

フェムト秒レーザーを励起光源に用いた テラヘルツ帯コヒーレント・ラマン分光手法の開発

谷 正彦, 山本 晃司, (福井大学)

1. はじめに

テラヘルツ(THz)帯においては近年フェムト秒レーザーを励起光源としたテラヘルツ時間領域分光法(THz-TDS)[1]が開発され、本誌でもすでに紹介されているように[2-3]さまざまな物質の吸収分光[4-9]やイメージング計測[10]に応用されるようになった。一方、吸収分光と相補的なラマン分光においては、THz帯を含む低波数域の分光は吸収分光ほど活発に研究、利用が行われていない。表面が平坦な半導体等の固体試料に対しては、市販の装置でも性能の良いものを用いれば数 cm^{-1} 程度の低波数域の測定も可能であり、これまでも多くの報告例がある。一方、表面が平坦ではない試料(例えば粉末状のもの)や、大きな生体分子(タンパク質、DNA等)の溶液試料に対しては、励起光のレーリー散乱が強く、THz帯(数 cm^{-1} ~数 100 cm^{-1})の低波数のラマン散乱分光は容易ではない。しかし、水溶液中の分子の分光や水分を多く含む試料のTHz領域の応答を調べる上で、THz-TDSを含む吸収分光では、水の強い吸収に妨げられるため、定量的な分光が困難になるが、ラマン分光では吸収分光よりも水の影響が少なくて済む(水によるラマン散乱強度は小さい)という利点がある。また、ラマン分光では、励起光(通常可視または近赤外光)の波長程度の高い空間分解能を得ることができる。さらにCARS(Coherent Anti-Stokes Raman Scattering)などのコヒーレントラマン分光では、通常のラマン分光よりも $10^5\sim 10^6$ 倍程度の強い散乱信号が得られるため、イメージング応用に適している。そこで筆者らは数年前より、溶液状態の生体分子の計測と分光イメージングを目的としたテラヘルツ帯のコヒーレントラマン分光法の技術開発を行ってきた。励起レーザーとしては、コヒーレントラマン分光によく用いられるナノ秒、ピコ秒の単色光源ではなく、広帯域のフェムト秒レーザーを用いて、コヒーレントラマン散乱信号を時間領域で検出する手法(フェムト秒レーザーによるテラヘルツ帯時間領域コヒーレントラマン散乱分光法)を採用している。フェムト秒レーザーはTHz-TDSと共通の光源として用いることができるという利点もある。現時点では生体組織等の分光イメージングに応用できるまでには至っていないが、本解説では筆者らが「テラヘルツ帯時間領域コヒーレントラマン散乱分光」と呼んでいるその手法の原理説明と、原理実証としてTHz帯の半導体光学フォノンバンドをCARSあるいは逆ラマンスペクトルとして観測した例について紹介する。

2. フェムト秒レーザーによるテラヘルツ帯時間領域コヒーレントラマン散乱分光の原理

さて、テラヘルツ帯時間領域コヒーレントラマン散乱分光について述べるまえに、ラマン散乱分光の基本について簡単に(厳密さは多少犠牲にして)説明しておくことにする。分子あるいは結晶格子に電場 \mathbf{E}_0 がかかると分極 \mathbf{P} が誘起される。線形な応答の範囲では \mathbf{P} は \mathbf{E}_0 に比例するので、その比例係数を α とすると

$$\mathbf{P} = \alpha \mathbf{E}_0 \quad (1)$$

で表される。ここで \mathbf{P} は分子1個の分極と考えてもよいが、単位体積あたりに分子または結晶格子によって誘起される巨視的な分極と考えることにする。 α は分子(または結晶格子)に依存す

るとともに、熱的に励起された分子振動、格子振動などによって分子が周期的に変形するとその周期的変形に応じて α も周期的に変化する。ここで α が振動数 $\delta\omega$ で周期的に変動する分子（または結晶格子）に、入射電場 \mathbf{E}_0 の振幅が一定で周波数が ω_0 のレーザー光が入射した場合、 \mathbf{P} は入射レーザー光と同じ周波数 ω_0 で振動する成分に加えて、 α の振動数 $\delta\omega$ との和周波数 $\omega_0 + \delta\omega$ および差周波数 $\omega_0 - \delta\omega$ で振動する成分を持つようになる。つまり \mathbf{P} は ω_0 , $\omega_0 + \delta\omega$, $\omega_0 - \delta\omega$ の3つの成分で振動することになる。変動する電気分極からは $\partial^2 \mathbf{P} / \partial t^2$ に比例した電磁波が放射（双極子放射）されるので、分子からは入射電場と同じ周波数 ω_0 の光（レーリー散乱光）、分子（格子）振動周波数 $\delta\omega$ だけプラスに周波数シフトした周波数 $\omega_0 + \delta\omega$ の光（アンチストークス光）、分子（格子）振動周波数 $\delta\omega$ だけマイナスに周波数シフトした $\omega_0 - \delta\omega$ の光（ストークス光）が散乱光として放射されることになる。分子振動が熱的に励起される場合、振動の振幅はあまり大きくなく、またそれぞれの振動の位相はばらばら（インコヒーレント）であるため、個々の分子からの放射は、干渉により強め合う場合と、弱め合う場合が半々となり、それほど大きな散乱強度は得られない。したがって、アンチストークス光、ストークス光はレーリー散乱光に比べて通常非常に微弱である。このため、性能のよいノッチフィルターと分光器を用いてレーリー散乱光を抑え、高感度の光電子増倍管や CCD カメラなどを用いてアンチストークス光あるいはストークス光を観測するのが通常のラマン散乱（自発ラマン）分光である。なお、 \mathbf{P} はベクトルであり、その成分は入射電場のベクトル成分に依存するので α は一般には単なる定数（スカラー量）ではなくテンソル量（ラマンテンソル）となる[注]。

さて、入射電場として \mathbf{E}_0 に加えてそれぞれ振動数が ω_1 および ω_2 の \mathbf{E}_1 と \mathbf{E}_2 が入射し、これらの3つの波の相互作用で分極 \mathbf{P} が誘起される場合を考えよう。すると (1) 式は

$$\mathbf{P} = \alpha \mathbf{E}_0 \mathbf{E}_1 \mathbf{E}_2 \quad (2)$$

のように書き表すことができる。 \mathbf{E}_1 と \mathbf{E}_2 の周波数差が分子（格子）振動周波数 $\delta\omega$ と一致したとき ($\delta\omega = |\omega_1 - \omega_2|$)、分子は共鳴効果により強制的振動し、その位相がそろって（コヒーレントに振動する）ので、 \mathbf{P} は振動数 $\delta\omega$ で強く変動することになる。このとき、先ほど通常のラマン散乱で説明したように入射電場 \mathbf{E}_0 の散乱光には ω_0 , $\omega_0 + \delta\omega$, $\omega_0 - \delta\omega$ の3つの周波数成分が含まれることになる。この場合、周波数 $\omega_0 + \delta\omega$ あるいは $\omega_0 - \delta\omega$ の散乱光はコヒーレント効果により通常のラマン散乱光よりも何桁も増強される（ N 個の分子がコヒーレントに放射すると、個々の分子による放射強度の N 倍ではなく、 N^2 倍の放射強度となる）。周波数 $\omega_0 + \delta\omega$ の散乱光をコヒーレントアンチストークスラマン散乱 (Coherent Anti-Stokes Raman Scattering, CARS)、周波数 $\omega_0 - \delta\omega$ の散乱光をコヒーレントストークスラマン散乱 (Coherent Stokes Raman Scattering, CSRS) と呼ぶ。通常3つの周波数の異なるレーザー光を準備するのは大変なので、 \mathbf{E}_0 の周波数を \mathbf{E}_1 または \mathbf{E}_2 の周波数 (ω_1 または ω_2) に一致させることが多い。このとき、各光波の位相も考慮して(2)式を書き直すと

$$\text{CARS} : \mathbf{P}(\omega_1 + \delta\omega) = \alpha \mathbf{E}_1(\omega_1) \mathbf{E}_1(\omega_1) \mathbf{E}_2^*(\omega_2) \quad (\omega_1 + \delta\omega = \omega_1 + \omega_1 - \omega_2, \omega_1 > \omega_2) \quad (3a)$$

$$\text{CSRS} : \mathbf{P}(\omega_2 - \delta\omega) = \alpha \mathbf{E}_1^*(\omega_1) \mathbf{E}_2(\omega_2) \mathbf{E}_2(\omega_2) \quad (\omega_2 - \delta\omega = \omega_2 + \omega_2 - \omega_1, \omega_2 > \omega_1) \quad (3b)$$

ここで \mathbf{E}^* はその光波の位相が \mathbf{E} に対して 180 度ずれている（複素共役である）ことを示す。(3a)式で表される CARS は、分子（または格子振動）が ω_1 と ω_2 の光子と相互作用し、3次の非線形光学過程で周波数 $\omega_1 + \delta\omega (= \omega_1 + \omega_1 - \omega_2)$ の光子を生成する過程に相当する。(3b)式で表される CSRS は、分子（または格子振動）が ω_1 と ω_2 の光子と相互作用し、3次の非線形光学過程で周波数 $\omega_2 - \delta\omega (= \omega_2 + \omega_2 - \omega_1)$ の光子を生成する過程に相当する。コヒーレントラマン散乱には CARS

と CSRS のほかに、分子（または格子振動）が ω_1 と ω_2 の光子と相互作用し、3次の非線形光学過程で周波数 $\omega_1 (= \omega_1 - \omega_2 + \omega_2)$ の光子が消滅する逆ラマン散乱(Inverse Raman Scattering, IRS), および分子（または格子振動）が ω_1 と ω_2 の光子と相互作用し、3次の非線形光学過程で周波数 $\omega_2 (= \omega_2 + \omega_1 - \omega_1)$ の光子が生成する誘導ラマン利得散乱(Stimulated Raman Gain Scattering, SRGS)がある。それぞれの散乱過程に対応する非線形分極は次の式で表される。

$$\text{IRS} : \mathbf{P}(-\omega_1) = \alpha \mathbf{E}_1^*(\omega_1) \mathbf{E}_2(\omega_2) \mathbf{E}_2^*(\omega_2) \quad (-\omega_1 = -\omega_1 + \omega_2 - \omega_2, \omega_1 > \omega_2) \quad (3c)$$

$$\text{SRGS} : \mathbf{P}(\omega_2) = \alpha \mathbf{E}_2(\omega_2) \mathbf{E}_1(\omega_1) \mathbf{E}_1^*(\omega_1) \quad (\omega_2 = \omega_2 + \omega_1 - \omega_1, \omega_1 > \omega_2) \quad (3d)$$

IRS および SRGS は、入射波 \mathbf{E}_1 から \mathbf{E}_2 へエネルギーが変換する過程の裏と表に対応している。すなわち、誘導ラマン散乱過程（より一般的には 4 光波混合過程）により、 ω_1 の光子の一部が ω_2 に変換され、 \mathbf{E}_1 の強度が減り、 \mathbf{E}_2 の強度が増える光学過程をそれぞれ観測しているのである。

さて、上記のようなコヒーレントラマン散乱を引き起こすためには、通常は ω_1 と ω_2 の励起光に対応して 2 台の波長可変光源（波長可変レーザーもしくは光パラメトリック発振を用いた光源）を使用しなければならず、必然的に自発ラマン散乱を観測する場合よりもコヒーレントラマン散乱の分光装置は大掛かりになるという欠点があった。さらに、sub-THz 帯(<30 cm⁻¹)のスペクトルを得るには、励起レーザーのスペクトル線幅を極力狭くするとともに(<1 cm⁻¹)、レーザ光の影響を高性能のノッチフィルター等で除去する必要があり、sub-THz 帯を含む低波数域で高 SN 比のコヒーレントラマン分光を得るのはそれほど容易ではない。そこでこれらの問題を克服するために、周波数チャープしたフェムト秒レーザーを用いる以下のような手法を開発した。以下では CARS を例にとり説明するが、この手法は CARS 以外の他のコヒーレントラマン分光にも適用できる。

フェムト秒レーザーのスペクトルはそのパルス幅に応じて、数THz～数10 THzの帯域を持っている。回折格子対などを用いてフェムト秒レーザーに線形な周波数チャープを加え、2つに分離(\mathbf{E}_1 と \mathbf{E}_2 に対応させ、Pump1及びPump2とする)したあと、適当な時間差($\Delta\tau$)をつけて再び重ね合わせると、 $\Delta\tau$ に応じた差周波数($\delta\omega \sim$ 数THz)の光ビートを発生させることができる。この光ビートを試料に入射させると、差周波数 $\delta\omega$ だけup-shiftし、かつ周波数チャープしたCARS光を得ることができる(図1左)。このCARS光は $\delta\omega$ が小さければ周波数軸上ではスペクトルがPump1及びPump2と重なるので分離することができないが、それぞれの周波数チャープ光に逆分散を加えることで、もとのフェムト秒のパルスに変換し、時間領域で分離することができる(図1右)。時間領域で分離されたCARS光はup-conversionなどの手法で検出することが可能である。この手法ではフェムト秒レーザーは1台でよく、また分光器やフィルターを必要としない。さらに、Pump2の CSRS光の検出によりCSRS分光を行うことができる。またPump1とPump2のコヒーレントラマン散乱による強度変化を検出することにより、それぞれ逆ラマン分光(IRS分光)、誘導ラマン利得分光(SRGS分光)を行うことができる。

筆者らが時間領域コヒーレントラマン分光法の研究を開始したのとほぼ同時期に、上記のような2つの周波数チャープしたフェムト秒レーザーパルスをPump光として用いる手法が Hellererらによって報告されている[11]。Hellererらはこの手法を”spectral focusing”と呼んでいるが、高い波数域の測定であったため、周波数チャープしたCARS信号光をパルス圧縮せず、回折格子型分光器などで周波数分離して検出している。しかし、THz帯では信号光とPump光は周波数的にオーバーラップしているため、回折格子などの分散素子で信号光をPump光から分離することができず、そのままでは”spectral focusing”の手法は使えない。このため、先に述べたように信号光お

よびPump光をパルス圧縮してフェムト秒の超短光パルスに変換し、同じフェムト秒レーザー光源から分離したProbe光で和周波発生などの手法で時間領域検出するのが本手法の特徴である。フェムト秒レーザー増幅におけるChirped Pulsed Amplification (CPA)をご存じの方は、その類似性に気付かれたことと思う。CPAとの違いは時間領域コヒーレントラマン分光では、チャープパルスは増幅されるのではなく、コヒーレントラマン散乱過程により変調されていることである。

ここで時間領域コヒーレントラマン分光法の帯域と分解能について触れておく。コヒーレントラマン信号はPump光に含まれる2つ周波数成分間の差周波数で発生するので、Pump光のスペクトル帯域が観測帯域の上限となる（従って、よりパルス幅の狭いPump光を用いたほうが観測帯域は広がる）。一方、周波数分解のほうは、2つの周波数チャープパルスで発生する光ビートパルス列の時間幅 ΔT の逆数で決まる。すなわち周波数分解を $\Delta\nu$ とすると $\Delta\nu(=\Delta\omega/2\pi)=1/\Delta T$ である。光ビートの時間幅 ΔT はビート周波数（＝ラマン周波数） $\nu\sim 0$ で最大で、 ν が大きくなるにつれて単調に減少するため、周波数分解 $\Delta\nu$ はラマン周波数が小さい時に小さく（すなわち周波数分解能が良い）、ラマン周波数が大きくなるほど大きくなる（すなわち周波数分解能が悪くなる）。 $\nu\sim 0$ 付近で得られる最小周波数分解 $\Delta\nu_m$ は、もとのフェムト秒レーザーのパルス幅を δt 、Pump光の周波数チャープ率を b 、 ΔT_m を周波数チャープパルスの幅とすると $\Delta\nu_m=1/\Delta T_m=\delta t \cdot b$ で与えられる。したがって、周波数分解を良くするためには (i) できるだけ幅の狭いレーザーパルスを光源に使い、(ii) 高い周波数チャープ率を与えて、できるだけパルスをストレッチ（延伸）させればよいことが分かる。

注： α や E はそれぞれテンソル、ベクトルであるので、テンソルとベクトルの演算の表現として式は(1)～(3)厳密なものではない。しかしここでは話をややこしくせず、本質の理解のためにはいずれもスカラー量としての掛け算として理解しておいて差し支えない。

3. 装置概要

図2に時間領域コヒーレントラマン分光装置の模式図を示す。励起光源には1 kHz 繰り返しのチタンサファイアレーザー再生増幅器（中心波長約800 nm、パルス幅約120 フェムト秒）を使用した。フェムト秒レーザーはまず、Pump光とProbe光に分けられたあと、Pump光はStretcher（回折格子とレンズ対で構成）により正の群速度分散が与えられ、約20 ps程度にまで延伸した周波数チャープパルスとなる。周波数チャープしたPump光はマイケルソン型の干渉計によりPump1とPump2に分けられ、相対的な時間遅延 $\Delta\tau$ が与えられたあと、再び重ね合わせられる。Pump1とPump2との干渉により、Pump光には光ビート（うなり）が生じ、その周波数は $\Delta\tau$ に依存したPump1とPump2間の差周波数で決まる。この光ビートを試料に入射させたあと、Compressorで、もとのフェムト秒パルスに戻す。CARS信号は時間領域でPump1に対して、Pump2と反対側の時間領域に $\Delta\tau$ だけ離れたところに現れるので、これを非線形光学結晶(BBO結晶)中でProbe光(信号光との相対遅延時間を τ_1 とする)との和周波発生(SFG)により波長約400nmの光に変換する。波長変換された信号光はGaPフォトダイオードまたはフォトマルで検出する。測定の感度を高めるため、Pump1またはPump2を光チョッパーで変調し、検出器からの信号をロックイン検波する。逆ラマン信号を検出する場合は、波長変換されたPump1のPump2による強度変化を、Pump2を変調することで差分検波する。逆ラマン分光ではPump1

を波長変換しなくても原理的には信号検出が可能だが、波長変換により試料による散乱、迷光による背景ノイズを低減することができる。

4. 測定例

GaSe 単結晶(c 軸カット, 厚さ 1 mm)の CARS スペクトルを測定した結果を図 3 に示す[12]。0.6 THz 付近に GaSe の光学フォノン(c 軸に垂直な面のスライド振動に対応したモード)[13]による共鳴が確認できる。この測定結果から分かることは (i) 非共鳴 CARS 信号(周波数にほとんど依存せず, 電子励起が関与した応答)の寄与が大きい, (ii) 振動モードによる共鳴スペクトルはいわゆる「分散型」, すなわち共鳴周波数を中心に極小と極大を示す[14]。これらは従来から知られていたことであるが, 本手法においても, 振動や緩和モードに対応した CARS スペクトルを得るためには非共鳴信号抑制が重要な技術課題であることが分かる。

次に逆ラマン分光により GaSe を測定した。その結果を図 4 に示す。0.6 THz 付近, および 4 THz 付近に光学フォノンによる共鳴ピークが観測されていることが分かる。逆ラマン信号は CARS 信号よりも約一桁大きく, CARS 測定の場合のように Probe 光の光学遅延 τ_1 を $\Delta\tau$ と同時に走査する必要がないので, CARS 測定よりも高い SN 比が得られ, かつ簡便である。また, 逆ラマン分光では 3 次の非線形感受率の虚部に対応する信号が得られるため, 共鳴スペクトルも CARS の場合のように分散型の反対称スペクトルではなく, 対称型となる。しかし, 非共鳴信号と思われる大きなバックグラウンドが CARS 同様支配的になるため, この非共鳴バックグラウンドの抑制が生体分子分光やイメージングを行う際には必要となる。

この非共鳴バックグラウンドを抑制するために偏光 CARS(P-CARS と略称されることが多い)[15-16]と呼ばれる手法を逆ラマン測定に適用することを試みた。すなわち, Pump1 と Pump2 の相対的な偏光角を制御することで, 非共鳴信号の偏光方向と共鳴信号の偏光方向をずらしておき, 偏光フィルターで非共鳴信号に対応する偏光成分を除去する。このようにすることで, 共鳴信号そのものも強度がいくらか抑制されるが, 非共鳴信号の大部分を抑制することができる。そのようにして測定した GaSe の 0.6 THz 付近の逆ラマンスペクトルを図 5 に示す。非共鳴成分が抑制された結果, 0.6 THz 付近の光学フォノンによる共鳴ピークが明瞭に測定されていることが分かる。

5. まとめ

本解説で紹介したコヒーレントラマン分光法は sub-THz~THz 領域のコヒーレントラマンスペクトルを得るために, フェムト秒レーザーを用い, 時間領域で信号を検出する点が大きな特長である。より短パルスのフェムト秒レーザーを用いることで, より高い波数帯域での測定が可能になり, かつより低周波数のコヒーレントラマンスペクトルの観測が可能になる。一方, 生体分子のような信号強度の弱い試料に適用するためには SN 比を改善する必要がある。コヒーレントラマン散乱および測定に用いた SFG の効率はそれぞれ励起光強度の 3 乗, 2 乗に比例する。このためコヒーレントラマン散乱信号は励起光強度の揺らぎに対応して大きく揺らぐ。SN 比を改善するためには, この励起レーザーの強度揺らぎによる信号の揺らぎ(Noise)を抑制する必要がある。揺らぎを抑制するためにはレーザーパルス強度での規格化, 高繰り返しフェムト秒レーザーを用いて信号の平均化を行うなどの工夫が必要である。

参考文献

- [1] M. Hangyo *et al.*: Int. J. Infrared Millimeter Waves **26** (2005) 1661.
- [2] 谷 正彦, 山口真理子, 宮丸文章, 山本晃司, 萩行正憲: 解説「テラヘルツ電磁波パルスを用いた生体分子分光 --テラヘルツ時間領域分光法によるアミノ酸の低振動数モードの測定--」, 光アイアンス第 15 巻第 1 号, pp.9-14 (2004 年 1 月, 日本工業出版)
- [3] 谷正彦, 萩行正憲: 「フェムト秒固体レーザーを用いたテラヘルツ波の発生と応用」, 光アイアンス第 21 巻第 6 号, 特集「固体レーザー波長変換技術と応用」, pp.15-20 (2010 年 6 月, 日本工業出版)
- [4] K. Yamamoto *et al.*: Biophys. J. **89** (2005) L22.
- [5] M. Yamaguchi *et al.*: Appl. Phys. Lett. **86** (2005) 053903.
- [6] T. M. Korter *et al.*: Chem. Phys. Lett. **418** (2006) 65.
- [7] M. Walther *et al.*: Chem. Phys. **288** (2003) 261.
- [8] P. F. Taday *et al.*: J. Pharm. Sci. **92** (2003) 831.
- [9] M. Kawase *et al.*: Anal. Sci. **25** (2009) 1483.
- [10] K. Kawase: Optics & Photonics News, October 2004 Issue (2004) 34.
- [11] T. Hellerer *et al.*: Appl. Phys. Lett. **85** (2004) 25.
- [12] Tani *et al.*: Appl. Phys. Express, **3** (2010) 072401.
- [13] T. J. Wieting and J. L. Verble: Phys. Rev. **B 5** (1972) 1473.
- [14] M. C. Levenson: IEEE J. Quantum Electron. **10** (1974) 110.
- [15] J. -L. Oudar *et al.*: Appl. Phys. Lett. **34** (1979) 758.
- [16] J. -X. Cheng *et al.*: Opt. Lett. **26** (2001) 1341.

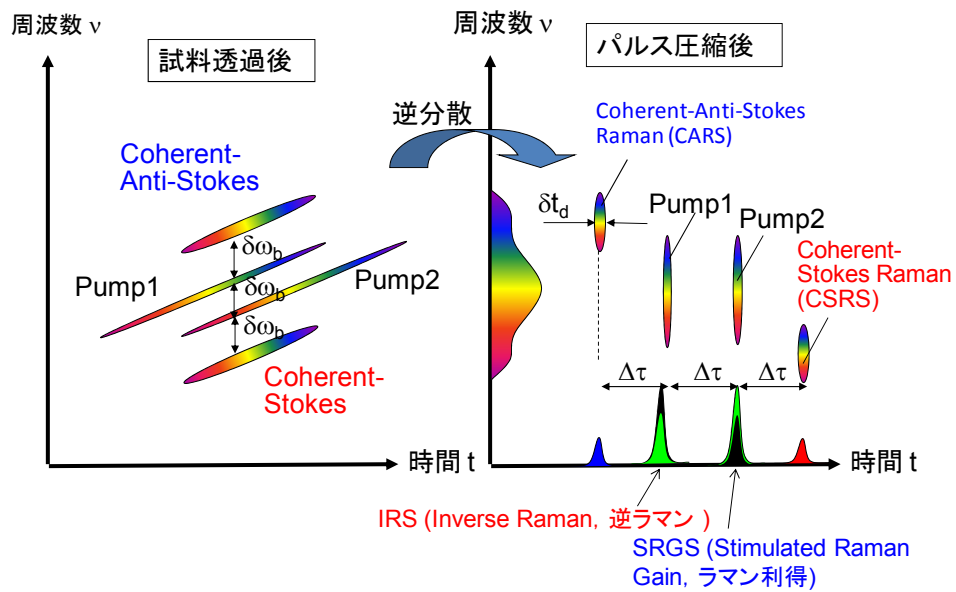


図 1. 周波数チャープした Pump1 及び Pump2 光によるコヒーレントラマン散乱光の発生(左)および、逆分散を加えることによる周波数-時間軸上での分離の様子。

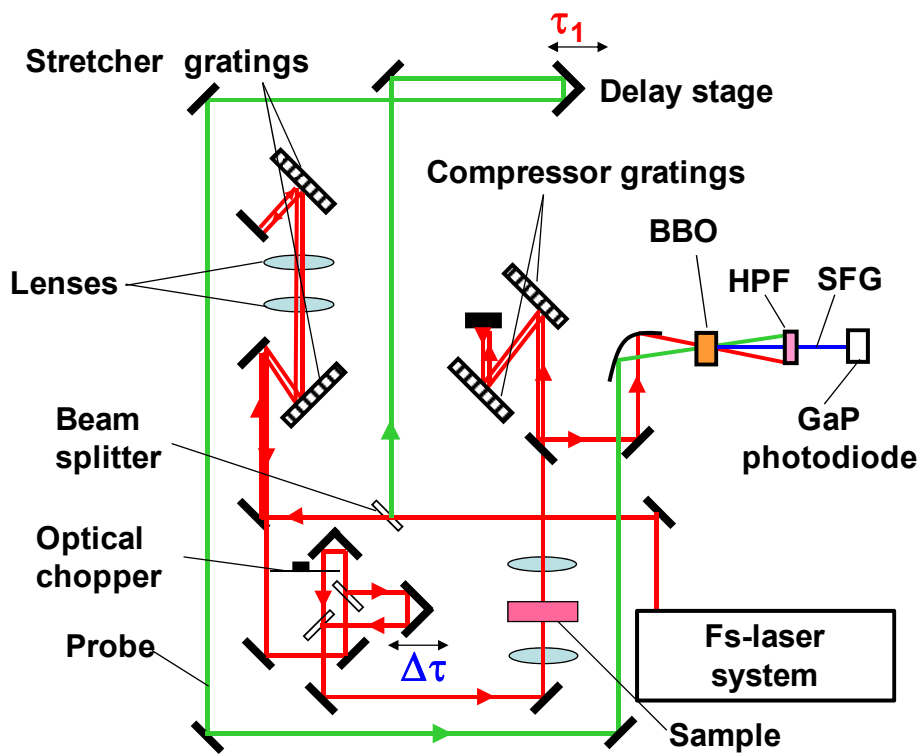


図 2. 時間領域コヒーレントラマン分光装置の模式図

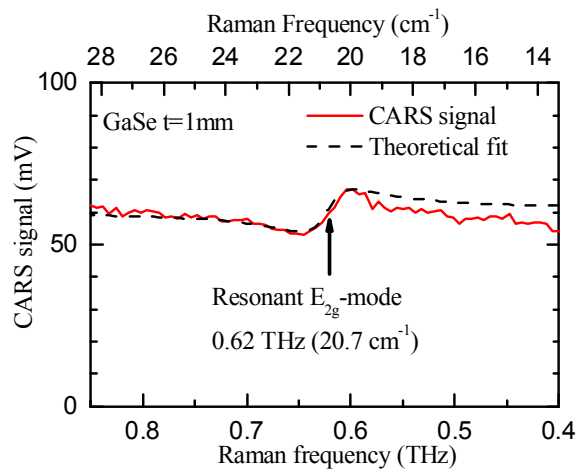


図 3. GaSe の 0.6THz 付近の光学フォノンバンドの CARS スペクトル。

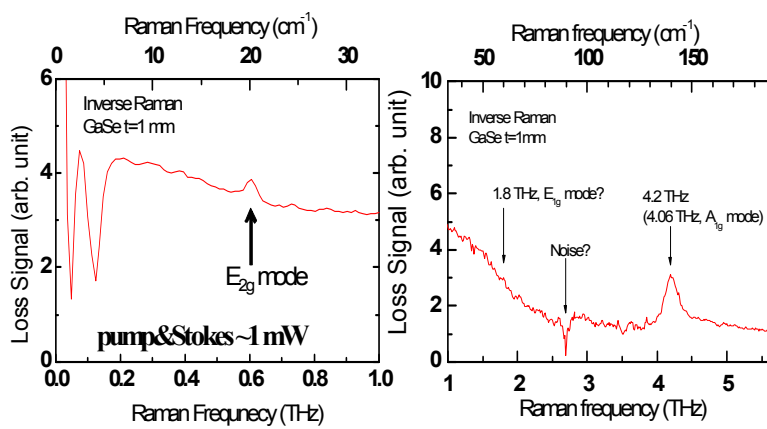


図 4. GaSe の逆ラマンスペクトル

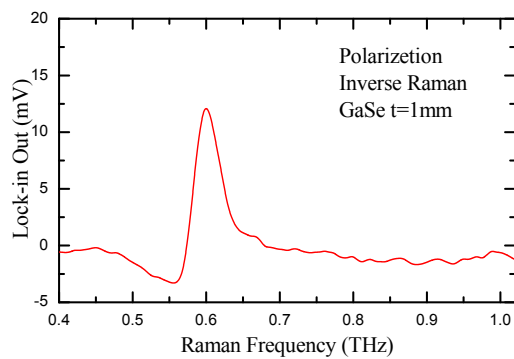


図 5. GaSe の 0.4~1THz 領域の偏光逆ラマンスペクトル