

# 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\*・日比 雅和\*・山口真理子\*\*

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

Masahiko TANI\*, Kohji YAMAMOTO\*, Masakazu HIBI\* and Mariko YAMAGUCHI\*\*

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

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)<sup>1)</sup> が開発され、さまざまな物質の吸収分光<sup>2-9)</sup> やイメージング計測<sup>10)</sup> 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、以前よりテラヘルツ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一種であるリゾチームについては文献<sup>11,12)</sup> などに報告がある。最近、生体分子のテラヘルツ帯での振動分光に興味をも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テラヘルツ帯に対応している。このためテラヘルツ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テラヘルツの領域 (<120 cm<sup>-1</sup>) で確認されている<sup>13,14)</sup>。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、サブテラヘルツ (<30 cm<sup>-1</sup>) 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<sup>13)</sup>。このようなことから、テラヘルツ帯の振動スペクトルはタンパク質を含む生体分子の

\*福井大学遠赤外領域開発研究センター (〒910-8507 福井市文京 3-9-1) E-mail: tani@fir.u-fukui.ac.jp

\*\*奈良先端科学技術大学院大学物質創成科学研究科 (〒630-0192 生駒市高山町 8916-5)

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テラヘルツ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、励起光のレイリー散乱が強く、低波数、特に  $100 \text{ cm}^{-1}$  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、レイ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<sup>15)</sup>。

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、イメージング応用に適している。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」とよんでいる手法の原理説明と、原理実証としてテラヘルツ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

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前に、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  $\alpha$  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。 $\alpha$  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  $\alpha$  も周期的に変化する。ここで  $\alpha$  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  $\omega_0$  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  $\omega_0$  で振動する成分に加えて、 $\alpha$  の振動数  $\delta\omega$  との和周波数  $\omega_0 + \delta\omega$  および差周波数  $\omega_0 - \delta\omega$  で振動する成分をもつようになる。つまり  $\mathbf{P}$  は  $\omega_0$ ,  $\omega_0 + \delta\omega$ ,  $\omega_0 - \delta\omega$  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  $\omega_0$  の光（レイリー散乱光）、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、レイ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イリー散乱光を抑え、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、 $\alpha$  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\*1。

さて、入射電場として  $\mathbf{E}_0$  に加えてそれぞれ振動数が  $\omega_1$  および  $\omega_2$  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。すると式 (1) は

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

\*1  $\alpha$  や  $\mathbf{E}$  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 (1)~(3) は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。

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  $\omega_0$ 、  $\omega_0 + \delta\omega$ 、  $\omega_0 - \delta\omega$  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) とよぶ。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 ( $\omega_1$  または  $\omega_2$ ) 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式 (2) を書き直すと

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

$$\text{CSRS: } \mathbf{P}(\omega_2 - \delta\omega) = \alpha \mathbf{E}_1^*(\omega_1) \mathbf{E}_2(\omega_2) \mathbf{E}_2(\omega_2) \\ (\omega_2 - \delta\omega = \omega_2 + \omega_2 - \omega_1, \omega_1 > \omega_2) \quad (4)$$

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。式 (3) で表される CARS は、分子 (または格子振動) が  $\omega_1$  と  $\omega_2$  の光子と相互作用し、三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。式 (4) で表される CSRS は、分子 (または格子振動) が  $\omega_1$  と  $\omega_2$  の光子と相互作用し、三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  $\omega_1$  と  $\omega_2$  の光子と相互作用し、三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  $\omega_1$  と  $\omega_2$  の光子と相互作用し、三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。

$$\text{IRS: } \mathbf{P}(-\omega_1) = \alpha \mathbf{E}_1^*(\omega_1) \mathbf{E}_2(\omega_2) \mathbf{E}_2^*(\omega_2) \\ (-\omega_1 = -\omega_1 + \omega_2 - \omega_2, \omega_1 > \omega_2) \quad (5)$$

$$\text{SRGS: } \mathbf{P}(\omega_2) = \alpha \mathbf{E}_2(\omega_2) \mathbf{E}_1(\omega_1) \mathbf{E}_1^*(\omega_1) \\ (\omega_2 = \omega_2 + \omega_1 - \omega_1, \omega_1 > \omega_2) \quad (6)$$

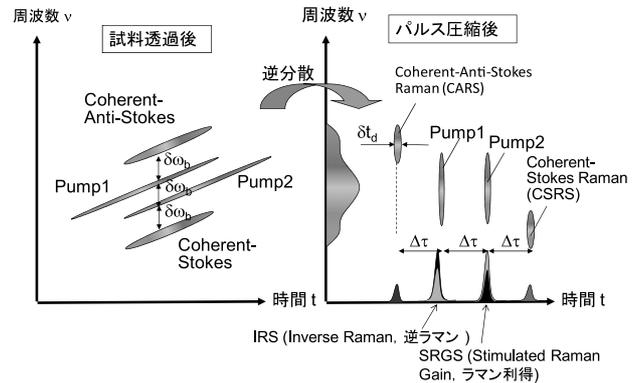


図1 周波数チャープした Pump 1 および Pump 2 光によるコヒーレントラマン散乱光の発生 (左)、および逆分散を加えることによる周波数-時間軸上での分離の様子。

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 (より一般的には四光波混合過程) により、  $\omega_1$  の光子の一部が  $\omega_2$  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  $\omega_1$  と  $\omega_2$  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、サブテラヘルツ帯 ( $< 30 \text{ cm}^{-1}$ ) 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 ( $< 1 \text{ cm}^{-1}$ )、レイリ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。サブテラヘルツ帯を含む低波数域で高 SN 比のコヒーレントラマンスペクトル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 ~ 数十 THz の帯域をもっている。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、 Pump 1 および Pump 2 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 Pump 1 および Pump 2 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、Pump 2 の CSRS 光の検出により CSRS 分光を行うことができる。また Pump 1 と Pump 2 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ポンプ光として用いる手法が Hellerer らによって報告されている<sup>16)</sup>。Hellerer らはこの手法を“spectral focusing”とよんでいるが、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、テラヘルツ帯では信号光とポンプ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ポンプ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ポンプ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プローブ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ポンプ光に含まれる 2 つの周波数成分間の差周波数で発生するので、ポンプ光のスペクトル帯域が観測帯域の上限となる (したがって、よりパルス幅の狭いポンプ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  $\Delta T$  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  $\Delta T$  はビート周波数 (= ラマン周波数)  $\nu \sim 0$  で最大で、 $\nu$  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

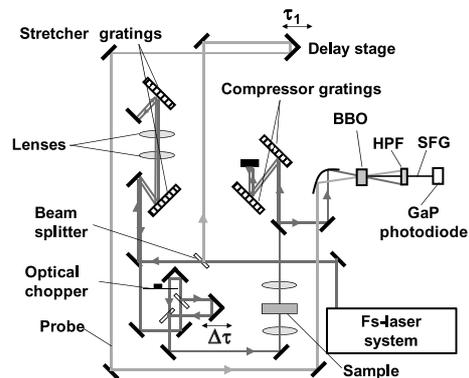


図 2 時間領域コヒーレントラマン分光装置の模式図。

ラマン周波数が小さいときに小さく (すなわち周波数分解能がよい)、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  $\delta t$ 、ポンプ光の周波数チャープ率を  $b$  (単位時間あたりの瞬時周波数変化率)、 $\Delta T_m$  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、周波数分解をよくするためには、(i) できるだけ幅の狭いレーザーパルスを光源に用い、(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わかる (同じスペクトル幅をも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)。

## 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 fs, または約 40 fs) を使用した。フェムト秒レーザーはまず、ポンプ光とプローブ光に分けられたあと、ポンプ光はストレッチャー (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ポンプ光はマイケルソン型の干渉計により Pump 1 と Pump 2 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。Pump 1 と Pump 2 との干渉により、ポンプ光には光ビート (うなり) が生じ、その周波数は  $\Delta\tau$  に依存した Pump 1 と Pump 2 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、コンプレッサーでもとのフェムト秒パルスに戻す。CARS 信号は時間領域で Pump 1 に対して、Pump 2 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) 中でプローブ光 (信号光との相対遅延時間を

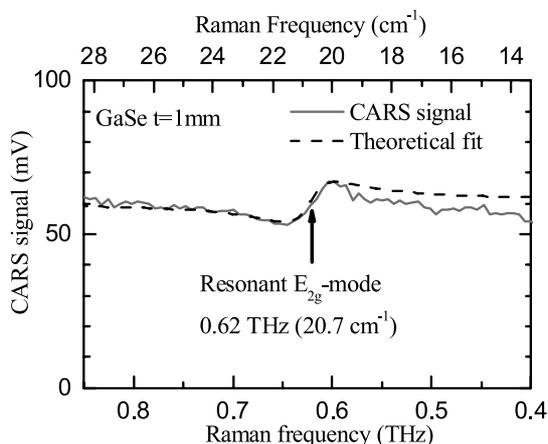


図3 GaSeの0.6 THz付近の光学フォノンバンドのCARSスペクトル。

$\tau_1$ とする)との和周波発生(SFG)により波長約400 nm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、Pump 1またはPump 2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Pump 1のPump 2による強度変化を、Pump 2を変調することで差分検波する。逆ラマン分光ではPump 1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<sup>17)</sup>。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)<sup>18)</sup>による共鳴が確認できる。この測定結果から

わかることは、(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<sup>19)</sup>。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わかる。

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わかる。逆ラマン信号はCARS信号よりも約1桁大きく、CARS測定の場合のようにプローブ光の光学遅延 $\tau_1$ 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、逆ラマン分光では三次的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)<sup>20,21)</sup>とよ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、Pump 1とPump 2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

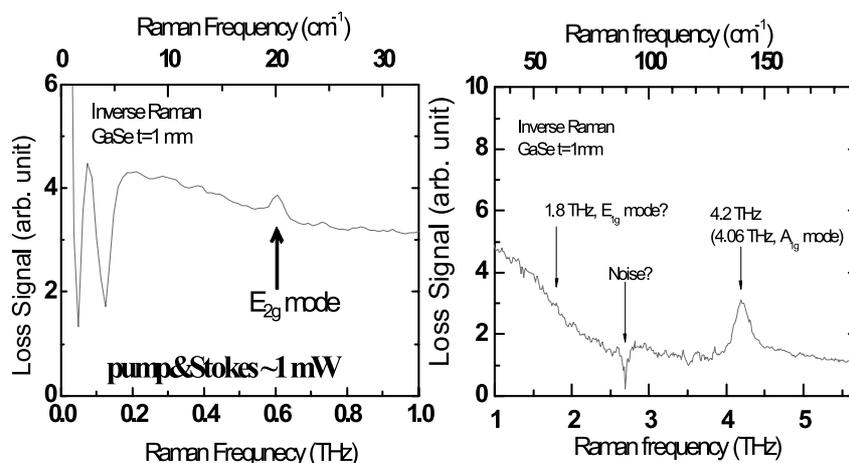


図4 GaSeの逆ラマンスペクトル。

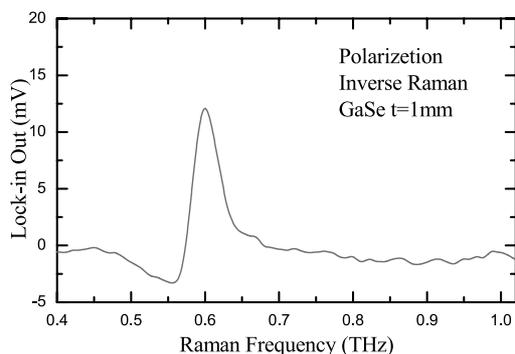


図5 GaSeの0.4~1 THz領域の偏光逆ラマンスペクトル。

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わかる。

#### 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。いいかえると、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広げることができる。

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  $\Delta t$  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<sup>19)</sup>。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(非共鳴な四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わかる<sup>22)</sup>。

#### 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、サブテラヘルツ~テラヘルツ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徴である。今後、生体分子の

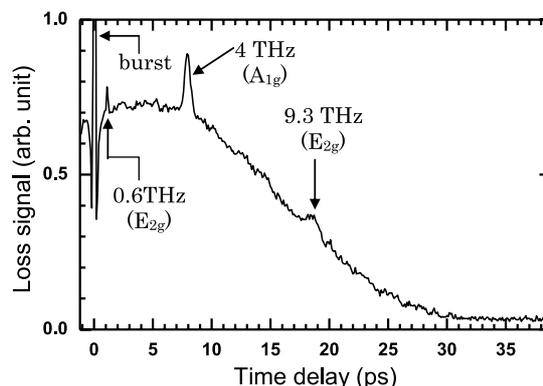


図6 パルス幅約40 fsのフェムト秒レーザーにより測定したGaSe (*c*-cut, 厚さ1 mm)の逆ラマンスペクトル。

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)プローブ光の自己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) Pump 1と Pump 2の干渉計の光路長に変調をかけて、Pump 1と Pump 2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80 MHz程度の通常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すぎ、繰り返しによる平均化で雑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、100 kHz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(テラヘルツ帯)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広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: "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*, **15**, No. 1 (2004) 9-14.
- 3) 谷 正彦, 萩行正憲: "フェムト秒固体レーザを用いたテラヘルツ波の発生と応用," *光アライアンス*, **21**, No. 6 (2010) 15-20.
- 4) K. Yamamoto, K. Tominaga, H. Sasakawa, A. Tamura, H. Murakami, H. Ohtake and N. Sarukura: "Terahertz time-domain spectroscopy of amino acids and polypeptides," *Biophys. J.*, **89** (2005) L22-L24.
- 5) M. Yamaguchi, F. Miyamaru, K. Yamamoto, M. Tani and M. 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 and E. J. Heilweil: "Terahertz spectroscopy of solid serine and cysteine," *Chem. Phys. Lett.*, **418** (2006) 65-70.
- 7) M. Walther, B. M. Fischer and P. U. 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) M. Kawase, T. Saito, M. Ogawa, H. Uejima, Y. Hatsuda, S. Kawanishi, Y. Hirotsu, M. Myotoku, K. Ikeda, K. Takano, M. Hangyo, K. Yamamoto and M. Tani: "Terahertz absorption spectra of original and generic ceftazidime," *Anal. Sci.*, **25** (2009) 1483-1485.
- 10) K. Kawase: "THz-imaging for drug detection and LSI inspection," *Opt. Photonics News*, **15**, No. 10 (2004) 34-39.
- 11) L. Genzel, F. Keilmann, T. P. Martin, G. Winterling, Y. Yacoby, H. Frohlich and M. W. Makinen: "Low-frequency Raman spectra of lysozyme," *Biopolymers*, **15** (1976) 219-225.
- 12) H. Urabe, Y. Sugawara, M. Ataka and A. Rupprecht: "Low-frequency Raman spectra of lysozyme crystals and oriented DNA films: Dynamics of crystal water," *Biophys. J.*, **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) H. Okajima and H. Hamaguchi: "Fast low frequency (down to 10 cm<sup>-1</sup>) multichannel Raman spectroscopy using an iodine vapor filter," *Appl. Spectrosc.*, **63** (2009) 958-960.
- 16) T. Hellerer, A. M. K. Enejder and A. Zumbusch: "Spectral focusing: High spectral resolution spectroscopy with broadbandwidth laser pulses," *Appl. Phys. Lett.*, **85** (2004) 25-27.
- 17) M. Tani, T. Koizumi, H. Sumikura, M. Yamaguchi, K. Yamamoto and M. 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  $\beta$ -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) J.-L. Oudar, R. W. Smith and Y. R. Shen: "Polarization-sensitive coherent anti-Stokes Raman spectroscopy," *Appl. Phys. Lett.*, **34** (1979) 758-760.
- 21) J.-X. Cheng, L. D. Book and X. S. 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", 2011年春季第58回応用物理学関係連合講演会, 25p-KF-3.

(2011年6月3日受理)