

平成30年6月6日現在

機関番号：17102

研究種目：挑戦的萌芽研究

研究期間：2016～2017

課題番号：16K14021

研究課題名(和文)共振器増強インパルス励起コヒーレントラマン散乱分光法の開発

研究課題名(英文)Development of cavity-enhanced impulsive Raman spectroscopy

研究代表者

財津 慎一 (Zaitu, Shin-ichi)

九州大学・工学研究院・准教授

研究者番号：60423521

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 2,800,000円

研究成果の概要(和文)：低濃度ラマン活性分子種のリアルタイム定量測定を可能とする新しい超高感度ガス分析手法として、共振器増強インパルス励起コヒーレントラマン散乱分光法の開発に取り組んだ。リング型共振器を新たに構築し、1GHz繰り返しモード同期レーザーのカップリングに成功した。共振器透過光から誤差信号を取得し、フィードバック制御により共振状態を安定化した。水素充填共振器出力の透過スペクトルに、オルソ水素の回転運動周期と一致するピークを初めて観測した。これは水素分子のコヒーレント運動の励起を示唆している。この分子コヒーレンスをプローブするためのレーザーの周波数をCs原子吸収線へ安定化することに成功した。

研究成果の概要(英文)：A novel approach for real-time detection of trace Raman-active molecules, called cavity-enhanced impulsive Raman spectroscopy, was developed. A mode-locked laser at a repetition rate of 1 GHz was successfully coupled with a newly-designed portable ring-type optical cavity. The coupling condition was stabilized by a Hansch-Couillaud system specifically constructed for our optical cavity. We found the output beam from the hydrogen-filled optical cavity had a spectrum including a signal corresponding to rotational Raman scattering from ortho-hydrogen, which implies the excitation of molecular coherence of hydrogen. A continuous-wave semiconductor laser to probe the molecular coherence was prepared and its frequency was stabilized to a frequency of a hyperfine structure for Cs atom.

研究分野：分析化学

キーワード：共振器増強分光法 ラマン散乱 ラマン分光 モード同期レーザー 周波数安定化レーザー

### 1. 研究開始当初の背景

極微量の原子・分子種を極めて高い検出感度で定量的に測定する技術の開発は、分析化学の学術分野において、その必要性は増すばかりである。この技術の波及効果は、環境汚染物質モニタリング、呼気中の疾病関連物質の検出による診断技術、生産プロセスにおける原料中の不純物の検出、および大気中の爆発物・危険物質の高感度検知技術まで、我々の社会全体に及ぶ。

共振器増強分光法は、その高感度検出性能と簡便な装置構成により、このような高感度ガス分析法のための極めて強力なツールとして盛んに研究が行われてきた。この手法は、複数枚の高反射鏡で構成される光共振器に、レーザー光(パルス)を閉じ込め、光路長を  $10 \sim 10^3$  程度拡大することによって、気体分子との強い相互作用を誘起させる手法である。共振器増強吸収分光法 (CEAS) や、共振器リングダウン分光法 (CRDS) は、 $10^{10} \text{ cm}^{-1} \text{ Hz}^{-1/2}$  以上の検出感度を実現しており、気相の極微量成分の計測へ日常的に応用されている。

しかしながら、この先進的な分析手法は、これまで主に「吸収分光法」の延長として研究が行われてきた。これに対して、「ラマン分光法」の原理に基づいた共振器増強分光法はこれまであまり注目されてこなかった。その理由は、典型的な分子の吸収断面積が  $\sim 10^{16} \text{ cm}^2$  であるのに対し、ラマン散乱断面積は  $10^{30} \text{ cm}^2$  程度であり、また、インコヒーレント過程であるために、分子検出感度が著しく低いことであった。この問題を解決し、共振器増強ラマン分光法の分子検出感度を飛躍的に増加させることができれば、吸収分光法では検出の困難である赤外活性のない2原子分子 ( $\text{H}_2$ 、 $\text{N}_2$ ) の高感度検出などのこれまでにない応用の実現が期待される。

### 2. 研究の目的

本研究提案では、これまでの共振器増強ラマン分光法の検出感度を  $10^4 \sim 10^7$  倍向上させるための新しい手法として、共振器増強インパルス励起コヒーレントラマン散乱分光法を開発する。「分散補償型高フィネス共振器」を活用することによってこれを実現する。開発した手法を水素同位体の選択的リアルタイム分析の応用と、この新手法が、従来の共振器増強吸収分光法では検出できなかったラマン活性分子種の高感度分析への適用を目指す。これによって、ppb( $10^{-9}$ ) から ppt( $10^{-12}$ ) 濃度の気体試料を、同位体まで完全に分離して、リアルタイムで定量分析できる分析システムのいしづえを築く。

### 3. 研究の方法

本研究で構築する実験装置の全体像を図 1 に示す。主要な構成要素は以下の3つである。

- ① 高繰り返し(1GHz)モード同期レーザー
- ② 周波数安定化連続発振レーザー
- ③ 広帯域分散補償高フィネス共振器

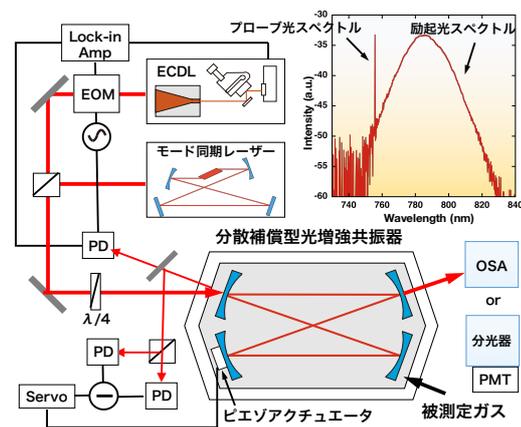


図 1. 実験装置の全体図

本研究では、高繰り返しモード同期レーザーとして、繰り返し周波数 1 GHz の高繰り返しモード同期レーザー (GigaOptics 社製 Gigajet、出力: 1 W) を用いた。これによって、共振器長を 30 cm まで短縮することが可能となり、リング型の設計により将来の応用も考慮した可搬型 (手のひらサイズ) の共振器を構築することができる。周波数安定化連続発振レーザーとしては、外部共振器型周波数安定化連続発振半導体レーザー (MOGLabs 社製、CEL002 CatEye Laser、発振波長 852nm、レーザー線幅  $< 100 \text{ kHz}$ ) 及び半導体増幅器 (Thorlabs 社製、TPA850P10、小信号利得: 24 dB) を導入した。また、分散制御ミラーによって構成される光共振器を封入するための入射・出射窓付き期待充填チャンバーを設計・作製した。

### 4. 研究成果

#### 4. 1 小型共振器の設計と作製

外部共振器を小型にするため、1GHz の繰り返し周波数を持つモード同期レーザーを使用した。したがって、共振器長 (共振器を 1 周巡回する距離) を 29.98 cm に設定した。以下の図 2 に作製した共振器チャンバーを示す。

完成した共振器の大きさは  $11.5 \text{ cm} \times 7.1 \text{ cm} \times 5.0 \text{ cm}$  と手のひらサイズの大きさにまとまった。従来の共振器と比較すると、約  $1/8$  の大きさまで小型化されている。重さは、2.44 kg であり、片手で持ち上げられる重量になっている。共振器長を調節するために、粗調用としてマイクロメーター、微調用としてピエ

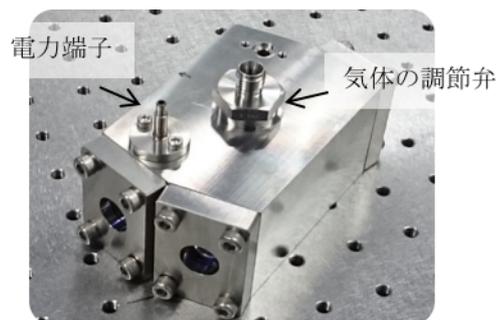


図 2. 作製した共振器チャンバー

ゾアクチュエータ (PZT) を取り付けた。共振器長の調節機構を共振器に内蔵することで、共振器をどこへでも移動させモード同期レーザーを共振できるようになった。本研究では、フィードバック制御によって共振器の安定性の向上に取り組んだ。

#### 4. 2 光線閉じ込め条件の評価

共振器鏡 (凹面鏡) の曲率半径は、共振器内にビームを安定に閉じ込めることができるかを決定する重要な因子である。そこで、本実験では、(a) 平面鏡 2 枚と凹面鏡 2 枚 (Standard bow-tie cavity) と (b) 凹面鏡 4 枚 (All-concaved mirror cavity) で構成された共振器の二つの場合について、閉じ込め条件を満たす曲率半径の評価を行った。以下の図 3 にその結果を示す。

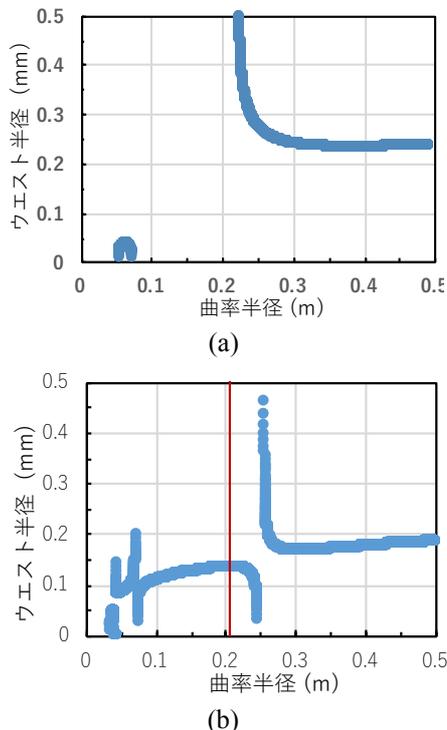


図 3. 閉じ込め条件を満たす曲率半径  
(a) 平面鏡 2 枚と凹面鏡 2 枚 (b) 凹面鏡 4 枚

本研究では、①閉じ込め条件を満たす曲率半径の範囲が広いこと、②共振器内により多くの集光点を得られることから 4 枚の凹面鏡で構成された All-concaved mirror cavity を採用した。また、凹面鏡の曲率半径は、①閉じ込め条件を満たしていること、②既製品の有無を考慮し 200 mm に決定した。

#### 4. 3 モード同期レーザーの共振

自作した小型の共振器によって、1 GHz モード同期レーザーを共振できることを実証するために、Gigejet の共振を行った。ピエゾアクチュエータとマイクロメータを用いて共振器長を 29.98 cm に設定した。また、ファンクションジェネレータを用いてピエゾドライバに三角波を掃引し、共振器長を約  $\pm 2 \mu\text{m}$  走

査した。これは、共振器の縦モード間隔を掃引していることと同義である。共振器の走査をした状態で共振器の透過光の強度をフォトディテクタで測定した。結果を図 4 に示す。

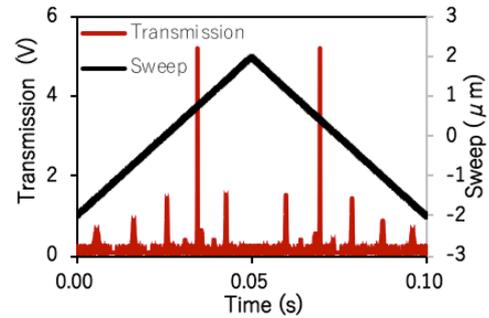


図 4. 共振器スキャン時の共振器出力光変化

図 4 が示すように、共振器の走査に対して、強度の異なる数本のピークが観測された。これらのピークはそれぞれ  $\text{TEM}_{00}$  モードの強度を表していることをビームプロファイラで確認した。さらに、ビームパターンの測定により、ピーク間に表れている微弱な出力信号は高次の横モードであることも確認した。透過出力に関しては、最大ピークにおいて、34.0 mW を記録し、結合効率は 5.2 % であった。共振器鏡の反射率 (=99.75 %) を考慮すると、共振器内に閉じ込められている出力は  $34.0 \times 400 = 13.6 \text{ W}$  と概算で求められる。この共振器内出力は、より反射率の高いミラーを使用することで向上させることが可能である。

$\text{TEM}_{00}$  モードのピーク強度が異なっているのは、共振器長の変化に伴いモードマッチングしている縦モードの本数が変化しているためであると考えられる。そこで図 4 に示した①, ②, ③のピークのスペクトル幅を調査した。共振器長の走査をストップし、ピエゾアクチュエータで共振器長を各ピークに合わせスペクトロメータでスペクトルを測定した。図 5 にその結果を示す。図 5 が示すように、ピーク強度が高くなるほどスペクトル幅が広がっていることが読み取れる。これは、共振器長の走査に対して、モードマッチングしている縦モードの本数が変化していることを意味している。以上より、 $\text{TEM}_{00}$  モードのピーク強度が異なるのは、モードマッチングの本数の変化によるものであると結論付けられた。

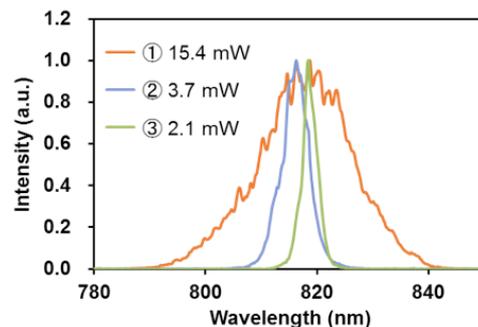


図 5. 共振器透過光スペクトルの縦モード依存性

#### 4. 4 共振器フィードバック制御の導入

図4で示した①のピークの強度変化を図6に示す。図6が表すように、強度のフラクチュエーションが生じていることが分かる。また、モードマッチングを維持できる時間も20秒以下しか記録できず、縦モードが不安定な状態であった。この原因としては、周囲機器から伝わる振動やミラーやスペーサーの熱膨張の影響によって、共振器長がわずかに変化し、縦モードが揺らいでいるためであると考えられる。また、このように、縦モードが揺らぎ、強度が変動していると、ラマン分光を行う際のS/N比の減少を引き起こし測定の感度を低下させる。そこで、本研究では、フィードバック制御によって共振器の安定性の向上に取り組んだ。共振器を透過した光を偏光ビームスプリッタで二つに分け、バランスフォトディテクタに入射させた。偏光ビームスプリッタの前に配置した1/4波長板を用いて、透過光のp偏光とs偏光の割合を変化させ、二手に分けた光の出力を均等にし、共振器長を走査し誤差信号を観測した(図7参照)。

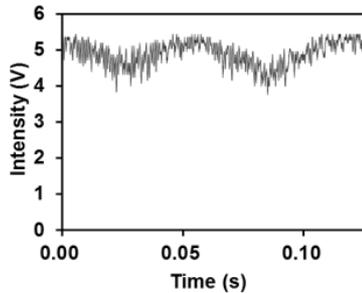


図6. 共振器透過光出力の強度変化

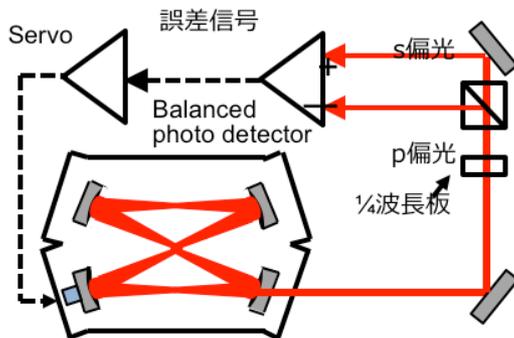


図7. Hänsch-Couillaud法の光学系

得られた誤差信号をServoを用いてピエゾアクチュエータにフィードバックし共振器長の自動補正が可能になる。Servoを用いて、誤差信号をピエゾアクチュエータにフィードバックした。Servoのゲイン、P-I corner周波数、オフセットの位置の3つのパラメータを調節し、最適なフィードバック制御を構築した。図8は、フィードバック後における透過光の強度変化を比較している。図8が示すように、フィードバック制御によって、強度が安定化していることが分かる。標準偏差を計算すると、約1桁標準偏差が減少し、強度の揺らぎを抑えることができた。さらに、モードマッチングを維持できる時間に関しても、

フィードバック制御によって5分程度モードマッチング状態を保つことができた。ラマン分光の測定時間を考慮すると、5分のモードマッチング維持時間はラマン分光を行うのに十分な時間であると考えられる。

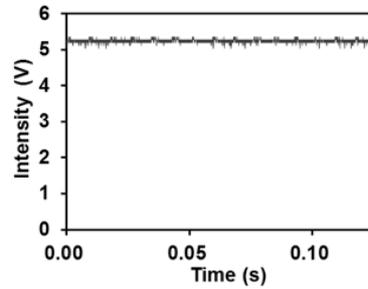


図8. フィードバック制御後の共振器透過光出力の強度変化

#### 4. 5 共振の水素圧依存性

中心波長780nmの超短パルス光を用いて共振の水素圧依存性を評価した。実験結果を図9に示す。真空条件下で最も共振するようにスペクトルを調整し、入射スペクトルを固定したまま、水素圧のみ変えていった。その結果、5気圧の時に超短パルス光が増幅することが分かった。この要因として、分散による縦モード間隔の変化と縦モード・周波数コムの重なり具合が挙げられる。

例として、1気圧、5気圧、9気圧のコムと縦モードの重なりについて説明する。通常、共振器に気体が存在する場合、正の分散が発生する。この分散により共振器の縦モード間隔は変化するが、気体の圧力が大きくなるほど縦モード間隔は増加する。一気圧のときは縦モードとコムが最も多く重なっているが、完全に重なっていないため、超短パルス光がうまく増強されなかったと考えられる。5気圧は1気圧の時よりもコムと縦モードが重なる本数は少なくなるが強度の大きいコムと縦モードがうまく重なっているため最も増強されたと考えられる。9気圧の時は二つが重なる本数が少なく、重なり具合もよくないため増強しにくいと考えられる。また、10気圧で再び透過出力が増加しているのは、分散によってポンプ光の800nm付近の周波数コムと縦モードがうまく重なったためである。

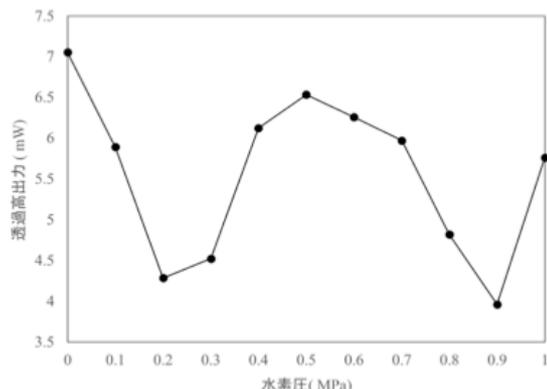


図9. 共振器透過光出力の水素充填圧力依存性

#### 4. 6 水素充填共振器からの出射光スペクトルの観測

図10に各条件下のロングパスフィルター(>825 nm)で取り出した長波長成分の透過スペクトルを示す。水素3気圧で得られたスペクトルでは、840 nm, 855 nm, 880 nm付近にピークが見られた。880 nm付近のピークは入射スペクトル成分であると考えられるが、840 nm付近のピークはオルソ水素の回転運動周期と一致しており、ピークが顕著に見られているためラマン光である可能性がある。また、855 nm付近のピークについては2次ストークス光の波長に近い値を示している。しかし、オルソ水素 : パラ水素 = 3 : 1であるためパラ水素の1次ストークス光がオルソ水素の1次ストークス光より強いピークになるとは考えにくい。このことを考慮するとこのピークは四波混合によって発生した可能性が考えられる。四波混合発生閾値は誘導ラマン散乱より小さく、発生強度も大きいいため今回のような結果が得られたのではないかと考えられる。

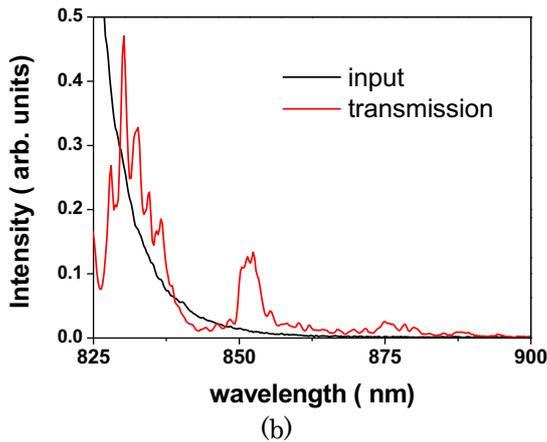
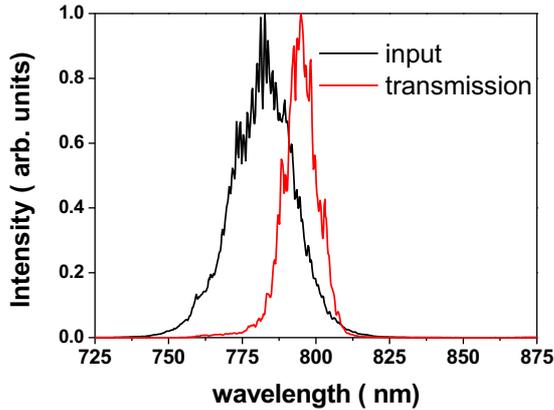


図10. 水素充填共振器出射光スペクトル  
(a)水素充填圧力3気圧の時の入射光スペクトルと出射光スペクトルの比較  
(b)長波長成分の拡大図

#### 4. 7 プロブ用半導体レーザーの周波数安定化

本研究では、励起光源とプロブ光源として2台の周波数安定化連続発振レーザーを用い

る。1つは波長可変狭線幅連続発振 Ti:Sapphire レーザー (M square 社製、ライン幅 < 100kHz、出力 1000mW、波長可変波長域 750-950nm) であり、もう1つは連続発振半導体レーザー (Tholabs 社製、発振波長 852nm、レーザー線幅 < 100kHz) である。この半導体レーザーの出力光を、半導体増幅器 (Tholabs 社製、小信号利得 : 20 dB) を用いることで、出力 1W 程度まで増幅して用いる。図11に連続発振ラマンコム発生のプロブ光源として用いる半導体レーザーに関連する光学系を示す。本研究ではまず始めに、半導体レーザーの周波数をフィードバック制御し、共振器に対する安定な結合状態の維持を目指して実験を行った。

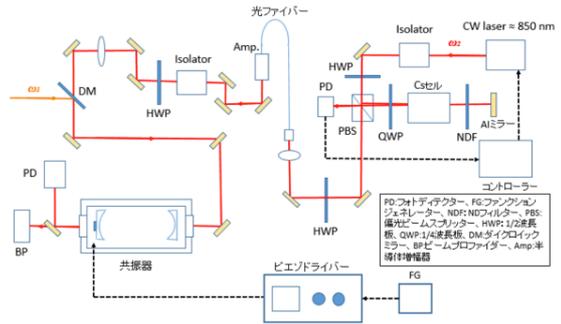


図11. プロブ光源用光学系

連続発振半導体レーザーの周波数は、セシウム (Cs) 原子の非常に安定で強い共鳴線 ( $D_2$  線: 852.1 nm) に有する。Cs の  $D_2$  線は、 $6S_{1/2} \rightarrow 6P_{3/2}$  のエネルギー準位間の遷移であり、許容されている遷移が6本と、更に各スペクトルの中間にはクロスオーバーレゾナンスが生じるので、合計12本の吸収線が観測される。ゼーマン効果によって25 kHzの変調を加えたCsセルにレーザー光を入射し、飽和吸収法によって得られた信号を復調する。これによって、この吸収線に対するレーザー周波数のずれを誤差信号として得た。飽和吸収信号は、基底状態  $F'' = 4$  と基底状態  $F'' = 3$  からの両方の遷移に対応する信号が得られたが、 $F'' = 4$  からの遷移のほうがより強い誤差信号を得られた。 $F'' = 4$  からのみの飽和吸収信号と誤差信号を取り出したものを図12に示す。図中の3つのピークは左から  $[F'' = 4] \rightarrow [F' = co 3, 5]$ 、 $[F'' = 4] \rightarrow [F' = co 4, 5]$ 、 $[F'' = 4] \rightarrow$

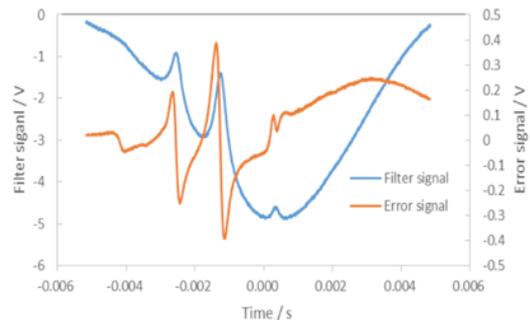


図12. Cs  $D_2$  線の飽和吸収信号と誤差信号

[F' = 5]、これら3つの遷移であると考えられる。最も誤差信号が大きい[F' = 4]→[F' = 4, 5]にレーザー周波数をロックした。

周波数ロック前後の誤差信号の時間変動の変化を図13に示す。周波数をロックすると、ロック前に比べて、誤差信号の揺らぎ、幅が小さくなっているのが見て取れる。この誤差信号の変化から、レーザーの周波数が、Csの遷移周波数に対してどの程度の標準偏差で存在するのかを算出することができる。図14は、レーザー電流121 mAの時、周波数ロック後の周波数の度数分布を示している。度数分布は正規分布でフィッティングされ、その標準偏差は $2\sigma$ は112.8 KHzであった。この結果より、制御された半導体レーザー周波数は、線幅100 kHz程度で安定化されており、本研究の目的を達成するためのプローブ光として十分な性能を達成することができた。

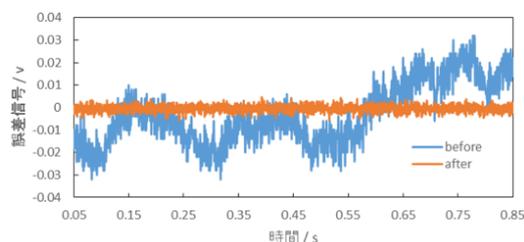


図13. 周波数ロック前後の誤差信号ゆらぎの変化

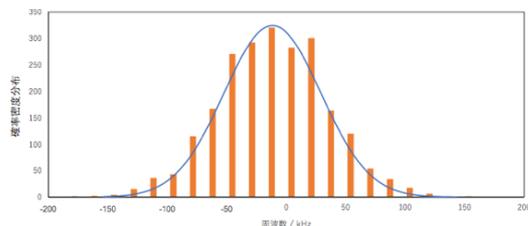


図14. 制御されたレーザーの周波数分布

また、この周波数制御の安定性を検証するために、ロック時の誤差信号のノイズスペクトルをスペクトラムアナライザーによって測定した。図15は、45 KHz以下の周波数領域での誤差信号のスペクトルである。周波数制御することによって、10Hz以下の低周波領域で2~3桁の雑音特性の抑制が示されている。また300 kHz以下の周波数領域では、ピエゾ素子によるレーザーの周波数制御が効果を有しているが、それ以上の周波数では、より制御帯域の広い半導体レーザーの注入電流に対

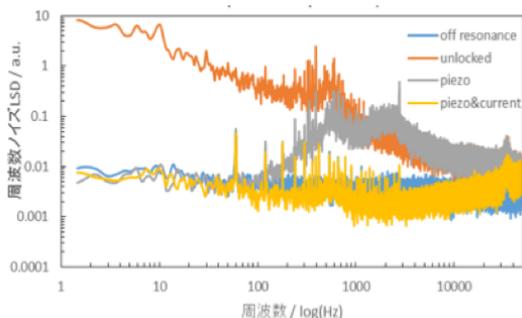


図15. 周波数ノイズの制御前後の変化

する制御が必要であることが明らかになった。20 kHzを超える周波数領域では、電流制御においても10 dB程度の雑音が存在していた。この高周波数領域での雑音抑制によって、更なるレーザー線幅の狭線化が可能である。

## 5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文] (計 0 件)

[学会発表] (計 3 件)

- ① 宇津巻諒太、財津慎一、連続発振レーザーを用いた共振器増強コヒーレント反ストークスラマン散乱分光法の開発、レーザー学会学術講演会第37回年次大会、2017年1月9日、徳島大学
- ② 高橋和宏、財津慎一、共振器増強インパルス励起コヒーレントラマン散乱分光法の開発、レーザー学会学術講演会第38回年次大会、2018年1月26日、京都市勧業館みやこめっせ
- ③ Shin-ichi Zaitsu, Coherent anti-Stokes Raman scattering in a high-finesse optical cavity, BIT's 5th Annual Conference of AnalytiX 2017, March 22-24, 2017, Hilton Fukuoka Sea Hawk, Fukuoka, Japan

[図書] (計 0 件)

[産業財産権]

○出願状況 (計 0 件)

○取得状況 (計 0 件)

[その他]

ホームページ等

## 6. 研究組織

(1) 研究代表者

財津慎一 (ZAITSU Shin-ichi)

九州大学・大学院工学研究院・准教授

研究者番号：60423521

(2) 研究分担者

なし

(3) 連携研究者

なし

(4) 研究協力者

なし