

3P056

波長可変ピコ秒レーザーを用いたハイパーラマン顕微分光装置の開発と

二酸化チタンへの応用 II

(筑波大院・数理¹) ○山田慶春¹, 加納英明¹

Development of hyper-Raman microspectroscopic system using a tunable picosecond laser source and its application to TiO₂

(Institute of applied physics, University of Tsukuba¹)

○Yoshiharu Yamada¹, Hideaki Kano¹

[序]

ハイパーラマン(HR)散乱は、赤外振動モードが活性となり、かつラマン・赤外ともに不活性であるサイレントモードも活性になり得るため、顕微鏡と組み合わせることでユニークな振動分光イメージング法を行うことができる非線形ラマン過程の一つである。HR 顕微鏡は、非線形光学過程に由来する高い三次元空間分解能を持ち、かつ一光子蛍光も妨害を受けないという特徴も有している。これまでの研究で、我々は波長可変レーザーを用いた顕微 HR 装置を開発し、二酸化チタン微粒子の電子共鳴効果[1]によると考えられる HR 散乱光を観測した。

[装置開発]

図 1 に実験装置図を示す。光源にはパルス幅 6 ps, 繰返し周波数 76 MHz, 中心波長 690-990 nm (連続可変)である Nd:YVO₄ レーザーの第二高調波の光パラメトリック発振器 (Optical parametric oscillator:OPO)を用いた。試料位置における出力は 800 nm においてパルスエネルギー約 1.3 nJ, 尖頭出力約 0.22 kW である。光源からの光は対物レンズ(Nikon, Fluor 40x NA 0.9)を用いて試料に照射され、試料からの HR 散乱の後方散乱成分を同じ対物レンズにより集めた。ダイクロイックミラーにより HR 散乱光は分光器へ導かれ、CCD カメラにより検出した。CCD カメラには、400 nm 近傍の HR 散乱光を高い量子収率で検出できるタイプ(PIXIS100BR eXcelon)を用いた。顕微鏡ステージ上に、マイクロメートルスケールのイメージング画像を得るためにピエゾステージ(Mad-City Lab.:nano-LPQ)を導入した。

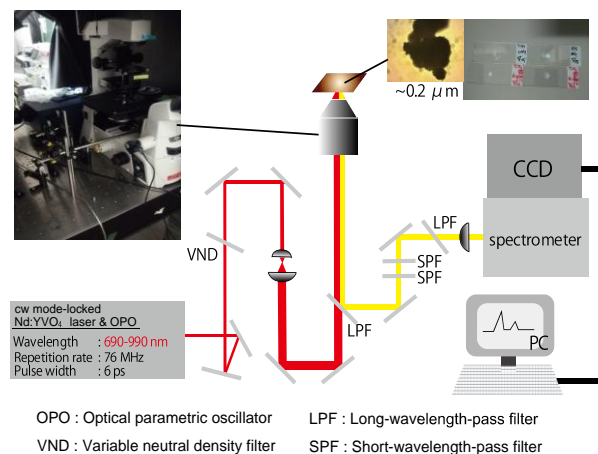


図 1 : 実験装置図

【測定結果】

図2にアナターゼ型二酸化チタン微粒子を計測した結果を示す。二酸化チタンのフォノン由来の信号(844 cm^{-1} , 357 cm^{-1} , 261 cm^{-1})を観測することができた。次に、この微粒子の凝集体について、光軸に沿った面(YZ面)及び光軸に垂直な面(XY面)におけるイメージングを行った。図3に、 844 cm^{-1} におけるHRイメージングの結果を示す。図3(a)から、凝集体の表面近傍でのみ信号が取得できていることがわかる。次に、アンチストークスHR散乱光の検出を試みた。結果を図4に示す。図2の結果と対応するバンドが 845 cm^{-1} , 366 cm^{-1} , 269 cm^{-1} 観測されたことから、アンチストークスHR散乱光の検出に成功したことがわかる。HR散乱では低波数の振動モードの信号が比較的容易に取得しやすいため、微小領域の温度測定にも応用可能であると期待できる。

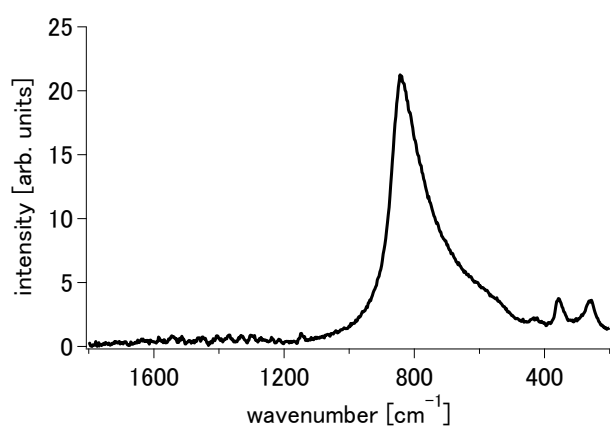


図2 二酸化チタン微粒子の
ストークス・HR スペクトル

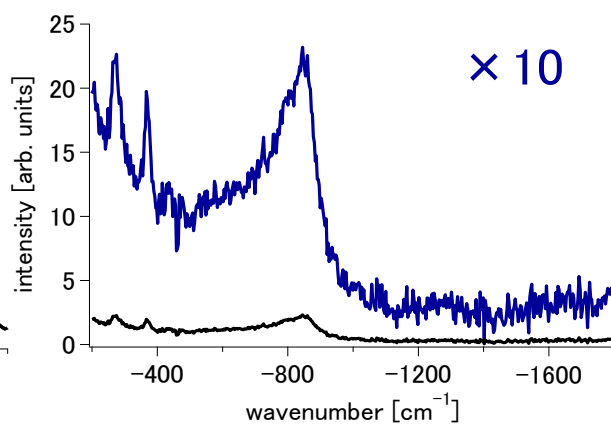


図4 二酸化チタン微粒子の
アンチストークス・HR スペクトル

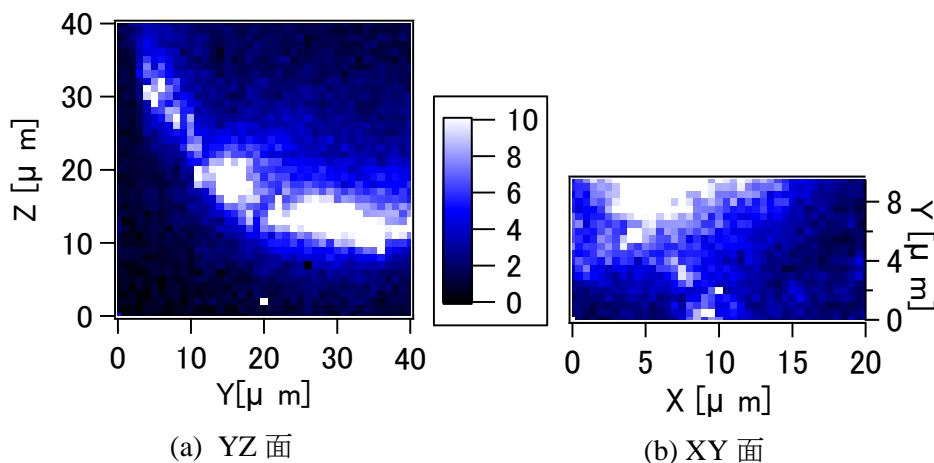


図3 : 844 cm^{-1} におけるHRイメージング