

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2007-64809

(P2007-64809A)

(43) 公開日 平成19年3月15日(2007.3.15)

(51) Int. Cl.	F I	テーマコード (参考)
GO 1 J 3/10 (2006.01)	GO 1 J 3/10	2GO20
GO 2 F 1/37 (2006.01)	GO 2 F 1/37	2GO59
GO 1 J 3/18 (2006.01)	GO 1 J 3/18	2K002
GO 1 J 3/14 (2006.01)	GO 1 J 3/14	
GO 1 N 21/01 (2006.01)	GO 1 N 21/01	

D

審査請求 未請求 請求項の数 8 O L (全 14 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号	特願2005-251718 (P2005-251718)	(71) 出願人	504136568 国立大学法人広島大学 広島県東広島市鏡山1丁目3番2号
(22) 出願日	平成17年8月31日 (2005.8.31)	(71) 出願人	504150450 国立大学法人神戸大学 兵庫県神戸市灘区六甲台町1-1
		(74) 代理人	100077931 弁理士 前田 弘
		(74) 代理人	100094134 弁理士 小山 廣毅
		(74) 代理人	100110939 弁理士 竹内 宏
		(74) 代理人	100110940 弁理士 嶋田 高久

最終頁に続く

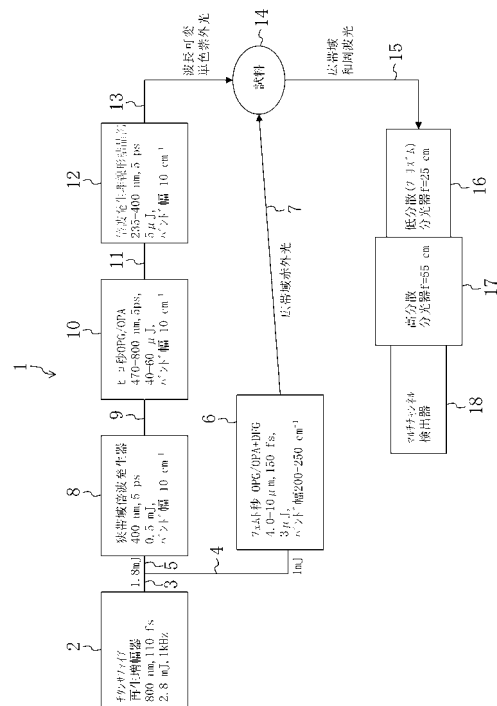
(54) 【発明の名称】 和周波発生分光装置及び和周波発生分光法

(57) 【要約】

【課題】 芳香環等の共役系をもつ分子種を分析できるようにし、測定分野の一層大幅な拡大を可能にする和周波発生分光装置および分光方法を提供する。

【解決手段】 単一のレーザー光源の基本波の分割波から広帯域赤外光を作製する赤外光作製手段と、残りの分割波を二分し逆方向にチャープさせた後合成して倍波を発生させて狭帯域可視光を作製する狭帯域可視光作製手段と、狭帯域可視光作製手段からの狭帯域可視光を光パラメトリック発振させて狭帯域可視光の波長を可変する波長可変手段と、狭帯域可視光から倍波発生等の非線形光学効果によって狭帯域紫外光を作製する狭帯域紫外光作製手段と、広帯域赤外光と狭帯域紫外光作製手段からの狭帯域紫外光を試料の表面または界面に集光させて広帯域和周波光を発生させる和周波光発生手段と、発生した広帯域和周波光の分光手段と、分光された和周波光を実質的に同時に計測する計測手段とを有する。

【選択図】 図1



## 【特許請求の範囲】

## 【請求項 1】

単一のレーザー光源と、

上記レーザー光源の基本波の分割波から所定の波数幅、所定のパルス時間幅をもつ広帯域赤外光を作製する広帯域赤外光作製手段と、

上記基本波の残りの分割波を二分し逆方向にチャープさせた後合成して倍波を発生させて狭帯域可視光を作製する狭帯域可視光作製手段と、

上記狭帯域可視光作製手段からの狭帯域可視光を光パラメトリック発振させて狭帯域可視光の波長を可変する波長可変手段と、

上記波長可変手段の狭帯域可視光から倍波発生等の非線形光学効果によって狭帯域紫外光を作製する狭帯域紫外光作製手段と、

上記広帯域赤外光作製手段からの広帯域赤外光と狭帯域紫外光作製手段からの狭帯域紫外光を試料の表面または界面に集光させて広帯域和周波光を発生させる和周波光発生手段と、

発生した広帯域和周波光を分光する分光手段と、

分光された和周波光をマルチチャンネルで実質的に同時に計測するマルチプレックス計測手段とを有することを特徴とする和周波発生分光装置。

10

## 【請求項 2】

上記分光手段は、プローブ光から迷光を除去する低分散なプリズム分光器と高分散な回析格子分光器とを組み合わせた非対称二段分光器であることを特徴とする請求項 1 記載の和周波発生分光装置。

20

## 【請求項 3】

上記レーザー光源がフェムト秒レーザー光源からなることを特徴とする請求項 1 又は 2 記載の和周波発生分光装置。

## 【請求項 4】

上記広帯域赤外光作製手段が  $100\text{ cm}^{-1}$  以上の波数幅をもつ広帯域赤外光を作製する手段からなり、

上記狭帯域紫外光作製手段が  $15\text{ cm}^{-1}$  以下の波数幅をもつ狭帯域紫外光を作製する手段からなることを特徴とする請求項 1 から 3 のいずれか 1 つに記載の和周波発生分光装置。

30

## 【請求項 5】

上記波長可変手段が、上記狭帯域可視光作製手段からの狭帯域可視光の波長を実質的に連続的に変化させることが可能な手段からなることを特徴とする請求項 1 ないし 4 のいずれか 1 つに記載の和周波発生分光装置。

## 【請求項 6】

単一のレーザー光源と、

上記レーザー光源の基本波の分割波から所定の波数幅、所定のパルス時間幅をもつ広帯域赤外光を作製する広帯域赤外光作製手段と、

上記基本波の残りの分割波を二分し逆方向にチャープさせた後合成して倍波を発生させて狭帯域可視光を作製する狭帯域可視光作製手段と、

上記狭帯域可視光作製手段からの狭帯域可視光を光パラメトリック発振させて狭帯域可視光の波長を可変する波長可変手段と、

上記波長可変手段の狭帯域可視光から倍波発生等の非線形光学効果によって狭帯域紫外光を作製する狭帯域紫外光作製手段と、

上記波長可変手段からの狭帯域可視光及び狭帯域紫外光作製手段からの狭帯域紫外光の一方を選択する選択手段と、

上記選択手段によって選択された狭帯域可視光及び狭帯域紫外光の一方と、上記広帯域赤外光作製手段からの広帯域赤外光とを試料の表面または界面に集光させて広帯域和周波光を発生させる和周波光発生手段と、

発生した広帯域和周波光を分光する分光手段と、

40

50

分光された和周波光をマルチチャンネルで実質的に同時に計測するマルチプレックス計測手段とを有することを特徴とする和周波発生分光装置。

【請求項 7】

上記分光手段は、上記和周波光発生手段の和周波信号光から紫外プローブ光による迷光を除去する低分散なプリズム分光器と、和周波信号光からの可視プローブ光による迷光を除去する可視プローブ光除去フィルタとを並列に備え、

上記和周波光発生手段と、上記低分散なプリズム分光器・上記可視プローブ光除去フィルタとの間に配設され、上記和周波光発生手段の和周波信号光を受けて、該和周波信号光が紫外光または可視光による場合には上記低分散なプリズム分光器に和周波信号光を送り、該和周波信号光が可視光による場合には上記可視プローブ光除去フィルタに和周波信号光を送る選択手段と、

10

上記低分散なプリズム分光器及び可視プローブ光除去フィルタからの信号を受けて分光する高分散な回析格子分光器とを有することを特徴とする請求項 6 記載の和周波発生分光装置。

【請求項 8】

単一のレーザー光源からの基本波を、二つの分割波に分割し、一方の分割波から所定の波数幅と所定のパルス時間幅をもつ和周波光発生用の広帯域赤外光を作製するとともに、残りの分割波を二分し逆方向にチャープさせた後合成して倍波の和周波光発生用の狭帯域可視光を作製し、さらにその狭帯域可視光を光パラメトリック発振させて狭帯域可視光の波長を可変し、さらに波長を可変とした狭帯域可視光から波長可変狭帯域紫外光を作製し、作製した広帯域赤外光と波長可変狭帯域紫外光を試料の表面または界面に集光して広帯域和周波光を発生させ、発生した広帯域和周波光を分光手段で分散させ、分散された光をマルチチャンネルで実質的に同時に計測することを特徴とする和周波発生分光法。

20

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、試料の表面や界面の振動分光法の一つである和周波発生分光法及びその分光法に好適な和周波発生分光装置に関する。

【背景技術】

【0002】

赤外光 - 可視光を混合して発生する和周波光を利用して試料の表面や界面に存在する分子の振動を計測する和周波発生（以下、「SFG」と略称することもある。）分光法は、Shenらによって1987年に開発された。このSFG分光法は原理的に界面選択性を有するうえに、時間分解測定への展開可能性において他手法を凌駕するが、得られる信号強度が微弱であるという問題を抱えており、それに伴って感度が不十分になることがあるという問題や、測定可能な対象に限られるという問題も生じている。Shenらによる開発当初の測定法は、単色の可視光と赤外光とから発生する単色の和周波光を赤外光波数を変化させながら一個の検出器で検出する方法であった（シングルチャンネル和周波分光法）。

30

【0003】

1990年代後半に入ってから、SFG分光法における感度向上をめざした技術開発が行われた。まず、van der Hamらは1996年に、自由電子レーザーから射出される、より強い赤外光を入射光に利用してSFG光感度を高めた。このときには、赤外光は広帯域であり、波数幅 $80\text{ cm}^{-1}$ のスペクトルを位相整合条件を利用して分光器を用いることなくマルチプレックス計測している。この方法では、確かにSFG強度は増大し、かつ、遠赤外光を利用した低波数領域の分光も可能になるが、その一方で、大規模な自由電子レーザー施設を使わねばならないこと、および、自由電子レーザーによる赤外光と、別途準備する可視レーザー光とを同期させなければならないため、装置全体が複雑化するという欠点をもっている。

40

【0004】

50

このような自由電子レーザー光を用いる方法に対し、1998年にRichterらによって新しい方法が提案された。この方法は、単一の卓上型レーザー光源から得られるパルス光を分割して波数幅の広い広帯域赤外光と波数幅の狭い狭帯域可視光とを作り出し、それらから広帯域SFG光を発生させるマルチプレックスSFG分光法である。本方法は、レーザーパルス強度の変動(通常、 $\pm 20\%$ 程度)が惹起するSFGスペクトルの雑音(歪み)を除去する利点をもっている。つまり、単一の卓上型レーザー光源からのレーザー光を分割して広帯域赤外光と狭帯域可視光を作製しているため、レーザーパルスごとの強度変動が全波数域の和周波光強度に等しく影響することとなり、スペクトルのS/N比の悪化を防止することができる。Richterらは、フェムト秒レーザーの広帯域出力から広帯域赤外光を発生させるとともに、同レーザーの可視光出力を分光器によって切り出し狭帯域化する方法で、波数幅 $380\text{ cm}^{-1}$ にわたるSFGスペクトルを同時計測することに成功した。これは、SFG分光法におけるマルチプレックス計測法の優位性を実証した最初の例である。本発明者らは、このRichterらが開発した卓上型レーザーを光源とするマルチプレックス法が、優れたS/N比にて広範囲な対象に対して測定可能であることから、将来的にSFG測定の標準的手法になるものと推測している。

10

#### 【0005】

そこで本発明者らは、このRichterらが開発した卓上型レーザーを光源とするマルチプレックス法をさらに高機能化した装置および方法を提案した。すなわち、単一のレーザー光源と、該レーザー光源の基本波の分割波から所定の波数幅、所定のパルス時間幅をもつ広帯域赤外光を作製する手段と、基本波の残りの分割波を二分し逆方向にチャープさせた後合成して倍波を発生させ狭帯域可視光を作製する手段と、広帯域赤外光作製手段からの広帯域赤外光と狭帯域可視光作製手段からの狭帯域可視光を試料の表面または界面に集光させて広帯域和周波光を発生させる和周波光発生手段と、発生した広帯域和周波光を分光する分光手段と、分光された和周波光をマルチチャンネルで実質的に同時に計測するマルチプレックス計測手段とを有する和周波発生分光装置である(例えば、特許文献1参照)。この特許文献1には、上記和周波発生分光装置を用いた分光法も開示されている。

20

#### 【0006】

この特許文献1の装置および方法では、和周波励起用の狭帯域可視光が高効率で倍波光として作製されるので、従来のシングルチャンネルSFG分光法における弱点であった信号強度が弱いことが改善され、和周波分光における感度が大幅に向上される。そして、単一のレーザー光源からのレーザー基本波を分割して和周波発生用の広帯域赤外光と狭帯域可視光を作り出すようにしているため、本質的に両光を同期させる必要がなく、基本波のパルス強度変動は和周波光発生用の可視光および赤外光の全波数成分に等しく影響するから、和周波スペクトルのS/N比はパルス強度変動が存在しても本質的に悪化しない。したがって、感度の大幅な向上とともに、S/N比の向上が可能となる。

30

#### 【0007】

また、本発明者らは、特許文献1の装置および方法の優れた利点に着目しつつ、可視光の共鳴現象を利用することにより、一層の感度向上が可能になることに着目し、さらなる改良を試みた。すなわち、単一のレーザー光源と、該レーザー光源の基本波の分割波から所定の波数幅、所定のパルス時間幅をもつ広帯域赤外光を作製する手段と、上記基本波の残りの分割波を二分し逆方向にチャープさせた後合成して倍波を発生させ狭帯域可視光を作製する手段と、該狭帯域可視光作製手段からの狭帯域可視光を光パラメトリック発振させて狭帯域可視光の波長を可変する手段と、上記広帯域赤外光作製手段からの広帯域赤外光と狭帯域可視光波長可変手段からの狭帯域可視光を試料の表面または界面に集光させて広帯域和周波光を発生させる和周波光発生手段と、発生した広帯域和周波光を分光する分光手段と、分光された和周波光をマルチチャンネルで実質的に同時に計測するマルチプレックス計測手段とを有するものである(例えば、特許文献2参照)。

40

#### 【0008】

この特許文献2のものでは、可視光の波長を広い範囲で連続的に可変化することによっ

50

て、可視光共鳴現象をSFGスペクトルの増強手段として利用することができるので、それによって発生する和周波光の測定感度がさらに大幅に高められ、測定精度のさらなる大幅な向上、測定対象の一層の大幅な拡大が可能になる。

【特許文献1】特開2002-90293号公報(図1、[0010]、[0011])

【特許文献2】特開2002-340672号公報(図1、[0014]、[0015])

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0009】

特許文献1及び特許文献2に示すものでは、プローブ光として可視光を用いているので、可視光領域に電子吸収をもつ色素分子に対しては有効であるが、芳香環等の共役系をもつ多くの分子種が測定できない。すなわち、これら芳香環等の共役系をもつ多くの分子種は、紫外光領域にあるため、赤外光と可視光を用いた二重共鳴和周波分光分析では分析できない。

10

【0010】

本発明では、狭帯域紫外光と赤外光との和周波とすることによって、芳香環等の共役系をもつ多くの分子種を分析できるようにし、測定分野の一層大幅な拡大を可能にする和周波発生分光装置および和周波発生分光方法を提供することにある。

【課題を解決するための手段】

【0011】

上記課題を解決するために、本発明の請求項1の発明では、単一のレーザー光源と、該レーザー光源の基本波の分割波から所定の波数幅、所定のパルス時間幅をもつ広帯域赤外光を作製する広帯域赤外光作製手段と、上記基本波の残りの分割波を二分し逆方向にチャープさせた後合成して倍波を発生させて狭帯域可視光を作製する狭帯域可視光作製手段と、該狭帯域可視光作製手段からの狭帯域可視光を光パラメトリック発振させて狭帯域可視光の波長を可変する波長可変手段と、該波長可変手段の狭帯域可視光から倍波発生等の非線形光学効果によって狭帯域紫外光を作製する狭帯域紫外光作製手段と、上記広帯域赤外光作製手段からの広帯域赤外光と狭帯域紫外光作製手段からの狭帯域紫外光を試料の表面または界面に集光させて広帯域和周波光を発生させる和周波光発生手段と、発生した広帯域和周波光を分光する分光手段と、分光された和周波光をマルチチャンネルで実質的に同時に計測するマルチプレックス計測手段とを有する構成とする。

20

30

【0012】

請求項2の発明では、請求項1記載の和周波発生分光装置において、上記分光手段は、プローブ光から迷光を除去する低分散なプリズム分光器と高分散な回析格子分光器とを組み合わせた非対称二段分光器である構成とする。

【0013】

請求項3の発明では、請求項1又は2記載の和周波発生分光装置において、上記レーザー光源がフェムト秒レーザー光源からなる構成とする。

【0014】

請求項4の発明では、請求項1ないし3のいずれか1つに記載の和周波発生分光装置において、上記広帯域赤外光作製手段が $100\text{ cm}^{-1}$ 以上の波数幅をもつ広帯域赤外光を作製する手段からなり、上記狭帯域紫外光作製手段が $15\text{ cm}^{-1}$ 以下の波数幅をもつ狭帯域紫外光を作製する手段からなる構成とする。

40

【0015】

請求項5の発明では、請求項1ないし4のいずれか1つに記載の和周波発生分光装置において、上記波長可変手段が、上記狭帯域可視光作製手段からの狭帯域可視光の波長を実質的に連続的に変化させることが可能な手段からなる構成とする。

【0016】

請求項6の発明では、単一のレーザー光源と、該レーザー光源の基本波の分割波から所定の波数幅、所定のパルス時間幅をもつ広帯域赤外光を作製する広帯域赤外光作製手段と、上記基本波の残りの分割波を二分し逆方向にチャープさせた後合成して倍波を発生させ

50

て狭帯域可視光を作製する狭帯域可視光作製手段と、該狭帯域可視光作製手段からの狭帯域可視光を光パラメトリック発振させて狭帯域可視光の波長を可変する波長可変手段と、該波長可変手段の狭帯域可視光から倍波発生等の非線形光学効果によって狭帯域紫外光を作製する狭帯域紫外光作製手段と、該波長可変手段からの狭帯域可視光及び狭帯域紫外光作製手段からの狭帯域紫外光の一方を選択する選択手段と、該選択手段によって選択された狭帯域可視光又は狭帯域紫外光の一方と、上記広帯域赤外光作製手段からの広帯域赤外光とを同時に試料の表面または界面に集光させて広帯域和周波光を発生させる和周波光発生手段と、発生した広帯域和周波光を分光する分光手段と、分光された和周波光をマルチチャンネルで実質的に同時に計測するマルチプレックス計測手段とを有する構成とする。

【0017】

10

請求項7の発明では、請求項6記載の和周波発生分光装置において、上記分光手段は、上記和周波光発生手段の和周波信号光から紫外プローブ光または可視プローブ光による迷光を除去する低分散なプリズム分光器と、和周波信号光からの可視プローブ光による迷光を除去する可視プローブ光除去フィルタとを並列に備え、上記和周波光発生手段と、上記低分散なプリズム分光器・上記可視プローブ光除去フィルタとの間に配設され、上記和周波光発生手段の和周波信号光を受けて、該和周波信号光が紫外光または可視光による場合には上記低分散なプリズム分光器に和周波信号光を送り、該和周波信号光が可視光による場合には上記可視プローブ光除去フィルタに和周波信号光を送る選択手段と、上記低分散なプリズム分光器及び可視プローブ光除去フィルタからの信号を受けて分光する高分散な回析格子分光器とを有する構成とする。

20

【0018】

請求項8の発明では、単一のレーザー光源からの基本波を、二つの分割波に分割し、一方の分割波から所定の波数幅と所定のパルス時間幅をもつ和周波光発生用の広帯域赤外光を作製するとともに、残りの分割波を二分し逆方向にチャープさせた後合成して倍波の和周波光発生用の狭帯域可視光を作製し、さらにその狭帯域可視光を光パラメトリック発振させて狭帯域可視光の波長を可変し、さらに波長を可変とした狭帯域可視光から波長可変狭帯域紫外光を作製し、作製した広帯域赤外光と波長可変狭帯域紫外光を試料の表面または界面に集光して広帯域和周波光を発生させ、発生した広帯域和周波光を分光手段で分散させ、分散された光をマルチチャンネルで実質的に同時に計測する構成とする。

【発明の効果】

30

【0019】

請求項1の発明によれば、和周波励起用の狭帯域紫外光が倍波発生等の非線形光学効果によって高効率で作製されるので、従来のシングルチャンネルSFG分光法における弱点であった信号強度が弱いことが改善され、和周波分光における感度が大幅に向上される。さらに、基本的に単一のレーザー光源（卓上型レーザー光源）からのレーザー光を分割して和周波発生用の広帯域赤外光と狭帯域紫外光を作り出すようにしているので、本質的に両光を同期させる必要がない。しかも、レーザー基本波のパルス強度変動は和周波光発生用の紫外光および赤外光の全波数成分に等しく影響するから、和周波スペクトルのS/N比はパルス強度変動が存在しても本質的に悪化しない。したがって、優れたS/N比が確保される。

40

【0020】

さらに、狭帯域紫外光の波長を広い範囲で連続的に可変できるようにしたので、種々の測定対象試料の表面や界面における分子の電子状態遷移に対し、たまたま発生するのではなく意図的に入射紫外光を共鳴させることが可能になる。したがって、この紫外光共鳴現象を利用して、SFG分光法における測定感度を一層大幅に向上することが可能になる。

【0021】

プローブ光の紫外化と共鳴現象の利用による感度の大幅な向上と、単一のレーザー光源からのレーザー光を分割による優れたS/N比の確保により、試料の表面や界面からの和周波の分光計測の感度、精度がともに大幅に向上され、それによって測定対象の範囲も大幅に拡大される。

50

## 【0022】

請求項2の発明によれば、紫外光による迷光を和周波信号から確実に除去できるので、高精度で分析できる。

## 【0023】

請求項3の発明によれば、上記レーザー光源としては、フェムト秒レーザー光源、たとえばチタン・サファイアレーザー光源を用いることができ、それによってフェムト秒レベルのレーザー基本波を確実に得ることができる。特に、このレーザー光を分割して和周波発生用の広帯域赤外光と狭帯域紫外光を作り出すようにしているので、本質的に両光を同期させる必要がなく、レーザー基本波のパルス強度変動は和周波光発生用の紫外光および赤外光の全波数成分に等しく影響するから、和周波スペクトルのS/N比はパルス強度変動が存在しても本質的に悪化せず、優れたS/N比が確保される。 10

## 【0024】

請求項4の発明によれば、上記広帯域赤外光作製手段では、 $100\text{ cm}^{-1}$ 以上の波数幅をもつ広帯域赤外光を作製するようにし、狭帯域可視光作製手段では、 $15\text{ cm}^{-1}$ 以下の（たとえば、 $10\text{ cm}^{-1}$ 程度の）波数幅をもつ狭帯域可視光を作製するようにすることによって、試料の表面や界面からの和周波の分光計測の感度、精度がともに大幅に向上され、それによって測定対象の範囲も大幅に拡大される。

## 【0025】

請求項5の発明によれば、狭帯域可視光作製手段からの狭帯域可視光の波長を実質的に連続的に変化させることが可能であり、多くの芳香族等の試料を分析することができるので、試料の適用範囲を大幅に拡大できる。 20

## 【0026】

請求項6の発明によれば、紫外光から可視光まで広い範囲で適用できるので、試料の適用範囲を更に大幅に拡大できる。

## 【0027】

請求項7の発明によれば、紫外光から可視光まで確実に和周波分光分析できる。

## 【0028】

請求項8の発明によれば、請求項1と同様に、プローブ光の紫外化と共鳴現象の利用による感度の大幅な向上と、単一のレーザー光源からのレーザー光を分割による優れたS/N比の確保により、試料の表面や界面からの和周波の分光計測の感度、精度がともに大幅に向上され、それによって測定対象の範囲も大幅に拡大される。 30

## 【発明を実施するための最良の形態】

## 【0029】

## (実施形態1)

以下に、本発明の実施形態1に係る和周波発生分光装置および和周波発生分光法について詳細に説明する。図1は、実施形態1の和周波発生分光装置の構成を示している。図1において、1は和周波発生分光装置全体を示している。2は、フェムト秒レベルのレーザー光を発生可能なフェムト秒レーザー光源としての、卓上型のチタン・サファイアレーザー光源を示している。本実施形態のレーザー光源2は、増幅機能まで有するチタン・サファイアレーザー発振器兼再生増幅器で構成されている。このチタン・サファイアレーザー光源2は、たとえば次のようなレーザー光を発振するように構成されている。 40

## 【0030】

発振波長： $800\text{ nm}$ 程度、パルス時間幅： $100\text{ fs}$ （フェムト秒）程度、パルスエネルギー： $2.8\text{ mJ}$ 程度、繰り返し周波数： $1\text{ kHz}$ 程度

このレーザー光源2からのレーザー光の基本波3が、広帯域赤外光と、狭帯域紫外光を作製するための分割波4、5に分割される。たとえば、パルスエネルギーが $2.8\text{ mJ}$ の基本波3が、 $1\text{ mJ}$ の広帯域赤外光作製用の分割波4と、残りの $1.8\text{ mJ}$ の狭帯域紫外光作製用の分割波5とに分割される。

## 【0031】

$1\text{ mJ}$ の分割波4は、それから所定の波数幅、所定のパルス時間幅の広帯域赤外光を作 50

製する広帯域赤外光作製手段 6 に送られる。広帯域赤外光作製手段 6 は、たとえば、光パラメトリック発生増幅器 (OPG/OPA) と差周波発生器 (DFG) とを備えたものからなり、光パラメトリック発生増幅器で、周波数の和が元の波の周波数に等しい二つの低周波数の波に変換され、つづいて差周波発生器で差周波が発生されて、和周波発生用の所定の広帯域赤外光パルス 7 が得られる。この広帯域赤外光パルス 7 は、たとえば、中心波数： $4.0 \mu\text{m} \sim 10 \mu\text{m}$ 、パルス時間幅： $150 \text{fs}$ 、パルスエネルギー： $3 \mu\text{J}$ 、波数半値全幅： $250 \text{cm}^{-1}$ の赤外光とされる。

#### 【0032】

残りの  $1.8 \text{mJ}$  の分割波 5 は、それから所定の波数幅と所定のパルス時間幅の狭帯域可視光を作製する手段としての狭帯域倍波発生器 8 に送られる。狭帯域倍波発生器 8 では、 $1.8 \text{mJ}$  の分割波 5 が二分され、逆方向にチャープされた後、それらが合成されて二倍波 (倍波) に形成され、時間幅が拡げられ、波数幅が圧縮された、和周波発生用の単色可視光パルス 9 が発生される。この単色可視光パルス 9 は、たとえば、波長： $400 \text{nm}$ 、波数半値全幅： $10 \text{cm}^{-1}$ 、パルス時間幅： $5 \text{ps}$ 、パルスエネルギー： $500 \mu\text{J}$  の可視光とされる。このような手法で、倍波化された可視光 9 が高効率で得られる。すなわち、Raoultらによる狭帯域倍波発生技術を利用することで、25%程度という高い変換効率で二倍波を作ることができる。

10

#### 【0033】

この二倍波の出力は、光パラメトリック発振器 10 による波長制御を行うことにより、実質的に連続的に波長を可変化することができる。波長可変化の範囲は、たとえば  $470 \text{nm} \sim 800 \text{nm}$  程度の範囲まで可能であり、パルス時間幅： $5 \text{ps}$ 、パルスエネルギー： $40 \sim 60 \mu\text{J}$ 、波数半値全幅： $10 \text{cm}^{-1}$  (バンド幅) のものが使用されている。この光パラメトリック発振により、波長可変単色可視光パルス 11 が得られる。その後、倍波発生非線形結晶部 12 に入力される。該倍波発生非線形結晶部 12 では、波長可変単色可視光パルスが波長可変単色紫外光に変換される。この波長可変単色紫外光は、 $235 \text{nm} \sim 400 \text{nm}$  程度の範囲まで波長可変が可能であり、パルス時間幅： $5 \text{ps}$ 、パルスエネルギー： $5 \mu\text{J}$ 、波数半値全幅： $10 \text{cm}^{-1}$  (バンド幅) のものが使用されている。該倍波発生非線形結晶部 12 の出力 13 が波長可変単色紫外光として得られる。

20

#### 【0034】

上記広帯域赤外光 7 と狭帯域紫外光 13 (波長可変単色紫外光パルス) が、試料 14 の表面あるいは界面に集光するように照射され、それによって和周波光が発生される。発生する和周波光は、広帯域和周波光 15 となる。

30

#### 【0035】

発生した広帯域和周波光 15 は、例えば分光手段としての低分散型 (プリズム) 分光器 16 (焦点距離  $f$  : たとえば  $25 \text{cm}$ ) に入光されて、プローブ光からの迷光が除去され、その後、たとえば分光手段としての高分散型分光器 17 (焦点距離  $f$  : たとえば  $55 \text{cm}$ ) に入光されて分散され、分散された光が、マルチチャンネル検出器 18 (たとえば、マルチチャンネル CCD 検出器) で検出される。

#### 【0036】

図 2 に基づいて、低分散型 (プリズム) 分光器 16 の概略構成を説明する。低分散型分光器 16 はプリズム前置分光器であり、和周波信号の入射光をミラー 21、ミラー 22、プリズム 23 及びミラー 24 により反射させるようになっている。プリズム 23 のミラーに対する反射率は全領域を通して 86% であり、一方 3 つのミラーの反射率は 90% であるから、プリズム前置分光器 16 のスルーput は 56 パーセントである。

40

#### 【0037】

上記のような和周波発生分光装置 1 では、単一の卓上型レーザー光源 2 から、和周波光励起用の広帯域赤外光 7 と、狭帯域紫外光 13 をともに作り出しているため、レーザー基本波のパルス強度変動は和周波光発生用の紫外光および赤外光の全波数成分に等しく影響する。それゆえ和周波スペクトルの S/N 比はパルス強度変動が存在しても本質的に悪化しないため、発生される和周波光による測定の感度が従来のシングルチャンネル SFG 分

50



光法に比べると大幅に向上される。

【0038】

そして、狭帯域可視光9が倍波として作り出され、さらにその狭帯域可視光9が光パラメトリック発振により、波長可変単色可視光パルス11として作り出され、さらに倍波発生非線形結晶部12により狭帯域紫外光13として出力されるので、種々の試料14あるいは試料14の状態変化に対して、その表面あるいは界面における紫外光共鳴現象の利用が可能になり、共鳴現象の利用により、発生する和周波光の測定感度がさらに大幅に高められ、測定精度のさらなる大幅な向上、測定対象の一層の大幅な拡大が可能になる。

【0039】

測定対象に関して言えば、SFG分光法の対象はこれまで巨視的に平坦な表面や界面に限られてきた。これは、和周波光は入射光二色と位相整合条件を満たす方向にのみ選択的に放出される性質があるためである。事実、電子デバイスなどを対象とした研究においては、半導体ウエハのような平坦表面のみを考慮すればこと足りる。しかし、細胞膜のような生体界面やエアロゾルのような環境界面における物質移動や化学反応を解析することに対する社会的要請が現在急速に高まっている。これらの界面は非平坦であるため、これまでSFG分光の対象から外れていた。

10

【0040】

本発明は、SFG測定法の単なる高感度化にとどまらず、機能性分子の電子状態が紫外光に共鳴する現象と分子振動が赤外光に共鳴する現象とを同時に利用した二重共鳴現象の観測への道を拓くことをも可能にするものである。本発明者らは、本発明が細胞膜のような生体界面やエアロゾルのような環境界面における物質移動や化学反応の解析に役立つものと考えている。現にEisenenthal (USA)らはコロイド粒子表面からの二倍波発生(SHG)スペクトルを測定することに1996年に成功した。和周波光はこの二倍波光よりは微弱ではあるが、分子振動という化学的に意味の明確な情報を担っている。紫外光波長の連続可変とマルチプレックス計測という本発明の二重の利点を活用して、生体界面、環境界面、実用触媒などを対象とした高速振動分光測定への道を拓くことができれば、環境エネルギー問題の解決や生体技術の発展を望む社会的要請に応えることができる。

20

【0041】

(実施形態2)

以下に、本発明の実施形態2に係る和周波発生分光装置および和周波発生分光法について、図3に基づいて詳細に説明する。なお、この実施形態2の説明では、実施形態1と同じ構成は同じ符号を付して説明を省略し、実施形態1と異なる構成についてのみ説明する。

30

【0042】

この実施形態2では、紫外光領域にある芳香環分子等の場合には、赤外光と紫外光との組合せで和周波によって分光分析を行い、二酸化チタン基板上的レチノエートイオン膜等のように可視領域に電子吸収を持つ色素分子の場合には、赤外光と可視光との和周波によって分光分析を行うようになっている。すなわち、紫外光から可視光までの広範囲の領域の試料に対して赤外光と組み合わせて和周波を発生させることができるものであり、利用範囲が拡大できるものである。具体的な構成としては、光パラメトリック発振器10によって波長制御を行なわれた波長可変単色可視光パルス11を、倍波発生非線形結晶部12に入力するか、或いは直接試料14に入力するかを選択する選択手段20が配設されている。さらに、高分散な分光器17の上流側に低分散な分光器16と可視プローブ光除去フィルタ19が並列に配設され、低分散な分光器16および可視プローブ光除去フィルタ19と、試料14との間に選択手段21が配設されている。この選択手段21によって、試料14からの和周波信号が紫外光に基づく場合には、この和周波信号を低分散な分光器16に送って紫外プローブ光を除去し、試料14からの和周波信号が可視光に基づく場合には、この和周波信号を可視プローブ光除去フィルタ19に送って可視プローブ光を除去する。この構成によって、赤外光と組み合わせるものが紫外光であっても可視光であっても

40

50

、どちらの迷光をも確実に除去できる。

【0043】

この実施形態2によれば、可視光から紫外光の波長領域まで広範囲で和周波分光分析できるものであり、試料の適用範囲を格段に拡大でき、実用価値の高いものが得られる。

【0044】

なお、紫外光波長可変化により、複数の分子が混在する界面等の分析において、特定波長の紫外光に共鳴する分子の振動スペクトルだけを選択的に測定するようにしても良い。

【0045】

なお、試料や可視光の種類によっては、低分散分光器16を使用してプローブ光を除去できることもあり、その場合には、可視プローブ光除去フィルタ19及び選択手段21とを無くした装置とすることも可能である。

【0046】

なお、波長可変狭帯域紫外光作製手段と並列に波長可変狭帯域近赤外光(800-2690nm)を作製させる波長可変狭帯域近赤外光作製手段を設けて、選択手段で波長可変狭帯域近赤外光作製手段を選択して、波長可変狭帯域近赤外光作製手段からの波長可変狭帯域近赤外光を試料の表面あるいは界面に集光するように照射するようにしても良い。このようにすれば、紫外光、可視光及び近赤外光までの広い範囲に試料の適用分野を拡大できる。

【実施例1】

【0047】

図1に示した装置を用いて、p-nitrothiophenol( $\text{NO}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{SH}$ )を金基板に吸着させた単分子膜のSFG(和周波発生分光器)スペクトルを測定した。p-nitrothiophenolのエタノール溶液(0.49mmol/l)の紫外可視吸収スペクトルを図4に示す。p-nitrothiophenolは、320nm付近に吸収を持つことが解かる。SFG測定の紫外プローブの波長は、電子共鳴効果が期待できる334nmに設定した(例えば、振動数シフト $1600\text{cm}^{-1}$ の和周波信号の波長は、317nmとなり、p-nitrothiophenolの電子吸収帯の位置と一致する)。紫外プローブ:  $0.4\mu\text{J}$ 、赤外プローブ:  $2.8\mu\text{J}$ 、測定時間: 800秒とした。得られたSFGスペクトルを図5(A)に示す。赤外プローブのスペクトル形の影響を補正するため、GaAs(110)基板のSFGスペクトル(図5(B))を同じ配置で測定した。このときの紫外プローブ:  $0.1\mu\text{J}$ 、赤外プローブ:  $2.8\mu\text{J}$ 、測定時間: 550秒とした。試料のスペクトル(図5(A))をGaAsのスペクトル(図5(B))で割り算することで補正したものを図5(C)に示す。補正後のスペクトルには、振動非共鳴信号上に $1570\text{cm}^{-1}$ と $1340\text{cm}^{-1}$ に2本のバンドが明確に確認できた。 $1570\text{cm}^{-1}$ バンドはベンゼン環の伸縮運動、 $1340\text{cm}^{-1}$ バンドは $\text{NO}_2$ 対称伸縮振動に基づくものであるといえる。

【0048】

各スペクトルにおけるS/N比および信号強度は、可視光波長を固定したSFG計測システムによる測定に十分に比肩しうるものであり、本発明に係る分析装置としての実用性が実証された。つまり、波長可変可視光を使用した和周波発生分光装置および方法により、優れたS/N比および信号強度で計測することができ、可視光の波長可変化により、前述の如く、可視光共鳴現象の利用が可能になり、それによって発生する和周波光の測定感度がさらに大幅に高められ、測定精度のさらなる大幅な向上、測定対象の一層の大幅な拡大が可能になる。

【実施例2】

【0049】

図3に示した実施形態2に係る装置を用いて、選択手段20において可視光11を直接試料14に入力する方を選択して、赤外光7と可視光11とを試料14に入力して分光分析した場合のテスト結果を示す。可視光波長を480、535nmに設定して、二酸化チタン基板上的レチノエートイオン膜のSFG振動スペクトルを計測した。計測したSFG振動スペクトルを図6に示す。図6において、(A)は480nmのプローブ光、(B)は535nmのプローブ光を示す。

【0050】

10

20

30

40

50

レチノーエート種の300-450 nmにあると予想される電子吸収とのSFG信号の共鳴が期待できる480 nmのプローブ光を用いたスペクトルの方が、535 nmのプローブ光を用いた場合より強度が大きく良好なSN比のスペクトルが得られている。これは電子共鳴現象による測定感度の向上の例である。この実施例2においても、実施例1と同様に、優れたS/N比および信号強度で計測することができ、可視光の波長可変化により、可視光共鳴現象の利用が可能になり、それによって発生する和周波光の測定感度がさらに大幅に高められ、測定精度のさらなる大幅な向上、測定対象の一層の大幅な拡大が可能になった。

【0051】

また、可視光波長可変化により、複数の分子が混在する界面等の分析において、特定波長の可視光に共鳴する分子の振動スペクトルだけを選択的に測定するようにしても良い。

10

【産業上の利用可能性】

【0052】

以上説明したように、本発明に係る和周波発生分光装置及び和周波発生分光法は、芳香環等の共役系をもつ分子種の分析を行うのに適している。

【図面の簡単な説明】

【0053】

【図1】本発明の実施形態1に係わる和周波発生分光装置の概略構成図である。

【図2】本発明の実施形態1に係わる低分散分光分析器の概略構成図である。

【図3】本発明の実施形態2に係わる和周波発生分光装置の概略構成図である。

【図4】実施形態1に係わる和周波発生分光装置を用いて試料を分析した紫外可視吸収スペクトルを示す図である。

20

【図5】試料のSFGスペクトル強度と波数との関係を示す図であり、図5(A)は図4により得られた試料のSFGスペクトルを示し、図5(B)はGaAsのSFGスペクトルを示し、図5(C)は図5(A)と図5(B)とから演算して得られたSFGスペクトルを示す図である。

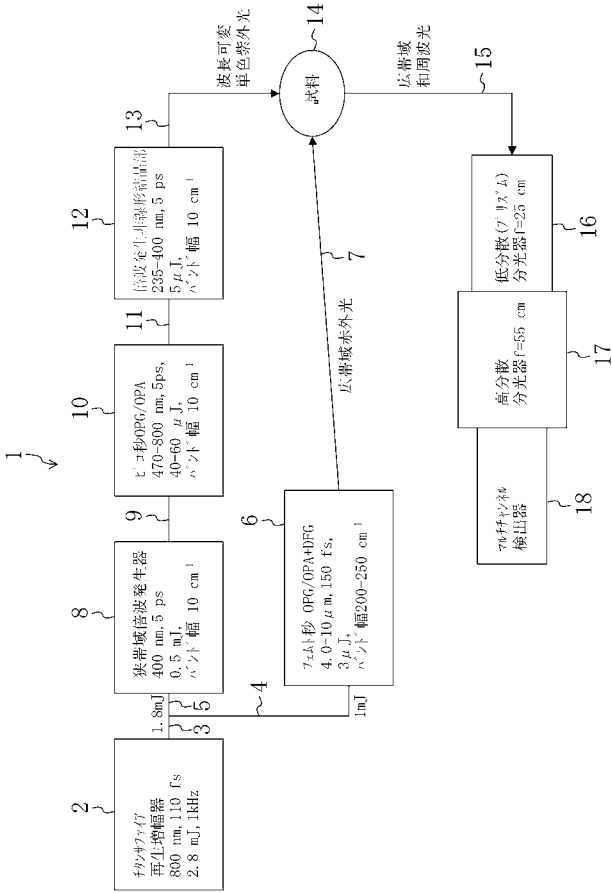
【図6】実施形態2の装置を用いて可視光波長可変化の効果を確認したテストにおけるマルチプレックスSFGスペクトル図である。

【符号の説明】

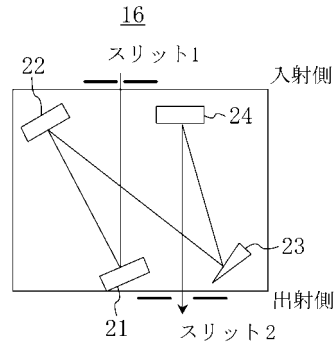
【0054】

- |    |              |    |
|----|--------------|----|
| 1  | 和周波発生分光装置    | 30 |
| 2  | レーザー光源       |    |
| 3  | 基本波          |    |
| 4  | 分割波          |    |
| 5  | 分割波          |    |
| 6  | 広帯域赤外光作成手段   |    |
| 7  | 広帯域赤外光       |    |
| 8  | 狭帯域倍波発生手段    |    |
| 9  | 狭帯域可視光       |    |
| 10 | 光パラメトリック発振器  |    |
| 11 | 波長可変単色可視光パルス | 40 |
| 12 | 紫外光作製手段      |    |
| 13 | 波長可変単色紫外光パルス |    |
| 14 | 試料           |    |
| 15 | 広帯域和周波光      |    |
| 16 | 低分散型分光器      |    |
| 17 | 高分散型分光器      |    |
| 18 | マルチチャンネル検出器  |    |

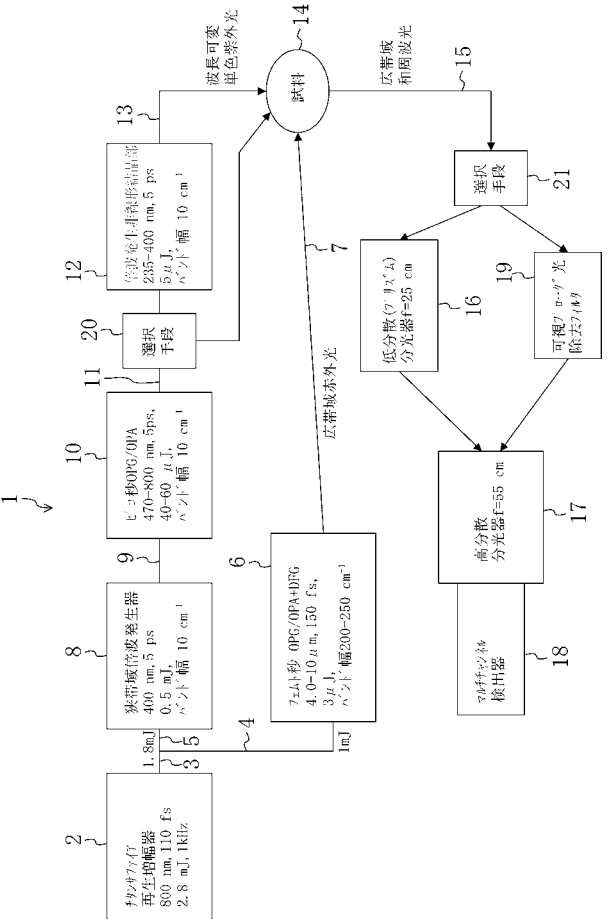
【 図 1 】



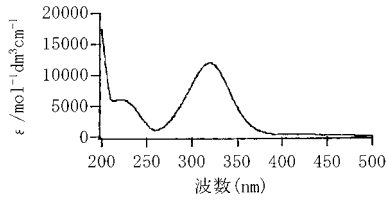
【 図 2 】



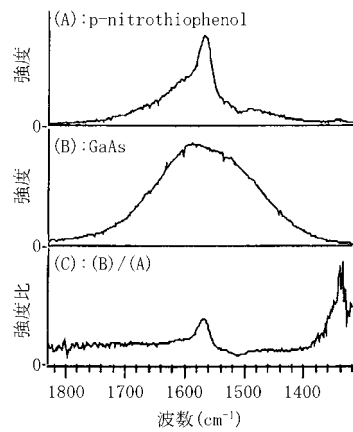
【 図 3 】



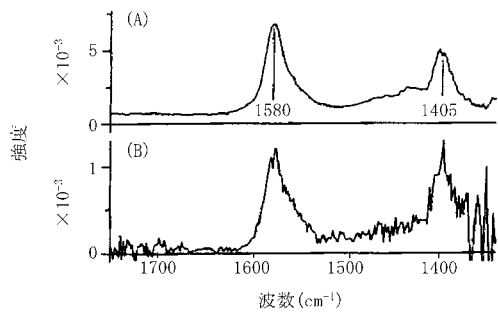
【 図 4 】



【 図 5 】



【 図 6 】



## フロントページの続き

(51) Int.Cl.	F I	テーマコード(参考)
<b>G 0 1 N 21/33 (2006.01)</b>	G 0 1 N 21/33	
<b>G 0 1 N 21/35 (2006.01)</b>	G 0 1 N 21/35	Z

(74)代理人 100113262

弁理士 竹内 祐二

(74)代理人 100115059

弁理士 今江 克実

(74)代理人 100115691

弁理士 藤田 篤史

(74)代理人 100117581

弁理士 二宮 克也

(74)代理人 100117710

弁理士 原田 智雄

(74)代理人 100121728

弁理士 井関 勝守

(74)代理人 100124671

弁理士 関 啓

(74)代理人 100131060

弁理士 杉浦 靖也

(72)発明者 石橋 孝章

広島県東広島市鏡山1丁目3番1号 広島大学大学院理学研究科内

(72)発明者 大西 洋

兵庫県神戸市灘区六甲台町1番1号 神戸大学内

Fターム(参考) 2G020 AA03 AA05 BA20 CA17 CB23 CB42 CB43 CC02 CC13 CD06  
 CD22  
 2G059 AA10 BB12 EE12 EE20 GG01 HH01 HH03 JJ05 JJ06 JJ18  
 KK03  
 2K002 AA04 AB12 BA02 HA20 HA21