

フェムト秒レーザーパルスと波形整形器を用いた機能的 CARS 計測の提案

Functional CARS measurement using femtosecond laser pulse and spatial light modulator

松田拓己(M2)

Matsuda Takumi

Abstract

For samples containing multiple molecules, it is difficult to distinguish and identify each molecule by one dimensional Raman measurement. Two dimensional CARS method originates from the two dimensional Raman method will increase the structure identification accuracy. We propose also a selective hyper-Raman measurement scheme using shaped femtosecond laser pulses.

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、照射レーザー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、振動させる構造を選択することにより、特定のラマンスペクトルのみを得ることができ、複雑な構造を持つサンプルには有効である。これに、コヒーレントな 2 波長レーザーを用いて励起を行うことで信号強度を改善したものが CARS(Coherent Anti-stokes Raman Scattering)分光法である。

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、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 分光法や、2D-Raman 分光法などが開発された。

2D-IR 分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。励起用 1 つ、検出用 2 つの、合計 3 つのパルス照射する。後続のパルスに時間遅延を印可し、後続のパルスの吸収された波長をグラフにマッピングすることでサンプルの同定を行う (Fig. 1)[1]。

2D-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]。2D-Raman 分光法は、2 つの振動モードを介して振動励起を行い、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ものかどう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、特別な操作が必要だが、複数の分子がサンプルに含まれるときに有用である。先行研究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 つの構造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が、理由として FTL の状態で照射しているため、ピーク強度に依存して発生する電気分極による 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。今回の研究は、その問題を克服するために、Spectral focusing 法を適用し選択的に CARS を計測することによる新しい手法を提案するものである。本文では提案手法を 2D-CARS と呼び区別する。

また、高次の計測を行うまでの過程として、機能的ハイパーラマン計測も可能になる。ハイパーラマン散乱とは、通常の 1 光子励起のラマン散乱とは異なり、2 光子励起過程で発生するラマン信号のことを指す(Fig.4)。ハイパーラマン散乱は全ての赤外活性振動モードからラマン散乱と同様に発生する。また、2 次の非線形光学効果のため、等方性材料では表面以外から発生しない。よって、表面状態の観測にも用いることができる。ハイパーラマン計測は一般的に高出力のピコ秒レーザーを集光して照射することで、高い周波数分解能で計測されてきた。ストークスと反ストークス両方のハイパーラマン散乱が発生するが、基底状態の粒子密度の方が圧倒的に高いため大部分はストークス光として発生している。

ハイパーラマン計測を行うために、時間分解能を高めるための手法としてフェムト秒レーザーを用いることが考えられる。しかし、その広帯域性から発生するハイパーラマン光はブロードなスペクトルを持ち、正確なサンプルの同定が不可能になってしまう恐れがある。その問題を解決するために、位相変調を用いた狭帯域のハイパーラマン生成法や、選択的ハイパーラマン計測の手法について提案する。

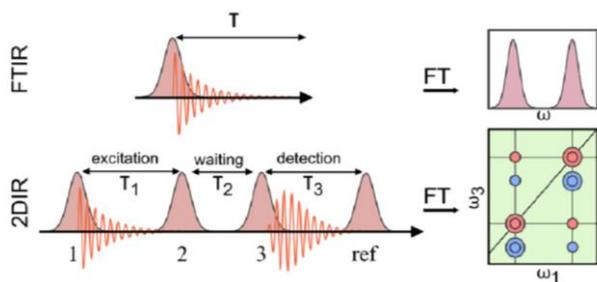


Fig. 1 2D-IR system [1]

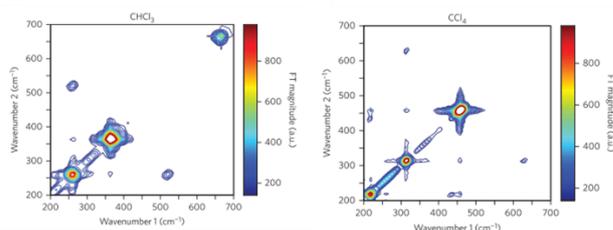


Fig. 2 Two dimensional Raman result (left:CHCl₃, right: CCl₄)

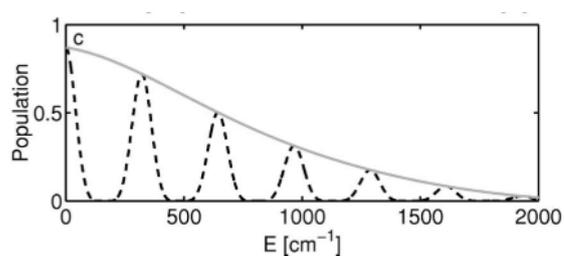


Fig. 3 photon pair amplitude [3]

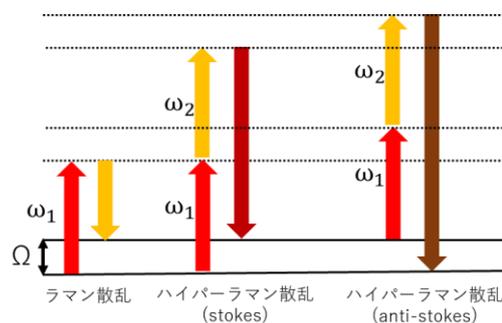


Fig. 4 hyper-Raman occurring process.

2. スペクトラル位相変調方式案

2.1 2D-CARS 用位相変調

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. 5)。最大角周波数から固有振動角周波数 Ω_R を引いた位置に分岐角周波数 ω_b を設ける。2 次分散を周波数帯全体に印可し、 ω_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2D-CARS法の位相変調を印可できる(Fig. 6)。

$$\varphi(\omega) = \begin{cases} \frac{\varphi''}{2}(\omega - \omega_0)^2 & (\omega < \omega_{b_2}) \\ \frac{\varphi''}{2}(\omega - \omega_0)^2 - \varphi''\Omega_R(\omega - \omega_{b_2}) + \tau_1(\omega - \omega_{b_1}) & (\omega_{b_2} < \omega < \omega_{b_1}) \\ \frac{\varphi''}{2}(\omega - \omega_0)^2 - \varphi''\Omega_R(\omega - \omega_{b_2}) - \tau_1(\omega - \omega_{b_1}) + \tau_2(\omega - \omega_{b_0}) & (\omega_{b_1} < \omega) \end{cases}$$

$\omega_{stokes}, \omega'_{stokes}$ による Ω_{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 ω_{pump} から Ω_{R2} 離れた位置にある ω_{CARS2} である。

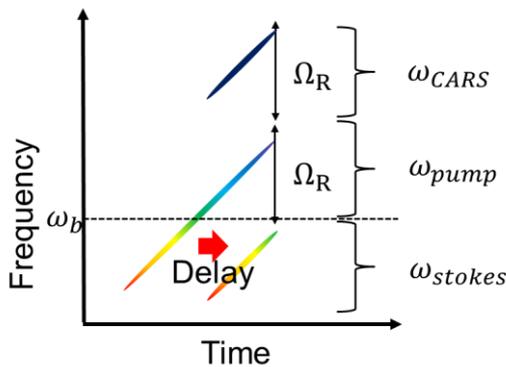


Fig. 5 Shaped pulse for selective CARS using spectral focusing.

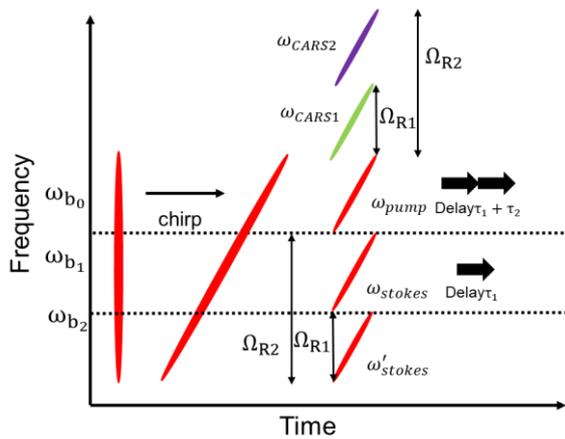


Fig. 6 Shaped pulse for 2D-CARS using spectral focusing

2.2 ハイパーラマン計測用位相変調

2.2.1 狭帯域ハイパーラマン生成

広帯域フェムト秒レーザーに3次分散を加え、ハイパーラマンを発生させる2光子励起波長の組み合わせを調整することで、単一波長の和周波による励起を実現する。その位相変調方式はFig.7に示した。この位相変調により、ハイパーラマンを発生させる和周波は、Fig.7に黄色で示された単一波長になる。加える位相変調のパラメータを変えることで、励起する波長や時間分解能を変更することができる機能的手法である。

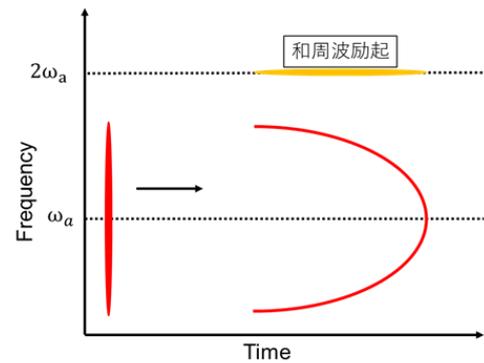


Fig. 7 A scheme for narrow hyper-Raman generation.

2.2.2 選択的ハイパーラマン生成

Fig. 8のように位相変調を加え、赤色の帯域と青色の帯域それぞれからの2つの和周波 (Fig.4.6の黄色と紺色の波長) による差周波励起を行う。それにより振動モードを励起し、選択的に反ストークスのハイパーラマンの発生を試みる。選択的にハイパーラマンを発生させるため、分光的な計測を行わずに計測可能な応用性がある。

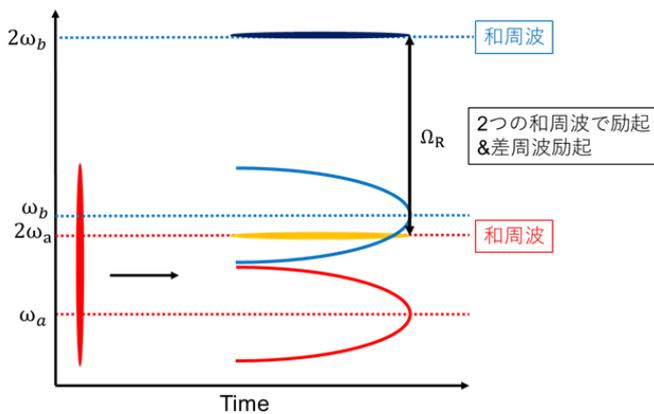


Fig. 8 Shaped pulse for selective excitation of hyper-Raman using spectral focusing

3. サンプル (βカロテン)

βカロテンは C 結合由来の非常に高いラマン散乱断面積を持つサンプルで、本研究ではβカロテンを用いて計測を行う。Fig.9 に示されるようなラマンピークを持つ。複数のラマンピークを持つため、選択的なハイパーラマン発生の試験にも適している。本研究ではベンゼン溶液に溶かして再結晶したものを使用した。

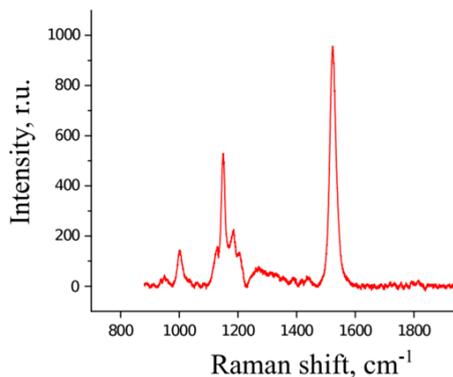


Fig.9 β carotene Raman spectrum[4]

4. 金プローブを用いた近接場計測

高次の非線形光計測のため、金プローブ先端での光閉じ込め電解増強効果を期待し、非線形光計測試験として CARS 計測をこころみた。セットアップを

Fig. 10 に示す。チップ先端励起では散乱光はチップ先端励起光の光軸方向に発生すると見込み、この形を採用した。

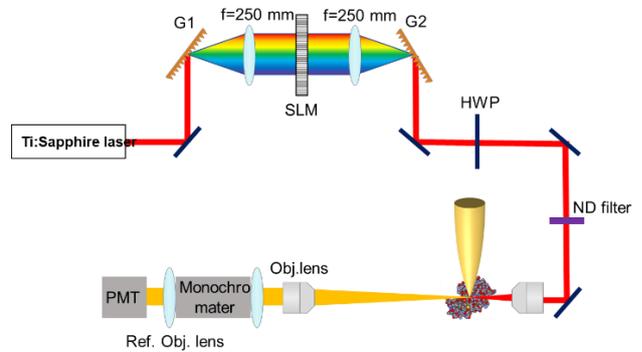


Fig. 10 Experimental setup of tip enhanced SNOM.

しかし、ストークス光・反ストークス光ともに計測することができなかった。原因として、遠視野から先端曲率半径 30 nm ほどの領域に対物レンズ集光して励起する光利用効率の問題や、時間経過によるチップ先端の酸化などが考えられた。そこで近接場励起ではなく通常の遠視野励起での実験に移行した。

5. SERS を用いた計測

SERS(Surface enhanced Raman Scattering)とは、散りばめられた金属粒子間に光が照射されると、その間で著しく電界が増強される効果のことである(Fig. 11)。増強された電界がサンプルに照射されることでSNの良いラマン計測を行うことができる。SERS 活性領域の上にβカロテンを添付し、近接場計測の代用としてSERSを用いた計測を行った。

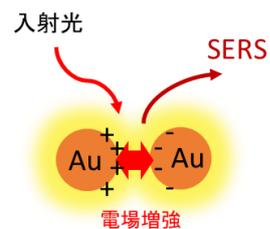


Fig. 11 Schematic of principle of SERS.

5.1 ストークス光計測

対物レンズ集光による遠視野励起にてストークス光計測を実施した。セットアップを Fig. 12 に示す。

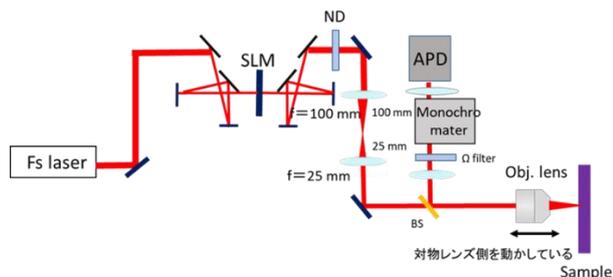


Fig. 12 Experimental setup for stokes-Raman measurement.

照射パルスは 670~740 nm 程度まで狭帯域化した (Fig. 13(left)). 理論的には 740~830 nm まで β カロテンからストークスラマンが発生するはずで、実際に理論値に近い発生を確認した (Fig. 13(right)). しかし、このセットアップでは反ストークス光の計測はできなかった。

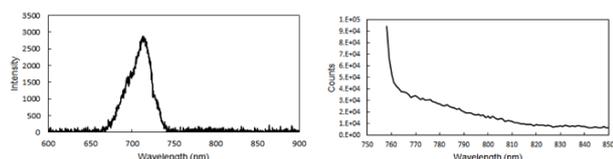


Fig. 13 (left) excitation pulse spectrum and (right) stokes-Raman spectrum

5.2 反ストークス光計測

非線形効果による反ストークス光が計測できなかった理由について位相整合の問題が考えられたため、Fig. 14 に示した透過型にセットアップを変更し、計測した。

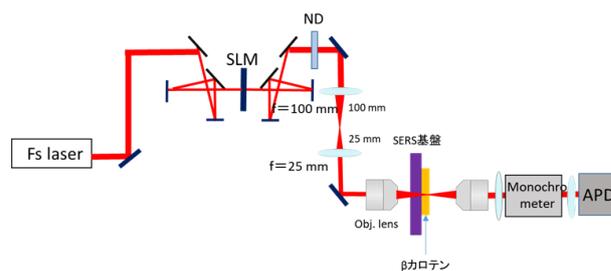


Fig. 14 Experimental setup for anti-stokes-Raman measurement.

照射パルスは 650~950 nm 程度までのスペクトルを持っている (Fig. 15(left)). 理論的には 590~650 nm まで β カロテンからストークスラマンが発生するはずで、実際に理論値に近い発生を確認した (Fig. 15(right)).

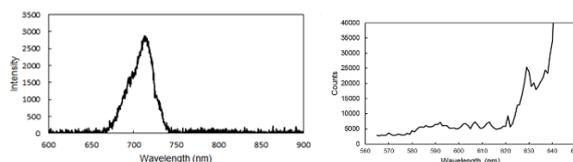


Fig. 15 (left) excitation pulse spectrum, and (right) anti-stokes-Raman spectrum.

しかし、位相変調を用いたスペクトル集光による選択的 CARS 計測に移行したが、測定結果に変化が見られなかった。その理由として、ラマンシフトが近い値のため、大きい 2 次分散量が必要だが、励起レーザーのパワー不足のため大きく 2 次分散量を加えた場合の励起強度が不足していると結論した。以上より、やはり高次非線形効果を用いたラマン計測にはプラズモンナノ集光場を利用することが必須であると結論するに至った；

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).

[4] N. P. Kutuzov, A. R. Brazhe, A. I. Yusipovich, G. V. Maksimov, O. E. Dracheva, V. L. Lyaskovskiy, F. V. Bulygin, and A. B. Rubin, *Laser Phys. Lett.* **10**, 075606 (2013).