

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第4398261号
(P4398261)

(45) 発行日 平成22年1月13日(2010. 1. 13)

(24) 登録日 平成21年10月30日(2009. 10. 30)

(51) Int.Cl.

F I

G O 1 N 21/64 (2006.01)

G O 1 N 21/64

B

請求項の数 8 (全 7 頁)

(21) 出願番号	特願2004-1101 (P2004-1101)	(73) 特許権者	503360115
(22) 出願日	平成16年1月6日(2004. 1. 6)		独立行政法人科学技術振興機構
(65) 公開番号	特開2005-195424 (P2005-195424A)		埼玉県川口市本町四丁目1番8号
(43) 公開日	平成17年7月21日(2005. 7. 21)	(73) 特許権者	591243103
審査請求日	平成18年12月7日(2006. 12. 7)		財団法人神奈川科学技術アカデミー
			神奈川県川崎市高津区坂戸3丁目2番1号
		(74) 代理人	100091384
			弁理士 伴 俊光
		(72) 発明者	大西 洋
			神奈川県藤沢市片瀬山2-8-10
		(72) 発明者	藤芳 暁
			神奈川県川崎市高津区坂戸2-11-15
			-302

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 4次の非線形光学効果に基づく界面の時間領域振動分光法および装置

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

いずれか一方を相対的に時間遅延させた書き込み光と読み出し光を測定対象物質に集光して該測定対象物質から読み出し光のほぼ半分の波長をもつ信号光を放出させ、読み出し光を遮断し信号光のみを透過するフィルターを用いて該信号光のみを検出し、前記信号光の検出信号をフーリエ変換して界面分子のラマンスペクトルに対応する振動スペクトルを得る、4次の非線形光学効果に基づく界面の時間領域振動分光法において、前記書き込み光および読み出し光として、フェムト秒レーザー光源からの出力光で駆動される光パラメトリック増幅器によって発生した波長500～700nmのパルス光を用いることを特徴とする、4次の非線形光学効果に基づく界面の時間領域振動分光法。

10

【請求項2】

書き込み光と読み出し光の光源に波長可変の光源を用いる、請求項1の時間領域振動分光法。

【請求項3】

前記書き込み光および読み出し光を同じ光源光から作製する、請求項1または2に記載の時間領域振動分光法。

【請求項4】

前記振動スペクトルが、少なくとも1000cm⁻¹以下の波数域にピークを有する、請求項1～3のいずれかに記載の時間領域振動分光法。

【請求項5】

20

いずれか一方を相対的に時間遅延させた書き込み光と読み出し光を測定対象物質に集光させる集光手段と、前記測定対象物質からの読み出し光の反射光を遮断し前記測定対象物質から放出される読み出し光のほぼ半分の波長をもつ信号光のみを透過するフィルターと、該フィルターを透過した信号光を検出する信号光検出手段と、前記信号光検出手段による検出信号をフーリエ変換して、界面分子のラマンスペクトルに対応する振動スペクトルを得るフーリエ変換手段を有する、4次の非線形光学効果に基づく界面の時間領域振動分光装置において、前記書き込み光および読み出し光として、フェムト秒レーザー光源からの出力光で駆動される光パラメトリック増幅器によって発生した波長500～700 nmのパルス光が用いられていることを特徴とする、4次の非線形光学効果に基づく界面の時間領域振動分光装置。

10

【請求項6】

書き込み光と読み出し光の光源に波長可変の光源が用いられている、請求項5の時間領域振動分光装置。

【請求項7】

前記書き込み光および読み出し光が同じ光源光から作製される、請求項5または6に記載の時間領域振動分光装置。

【請求項8】

前記フーリエ変換手段が、少なくとも 1000 cm^{-1} 以下の波数域における振動スペクトルを得る、請求項5～7のいずれかに記載の時間領域振動分光装置。

【発明の詳細な説明】

20

【技術分野】**【0001】**

本発明は、時間領域振動分光法および装置に関し、とくに、従来測定が困難であった水中の界面や固体－固体界面の分子の超高速応答を観測することが可能な、4次の非線形光学効果に基づく界面の時間領域振動分光法および装置に関する。

【背景技術】**【0002】**

界面の選択的な振動分光法としては、Shenらによって開発され、Richterらによって発展された和周波発生(SFG)法がある。この方法では赤外光をプローブ光として用いるため、赤外光の透過率の悪さから液中の界面や固体－固体界面の測定が不可能である。また、Changら、松本吉泰らによる論文に見られるように、本発明と同等の情報を得ることができる方法として時間分解第二高調波発生(TRSHG)法がある。彼らの方法では波長固定(800 nm)の条件を用いた固体表面の観測結果のみが報告されている。しかし、様々な物質に適用するには、適切な共鳴条件を選択できる波長可変光源を使う必要があるものと考えられるため、波長固定のこの方法では対応できない。

30

【発明の開示】**【発明が解決しようとする課題】****【0003】**

そこで本発明の課題は、従来測定が困難であった液中の界面や固体－固体界面まで測定可能で、かつ、種々の物質にも対応して界面に存在する物質のみの超高速応答を観測することが可能な、4次の非線形光学効果に基づく界面の時間領域振動分光法および装置を提供することにある。

40

【課題を解決するための手段】**【0004】**

上記課題を解決するために、本発明に係る4次の非線形光学効果に基づく界面の時間領域振動分光法は、いずれか一方を相対的に時間遅延させた書き込み光と読み出し光を測定対象物質に集光して該測定対象物質から読み出し光のほぼ半分の波長をもつ信号光を放出させ、読み出し光を遮断し信号光のみを透過するフィルターを用いて該信号光のみを検出し、前記信号光の検出信号をフーリエ変換して界面分子のラマンスペクトルに対応する振動スペクトルを得る、4次の非線形光学効果に基づく界面の時間領域振動分光法において

50

、前記書き込み光および読み出し光として、フェムト秒レーザー光源からの出力光で駆動される光パラメトリック増幅器によって発生した波長 500～700 nmのパルス光を用いることを特徴とする方法からなる。すなわち、相対的に時間遅延させた書き込み光と読み出し光を測定対象物質に集光することにより、測定対象物質と異なる媒質が接する界面から読み出し光のほぼ半分の波長をもつ信号光が放出される。書き込み光と読み出し光を遮断し信号光を透過するフィルターを用いて、この信号光のみを検出することにより、測定対象物質の界面に存在する物質のみの超高速応答を観測することが可能になる。とくに、書き込み光と読み出し光との時間遅延経路を操作しながら信号光の時間変化を観測することにより、界面に存在する物質のみの超高速応答を観測することが可能になる。

【0005】

10

この時間領域振動分光法においては、書き込み光と読み出し光の光源に広い範囲で波長可変な光源を用いることが好ましい。波長可変光源を用いることにより、種々の物質の電子状態遷移あるいは振動状態遷移に共鳴した信号光強度の増大を利用できる。すなわち、物質ごとに信号が増強される波長が異なるので、それを利用すると特定の物質からの信号だけを取り出すことができる。したがって、広い範囲の物質による超高速応答を界面選択的に観測することが可能になる。

【0006】

この時間領域振動分光法においては、とくに、書き込み光と読み出し光に可視光を用いることができる。可視光を用いて測定することにより、種々の雰囲気中にある（例えば、水中の）界面の測定や固体－固体界面の測定が可能になる。

20

【0007】

この時間領域振動分光法においては、前記書き込み光および読み出し光として波長 500～700 nmのパルス光を用い、中でもフェムト秒レベルの時間幅のレーザー光を用いることができる。

【0008】

前記書き込み光と読み出し光は、異なる光源からの光とすることも可能であるが、同じ光源光から作ることが好ましく、それによって時間軸でのジッターを抑えることができる。

【0009】

これら書き込み光および読み出し光の光源としては、フェムト秒レーザー光源を用い、後述の実施例に示すように、レーザー光源の出力光によって光パラメトリック増幅器を駆動させる。これにより、例えば可視領域で波長可変のフェムト秒レベルのパルス光を発生させることができる。

30

【0010】

また、上記測定対象物質は特に限定されず、上記信号光を検出可能な測定対象物質であれば如何なる対象に対しても界面物質の超高速応答の観測が可能である。とくに本発明に係る時間領域振動分光法は、測定対象物質の界面に波長可変の光からなる書き込み光と読み出し光を集光させることができ、そこから放出される読み出し光のほぼ半分の波長をもった信号光を検出することが可能である限り、如何なる測定対象物質、如何なる界面状態に対しても測定が可能となり、とくに、従来測定が困難であった液中の界面や固体－固体界面まで測定可能となる。

40

【0011】

本発明に係る時間領域振動分光法では、前記信号光の検出信号をフーリエ変換し、少なくとも 1000 cm^{-1} 以下の波数域にピークを有する振動スペクトルを得る。これによって、界面における物質の振動スペクトルが測定可能となり、超高速応答の観測を定量的に行うことができる。

【0012】

本発明に係る4次の非線形光学効果に基づく界面の時間領域振動分光装置は、いずれか一方を相対的に時間遅延させた書き込み光と読み出し光を測定対象物質に集光させる手段と、前記測定対象物質からの読み出し光の反射光を遮断し前記測定対象物質から放出され

50

る読み出し光のほぼ半分の波長をもつ信号光のみを透過するフィルターと、該フィルターを透過した信号光を検出する信号光検出手段と、前記信号光検出手段による検出信号をフーリエ変換して、界面分子のラマンスペクトルに対応する振動スペクトルを得るフーリエ変換手段を有する、4次の非線形光学効果に基づく界面の時間領域振動分光装置において、前記書き込み光および読み出し光として、フェムト秒レーザー光源からの出力光で駆動される光パラメトリック増幅器によって発生した波長500～700nmのパルス光が用いられていることを特徴とするものからなる。

【0013】

この時間領域振動分光装置においては、書き込み光と読み出し光の光源に波長可変の光源を用いることができる。とくに、書き込み光と読み出し光に可視光を用いることができる。さらに、書き込み光および読み出し光として、フェムト秒レベルの自己相関幅を持つパルス光を用いることができる。これら書き込み光および読み出し光は同じ光源光から作製することができる。

10

【0014】

また、本発明に係る時間領域振動分光装置は、少なくとも1000cm⁻¹以下の波数域における振動スペクトルを得るフーリエ変換手段を有するものに構成できる。

【発明の効果】

【0015】

このように、本発明に係る4次の非線形光学効果に基づく界面の時間領域振動分光法および装置によれば、相対的に時間遅延させた書き込み光と読み出し光を測定対象物質に集光させて測定対象物質から放出される読み出し光のほぼ半分の波長をもつ信号光のみをフィルターを用いて検出するようにしたので、界面に存在する物質のみの超高速応答を観測することが可能になる。とくに、書き込み光と読み出し光に波長可変の可視光光源を用い、時間遅延経路を操作しながら信号光の時間変化を観測することにより、従来測定が困難であった液中の界面や固体－固体界面に存在する物質のみの超高速応答を高精度で観測することが可能になる。

20

【発明を実施するための最良の形態】

【0016】

以下に、本発明の望ましい実施の形態を、図面を参照しながら説明する。

30

本発明に係る4次の非線形光学効果に基づく界面の時間領域振動分光法を実施するために、卓上型レーザーで駆動させた光パラメトリック増幅器の出力光を用いた装置を自作して実験を行った。図1は、本発明の一実施態様に係る時間領域振動分光装置1を示している。本実施態様では、水溶液と大気が接する界面の光学過渡応答を測定可能とするため、光源として卓上型レーザー光源2を用い、レーザー光源2の出力光によって光パラメトリック増幅器3を駆動させることによって可視領域で波長可変なフェムト秒レベルのパルス光を発生させている。実験装置で使用したより具体的な仕様は、卓上型レーザー光源2としてチタンサファイヤレーザー再生増幅器（波長：800nm、時間分解能：130fs）を用い、この出力光により、光パラメトリック増幅器3によって、可視領域で波長可変のフェムト秒パルス（波長：500～700nm、自己相関幅：25fs at 610nm）を発生させる。

40

【0017】

光パラメトリック増幅器3からの出力光（610nm）を、ビームスプリッター4を用いて、光学過渡現象の書き込み光5と読み出し光6の二つに分ける。これら書き込み光5と読み出し光6は相対的に時間遅延されるが、本実施態様では、書き込み光5が、読み出し光6に対して時間遅延光学系（時間遅延路）7を用いて時間遅延され、読み出し光6と時間遅延された書き込み光5とが、測定対象物質としての容器中に収容された色素（ナイルブルー）含有水からなる試料8の表面に集光される。この操作により、読み出し光6の反射光の方向に、入射光の半分の波長を持つ信号光（305nm）が放出される。この放出された信号光のみが透過するフィルター9を用いて、読み出し光6を遮断しつつ、信号

50

光のみが検出器 10 により検出される。本実施態様では、フィルター 9 の手前に測定光の方向を調整するためのミラー 11 が設置されており、書き込み光 5 の反射光に対しては、遮断のためのブロック 12 が設けられている。時間遅延光学系 7 を図 1 の矢印の方向に移動させることによって遅延時間を調整しながら、信号光の時間変化を観測することにより、界面に存在する色素分子のみの超高速応答を観測することができた。

【0018】

図 2 は、上記時間領域振動分光装置 1 を用いて検出した信号の例を示している。これは水／空気界面に局在する色素（ナイルブルー）からの信号である。この図 2 から、界面に局在した分子からの応答が、高い信号ノイズ比で観測されていることが分かる。この信号をフーリエ解析することにより、図 3 に示すような 1000 cm^{-1} 以下の振動スペクトルを得ることができる。図 3 に示すスペクトルは、界面分子のラマンスペクトルに対応するものである。この図 3 から、極めて高い精度で所望の界面分子の振動スペクトルが得られていることが分かる。

10

【0019】

このように、本発明に係る時間領域振動分光法および装置では、波長可変な光源を用いて界面からの信号光のみを観測することにより、様々な物質を選択的に測定することが可能になり、光路中の吸収に敏感な赤外光を用いることなく測定できるため、従来測定が困難であった液中の界面や固体－固体界面に存在する物質のみの超高速応答を高精度で観測することが可能になった。

20

【産業上の利用可能性】

【0020】

本発明に係る時間領域振動分光法および装置は、基本的にあらゆる界面を構成する物質の光学的応答の観測に適用でき、とくに、可視光を使用可能な水中の界面や固体－固体界面の測定に好適である。

【図面の簡単な説明】

【0021】

【図 1】本発明の一実施態様に係る時間領域振動分光装置の概略構成図である。

【図 2】図 1 の装置の検出信号例を示す第二高調波光強度変化特性図である。

【図 3】図 2 の検出信号から求めた振動スペクトルを示す図である。

30

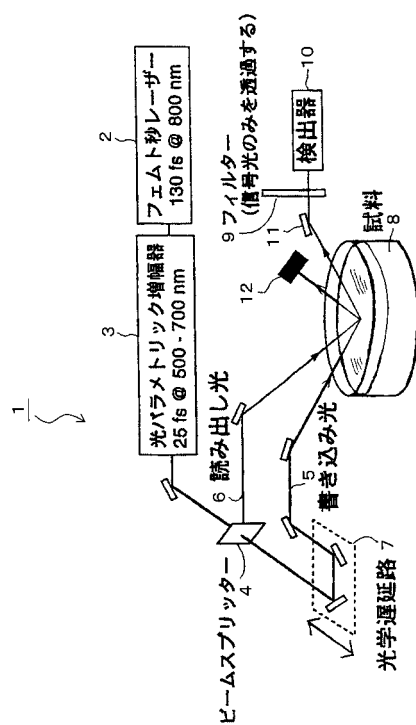
【符号の説明】

【0022】

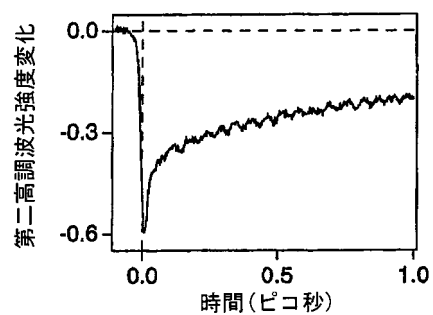
- 1 時間領域振動分光装置
- 2 レーザー光源
- 3 光パラメトリック増幅器
- 4 ビームスプリッター
- 5 書き込み光
- 6 読み出し光
- 7 時間遅延光学系
- 8 測定対象物質としての試料
- 9 信号光のみを透過するフィルター
- 10 検出器
- 11 ミラー
- 12 ブロック

40

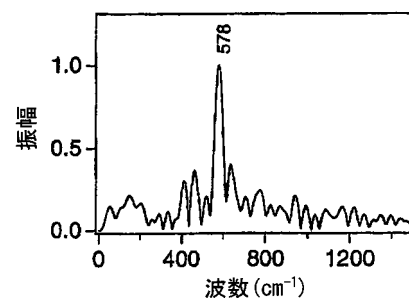
【図 1】



【図 2】



【図 3】



フロントページの続き

(72)発明者 石橋 孝章

神奈川県川崎市中原区今井南町518-1-312

審査官 横尾 雅一

(56)参考文献 国際公開第02/041760 (WO, A2)

特開2001-147160 (JP, A)

特開平08-015155 (JP, A)

Sasaki Y, Ohmori Y, Sum-Frequency Wave Generation in Optical Fibers, Journal of Optical Communications, 1983年 9月, Vol.4, No.3, p.83-90

Bonn M, et.al., The dynamics of vibrational excitations on surfaces: CO on Ru(001), Journal of Chemical Physics, 2001年10月22日, Vol.115, No.16, p.7725-7735

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

G01N 21/00-21/74

JSTPlus/JMEDPlus/JST7580 (JDreamII)