最先端の分光分析

全スペクトル波長可変レーザーの出現による先端増強ラマン分光法の実現

Jaroslaw Sperling, Korbinian Hens

この図は、Fraunhofer IPM のジェンズ・キースリング氏のご厚意により転載を許可していただいたものです。



OPO 技術によって可視スペクトル全域にわたって波長可変なレーザーを実現

フォトニクスの研究にあたって、ナノメートルの分解能で新材料の特性評価を電子的に且つ振電 的に行いたいという研究者の欲求に突き動かされたナノイメージング技術をさらに向上させる ための多大な努力が必要とされる。先端増強ラマン分光法(TERS)は、大いに認知されている アプローチ法であり、探針の先端に局在化するラマン散乱光を強く増強して原子レベルで測定す る手法である。しかしながら、とりわけ可視スペクトル領域全体にわたって波長可変なレーザー 光が得られるレーザーがなかったために、これまでの TERS の実験の大部分は単一の励起波長 帯に限られてきた。最近の研究では、波長可変光源の連続波光パラメトリック発振器を TERS のセットアップに組み合わせることで、カーボンナノチューブにおける励起波長に依存したハイ パースペクトルイメージングでの観察が可能となっている。本論文では、実験の背後にあるレー ザー技術について考察し、本手法における広範囲の潜在的な可能性を検証する。

柔軟な波長可変性

光パラメトリック発振器(OPO)は、レーザーのようなコヒーレント放射の発振をもたらす光 源として捉えられがちだが、大きな違いが2つある[1]。:第一に、OPOの原理は、レーザー媒 質(利得媒質)における誘導放出よりもむしろ、いわゆる非線形材料におけるパラメトリック増 幅と呼ばれる過程に依存している。第二に、OPOは、励起光源としてコヒーレントな光を必要 とし、インコヒーレント光か照明以外の光源のいずれかを励起光源とすることもあるレーザーと は異なる。 実際、OPO の概念は半世紀以上前に実験的に実証されているが[2]、ターンキー操作に対応した 装置の開発や商品化における進歩はいくつかの技術的な課題により、実質的に滞っている[3]。 平たく言えば、高ピークパワーの光パルス出力をするレーザーを用いればこれらの課題を克服す るのは容易であり、そのため、様々な供給元からパルス発振動作の波長可変 OPO を容易に入手 することが可能になっている。最近では、連続波光パラメトリック発振器(cw-OPO)の技術 が進歩しており[3]、それが商用システムの開発に拍車をかけている。

この進歩は、主に、コストパフォーマンスに優れた高性能な CW 励起レーザーが入手しやすく なってきたことや新たな非線形光学結晶が出現し、その非線形結晶の設計がますます洗練されて いることによる。励起レーザーについては、連続波光パラメトリック発振器(cw-OPO)を用い る場合、優れた光源を得るためにはシングルモード動作、ノイズ特性、ビーム品質、ビーム位置 安定性において、厳しい動作条件を満たす必要がある。cw-OPO デバイスの利用者がどの出力 を希望するかによって、DPSS (ダイオード励起固体)レーザー(低出力の場合)かファイバー レーザー(高出力の場合)かが通常用いられる。非線形光学材料や新たな材料設計技術について は、結晶構造の周期性に変化がある PPLN(周期的分極反転ニオブ酸リチウム)のようないわゆ る疑似位相整合非線形光学材料が出現したことは、光パラメトリック発振器を用いた実用的なデ バイスの設計に非常に有益であることは注目に値する。

実用的な設計に関する考慮事項

OPO の技術は、任意の波長範囲における波長可変 CW レーザー光を生み出すのに非常に理想的 であると思われがちだが、OPO のプロセス自体では、励起光源よりも長い波長の出力光が生成 されることは留意しなければならない。従って、OPO デバイスが可視スペクトル領域で動作す るには、紫外領域を励起光源に用いるか、周波数変換段をさらに追加する必要がある。現時点で は、商用のターンキーシステムの周波数変換段を追加することのみが技術的に実行可能であり、 動作も安定することが証明されている。

[4]の文献より抜粋



↓ Tunable Output (IR) & Remaining Pump Light: 波長可変出力(赤外光) & 残りの励起光

図1:最初に、532nmのレーザーで非線形結晶に励起光を照射し、シグナル光とアイドラー光 を発生させる(波長範囲:900-1300nm)。励起波長を選択し、それによって第2高調波が発 生することで、シグナル光又はアイドラー光のどちらか一方が可視光領域(450-650nm)に波 長変換する。緑色の矢印は励起光、えんじ色の矢印はシグナル光、紅梅色の矢印はアイドラー光 をそれぞれ表す(任意で決定)。

図1は、可視領域をカバーするように設計された波長可変の cw OPO[4]の重要となる構造を説 明している。基本的に、動作原理は OPO 共振器及び SHG 共振器と呼ばれる 2 台の共振器にお けるカスケード非線形光学過程に依存している。上述したように、励起レーザーのフォトンがま ず、低エネルギーフォトン2つ(信号波とアイドラー波)に分割される。ここで用いられている OPO 方式は、通常、単共振型 OPO 共振器設計と呼ばれている。:システム全体におけるある動 作波長で、特定の信号波かアイドラー波のどちらか一方が「共鳴するときに」共振器は動作する。 それにより、周期分極反転型の非線形光学結晶による光の正確な移動や重ね合わせが実現でき、 広い波長可変性を得ることが可能になる。特定の波長を選択する際には、適切な分極構造をもつ 結晶層が自動的に選択され、温度制御ループを通して周期分極反転による位相整合の微調整がな される。同時に、実効的な OPO の共振器長(鏡と鏡の距離)は選択した動作波長の整数倍に能 動的に安定化される。 生成された信号波又はアイドラー波のいずれか一方を OPO 共振器内部で 共鳴的に循環させている間に、別の非線形光学過程によって可視光へ波長変換するためにもう一 方の光を抽出することができる。図1に示すように、この波長変換は、基本波の OPO 共振器か らの出力の周波数逓倍化によって第2の別の共振器内で行われるが、その過程は第2高調波発生 (SHG)として広く知られている。注目すべき点は、このような共振器構成により、技術的に 実行可能で且つ非常に安定した動作を実現できるだけでなく、共振器内周波数逓倍のような代替 設計が実験室において十分に機能していたということだ。

カーボンナノチューブのラマン分光

上述した光源から得られるような広帯域波長可変のレーザー光によって、ナノイメージング技術 はどのような進化を遂げるのだろうか。この疑問に答えるために、先端増強ラマン散乱(TERS) に基づいた新しい実験的アプローチにおける原理を検証する実証実験のための材料としてカー ボンナノチューブ(CNT)を選んで使用した[5]。実際のアプリケーションで用いられるカーボ ンナノチューブの形状は、グラフェン(厚さ1原子の炭素シート)を円筒状に丸めたもので、こ のベクトルはカイラルベクトルと呼ばれ2つの指数(n, m)で定義される。カーボンナノチュ ーブの微細構造はこのカイラルベクトルによって一意に決まる。すなわち、チューブの直径とチ ューブ軸方向の角度によって規定されるのだ。ラマン散乱は、カーボンベクトルの実験的同定が できる主な手法として定着している[6]。それにより、動径方向における炭素原子の集合体運動 である協調振動モード(radial breathing mode: RBM)が、ラマンスペクトルにおいて特定の 構造(カイラル指数: n,m)を指紋のように表すのに役立つ。

ここで注意すべきことは、一般にカーボンナノチューブ(CNT)はラマン散乱の信号強度が極めて微弱なため、実用的にはこれだけでは不十分である(レーザーのような高強度光源を用いる必要がある)ということだ。しかしながら、レーザーエネルギーが光学的に許容された電子遷移のエネルギーと一致するとラマン散乱の効率は著しく増大する(共鳴ラマン効果と呼ばれる増強 過程)。つまり、特定のレーザー励起波長において、CNT 混合物から観測されたラマンシグナル(それぞれ RMB ピークに対応)は、励起光を用いて電子共鳴した CNT からのみに由来するということである(図2参照)。なお、溶液中の CNT 混合物について記録したラマンデータは、組成解析として認識されるべきではあるが、空間的な情報は全く含んでいないことに注意していただきたい。



P.Kusch 氏(ベルリン自由大学提供)の論文より抜粋

図 2:エタノール溶液(濃度:1 g/l)に含浸した単層カーボンナノチューブ(CNT)混合物の 共鳴ラマン散乱スペクトル。記録されたスペクトルの励起波長はそれぞれ、上から 633nm, 600nm, 568nm, 532nm。各ピークは、特定のカイラリティ(n, m)に対する CNT の信号を 検出したものである。

励起光を波長可変する先端増強ラマン分光法

P.Kusch 氏(ベルリン自由大学提供)の論文より抜粋 入射スリット 対物レンズ AFM(原子間力顕微鏡)の探針 CNT 混合物 基板



図 3: 完全制御型の波長可変 OPO レーザー(C-WAVE)からの励起光は、ビームスプリッタを 介して AFM(原子間力顕微鏡)用プローブの探針先端に集光される。試料からの先端増強ラマ ン散乱光がグレーティング搭載の分光器に集光され、スペクトルが記録される。

TERS をセットアップするための主な構成要素は3つある。励起用のレーザー光源、先端に鋭い 金属探針を有する**原子間力顕微鏡**、非弾性散乱放射を記録するラマン分光器である(図3参照)。 基本的に、TERS の背後にある物理的な原理は、顕微鏡の先端部でレーザー光によって励起され る、いわゆる局在表面プラズモンに依存する。このプラズモン(自由電子の集団振動)によって、 強く局在化した電磁場が生成されるが、それは、入射光やラマン散乱光の強度を数桁倍増強させ るだけでなく、対象試料中において励起子を強く局在化させることができる。このように、先端 で測定される試料のピーク位置の関数として先端増強ラマンスペクトルの強度を記録すること で、TERS による高い空間分解能(10nm 未満)でのナノイメージングが可能になる。

P.Kusch 氏(ベルリン自由大学提供)の論文より抜粋 規格化されたラマン強度



図4:

- (a) 各カーボンナノチューブにおける RBM (Radial Breathing Mode)の合成ラマンスペクトル (青線)、far-field ラマンスペクトル(黒線)、先端増強ラマンスペクトル(赤線)。先端 増強ラマンスペクトルは、(カイラル指数 7,5)のカイラリティを持つナノチューブをはっ きりと示している。
- (b) 先端位置の関数として RBM バンドのラマン強度をプロットすることで得られた(カイラル 指数 7,5) カーボンナノチューブのナノイメージ。

図4は、CNT 混合物を塗布したフィルムの解析を行うために、単一波長(633nm)のレーザー の励起光を用いて TERS の実験を行った際の一連のスペクトルの変化とナノイメージングによ る測定結果を示す。最初に、顕微鏡の探針先端を CNT フィルムに近接させ xy 方向に配置する ことでいわゆる「合成ラマンスペクトル」を記録する。その結果得られた合成ラマンスペクトル には、複数の CNT の RBM ピーク(すべての CNT が励起波長に対して電子共鳴状態である)が 存在する。次に、顕微鏡の探針先端を引っ込め、先端増強ラマン散乱による信号への寄与なしに いわゆる「far-field スペクトル」を記録する。合成スペクトルから Far-field スペクトルを差し 引くことで、純粋な先端増強ラマンスペクトルを取得する。最終的に、その得られたスペクトル から、様々な種類の CNT を明白に識別することができる(図 4a)。特定の CNT の空間像を得 るために、この手順を繰り返す。: 探針先端を試料表面に近づけ 1 点ずつ走査し、各点におけ る純粋な先端増強ラマンピークの強度を決定する(図 4b)。ここではっきりと分かるように、 CNT の長さは約 800nm であり、その構造は階段状に曲がって形成されている。多くの TERS 実験に見られたような実験的アプローチからも明らかなように、優れた分析能力をもつイメージ ングをするためのセットアップをする際に必要とされる試料は、必ずしも電子共鳴する CNT の 微小領域でなければならないとは限らない。逆に、上記手順に従うと、原則として、研究対象の 試料の検査は、波長可変レーザー光源でカバーできる準連続波の波長を用いて行うことができる。 本実施例では、上記手順によって、多種多様な CNT 材料に対するかつてない精度での分析が可 能になっている(図 5)。ナノイメージングにおけるこのハイパースペクトルの原理は、励起光 を波長可変する先端増強ラマン分光法 (e-TERS)を基礎としている[5]。4 つの異なる励起波長 を用いることで、同一試料表面における全部で 9 種類の異なる CNT を識別し、画像化すること ができた(図 5)。e-TERS によるナノイメージングによって、形状と軸方向が異なる CNT が 空間的に重なり合った場所にある様々な CNT の形状と軸方向の情報を始めて可視化することが できる。また、e-TERS によるナノイメージングは、単一の励起波長を用いて共鳴する狭帯域の 電子遷移によって決定される観測窓に限定されない。



P.Kusch 氏(ベルリン自由大学提供)の論文より抜粋

図 5:4 種類の励起波長を用いて記録されたカーボンナノチューブのナノイメージ。ナノイメージにあるカイラル指数によって各カーボンナノチューブの構造が決定される。

おわりに

結論として、励起・波長可変の先端増強ラマン分光法における実証実験は、OPO 技術に基づく 新たな波長可変レーザー光源が使用できるようになって初めて実施できる。一般的なレーザー技 術の観点から、OPO の性能特性は従来のレーザーの競合製品となるか、また広帯域・波長可変 CW レーザー光を生成するための関連技術を有しているかということが重要である。実験的な方 法論の観点からは、e-TERS によって、ナノメートルでの物質における電子的及び振電的な性質 の分析を実現するための新たな実験的展望が切り開かれることが期待される。

謝辞

本論文を作成するにあたり、ベルリン自由大学の研究グループ(教授:Stephanie Reich 氏) に属する Patryk Kusch 氏からご協力を頂き、有益な議論、ご支援を頂きましたこと、深く感謝 致します。