

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 28 年 6 月 7 日現在

機関番号：17102

研究種目：挑戦的萌芽研究

研究期間：2014～2015

課題番号：26620120

研究課題名(和文) 共振器増強位相整合コヒーレント反ストークスラマン散乱分光法の開発

研究課題名(英文) Development of a cavity-enhanced phase-matched coherent anti-Stokes Raman spectroscopy

研究代表者

財津 慎一 (Zaitzu, Shin-ichi)

九州大学・工学(系)研究科(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) 3,100,000円

研究成果の概要(和文)：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飛躍的に倍向上させるための新しい手法として、共振器増強位相整合コヒーレント反ストークスラマン分光法の開発に取り組んだ。共振器に水素・アルゴン混合気体を共振器に充填した場合、誘導ラマン散乱による熱の発生により共振状態が不安定になるという問題点を明らかにした。共振器への基本光成分とストークス光成分(外部共振器型半導体レーザー)の2波長レーザー共振制御のためのフィードバック光学系を構築した。これら成果は分析対象となるラマン活性分子を封入した共振器で位相整合条件を満足した共振器増強CARS分光による新規高感度分析法の実現へ貢献するであろう。

研究成果の概要(英文)：Cavity-enhanced phase-matched coherent anti-Stokes Raman spectroscopy (CARS) for a novel tool to improve a molecular detection sensitivity of conventional intracavity Raman spectroscopy has been developed. We found an issue in the stability of a cavity resonant condition when both hydrogen and inert gas are filled in the cavity chamber. To stabilize the cavity resonant condition, a feedback control system for two beams having different wavelengths (fundamental: Ti:sapphire laser and Stokes: ECLD). This work will contribute to high-sensitive detection of radio-active hydrogen isotopes based on a phase-matched CARS technique.

研究分野：応用分析化学

キーワード：共振器増強分光 コヒーレント反ストークスラマン散乱 ガス分析

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(図1参照)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 10^3 以上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、 $10^{-10} \text{ cm}^{-1} \text{ Hz}^{-1/2}$ 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にほとんど研究が実施されていない。その理由は、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(H_2 , 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。

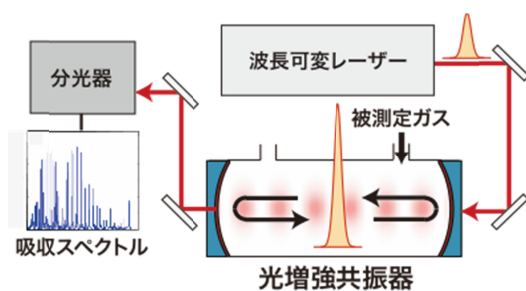


図1. 共振器増強分光法の基本構成

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、共振器増強位相整合コヒーレント反ストークスラマン分光法を実現する。これは申請者のこれまでの研究成果に基づいた「分散補償型高フィネス共振器」を改良することによって実現する。開発した手法を水素同位体の選択的リアルタイム分析に応用し、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適用できることを実証する。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ずえを築く。

3. 研究の方法

本研究で新たに提案する共振器増強分光法の原理を以下に説明する。共振器増強分光法は、レーザー光を共振器と呼ばれる光の閉じ込め装置に蓄積し、共振器内に封入された分子(主に気体)とレーザー光との相互作用を利用する分光法である。これによって、共振器内分子とレーザー光をより強く相互作用させ、極微量の分子に対しても、強い信号を得ることができる。この特徴を利用して、気体の状態の特定の極微量成分を高感度に検出する光学的手法として、これまで広く研究されてきた。典型的な共振器増強分光法は、吸収分光法を基礎として発展してきた。分子固有の吸収線にレーザーの周波数を同調し、大きな吸収断面積を示す近赤外から赤外の波長域を使用することによって、高い分子種選択性と検出感度を両立させることができる。共振器増強吸収分光法(Cavity-Enhanced Absorption Spectroscopy: CERS)や共振器リングダウン分光法(Cavity Ring Down Spectroscopy: CRDS)は実際の現場で広く利用され、高感度ガス分析法として大きな成功を収めている。

本研究の独自性は、これまで一般的に用いられてこなかったラマン分光法を共振器増強分光法へ応用する点にある。分子のラマン断面積は、吸収断面積に比較して小さい。したがって、ある強度のレーザー光を同じ距離にわたって分子に作用させても、ラマン散乱によって得られる信号は、吸収による減衰量よりもはるかに小さかった。しかしながら、赤外域に吸収線を持たない水素同位体のような等核2原子分子は、吸収分光法を適用することができず、これまでこのような分子を高感度に検出する共振器増強分光法は存在しなかった。本研究では、等核2原子分子に適用可能な共振器増強分光法を実現するために、インコヒーレントな過程である自発ラマン散乱ではなく、コヒーレント反ストークスラマン散乱(Coherent Anti-Stokes Raman Scattering: CARS)に注目した。この過程はコヒーレントな過程であり、自発ラマン散乱光に対して、 $10^4 \sim 10^7$ 程度強い信号を得ることができる。これを共振器増強分光法と組み合わせることができれば、ラマン分光法における感度の低さというこれまでの問題点を解決することができる。

しかしながら、これまでこのような発想に基づいた研究は全く実施されてこなかった。その理由は、CARSを最大限に利用し、強い反ストークス光を得るためには、位相整合条件を満足する必要があるからである。CARS過程における位相不整合 Δk は以下の式で表され

る。

$$\Delta k = 2k_1 - k_2 - k_{\text{CARS}} \quad (1)$$

ここで、 k_1 、 k_2 、 k_{CARS} は、励起光2波長、および反ストークス光の波数である。この Δk はラマン活性分子が含まれる媒質が有する群速度分散(Group Velocity Dispersion: GVD) ϕ_2 を用いて、次式のように近似できる。

$$\Delta k = \phi_2 l \Omega^2 \quad (2)$$

ここで、 l は励起光および反ストークス光が媒質内を伝搬する距離(相互作用長)、 Ω はラマンシフト周波数である。共振器増強分光法では、レーザー光が共振器内で多重反射を繰り返すと見なすことができるので、実効的な相互作用長が極めて大きくなる(数10~数100m程度)。また、 ϕ_2 はあらゆる物質に不可避に存在し、光の周波数範囲では一般的に正の値を有する。このため、 Δk が0となる位相整合条件を満足することは困難であり、効率的な反ストークス光の発生はこれまで実現されていなかった。

共振器内で位相整合条件を満足したCARS過程を実現するために、筆者らは分散制御型光共振器を利用した「共振器位相整合非線形光学」を提案した。共振器内では総群遅延分散 β_{total} は媒質に起因する β_{medium} と共振器鏡に起因する β_{mirror} の和で表される。

$$\begin{aligned} \beta_{\text{total}} &= \beta_{\text{medium}} + \beta_{\text{mirror}} \\ &= \phi_2 l + \beta_{\text{mirror}} \end{aligned} \quad (3)$$

近年の広帯域超短パルスレーザー技術の進展により、高い反射率と負の分散($\beta_{\text{mirror}} < 0$)を有する高反射鏡が入手可能となってきた。このような新しい広帯域負分散鏡を共振器鏡として用いれば、共振器内媒質に起因する正の分散(β_{medium})を共振器鏡の負の分散によって打ち消し、 $\beta_{\text{total}} = 0$ となる状況を作り出すことができる。この時、 $\Delta k = 0$ のCARSの位相整合条件が満足され、共振器から強い反ストークス光を得ることが可能となる。本研究では、この独自の方式を適用し、微量なラマン活性媒質、特に放射性水素同位体に対するCARS信号を検出し、極微量分子の検出と定量を可能とする技術の開発を実施した。

図2(a)に実験で用いた装置の配置を示す。波長841nmの狭線幅連続発振レーザー光(ライン幅<50kHz)を、光アイソレーターを通過させた後に、共振器へと結合した。共振器は、約8cmの間隔で配置された1組の凹面誘電体多層膜ミラー($R=250$ mm)で構成されたファブリペロー型であり、1つのミラーを piezo素子にマウントし、共振器長を最大15 μm 変化できるようにした。共振器ミラーは波長750nmから900nmにおいて99.97%以上の反射率を有しており、さらに波長750nmから940nmにおいて $-10 \pm 5 \text{fs}^2$ 程度の負分散を有するように誘電体多層膜構造を設計している。この負分散ミラーで構成された共振器は入射および出射窓付きのスレンレス製

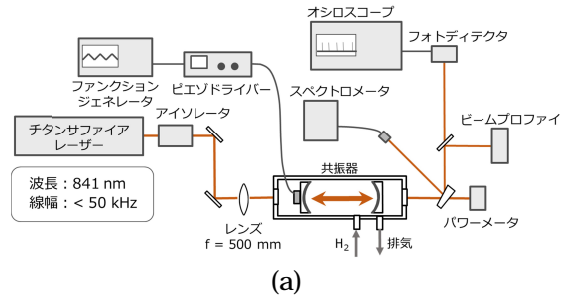


図2.(a) 実験配置図
(b) 共振器チャンバー

チャンバー(図2(b)参照)内に設置されており、共振したレーザー光はポンプ光としてチャンバーに充填されたラマン活性気体と強く相互作用し、ラマン過程を誘起できる。本実験では、最初の試料として軽水素ガスをチャンバー内に充填して用いた。この軽水素とのラマン相互作用を経て共振器から出射したレーザー光を、パワーメータ、ビームプロファイラ、フォトディテクターによってそれぞれ出力、共振モード、時間変化を測定し、共振状態を評価した。ファイバー結合型マルチチャンネル分光器によってスペクトルを記録し、ラマン散乱光(ストークス光・アンチストークス光)を観測した。

4. 研究成果

レンズで集光したレーザー光は、共振器ミラーの曲率と共振器長で決まる最適な焦点ビーム径と適正な光軸で共振器に入射することで共振し、強い透過光が得られる。共振光の横のモードが TEM_{00} モードになるとき最も強く共振するので、 TEM_{00} モードでの共振が起こっていることを確認する必要がある。水素を充填した共振器にレーザー光を入射し、共振器からの透過光を、ビームプロファイラを用いてビームシェイプを観察しながら、出射光が TEM_{00} モードになるように光軸を調整した。光軸を調整する際、ファンクションジェネレーターからの信号(三角波、10Hz)を piezoドライバーで増幅して共振器長を振動させることによって縦モードを動かし、入射レーザー光の周波数と共振周波数が合うたびに透過光が観測されることを利用した。その結果、図3に示すような、 TEM_{00} モードの

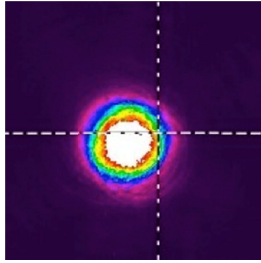


図3 . TEM₀₀ モード共振器透過光

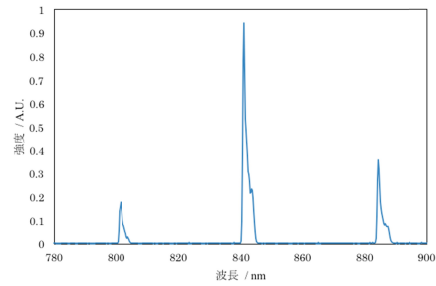
共振を確認した。

共振器からの透過光の出力を、パワーメータを用いて測定すると、TEM₀₀ モードで共振したときの出射光の最大出力は32.6 mWであった。共振器からの透過光はガラスウェッジを透過してパワーメータに入射している。ガラスウェッジの透過率が90%であるとする、共振器入射直前のレーザー光のパワーが640 mWであったため、レーザー光の共振器への結合効率は最大5.6%であることがわかった。

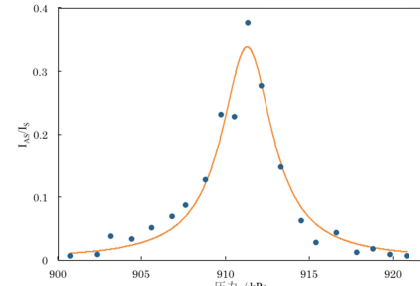
水素を充填した共振器内では、共振する入射光と水素との相互作用によって誘導ラマン散乱が起こり、ストークス光が入射光と同軸上に放出される。ストークス光は、ラマンゲインの幅内で一致する共振線の波長で発振する。また、ポンプ光とストークス光によるCARS過程が起こり、アンチストークス光が発生する。この時、3章研究の方法にて述べたように、共振器内の総分散をゼロとすることで位相整合条件が満足され、高効率にアンチストークス光が発生する。波長841 nmのポンプ光を、軽水素を充填した共振器にポンプ光として入射し、透過光をTEM₀₀モードで共振させた。さらに、スペクトロメータを用いて透過光のスペクトルを観察し、ストークス光およびアンチストークス光が発生するように共振器長を調整した。徐々に共振器中の水素圧を変えていき、その都度透過光のスペクトルを測定した。得られたスペクトルから、アンチストークス光・ストークス光強度比を水素圧に対してプロットした。また、そのプロットにフィッティングを施した。

図4 (a)に水素圧911 kPaで測定されたスペクトルを示す。また、アンチストークス光・ストークス光の強度比 I_{AS}/I_S の水素圧に対するプロットを図4 (b)に示す。図4 (a)から、ポンプ光の波長841 nmから水素の回転ラマンシフト周波数586.9 cm⁻¹だけシフトした位置(884 nm、801nm)にストークス光とアンチストークス光を観測できた。図4 (b)から、水素圧911 kPaにおいて、強度比が最大になることが見て取れる。よって、水素圧911 kPaにおいて共振器内の正味の分散がゼロになったと考えられる。

気体媒質の与える群遅延分散が同じであれば分散は補償されるので、水素をいくらか減らした場合、たとえば、アルゴンを加えることによって、水素の減少により減少した群



(a)



(b)

図4 . (a)軽水素911kPaにおけるスペクトル (b)アンチストークス光/ストークス光強度の軽水素充填圧力依存性

遅延分散を戻せば分散は再び補償されると考えられる。そこで、既知の軽水素のセルマイヤー式を用いて、水素とアルゴンが与える群遅延分散を求め、水素とアルゴンの混合気体における分散補償の条件を調べた。また、現在の光学系において分散補償を達成する気体媒質が与える群遅延分散を計算により求めた。その結果、波長841 nm、圧力911 kPa、温度300Kとして、80 mmだけ媒質を伝播する間に光が経験する群遅延分散を計算すると、8.9 fs²と算出された。同様の計算によって、100 kPaの水素はおよそ1 fs²、100 kPaのアルゴンはおよそ1.4 fs²の群遅延分散をそれぞれ与えることがわかった。図5に、現在の光学系において分散補償を達成するような水素とアルゴンの混合気体の水素分圧、アルゴン分圧の関係を示す。アルゴン分圧200 kPaのとき、水素分圧620 kPaにおいて分散が補償されると算出された。

実際にアルゴン200 kPaと水素の混合気体で分散補償を行なうことが期待できる。図2 (a)の水素導入路にT型継ぎ手を用いてアル

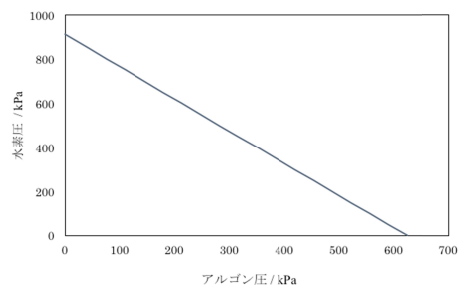


図5 . 分散補償を達成する水素圧とアルゴン圧との関係

ゴン導入路を合流させ、T型継ぎ手の水素ポンベ側、アルゴンポンベ側にそれぞれバルブを取り付けた。波長 841 nm のポンプ光を、アルゴン 200 kPa と水素を充填した共振器にポンプ光として入射し、透過光を TEM₀₀ モードで共振させた。さらに、スペクトロメータを用いて透過光のスペクトルを観察し、ストークス光およびアンチストークス光が発生するように共振器長を調整した。アルゴン分圧は変えず、水素分圧のみを徐々に変えていき、その都度透過光のスペクトルを測定した。得られたスペクトルから、アンチストークス光・ストークス光強度比を水素分圧に対してプロットした。また、そのプロットにフィッティングを施した。

図 6 (a) にアルゴン分圧 200 kPa、水素分圧 533 kPa で測定されたスペクトルを示す。また、アンチストークス光・ストークス光の強度比 I_{AS}/I_S の水素分圧に対するプロットを図 6 (b) に示す。図 6 (a) が示すように、水素とアルゴンの混合気体においても CARS 過程によってアンチストークス光が発生することが確かめられた。また、図 6 (b) から、アルゴン分圧 200 kPa のとき、水素分圧 533 kPa で分散が補償されることがわかった。

しかし、この結果は全段落で求められた分散補償条件とは異なっており、前段落の計算では、実際の分散を求めることができていなかった可能性がある。このような結果になっ

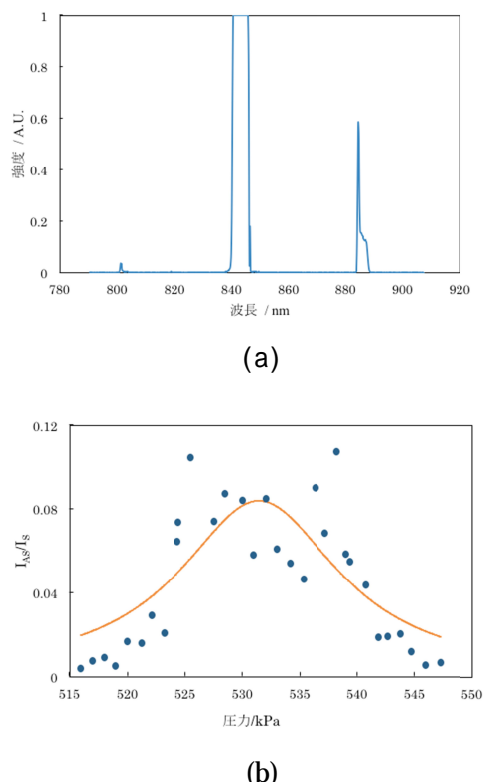


図 6 .(a) アルゴン圧 200 kPa、水素圧 533 kPa におけるスペクトル
(b) アルゴン圧 200 kPa の水素/アルゴン混合気体における I_{AS}/I_S の水素圧依存性

た原因はわかっていないが、熱の発生によって混合気体の群遅延分散の計算条件と実際の条件とがずれてしまうことが原因である可能性が考えられる。また、アンチストークス光・ストークス光強度比 I_{AS}/I_S のピークの大きさは、水素 911 kPa ではおよそ 0.4 であったのに対して、アルゴン分圧 200 kPa、水素分圧 533 kPa の混合気体ではおよそ 0.1 と、大きく減少している。共振状態の不安定性のため、単純に比較することはできないが、アンチストークス光・ストークス光強度比はラマン媒質の密度の 2 乗に反比例するため、この結果は妥当であると考えられる。今後、アルゴン分圧 200 kPa 以外のさまざまな条件において、最適な水素分圧を実験的に求め、水素分圧の変化に対してアンチストークス光・ストークス光強度比がどのように変化するかを調査していく必要がある。さらに、図 6 (b) を図 4 (b) と比べてみると、図 6 (b) のプロットは、測定値のばらつきが大きく、測定の精度が悪いことがわかる。この原因として、共振状態が不安定であったことが考えられる。共振状態が不安定になったのは、水素を減らし、アルゴンを加えることによって、気体の熱的な性質が変わったためであると考えられる。300 K において、水素の熱伝導率は $0.1815 \text{ Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$ 、アルゴンの熱伝導率は $0.01772 \text{ Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$ であるため、水素 533 kPa とアルゴン 200 kPa の混合気体では、水素 100% のときと比べて、より熱が溜まりやすくなる。共振器中でストークス光を発生させる誘導ラマン散乱過程では、無輻射遷移によって生じる熱によって、ビームの中心部ほど温度が高くなり、熱レンズ効果を生じる。アルゴンを加えた場合のほうが、熱は溜まりやすいので、熱レンズ効果の影響が大きくなり、共振状態が不安定になったと考えられる。誘導ラマン散乱によるストークス光の発生では、分子はひとつ上の回転準位に励起され、その分のエネルギーが熱となる。そのため、2色の励起光を共振器に入射し、誘導ラマン散乱を起こさずに CARS を起こすことにより熱の発生を抑え、共振状態を安定化することができるか調査する。同時に、熱の発生が分散補償条件に影響を及ぼしているか確かめる。

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 2 件)

Shin-ichi Zaitzu, Hiroto Izaki, Takao Tsuchiya, Totaro Imasaka, All-optical continuous-wave phase-matched molecular optical modulator, Scientific Reports, 査読あり, Vol. 6, 2016, 20908

Shin-ichi Zaitzu, Totaro Imasaka, Continuous-wave anti-Stokes Raman laser based on phase-matched nondegenerate four-wave mixing, Optics Letters, 査読あり, Vol. 40,

2015, pp. 73-76 (2015).

〔学会発表〕(計 5 件)

Yutaro Ito, Shin-ichi Zaitsu, Totaro Imasaka, Development of a portable optical cavity to enhance 1-GHz mode-locked laser pulses for broadband absorption spectroscopy, PITTCON 2016, March 6-10, 2016, Georgia World Congress Center, Atlanta, USA

伊藤佑太郎、財津慎一、今坂藤太郎、広帯域吸収分光法のための1GHz繰り返しモード同期レーザー増強共振器の開発、レーザー学会学術講演会第36回年次大会、2016年1月9日、名城大学

Shin-ichi Zaitsu, Totaro Imasaka, Nonlinear Optics, Sideband generation at a frequency of larger than 10 THz based on molecular modulation of a continuous-wave laser, Nonlinear Optics, July 25-31, 2015, Kauai Marriott Resort on Kalapaki Beach, Kauai, Hawaii, USA,

財津慎一、今坂藤太郎、連続発振光に対する分子光学変調、レーザー学会学術講演会第35回年次大会、2015年1月10日、東海大学

財津慎一、今坂藤太郎、連続発振光の分子光学変調における共振器位相整合、第75回応用物理学秋季学術講演会、2014年9月18日、北海道大学

〔図書〕(計 0 件)

〔産業財産権〕

出願状況(計 0 件)

名称：
発明者：
権利者：
種類：
番号：
出願年月日：
国内外の別：

取得状況(計 0 件)

名称：
発明者：
権利者：
種類：
番号：
取得年月日：
国内外の別：

〔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

研究者番号：

(2)研究分担者

()

研究者番号：

(3)連携研究者

()

研究者番号：