

令和 6 年 6 月 25 日現在

機関番号：82626

研究種目：基盤研究(B)（一般）

研究期間：2021～2023

課題番号：21H01852

研究課題名（和文）超高精度多成分微量ガス分析のためのデュアルコム共振器モード分散分光法の開発

研究課題名（英文）Development of dual-comb cavity mode dispersion spectroscopy for high precision multi-component trace gas analysis

研究代表者

大久保 章（Okubo, Sho）

国立研究開発法人産業技術総合研究所・計量標準総合センター・主任研究員

研究者番号：30635800

交付決定額（研究期間全体）：（直接経費） 13,100,000円

研究成果の概要（和文）：高精度ガス分析のために、共振器モード分散分光とデュアルコム分光を融合し、光強度揺らぎの影響を受けない完全周波数ベースの分光法を実証した。そのために、サンプルセル一体型の光共振器を開発し、光共振器のFSRが光コムのモード間隔の整数倍となるように、それぞれの周波数を精密に制御した。得られたスペクトルは特別な補正無しでバックグラウンド成分がほぼゼロであり、スペクトル解析によるガス濃度測定の精度が大きく向上すると期待できる。

研究成果の学術的意義や社会的意義

気候変動の予測や、プラント排気ガスのリアルタイム分析など、高感度・高精度かつ高速な分光ガス濃度測定が求められている。通常の分光ガス濃度測定では光強度揺らぎの影響で精度が制限されるが、完全周波数ベースの共振器モード分散光をデュアルコム分光で実現することで、光強度揺らぎの影響を受けないバックグラウンドフリーのスペクトルが得られることが実証された。これらの成果により、多成分ガス分析の精度が向上し、上述の応用のさらなる発展が期待できる。

研究成果の概要（英文）：We demonstrated a fully frequency-based spectroscopic method that combines cavity mode dispersion spectroscopy and dual-comb spectroscopy for high-precision gas analysis. To achieve this, we developed a sample-cell-integrated optical cavity, precisely controlling the frequencies to ensure that the cavity free spectral range (FSR) is an integer multiple of the comb mode spacing. The resulting spectrum exhibits minimal background components without any special corrections, leading to significantly improved accuracy in gas concentration measurements through spectral analysis.

研究分野：光計測、分子分光

キーワード：光周波数コム デュアルコム分光 光共振器 ガス分析

## 1. 研究開始当初の背景

温室効果ガスによる気候変動の予測、自動車や燃焼系プラントからの多成分排気ガスのリアルタイム分析、半導体製造過程の高純度ガス中の不純物の検出・定量などにおいて、高感度・高精度かつ高速な分光ガス濃度測定が求められている。例えば、気候変動の予測では、CO<sub>2</sub>やCH<sub>4</sub>など温室効果ガスの大気・海洋・化石燃料間の炭素循環を評価しており、高精度な炭素同位体比測定が必要となる。分光によるガス分析法には、非破壊・非接触で多成分のガスを高分解能で分離できるメリットがある一方で、光強度や受光器感度の揺らぎが精度を制限する。

## 2. 研究の目的

我々は、開発した低雑音デュアルコム分光計を用いて高精度多成分ガス濃度測定の実現を目指してきた。その中で、デュアルコム分光による吸収分光を行ってCH<sub>4</sub>の濃度測定精度を評価し、相対不確かさ $7 \times 10^{-4}$ が得られた。不確かさの制限要因は、スペクトル強度揺らぎ、レーザー強度雑音、分光計で発生する干渉フリンジなどと考えられる。一方で、近年、光共振器を使った完全周波数ベースの分光法「共振器モード分散分光(CMDS)」により高い感度が実演された。

そこで我々は、図1に示すようにCMDSとデュアルコム分光を融合し、光共振器を用いた完全周波数ベースのデュアルコム分光法を開発する。図1は本研究の全体像を示す。スペクトルの信号対雑音比(SNR)劣化の要因となる光強度揺らぎの影響を抑え、高感度かつ不確かさの極めて小さな究極的なガス分析法の実現を目指す。

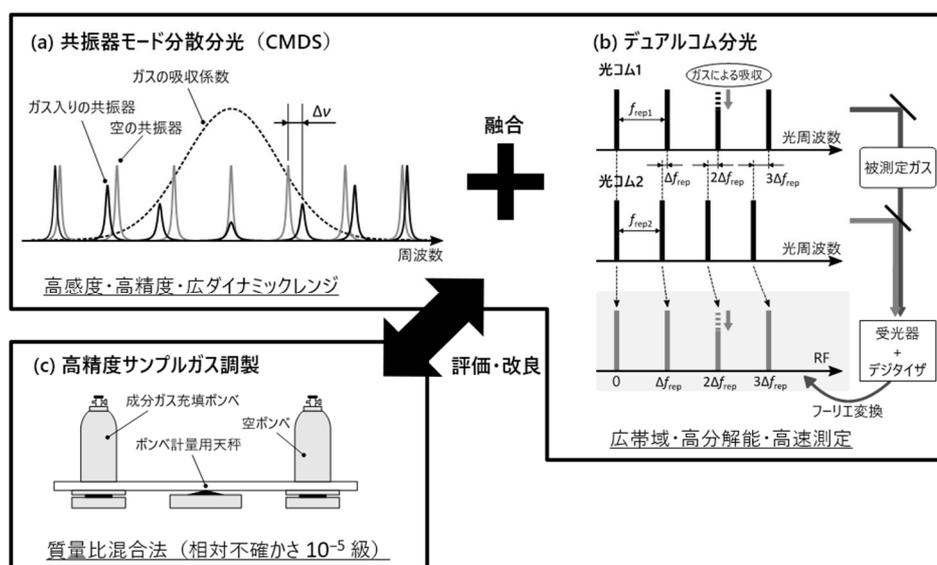


図1: 本研究の全体像

## 3. 研究の方法

### (1) CMDS の計算プログラム作成

サンプルセル一体型光共振器の設計・納品に時間がかかることが分かったため、その間に共振器モード分散分光で得られるスペクトルを計算するためのプログラムを作成した。

## (2) サンプルセル一体型光共振器の開発

本研究ではまず、CMDS を行うために、サンプルガスを光共振器内に封入できる「サンプルセル一体型光共振器」を開発した。以下のような特徴がある。

- ✓ 高フィネスの共振器を実現できるよう、共振器ミラーをサンプルセルの内側に配置
- ✓ サンプルセルを真空引きした状態でミラーのアラインメントが可能
- ✓ 全ての光コムモードが共振器と共鳴するように、共振器フリースペクトラルレンジ ( $\nu_{\text{FSR}}$ ) を光コム繰り返し周波数 ( $f_{\text{rep}}$ ) の整数倍に正確に調整可能 ( $f_{\text{rep}} = 48.4 \text{ MHz}$ ,  $\nu_{\text{FSR}} = 290 \text{ MHz}$ )

図2は設計した共振器のミラー保持部の図面である。これを2つ対向する形で配置し、間にニップルを挿入することで共振器を構成する。共振器長は約50cmである。ミラーのアラインメントはキネマティックマウントで調整する。さらに、ミラー保持部には並進ステージが取り付けられてあり、共振器のアラインメントを崩すことなく共振器長の調整が可能である。さらに、ミラーと一緒に取り付けられたPZTを使って共振器長の微調整を行う。

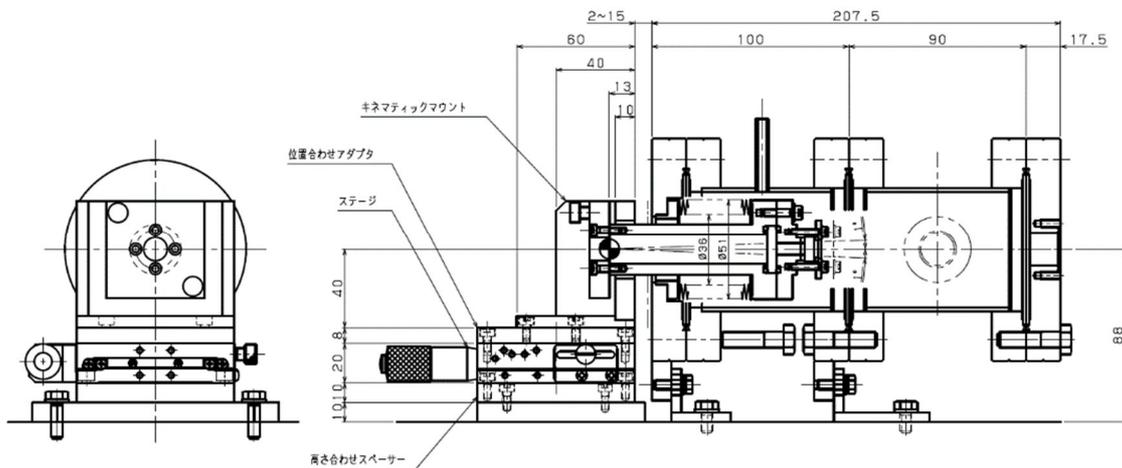


図2: サンプルセル一体型光共振器のミラー保持部

## (3) デュアルコム CMDS の実証

開発したサンプルセル一体型光共振器を用いて、デュアルコム CMDS のスペクトルを観測した。図3にその測定系を示す。光コム1の周波数はUTC(NMIJ)に基づく参照周波数に、光コム2の周波数は光コム1に対して数珠つなぎで位相同期し、デュアルコム分光の条件を満たす周波数条件となるように制御する。一方、共振器は、透過モード周波数が光コムモード周波数と一致するように、高安定共振器に安定化された参照CWレーザーを用いて共振器長を安定化する。その状態で、共振器を透過した光コム1のビームを光コム2と重ね、受光器で干渉信号を取得する。干渉信号はA/Dコンバータでサンプリングし、PCに取り込む。取り込んだ干渉信号をフーリエ変換することで、共振器を透過した光コム1の透過スペクトルが得られる。

サンプルによる共振器の共鳴周波数シフトを測定するためには、線幅約1MHzの光共振器透過モードのスペクトルを観測する必要がある。そこで、光コム1のモード周波数を少しずつ掃引しながら複数回スペクトルを取得し、最後にそれらを1つのスペクトルに結合した。

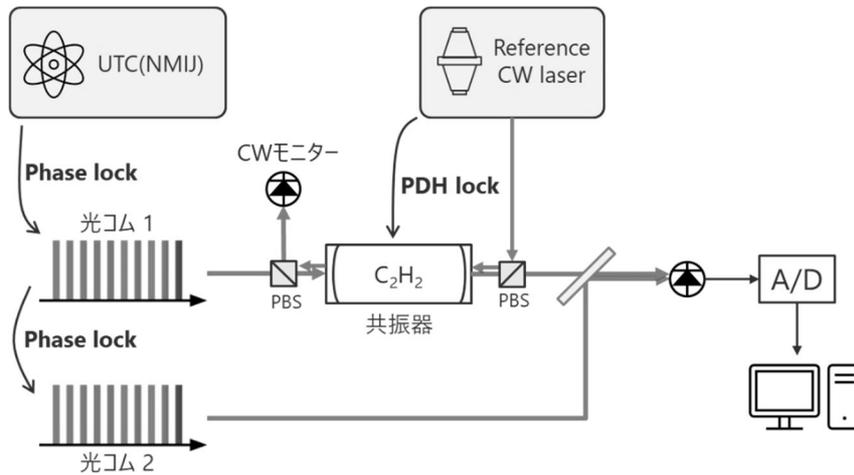


図 3: デュアルコム CMDS の測定系

#### 4. 研究成果

##### (1) 共振器モード分散分光の計算プログラム作成

図 4 に、濃度  $100 \mu\text{mol/mol}$  の  $\text{CH}_4$  のひとつの吸収線を大気圧下で測定した場合の FSR スペクトルの計算結果を示す。FSR スペクトルを測定すると、スペクトル形状は共振器分散の周波数微分の形となり、このような形状となる。HITRAN データベースから選んだ 1 つの吸収線のみで計算しており、微細構造は考慮していない。計算に用いたパラメータは、吸収線強度が  $5.7 \times 10^{-22} \text{ cm}^{-1}/(\text{molecule}/\text{cm}^2)$ 、圧力幅  $2 \text{ GHz}$  である。約  $2 \text{ kHz}$  の FSR シフトが検出される見込みである。測定データ解析においては、本計算プログラムを濃度計算や精度・感度の評価に用いる。

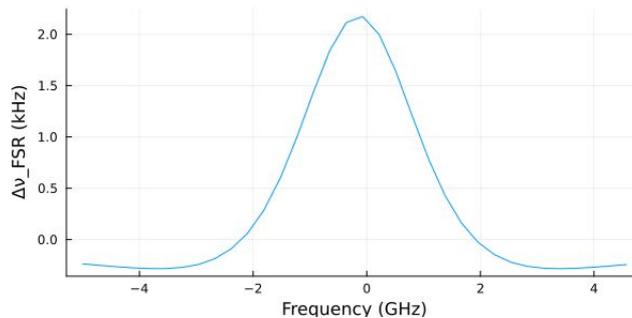


図 4:  $\text{CH}_4$  の CMDS スペクトルの計算結果

##### (2) サンプルセル一体型光共振器の開発

図 5 は、共振器を透過した参照 CW レーザーと光コム 1 を受光器で観測した結果である。共振器長を掃引しながら透過光パワーを観測した。フィネスは約 300 で、ミラーの反射率から計算された値との一致が確認できた。CW レーザーで観測した共振器共鳴モードの間に光コムの透過信号が 6 つ含まれることから、 $\nu_{\text{FSR}} = 6f_{\text{rep}}$  が達成できていることが確認できた。

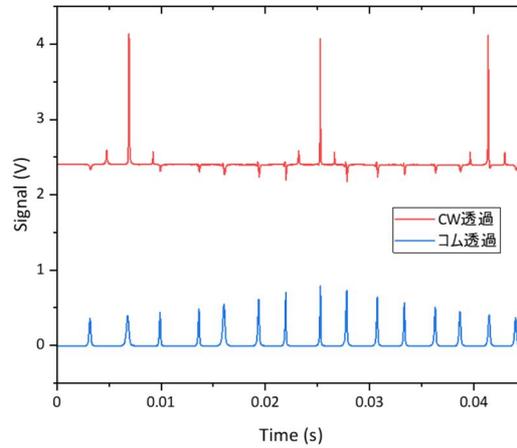


図 5: CW レーザーと光コム 1 の共振器透過パワー

### (3) デュアルコム CMDS の実証

図 6(a)は、最初のサンプルとして共振器に 10 Pa の  $C_2H_2$  を封入して測定した  $\nu_1 + \nu_3$  バンドのスペクトルである。測定スペクトルが光コムや測定系の周波数依存性の影響を受けておらず、特別な補正なしでもバックグラウンド成分がほぼゼロである。これは、デュアルコム CMDS が完全周波数ベースの分光手法であることの大きな利点である。

図 6(b)は、図 6(a)の拡大図である。横軸の間隔が、 $C_2H_2$  のドップラー幅と同程度の 290 MHz であるため、ここからガス濃度を精度高く求めるにはやや分解能不足と思われるが、圧力幅が支配的となる大気圧中のガス分析においては、ガスのスペクトル線幅は数 GHz となるため、問題にはならない。

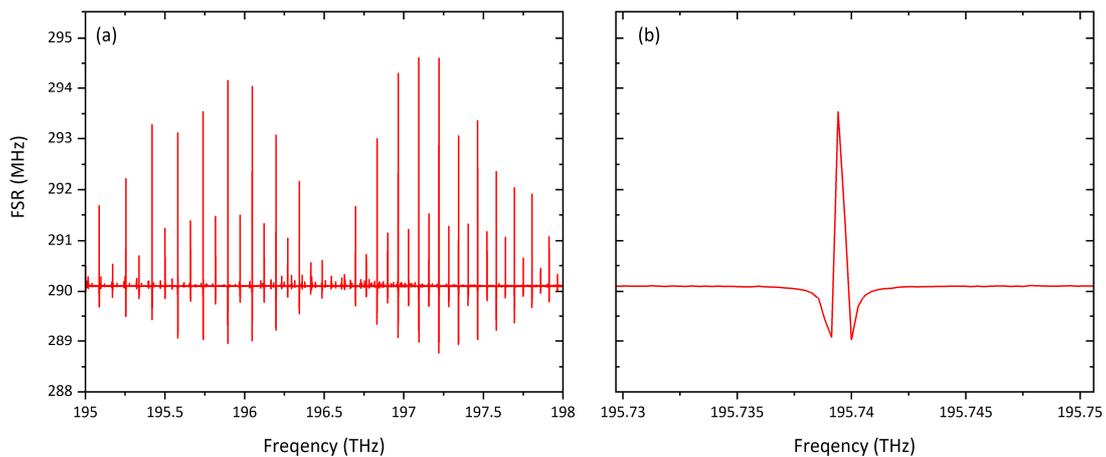


図 6:  $C_2H_2$  10 Pa で測定したスペクトル

今後は以下を予定している。

観測したスペクトルと計算スペクトルとの比較

高精度で調製した 1 気圧  $N_2$  中の低濃度  $CH_4$  の測定し、感度と精度を評価

共振器ミラーをより高いフィネス (約 20000) のものに交換し、より高い感度を実現

さらに、FSR スペクトルをより効率的に測定するための手法を検討するなどして測定時間も短縮し、デュアルコム CMDS の性能を示していく。

## 5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計3件（うち査読付論文 2件 / うち国際共著 0件 / うちオープンアクセス 1件）

1. 著者名 Sho Okubo, Kana Iwakuni, Hideki Kato, Feng-Lei Hong, Hiroyuki Sasada, Hajime Inaba, Koichi M.T. Yamada	4. 巻 396
2. 論文標題 The pressure effect on the line profiles observed in the 1 + 3 band of acetylene: Revisited	5. 発行年 2023年
3. 雑誌名 Journal of Molecular Spectroscopy	6. 最初と最後の頁 11823
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1016/j.jms.2023.111823	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている (また、その予定である)	国際共著 -

1. 著者名 大久保章	4. 巻 53
2. 論文標題 高分解能・高精度な光コム分光法とその応用	5. 発行年 2024年
3. 雑誌名 光学	6. 最初と最後の頁 44-49
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) なし	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 清水祐公子、稲場肇、大久保章	4. 巻 60
2. 論文標題 デュアルコム分光による非接触かつ高精度な気体の温度計測	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 光技術コンタクト	6. 最初と最後の頁 39-48
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) なし	査読の有無 無
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

〔学会発表〕 計5件（うち招待講演 1件 / うち国際学会 1件）

1. 発表者名 Nobuhiro Matsumoto
2. 発表標題 Quantitative analysis of reference gas mixture using a gas chromatograph with a thermal conductivity detector under unstable retention time of peaks
3. 学会等名 Euroanalysis2023 (国際学会)
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 松本 信洋
2. 発表標題 熱伝導度検出器付ガスクロマトグラフによる不安定なピークリテンションタイム下での標準ガスの定量分析
3. 学会等名 日本分析化学会第72年会
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 大久保章、入松川知也、清水祐公子、佐々田博之、稲場肇
2. 発表標題 デュアルコム分光を用いた精密ガス分析法の開発
3. 学会等名 第66回光波センシング技術研究会講演会（招待講演）
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 大久保章、稲場肇
2. 発表標題 高精度デュアルコムガス分析に向けたスペクトル解析手法の検討
3. 学会等名 第82回応用物理学会秋季学術講演会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 大久保章、佐々田博之、稲場肇
2. 発表標題 デュアルコム分光を用いた高精度ガス分析
3. 学会等名 2021年度NMIJ成果発表会研究トピックス講演
4. 発表年 2022年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

-

6. 研究組織

	氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考
研究分担者	清水 祐公子  (Shimizu Yukiko)  (30357222)	国立研究開発法人産業技術総合研究所・計量標準総合センター・研究グループ長   (82626)	
研究分担者	松本 信洋  (Matsumoto Nobuhiro)  (30358048)	国立研究開発法人産業技術総合研究所・計量標準総合センター・主任研究員   (82626)	
研究分担者	下坂 琢哉  (Shimosaka Takuya)  (40295473)	国立研究開発法人産業技術総合研究所・計量標準総合センター・研究グループ長   (82626)	
研究分担者	稲場 肇  (Inaba Hajime)  (70356492)	国立研究開発法人産業技術総合研究所・計量標準総合センター・研究グループ長   (82626)	

7. 科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕 計0件

8. 本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

共同研究相手国	相手方研究機関
---------	---------