

令和 6 年 5 月 27 日現在

機関番号：17102

研究種目：挑戦的研究(萌芽)

研究期間：2021～2023

課題番号：21K18983

研究課題名(和文) 共振器増強ラマン分光法に基づく多成分リアルタイム極微量分子分析法の開発

研究課題名(英文) Development of a real-time trace-gas analysis method based on cavity-enhanced 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) 4,800,000円

研究成果の概要(和文)：本研究では、極微量存在する特定の分子種を、選択的にかつ迅速に高い感度で検出する極限的な微量分子分析法の開発に取り組んだ。その結果、共振器増強自発ラマン分光法において、ラマン光発生効率が増強する条件を初めて見出した。これは発生したラマン光が、共振器の縦モードに一致し、共振器増強効果を受けるときに発現する。この効果に関連するいくつかのパラメータ依存性を実験的に調査し、ラマン光発生効率増強の機構を明らかにした。ラマン光発生効率は、ラマンゲインによって決まり、ラマンゲイン幅は増強率の増大には関与しないと結論づけた。この発見は、ラマン散乱分光法に基づいた分子検出法の更なる高感度化に寄与すると期待される。

研究成果の学術的意義や社会的意義

本研究を通じて、吸収分光法を超える世界最高感度を備えたラマン分光法に基づく気体分子分析法の実現に挑戦した。本研究で発見した新しい原理により、気相混合系において、極微量(ppbレベル)分子を検出可能とする新しい分析法への道筋が得られた。これは、極微量ガス分析の分野にパラダイムシフトを引き起こすと共に、ラマン散乱を分子運動の励起方法から再発明し、100年近い歴史を有するラマン分光法に新たな風を送り込むものである。この成果は、「見えないものを見えるようにする」という科学技術の基本命題において、新しい科学技術イノベーション(社会的価値)に資するであろう。

研究成果の概要(英文)：In this study, we challenged to develop a state-of-the-art analysis method to selectively and rapidly detect extremely small amount of specific molecular species with high sensitivity. As a result, we found for the first time the condition for the enhancement of Raman signal efficiency in cavity-enhanced spontaneous Raman spectroscopy. This enhancement occurred when the generated Raman signal matched the longitudinal mode of the cavity and underwent a cavity-enhancement effect. We experimentally investigated the dependence of several parameters that contribute to this effect and concluded that the enhancement efficiency of the Raman signal was determined by the Raman gain instead of the Raman gain bandwidth. This finding is expected to allow us to further increase the sensitivity of molecular detection methods based on Raman spectroscopy.

研究分野：分析化学

キーワード：ラマン分光法 共振器増強法 ラマン散乱 気体分析

様式 C-19、F-19-1 (共通)

1. 研究開始当初の背景

「ラマン散乱」は、迅速な測定速度（1秒以下）と高い化学種判別性を有しており、複雑に混合された気体のオンラインモニタリングに適する。ラマン散乱を基礎とするラマン分光法は、希ガスを例外として、ほとんど全ての分子種の同定をわずか1回の測定で可能であり、同位体でラベル化された等核二原子分子もそれぞれ判別して定量化することができる。ラマン分光法は、その特色を活かした汎用な分析法としては、盛んに研究されてきた。一方、高感度分析手法としては、これまでほとんど顧みられて来なかった。その理由は、光吸収の典型的な分子の吸収断面積が 10^{-16}cm^2 程度であるのに対し、ラマン散乱断面積は 10^{-30}cm^2 程度と遥かに小さいために、ラマン分光法の分子検出感度が吸収分光法に対して著しく劣ることであった。事実、これまでラマン分光法を基礎とした吸収分光法を超える感度を有する気体分子検出法は存在しなかった。

2. 研究の目的

本研究で、「見えないものを見えるようにする」という科学の基本命題に挑戦する。すなわち、多種の分子種が混在する気相試料において、極微量存在する特定の分子種を、選択的にかつ迅速に(リアルタイムで)、高い感度で検出(見えるように)する極限的な微量分子分析法に挑戦する。極微量ガス分析の分野で、検出感度におけるこれまでの常識を覆すパラダイムシフトを目指す。

3. 研究の方法

本研究では、多成分分子を同時検出するための方法として、共振器増強自発ラマン分光法を利用した。研究に用いた光学系を図1に示す。波長可変連続発振 Ti:sapphire レーザーから発振された光は、複数のレンズや偏光ビームスプリッターを通り、光共振器へ入射する。これをラマン散乱(自発ラマン散乱)の励起光として用いた。光共振器には気体水素を充填し、これをラマン活性媒質として用いた。共振器から出射された光はビームスプリッターにより分割された後、分光器・オシロスコープ、フォトディレクターによって観測した。分光器へ光を導くための光ファイバーの前に、励起光を遮断するためには、ロングパスフィルターを用いた。共振器長は、 piezodrainer から piezoelement へ印加する電圧によって変化させることができる。

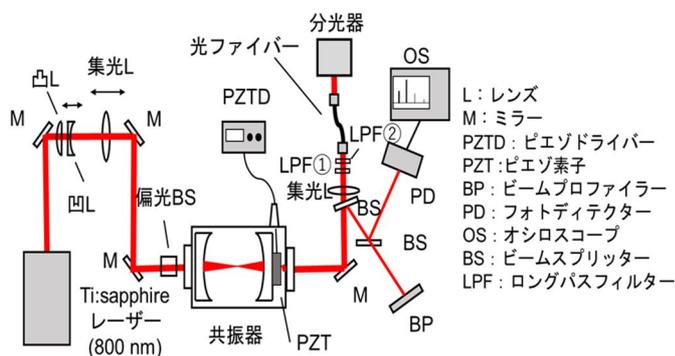


図1. 共振器増強自発ラマン分光法の光学系

図2に本実験で用いたラマンセルを示す。このラマンセルには、1組の高反射鏡で構成されたファブリペロー型光共振器が挿入されている。また、ラマン散乱励起光のための入射窓、ラマン光観測のための出射窓に加えて、側方より非同軸に放射されるラマン散乱光を観測するための観測窓を備えている。図3に共振器鏡の反射率の設計値を示す。波長780nm~850nmにおいて、99.98%を超える反射率を有する広帯域高反射鏡を用いた。

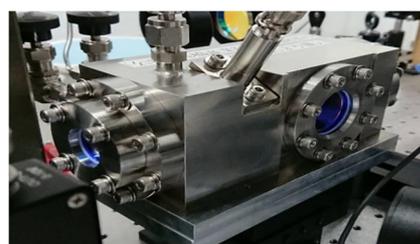


図2. ラマンセル

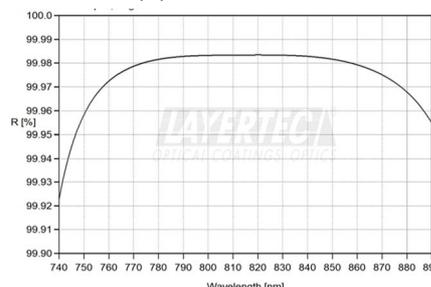


図3. 共振器鏡反射率スペクトル

4. 研究成果

(1) 共振器増強自発ラマン光の測定

実験では、共振器内に充填する水素の圧力を1気圧、励起光波長800nm、共振器への入射パワー150mW、最大共振器出力パワー50mW、光ファイバーの出口で35mWの条件で行った。測定した piezoelement 印加電圧では、自発ラマン散乱のみが発生し、誘導ラマン散乱は発生していなかった。分光器の測定では、一定の時間記録し、信号強度が最大となったタイミングで、スペクトルを保存した。分光器の積分時間は0.07803sとした。得られた水素のラマンスペクトルを図4に示す。このスペクトルにおいて、4本の鋭い信号が確認された。4本の信号位置はそれぞれ824.0568,

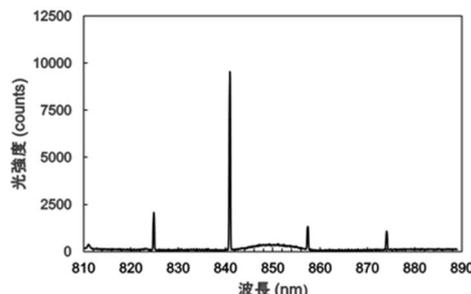


図4. 水素の自発ラマン光スペクトル

840.2079, 856.5719, 873.0362 nm であり、それぞれの信号について励起光からのラマンシフト周波数を算出すると、354.2, 587.4, 814.8, 1035.0 cm^{-1} であった。これらはそれぞれ、J を回転量子数とすると、J=0 2, 1 3, 2 4, 3 5 のラマンシフトに対応していた。

(2) 共振器増強自発ラマン光発生効率の測定

本研究では、自発ラマン散乱光の発生効率を、横軸に共振器出力光パワー、縦軸に自発ラマン散乱光の強度をプロットした際のグラフの傾きと定義した。図 5 に、水素圧力 1 気圧、励起光波長 812 nm、共振器入力光パワー 150 mW、最大共振器出力光パワー 48 mW における自発ラマン散乱光強度の共振器出力パワー依存性を示す。分光器による自発ラマン散乱光の強度の測定において、この実験では励起光をカットするために 840 nm・850 nm ロングパスフィルター各 1 枚を組み合わせ用いた。また、分光器の積分時間は 0.250 s (測定周波数: 4 Hz) とし、フォトディテクターで測定した共振器出力光パワーは 200 Hz で取得し、50 回平均することで、分光器の測定周波数に一致させた。図 5 より、自発ラマン散乱光強度は、共振器出力パワーに対して、高い線形関係があることが分かる。また、図 6 に、誘導ラマン散乱が発生する条件における同様の測定結果を示す。図 6 では、共振器出力パワーが 30 mW を超えたあたりから、直線から指数関数的な挙動へと変化している。これは 30 mW あたりをしきい値として、誘導ラマン散乱が発生していることを示している。本実験では、自発ラマン散乱過程が、連続発振光励起誘導ラマン散乱過程に変化していく様子を初めて観測することができた。

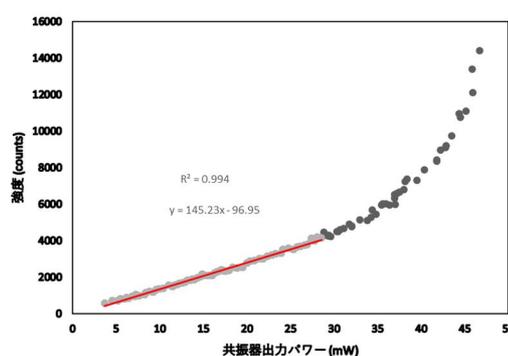
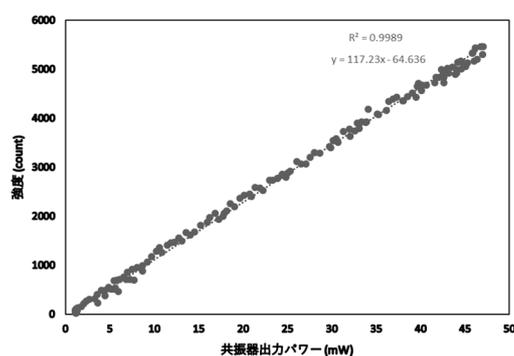


図 5. 自発ラマン散乱光強度の共振器出力依存性 (誘導ラマン散乱未発生時) 図 6. 自発ラマン散乱光強度の共振器出力依存性 (誘導ラマン散乱発生時)

(3) 共振器増強自発ラマン光効率の増強

図 5 と図 6 において、自発ラマン散乱光の発生効率を自発ラマン散乱のみが発生する場合と、誘導ラマン散乱が発生する場合と比較すると、その発生効率は 117.23(counts/mW) と 145.23(counts/mW) であり、誘導ラマン散乱が発生する場合に、自発ラマン散乱光の発生効率が 24% 程度増強されていることを発見した。そこで、0~1000 V の間で、ピエゾ素子への印加電圧を変え、共振器長を変化させながら、半波長ごとに現れる共振線ごとに自発ラマン散乱光の発生効率を測定した。結果を図 7 に示す。誘導ラマン散乱が発生していたのは、ピエゾ印加電圧が 144, 504, 872 V のときであり、いずれも他の自発ラマン散乱のみが発生している場合と比べて、強度が約 20% 以上増強されていた。

この現象には、共振器の縦モードとラマンゲインの関係が影響していると考えられる。図 8 に共振器縦モードとラマンゲインの関係を示す。図 8(a) のように、縦モード間にラマンゲインが存在し、2 つが重ならない場合は、自発ラマン散乱光のみが発生する。一方、図 8(b) のように、縦モードとラマンゲインが丁度重なる場合、自発ラマン散乱光が共振効果で増強され、さらにある閾値を超えると誘導ラマン散乱光が発生する。今回の結果は、共振器の縦モードとラマンゲインが重なる場合においてのみ、自発ラマン散乱光も増強されるということを示しており、本研究では、ラマン光に対する共振器増強効果が、自発ラマン散乱光も増強させることを初めて明らかにした。

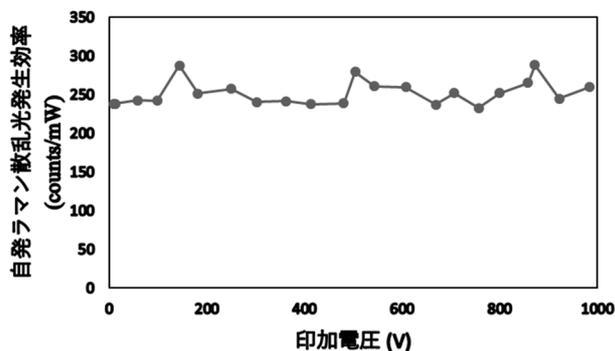


図 7. 自発ラマン散乱光発生効率の共振線依存性

(4) 自発ラマン散乱光増強率のパラメータ依存性

自発ラマン散乱光発生効率の誘導ラマン散乱閾値依存性

前節では、自発ラマン散乱光発生効率の増強効果は、共振線とラマンゲインとの重なりによっ

て得られると考察した。また、この際の増強率が双方の重なり合いに対応するラマンゲインの大きさによるものである可能性を考えた。このラマンゲインの大きさは、誘導ラマン散乱閾値の逆数に比例することが知られている。そのため、自発ラマン散乱光発生効率の誘導ラマン散乱閾値依存性について測定を行った。

図9に、ピエゾ印加電圧0~1000 Vの範囲で測定した誘導ラマン散乱発生時の自発ラマン散乱発生効率をプロットしている。この結果より、誘導ラマン散乱閾値低下に伴い発生効率が増加する傾向が確認された。これは、誘導ラマン散乱閾値の逆数に比例するラマンゲインの寄与によると考えられる。ラマンゲインと共振周波数との重なり合う位置でのラマンゲインが大きい場合、より大きな自発ラマン散乱発生効率の増強が見られていると考えられる。

自発ラマン散乱光発生効率の水素充填圧力依存性

前節において、自発ラマン散乱光発生効率がラマンゲインの大きさに関連することを示した。そのため、次に、ラマンゲイン幅が自発ラマン散乱光発生効率に影響する可能性を考えた。ラマンゲイン幅は共振器に充填する水素圧力に比例することが知られているため、自発ラマン散乱光発生効率と増強率の、水素圧力依存性を測定した。図10に、圧力1気圧以下での誘導ラマン発生時の自発ラマン散乱発生効率と、自発ラマン散乱のみの発生効率を示している。双方とも高い線形性が確認された。また、それぞれの水素圧力において誘導ラマン発生時の発生効率を自発ラマンのみの発生効率で割ることで増強率が算出できる。その結果、自発ラマン散乱発生効率の増強率は水素圧力に依存せず約20%で一定であることが明らかとなった。

(5) 自発ラマン散乱光増強率の機構

本研究では、共振器増強自発ラマン分光法において、ラマン光発生効率が増強する条件を初めて見出した。本現象には、ラマンゲイン G 、ラマンゲイン幅 $\delta\nu_R$ の2つのパラメータが関与していると考えられる。これらのパラメータ依存性を実験的に調査し、ラマン光発生効率増強の機構について以下のように結論づけた。ラマンゲイン G は、共振線とラマンゲインカーブが一致する値で決定され、その値に対して、ラマン光発生効率は正の相関を有する。ラマン光発生効率は、ラマンゲイン G によって決まり、ラマンゲイン幅 $\delta\nu_R$ は、増強率の増大には関与しない。これらの事実、ラマン散乱分光法に基づいた分子検出法に対して、更なる高感度化を実現できる可能性をもたらす有用な発見であると期待している。

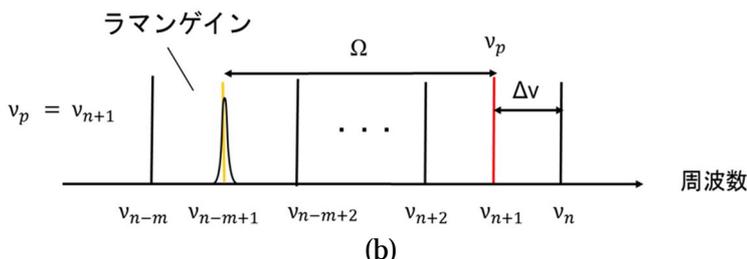
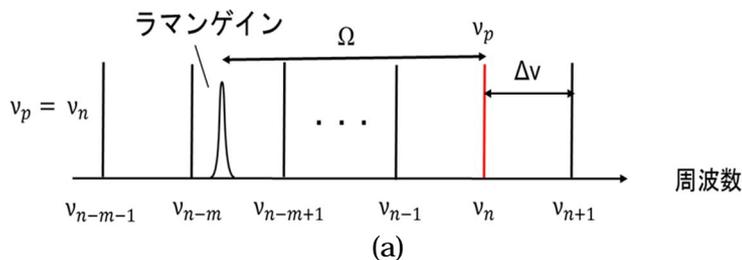


図8. ラマンゲインと共振器縦モードの関係

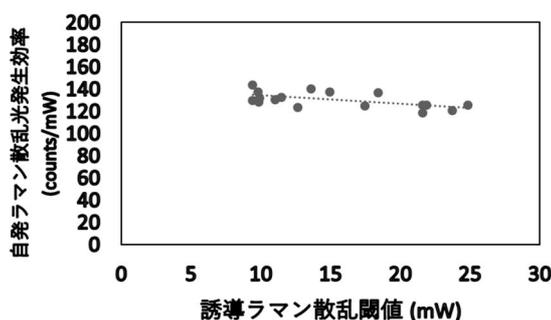


図9. 自発ラマン散乱光発生効率の誘導ラマン散乱しきい値依存性

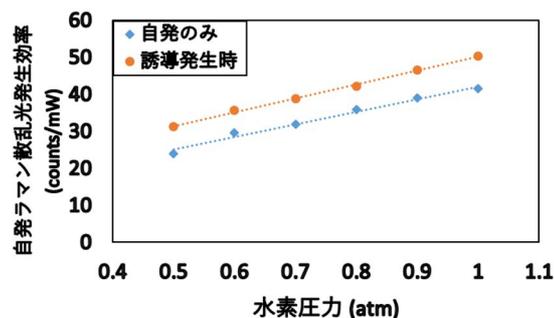


図10. 自発ラマン散乱光発生効率の水素充填圧力依存性

5. 主な発表論文等

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

1. 著者名 財津慎一	4. 巻 54
2. 論文標題 極微量気相分子検出のための共振器増強ラマン散乱	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 細胞	6. 最初と最後の頁 771-774
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 -

1. 著者名 財津慎一	4. 巻 7
2. 論文標題 共振器増強ラマン散乱による極微量気相分子検出	5. 発行年 2023年
3. 雑誌名 アグリバイオ	6. 最初と最後の頁 89-93
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1件（うち招待講演 0件 / うち国際学会 0件）

1. 発表者名 郷貴史、財津慎一、加地範匡
2. 発表標題 共振器増強自発ラマン分光法におけるラマン散乱光の増強
3. 学会等名 第83回応用物理学会秋季学術講演会
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
---------------------------	-----------------------	----

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
---------	---------