

2P045

波長可変レーザーを用いたハイパーラマン顕微分光装置の開発と 二酸化チタンへの応用Ⅲ

¹筑波大院・数理

○山田慶春¹, 加納英明¹

Development of hyper-Raman microspectroscopic system using a tunable picosecond laser source and its application to TiO₂ III

○Yoshiharu Yamada¹, Hideaki Kano¹

¹Pure and applied Sciences, University of Tsukuba, Japan

[Abstract]

Hyper-Raman (HR) microspectroscopy is a unique method for detecting infra-red active or so-called silent vibrational modes with sub-micrometer spatial resolution. Owing to the nonlinear optical property of the HR process, HR microspectroscopy provides several advantages over conventional Raman microscopy such as little influence on hyper-Rayleigh scattering and inherent three-dimensional sectioning capability. In the present study, we first evaluated a HR image and second harmonic (SH) image of a TiO₂ substrate in the axial direction. Although both processes are originated from the two-photon excitation processes, intensity profiles in depth direction were different. It could be explained by the so-called Gouy phase shift. Second, by assuming the Boltzmann distribution, we estimated temperature of TiO₂ microparticles using the HR spectrum.

[序]

ハイパーラマン(HR)散乱は、赤外振動モードが活性となり、かつラマン・赤外ともに不活性であるサイレントモードも活性になり得るため、顕微鏡と組み合わせることでユニークな振動分光イメージング法を行うことができる非線形ラマン過程の一つである。HR 顕微鏡は、非線形光学過程に由来する高い三次元空間分解能を持ち、かつ励起光による妨害が少ないという特徴も有している。これまでの研究で、我々は波長可変レーザーを用いた顕微 HR 装置を開発し、二酸化チタン微粒子の HR 散乱分光イメージングを取得している[1]。本発表では、この装置の深さ方向イメージング及びサンプルの温度測定に応用した結果について発表する。

[装置開発]

光源にはパルス幅 6 ps, 繰返し周波数 76 MHz, 中心波長 1064 nm である cw モードロック Nd:YVO₄ レーザー発振器からの第二高調波を励起光とする光パラメトリック発振器(Optical parametric oscillator; 690-990 nm)を用いた。光源からの光は対物レンズ(Nikon, Fluor 40x NA 0.9)を用いて試料に照射され、試料からの HR 散乱の後方散乱成分を同じ対物レンズにより集めた。ダイクロイックミラーにより HR 散乱光は分光器へ導かれ、CCD カメラにより検出した。

[方法・結果]

図 1 にルチル型二酸化チタン単結晶の HR スペクトルを示す。第二高調波(Second Harmonic:SH)とフォノン由来の HR 散乱光が観測された。それぞれの光軸方向におけるイメージングの結果を図 2 に示す。これらは共に二光子過程であるが、信号強度の深さ依存性が異なっている。これは Gouy 位相シフトの寄与の違いにより説明できることがわかった。

次に本装置を温度測定に応用した。図 3 にアナターゼ型二酸化チタン微粒子の HR スペクトルを示す。261 cm^{-1} , 361 cm^{-1} , 844 cm^{-1} 及び -261 cm^{-1} , -361 cm^{-1} , -844 cm^{-1} の位置におけるバンドはそれぞれフォノン由来のストークス及びアンチストークス HR 散乱光である。ボルツマン分布を仮定するとアンチストークス/ストークス強度比は以下の式で表せる。

$$f(\Omega) \equiv \frac{I_{\text{anti-Stokes}}}{I_{\text{Stokes}}} \frac{(2\omega_i + \Omega)^{-4}}{(2\omega_i - \Omega)^{-4}} \cong \exp\left(-\frac{\hbar\Omega}{k_B T}\right)$$

I は HR 散乱強度、 ω_i は励起光の角振動数、 Ω は HR シフトの角振動数、 T は絶対温度、 \hbar は換算プランク定数、 k_B はボルツマン定数である。上式を用いて解析した結果を図 4 に示す。励起光の平均出力は 110 mW、尖頭出力は 241 W であった。直線の傾きから温度を見積もったところ、レーザー照射下のサンプル温度は $T=(6.1 \pm 1.2) \times 10^2$ [K] と見積もられた。

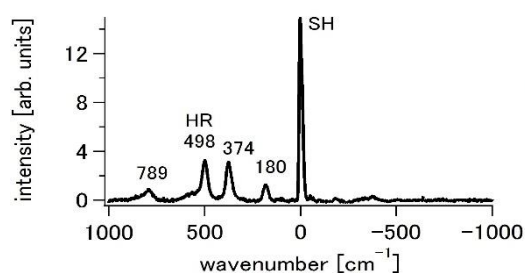


図 1 ルチル型二酸化チタン単結晶 n の HR スペクトル

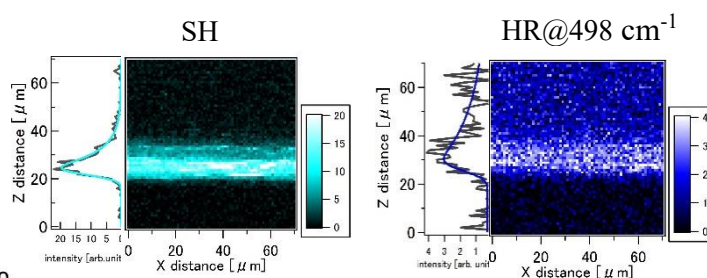


図 2 ルチル型二酸化チタン単結晶の SH 及び HR イメージ

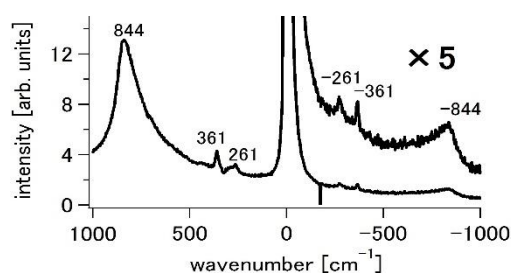


図 3 アナターゼ型二酸化チタン微粒子の HR スペクトル

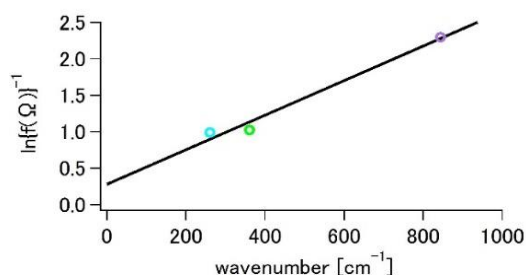


図 4 HR 散乱を用いた温度の見積もり

[参考文献]

- [1] K. Matsuzaki *et al.*, *Langmuir*, 29, 2471-2475(2013)
- [2] N. Fukutake, *Microscopy and Analysis*, ed. S. G. Stanciu(InTech, Rijeka, 2016) pp. 3-30
- [3] 山田, 加納, 第 10 回分子科学討論会, 3P056(2016)