

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号
特許第5703907号
(P5703907)

(45) 発行日 平成27年4月22日(2015. 4. 22)

(24) 登録日 平成27年3月6日(2015. 3. 6)

(51) Int.Cl.
GO 1 N 21/65 (2006.01)

F I
GO 1 N 21/65

請求項の数 9 (全 22 頁)

(21) 出願番号	特願2011-79473 (P2011-79473)	(73) 特許権者	000002185
(22) 出願日	平成23年3月31日 (2011. 3. 31)		ソニー株式会社
(65) 公開番号	特開2012-215411 (P2012-215411A)		東京都港区港南1丁目7番1号
(43) 公開日	平成24年11月8日 (2012. 11. 8)	(74) 代理人	100112874
審査請求日	平成26年2月24日 (2014. 2. 24)		弁理士 渡邊 薫
		(72) 発明者	玉田 作哉
			東京都港区港南1丁目7番1号 ソニー株 式会社内
		審査官	▲高▼場 正光
		最終頁に続く	

(54) 【発明の名称】 非線形ラマン分光装置、非線形ラマン分光システム及び非線形ラマン分光方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

パルス幅が $0.2 \sim 10 \text{ ns}$ 、パルスピークパワーが $50 \sim 5000 \text{ W}$ 、波長が $500 \sim 1200 \text{ nm}$ のパルス光を出射する光源部と、
前記パルス光から連続白色光を生成するシングルモードファイバと、を有し、
前記パルス光からなるポンプ光兼プローブ光と、前記連続白色光からなるストークス光とを、測定対象の試料に照射し、そのラマンスペクトルを得る非線形ラマン分光装置と、
該非線形ラマン分光装置で計測されたラマン分光スペクトルを正規化する演算装置と、
を有し、
前記演算装置において、 ν を波数 (cm^{-1}) としたとき、下記数式 (A) に基づいてポンプ光のパワー P_P 、ストークス光の強度スペクトル分布 S_S () から規格化因子 R_N () を算出し、下記数式 (B) に基づいて測定スペクトル S_C () を規格化因子 R_N () で規格化して規格化スペクトル S_N () を求める非線形ラマン分光システム。

$$R_N(\omega) = \left(\frac{P_P}{2} \right)^2 S_S(\omega) + P_P \int S_S(\omega') S_S(\omega + \omega') d\omega' \quad \dots \quad (A)$$

$$S_N(\omega) = \frac{S_C(\omega)}{R_N(\omega)} \quad \dots \quad (B)$$

10

【請求項 2】

前記シングルモードファイバが、偏波面保存シングルモードファイバである請求項 1 に記載の非線形ラマン分光システム。

【請求項 3】

光源部から導入されたパルス光の偏光面を回転させる半波長板を有し、該半波長板によって前記シングルモードファイバの進相軸又は遅相軸と平行になるように偏光面が回転されたパルス光が前記シングルモードファイバに入射する請求項 2 に記載の非線形ラマン分光システム。

【請求項 4】

20

更に、ポンプ光兼プローブ光の偏光面の方向を、前記ストークス光の偏光面と一致させる半波長板が設けられている請求項 2 又は 3 に記載の非線形ラマン分光システム。

【請求項 5】

シングルモードファイバは、ファイバ長が 1 ～ 20 m である請求項 1 から 4 のいずれか一項に記載の非線形ラマン分光システム。

【請求項 6】

更に、ポンプ光兼プローブ光とストークス光とが同時に試料に照射されるよう前記ポンプ光兼プローブ光の光路長を調整する光ファイバを備える請求項 1 から 5 のいずれか一項に記載の非線形ラマン分光システム。

【請求項 7】

30

前記光ファイバが、ファイバコア径が 8 μm 以上の偏波面保存シングルモードファイバ、コア径が 100 μm 以下のマルチモードファイバ、ラージモードエリアファイバ又はフォトリソグラフィックラージモードエリアファイバである請求項 6 に記載の非線形ラマン分光システム。

【請求項 8】

前記非線形ラマン分光装置には、シングルモードファイバの出射側に、ポンプ光の波長を λ_p (nm)、測定最大波数を ω_m (cm⁻¹) としたとき、短波長側エッジ波長 λ_e (nm) が下記数式 (C) で表される範囲にあるロングパスフィルタ又はバンドパスフィルタが設けられている請求項 1 から 7 のいずれか一項に記載の非線形ラマン分光システム。

40

$$\lambda_p \leq \lambda_e \leq \frac{2\lambda_p \lambda_f}{\lambda_p + \lambda_f} \quad \dots \quad (C)$$

$$\text{ここで、} \quad \lambda_f = \frac{1 \times 10^7 \cdot \lambda_p}{1 \times 10^7 - \omega_m \cdot \lambda_p} \quad \text{である。}$$

50

【請求項 9】

光源部から、パルス幅が $0.2 \sim 10 \text{ ns}$ 、パルスピークパワーが $50 \sim 5000 \text{ W}$ 、波長が $500 \sim 1200 \text{ nm}$ のパルス光を出射する工程と、
 シングルモードファイバにより、前記パルス光から連続白色光を生成する工程と、
 前記パルス光からなるポンプ光兼プローブ光及び前記連続白色光からなるストークス光を、測定対象の試料に照射し、そのラマンスペクトルを得る工程と、
 前記ラマンスペクトルを正規化する演算工程と、を有し、
 前記演算工程において、 ω 、 ω' を波数 (cm^{-1}) としたとき、下記数式 (A) に基づいてポンプ光のパワー P_p 、ストークス光の強度スペクトル分布 $S_s(\omega)$ から規格化因子 $R_N(\omega)$ を算出し、下記数式 (B) に基づいて測定スペクトル $S_c(\omega)$ を規格化因子 $R_N(\omega)$ で規格化して規格化スペクトル $S_N(\omega)$ を求める非線形ラマン分光方法。

10

$$R_N(\omega) = \left(\frac{P_p}{2} \right)^2 S_s(\omega) + P_p \int S_s(\omega') S_s(\omega + \omega') d\omega' \quad \dots \quad (A)$$

$$S_N(\omega) = \frac{S_c(\omega)}{R_N(\omega)} \quad \dots \quad (B)$$

20

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本技術は、非線形ラマン分光装置、この装置を用いた非線形ラマン分光システム及び非線形ラマン分光方法に関する。より詳しくは、ストークス光として広帯域光を用いるマルチプレックス・コヒーレント・アンチストークス・ラマン分光の装置、システム及び方法に関する。

30

【背景技術】

【0002】

レーザラマン分光法は、ポンプ光として単一波長のレーザ光を被検体試料に照射し、その試料からの散乱光を分光する分析方法である。この散乱光であるストークス光又はアンチストークス光の波数のポンプ光に対するシフト量は、その被検体資料の物質固有の分子振動モードに対応している、物質によって特定のスペクトルとして観察される。このため、ラマン分光法は、赤外分光法と並んで分子指紋領域の分光法として、物質の解析・評価、医療診断、新薬や食品などの有機物の開発に、広く用いられている。

【0003】

また、非線形ラマン分光法は、前述した従来のレーザラマン分光法と同様にラマン散乱光を測定するものであるが、3次の非線形光学過程を利用している点が異なる。3次の非線形光学過程は、励起光であるポンプ光、プローブ光及びストークス光の3種の光を入射して、散乱される光を検出する方法であり、例えば、CARS (Coherent anti-Stokes Raman Scattering; コヒーレント・アンチ・ストークス・ラマン散乱)、CSRS (Coherent Stokes Raman Scattering; コヒーレント・ストークスラマン散乱)、誘導ラマン損失分光、誘導ラマン利得分光などがある。

40

【0004】

CARS 分光法では、一般に、ポンプ光とこのポンプ光よりも波長が長いストークス光を被検体試料に照射し、試料から散乱されるポンプ光よりも波長が短い非線形ラマン散乱光を分光し、スペクトルを得ている (例えば、特許文献 1 ~ 3 参照。)。また、従来、ス

50

トース光を発生させるための光源として、白色光を使用する非線形ラマン分光方法も提案されている（特許文献4参照）。

【0005】

一方、前述した従来のCARS分光法では、ポンプ光やストークス光を生成するためのレーザ光は、数十fs～数十psの超短パルス光が用いられているが、その場合、装置が高価でかつ複雑になるという問題点がある。そこで、従来、フォトニック結晶ファイバ（PCF）により、パルス幅が0.1～10nsのパルス光を広帯域化して、スーパーコンティニウム光を生成する方法が提案されている（特許文献5参照）。

【0006】

前述したCARS分光法などに代表される非線形ラマン分光法は、従来のラマン分光法に比べて、蛍光バックグラウンドの影響を回避することができ、更に、検出感度の向上が可能である。このため、特に、生体系の分子識別イメージング技術として、現在、研究開発が盛んに行われている。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0007】

【特許文献1】特開平5-288681号公報

【特許文献2】特開2006-276667号公報

【特許文献3】特開2010-2256号公報

【特許文献4】特開2004-61411号公報（特許第3691813号公報）

【特許文献5】特開2009-222531号公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0008】

しかしながら、前述した従来の非線形ラマン分光法、特にマルチプレックスCARS分光法では、PCFや高非線形ファイバ（HNLF）などにより広帯域白色光を生成しているため、光損傷、特に入射端面近傍の光損傷が大きく、最大入射パワーが限られるという問題点がある。

【0009】

一般に、PCFやHNLFを用いた場合、広帯域性を確保できるという長所があるが、これは、CARS分光においては、広帯域であるが故、1波長あたりの光パワーが低くなるという短所となる。また、PCFには、特殊な端面処理が必要となるなどの問題点もある。

【0010】

更に、PCFから発生されるスーパーコンティニウム光（広帯域光）のビームプロファイルは、一般的に、理想的なガウシアンビームとならない。そして、このようなビームプロファイルのレーザ光は、顕微分光法や顕微分光イメージングにおいて取得される画像の劣化の要因となるため、好ましくない。

【0011】

そこで、本開示は、高効率でかつ安定性に優れた小型の非線形ラマン分光装置、非線形ラマン分光システム及び非線形ラマン分光方法を提供することを主目的とする。

【課題を解決するための手段】

【0012】

本発明者は、前述した問題点を解決するために、鋭意実験研究を行った結果、以下に示す知見を得た。特に、生体系への応用においては、分子指紋領域と呼ばれる分子振動スペクトル領域300～3600cm⁻¹の分光が重要である。このため、非線形ラマン分光法による顕微分光イメージングでは、入力するレーザビームの品質として非線形光学効果を大きくするため、ピークパワーが高いこと、ガウシアンビームが得られること及び偏光状態が直線偏光であることが求められている。

【0013】

一方、シングルモードファイバ（SMF）から出射される光の空間強度分布は、出射光の波長がSMFのカットオフ波長近傍又はそれ以上の波長であれば、理想的なガウシアンビームとなる。そこで、本発明者は、ストークス光用の広帯域白色光を生成する際、PCFやHNLFの代わりに、安価で容易に入手可能なSMFを使用することについて検討した。その結果、本発明者は、SMFを使用すると、理想的なガウシアンビームが得られることも見出した。

【0014】

また、非線形ラマン分光法においては、ポンプ光、プローブ光及びストークス光の3つのパルスの電場ベクトルの方向が一致している必要があり、これらの光発生部で偏光が直線偏光であることが望ましい。この点について、本発明者は、特定のSMF、特に、偏波面保存シングルモードファイバ（PM-SMF）を使用することにより、良好な直線偏光のストークス光が得られることを見出し、本発明に至った。

【0015】

即ち、本開示に係る非線形ラマン分光装置は、パルス幅が0.2～10ns、パルスピークパワーが50～5000W、波長が500～1200nmのパルス光を出射する光源部と、前記パルス光から連続白色光を生成するシングルモードファイバと、を有し、前記パルス光からなるポンプ光兼プローブ光と、前記連続白色光からなるストークス光とを、測定対象の試料に照射し、そのラマンスペクトルを得るものである。

この装置では、前記シングルモードファイバとして、例えば偏波面保存シングルモードファイバを使用することができる。

その場合、光源部から導入されたパルス光の偏光面を回転させる半波長板を設け、この半波長板によってシングルモードファイバの進相軸又は遅相軸と平行になるように偏光面が回転されたパルス光がシングルモードファイバに入射する構成としてもよい。

また、ポンプ光兼プローブ光の偏光面の方向を、前記ストークス光の偏光面と一致させる半波長板を設けることもできる。

一方、シングルモードファイバのファイバ長は、例えば1～20mとすることができる。

また、ポンプ光兼プローブ光とストークス光とが同時に試料に照射されるよう前記ポンプ光兼プローブ光の光路長を調整する光ファイバを備えていてもよい。

その場合、前記光ファイバとしては、例えば、数mW以下の低励起パワーを入力する場合であれば、シングルモードファイバや偏波面保存シングルモードファイバを使用することができる。また、数mW以上励起パワーを入力する場合であれば、ファイバコア径を適宜大きくして、ファイバコア径が8μm以上の偏波面保存シングルモードファイバ、コア径が100μm以下のマルチモードファイバ、ラージモードエリアファイバ又はフォトリソグラフィッククリスタルラージモードエリアファイバを使用することができる。

【0016】

本開示に係る非線形ラマン分光システムは、前述した非線形ラマン分光装置と、該非線形ラマン分光装置で計測されたラマン分光スペクトルを正規化する演算装置と、を有する。

このシステムでは、前記演算装置において、 ω 、 ω' を波数（ cm^{-1} ）としたとき、下記数式1に基づいてポンプ光のパワー P_p 、ストークス光の強度スペクトル分布 $S_s(\omega)$ から規格化因子 $R_N(\omega)$ を算出し、下記数式2に基づいて測定スペクトル $S_c(\omega)$ を規格化因子 $R_N(\omega)$ で規格化して規格化スペクトル $S_N(\omega)$ を求めることができる。

【0017】

【数1】

$$R_N(\omega) = \left(\frac{P_p}{2} \right)^2 S_s(\omega) + P_p \int S_s(\omega') S_s(\omega + \omega') d\omega'$$

10

20

30

40

【 0 0 1 8 】

【 数 2 】

$$S_N(\omega) = \frac{S_C(\omega)}{R_N(\omega)}$$

【 0 0 1 9 】

その場合、前記非線形ラマン分光装置には、シングルモードファイバの出射側に、短波長側エッジ波長 λ_e (nm) が下記数式 3 で表される範囲にあるロングパスフィルタ又はバンドパスフィルタを設けてもよい。なお、下記数式 3 において、 λ_p はポンプ光の波長 (nm) であり、 λ_f は下記数式 4 により求められる値である。また、下記数式 4 において、 ω_m は測定最大波数 (cm^{-1}) である。

10

【 0 0 2 0 】

【 数 3 】

$$\lambda_p \leq \lambda_e \leq \frac{2\lambda_p\lambda_f}{\lambda_p + \lambda_f}$$

【 0 0 2 1 】

【 数 4 】

20

$$\lambda_f = \frac{1 \times 10^7 \cdot \lambda_p}{1 \times 10^7 - \omega_m \cdot \lambda_p}$$

【 0 0 2 2 】

本開示に係る非線形ラマン分光方法は、光源部から、パルス幅が 0.2 ~ 10 ns、パルスピークパワーが 50 ~ 5000 W、波長が 500 ~ 1200 nm のパルス光を出射する工程と、シングルモードファイバにより、前記パルス光から連続白色光を生成する工程と、前記パルス光からなるポンプ光兼プローブ光及び前記連続白色光からなるストークス光を、測定対象の試料に照射し、そのラマンスペクトルを得る工程と、を有する。

30

【 発明の効果 】

【 0 0 2 3 】

本開示によれば、シングルモードファイバにより連続白色光からなるストークス光を生成しているため、高効率でかつ安定性に優れた小型の非線形ラマン分光装置及び非線形ラマン分光方法を実現することができる。

【 図面の簡単な説明 】

【 0 0 2 4 】

【 図 1 】 本開示の第 1 の実施形態の非線形ラマン分光装置の構成を模式的に示す図である。

40

【 図 2 】 横軸に波長をとり、縦軸に強度をとって、長さ 6 m のシングルモードファイバを使用して生成したストークス光 5 のスペクトルを示す図である。

【 図 3 】 横軸に波長をとり、縦軸に強度をとって、偏波面保存シングルモードファイバの進相軸又は遅相軸に、入射励起光の偏波面を一致させたときのシングルモードファイバからの出射光の波長分布を示す図である。

【 図 4 】 横軸に波長をとり、縦軸に強度をとって、長さ 6 m のシングルモードファイバを使用して生成したストークス光と、ポンプ光のスペクトルを示す図である。

【 図 5 】 横軸に波長をとり、縦軸に強度をとって、厚さが 2 mm のポリメタクリル酸メチル板の CARS スペクトルを示す図である。

【 図 6 】 本開示の第 2 の実施形態の非線形ラマン分光装置の構成を模式的に示す図である

50

。【図 7】本開示の第 3 の実施形態の非線形ラマン分光システムの構成を示す概念図である。

。【図 8】横軸に波長をとり、縦軸に強度をとって、ストークス光強度分布の自己相関関数を示す図である。

【図 9】横軸に波長をとり、縦軸に強度をとって、ストークス光強度分布を示す図である。

。【図 10】数式 10 により、厚さが 1 mm のポリエチレンテレフタレート板の CARS スペクトルを規格化した結果を示す図である。

【図 11】数式 11 で表される条件式の導出方法を示す図である。

10

【図 12】横軸に波長をとり、縦軸に強度をとって、LPF により短波長側成分をカットしたストークス光の強度分布を示す図である。

【図 13】図 12 に示すストークス光の強度分布に基づいて測定した厚さ 1 mm のポリエチレンテレフタレート板の CARS スペクトルを示す図である。

【図 14】図 12 に示すストークス光の強度分布に基づいて測定した厚さ 1 mm のポリスチレン板の CARS スペクトルを示す図である。

【発明を実施するための形態】

【0025】

以下、本開示を実施するための形態について、添付の図面を参照して詳細に説明する。なお、本開示は、以下に示す各実施形態に限定されるものではない。また、説明は、以下の順序で行う。

20

1. 第 1 の実施の形態

(ストークス光の生成にシングルモードファイバを使用した装置の例)

2. 第 2 の実施の形態

(ポンプ光及びプローブ光の光路上に光ファイバを配置した装置の例)

3. 第 3 の実施の形態

(測定スペクトルを正規化処理する演算部を備えるシステムの例)

【0026】

30

< 1. 第 1 の実施の形態 >

[装置の全体構成]

先ず、本開示の第 1 の実施形態に係る非線形ラマン分光装置について説明する。図 1 は本実施形態の非線形ラマン分光装置の構成を模式的に示す図である。本実施形態の非線形ラマン分光装置 1 は、CARS 分光装置であり、図 1 に示すように、光源部 10、ポンプ光・プローブ光生成部 20、ストークス光生成部 30、光照射部 40 及び計測部 50 が設けられている。

【0027】

[光源部 10]

光源部 10 は、少なくとも、パルス光を出射するレーザ 11、及びパルス光をポンプ光・プローブ光生成部 20 とストークス光生成部 30 とに振り分ける偏光ビームスプリッタ 13 を備えている。そして、光源部 10 は、ポンプ光・プローブ光生成部 20 及びストークス光生成部 30 に向けて、所定のパルス光を出射する。

40

【0028】

ここで、レーザ 11 は、パルス幅が 0.2 ~ 10 ns、パルスピークパワーが 50 W ~ 5 kW、波長が 500 ~ 1200 nm のパルス光を発生可能なものであればよい。例えば、安価で小型の 1064 nm で発振する Q スイッチ方式のサブナノ秒繰返しパルスを生ずる Nd:YAG レーザなどを使用することができる。また、Q スイッチ方式以外にも、モード同期方式の Nd:YAG、Nd:YVO₄ 又は Nd:YLF ピコ秒レーザ、及び Yb 系ドープファイバーピコ秒レーザなどを使用することもできる。

50

【 0 0 2 9 】

更に、測定に短波長の光を用いる場合は、前述した各レーザからの光を励起光として、KTPやLiBOなどの第2高調波(Second Harmonic Generation: SHG)発生用光学結晶を用いてSHG光を発生させてもよい。この場合、励起光が1064nmであれば、第2高調波発生による波長変換後の波長は532nmとなる。このように、本実施形態の非線形ラマン分光装置1では、波長が532nm又は1064nmの光を発するものを好適に使用することができる。

【 0 0 3 0 】

なお、光源部10から出射されるパルス光の波長は、これらに限定されるものではなく、例えばNd:YAGレーザの場合、1064nm以外に、波長が1319nm、1122nm及び946nmの光を発振することが可能である。また、Nd:YVO₄レーザの場合は、1064nm以外に、波長が1342nm及び914nmの光を発振することが可能である。更に、Nd:YLFレーザの場合は、波長1053nm又は1047nmの光を、Yb:YAGレーザの場合は、波長1030nmの光を、それぞれ発振することができる。

【 0 0 3 1 】

そして、これらの波長を基本波として、第2高調波を発生させると、532nm以外にも、波長が660nm、561nm、473nm、671nm、457nm、527nm、523nm、515nmのSHG光が得られる。

【 0 0 3 2 】

ただし、パルス幅を0.2ns未満にすると、レーザの機構が複雑になり、高価なものとなる。一方、パルス幅が10nmを超えると、1ショットあたりのパルスエネルギーが大きくなりすぎて、具体的にはレーザ光のパルスエネルギーが5μJ以上となり、光ファイバ端面の損傷が生じたり、ストークス光の性能が不安定になったりすることがある。また、当然のことながら、レーザ動作時の消費電力が増加する。なお、レーザ11から出射されるパルス光のパルス幅は、0.4~5nsであることが好ましい。

【 0 0 3 3 】

長さが短い光ファイバ内において、連続白色光を取得するための3次の非線形光学効果を得るためには、パルス光のピークパワーは高い方が好ましい。そこで、本実施形態の非線形ラマン分光装置1では、パルスエネルギーの増加を抑えるため、ピークパワーを高くする分、パルス幅を短くして、1ショットあたりのパルスエネルギーを下げ、繰り返し周波数に応じて平均パワーが大きくなるようにする。例えば、パルス幅が前述した範囲内で、繰り返し周波数が10~50kHzの場合には、平均パワーが250mW以下になるようにする。

【 0 0 3 4 】

このような仕様を満たす光源部10としては、例えば、受動Qスイッチ方式のNd:YAG固体レーザ(ALPHALAS社製 PLUSELAS P-1064-300)に、第2高調波発生用KTP結晶SHGユニットを装備した構成が考えられる。この構成の場合、例えば、波長:532nm、平均パワー:100mW、パルス幅:600ps、繰り返し周波数:30kHzの光を出射することができる。

【 0 0 3 5 】

また、光源部10には、レーザ11と偏光ビームスプリッタ13との間に、半波長板12が配置されていてもよい。半波長板12は、レーザ11から出射した光の偏光面を回転させる偏光素子であり、その光学軸を回転させると、通過後のレーザ光の偏光面は2回転する。これにより、レーザ11から出射した光が垂直偏光と水平偏光とに分配されるため、偏光ビームスプリッタ13において、励起パルス光4とポンプ光兼プローブ光(以下、単にポンプ光という)3とに好適に分配することができる。

【 0 0 3 6 】

[ポンプ光・プローブ光生成部20]

ポンプ光・プローブ光生成部20には、光源部10から入射したパルス光(ポンプ光3

10

20

30

40

50

を、後述するストークス光 5 と同時に照射するために、光路長調整機構が設けられている。具体的には、ポンプ光 3 を、複数のミラー 2 2 a ~ 2 2 d , 2 3 a , 2 3 b , 2 4 , 2 5 a , 2 5 b で反射することにより、光路長を調整して、ストークス光 5 とタイミングを合わせる。

【 0 0 3 7 】

なお、光路調整機構は、図 1 に示す構成に限定されるものではなく、例えば、ミラー 2 2 a ~ 2 2 d , 2 3 a , 2 3 b の光学配置により、ポンプ光 3 の光路長を、ストークス光 5 の光路長と一致させることができれば、ミラー 2 4 , 2 5 a , 2 5 b は不要となる。

【 0 0 3 8 】

また、シングルモードファイバ 3 2 として、後述する偏波面保存シングルモードファイバを使用する場合には、最初のミラー 2 2 a の前に、ポンプ光 3 の偏光面の方向を、ストークス光 5 の偏光面の方向に一致させるための半波長板 2 1 を配置する。なお、通常のシングルモードファイバを使用する場合は、半波長板 2 1 は不要である。

【 0 0 3 9 】

[ストークス光生成部 3 0]

ストークス光生成部 3 0 は、光源部 1 0 から入射したパルス光 4 から連続白色光であるストークス光 5 を生成するものであり、少なくとも、シングルモードファイバ 3 2 を備えている。ここで、ストークス光 5 の波長域は、分子指紋領域（ラマンシフト量で $300 \sim 3600 \text{ cm}^{-1}$ ）に対応するストークス光の波長であり、下記数式 5 により表される。なお、下記数式 5 における λ はストークス光の波長（nm）、 λ_p はポンプ光の波長（nm）であり、また、波数（ cm^{-1} ）と波長（nm）との関係は、下記数式 6 で表すことができる。

【 0 0 4 0 】

【数 5】

$$\frac{1 \times 10^7}{\frac{1 \times 10^7}{\lambda_p} - 300} \leq \lambda \leq \frac{1 \times 10^7}{\frac{1 \times 10^7}{\lambda_p} - 3600}$$

【 0 0 4 1 】

【数 6】

$$\omega \cdot \lambda = 1 \times 10^7$$

【 0 0 4 2 】

そして、ストークス光生成部 3 0 において生成されるストークス光 5 の波長 λ は、例えば、ポンプ光 3 の波長 λ_p が 532 nm の場合は $540 \sim 660 \text{ nm}$ であり、ポンプ光 3 の波長 λ_p が 1064 nm の場合は $1100 \sim 1725 \text{ nm}$ である。

【 0 0 4 3 】

また、ストークス光生成部 3 0 に設けられるシングルモードファイバ 3 2 は、ファイバ長が $1 \sim 20 \text{ m}$ のものであればよい。シングルモードファイバ 3 2 の長さが 1 m 未満の場合、平坦な連続白色光が得られないことがあり、また、ファイバ長が 20 m を超えると、スペクトル全体の発生効率が低下すると共に、計測対象外の波長帯の光が増加する。なお、シングルモードファイバ 3 2 の長さは、 $3 \sim 10 \text{ m}$ であることが好ましく、これにより、必要な波長帯域の連続白色光を、効率的にかつ安定して生成することができる。

【 0 0 4 4 】

更に、シングルモードファイバ 3 2 のカットオフ波長は、励起パルス光 4 の波長にほぼ等しいものを選択することが望ましい。励起パルス光 4 の波長よりもカットオフ波長が短い場合は、ファイバへの入力結合効率が低下し、ストークス光 5 の生成効率や帯域幅が低

10

20

30

40

50

下することがある。また、励起パルス光 4 の波長よりもカットオフ波長が長い場合は、ストークス光 5 のビームのモードが TEM_{00} にならず、高次モードが混在し、単一のガウシアンビームが得られなくなる。なお、前述した要件を満たし、本実施形態の非線形ラマン分光装置 1 に使用可能なシングルモードファイバ 3 2 としては、例えば、Nufern 社製 460HP, 630HP などが挙げられる。

【0045】

更にまた、シングルモードファイバ 3 2 は、前述した特性を有する偏波面保存シングルモードファイバを使用することが望ましい。これにより、直線偏光のストークス光 5 が得られるため、通常は直線偏光として用いられるポンプ光 3 と偏光面を一致させることができるため、CARS 信号を 2 倍程度増大することが可能となる。なお、本実施形態の非線形ラマン分光装置 1 に使用可能な偏波面保存シングルモードファイバとしては、例えば、Nufern 社製 PM-460-HP, PM-630-HP、及び FIBERCORE 社製 HB8600 などが挙げられる。

【0046】

なお、シングルモードファイバ 3 2 に、励起パルス光 4 を導入する際は、開口係数をファイバの受光 NA に合わせるため、開口数 NA が 0.1 ~ 0.25 の範囲にある対物レンズを用いることが望ましい。一方、シングルモードファイバ 3 2 の出射側には、ストークス光 5 のビーム径を、ポンプ光 3 のビーム径と一致させるため、開口数 NA が 0.2 ~ 0.6 の対物レンズを用いることが望ましい。

【0047】

シングルモードファイバ 3 2 として偏波面保存シングルモードファイバを使用する場合には、励起パルス光 4 の偏光面の方向を、偏波面保存シングルモードファイバの光学軸（高速軸又は低速軸）に一致させるため、半波長板 3 1 を配置する。なお、通常のシングルモードファイバを使用する場合は、半波長板 3 1 は不要である。

【0048】

また、このストークス光生成部 3 0 には、シングルモードファイバ 3 2 の出射面側に、ロングパスフィルタ 3 3 が配置されている。ロングパスフィルタ 3 3 は、シングルモードファイバ 3 2 で発生した白色光の短波長側の光を反射し、長波長側の光のみを透過するものであり、これにより、生成したストークス光 5 から、不要な波長域の光を除去することができる。市販の高性能なロングパスフィルタでは、光学濃度 6 ~ 7 の選択比を有するものが入手可能であり、本実施形態の非線形ラマン分光装置 1 では、例えば Semrock 社製 LP03-532RU-25 などを使用することができる。

【0049】

更に、ストークス光生成部 3 0 には、ストークス光 5 の光路を変えて、光照射部 4 0 に導入するためのミラー 3 4 が設置されていてもよい。

【0050】

[光照射部 4 0]

光照射部 4 0 は、ポンプ光・プローブ光生成部 2 0 から出射したポンプ光 3 と、ストークス光生成部 3 0 から出射したストークス光 5 が同軸になるよう重ね合わせ、同時に試料 2 に照射するものである。この光照射部 4 0 の構成は、特に限定されるものではないが、例えば、ノッチフィルタ 4 1、ビームエキスパンダ 4 2, 4 3、ミラー 4 4、対物レンズ 4 5 などで構成することができる。

【0051】

ここで、ビームエキスパンダ 4 2, 4 3 は、対物レンズ 4 5 の入射瞳径に、ビーム径を合わせるためのものである。例えば、ビーム径が約 2 mm の場合、3 倍のビームエキスパンダを通過させることにより、対物レンズ 4 5 に入射時のビーム径を約 6 mm にすることができる。また、ノッチフィルタ 4 1 としては、例えば Semrock 社製 NF-532U-25 などを使用することができる。

【0052】

[計測部 5 0]

計測部 50 は、試料 2 から発せられた CARS 光を測定するものであり、例えば、対物レンズ 51、ショートパスフィルタ 52 及び分光器 53 などが設けられている。ショートパスフィルタ 52 は、ポンプ光 3 及びストークス光 5 を遮断し、CARS 光のみを通過させるものである。同時に、試料で発生した蛍光も、ポンプ光 3 の波長よりも長波長であるため、ポンプ光 3 及びストークス光 5 と同様に効率良く遮断することができる。

【0053】

市販の高性能なショートパスフィルタとしては、光学濃度 6 ~ 7 の選択比を有するものが入手可能であり、本実施形態の非線形ラマン分光装置 1 では、例えば Semrock 社製 SPO1-532RU-25 などを使用することができる。

【0054】

分光器 53 は、例えば、熱ノイズを低減するために冷却機能を備えた CCD (Charge Coupled Device Image Sensor) や CMOS (Complementary Metal Oxide Semiconductor) アレイ検出器を装着したポリクロメータ、モノクロメータ又は PMT (Photomultiplier Tube: 光電子増倍管) などを使用することができる。そして、ポリクロメータとしては、例えば SHAMROCK 社製 SR-303i を使用することができ、その場合、1200 本/mm の回折格子が用いられる。また、CCD 検出器には、ANDOR 社製 NEWTON DU970N BV を使用することができる。

【0055】

ここで、CARS 光は、微弱な光であるため、損失を可能な限り抑えることが望ましい。また、計測部 50 は、周囲の外光を十分に遮蔽する構成となっていることが望ましい。更に、分光器 53 の入射スリットには、レンズ系を用いて CARS 光を導入してもよく、又は、図 1 に示すように、マルチモード光ファイバ 54 を用いて CARS 光を導入することもできる。

【0056】

[非線形ラマン分光装置 1 の動作]

次に、本実施形態の非線形ラマン分光装置 1 の動作、即ち、非線形ラマン分光装置 1 を使用して、試料 2 の CARS スペクトルを測定する方法について説明する。本実施形態の非線形ラマン分光装置 1 においては、先ず、光源部 10 において、レーザ 11 から出射されたパルス光を、偏光ビームスプリッタ 13 によって 2 分割し、それぞれポンプ光・プローブ光生成部 20 とストークス光生成部 30 とに導入する。

【0057】

その際、レーザ 11 から出射したパルス光を、半波長板 12 によりその偏光面を回転した後、偏光ビームスプリッタ 13 により分割してもよい。これにより、分配比を調整することができる。

【0058】

そして、ストークス光生成部 30 に入射したパルス光 4 は、シングルモードファイバ 32 に入射し、連続白色光であるストークス光 5 に変換される。図 2 は横軸に波長をとり、縦軸に強度をとって、長さ 6 m のシングルモードファイバを使用して生成したストークス光のスペクトルを示す図である。なお、図 2 に示すスペクトルは、波長 532 nm、入射パワー 40 mW のパルス光 4 から生成した白色連続光のスペクトルである。

【0059】

ここで、シングルモードファイバ 32 として偏波面保存シングルモードファイバを使用する場合には、半波長板 31 を介して、光源部 10 から導入されたパルス光 4 をシングルモードファイバ 32 に入射させる。具体的には、半波長板 31 によって、パルス光 4 の偏光面を回転し、偏光面がシングルモードファイバ 32 の進相軸又は遅相軸と平行になるようにする。これにより、偏波面保存シングルモードファイバ内での偏光保存性が確保される。

【0060】

図 3 は横軸に波長をとり、縦軸に強度をとって、偏波面保存シングルモードファイバの進相軸又は遅相軸に、入射励起光の偏波面を一致させたときのシングルモードファイバか

10

20

30

40

50

らの出射光の波長分布を示す図である。図3に示すように、進相軸又は遅相軸に検光子の方位を一致させ、出射光のスペクトル強度分布を測定すると、ほぼ全ての波長に対して、いずれかを消光することができ、単一直線偏光特性を有するストークス光5を生成することができる。なお、図3に示す分布線について、どちらが進相軸又は遅相軸であるかは、特定していない。

【0061】

また、光照射部40に導入する前に、シングルモードファイバ32から出射したストークス光5を、ロングパスフィルタ33を通過させて、短波長側の成分を除去する。具体的には、例えば励起パルス光4が532nmの場合は、この励起パルス光4も含むように、540nmよりも波長が短い成分を除去する。これにより、シングルモードファイバ32から出射される光に含まれる不要な短波長成分を遮断し、測定したいCARSスペクトルの信号対ノイズ(バックグラウンド)の比を向上させることができる。

【0062】

一方、ポンプ光・プローブ光生成部20に入射したパルス光(ポンプ光3)は、ストークス光5と同時に光照射部40に導入されるように、複数のミラー22a~22d, 23a, 23b, 24, 25a, 25bにより、その光路長が調整される。その際、半波長板21により、ポンプ光3の偏光面の方向を、ストークス光5の偏光面の方向と一致させる。これにより、3次の非線形光学過程を高効率で利用することができ、CARSスペクトルの信号対ノイズ(バックグラウンド)比を向上させることができる。

【0063】

光照射部40に導入されたポンプ光3及びストークス光5は、ノッチフィルタ41においてポンプ光3が反射し、ストークス光5は透過する。なお、ノッチフィルタ41の代わりに、ロングパスフィルタを使用することもできる。そして、ポンプ光3及びプローブ光5は、ビームエキスパンダ42, 43において、対物レンズ45の入射瞳径に合うようビーム径が拡大された後、対物レンズ45を介して、試料2に照射される。図4は横軸に波長をとり、縦軸に強度をとって、長さ6mのシングルモードファイバを使用して生成したストークス光と、ポンプ光のスペクトルを示す図である。

【0064】

そして、計測部50において、試料2から発せられたCARS光を検出し、ラマンスペクトルを得る。具体的には、試料2から発せられたCARS光を、対物レンズ51で集光した後、ショートパスフィルタ52でポンプ光3やストークス光5などの不要光を遮断した後、分光器53において検出する。

【0065】

図5は横軸に波長をとり、縦軸に強度をとって、厚さが2mmのポリメタクリル酸メチル板のCARSスペクトルを示す図である。なお、図5に示すスペクトルは、対物レンズ45にNA0.45のものを、対物レンズ51にNA0.3のものを使用し、レーザ11の波長を532nm、繰り返し周波数を30kHz、パルス幅を約600psとして測定した。また、対物レンズ45から出射したポンプ光3の入射平均パワーは4mW、ストークス光5の平均パワーは6mWであり、CCD検出器の露光時間は500msとした。

【0066】

図5に示すように、本実施形態の非線形ラマン分光装置1によれば、500~3000 cm^{-1} の分子指紋領域をカバーする広い範囲で、良好なCARS分光スペクトルが得られた。そして、本実施形態の非線形ラマン分光装置1では、時間遅延などの調整の動作が不要となり、一括してこの帯域のスペクトルを取得することが可能となる。

【0067】

以上詳述したように、本実施形態の非線形ラマン分光装置1は、シングルモードファイバ32によりストークス光5を生成しているため、構成を簡素化することができ、装置の小型化及び低コスト化を実現することができる。また、シングルモードファイバ32は、出力がガウシアンビームとなり、また入射端面の損傷が少ないため、結合方法やアライメントが簡単で、安定性の高いストークス光5が得られる。

【0068】

なお、通常のS M Fを、カスケード誘導ラマン散乱における連続白色光源に使用した例は、従来より知られているが、非線形ラマン分光法への適用は報告がない。これは、S M Fのカスケード誘導ラマン散乱光では、複数のピークが表れるためと考えられる。

【0069】

また、特許文献5に記載の非線形分光計測システムでは、スーパーコンティニウム光（広帯域光）の偏光状態については特に記載されていないが、コヒーレントな3次の非線形光学過程を効果的に利用するためには、ポンプ光、プローブ光及びストークス光（広帯域光）の偏光が一致した直線偏光になっていることが重要である。これに対して、本実施形態の非線形ラマン分光装置1では、ポンプ光3の偏光面の方向を、ストークス光5の偏光面の方向と一致させているため、3次の非線形光学過程を高効率で利用することができる。

10

【0070】

特に、偏光波面保存シングルモードファイバを使用した装置は、ポンプ光とストークス光のビーム調整（ビーム径を同一にし、方向を揃えるアライメント）を容易に行うことができ、顕微分光やイメージングに好適である。

【0071】

< 2. 第2の実施の形態 >

[装置の全体構成]

次に、本開示の第2の実施形態に係る非線形ラマン分光装置について説明する。図6は本実施形態の非線形ラマン分光装置の構成を模式的に示す図である。なお、図6においては、図1に示す第1の実施形態の非線形ラマン分光装置1の構成と同じものには、同じ符号を付し、詳細な説明は省略する。

20

【0072】

図6に示すように、本実施形態の非線形ラマン分光装置61は、ポンプ光・プローブ光生成部70の光路調整機構が、ミラーによる反射ではなく、所定長の光ファイバ73を通過させる構成となっている。具体的には、光源部10から導入されたパルス光は、ミラー71aによりその光路が変更されて、光ファイバ73に入射する。そして、光ファイバ73を通過することによりその光路長が調整された後、ミラー71bにより光路が変更されて、光照射部40に出射される。

30

【0073】

（ポンプ光・プローブ光生成部70）

ポンプ光・プローブ光生成部70に配置される光ファイバ73としては、例えば、数mW以下の低励起パワーを入力する場合であれば、シングルモードファイバや偏波面保存シングルモードファイバを使用することができる。これは、励起パワーが低い場合は、ファイバ内でカスケードに誘導ラマン散乱光が発生せず、単なる光伝送用として用いることができるためである。このような場合に使用可能なシングルモードファイバとしては、N u f e r n社製 630HPなどが挙げられ、偏波面保存ファイバとしては、N u f e r n社製 P M - 460 - H P及びF I B E R C O R E社製 H B 8600などが挙げられる。

40

【0074】

一方、励起パワーが次第に大きくなると、誘導ラマン散乱光が発生し、単一波長のポンプ・プローブパルスを送ることができなくなる。本発明者の実験によれば、誘導ラマン散乱が起こらない閾値は、励起入力パワーが約5mWまでであった。このため、数mW以上の励起パワーを入力する場合は、ファイバ径を適宜大きくし、例えばファイバコア径が8μm以上の偏波面保存シングルモードファイバ、コア径が100μm以下のマルチモードファイバ、又はいわゆるラージモードエリアファイバ、フォトニッククリスタルラージモードエリアファイバなどを使用することが望ましい。

【0075】

その際、シングルモードファイバの場合、例えばN u f e r n社製 S M F - 28 - J

50

9などを使用することができ、偏波面保存シングルモードファイバの場合、例えばN u f e r n社製 P M 1 5 5 0 - H Pなどを使用することができる。また、ラージモードエリアファイバの場合、例えばT H O R L A B社製 P - 1 0 / 1 2 5 D C , P - 2 5 / 2 4 0 D C , P - 4 0 / 1 4 0 D Cなどを使用することができる。ラージモードエリアフォトニッククリスタルファイバの場合は、例えばN K T P H O T O N I C社製 L M A - 2 0などを使用することができる。エンドレスシングルモードフォトニッククリスタルファイバの場合は、例えばN K T P H O T O N I C社製 E S M - 1 2 - 0 1などを使用することができる。

【 0 0 7 6 】

ここで、シングルモードファイバ32に偏波面保存シングルモードファイバを使用する場合には、光ファイバ73の前に、ポンプ光3の偏光面の方向を、ストークス光5の偏光面の方向に一致させるための半波長板72を配置する。なお、通常のシングルモードファイバを使用する場合は、半波長板72は不要である。

【 0 0 7 7 】

(光源部 1 0)

本実施形態の非線形ラマン分光装置61においては、光源部10に、第2高調波発生用光学結晶14が配置されている。そして、この第2高調波発生用光学結晶14により、レーザ11から出射した励起光を波長変換してポンプ光としている。具体的には、例えば励起光が1064nmの場合、波長変換により532nmの緑色光となる。

【 0 0 7 8 】

本実施形態の非線形ラマン分光装置61では、光ファイバ73によりポンプ光3の光路長を調整しているため、ストークス光5とのタイミング調整が容易であり、かつ装置を小型化することが可能となる。CARS分光法では、ポンプ光3とストークス光5とが試料の測定ポイントに同時に到達する必要があるが、光ファイバ73を使用することにより、容易に、ポンプ光3の光路長と、ストークス光5の光路長とを同じにすることができる。

【 0 0 7 9 】

なお、本実施形態における上記以外の構成及び効果は、前述した第1の実施形態と同様である。

【 0 0 8 0 】

< 3 . 第3の実施の形態 >

[システムの全体構成]

次に、本開示の第3の実施形態に係る非線形ラマン分光システムについて説明する。図7は本実施形態の非線形ラマン分光システムの構成を示す概念図である。なお、図7においては、図1に示す第1の実施形態の非線形ラマン分光装置1の構成と同じものには、同じ符号を付し、詳細な説明は省略する。

【 0 0 8 1 】

図7に示すように、本実施形態の非線形ラマン分光システム81は、前述した第1の実施形態の非線形ラマン分光装置1を備えたシステムであり、ラマン分光装置1の計測部50に、演算部80が接続されている。

【 0 0 8 2 】

[演算部 8 0]

演算部80には、演算装置である電子計算機と、表示装置などが設けられており、計測部50の分光器で検出したCARSスペクトルの分布を正規化し、その結果などを表示する。以下、正規化のための具体的演算処理方法について説明する。

【 0 0 8 3 】

マルチプレックスCARSスペクトルには、縮退4光波混合(2 - c o l o r C A R S)成分と、非縮退4光波混合(3 - c o l o r C A R S)成分とが含まれている(Y o u n g J o n g L e e a n d M a r c u s T . C i c e r o n e : “ S i n g l e - s h o t i n t e r f e r o m e t r i c a p p r o a c h t o b a c k g r o u n d f r e e b r o a d b a n d c o h e r e n t a n t i - S t o k e s R a m a n s c a t t e r i n g s p e c t r o s c o p y ” , 5 J a n u a r y 2 0 0 9 / V o l . 1 7 , N o . 1 / O P T I C S E X P R E S S 1 2 3 参照)。

10

20

30

40

50

【 0 0 8 4 】

ここで、CARS分光法では、縮退4光波混合(2-color CARS)成分はポンプ光とプローブ光が同一波長、ストークス光がそれらと異なる場合で、一般にはこれを狭義の意味でCARSスペクトルと呼ばれることが多い。一方、マルチプレックスCARSでは、ポンプ光、プローブ光及びストークス光の波長が全て異なる非縮退4光波混合(3-color CARS)成分が、前述した縮退4光波混合(2-color CARS)成分と同一のアンチストークスラマン散乱光になる場合がある。

【 0 0 8 5 】

一方、本実施形態の非線形ラマン分光システム81で使用している非線形ラマン分光装置1では、ポンプ光及びプローブ光が、ストークス光(連続白色光)に比べて、十分狭帯域の線スペクトルと見なせる。このため、縮退4光波混合(2-color CARS)成分 $I_{2-color}(\omega)$ は、ポンプ光のパワー P_p の2乗とストークス光強度分布 $S_s(\omega)$ の積に比例し、下記数式7で表される。なお、下記数式7における ω は波数(cm^{-1})である。

10

【 0 0 8 6 】

【数7】

$$I_{2-color}(\omega) \propto \left(\frac{P_p}{2} \right)^2 S_s(\omega)$$

20

【 0 0 8 7 】

また、非縮退4光波混合(3-color CARS)成分 $I_{3-color}(\omega)$ は、連続広帯域光のスペクトル内にある2つの波長成分(波数成分)が、ポンプ光及びストークス光の役目を行う。従って、CARSスペクトルは、波数 ω 、 ω' に関するストークス光強度分布の自己相関関数とポンプ光パワーの積に比例すると近似的に考えられ、下記数式8で表される。

【 0 0 8 8 】

【数8】

$$I_{3-color}(\omega) \propto P_p \int S_s(\omega') S_s(\omega + \omega') d\omega'$$

30

【 0 0 8 9 】

そして、上記数式7と数式8との和は、下記数式9で表される。

【 0 0 9 0 】

【数9】

$$R_N(\omega) = I_{2-color} + I_{3-color} = \left(\frac{P_p}{2} \right)^2 S_s(\omega) + P_p \int S_s(\omega') S_s(\omega + \omega') d\omega'$$

40

【 0 0 9 1 】

そして、上記数式9から求められる $R_N(\omega)$ を規格化因子とし、CARS測定スペクトル $S_c(\omega)$ を規格化する場合、規格化されたCARSスペクトル $S_N(\omega)$ は、下記数式10で与えられる。

【 0 0 9 2 】

【数 10】

$$S_N(\omega) = \frac{S_C(\omega)}{R_N(\omega)}$$

【0093】

図8は横軸に波長をとり、縦軸に強度をとって、ストークス光強度分布の自己相関関数
を示す図である。また、図9は横軸に波長をとり、縦軸に強度をとって、ストークス光
強度分布を示す図である。なお、図9には数式9に示す規格化因子 R_N () も併せて示し
ている。更に、図10は上記数式10により、厚さが1mmのポリエチレンテレフタレー
ト板のCARSスペクトルを規格化した結果を示す図である。

10

【0094】

図8～図10に示すように、本実施形態の方法により正規化することにより、 $500 \sim 1000 \text{ cm}^{-1}$ に表れていた疑似ピークが消滅し、スペクトルのノイズが改善されてい
ることが確認された。なお、図8～図10に示すスペクトルは、対物レンズ45から出射
したポンプ光3の入射平均パワーが4mW、ストークス光5の平均パワーが3mW、CC
D検出器の露光時間は300msの条件で測定したものである。

【0095】

このように、演算部80において、正規化することにより、平坦でないストークス光強
度分布がある場合においても、測定されるCARSスペクトルの分子振動に対応しない疑
似スペクトルピークと混同せず、正確なCARSスペクトル強度分布を得ることができる
。

20

【0096】

また、本実施形態の非線形ラマン分光システム81により得られるストークス光強度分
布は、連続白色光の発生がシングルモードファイバ中のカスケード誘導ラマン散乱に基
づくものである。このため、低波域(短波長側)ではシングルモードファイバ内のシリカコ
ア(SiO_2)によるラマンシフトである約 440 cm^{-1} おきに、ピークが生じるため
、スペクトルは平坦ではない。

【0097】

一般には、ストークス光発生シングルモードファイバを出射した光の不要成分を除去
するロングパスフィルタのエッジ波長を、ポンプ光より少し長い波長に設定するが、そう
すると、比較的スペクトルが平坦となる波長まで長波長側にシフトする。このようにした
場合、縮退4光波混合(2-color CARS)成分の低波数側は、低減または除去
されるが、非縮退4光波混合(3-color CARS)成分は残る。これは、非縮退
4光波混合(3-color CARS)成分が、ストークス光強度分布内の2つの光成
分の差の波数が低波数成分を含むからである。

30

【0098】

そこで、ストークス光発生用シングルモードファイバ出射後に設けたロングパスフィル
タのエッジ波長を設定しておけば、比較的平坦なストークス光強度分布特性を有するところ
のみを用いて、測定波数領域を損なうことなく良好なCARSスペクトルを得ることが
できる。そのロングパスフィルタのエッジ波長を設定条件は、次のように与えられる。

40

【0099】

例えば、ロングパスフィルタの短波長側エッジ波長を $e \text{ (nm)}$ 、ポンプ光の波長を
 $p \text{ (nm)}$ 、測定最大波数を $m \text{ (cm}^{-1}\text{)}$ としたとき、 $e \text{ (nm)}$ の条件は、下
記数式11で表される。なお、下記数式11における f は、下記数式12により求めら
れる値であり、波数 (cm^{-1}) と波長 (nm) との関係は、前述した数式6で表さ
れる。また、図11には上記数式11で表される条件式の導出方法を示す。

【0100】

【数 1 1】

$$\lambda_p \leq \lambda_e \leq \frac{2\lambda_p\lambda_f}{\lambda_p + \lambda_f}$$

【0 1 0 1】

【数 1 2】

$$\lambda_f = \frac{1 \times 10^7 \cdot \lambda_p}{1 \times 10^7 - \omega_m \cdot \lambda_p}$$

10

【0 1 0 2】

そして、バンドパスフィルタの場合は、 $e < p < f$ がバンドパス領域であればよい。ここで、前述した方法により、図 8 ~ 10 に示す CARS スペクトルについて、ロングパスフィルタのエッジ波長設定を行う。例えば、 $p = 532 \text{ nm}$ 、 $m = 3000 \text{ cm}^{-1}$ とすると、上記数式 12 より $f = 633 \text{ nm}$ となる。よって、 e は、上記数式 11 から、 $p (= 532 \text{ nm}) < e < 578 \text{ nm}$ の範囲にあればよいことがわかる。

【0 1 0 3】

20

そこで、 $e = 575 \text{ nm}$ とすれば、前述した数式 6 から、 $\omega_e = \{ (1 \times 10^7) / e \} - \{ (1 \times 10^7) / f \} = 1594 \text{ cm}^{-1}$ と、 $\omega_p = \{ (1 \times 10^7) / p \} - \{ (1 \times 10^7) / e \} = 1406 \text{ cm}^{-1}$ となる。そして、図 11 に示すように、 ω_e と ω_p とが、下記数式 13 に示す不等式を満たせば、全波数領域 ($0 \sim m$) で CARS スペクトルを得ることができる。

【0 1 0 4】

【数 1 3】

$$\delta\omega < \Delta\omega$$

30

【0 1 0 5】

なお、測定には、Edmund 社製のエッジ波長が 575 nm であるロングパスフィルタを用いた。この場合、非縮退 4 光波混合 (3 - color CARS) 成分は、 $4 \sim 1406 \text{ cm}^{-1}$ の範囲にあり、縮退 4 光波混合 (2 - color CARS) 成分は、 $1406 \sim 3000 \text{ cm}^{-1}$ の範囲にある。

【0 1 0 6】

このように、平坦でないストークス光領域をロングパスフィルタ又はバンドパスフィルタを用いて除去することで、容易に平坦なストークス光強度分布を有する部分のみを用いるにもかかわらず、測定波数 (波長) 領域を損なうことなく良好な CARS スペクトルが得られる。

40

【0 1 0 7】

図 12 は横軸に波長をとり、縦軸に強度をとって、LPF により短波長側成分をカットしたストークス光の強度分布を示す図である。また、図 13 は図 12 に示すストークス光の強度分布に基づいて測定した厚さ 1 mm のポリエチレンテレフタレート板の CARS スペクトルを示す図であり、図 14 は厚さ 1 mm のポリスチレン板の CARS スペクトルを示す図である。

【0 1 0 8】

図 13 に示すように、ロングパスフィルタを使用していないポリエチレンテレフタレート板の CARS スペクトルには、 900 cm^{-1} 近傍及び 1400 cm^{-1} 近傍に疑似ス

50

ペクトルピークが見られるが、ロングパスフィルタを使用して測定したCARSスペクトルでは、これらの疑似スペクトルが生じず、良好な結果が得られた。

【0109】

また、図14に示すように、ポリスチレン板のCARSスペクトルにおいても同様の効果を確認できる。なお、図14に示すスペクトルにおいて、 1000 cm^{-1} 近傍のスペクトルピークは、非縮退4光波混合(3-color CARS)によるものである。

【0110】

本開示は、以下のような構成をとることもできる。

(1)

パルス幅が $0.2 \sim 10\text{ ns}$ 、パルスピークパワーが $50 \sim 5000\text{ W}$ 、波長が $500 \sim 1200\text{ nm}$ のパルス光を出射する光源部と、

前記パルス光から連続白色光を生成するシングルモードファイバと、を有し、

前記パルス光からなるポンプ光兼プローブ光と、前記連続白色光からなるストークス光とを、測定対象の試料に照射し、そのラマンスペクトルを得る非線形ラマン分光装置。

(2)

前記シングルモードファイバが、偏波面保存シングルモードファイバである(1)に記載の非線形ラマン分光装置。

(3)

光源部から導入されたパルス光の偏光面を回転させる半波長板を有し、該半波長板によって前記シングルモードファイバの進相軸又は遅相軸と平行になるように偏光面が回転されたパルス光が前記シングルモードファイバに入射する(2)に記載の非線形ラマン分光装置。

(4)

更に、ポンプ光兼プローブ光の偏光面の方向を、前記ストークス光の偏光面と一致させる半波長板が設けられている(2)又は(3)に記載の非線形ラマン分光装置。

(5)

シングルモードファイバは、ファイバ長が $1 \sim 20\text{ m}$ である(1)～(4)のいずれかに記載の非線形ラマン分光装置。

(6)

更に、ポンプ光兼プローブ光とストークス光とが同時に試料に照射されるよう前記ポンプ光兼プローブ光の光路長を調整する光ファイバを備える(1)～(5)のいずれかに記載の非線形ラマン分光装置。

(7)

前記光ファイバが、ファイバコア径が $8\text{ }\mu\text{ m}$ 以上の偏波面保存シングルモードファイバ、コア径が $100\text{ }\mu\text{ m}$ 以下のマルチモードファイバ、ラージモードエリアファイバ又はフォトニッククリスタルラージモードエリアファイバである(6)に記載の非線形ラマン分光装置。

(8)

(1)～(7)のいずれか1項に記載の非線形ラマン分光装置と、

該非線形ラマン分光装置で計測されたラマン分光スペクトルを正規化する演算装置と、を有する非線形ラマン分光システム。

(9)

前記演算装置において、 ω 、 ω' を波数(cm^{-1})としたとき、上記数式1に基づいてポンプ光のパワー P_p 、ストークス光の強度スペクトル分布 $S_s(\omega)$ から規格化因子 $R_N(\omega)$ を算出し、上記数式2に基づいて測定スペクトル $S_c(\omega)$ を規格化因子 $R_N(\omega)$ で規格化して規格化スペクトル $S_N(\omega)$ を求める(8)に記載の非線形ラマン分光システム。

(10)

前記非線形ラマン分光装置には、シングルモードファイバの出射側に、ポンプ光の波長を $p(\text{nm})$ 、測定最大波数を $m(\text{cm}^{-1})$ としたとき、短波長側エッジ波長 e

(nm)が上記数式3, 4で表される範囲にあるロングパスフィルタ又はバンドパスフィルタが設けられている(9)に記載の非線形ラマン分光システム。

(11)

光源部から、パルス幅が0.2~10ns、パルスピークパワーが50~5000W、波長が500~1200nmのパルス光を出射する工程と、

シングルモードファイバにより、前記パルス光から連続白色光を生成する工程と、

前記パルス光からなるポンプ光兼プローブ光及び前記連続白色光からなるストークス光を、測定対象の試料に照射し、そのラマンスペクトルを得る工程と、
を有する非線形ラマン分光方法。

【符号の説明】

【0111】

1, 61 非線形ラマン分光装置

2 試料

3 ポンプ光・プローブ光

4 励起パルス光

5 ストークス光

10 光源部

20、70 ポンプ光・プローブ光生成部

30 ストークス光生成部

32 シングルモードファイバ

40 光照射部

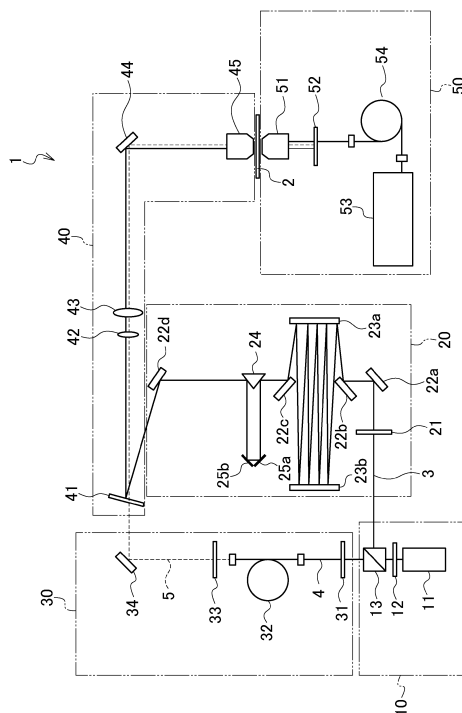
50 計測部

73 光ファイバ

80 演算部

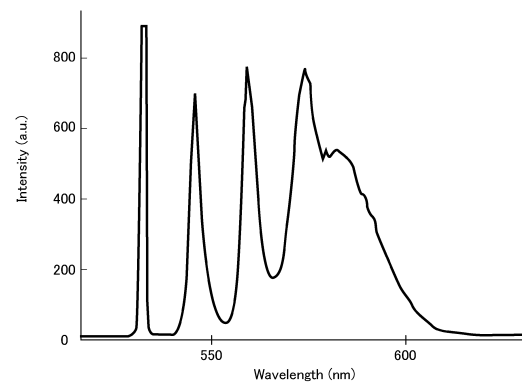
81 非線形ラマン分光システム

【図1】

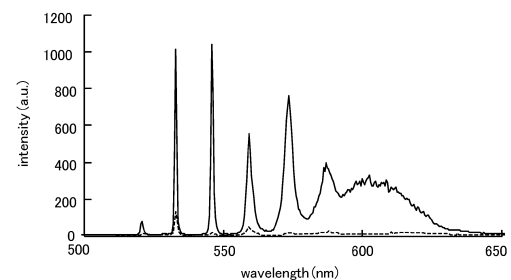


1: 非線形ラマン分光装置 2: 試料 3: ポンプ光・プローブ光 4: 励起パルス光
5: ストークス光 10: 光源部 20: ポンプ光・プローブ光生成部 30: ストークス光生成部
32: シングルモードファイバ 40: 光照射部 50: 計測部

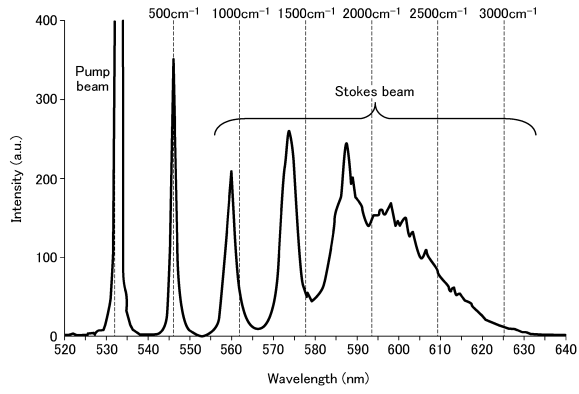
【図2】



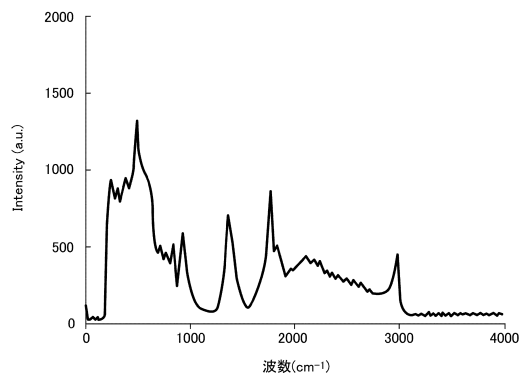
【図3】



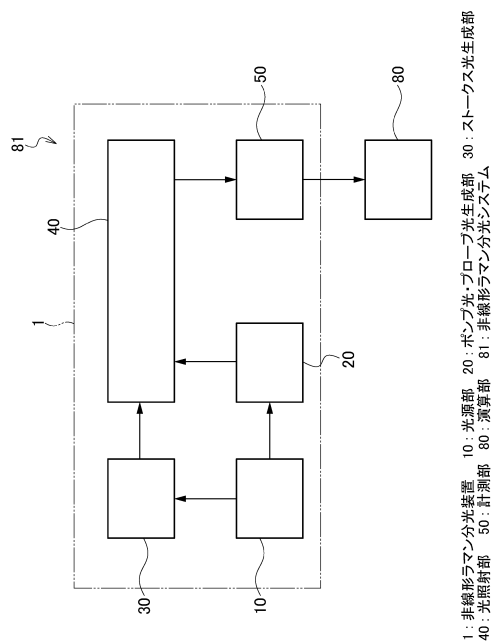
【図4】



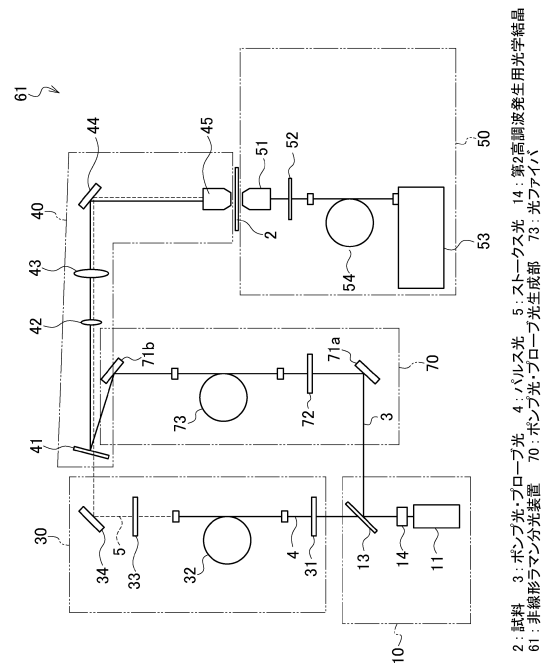
【図5】



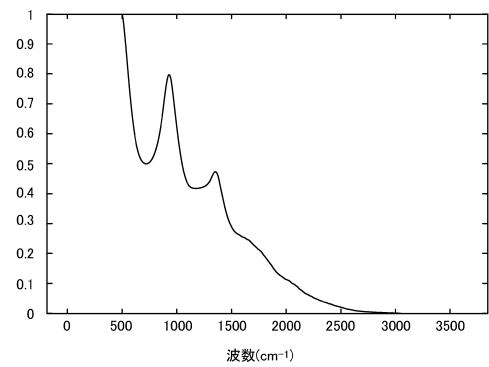
【図7】



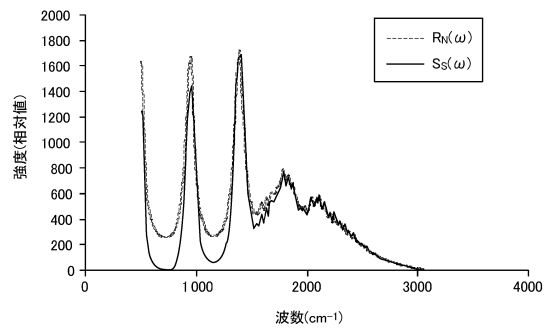
【図6】



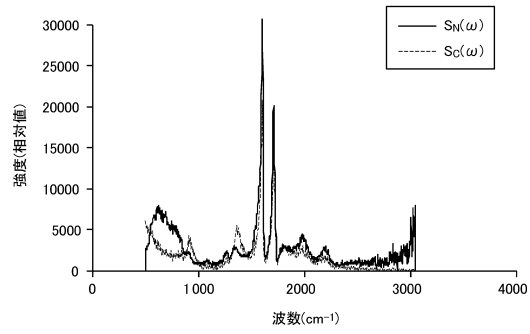
【図8】



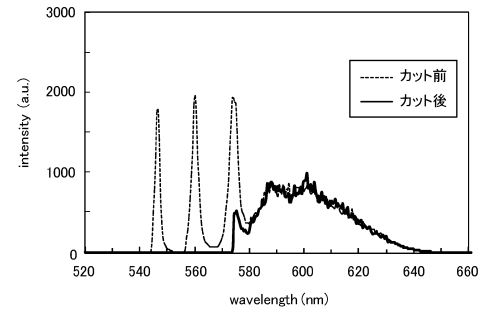
【図9】



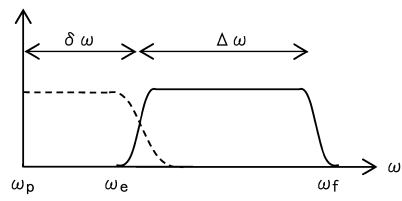
【図 10】



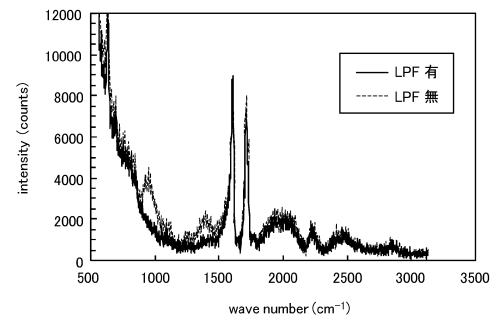
【図 12】



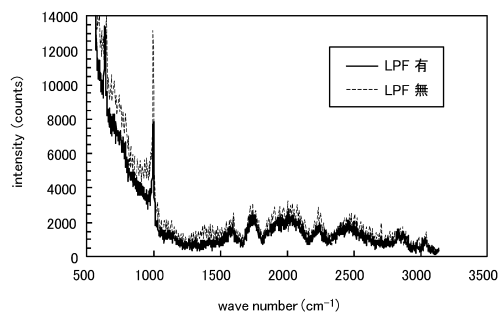
【図 11】



【図 13】



【図 14】



フロントページの続き

(56)参考文献 特開2002-250679(JP,A)

特表2007-531900(JP,A)

MEHTA,P. 他, "An all-fiber source for multiplex coherent anti-Stokes Raman scattering", 2010 Conference on Lasers and Electro-Optics (CLEO) and Quantum Electronics and Laser Science Conference (QELS), 2010年 5月, Article CTuI3.pdf [2 Pages]

PETROV,G.I. 他, "Detection of Bacillus subtilis spores in water by means of broadband coherent anti-Stokes Raman spectroscopy", Optics Express, 2005年11月14日, Volume 13, Issue 23, Pages 9537-9542

OKUNO,M. 他, "Ultrabroadband multiplex CARS microspectroscopy and imaging using a subnanosecond supercontinuum light source in the deep near infrared", OPTICS LETTERS, 2008年 5月 1日, Volume 33, Number 9, Pages 923-925

PETROV,G.I. 他, "Raman versus CARS microscopy: when one is better than the other", Proceedings of SPIE, 2007年 2月10日, Volume 6442, Article 644209, 8 Pages

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

G01N21/65

JSTPlus(JDreamII)