

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¹, 山本 晃司¹, 日比 雅和¹, 山口 真理子²

¹福井大学・遠赤外領域開発研究センター 〒910-8507 福井県福井市文京 3-9-1

²奈良先端科学技術大学院大学・物質創成科学研究科 〒630-0192 奈良県生駒市高山町8916-5

Development of Coherent Raman Spectroscopy in Terahertz Frequency Region Using Femtosecond Laser

Masahiko Tani,¹ Kohji Yamamoto,¹ Masakazu Hibi,¹ and Mariko Yamaguchi²

¹Research Center for Development of Far-Infrared Region, University of Fukui, 3-9-1 Bunkyo, Fukui
910-8507, Japan

²Graduate School of Materials Science, Nara Institute of Science and Technology, 8916-5 Takayama, Nara
630-0192, Japan

E-mail: tani@fir.u-fukui.ac.jp

synopsis

Aiming for investigation of dynamics of biomolecules in terahertz (THz) frequency region, a method of coherent Raman spectroscopy using frequency-chirped optical pulses has been developed. Firstly, the principle of the method is explained, and then a few examples of coherent Raman spectroscopy for a semiconductor sample (GaSe), as the proof-of-principle demonstration, are presented. For applications to biomolecules, which have smaller Raman activities in general than semiconductors, it is required to improve the signal-to-noise ratio (SNR) of the measurement with this method. To suppress the non-resonant background, the coherent inverse Raman spectroscopy with the polarization-controlled pump has been performed and the resonant optical phonon band of GaSe at around 0.65 THz has been clearly observed with a low non-resonant background. The high-frequency limit of the measurement system has been extended from 5 THz to about 15 THz by replacing the pump femtosecond laser (~120 fs) with a more short pulse femtosecond laser (~40 fs). Several techniques for further improvement of the SNR are suggested.

Key words: Terahertz, coherent Raman, Coherent Anti-Stokes Raman Spectroscopy (CARS), inverse Raman, femtosecond laser, GaSe

和文要旨

周波数チャープパルスを励起光に用いたテラヘルツ周波数帯のコヒーレントラマン分光法について報告する。まずその原理について説明し、次いで半導体試料であるGaSeを用いた原理実証的な測定例を示す。本手法の開発動機はもともと生体分子のテラヘルツ周波数領域での振動モードをコヒーレントラマン分光で測定することにあつた。しかし、テラヘルツ帯での生体分子のラマン散乱効率は一般に半導体など固体無機試料に比べて小さく、生体分子に適用するためには信号対雑音比の改善が求められる。また、水溶液状態にある生体分子の測定には水の非共鳴信号の寄与が大きく振動モード由来の共鳴信号が埋もれてしまうため、非共鳴信号を抑制し、信号コントラストを上げる工夫も必要である。そのため励起光の偏光を制御して、非共鳴信号を抑制する“偏光逆ラマン分光”を試みた。また従来よりも短パルスのレーザー光を用いてコヒーレントラマン信号の測定帯域の拡大を行った。信号対雑音比の改善手法について検討する。

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、さまざまな物質の吸収分光[2-9]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関係にあるラマン分光においても、以前よりTHz帯を含む低波数域の分光が行われている。生体分子関連ではそれほど報告例は多くないが、たとえば酵素タンパク質の1種であるLysozymeについては文献[11, 12]などに報告がある。最近、生体分子のTHz帯での振動分光に興味を持たれるようになってきているが、それはおよそ以下のような理由による。

タンパク質などの生体高分子は、水素結合やファンデルワールス力、疎水性相互作用など比較的弱い相互作用を媒介として、機能発現に必要な固有高次構造を形成あるいは変化させており、その相互作用のエネルギーはちょうどTHz帯に対応している。このためTHz帯の大振幅かつ非線形な振動モードが生体分子の熱力学的特性に大きな影響を与え、ひいては構造変化や情報伝達に関与しているのではないかと推定されている。実際、タンパク質の基準モード解析では、分子全体が大きく振動するモードがTHzの領域($<120\text{ cm}^{-1}$)で確認されている[13-14]。また振動の周波数が低いほど振幅および非調和性が大きくなり、サブTHz($<30\text{ cm}^{-1}$)の領域のモードが分子全体のエントロピーすなわち熱力学的特性を支配していることが示唆されている[13]。このようなことからTHz帯の振動スペクトルはタンパク質を含む生体分子の機能やダイナミクスを探る上で重要な情報を提供するものと考えられている。

しかしながら、自然状態に近い水溶液状態では水の強い吸収のためにTHz-TDSのような吸収分光では観測が容易ではない。一方ラマン分光では水分子の影響がTHz帯の吸収分光に比べて少なく、高い空間分解能が得られるという利点がある。ただし、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、低波数とくに 100 cm^{-1} 以下のラマンスペクトルを測定するためにはトリプルモノクロメーターを用いたり、高性能のノッチフィルターを用いたりするなどしてレーリー光および迷光をうまく除去する工夫が必要になる。たとえば最近ではヨウ素分子ガスの

吸収線をノッチフィルターに用いた低波数ラマン分光法が報告されている[15]。

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 $10^5 \sim 10^6$ 倍程度強い信号が得られるため、イメージング应用到している。そこで筆者らは数年前より、溶液の生体分子の計測と分光イメージングを目的としたTHz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を提案している。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。また生体分子計測に向けた信号対雑音比（SN比）改善の検討を行う。

1. 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る。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振動し, その位相がそろ(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

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

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

ここで \mathbf{E}^* はその光波の位相が \mathbf{E} に対して符号が反転している(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}), レーザー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る, 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(E_1 と 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($\delta\omega$ ~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[16]。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 (単位時間当たりの瞬時周波数変化率)、 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) 低い周波数チャープ率で、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(同じスペクトル幅を持つ光パルスに対しては周波数チャープ率が低いほうがパルス幅は広がる)。

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。

2 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，または約40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。

3. 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[17]。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)[18]

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[19]。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) [20-21] 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。

4. 測定の広帯域化

本手法の測定帯域は先に述べたように，用いるフェムト秒レーザーのスペクトル帯域，あるいはパルス幅の逆数で制限されている。言い換えると，よりパルス幅の狭いフェムト秒レーザーを用い

ることで測定帯域を拡げることができる。

図 6 はパルス幅約 40 fs のフェムト秒レーザーを用いた場合の GaSe(*c*-cut, 厚さ 1 mm)の逆ラマンスペクトルを測定した結果である。縦軸は励起光の損失（逆ラマン信号に相当）を表す。横軸は2つの励起パルスの相対時間遅延 $\Delta\tau$ であり、励起光のビート周波数に比例している。ゼロ遅延時間にある鋭く大きなピークは2つの励起光が重なったとき（ゼロビート周波数に相当）のバースト信号である。その右側すぐ(1.1 ps)に現れている小さいピークは約 0.6 THz にある GaSe の *c* 軸に垂直な面間のスライド振動モード(E_{2g} mode), 7.9 ps 付近の明瞭なピークは 4 THz にある全対称光学フォノンモード (A_{1g} mode), 18.7 ps 付近の弱いピークは 9.3 THz にあるラマン活性な光学フォノンモード (E_{2g} mode) である[19]。これらのバンドを基準とすると、非共鳴バックグラウンド信号（非共鳴な 4 光波混合によると思われる）が 15 THz(遅延時間で 30 ps)付近まで伸びており、測定帯域がその周波数まで確保できていることが分かる[22]。

5. 課題と展望

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。今後、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 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 4 乗に比例し、その揺らぎに対応して大きく揺らぐ。これが雑音 (Noise) の大きな要因になっていると思われる。また振動モードによる共鳴信号よりも大きな非共鳴信号が揺らぐことで、さらに SN 比を低下させている。SN 比の改善には(i)より繰り返し周波数の高いレーザーを用いる, (ii) probe 光の自己 SHG を参照光に用いた信号の差分, もしくはバランス検出, および(iii) Pump1 と Pump2 の干渉計の光路長に変調をかけて, Pump1 と Pump2 の時間遅延に対する微分信号（周波数領域では周波数微分に相当）を得るなどの対策が考えられる。繰り返し周波数が 80MHz 程度の通常のモード同期チタンサファイアレーザーを用いた筆者らの実験では、パルスあたりのエネルギーが小さくなり過ぎ、繰り返しによる平均化で絶音成分は抑制

できるものの、十分な信号強度が得られず、かえって SN 比の低下を招く結果となった。十分な励起光の強度を維持し、かつ平均化による雑音抑制効果を得るには、100kHz 程度のフェムト秒レーザー増幅器を用いるのが適当と思われる。

以上、フェムト秒レーザーを励起光源に用いた低波数域 (THz 帯) の時間領域コヒーレントラマン分光法について紹介した。開発途上ではあるが、半導体など無機材料については十分な SN 比が得られている。また時間領域で信号光を検出するため、背景光や蛍光には強い測定手法であるといえる。今後先に述べたような SN 比改善を行い、ラマン信号が小さな生体分子等へも適用範囲を拡げていきたいと考えている。

文 献

- [1] M. Hangyo, M. Tani and T. Nagashima: “Terahertz Time-Domain Spectroscopy of Solids: A Review” *Int. J. Infrared Millimeter Waves* **26** (2005) 1661-1690.
- [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--」, *光アライアンス* 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」, *光アライアンス* 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] Kohji Yamamoto Keisuke Tominaga, Hiroaki Sasakawa, Atsuo Tamura, Hidetoshi Murakami, Hideyuki Ohtake, and Noboru Sarukura: “Terahertz Time-Domain Spectroscopy of Amino Acids and Polypeptides” *Biophys. J.* **89** (2005) L22-L24.
- [5] Mariko Yamaguchi Fumiaki Miyamaru, Kohji Yamamoto, Masahiko Tani, and Masanori Hangyo: “Terahertz absorption spectra of L-, D-, and DL-alanine and their application to determination of enantiometric composition” *Appl. Phys. Lett.* **86** (2005) 053903.
- [6] T. M. Korter, R. Balu, M. B. Campbell, M. C. Beard, S. K. Gregurick, E. J. Heilweil: “Terahertz

spectroscopy of solid serine and cysteine” Chem. Phys. Lett. **418** (2006) 65-70.

- [7] Markus Walther, Bernd M. Fischer, P. Uhd Jepsen: “Noncovalent intermolecular forces in polycrystalline and amorphous saccharides in the far infrared” Chem. Phys. **288** (2003) 261-268.
- [8] P. F. Taday, I.V. Bradley, D.D. Arnone and M. Pepper: “Using terahertz pulse spectroscopy to study the crystalline structure of a drug: A case study of the polymorphs of ranitidine hydrochloride” J. Pharm. Sci. **92** (2003) 831-838.
- [9] Masaya Kawase, Tadashi Saito, Masafumi Ogawa, Hideki Uejima, Yasutoshi Hatsuda, Sonoyo Kawanishi, Yoshihiko Hirotsu, Michiaki Myotoku, Kenji Ikeda, Keisuke Takano, Masanori Hangyo, Kohji Yamamoto, and Masahiko Tani: “Terahertz Absorption Spectra of Original and Generic Ceftazidime” M. Kawase *et al.*: Anal. Sci. **25** (2009) 1483-1485.
- [10] K. Kawase: Optics & Photonics News, October 2004 Issue (2004) 34.
- [11] L. Genzel, F. Keilmann, T. P. Martin, G. Winterling, Y. Yacoby, H. Frohlich, Martin W. Makinen: “Low-Frequency Raman Spectra of Lysozyme” Biopolymers **15** (1976) 219-225.
- [12] Hisako Urabe, Yoko Sugawara, Mitsuo Ataka, and Allan Rupprecht: “Low-Frequency Raman Spectra of Lysozyme Crystals and Oriented DNA Films: Dynamics of Crystal Water,” Biophysical Journal, **74** (1998) 1533–1540.
- [13] N. Go, T. Noguti, and T. Nishikawa: “Dynamics of a small globular protein in terms of low-frequency vibrational modes” Proc. Natl. Acad. Sci. USA, **80**(1983) 3696-3700.
- [14] B. Brooks and M. Karplus: “Normal Modes for Specific Motions of Macromolecules: Application to the Hinge-Bending Mode of Lysozyme” Proc. Natl. Acad. Sci. USA, **82** (1985) 4995-4999.
- [15] Hajime Okajima and Hiro-o Hamaguchi: “Fast Low Frequency (Down to 10 cm⁻¹)

- Multichannel Raman Spectroscopy Using an Iodine Vapor Filter,” *Appl. Spectrosc.* **63** (2009) 958-960.
- [16] Thomas Hellerer, Annika M.K. Enejder, and Andreas Zumbusch: “Spectral focusing: High spectral resolution spectroscopy with broad-bandwidth laser pulses” *Appl. Phys. Lett.* **85** (2004) 25-27.
- [17] Masahiko Tani, Toshiyuki Koizumi, Hisashi Sumikura, Mariko Yamaguchi, Kohji Yamamoto, and Masanori Hangyo: “Time-Domain Coherent Anti-Stokes Raman Scattering Signal Detection for Terahertz Vibrational Spectroscopy Using Chirped Femtosecond Pulses” *Appl. Phys. Express*, **3** (2010) 072401.
- [18] T. J. Wieting and J. L. Verble: “Interlayer Bonding and the Lattice Vibrations of β -GaSe” *Phys. Rev.* **B 5** (1972) 1473-1479.
- [19] M. C. Levenson: “Feasibility of measuring the nonlinear index of refraction by third-order frequency mixing” *IEEE J. Quantum Electron.* **10** (1974) 110-115.
- [20] Jean-Louis Oudar, Robert W. Smith, and Y. R. Shen: “Polarization - sensitive coherent anti - Stokes Raman spectroscopy” *Appl. Phys. Lett.* **34** (1979) 758-760.
- [21] Ji-Xin Cheng, Lewis D. Book, and X. Sunney Xie: “Polarization coherent anti-Stokes Raman scattering microscopy” *Opt. Lett.* **26** (2001) 1341-1343.
- [22] 日比雅和, 山本晃司, 谷 正彦: 「テラヘルツ帯時間領域コヒーレントラマン分光装置の広帯域化と安定化」(一般口頭), 2011年春季 第58回 応用物理学関係連合講演会, 講演番号 25p-KF-3 (神奈川工科大学, 2011年3月24日~27日)

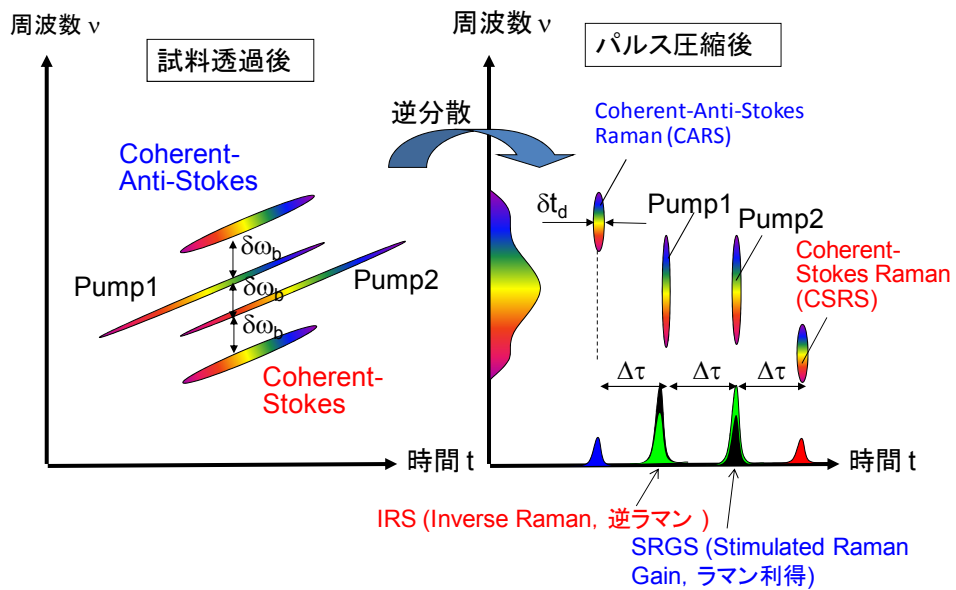


図 1. 周波数チャープした Pump1 及び Pump2 光によるコヒーレントラマン散乱光の発生(左) および、逆分散を加えることによる周波数-時間軸上での分離の様子。

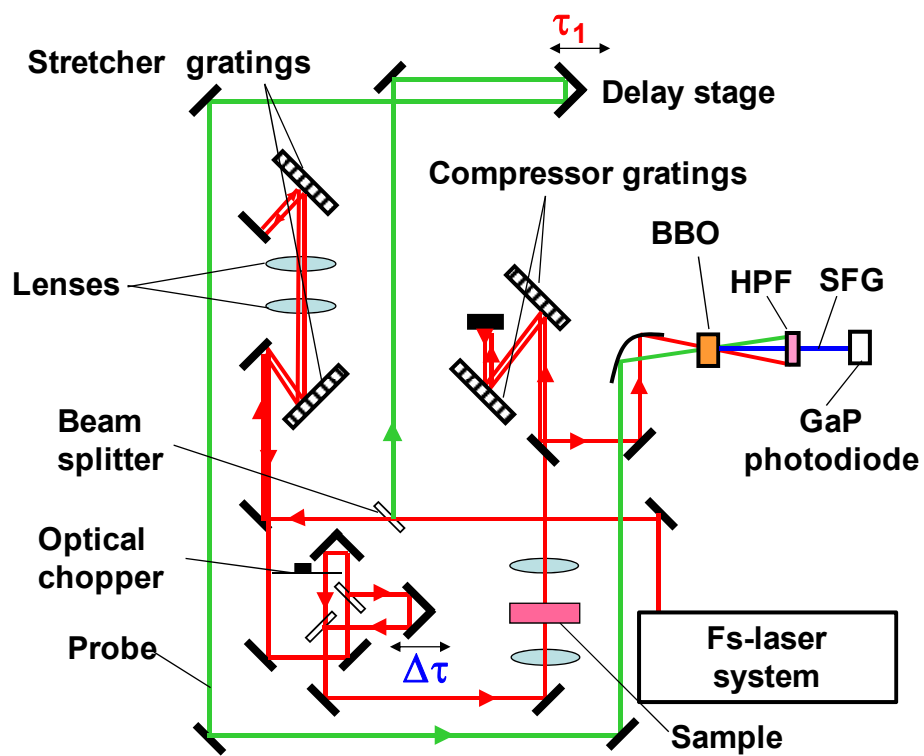


図 2. 時間領域コヒーレントラマン分光装置の模式図

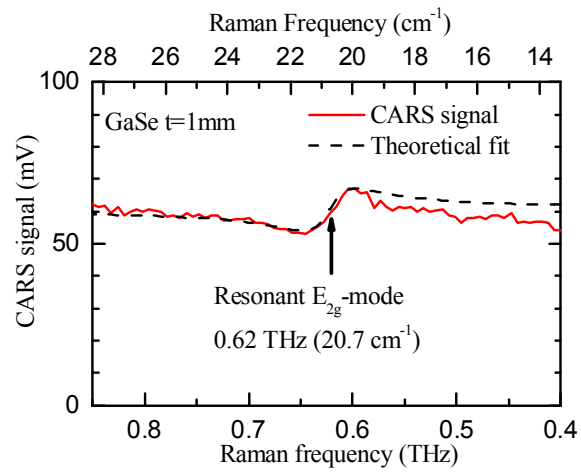


図 3. GaSe の 0.6THz 付近の光学フォノンバンドの CARS スペクトル。

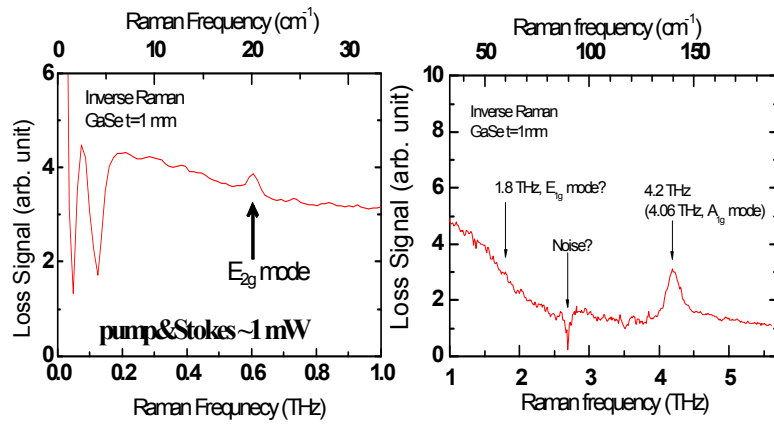


図 4. GaSe の逆ラマンスペクトル

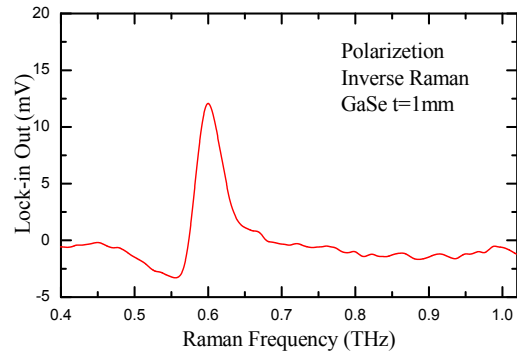


図 5. GaSe の 0.4~1THz 領域の偏光逆ラマンスペクトル

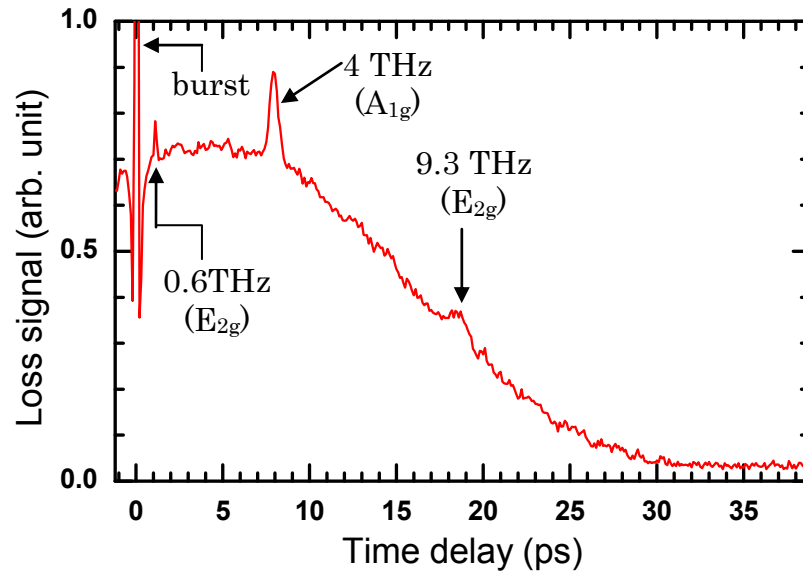


図 6. パルス幅約 40 fs のフェムト秒レーザーにより測定した
GaSe(c-cut, 厚さ 1 mm)の逆ラマンスペクトル