

## 全内部反射測定に向けた 近赤外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 a near-infrared ultrabroadband multiplex CARS spectrometer for total internal reflection measurement

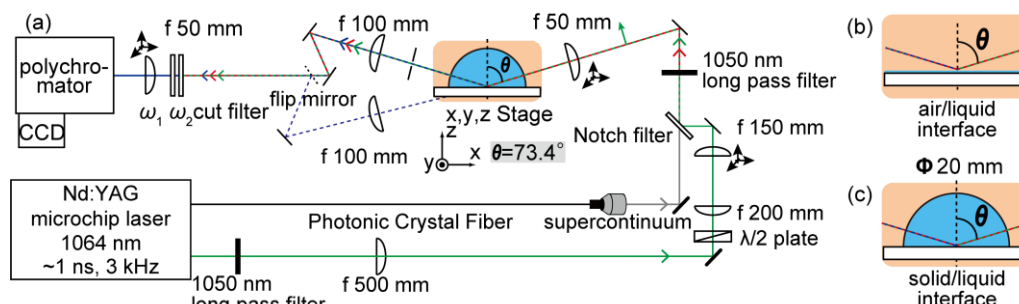
○Masayuki Ishikawa, Masanari Okuno, Taka-aki Ishibashi

*Graduate School of Pure and Applied Sciences, University of Tsukuba*

#### 【Abstract】

We have constructed a near-infrared ultrabroadband multiplex CARS spectrometer for measuring CARS spectra of the vicinity of solid/liquid interface in the total internal reflection (TIR) geometry. We used a nanosecond 1064 nm microchip laser as the pump laser and a supercontinuum (SC) generated from a photonic crystal fiber as the Stokes laser. Owing to the ultrabroadband SC (600–1900 nm), the spectrometer can excite multiple vibrational modes in the spectral range of more than  $2500\text{ cm}^{-1}$ , simultaneously. As a test measurement, a CARS spectrum of a  $\text{CaF}_2$ /ethanol interface was successfully obtained in the CH stretching region ( $2750\text{--}3050\text{ cm}^{-1}$ ). The incidence angles of  $\omega_1$  and  $\omega_2$  laser beams were  $73.4^\circ$  and the estimated depth of the probed volume was about 150 nm. This spectrometer will be applied to TIR-CARS measurement of lipid bilayer membranes at solid/liquid 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 $\omega_1$ 、ストークス光 $\omega_2$ )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 $\Omega$ 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。全内部反射(TIR)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、固体/液体界面近傍のCARS分光測定のための近赤外超広帯域マルチプレックスCARS分光装置を構築した。構築した装置は $\omega_2$ 光に波数幅 $2500\text{ cm}^{-1}$ を超えるスーパーコンティニューム光を用いており、空気/シクロヘキサン界面から $750\text{--}3050\text{ cm}^{-1}$ にわたる広い波数領域で振動バンドが観測できることを確認した。さらに、CH伸縮振動領域( $2750\text{--}3050\text{ cm}^{-1}$ )について、 $\text{CaF}_2$ /エタノール界面からTIR-CARSスペクトルを得ることに成功した。

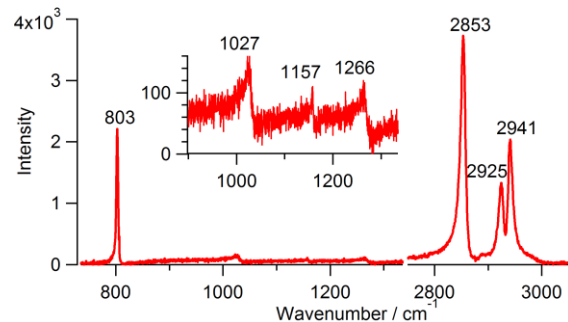


**Fig. 1.** (a) Experimental setup of the near-infrared ultrabroadband multiplex CARS spectrometer. Experimental geometries measured for (b) air/liquid interface and (c) solid/liquid interface in TIR.

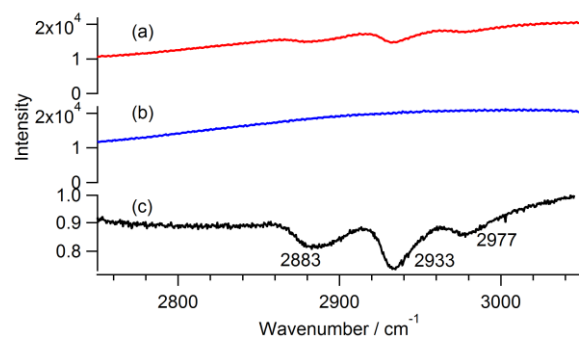
**【構築した装置】**構築した近赤外超広帯域マルチプレックス CARS 分光装置の模式図を Fig. 1a に示す。Nd:YAG マイクロチップレーザー (繰り返し 3 kHz, パルス幅  $\sim 1$  ns, 中心波長 1064 nm) を光源とし、狭帯域ポンプ光  $\omega_1$  (波数幅  $< 1$   $\text{cm}^{-1}$ ) とフォトニック結晶ファイバーを用いて超広帯域ストークス光  $\omega_2$  (波数幅  $> 2500$   $\text{cm}^{-1}$ , 波長域 0.6 $\sim$ 1.9  $\mu\text{m}$ ) を得た。ポンプ光は、ノッチフィルターによりストークス光と同軸に試料部へと導入した。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。 $\omega_1$ 、 $\omega_2$  の入射角は 73.4°、レーザーパワーはそれぞれ 22 mW、7 mW、偏光はそれぞれ P 偏光、ランダム偏光とした。気体/液体界面測定時は、テフロン製のセルに測定試料を 20 mL 満たし測定した。(Fig. 1b) 固体/液体界面測定時は、直径 20 mm の  $\text{CaF}_2$  半円筒型プリズムを使用した。(Fig. 1c)

**【結果・考察】**構築した装置を用いて空気/シクロヘキサン界面の指紋領域 (750-1350  $\text{cm}^{-1}$ ) と CH 伸縮振動領域 (2750-3050  $\text{cm}^{-1}$ ) を測定した結果を Fig. 2 に示す。測定は分光器の中心波長のみを変えて行った。2つの領域でシクロヘキサンに由来する振動バンドを観測できたことから、構築した装置で 750-3050  $\text{cm}^{-1}$  の広い波数領域にわたって CARS スペクトルを得られることを確認した。

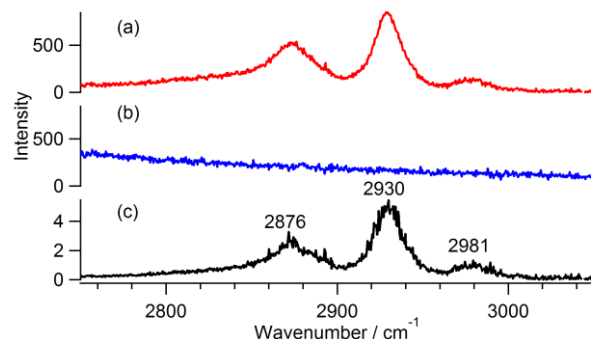
次に、 $\text{CaF}_2$ /エタノール界面の CH 伸縮振動領域を TIR-CARS 測定した結果を Fig. 3a に示す。 $\omega_1$ 、 $\omega_2$  の入射角 73.4° は  $\text{CaF}_2$ /エタノール界面の臨界角 71.3° より大きい。この実験条件では、固体/液体界面近傍の液体からの CARS 光は、深さ 150 nm 程度から発生していると見積られる。比較のため、空気/エタノール界面の CH 伸縮振動領域を CARS 測定した結果を Fig. 4a に示す。広帯域  $\omega_2$  レーザーのスペクトルは、それぞれ  $\text{CaF}_2$ /空気界面、空気/ $\text{GaAs}$  結晶界面から得られた振動非共鳴 CARS スペクトル (Fig. 3b, 4b) で規格化することで補正した。得られた TIR-CARS スペクトル (Fig. 3c) には、エタノールに由来する振動バンドが下向きに観測された。振動バンドの波数は、空気/エタノール界面から観測された上向きの振動バンドに近い波数で得られた。このように、構築した装置で TIR 配置での CARS スペクトルを測定できた。今後、 $\text{CaF}_2$  プリズム上に構築した脂質二重膜に、開発した装置を応用する予定である。



**Fig. 2.** Multiplex CARS spectra of air/cyclohexane interface in the fingerprint region (750-1350  $\text{cm}^{-1}$ ) and the CH stretching region (2750-3050  $\text{cm}^{-1}$ ).



**Fig. 3.** Multiplex TIR-CARS spectra of solid/liquid and solid/air interfaces in the CH stretching region. (a) a raw spectrum of the  $\text{CaF}_2$ /ethanol interface, (b) a raw (vibrationally nonresonant) spectrum of the  $\text{CaF}_2$ /air interface, and (c) a normalized spectrum of the  $\text{CaF}_2$ /ethanol interface.



**Fig. 4.** Multiplex CARS spectra of air/liquid and air/solid interfaces in the CH stretching region. (a) a raw spectrum of the air/ethanol interface, (b) a raw (vibrationally nonresonant) spectrum of the air/ $\text{GaAs}(110)$  crystal interface, and (c) a normalized spectrum of the air/ethanol interface.