

(19)日本国特許庁(JP)

(12)特許公報(B2)

(11)特許番号
特許第7892136号
(P7892136)

(45)発行日 令和8年7月17日(2026. 7. 17)

(24)登録日 令和8年7月9日(2026. 7. 9)

(51)Int. Cl.

G 0 1 N 21/65 (2006. 01)

G 0 1 J 3/44 (2006. 01)

F I

G 0 1 N 21/65

G 0 1 J 3/44

請求項の数 8 (全 14 頁)

(21)出願番号	特願2025-517429(P2025-517429)	(73)特許権者	521338765
(86)(22)出願日	令和5年7月12日(2023. 7. 12)		フェルディナント・ブラウナー・インスティ
(65)公表番号	特表2025-530477(P2025-530477A)		ツット ゲーゲー・エムペーハー, ライプ
(43)公表日	令和7年9月11日(2025. 9. 11)		ニッツ・インスティツット フューー・ヘー
(86)国際出願番号	PCT/EP2023/069354		ヒストフレクエンツ・テヒニク
(87)国際公開番号	W02024/061506		F E R D I N A N D - B R A U N - I N S
(87)国際公開日	令和6年3月28日(2024. 3. 28)		T I T U T G G M B H , L E I B N I
審査請求日	令和7年5月20日(2025. 5. 20)		Z - I N S T I T U T F U R H O C H
(31)優先権主張番号	102022124375. 3		S T F R E Q U E N Z T E C H N I K
(32)優先日	令和4年9月22日(2022. 9. 22)		ドイツ 1 2 4 8 9 ベルリン グスタフ
(33)優先権主張国・地域又は機関	ドイツ(DE)		- キルヒホフ・シュトラッセ 4
			G u s t a v - K i r c h h o f f - S t
			r a s s e 4 1 2 4 8 9 B e r l i
			n (D E)
			最終頁に続く

(54)【発明の名称】 ラマン分光法のための装置および方法

(57)【特許請求の範囲】

【請求項 1】

ラマン分光法のための装置であって、

試料 (P) を励起するために、第 1 波長範囲 $\Delta \lambda_1$ からの第 1 波長 λ_1 の単色の第 1 形態の励起放射 (L_1) を放出するように設定される、スペクトル的にチューニング可能なレーザー光源 (1 0) と、

フィルター波長が ν_{Filter} であり、スペクトルフィルター幅 $\Delta \nu_{Filter}$ を有するスペクトルフィルター素子 (2 0) であって、前記第 1 波長範囲 $\Delta \lambda_1$ および前記スペクトルフィルター幅 $\Delta \nu_{Filter}$ が、互いに重ならないスペクトル範囲に関連する、スペクトルフィルター素子 (2 0) と、

前記試料 (P) によって散乱され、前記スペクトルフィルター素子 (2 0) によってフィルタリングされた前記励起放射 (L_1) の強度を測定信号 (I) として測定するための検出器 (3 0) と、

前記レーザー光源 (1 0) の前記第 1 波長 λ_1 が周波数 f_{mod1} の第 1 変調信号 (S_{mod1}) で変調される、前記レーザー光源のチューニング手段 (5 0) と、

前記測定信号 (I) から、前記第 1 変調信号 (S_{mod1}) を基準信号として用いて、前記スペクトルフィルター素子 (2 0) の前記スペクトルフィルター幅 $\Delta \nu_{Filter}$ 内で発生し、前記第 1 変調信号 (S_{mod1}) で変調された前記試料 (P) のラマン信号 (R) をフィルタリングするように設定されるロックイン装置 (4 0) と、を備え、

前記スペクトル的にチューニング可能なレーザー光源 (1 0) は、前記試料 (P) を励

起するために、第2波長範囲 $\Delta\lambda_2$ からの第2波長 λ_2 の単色の第2形態の励起放射(L_2)を放出するように設定され、前記レーザー光源(10)の前記第2波長 λ_2 は、前記レーザー光源のチューニング手段(50)によって周波数 f_{mod2} の第2変調信号(S_{mod2})で変調され、前記ロックイン装置(40)は、前記測定信号(I)から、前記第2変調信号(S_{mod2})を基準信号として用いて、前記スペクトルフィルター素子(20)の前記スペクトルフィルター幅 $\Delta\nu_{Filter}$ 内で発生し、前記第2変調信号(S_{mod2})で変調された前記試料(P)のラマン信号(R)をフィルタリングするように設定され、

前記第1形態の励起放射(L_1)および前記第2形態の励起放射(L_2)が、それぞれの前記変調信号(S_{mod1} 、 S_{mod2})を介して、均一な周波数および位相角で変調される、装置。

10

【請求項2】

請求項1に記載の装置であって、前記スペクトル的にチューニング可能なレーザー光源(10)は、前記試料を励起するために、少なくとも1つの、更なる波長範囲 $\Delta\lambda_3$ からの更なる波長 λ_3 の更なる単色の形態の励起放射(L_3)を放出するように設定され、前記レーザー光源(10)の前記少なくとも1つの更なる波長 λ_3 は、前記レーザー光源のチューニング手段(50)によって周波数 f_{mod3} の少なくとも1つの更なる変調信号(S_{mod3})で変調され、前記ロックイン装置(40)は、前記測定信号(I)から、前記少なくとも1つの更なる変調信号(S_{mod3})を基準信号として用いて、前記スペクトルフィルター素子(20)の前記スペクトルフィルター幅 $\Delta\nu_{Filter}$ 内で発生し、前記少なくとも1つの更なる変調信号(S_{mod3})で変調された前記試料のラマン信号(R)をフィルタリングするように設定される、装置。

20

【請求項3】

請求項1に記載の装置であって、前記第1形態の励起放射(L_1)および前記第2形態の励起放射(L_2)に関連する前記波長範囲は互いに重ならない、装置。

【請求項4】

請求項1～請求項3の何れか1つに記載の装置であって、分光的に調査される所定の試料について、前記励起放射の形態の少なくとも2つが、前記スペクトルフィルター素子のスペクトルフィルター幅 $\Delta\nu_{Filter}$ 内で異なるラマン信号が発生するように選択される、装置。

30

【請求項5】

請求項1～請求項3の何れか1つに記載の装置であって、発生する前記ラマン信号(R)は、ストークスシフトとアンチストークスシフトの両方に基づく、装置。

【請求項6】

請求項1～請求項3の何れか1つに記載の装置であって、前記ロックイン装置(40)によってフィルタリングされた前記測定信号(I)を表示するための少なくとも1つの表示装置(60、60')を更に備える、装置。

【請求項7】

請求項1～請求項3の何れか1つに記載の装置を用いたラマン分光法のための方法であって、少なくとも1つの形態の励起放射の波長と、前記スペクトルフィルター素子(20)のフィルター波長 ν_{Filter} とのスペクトル間隔が、所定の試料(P)のラマン信号(R)の波数間隔 $\Delta\nu^*$ に対応する、方法。

40

【請求項8】

試料(P)の温度または試料(P)の混合比を測定するための、請求項7に記載の方法の使用。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、ラマン分光法のための装置および方法に関し、特に、試料を励起するための変調信号によってスペクトル変調されるスペクトル的にチューニング可能な単色レーザー

50

光源と、関連する測定信号において狭帯域スペクトルフィルタ要素のスペクトルフィルタ幅内で発生する試料のラマン信号の信号対雑音比を改善するためのロックイン装置とを備える、高分解能ラマン分光法のための装置および方法に関する。

【背景技術】

【0002】

ラマン分光法は、その場分析およびオンライン分析への適合性から、工業プロセスおよび環境測定技術においてますます利用されている。しかしながら、一つの欠点は、実際には、一部の試料が、蛍光および/またはその散乱特性の結果として、特に、手の込んだ試料調製なしに、および/または小型装置を用いて、1秒未満の測定時間で作業する場合に、高いバックグラウンドによって品質が損なわれたスペクトルを生じさせることである。

10

【0003】

ラマン分光法では、調査対象の試料は、典型的には、固定された、しかしスペクトル的にほぼ自由に選択可能な励起波長の励起放射で照射される。次いで、試料によって非弾性散乱された励起放射は、適切な分光法セットアップを用いて試料位置から収集され、スペクトル分析される。試料の特定の材料特性に応じて、記録されたスペクトルには個々のラマン線が現れ、これらは、調査中の試料に特徴である、励起放射の励起波長からの正確に定義されたスペクトル間隔（これは慣例的に波数間隔と呼ばれる）を有する。

【0004】

高いスペクトル分解能に加えて、ラマンスペクトルを記録するために使用される分光計は、散乱スペクトルを記録するために光に対して十分に感度が高くなければならない。典型的には、このような分光計は、波長選択要素として高分解能グレーティングと、検出のために、例えば電子的にまたは液体窒素で冷却されたCCDカメラ等、適切にノイズが低いマルチチャネル検出器とを有する。このような分光計はしばしば高価であり、特に小型でコンパクトかつ堅牢な分光法セットアップの構築には適さない。

20

【0005】

従来の分光法セットアップの別の欠点は、比較的感度が低いことである。これは、波長選択要素による狭帯域フィルタリングは、それが取得する各波長範囲で低い強度しか取得できず、したがって測定されるラマン信号が低い信号対雑音比（SNR）を有するからである。SNRは、励起放射の強度を増加させるか、またはそれぞれの積分時間を延長することによって増加させることができるが、そのような対策は使用事例に応じて厳しい制限を受ける。過度の励起力は、一方では試料に影響を与えたり破壊したりすることさえあり、他方では、化学プロセスを監視したり有害物質を検出したりするために、特に短い測定時間が必要とされる。

30

【0006】

EP 3309538 A1およびEP 3660474 A1も、スペクトル的に狭帯域のフィルタ要素を介して試料からの特定のラマン信号が選択的に検出される、チューニング可能な単色励起光源を備える分光法セットアップを開示している。ここでは、分光法セットアップを特別に適合させることなく、試料に特に適した狭帯域波長範囲からの励起放射で試料を特定の励起することによって、SNRを向上させることができる。ここで使用される信号取得のためのシングルチャネル検出器は迅速な信号取得を可能にし、検出感度は従来のセットアップと比較して大幅に向上させることができる。しかしながら、最適でない励起条件下であっても、より信頼性が高く、より正確で、より高速な試料のラマン分光法のためには、より広範な適用のために、取得されたラマン信号のSNRは更に向上されなければならない。

40

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0007】

本発明の開示

【0008】

したがって、本発明の目的は、先行技術と比較してSNRの増加を可能にし、それによ

50

って必要な積分時間を短縮すると同時に、分光法セットアップの感度を向上させる高分解能ラマン分光法のための装置および方法を提供することである。

【 0 0 0 9 】

本発明によれば、これらの目的は、請求項 1、9、および 10 の特徴によって達成される。本発明の有利な構成は、従属請求項に記載されている。請求項に個別に記載された特徴は、技術的に意味のある方法で互いに組み合わせることができ、本発明の更なる変形実施形態が示されている、明細書からの説明的事実および/または図面からの詳細によって補足することができる。

【 図面の簡単な説明 】

【 0 0 1 0 】

10

【 発明を実施するための形態 】

【 0 0 1 1 】

本発明の第 1 の態様は、試料を励起するために第 1 波長範囲 $\Delta \lambda_1$ からの第 1 波長 λ_1 の単色の第 1 形態の励起放射を放出するように設定されるスペクトル的にチューニング可能なレーザー光源と、フィルター波長が ν_{Filter} でありスペクトルフィルター幅 $\Delta \nu_{\text{Filter}}$ を有するスペクトルフィルター要素とを備えるラマン分光法のための装置であって、第 1 波長範囲 $\Delta \lambda_1$ およびスペクトルフィルター幅 $\Delta \nu_{\text{Filter}}$ が、互いに重ならないスペクトル範囲に関連し；スペクトルフィルター要素によってフィルタリングされた励起放射の強度を測定信号として測定するための検出器と；レーザー光源のチューニング手段であって、レーザー光源の第 1 波長 λ_1 をチューニングするために、周波数 $f_{\text{mod}1}$ の第 1 変調信号（関連する第 1 波長範囲 $\Delta \lambda_1$ 内）を用いた変調が行われるチューニング手段と；第 1 変調信号を基準信号として使用して、測定信号から、スペクトルフィルター要素のスペクトルフィルター幅 $\Delta \nu_{\text{Filter}}$ 内で発生し、第 1 変調信号で変調された試料のラマン信号をフィルタリングするように設定されるロックイン装置と、を備える、ラマン分光法のための装置に関する。したがって、第 1 変調信号を基準信号として使用して、ロックイン装置は、スペクトルフィルター要素のスペクトルフィルター幅 $\Delta \nu_{\text{Filter}}$ 内で発生し、第 1 変調信号で変調された試料のラマン信号の測定信号における信号対雑音比を向上させることができる。

20

【 0 0 1 2 】

ラマン分光法では、励起放射でサンプルを励起し、少なくとも 1 つの特定のラマン線の発生が分光学的に調査される。特に、これは、本発明の目的のために、試料の少なくとも 1 つの予め選択されたラマン線における試料の分光学的調査を意味するものとされる。しかしながら、未知の試料における対応するラマン線の存在を単に調査することも可能である。

30

【 0 0 1 3 】

単色の励起放射とは、励起波長として決定された中心波長において小さなスペクトル幅の放射を意味するものとされる。このような励起放射は、典型的には、単一モード動作のダイオードレーザーまたはレーザーダイオードによって放出することができる。スペクトル幅は、測定システムのスペクトル分解能および調査対象のラマン線のスペクトル幅に適合するように選択されるべきである。ここでは特に、スペクトル半値幅（「半値全幅」、FWHM）が 1 nm 未満の約 785 nm の中心波長が特に好ましい。

40

【 0 0 1 4 】

レーザー光源は、第 1 波長範囲 $\Delta \lambda_1$ にわたってスペクトル的にチューニング可能であり、レーザー光源のそれぞれの放射波長（すなわち、第 1 波長 λ_1 ）は、第 1 波長範囲 $\Delta \lambda_1$ 内で周波数 $f_{\text{mod}1}$ の第 1 変調信号で変調される。チューニングとは、関連する波長範囲 $\Delta \lambda$ 内の特定の放射波長 λ のデチューニングを意味するものとされる。これは、例えば、関連する波長範囲 $\Delta \lambda$ 内の特定の放射波長 λ の連続的または不連続的なチューニング（例えば、少なくとも 1 つのスペクトルステップ変化範囲を有する準連続的なチューニング）であり得る。波長 λ に関連する波長範囲 $\Delta \lambda$ 内の、波長 λ と、それに対して相対的にデチューニングされた波長 $\lambda + \delta \lambda$ との間の二値チューニングも、スイッチオーバー（

50

「デジタル」変調)と表される。典型的な変調幅は約 $5\text{ nm} \sim 10\text{ nm}$ である。アクセス可能な波長範囲 $\Delta\lambda$ は、対応して広くすることができる。励起放射のそれぞれの放射波長が変調できる最大周波数 f_{mod} は、変調器、レーザー光源の変調特性、および関連する検出器の可能な読み出し速度に大きく依存する。好ましい変調周波数 f_{mod} は約 0.01 Hz 、より好ましくは 0.1 Hz 、より好ましくは 1 Hz 、より好ましくは 10 Hz 、より好ましくは 100 Hz 、更に好ましくは 1 kHz である。 785 nm の想定される放射波長において、 10 nm (変調幅)の変調に利用可能な波長範囲 $\Delta\lambda$ は、約 160 cm^{-1} の波数範囲に対応する。

【0015】

試料によって散乱された励起放射は、特定のフィルター波長 ν_{Filter} (記号 ν は、ラマン分光法で一般的に使用される波長に相当する波数を示す)において、スペクトルフィルター要素によってスペクトル的にフィルタリングされる。スペクトルフィルター要素は、好ましくは、パッシブフィルター要素、特にダイクロイックフィルター、ブラッグフィルター(例えば、ブラッググレーティング、VBG、FBG)、またはファブリ・ペローフィルターであり得る。同様に、回折格子、エタロン、またはマッハ・ツェンダー干渉計を使用することが好ましい。パッシブとは、ラマンスペクトルを記録するためにフィルター要素のフィルター特性が積極的に変更されないこと、特に、スペクトルフィルター要素のフィルター波長 ν_{Filter} が時間不変であることを意味する。

【0016】

スペクトルフィルタリングとは、特に、フィルター波長 ν_{Filter} の単色放射が最大強度でフィルター要素を透過し、フィルター波長 ν_{Filter} に隣接するスペクトル範囲が抑制または遮断されるフィルタリングを意味するものとされる。スペクトルフィルター要素は、適切に構成された反射フィルター要素であってもよい。フィルター波長 ν_{Filter} は、フィルター要素の通過帯域(透過範囲とも呼ばれる)の中心波長である。対称的なバンドパスフィルターの場合、これはバンドパスフィルターの中心のスペクトル位置から得られる。あるいは、フィルター要素の中心波長は、通過帯域における透過挙動に基づいて決定することもできる。

【0017】

中心波長は、通過帯域における最大透過率と比較して、少なくとも 0.9 の相対透過率を有するフィルター要素によって、スペクトル範囲の中心に基づき便利に決定することができる。この定義は、特に、非対称なフィルター範囲端部を有するスペクトルフィルター要素の中心波長を決定するのに適している。スペクトルフィルター要素の通過帯域の幅(すなわち、そのスペクトルフィルターの幅 $\Delta\nu_{\text{Filter}}$)も、その透過挙動に基づいて定義することができる。スペクトルフィルター要素の通過帯域は、通過帯域における最大透過率と比較して、相対透過率が好ましくは少なくとも 0.95 である連続したスペクトル範囲として定義することができる。相対透過率が少なくとも 0.7 、少なくとも 0.8 、少なくとも 0.9 、または少なくとも 0.99 である連続したスペクトル範囲が更に好ましい。フィルター要素の遮断範囲も、この遮断範囲内のスペクトルフィルター要素の透過特性に基づいて同様に対応して定義することができる。スペクトルフィルター要素は、この波長について、そのフィルター波長 ν_{Filter} の通過帯域におけるスペクトルフィルター要素の最大透過率と比較して、 0.3 未満、 0.2 未満、 0.1 未満、 0.5 未満、または 0.01 未満の相対透過率を有する波長を遮断するものと考えることができる。

【0018】

スペクトルフィルター要素は、好ましくはスペクトル的に狭帯域である。スペクトル的に狭帯域とは、スペクトルフィルター幅 $\Delta\nu_{\text{Filter}}$ が、装置に関連する波長または波数範囲における制限されたスペクトル範囲のみを示すことを意味する。特に好ましい通過帯域幅(FWHM)は、 10 nm 未満、 5 nm 未満、 1 nm 未満、および 0.1 nm 未満である。波長範囲に応じて、これはより低いTHz範囲からMHz範囲までの周波数帯域幅に対応する。

10

20

30

40

50

【0019】

第1波長範囲 $\Delta\lambda_1$ とスペクトルフィルター幅 $\Delta\nu_{\text{Filter}}$ は、互いに重ならないスペクトル範囲に関連する。これは、第1波長範囲 $\Delta\lambda_1$ からの第1波長 λ_1 を有し、試料によって直接散乱された励起光が、スペクトルフィルター要素によってフィルタリングされることを意味する。したがって、励起光は、非弾性散乱（例えば、試料内で発生するストークスシフトまたはアンチストークスシフトによる）によって対応する周波数シフトが励起光に事前に発生した場合にのみ、スペクトルフィルター要素によって透過または反射され得る。直接または弾性散乱された励起光（例えば、試料上のレイリー散乱またはミー散乱による）はスペクトルフィルター要素によってフィルタリングされるが、これは、その結果としてS/NRを低減できないことを意味する。

10

【0020】

検出器は、好ましくはシングルチャネル検出器である。これは、個々のシングルチャネル検出器であっても、対応するシングルチャネル検出器として個別に読み出すことができるマルチチャネル検出器であってもよい。これは、特に安価で、コンパクトで、堅牢な検出器デバイスを使用できるという利点がある。高分解能、低ノイズ、高感度のCCDカメラを使用する必要はない。個々のチャネルを有するマルチチャネル検出器がシングルチャネル検出器として動作する場合、マルチチャネル検出器の複数のチャネルを組み合わせ、個々のシングルチャネル検出器を形成することもできる。

【0021】

本発明に係る装置はロックイン装置を備える。このロックイン装置を介して、第1変調信号を基準信号として用いて、スペクトルフィルター要素のスペクトルフィルター幅 $\Delta\nu_{\text{Filter}}$ 内で発生し、第1変調信号で変調された試料のラマン信号の信号対雑音比は、ラマン信号の対応する周波数選択的電子フィルタリングによって、検出された測定信号において向上させることができる。このように、調査対象のラマン信号が、周波数 f_{mod_1} の第1変調信号と同様にレーザー光源をチューニングするための関連手段によって変調され、ロックイン装置を対応する参照信号に設定できるようになるため、S/NRは機器的に向上する。その結果、周囲光および残留散乱光、ならびに分光法を妨害するその他の要因によって測定信号に生じる追加のノイズ成分を効果的に抑制することができ、したがって、シングルチャネル検出器による検出にもかかわらず、ラマン信号は対応する低ノイズ評価信号として選択的に取得することができる。ロックイン技術およびロックイン装置は、先行技術から十分に周知であり、一般的に、対応する基準信号に基づいて、測定信号から特定の周波数変調信号をフィルタリングするために使用される。

20

30

【0022】

ロックイン装置は、特に、フィルタリングされた信号が更に増幅されるロックインアンプであってもよい。しかしながら、増幅率は任意の実数値をとり得る。特に、ロックインアンプの増幅率は、0、1、または-1とすることもできる。増幅率が0であるとは、ロックインアンプでフィルタリングされた信号が完全に減衰されることを意味する。

【0023】

したがって、本発明の主な着想は、ロックイン技術を使用することによって、先行技術と比較してS/NRを大幅に向上させ、同等の分光法セットアップと比較して、より短い積分時間と向上した感度を可能にすることである。ラマン信号は、個々のシングルチャネル検出器を介して、実質的にノイズフリーで取得および評価することができる。したがって、本発明に係る装置は、可動機械部品なしで、非常にコンパクトで、シンプルで、安価に製造することができる。シンプルな光路のおかげで、調査対象の試料に応じて、追加の手段なしで励起力を変化させることができる。

40

【0024】

スペクトル的にチューニング可能なレーザー光源は、好ましくは、試料を励起するために、第2波長範囲 $\Delta\lambda_2$ からの第2波長 λ_2 の単色の第2形態の励起放射を放出するように設定され、レーザー光源の第2波長 λ_2 は、レーザー光源のチューニング手段によって、周波数 f_{mod_2} の第2変調信号（関連する第2波長範囲 $\Delta\lambda_2$ 内）で変調され、ロッ

50

クイン装置は、測定信号から、第2変調信号を基準信号として使用して、スペクトルフィルター要素のスペクトルフィルター幅 Δv_{Filter} 内で発生し、第2変調信号で変調された試料のラマン信号をフィルタリングするように設定される。したがって、ロックイン装置は、第2変調信号を使用して、スペクトルフィルター要素のスペクトルフィルター幅 Δv_{Filter} 内で発生し、第1変調信号で変調された試料のラマン信号の測定信号における信号対雑音比を向上させることができる。

【0025】

スペクトル的にチューニング可能なレーザー光源は、好ましくは、試料を励起するために、更なる波長範囲 $\Delta \lambda_3$ からの更なる波長 λ_3 の少なくとも1つの更なる単色の形態の励起放射を放出するように設定され、レーザー光源の少なくとも1つの更なる波長 λ_3 は、レーザー光源のチューニング手段によって、周波数 $f_{\text{mod}3}$ の少なくとも1つの更なる変調信号（少なくとも1つの更なる関連する波長範囲 $\Delta \lambda_3$ 内）で変調され、ロックイン装置は、測定信号から、少なくとも1つの更なる変調信号を基準信号として使用して、スペクトルフィルター要素のスペクトルフィルター幅 Δv_{Filter} 内で発生し、少なくとも1つの更なる変調信号で変調された試料のラマン信号をフィルタリングするように設定される。したがって、ロックイン装置は、少なくとも1つの更なる変調信号を使用して、スペクトルフィルター要素のスペクトルフィルター幅 Δv_{Filter} 内で発生し、少なくとも1つの更なる変調信号で変調された試料のラマン信号の測定信号における信号対雑音比を向上させることができる。

【0026】

異なる形態の励起放射は、好ましくは同時に放出されるが、個々の形態の励起放射は、時間遅延を伴って放出されてもよい。励起放射の形態は、例えば、レーザー光源内で異なる放射波長で放射する複数のレーザーダイオードを使用することによって提供することができる。異なる励起波長における異なる形態の励起放射は、更に、可変放射波長を有する単一のレーザーダイオードによって、または対応するスペクトル的にチューニング可能なダイオードレーザーによって発生させることができる。個々の、間隔を空けた放射波長（例えば、10 nmまたは20 nmの間隔）の離散的な提供に加えて、レーザー光源の広い利用可能なスペクトル範囲から個々の放射波長を適切に選択することも可能である。

【0027】

例えば、数十 nm の間隔で、より大きな、少なくとも離散的に達成可能な波長範囲を達成することができるように、異なるモードを励起できるレーザーダイオードを使用することが好ましい。例えば、温度または電流を介して、固有のダイオードパラメータによって波長の変更を設定できる直接周波数変調されたレーザーダイオードも好ましい。

【0028】

例えば、Y字分岐二波長DBRダイオードレーザー（例えば、Maiwald et al., "Dual-Wavelength Y-Branch Distributed Bragg Reflector Diode Laser at 785 Nanometers for Shifted Excitation Raman Difference Spectroscopy", Appl. Spectrosc. 69, 1144-1151 (2015)）のような「二波長」または「多波長」レーザーを好ましく使用してもよい。更に、レーザー光源が、広い範囲にわたってスペクトル的にチューニング可能な、対応する狭帯域ダイオードレーザーであることが好ましい。これは、例えば、ECDLシステムまたはスペクトル的にチューニング可能なダイオード励起固体レーザーであってもよい。対応してチューニング可能な色素レーザーまたはファイバーレーザーも特に適している。

【0029】

少なくとも二つの形態の励起放射に関連する波長範囲、すなわち、それぞれの形態の励起放射に関連するすべての波長範囲は、互いに重ならない。これは、変調に関しても、それぞれの形態の励起放射がスペクトル的な重複を有さず、したがって、チューニング可能な形態の励起放射を個々の波長範囲に一意に関連付けることができることを意味する。指

定されたフィルター波長 ν_{Filter} を有するスペクトルフィルター要素と組み合わせ、これは、変調によって分光的に分離される波数範囲も互いに重ならないことを意味する。

【0030】

好ましくは、調査対象の所定の試料に対して、少なくとも2つの形態の励起放射が、スペクトルフィルター要素のスペクトルフィルター幅 $\Delta \nu_{\text{Filter}}$ 内で異なるラマン信号が発生するように選択される。この実施形態は、特に、異なる組成（例えば、異なる分子、化学基など）を有する試料に適用することができる。これらの場合、異なる形態の励起放射は、組成物の個々の成分の異なるラマン線を測定するように設定することができる。次いで、例えば、測定されたラマン信号の強度比に基づいて、組成物の混合比を決定することが可能である。しかしながら、スペクトルフィルター要素のスペクトルフィルター幅 $\Delta \nu_{\text{Filter}}$ 内で発生する異なるラマン信号は、個々の試料成分の異なるラマン線によって形成されてもよい。個々の試料成分からの複数のラマン線を評価することによって、試料決定の信頼性を向上させることができる。

10

【0031】

好ましくは、少なくとも2つの形態の励起放射は、それぞれの変調信号を介して、均一な周波数と位相角で変調される。このような実施形態は、例えば、スペクトルフィルター要素を介して2つの形態の励起放射からフィルタリングされた2つの信号の2つの異なるラマン線（すなわち、異なる波数間隔に属する）が、共通の変調周波数においてロックイン装置によって合計信号として取得されるという利点を有する。ロックイン装置によって測定された信号レベルは、個々の試料成分からの2つの異なるラマン信号の重ね合わせである。1つの特定のラマン信号の取得と比較して、複数のラマン信号を並行して測定することによって、SNRを更に大幅に向上させることができる。

20

【0032】

特に、対応する高い最大信号レベル（例えば、特定の閾値を超える）を、特定の試料成分（または特定の試料材料）からの異なるラマン線の同時発生を推測するための基礎として使用することができる。このような加算ラマン分光法は、特に個々の試料の特定の決定において、最短の積分時間で、分光法セットアップの高い感度と信頼性を達成することができる。

【0033】

発生するラマン信号は、好ましくは、ストークスシフトとアンチストークスシフトの両方に基づく。「発生するラマン信号」という語句は、スペクトルフィルター要素のスペクトルフィルター幅 $\Delta \nu_{\text{Filter}}$ 内で発生し、第1変調信号で変調された試料からのラマン信号の測定信号における実際の存在を指す。したがって、この語句は、関連する波長範囲で変調された励起放射の波長と、使用されたスペクトルフィルター要素のフィルター波長 ν_{Filter} との間の符号付きスペクトル間隔（波数間隔）を想定している。

30

【0034】

ストークスシフトは、励起放射の光子から散乱試料へのエネルギー移動を伴う。散乱過程後、試料の分子などは以前よりも高いエネルギーレベルにあり、散乱された光子のエネルギーと周波数は、励起光子のそれらよりも低い。アンチストークスシフトは、試料から励起放射の光子へのエネルギー移動を伴う。励起過程後、試料の分子などは以前よりも低いエネルギーレベルにあり、散乱された光子は、励起光子よりも高いエネルギーと高い周波数を有する。

40

【0035】

好ましい実施形態では、ストークスシフトとアンチストークスシフトの両方がラマン信号として取得される。ラマン信号のそれぞれのストークスシフトとアンチストークスシフトの強度比は、特に試料の温度測定を行うために使用することができる。したがって、異なる成分を含む空間的に広範囲な試料の場合、試料の組成の個々の成分の高度に位置特異的で材料特異的な温度測定を行うことも可能である。状態特異的な温度測定も同様に可能であり、例えば、熱非平衡状態にある分子の単一の回転および振動状態の温度測定が可能

50

である。

【0036】

本発明に係る装置は、好ましくは、ロックイン装置でフィルタリングされた測定信号を表示するための少なくとも1つの表示装置を備える。表示装置は、好ましくは、単純なアナログまたはデジタルポインター要素、または二値表示要素（例えば、特定の閾値を超えた場合の光信号）であってもよい。更に、好ましくは、対応する図においてラマン信号を時間プロファイルとして描写するためのアナログまたはデジタルの $y-t$ プロッターである表示装置であってもよい。好ましくは、異なるラマン信号はそれぞれ関連する表示装置に表示される。

【0037】

記載された実施形態は、全体的または部分的に有利に組み合わせることができる。

【0038】

本発明の更なる態様は、本発明に係る装置を用いたラマン分光法のための方法であって、少なくとも1つの形態の励起放射 (L_1 、 L_2 、 L_3) の波長 (λ_1 、 λ_2 、 λ_3) とスペクトルフィルター要素のフィルター波長 ν_{Filter} との間のスペクトル間隔が、所定の試料のラマン信号の波数間隔 $\Delta \nu$ に対応する方法に関する。ラマン分光法では、試料を励起放射で励起すると、少なくとも1つの特定のラマン線の発生が分光的に調査される。したがって、本発明に係る装置を用いて所定の試料のラマン分光法を行うためには、関連する波長範囲 $\Delta \lambda$ で変調された単色励起放射の波長 λ とスペクトルフィルター要素のフィルター波長 ν_{Filter} との間の少なくとも1つのスペクトル間隔が、所定の試料のラマン信号の波数間隔 $\Delta \nu$ に特定されなければならない。したがって、特定の試料の分光法中に対応するラマン信号が発生しない場合、少なくとも、対応する試験のために予め定められた試料が存在しないと結論付けることができる。

【0039】

本発明の更なる態様は、試料の温度または試料の混合比を測定するための本発明に係る方法の使用に関する。試料の温度は、特にラマン信号のそれぞれのストークスシフトとアンチストークスシフトの強度比を介して測定することができる。異なる組成（例えば、異なる分子、化学基など）を有する試料の混合比は、異なる成分の個々のラマン線の強度比によって測定することができる。したがって、本発明に係る方法は、混合比の時間プロファイルを記録するためにも使用することができる（例えば、反応器内の化学反応のその場モニタリングのために）。試料の混合比は、例えば、溶液の飽和度を決定するため、または重合可能なモノマー溶液における重合度を決定するために使用することができる。

【0040】

加えて、本発明に係る方法の更なる好ましい構成は、本発明に係る装置に関して明細書に記載された特徴によって直接明らかにされる。

【0041】

本発明の更なる好ましい構成は、それぞれの従属請求項に記載された特徴によって明らかにされる。

【0042】

本願に記載された本発明の異なる実施形態は、特に指定のない限り、有利に互いに組み合わせることができる。

【0043】

図面の簡単な説明

【0044】

本発明および技術的背景については、添付の図面を参照して以下に詳細に説明する。本発明が、記載された例示的な実施形態に限定されることを意図していないことに留意すべきである。特に、明示的に別途記載されていない限り、図面で説明された主題の副次的側面を抽出し、それらを本明細書の他の構成要素および洞察と組み合わせることも可能である。

【0045】

10

20

30

40

50

図 1 は、関連するスペクトルを有するラマン分光法のための本発明に係る装置の第 1 実施形態の概略図を示す。

【 0 0 4 6 】

図 2 は、関連するスペクトルを有するラマン分光法のための本発明に係る装置の第 2 実施形態の概略図を示す。

【 0 0 4 7 】

図 3 は、関連するスペクトルを有するラマン分光法のための本発明に係る装置の第 3 実施形態の概略図を示す。

【 0 0 4 8 】

図 4 は、図 3 の本発明に係る装置の第 3 実施形態のスペクトルの例示的な図を示す。

10

【 0 0 4 9 】

図面の詳細な説明

【 0 0 5 0 】

図 1 は、関連するスペクトルを有するラマン分光法のための本発明に係る装置の第 1 実施形態の概略図である。図 a) に示す装置は、試料 P を励起するために、第 1 波長範囲 $\Delta \lambda_1$ からの第 1 波長 λ_1 の単色の第 1 形態の励起放射 L_1 を放出するように設定されるスペクトル的にチューニング可能なレーザー光源 10 と；フィルター波長が ν_{Filter} でありスペクトルフィルター幅 $\Delta \nu_{Filter}$ を有するスペクトルフィルター要素 20 であって、第 1 波長範囲 $\Delta \lambda_1$ およびスペクトルフィルター幅 $\Delta \nu_{Filter}$ が互いに重ならないスペクトル範囲に関連するスペクトルフィルター要素 20 と；試料 P によって散乱され（すなわち、試料によって散乱された第 1 の形態の励起放射線 L_1' ）、分光フィルター要素 20 によってフィルタリングされた（すなわち、試料によって散乱され、分光フィルター要素によってフィルタリングされた励起放射線 L_1'' ）第 1 励起放射 L_1' の強度を測定信号 I として測定するための検出器 30 と；レーザー光源 50 のチューニング手段であって、レーザー光源 10 の第 1 波長 λ_1 をチューニングするために、周波数 f_{mod1} の第 1 変調信号 S_{mod1} （関連する第 1 波長範囲 $\Delta \lambda_1$ 内）で変調が行われる手段と；測定信号 I から、第 1 変調信号 S_{mod1} を基準信号として用いて、分光フィルター要素 20 の分光フィルター幅 $\Delta \nu_{Filter}$ 内で発生し、第 1 変調信号 S_{mod1} で変調された試料 P のラマン信号 R をフィルタリングするように設定されるロックイン装置 40 と、を備える。図示の装置は更に、変調周波数（ f_{mod1} ）においてロックイン装置 40 でフィルタリングされた測定信号 I を表示するための表示装置 60 を備える。フィルタリングは、第 1 変調信号 S_{mod1} で変調された試料 P のラマン信号 R の測定信号 I における信号対雑音比を向上させることができる。

20

30

【 0 0 5 1 】

図 b) および c) に示すスペクトルは、変調中のスペクトル関係を示す。これらのスペクトルは、特定の試料の励起放射（ ν_{L1} ）と個々のラマン線 $\nu_{1L1} \sim \nu_{4L1}$ （記号 ν は、ラマン分光法で従来から使用される波数に関連し、波長を示すことに相当し、表現を容易にするために選択された）の両方を、それぞれの波数間隔 $\Delta \nu$ にわたって励起放射（ ν_{L1} ）に対してプロットした強度を示す。フィルター波長が ν_{Filter} でスペクトルフィルター幅 $\Delta \nu_{Filter}$ を有するスペクトルフィルター要素 20 のフィルター範囲も示されている。この例では、励起放射（ ν_{L1} ）の出力波長 λ とスペクトルフィルター要素 20 のフィルター波長 ν_{Filter} との間の波数間隔は 1500 cm^{-1} である。図 b) は、変調シフトのない特定の出力波長 λ の励起放射（ ν_{L1} ）についての比率を示す。図 c) は、出力波長 λ における励起放射 ν_{L1} の対応する変調によってシフトされた励起放射（ $\nu_{L1} + \delta \nu_1$ ）の場合の修正された比率を示す。ラマン分光法全体も同様に同じ量 $\delta \nu_1$ だけスペクトル的にシフトされるため、図示の例では、第 4 ラマン線 $\nu_{4L1} + \delta \nu_1$ はスペクトルフィルター要素 20 のスペクトルフィルター幅 $\Delta \nu_{Filter}$ の外にシフトされる。したがって、ラマン線 ν_{4L1} は、 ν_{L1} と $\nu_{4L1} + \delta \nu_1$ の間の励起放射の単純な変調によって、スペクトルフィルター要素 20 の助けを借りて検出することができる。

40

50

【0052】

図2は、関連するスペクトルを有するラマン分光法のための本発明に係る装置の第1実施形態の概略図を示す。図a)に示す装置は、実質的に図1a)に示す実施形態に対応する。したがって、参照符号およびそれらの装置の個々の特徴へのそれぞれの割り当ては、それに応じて適用される。図1a)に示す実施形態とは対照的に、スペクトル的にチューニング可能なレーザー光源10は、試料Pを励起するために、第2波長範囲 $\Delta\lambda_2$ からの第2波長 λ_2 の単色の第2形態の励起放射 L_2 を放出するように設定され、レーザー光源10の第2波長 λ_2 は、レーザー光源50のチューニング手段によって、周波数 f_{mod2} の第2変調信号 S_{mod2} (関連する第2波長範囲 $\Delta\lambda_2$ 内)を用いたチューニングのために変調され、ロックイン装置40は、測定信号Iから、第2変調信号 S_{mod2} を基準信号として使用して、スペクトルフィルター要素20のスペクトルフィルター幅 $\Delta\nu_{filter}$ 内で発生し、第2変調信号 S_{mod2} で変調された試料Pのラマン信号Rをフィルタリングするように設定される。図示の装置は更に、2つの変調周波数(f_{mod1} 、 f_{mod2})においてロックイン装置40でフィルタリングされた測定信号Iを表示するための2つの表示装置60、60'を備える。

10

【0053】

図b)およびc)に示すスペクトルは、図1b)およびc)に示す比率に対応する、個々の形態の励起放射の変調中のスペクトル関係を示す。この例では、第1形態の励起放射 ν_{L1} と第2形態の励起放射 ν_{L2} との間の波数間隔は 500 cm^{-1} である。したがって、図b)に示すように、2つのラマン線 ν_{4L1} および ν_{3L2} は、スペクトルフィルター要素20の助けを借りて、スペクトルチューニング(例えば、デチューニング、チューニング、またはスイッチオーバー)によって、異なる変調周波数でそれぞれの形態の励起放射(ν_{L1} 、 ν_{L2})を対応して変調することによって検出される。

20

【0054】

図3は、関連するスペクトルを有するラマン分光法のための本発明に係る装置の第3実施形態の概略図を示す。図a)に示す装置は、実質的に図2a)に示す実施形態に対応する。したがって、参照符号およびそれらの装置の個々の特徴へのそれぞれの割り当ては、それに応じて適用される。図2a)に示す実施形態とは対照的に、スペクトル的にチューニング可能なレーザー光源10は、試料Pを励起するために、更なる波長範囲 $\Delta\lambda_3$ からの更なる波長 λ_3 の少なくとも1つの更なる単色形態の励起放射 L_3 を放出するように設定され、レーザー光源10の少なくとも1つの更なる波長 λ_3 は、レーザー光源50のチューニング手段によって、周波数 f_{mod3} の少なくとも1つの更なる変調信号 S_{mod3} (少なくとも1つの更なる関連する波長範囲 $\Delta\lambda_3$ 内)を用いたチューニングのために変調され、ロックイン装置40は、測定信号Iから、少なくとも1つの更なる変調信号 S_{mod3} を基準信号として使用して、スペクトルフィルター要素20のスペクトルフィルター幅 $\Delta\nu_{filter}$ 内で発生し、少なくとも1つの更なる変調信号 S_{mod3} で変調された試料Pのラマン信号Rをフィルタリングするように設定される。図示の装置は更に、3つの変調周波数(f_{mod1} 、 f_{mod2} 、 f_{mod3})においてロックイン装置40でフィルタリングされた測定信号Iを表示するための少なくとも2つの表示装置60、60'を備える。

30

40

【0055】

図4は、図3の本発明に係る装置の第3実施形態のスペクトルの例示的な図を示す。この実施形態では、分光的に調査される所定の試料Pのための4つの単色形態の励起放射(ν_{L1} 、 ν_{L2} 、 ν_{L3} 、 ν_{L4})が、スペクトルフィルター要素20のスペクトルフィルター幅 $\Delta\nu_{filter}$ 内で異なるラマン線(ν_{1L4} 、 ν_{2L3} 、 ν_{3L2} 、 ν_{4L1})が発生するように選択される。図1b)およびc)の図示に対応して、図4a)は、スペクトルフィルター要素20のスペクトルフィルター幅 $\Delta\nu_{filter}$ 内に位置する特定の出力波長 λ における非変調形態の励起放射に対するスペクトル的に重ね合わされたラマン線(ν_{1L4} 、 ν_{2L3} 、 ν_{3L2} 、 ν_{4L1})を示す一方、b)は、出力波長 λ における励起放射(ν_{L1} 、 ν_{L2} 、 ν_{L3} 、 ν_{L4})の形態の対応する変調の場合の修

50

正された比率、シフトされたラマン線 $\nu_{1L4} + \delta\nu_4$ 、 $\nu_{2L3} + \delta\nu_3$ 、 $\nu_{3L2} + \delta\nu_2$ 、 $\nu_{4L1} + \delta\nu_1$ 、およびシフトされた形態の励起放射 ($\nu_{L1} + \delta\nu_1$ 、 $\nu_{L2} + \delta\nu_2$ 、 $\nu_{L3} + \delta\nu_3$ 、 $\nu_{L4} + \delta\nu_4$) を示す。この目的のために、単色形態の励起放射 (ν_{L1} 、 ν_{L2} 、 ν_{L3} 、 ν_{L4}) は、対応する変調信号 S_{mod1} 、 S_{mod2} 、 S_{mod3} 、 S_{mod4} を介して互いに独立して変調することができ、関連するラマン信号はそれぞれ表示装置 60、60' に表示することができる。

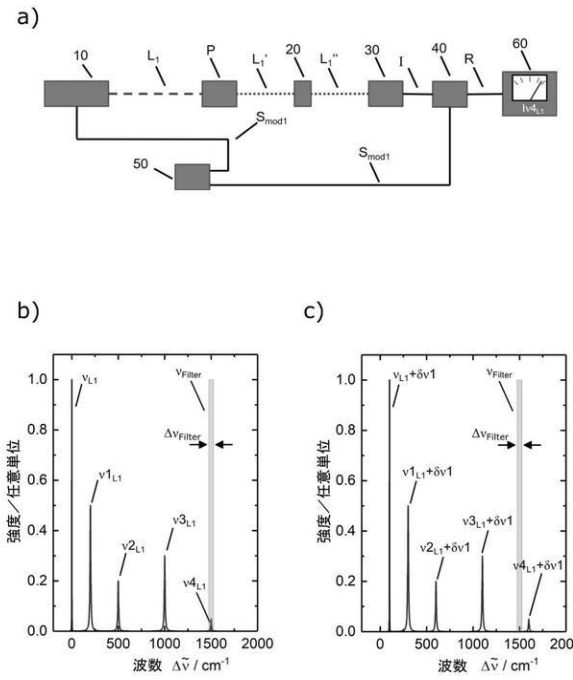
【符号の説明】

【0056】

10	スペクトル的にチューニング可能なレーザー光源	
20	スペクトルフィルター要素	10
30	検出器	
40	ロックイン装置	
50	レーザー光源のチューニング手段	
60、60'	表示装置	
L1	第1形態の励起放射	
L1'	試料によって散乱された励起放射	
L1''	試料によって散乱され、スペクトルフィルター要素によってフィルタリングされた励起放射	
L2	第2形態の励起放射	
L2'	試料によって散乱された第2形態の励起放射	20
L2''	試料によって散乱され、スペクトルフィルター要素によってフィルタリングされた第2形態の励起放射	
L3	更なる形態の励起放射	
L3'	試料によって散乱された更なる形態の励起放射	
L3''	試料によって散乱され、スペクトルフィルター要素によってフィルタリングされた、更なる形態の励起放射	
P	試料	
I	測定信号	
R	ラマン信号	
S_{mod1}	第1変調信号	30
S_{mod2}	第2変調信号	
S_{mod3}	第3変調信号	

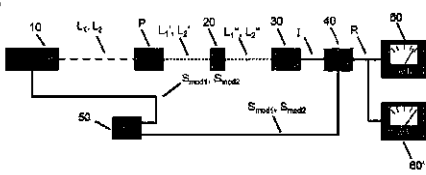
【図 1】

図1



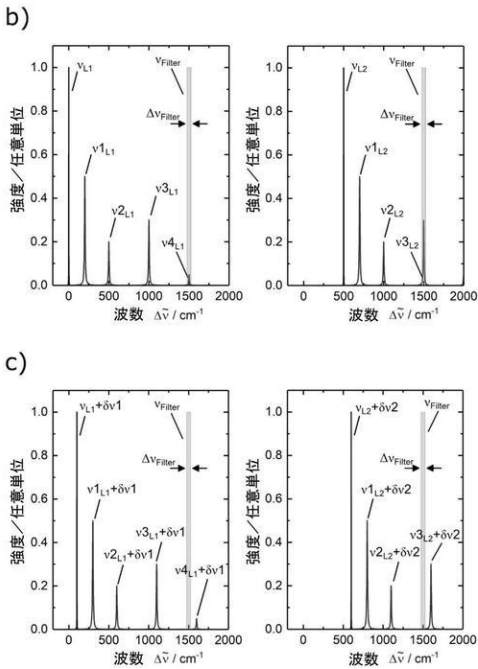
【図 2 a)】

a)



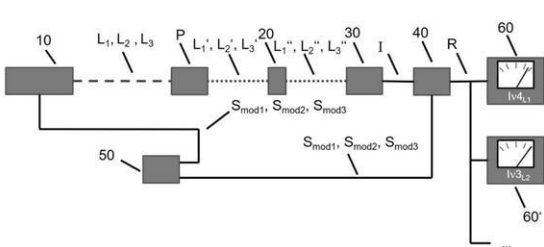
【図 2】

図2



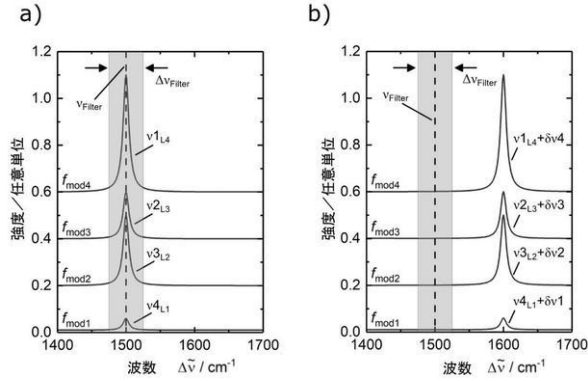
【図 3】

図3



【図 4】

図4



フロントページの続き

(74)代理人 110001139

S K弁理士法人

(74)代理人 100130328

弁理士 奥野 彰彦

(74)代理人 100130672

弁理士 伊藤 寛之

(72)発明者 ズンプ、ベルント

ドイツ 1 5 7 4 5 ワイルダウ、ヴィルトバーン 1 1 1 エー

(72)発明者 マイヴァルト、マルティン

ドイツ 1 0 7 0 7 ベルリン、ヴェルテンベルギッシェ通り 2 1 / 2 2

審査官 大野 倫太郎

(56)参考文献 米国特許出願公開第 2 0 1 2 / 0 0 1 9 8 1 9 (U S , A 1)

米国特許出願公開第 2 0 1 6 / 0 1 2 3 8 0 6 (U S , A 1)

(58)調査した分野(Int.Cl. , D B 名)

G 0 1 N 2 1 / 0 0 - G 0 1 N 2 1 / 9 5 8

G 0 1 J 1 / 0 0 - G 0 1 J 3 / 5 2

J S T P l u s / J S T 7 5 8 0 (J D r e a m I I I)