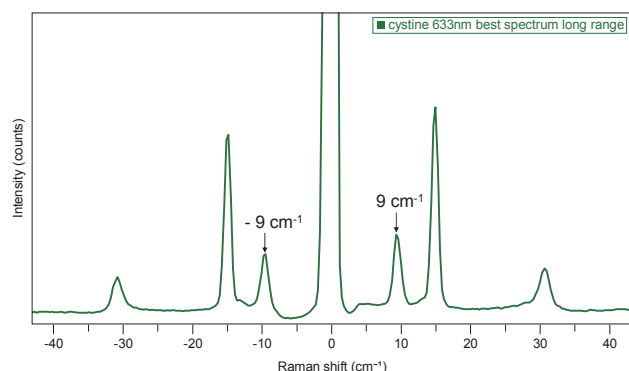


Figure 20 Very low frequency  $9\text{ cm}^{-1}$  band of L-Cystine measured with ULF



Figure 21 XploRA

顕微鏡のすべての機能を維持したまま、高性能ラマン分光装置として使用できる。小型で堅牢な設計によりXploRAは最小の設置面積で簡単に使用することができる。まさに、R&D, QA/QC, 法科学分野での理想のスマート(高機能)顕微鏡である。大気中で、試料の前処理なしに、迅速な成分同定や化学イメージングを取得することで、試料の特性を探索することができる。(Figure 21)

### 顕微ラマン分光装置LabRAM HR Evolution

LabRAM HR Evolutionは、高い実績を誇るLabRAMシリーズの最新型顕微ラマン分光装置である。自由度の高いベースユニットを採用し、アプリケーションに応じたさまざまなアップグレードに対応し、目的に合わせてオプションや測定アクセサリを装備できる高い拡張性を有している。スペクトル分解能、レーザー波長、サンプルの形状や大きさに関する要求に対して、柔軟に適切なソリューションを提供する。さらに、マイクロでもマクロでも理想的に設計されたシステムが用意されている。ツールコンフォーカル顕微光学系によって、高速で信頼性の高いイメージ解析を行うことができ、先進的な2D/3Dの共焦点イメージング機能を利用することができる。(Figure 22)



Figure 22 LabRAM HR Evolution

## 参考文献

- [ 1 ] M. Delhaye, M. Migeon, C. R. Acad. Sc. Paris., **262**, 702(1966).
- [ 2 ] M. Delhaye, M. Migeon, C. R. Acad. Sc. Paris., **262**, 1513(1966).
- [ 3 ] K. Buckley and P. Matousek, *J. Pharm, Biomed. Anal.*, **55**, 645 (2011).
- [ 4 ] J. Johansson, A. Sparén, O. Svensson, S. Folestad, and M. Claybourn, *Appl. Spectrosc.*, **61**, 1211(2007).
- [ 5 ] F. Adar, *Spectroscopy*, pp.28-39, Feb 1, 2009, available online (<http://www.spectroscopyonline.com/spectroscopy/article/articleDetail.jsp?id=583774>)
- [ 6 ] F. Tuinstra and J.L. Koenig, *J. Chem. Phys.*, **53m**, 1126(1970).
- [ 7 ] Y. Wang, D.C. Alsmeyer, and R.L. McCreery, *Chem. Mater.*, **2**, 557(1990).
- [ 8 ] A.C. Ferrari, *Solid State Commun.* **143**, 47(2007), available online 27 April 2007.
- [ 9 ] P.H. Tan, W.P. Han, W.J. Zhao, Z.H. Wu, K. Chang, H. Wang, Y.F. Wang, N. Bonini, N. Marzari, N. Pungo, G. Savini, A. Lombardo and A.C. Ferrari, *nature materials*, **2012** February
- [10] T. Nagaura, K. Tozawa, *Prog. Batteries Solar Cells*, **9**, 209(1990).
- [11] T. Ohzuku, Y. Makimura, *Chem. Lett.*, **30**, 642(2001).
- [12] V.A. Sethuraman, L.J. Hardwick, V. Srinivasan, R. Kostecki, *J. Power Sources*, **195**, 11, 3655(2010).
- [13] HORIBA Technical Note RA-TN01
- [14] HORIBA Technical Note RA-TN04
- [15] HORIBA Technical Note RA-TN02



## 中田 靖

Yasushi NAKATA

株式会社 堀場製作所  
 開発本部 アプリケーション開発センター  
 科学・半導体開発部 マネジャー  
 博士 (理学)



## Emmanuel FROIGNEUX

HORIBA Jobin Yvon S.A.S  
 Sales and Marketing Div.  
 Raman Product Manager