

機関番号：37111

研究種目：基盤研究（C）

研究期間：2008 ～ 2010

課題番号：20550028

研究課題名（和文） 光周波数コムと高フィネス光共振器を併用した
超高分解能・超高感度レーザー分光計測研究課題名（英文） Ultra high resolution and ultra high sensitivity laser spectroscopy
with optical frequency comb and high finesse resonator

研究代表者

御園 雅俊（MISONO MASATOSHI）

福岡大学・理学部・准教授

研究者番号：40314471

研究成果の概要（和文）：分子の構造や諸性質、ダイナミクスの研究を行うために、光周波数コムの利用による超高分解能特性と、高フィネス光共振器の利用による超高感度特性とを併せ持った分光計測システムの開発を行った。システムの設計・製作を行い、ナフタレン分子、ヨウ素分子の分光計測を行った。分子回転による信号まで分離して測定することに成功した。広い周波数範囲にわたる掃引が必要な分子分光計測において、本研究は最も高い分解能を実現した。

研究成果の概要（英文）： A spectroscopic system with ultra high resolution and with ultra high sensitivity was developed. In order to attain the ultra high resolution and the ultra high sensitivity, an optical frequency comb and a high finesse optical resonator were used, respectively. The system was designed and manufactured, and was applied to the Doppler free spectroscopy of naphthalene and iodine molecule. In the obtained spectra, even rotational lines were well resolved. The highest frequency resolution in the area of molecular spectroscopy, where the wide range frequency scan is necessary, is accomplished in this work.

交付決定額

（金額単位：円）

	直接経費	間接経費	合計
2008年度	1,700,000	510,000	2,210,000
2009年度	800,000	240,000	1,040,000
2010年度	800,000	240,000	1,040,000
年度			
年度			
総計	3,300,000	990,000	4,290,000

研究分野：レーザー分光学

科研費の分科・細目：基礎科学・物理科学

キーワード：分子分光、高性能レーザー、超精密計測

1. 研究開始当初の背景

分子の構造や諸性質、ダイナミクスの研究手段として、超高分解能レーザー分光による精密計測の重要性が高まっている。たとえば、環境汚染が深刻な社会問題となっているが、多くの汚染物質については、その光化学的な研究は不十分であり、分解のメカニズムは未だ不明である。このような環境汚染物質や生体分子の光化学的な性質を研究するために

は、それらの物質の基礎となる基本的な多原子分子の分光学的性質を研究することがきわめて重要である。多原子分子の電子励起状態間の相互作用や解離のダイナミクスは、励起準位の微小なシフトや広がり、分裂等として現れるため、高分解能レーザー分光によってこれらを精密に計測する必要がある。

また、環境汚染物質や生体分子の分光計測では、微量・低濃度な試料を測定する必要があるため、分光計測システムは感度特性に優

れている必要がある。したがって、超高分解能特性と超高感度特性とを兼ね備えた分光計測システムの必要性は極めて高い。

まず、超高分解能特性のために重要となるのが、優れた精度を持つ光波長の目盛、すなわち、波長標準（周波数標準）である。従来の波長標準データ集（アトラス）の分解能はドップラー効果によって制限されており、スペクトル線幅は数百 MHz（相対精度 10^{-6} ）と広いため、高分解能スペクトルの解析には不十分であった。このため、申請者らは、精度約 3 MHz（相対精度 10^{-8} ）をもつアトラスを作成した [1]。これは従来のアトラスの精度を 2 桁向上させたもので、現在では、海外、国内を問わず、高分解能分光学の研究者に広く利用されている。しかしながら、多原子分子の電子励起状態におけるダイナミクスを詳細に研究するためには、1 MHz 以下の極微小なシフトや広がり、分裂等をも測定する必要があり、我々の作成したアトラスでもまだ不十分であった。

申請者は、現在さかんに研究が行われている光周波数コムを利用すれば、優れた精度を持つ分光計測の目盛が得られることに着目し、光周波数コムと単一モードレーザーとを組み合わせた超高分解能分光システムの開発を行ってきた。とくに、光周波数コムを原子時計によって安定化することによって、究極の精度を持つ目盛を得ることができる。

一方、感度特性に優れた分光法として知られているのが、キャビティリングダウン分光法に代表される、高フィネス光共振器を利用した分光法である。これは、反射率の高いミラーで構成した光共振器内で光を多数回往復させることによって測定の有効長を増加させ、感度を増加させる分光法である。

本研究では、申請者がこれまで開発を行ってきた超高分解能分光計測システムの試料測定部に、高フィネス光共振器を適用することによって、超高分解能特性と超高感度特性とを兼ね備えた分光計測システムを製作する。

これまでに、高分解能かつ高感度な分光計測システムを製作した例としては、JILA-NIST コロラド大学の J. Ye らのグループによる研究 [2] がある。これは、エルビウムドープファイバーレーザーを使用した、赤外領域の光周波数コムを用いて、キャビティリングダウン分光を行ったものである。アンモニア、アセチレン、一酸化炭素について、振動分光を行っている。振動分光であるため、当然のことながら電子励起状態の研究を行うことはできず、本研究が目指している、状態間摂動・項間交差・分子内振動エネルギー再分配等の解明を行うことはできない。

本研究は、チタンサファイアレーザーを使用した可視領域の光周波数コムと、可視領域

の単一モード色素レーザーを利用して、超高感度分光法であるキャビティリングダウン分光を可視領域で行うため、電子励起状態の詳細な構造やダイナミクスの解明を行うことができ、さらには、そこから発展した環境科学等への貢献を行うことができる、唯一の研究手法である。

[1] H. Kato, et al., "Doppler-Free High Resolution Spectral Atlas of Iodine Molecule 15 000 to 19 000 cm^{-1} ," (Japan Society for the Promotion of Science, 2000).

[2] M. J. Thorpe, et al., Opt. Lett. 32, 307 (2007).

2. 研究の目的

本研究の目的は、光周波数コムの利用による超高分解能特性と、高フィネス光共振器の利用による超高感度特性とを併せ持った分光計測システムを構築し、多原子分子の電子・振動・回転スペクトルを精確に測定することによって、電子励起状態におけるダイナミクスを解明することである。具体的には、環境汚染物質や生体分子の基礎となる多原子分子の電子励起状態について、状態間摂動、項間交差、分子内振動エネルギー再分配等の興味深い現象の詳細を解明する。

3. 研究の方法

本研究の分光計測システムは、図 1 に示すように、既設の超高分解能分光計測システムと、本研究で新たに製作する超高感度分光計測システムとからなる。

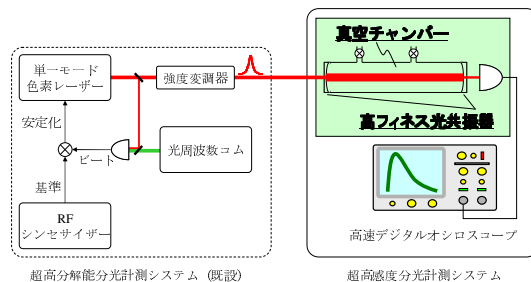


図1 実験システムの概略

超高分解能分光計測システムは、主に単一モード色素レーザーと光周波数コムとからなる。コムとは comb (櫛) のことである。図 2 に示すように、そのスペクトルが、赤外から可視全域にわたって、櫛のように一定の間隔

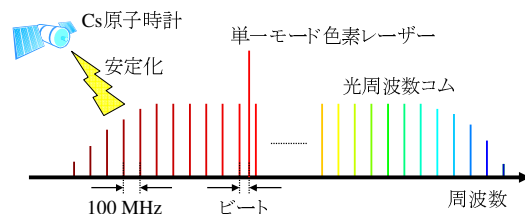


図2 光周波数コムと単一モード色素レーザーのスペクトル

で並んだ多数のモード（ $\sim 10^6$ 本）からなっていることから、その名がつけられている。各モードの周波数は、GPS衛星に搭載されたCs原子時計からの信号を利用して安定化されているので、時間的に変化しない安定な光周波数の目盛として使用できる。光周波数コムと色素レーザーの出力光を重ねあわせてフォトダイオードで測定すると、その周波数差（ \sim 数10 MHz）のビートが観測される。このビート周波数がRFシンセサイザー出力と一致するように、色素レーザーを安定化する。こうすると、色素レーザーの周波数は、光周波数コムのあるモードの周波数とRFシンセサイザーの周波数の和に等しくなる。RFシンセサイザーの出力周波数を掃引すると、これに応じて色素レーザーの出力周波数も等しく変化する。このようにして、色素レーザーの周波数を安定かつ連続的に掃引することができるので、高分解能な分光計測を行うことが可能となる。

一方、超高感度分光計測システムとしては、本研究ではキャビティリングダウン分光法

(CRDS)を採用する。このシステムの構成は、図1の右半分に示したとおりである。このシステムの要となる高フィネス光共振器は、反射率の大きい2枚のミラーを向かい合わせて構成する。高フィネス光共振器内で、光は数1000回以上往復するため、実効的な吸収長が数10 kmにも及び、これによって高感度な測定が可能となる。

CRDSの測定原理は次の通りである。まず、真空チャンバー内に封入された試料の共鳴周波数と入射光の周波数とが異なる場合は、試料による光の吸収がほとんど起こらずに、入射光は光共振器内を往復する。光の一部はミラーを通して光共振器外へ出て行くため、時間の経過とともに、光共振器内の光強度は徐々に小さくなっていく。このため、その透過光強度を測定すると、図3の赤い線のように減少していく。試料の共鳴周波数に入射光の周波数が一致すると、試料に光が吸収されるために、透過光の減衰が大きくなり、図3の青い線で示したように、減衰時間は小さくなる。この減衰時間の減少によって吸収量を求めるのがCRDSである。

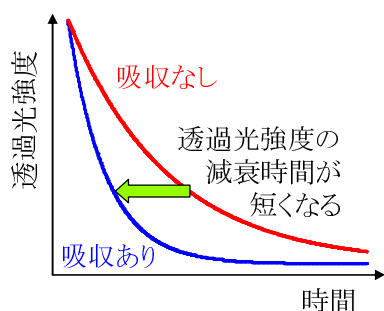


図3 CRDSの原理

超高分解能分光計測システムから出力される光の周波数を掃引しながらこの測定を行うことによって、分子の超高分解能かつ超高感度な分光計測を行うことができる。これらの制御とデータ取得はすべてコンピューターにより行う。

4. 研究成果

(1) 超高感度分光計測システム設計・製作

超高感度分光計測システムを、構成要素の設計および製作からスタートして組み上げた。

具体的には、試料を封入する真空チャンバーおよび高フィネス光共振器の設計および製作を行った。真空チャンバーは、高真空を保ちつつ、ミラーの角度制御を行うことができるように配慮して設計を行った。高フィネス共振器は、フィネスや共振器の安定性を総合的に考慮して設計を行った。この高フィネス共振器に使用するミラーの反射率は、分光計測を行う570 nm付近で反射率が99.99%以上のものであるが、共振器の安定化を行うため、安定化用レーザーの波長630 nmでは反射率95%程度の低い反射率とした。

(2) 超高分解能分光計測システムの高性能化

超高分解能分光計測システムは基本的には既設のものを使用するが、安定度の向上を計るために、光学系や制御システムのエレクトロニクスの改良を行った。また、従来のものよりも大幅に特性の向上した色素レーザーを導入することで、より高分解なスペクトルが容易に得られるようになった。

(3) 高性能化した超高分解能分光計測システムによる、ナフタレン分子のドップラーフリー2光子吸収分光計測

(2)で述べたシステムで測定した、ナフタレン分子のドップラーフリー2光子吸収分光

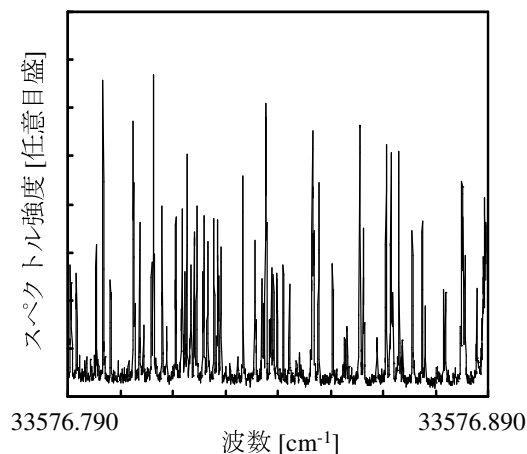


図4

スペクトルを図4に示す。このスペクトルは新しい色素レーザーを導入する前のものであるが、信号の線幅は5 MHzであり、回転線まで分離することに成功している。

(4) 高性能化した超高分解能分光計測システムによる、ヨウ素分子のドップラーフリー飽和吸収分光計測

(2) で述べたシステムで測定した、ヨウ素分子のドップラーフリー飽和吸収スペクトルを図5に示す。図5(a)は上記文献[1]に掲載されたスペクトル、図5(b)は本研究において新しい色素レーザーを導入した後のスペクトルである。

図5(a)では、個々の回転線が十分に分離しているとは言えず、2本の回転線がほぼ重なり合っており、2倍の強度の線として観測されている箇所もある。

図5(b)では、個々の回転線が分離されており、図5(a)においては全く分離できずに2倍の強度の線として観測されていた信号も、2つの線に分離して観測されている。

広い周波数範囲にわたって掃引する必要がある分子分光計測分野においては、本研究のスペクトルは現在最も高い分解能を達成している。

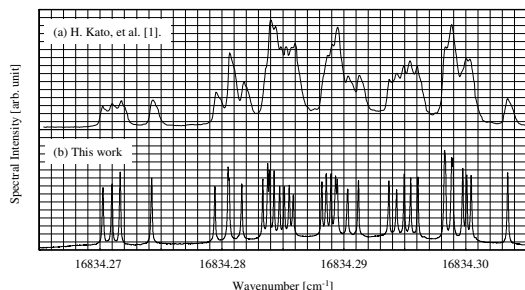


図5

(5) 超高分解能分光計測システムと超高感度分光計測システムの統合

超高分解能分光計測システムと超高感度分光計測システムを統合するため、以下の2つの手法により研究を行った。

① 色素レーザーと光周波数コムのビートを制御することによって、色素レーザー周波数を制御する方法

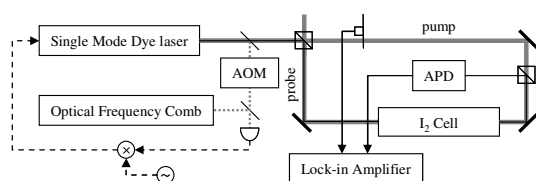


図6

実験系を図6に示す。これは、ヨウ素分子のドップラーフリー飽和吸収分光に適用する場合の例である。色素レーザーの出力を一部分岐し、音響光学変調器 (Acousto-Optic Modulator, AOM) を通して周波数をシフトさせた。これを光周波数コムの出力光と重ねてアヴァランシェ・フォトダイオードに入力し両者間のビートを測定した。このビートの周波数を周波数シンセサイザーの周波数と比較してそれを色素レーザーに帰還することにより、色素レーザーの制御を行う。

図7に観測されたビートを示す。約40 MHzと約120 MHzに見える幅の広いピークが色素レーザーと光周波数コムのビートである。今後はS/N比と周波数幅の改善を行っていく。

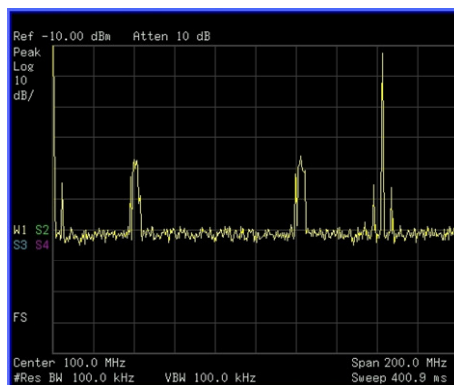


図7

② 色素レーザーと光周波数コムを独立に制御し、両者の間のビート周波数を測定する方法

この手法による場合も、図7に示したビートを測定する。さらに、2つのビートのうちの1つのみをフィルターによって取り出し、周波数カウンターで測定する。このためにも、今後はS/N比と周波数幅の改善を行っていく。

また、これらのシステムの安定化、周波数掃引、ビート周波数測定、分光データ取得など、分光計測実験に関わるすべての制御・データ取得をコンピューターを用いて自動的に行うシステムを製作した。

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)

[学会発表] (計3件)

① 金子薫, 大下淳, 御園雅俊,
"狭線幅色素レーザーを利用した超高分解能レーザー分光システム," 分子科学討論会, 2010年9月14日(大阪).

② 東藤毅, 御園雅俊, 河本敏郎,
"光周波数コムを利用した可視単一周波数光

源によるナフタレン分子の超高分解能分光," 日本物理学会九州支部例会, 2008年12月6日(福岡)。

③M. MISONO, T. TODO, T. KOHMOTO,
"Development of a system for high resolution molecular spectroscopy with an optical frequency comb," 日本分光学会年次講演会, 2008年11月21日(仙台)。

6. 研究組織

(1) 研究代表者

御園 雅俊 (MISONO MASATOSHI)
福岡大学・理学部・准教授
研究者番号: 40314471

(2) 研究分担者

()

研究者番号:

(3) 連携研究者

()

研究者番号: