

2P044

全内部反射測定のための超広帯域マルチプレックスCARS分光装置の構築

筑波大院・数理物質

○石川将之, 奥野将成, 石橋孝章

Construction of an ultrabroadband multiplex CARS spectrometer for total internal reflection measurement

○Masayuki Ishikawa, Masanari Okuno, Taka-aki Ishibashi

Graduate School of Pure and Applied Sciences, University of Tsukuba

【Abstract】

We are constructing an ultrabroadband multiplex CARS spectrometer for measurements at air/liquid and air/solid interfaces. The spectrometer uses a narrowband pump laser (1064 nm) and an ultrabroadband Stokes laser (600–1900 nm) obtained from subnanosecond supercontinuum (SC). The broad spectrum of the SC would permit the apparatus to cover the whole fundamental vibrational frequency region ($\sim 100\text{--}4000\text{ cm}^{-1}$) without changing the Stokes laser setting. The spectrometer has not yet been fully optimized. At the present stage, we have obtained vibrationally nonresonant CARS signal from the air/LiNbO₃ crystal interface in the reflection geometry for the finger print region ($750\text{--}1350\text{ cm}^{-1}$) and the CH stretching region ($2450\text{--}3200\text{ cm}^{-1}$). The ring breathing band of cyclohexane at 803 cm^{-1} band has also been observed in reflection at the air/cyclohexane interface.

【序】コヒーレント・アンチストークス・ラマン散乱 (CARS) 分光法では、2つのレーザー光 (ポンプ光 ω_1 、ストークス光 ω_2) を時間および空間的に重ね合わせ試料に照射し、発生する振動数 $2\omega_1 - \omega_2$ の信号光を検出する。 $\omega_1 - \omega_2$ が試料分子のラマン活性振動モードの振動数 Ω と一致するとき共鳴的に信号光が増大するため、この光学過程を利用して振動分光を行うことができる。また、全内部反射現象を CARS 分光法に応用することで、励起光がエバネッセント光として浸透する固体/液体界面近傍の領域のみの振動スペクトルを有効に観測できることが期待される。本研究では、全内部反射測定に向けて、気体/液体および気体/固体界面測定のための超広帯域マルチプレックス CARS 分光装置を構築した。開発中の装置は ω_2 に波数幅 2000 cm^{-1} を超えるスーパーコンティニューム光を用い、広い波数領域を観測できると期待される。

【構築した装置の概要】構築した超広帯域マルチプレックス CARS 分光装置の模式図を Fig. 1 に示す。ナノ秒 1064 nm 光 (繰り返し 3 kHz, パルス幅 $\sim 1\text{ ns}$) を光源とし、狭帯域ポンプ光 ω_1 (波数幅 $< 1\text{ cm}^{-1}$) とフォトニック結晶ファイバーを用いて超広帯域ストークス光 ω_2 (波数幅 $> 2000\text{ cm}^{-1}$ 、波長域 $0.6\text{--}1.9\text{ }\mu\text{m}$) を得た。試料から発生した広帯域 CARS 信号光は分光器で分散し CCD 検出器で検出した。本研究では指紋領域および CH 伸縮振動領域を測定対象とした。 ω_1 、 ω_2 のレーザーパワーはそれぞれ 38 mW、7 mW とし、偏光はそれぞれ P 偏光、ランダム偏光である。

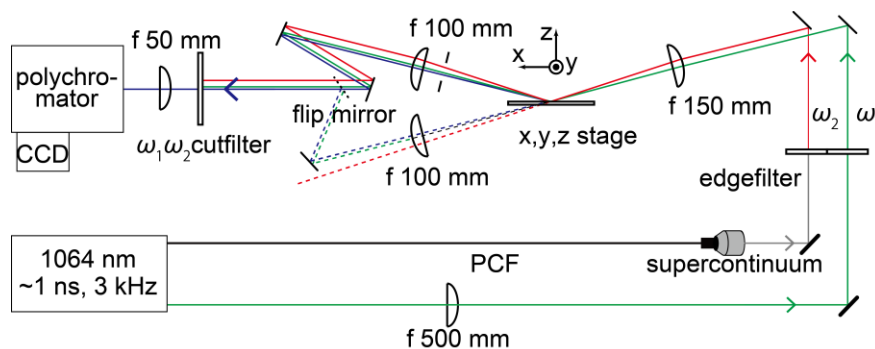


Fig. 1. The ultrabroadband multiplex CARS spectrometer in transmission and reflection.

【結果・考察・今後の展望】構築した装置を用いて指紋領域 ($750\text{--}1350\text{ cm}^{-1}$) を測定した結果を Fig. 2 に示す。測定は空気/LiNbO₃ 結晶界面 (Fig. 2a) と空気/シクロヘキサン界面 (Fig. 2b) について行った。LiNbO₃ 界面のスペクトルは振動非共鳴信号によるものであり、その形は ω_2 レーザーのスペクトル形を反映していると考えられる。シクロヘキサン界面からのスペクトルには、シクロヘキサンの環呼吸振動に帰属できる鋭い振動バンドが 803 cm^{-1} に観測された。LiNbO₃ 界面のスペクトルを装置の応答とみなし、シクロヘキサン界面のスペクトルを規格化したものを Fig. 2c に示す。

次に、分光器の中心波長のみを変えて、CH 伸縮振動領域 ($2450\text{--}3200\text{ cm}^{-1}$) の測定を行った。LiNbO₃ 界面からは非共鳴信号による CARS 信号が得られた。(Fig. 3a) 一方、シクロヘキサン界面からは、 2980 cm^{-1} 付近に小さな信号が確認されてはいるが、振動バンドとして同定できる SN 比は得られていない。(Fig. 3b, c) CH 伸縮振動領域のスペクトルの質が劣化したのは、 ω_2 レーザーの光学系の持つ色収差のために、試料界面上での集光状況がこの振動数領域で最適化できていないことが、一因であると考えている。今後、色収差のない光学系に変更し、装置全体の最適化を進める。その後、サンプル部を全内部反射配置に発展させ固体/水溶液界面の測定に応用していく予定である。

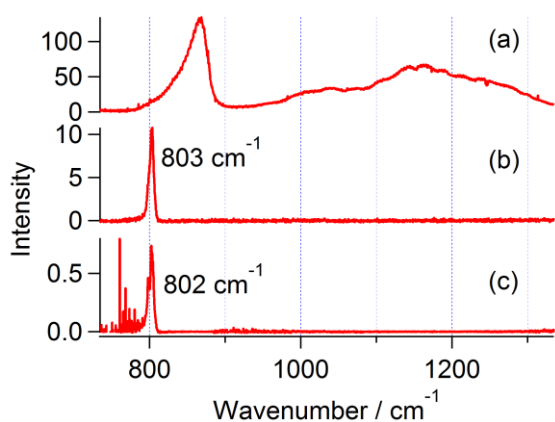


Fig. 2. Multiplex CARS spectra in the fingerprint region. (a) a raw (vibrationally nonresonant) spectrum of the air/LiNbO₃ crystal interface, (b) a raw spectrum of the air/cyclohexane interface, and (c) a normalized spectrum of the air/cyclohexane, (b)/(a).

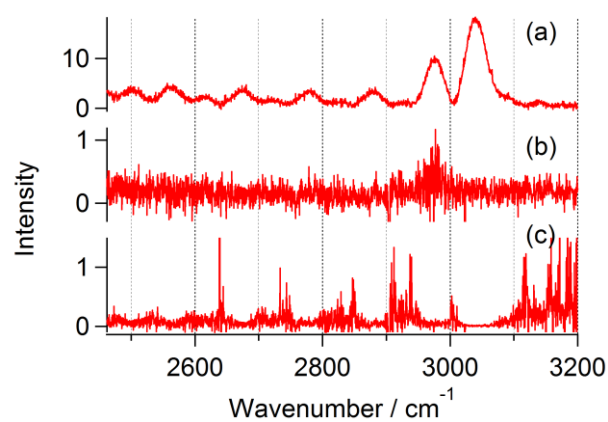


Fig. 3. Multiplex CARS spectra in the CH stretching region. (a) a raw (vibrationally nonresonant) spectrum of the air/LiNbO₃ crystal interface, (b) a raw spectrum of the air/cyclohexane interface, and (c) a normalized spectrum of the air/cyclohexane, (b)/(a).