

# Spectral focusing 法を用いた 2 次元 CARS 計測法の提案

Proposal of two-dimensional CARS measurement using spectral focusing method

松田拓己(M1)

Matsuda Takumi

## Abstract

For molecular samples containing multiple vibration modes with mutual coherence among them, we can distinguish those vibrations from those of neighboring incoherent molecules by two-dimensional spectroscopy. I propose that a two dimensional CARS method can be achieved with spectral focusing scheme using a single ultrafast laser pulse.

## 1. はじめに

光を用いてサンプルの同定を行う方法の一つにストークスラマン分光法がある。サンプルに光を照射すると、分子の結合構造ごとに固有の周波数で振動させ、その周波数に応じた変調を入射光は受ける。そのため散乱光波長がレッドシフトする。その変調量を分光によって調べることにより、サンプルの同定を行う。逆に、振動した結合構造に光を照射し、波長がブルーシフトする手法はアンチストークスラマン分光法と呼ばれる。

ストークスラマン分光法は、照射した波長より低周波の固有振動数を持つ結合全てを励起し、検出するため、照射レーザが狭帯域でないとラマンスペクトルがなまり、分光しても区別できない問題がある。しかし、アンチストークスラマン分光法では、振動させる構造を 3 次の非線形効果とその位相整合により選択することができれば、特定のラマンスペクトルのみを得ることができるため、複雑な構造を持つサンプルには有効である。これが CARS (Coherent Anti-stokes Raman Scattering) 分光法であり、通常は励起光と波長可変光が必要となる。

しかし、従来の CARS 分光法などのラマンを用

いた同定は、複数の分子がサンプルに含まれている場合(たとえばおおきな分子内の複数の振動モードと、水素結合のような弱い結合で混合している分子)、それらの分子を区別してそれぞれ同定することが困難であった。その問題を解決するために、2D-IR 吸光法や、2 D-Raman 分光法などが開発された。

2D-IR 吸光法はサンプルが時間的に構造変化する場合に有用である。3つのパルスを照射し、後続のパルスに時間遅延を印加し、時間軸でフーリエ変換することで時間に応じて変化したラマンスペクトルを観察することで実現できる(Fig. 1)[1]。近年、Dual 周波数コム光源に開発によって遅延時間走査のない計測法に注目が集まっている。

2 D-Raman 分光法は今回の研究テーマの基盤となる技術である[2]。2 D-Raman 分光法は、2つの共鳴振動で振動励起を行い、励起した2つの構造が同一分子内の強い結合で結ばれたコヒーレントなものか否かを区別して検出する手法である。固有振動モードを選択的に励起するため、上述の 2D-IR 吸光法のようなパルス列を用いた励起シークエンス操作が必要であり技術的には難易度が高い[2]。唯一の先行研究[2]では広帯域パルスに対して時間遅延をかけ、パルス列照射による2回の振動モード励起を介した後のラマン散乱を測定している。この場合、選択した振動モードを持つ2つの振動分極が同一分子内にある時は5次の非線形強度がラマンスペクトルに加わることになる。その微弱強度を検出することで、複数分子の区別、同定を行える(Fig. 2)。

しかし、先行研究[2]ではパルス列を振動モード周波数の整数倍の間隔で抜き出して照射しているため、構造選択性が弱い(Fig. 3)[3]。また、この研究

では CARS 測定を行われていない. 理由としてフーリエ限界パルスで照射しているため、ピーク強度に依存して発生する FWM 光の影響を受けて CARS スペクトルがなまってしまうことが挙げられている。今回の提案は、その問題を克服するために、Spectral focusing 法を適用した新しい手法を提案するものである。

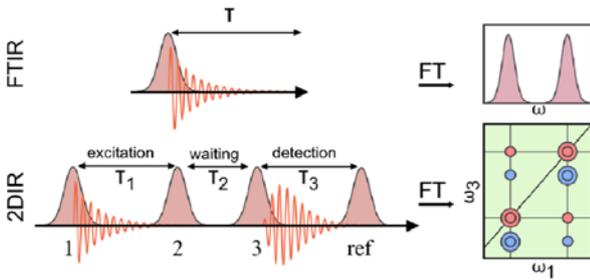


Fig. 1 2D-IR system [1]

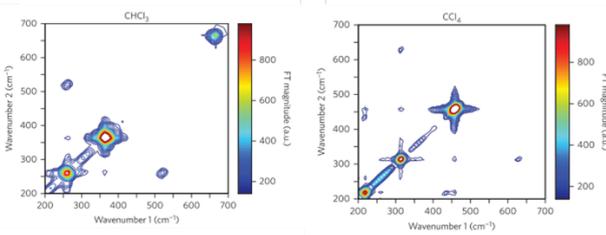


Fig. 2 two dimensional Raman result (left:CHCl<sub>3</sub>, right: CCl<sub>4</sub>) [2].

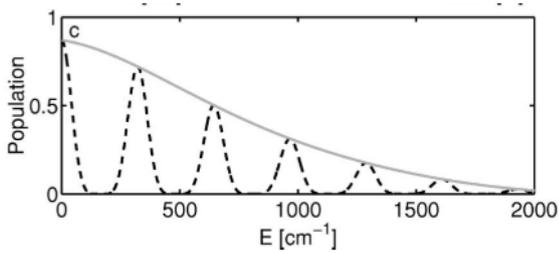


Fig. 3 photon pair amplitude [3]

## 2. スペクトラル位相変調方式案

Spectral focusing 法を 2 段階で用いる位相変調によって振動励起を行う。Spectral focusing 法とは、広帯域な FTL パルスで選択的に単一の振動モード励起するとき用いられる手法である(Fig. 4)。最

大角周波数から固有振動角周波数  $\Omega_R$  を引いた位置に分岐角周波数  $\omega_b$  を設ける。2 次分散を周波数帯全体に印可し、 $\omega_b$  より低い周波数帯を時間的に遅延することによって行われる。

以下の式を空間位相変調器 (SLM) に実装することで 2 D-CARS 法の位相変調を印可できる(Fig. 5)。

$$\varphi(\omega) = \begin{cases} \frac{\varphi''}{2}(\omega - \omega_0)^2 & (\omega < \omega_{b2}) \\ \frac{\varphi''}{2}(\omega - \omega_0)^2 - \varphi''\Omega_R(\omega - \omega_{b2}) + \tau_1(\omega - \omega_{b1}) & (\omega_{b2} < \omega < \omega_{b1}) \\ \frac{\varphi''}{2}(\omega - \omega_0)^2 - \varphi''\Omega_R(\omega - \omega_{b2}) - \tau_1(\omega - \omega_{b1}) + \tau_2(\omega - \omega_{b0}) & (\omega_{b1} < \omega) \end{cases}$$

$\omega_{stokes}, \omega'_{stokes}$  による  $\Omega_{R1}$  の差周波励起と、 $\omega'_{stokes}, \omega_{pump}$  による  $\Omega_{R2} - \Omega_{R1}$  の差周波励起を同時に行う。5 次の非線形強度が加えられるのは  $\omega_{pump}$  から  $\Omega_{R2}$  離れた位置にある  $\omega_{CARS2}$  である。

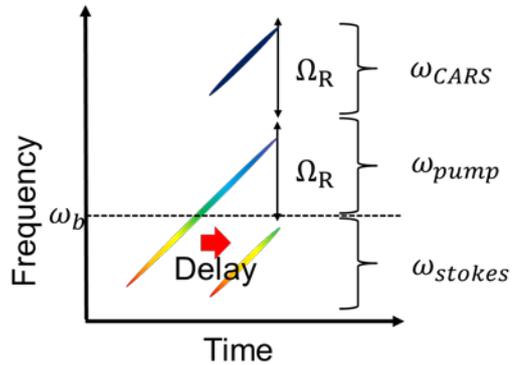


Fig. 4 Spectral focusing phase modulation.

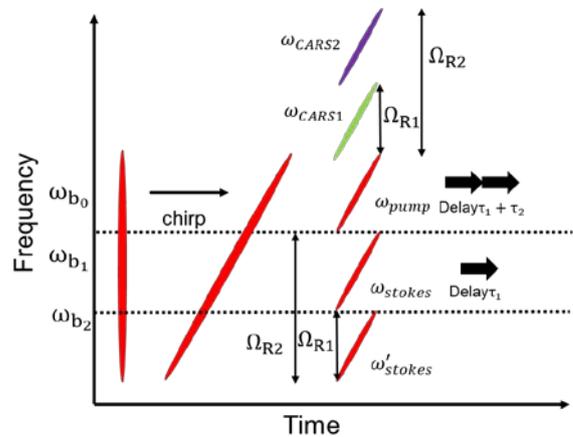


Fig. 5 Our proposal on 2D-CARS phase modulation.

2 種類の差周波励起の時間差をとることで振動モード間のコヒーレンス時間を調べることもできるかもしれないが、その場合はインパルスの励起が理想的で、ただしその場合、電子分極を介した周波数混合が起きてしまうことも予想される。

## 参考文献

[1] Baiz, Carlos R, Mike Reppert and Andrei Tokmakoff.

“Introduction to Protein 2 D IR Spectroscopy.” (2012).

[2] H. Frostig, T. Bayer, N. Dudovich, Y. C. Eldar, and Y.

Silberberg, "Single-beam spectrally controlled two-dimensional Raman spectroscopy," *Nat. Photonics* **9**, 339–343 (2015).

[3] N. Dudovich, D. Oron, and Y. Silberberg, "Single-

pulse coherent anti-Stokes Raman spectroscopy in the fingerprint spectral region," *J. Chem. Phys.* **118**, 9208–9215 (2003).