

【公報種別】特許法第17条の2の規定による補正の掲載

【部門区分】第6部門第1区分

【発行日】平成26年4月10日(2014.4.10)

【公開番号】特開2012-215411(P2012-215411A)

【公開日】平成24年11月8日(2012.11.8)

【年通号数】公開・登録公報2012-046

【出願番号】特願2011-79473(P2011-79473)

【国際特許分類】

G 0 1 N 21/65 (2006.01)

【F I】

G 0 1 N 21/65

【手続補正書】

【提出日】平成26年2月24日(2014.2.24)

【手続補正1】

【補正対象書類名】特許請求の範囲

【補正対象項目名】全文

【補正方法】変更

【補正の内容】

【特許請求の範囲】

【請求項1】

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プ光と、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。

【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装置。

【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装置。

【請求項4】

更に、ポンプ光兼プロープ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装置。

【請求項5】

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

【請求項6】

更に、ポンプ光兼プロープ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プ光の光路長を調整する光ファイバを備える請求項1～5のいずれか1項に記載の非線形ラマン分光装置。

【請求項7】

前記光ファイバが、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ニッククリスタル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装置。

【請求項 8】

請求項 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。

【請求項 9】

前記演算装置において、 ω 、 ω' を波数 (cm^{-1}) としたとき、下記式 (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 $S_N(\omega)$ を求める請求項 8 に記載の非線形ラマン分光システム。

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

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

【請求項 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 λ_p (nm)、測定最大波数を λ_m (cm^{-1}) としたとき、短波長側エッジ波長 λ_e (nm) が下記式 (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 9 に記載の非線形ラマン分光システム。

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

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

【請求項 11】

光源部から、パルス幅が 0.2 ~ 1.0 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、を有する非線形ラマン分光方法。

【手続補正 2】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0003

【補正方法】変更

【補正の内容】

【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、プロープ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、C A R S (Coherent anti-Stokes Raman Scattering ; コヒーレント・アンチ・ストークス・ラマン散乱)、C S R S (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。

【手続補正3】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0013

【補正方法】変更

【補正の内容】

【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、P C FやH N L F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。

【手続補正4】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0025

【補正方法】変更

【補正の内容】

【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。

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プ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)

【手続補正5】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0030

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0030】

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。

【手続補正6】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0043

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0043】

また、ストークス光生成部30に設けられるシングルモードファイバ32は、ファイバ長が1~20mのものであればよい。シングルモードファイバ32の長さが1m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20m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32の長さは、3~10m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。

【手続補正7】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0063

【補正方法】変更

【補正の内容】

【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。

【手続補正8】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0068

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0068】

なお、通常のSMF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。

【手続補正9】

【補正対象書類名】図面

【補正対象項目名】図5

【補正方法】変更

【補正の内容】

【図5】

