

フェムト秒レーザーパルス波形整形を用いた 近接場コヒーレント・アンチストークス・ラマン計測

Near-field Coherent Anti-Stokes Raman Spectroscopy with a Pulse Shaped Femtosecond Laser

田村剛一(M2), 寺田有里(M1), 関口哲史(B4)

K. Tamura, Y. Terada and S. Sekiguchi

Abstract

We investigated reflection type near-field coherent anti-Stokes Raman scattering (CARS) spectroscopy with a pulse shaped femtosecond laser. We compared the features of various single beam femtosecond CARS schemes. We investigated the effect of spatio-temporal coupling at a 4-f pulse shaper on intensity proximity of a tip.

1 はじめに

コヒーレント・アンチストークス・ラマン (CARS) 計測は分子振動や格子振動といった物質固有の情報を非破壊で得ることができる計測法である。燃焼火炎内の計測や非染色で細胞内の構造を観察¹⁾するといったことが行われてきた。しかし2台のピコ秒レーザーを使用するため複雑かつ高価であることが実用化の妨げとなっている。そこで Silberberg らは一台のフェムト秒レーザーと 4f-波形整形器を用いたシングルビーム CARS 計測法を提案し²⁾、シンプルな構成で CARS 計測が行えることを示した。

一方、バイオサイエンスの分野では DNA やたんぱく質の解析を行うツールが求められており、CARS 計測も有用な解析ツールの一つである。しかし、DNA などは回折限界以下の nm 程度の大きさであるため、そのままでは計測できない。そこで回折限界以下の分解能を持つ近接場光学顕微鏡(SNOM)と組み合わせることでこれらの試料の観察が可能となる。これまでにピコ秒レーザー2台を用いた透過型 SNOM による CARS 顕微鏡でカーボンナノチューブや DNA の計測が報告されている³⁾。ただ透過型 SNOM は、試料が透過するものでないと計測が行えないという欠点を持つ。

そこで本研究ではフェムト秒レーザーを用いたシングルビーム CARS 計測と反射型 SNOM を組み合わせた計測手法を確立し、簡便かつ不透明試料でも計測可能な、nm の分解能を有する CARS 計測を実証すること

を目的とした。

2 シングルビーム CARS 計測

シングルビーム CARS 計測はフェムト秒レーザーを用いるため、共鳴成分である CARS 光より、四波混合による非共鳴成分が強くなってしまふ。そこで、以下のような手法で、非共鳴成分を抑制した。

時間間隔 τ のパルス列を試料にあてると、第一パルスでポンプ-ストークス、その次の第二パルスでプローブという過程を経て CARS 光が発生する(Fig.1 left)。

を変えながら CARS 強度を測定すると、分子の振動角周波数 ω_m の時間周期 $\tau_m (=2\pi / \omega_m)$ で CARS 光強度が共鳴的に増大するので、フーリエ変換すると CARS スペクトルが得られる。一方、非共鳴成分は緩和時間がパルス幅程度なので異なるパルスにまたがる発生過程は起こらず、 τ_m に関係なく一定発生強度になる。CARS スペクトルの測定帯域は光源のスペクトル幅によって決まる。

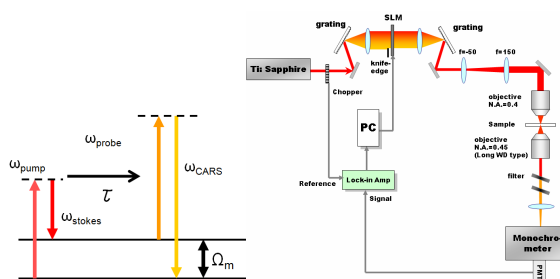


Fig.1: (left) A schematic of single beam CARS process; (right) an experimental setup of single beam CARS schemes.

まず、通常的自由伝播光による数種類のシングルビーム CARS 計測を行い、それぞれの比較を行った。ここで使用した試料は CHBr_3 (プロモホルム) である。 CHBr_3 は 155cm^{-1} 、 222cm^{-1} の分子振動モードを持つ。

シングルビーム CARS 計測のセットアップを Fig.1 に示す。光源は Ti: Sapphire レーザ (パルス幅 100fs、繰返し周波数 80MHz、FWHM11nm) を用いて、4f 型波形整形器を通し、ナイフエッジで CARS 帯域と重なる波長 (<786nm) をカットした。SLM は 128 ピクセルのものを使用した。整形パルスを対物レンズ (N.A.=0.4) で試料にあて、発生した CARS 光を干渉フィルタおよび分光器で 780nm 付近の CARS 成分のみを取り出して検出した。検出は光電子増倍管を用いて、感度を上げるため、チョッパー (変調周波数 1kHz) をレーザ射出直後に挿入し、ロックイン検出を行った。

2.1 正弦波位相変調 CARS 計測

スペクトル位相を周期 の正弦波で変調をすると、時間間隔 ($=2\pi/\omega_0$) のパルス列が生成される。SLM に印加する位相マスクは、以下の式で表わされる。

$$\phi(\omega) = A \cos \tau(\omega - \omega_0) \quad (1)$$

SLM による変調には時空間結合やレプリカパルスの発生といった影響がある。を大きくすると、時空間結合の効果が大きくなり回折の影響が大きくなり、ビームが対物レンズに入りきらなくなり、入射強度が単調減少してしまうが、フーリエ変換波形には影響しない。しかし、を变化させると入射強度が周期的に変化する結果が得られた。この入射強度の周期的な変化は ω_0 によって変わり、周期的な変化が起きないように ω_0 を合わせた。この周期的な変化は SLM の位相変調範囲が $\pm\pi$ であるために起こる位相のジャンプと関係があると考えられる。

実験は Fig.1 のセットアップで 40mW の入射強度で CHBr_3 に照射した。位相マスクのパラメータは $A=1.2$ rad、 $\omega_0=786 \text{ nm}^{-1}$ ($\omega_0=2\pi c/\lambda_0$) と設定した。その結果を Fig.2 に示す。

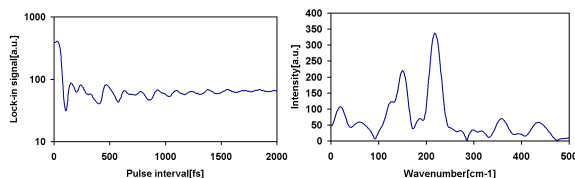


Fig.2: Pulse train CARS measurement with sinusoidal spectral phase modulation; (left) CARS intensity of CHBr_3 as a function of pulse interval; (right) CARS spectrum of CHBr_3 .

Fig.2 左図が計測結果で、CARS 成分が周期振動とし

て表れている。右図がそのフーリエ変換波形である。フーリエ変換の際に、200fs 以下を削除し、指数フィッティングで DC 成分をカットし、窓関数(Welch 型)を与え、分解能を上げるため配列に 0 を付加した。右図は CHBr_3 の振動モードにピークがあらわれ、その線幅(分解能)は 30cm^{-1} (222cm^{-1} のピークにおいて)だった。線幅は の範囲、すなわち SLM の時間窓により決まる。フェムト秒レーザを用いてスペクトル幅 (150cm^{-1}) より狭い 30cm^{-1} の分解能が得られることは本手法の利点である。

2.2 2-カラーダブルパルス CARS 計測

3 つ以上のパルス列では第一パルス (ポンプ-ストークス) と第二パルス (プローブ) の時間差が だけでなく 2、3 ... という過程も起き、異なる振動周期が現れてしまう可能性がある。これを抑制することと、非共鳴成分の抑制をするため、長波長側を第一パルス (ポンプ-ストークス)、短波長側を第二パルス (プローブ) とした 2-カラーダブルパルス計測を行った。これは SLM に以下の位相マスクを加えたものである。

$$\phi(\omega) = \begin{cases} -(\omega - \omega_0)\tau & \omega \leq \omega_1 \\ 0 & \omega > \omega_1 \end{cases} \quad (2)$$

ω_1 が長波長側と短波長側の分割周波数である。実験では $\omega_0 = \omega_1 = 790 \text{ nm}^{-1}$ ($\omega_1 = 2\pi c/\lambda_1$) として計測した。その結果を Fig.3 に示す。

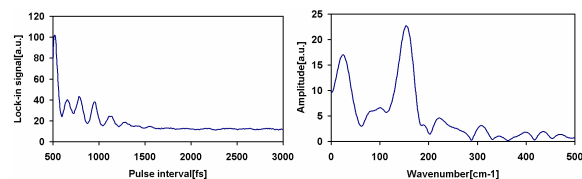


Fig.3: CARS measurement with 2-color double pulses; (left) CARS intensity of CHBr_3 as a function of pulse interval; (right) CARS spectrum of CHBr_3 .

左図が計測結果であるが、1500fs までに現われている振動は CHBr_3 の振動モードではない。1500fs から 3000fs までの信号をフーリエ変換した結果が右図であり 155cm^{-1} のピークが得られた。先ほどの結果と比べて 222cm^{-1} のスペクトルが現われていないが、これは測定帯域が長波長側のスペクトル幅で決まるため、正弦波位相変調と比べて狭くなったからである。2-カラーダブルパルス計測では 1500fs までに現われるような

物性と無関係な周期的な振動が必ず現れてしまう。位相変調を実際の SLM の変調と同様（ビクセルギャップは考慮していない）に与えたときのシミュレーションを行った結果、パルスのピーク強度が周期的に変化しており、変調マスクの周波数分解能が悪いためによるものであることがわかった。

2.3 干渉計 CARS 計測

Fig.1(right)の 4f 系と対物レンズの間にマイケルソン型干渉計を設置し、ダブルパルスを生成しステッピングモータで をスキャンして計測を行った。その結果を Fig.4 に示す。

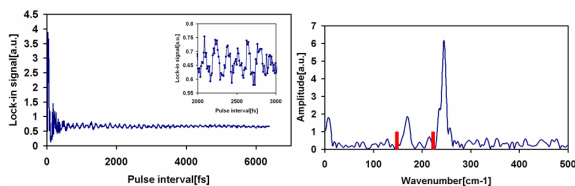


Fig.4: CARS measurement with double pulses; (left) CARS intensity of CHBr_3 as a function of pulse interval; (right) CARS spectrum of CHBr_3 .

左図は計測結果で、 CHBr_3 の振動モードが $\approx 6000\text{fs}$ でも現れている。実際のラマンシフト（太線）とずれているのは、キャリブレーションが正しく行われなかったことによる誤差である。フーリエ変換波形が Fig.4(right)で、 15cm^{-1} の線幅が得られた。SLM による位相変調と比較して、時間窓の影響がないため の制限がなく、スペクトル分解能を上げることができる。ただ、正弦波位相変調と比べると CARS 信号の強度変化が小さい。これはパルスが多い方が CARS 光を強く励起することができるため、コントラスト（強度変化）が大きくなるからである。コントラストがよい方が CARS 顕微鏡のような 2次元マッピング計測に有利になる。

3 近接場 CARS 計測

近接場光による CARS 計測セットアップを Fig.5 に示す。入射角 60° で超長作動距離対物レンズ (N.A.=0.45, WD=13.8 mm) で試料に入射し、その後方散乱光を単一光子計数 APD で計測した。

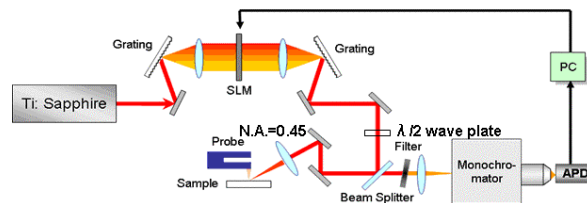


Fig.5: An experimental setup of near-field single beam CARS spectroscopy.

3.1 時空間結合の影響について

SLM による位相変調で発生する時空間結合による回折の影響でプローブ先端の局所的な部分で入射強度が変化する可能性があるため、その確認を行った。Fig.5 で試料に GaAsP-PD ($E_g=1.82\text{eV}$, 680nm) を用いて近接場光による二光子電流を、チューニングフォークを 10nm 程度で振動させて強度変調させ、その振動周波数の 2 倍の周波数でロックイン検出した。入射強度は 2mW 、金コートファイバースコープを用いた。正弦波位相変調マスクを加えて計測した結果を Fig.6 に示す。

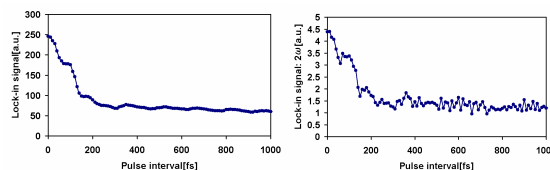


Fig.6: Two photon photocurrent of GaAsP-PD as a function of pulse interval. Phase modulation of Eq. (1) is applied; (left) DC signal; (right) 2ω signal, $\lambda_0=800\text{nm}$.

左図が入射光の 2 光子成分、右図が 2ω （近接場光）成分である。両者の違いはほとんど見られないことから時空間結合の影響はほとんどないことがわかった。

3.2 近接場シングルビーム CARS 計測

近接場 CARS 計測では正弦波位相変調で計測を行った。試料は単層カーボンナノチューブ (CNT) を 200nm 程度の薄膜にしたものを使用した。

まず CNT の自由伝播光による CARS 計測結果を Fig.7 に示す。わずかではあるが、CNT の RBM モード (200cm^{-1} 付近) が現われている。

次に距離依存計測を行った。入射強度は 5mW 、P 偏光で、金コートファイバースコープを使用した。その結果を Fig.8 に示す。

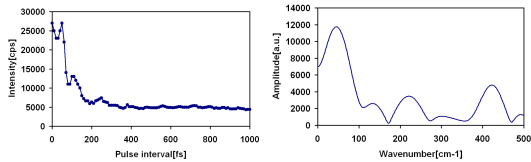


Fig.7: (left) CARS intensity of single walled CNTs thin film as a function of pulse interval; (right) CARS spectrum of CNT.

0 からフィードバックがかかる 15 秒まではほぼ等速でプローブ試料間距離が近づいているため、距離依存性がわかる。近接場光であればプローブの先端径が数十 nm 程度であるため、試料プローブ間距離がその程度になってから信号が現れる。しかし、Fig.8 の CARS 光強度は数百 nm 離れた所から徐々に強くなってきており、近接場光とはいいがたい。プローブと焦点の位置関係を変えるとこれと異なる距離依存性が現れたが、近接場光の特徴をしめす結果は得られなかった。

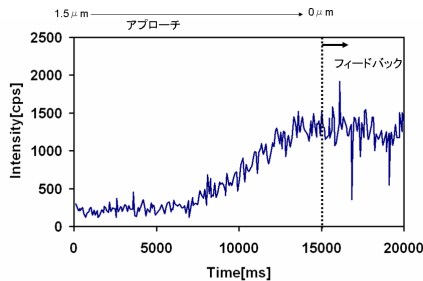


Fig.8: A tip-sample distance dependence of CARS signal.

近接場光が見えなかった原因として、背景光強度が強かったため埋もれてしまった可能性があげられる。反射型 SNOM の欠点として、設置上の問題から高 NA の対物レンズが使えないため、スポットサイズが広がってしまい、近接場信号が埋もれてしまう。反射型 SNOM では背景光の除去にプローブの振動周波数によるロックイン検出を用いるが、今回の計測は光子計数レベルであるため用いることができない。試料で発生した CARS 光は入射光と同じくほとんどの成分が前方散乱するが試料-プローブ間距離が近づくとプローブが鏡の役割を持つため後方散乱光強度が強くなる。今回の結果もプローブからの反射光によるものと考えられる。一方近接場 CARS 光は位相整合条件がいらないため、等方的に散乱する。このようなことから S/N を上げるにはもう一つ対物レンズを、前方や直交方向に

置くことである。もしくは開口型プローブ先端に金属 tip を取り付けした特殊なプローブ⁴⁾を用いて対物レンズの代わりに集光することで、近接場成分のみ検出することが可能になる。

4 結論

シングルビーム CARS 計測について 3 種類の計測を行い、正弦波位相変調は CARS 光強度のコントラストがよく、マッピング計測に向いている。一方干渉計ダブルパルス方式は SLM の時間窓や時空間結合等の影響を受けないため、のスキャン範囲を大きくすることができ、CARS スペクトル分解能が上がる。2-カラーダブルパルス方式は SLM のピクセルで制限される離散的な位相変調によるパルスのピーク強度が変わってしまい CARS 信号にもその変調が現れてしまう。さらにスペクトル測定帯域が長波長側パルスのスペクトル幅で決まってしまうという特徴をもつため、今回の測定では 200cm^{-1} 以上のラマンシフトは計測できなかった。

近接場計測は、時空間結合を調べるため GaAsP-PD の 2 光子電流計測を行い、正弦波位相変調方式では時空間結合の影響はほとんどないことがわかった。しかし、近接場 CARS 光の検出はできなかった。近接場光が背景光に埋もれたためであると考えられる。

5 謝辞

本研究で用いた単層カーボンナノチューブ薄膜は東京大学工学部電子工学科 山下真司助教授より頂いたものです。この場を借りて御礼申し上げます。

References

- [1] J.-X. Cheng, Y. K. Jia, G. Zheng, and X. S. Xie: Biophys J 83, 502-509 (2002)
- [2] N. Dudovich, D. Oron, and Y. Silberberg: Nature 418, 512-514 (2002)
- [3] T. Ichimura, N. Hayazawa, M. Hashimoto, Y. Inouye, and S. Kawata: Phys. Rev. Lett. 92, 220801(2004)
- [4] H.G. Frey, F. Keilmann, A. Kriele, R. Guckenberger: Appl. Phys. Lett., 2002, 81, 5030-5032(2002)