

令和 2 年 9 月 9 日現在

機関番号：37111

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2016～2019

課題番号：16K05673

研究課題名(和文)ファイバーコムを利用した広波長域・高分解能統合レーザー分光システムの開発と展開

研究課題名(英文) Development of a wide-range and high-resolution spectroscopic system with an optical fiber comb

研究代表者

御園 雅俊 (Misono, Masatoshi)

福岡大学・理学部・教授

研究者番号：40314471

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,800,000円

研究成果の概要(和文)：Erドープファイバー光周波数コムの製作および周波数安定化を行った。GPS衛星に搭載されたセシウム原子時計からの基準信号を利用し、光周波数コムのモード間隔およびオフセット周波数を安定化した。制御システムを調整することによって、終日連続運転を可能にした。  
この光周波数コムを基準として、単一モードTi:Sapphireレーザーの周波数を精密に制御した。この光源システムと超音速分子線分光装置を利用した高分解能分光システムを開発した。  
このレーザー光を利用して1,2-ベンズアントラセン9-メチルアントラセン等の多環芳香族化合物の超音速分子線を利用した高分解能分光測定を行った。

研究成果の学術的意義や社会的意義

本研究で製作したErドープファイバー光周波数コムと単一モードレーザーを組み合わせたレーザーシステムにより、周波数が安定なレーザー光を広い波長域にわたって得ることに成功した。さらに、このレーザーシステムと超音速分子線分光装置を利用した高分解能分光システムによって、環境関連物質や生体分子など、分子科学が関連する様々な分野の分光学的研究が加速することが期待できる。

研究成果の概要(英文)：An Er-doped fiber optical frequency comb was fabricated and its frequency was stabilized. The mode interval and offset frequency of the optical frequency comb were stabilized by using the reference signal from the cesium atomic clock mounted on the GPS satellite. By adjusting the control system, continuous operation was possible all day.  
The frequency of the single mode Ti:Sapphire laser was precisely controlled based on this optical frequency comb. We have developed a high-resolution spectroscopy system using this light source system and a supersonic molecular beam spectrometer.  
Using this laser beam, high-resolution spectroscopies of polycyclic aromatic hydrocarbons such as 1,2-benzanthracene and 9-methylanthracene using supersonic molecular beam were performed.

研究分野：レーザー分光学

キーワード：高分解能レーザー分光学 分子スペクトル 光周波数コム

## 1. 研究開始当初の背景

分子のエネルギー準位は、おおまかにいうと、電子・振動・回転の3つのエネルギー準位が階層構造をなしている。数 10 THz の広い周波数範囲にわたって低い分解能で分子スペクトルを測定すると電子・振動遷移が観測され、大局的なエネルギー準位構造を理解することができる。一方、そのスペクトルの1部を高分解能レーザー分光法によって回転線まで分離して測定すると、微小なシフトや広がり、分裂等から、電子励起状態の詳細な構造やダイナミクスを理解することができる。

このように、分子のエネルギー準位構造の総合的な理解のためには、「低分解能・広波長域」と「高分解能・狭波長域」の2つの分光計測が必要である。しかしながら、それぞれが予算・スペース・人員いずれをとっても相応のコストがかかるため、両立が困難であった。

一方、光周波数コムは、広い波長範囲にわたって一定の周波数間隔で並んだ数百万本程度のモードからなるスペクトルをもつ。代表的なものとして、可視から 1200 nm 程度の近赤外領域にかけて出力光が得られるチタンサファイアコム、1500 nm の通信波長帯を中心として 1000 nm から 2200 nm 程度の赤外光を出力する Er ファイバーコムが挙げられる。光周波数コムは広い波長域にわたって多数の周波数安定化されたモードを提供できるため、分光学においては、光周波数コムを高精度な光周波数の目盛として利用するコム参照分光が行われるようになった。さらに、光周波数コムそれ自身を分光光源として利用する研究も進んでいる。

研究代表者はこれまで、可視から紫外領域における、電子振動回転遷移の高分解能レーザー分光を行うため、チタンサファイアコムを利用したコム参照分光システムを開発し、実際の分子分光に応用してきた。

## 2. 研究の目的

大局的なエネルギー準位構造を理解するための広帯域な分光計測と、励起状態の詳細な構造やダイナミクスを理解するための高分解能な分光計測とを両立する、統合的な分光計測システムを製作する。この統合分光システムは、高分解能コム参照レーザー分光システムと広波長域デュアルコム分光システムとからなる。製作した統合分光システムを実際に利用して、分子の分光計測を行う。

まず、Er ファイバーコムをもとにした可視-赤外光周波数コムを製作する。Er ファイバーコムは1週間連続運転も可能な、極めて安定で堅牢、しかも小型・軽量・可搬なコムである。このコムを光周波数目盛として、既設のレーザー等を統合し、可視から赤外にわたって分子スペクトルの測定が可能な高分解能コム参照レーザー分光システムを製作する。単一モード色素レーザー等の分光光源からの光とコム光とのビートを測定することにより、この分光光源の周波数を精確に求めることができる。

上記の可視-赤外光周波数コムと、既設のチタンサファイアコムとを組み合わせ、可視から近赤外にわたって適用可能な広波長域デュアルコム分光システムを製作する。

製作した統合分光システムを利用し、広範囲にわたる分子エネルギー準位の大局的構造と、重要な領域の詳細なエネルギー準位構造の両者を測定することによって、電子励起状態の構造とダイナミクスの解明を行う。具体的には、環境関連物質や生体分子の基礎となる芳香族化合物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

### 3. 1 Er ファイバーレーザーを利用した可視-赤外光周波数コムの製作および安定化

まず、Er ファイバーコムによって 1500 nm 帯のコム光を発生させる。発生させたコム光を、Er ファイバー増幅器によって増幅する。次に、フォトニック結晶ファイバーによってスペクトルを広げ、1000 nm から 2200 nm にわたる、すなわち、1 オクターブを越える波長域に広がるスペクトルをもつコム光を得る。このコム光を導波路型 PPLN に通すと、2 倍の周波数（半分の波長）をもつ光が発生する。変換効率は 100 % ではないので、もとの基本波も残る。このようにして、500 nm から 2200 nm の広波長域にわたってスペクトルが広がったコム光が得られる。

さらに、導波路型 PPLN には周波数や温度、増幅特性、周波数変換特性等を制御するエレクトロニクスを製作する。この製作に当たっては、申請者はチタンサファイアコムの制御システムを自作した経験があるので、この経験を生かすことができる。製作したシステムを、GPS 衛星に搭載されたセシウム原子時計からの周波数標準信号を基準として安定化する（GPS 受信機は既設）。以上で可視-赤外光周波数コムが完成する。

### 3. 2 広波長域・高分解能分光システムの製作および分光計測

製作した可視-赤外光周波数コムを中心として、既設のレーザー等を組み合わせ、広波長域分光と高分解能分光を製作し、これを利用して分光計測を進めていく。可視から近赤外の広い波長域にわたるスペクトルの大局的構造の分光計測と、その高分解能な分光計測とが、ひとつに統合された分光計測システムによって可能となることを実証する。

これまでに、単一モードレーザーとチタンサファイアコムとを組み合わせた超高分解能コム参照レーザー分光システムを構築し、これを利用したヨウ素分子やナフタレンの高分解能分光計測を行ってきた。本研究では、より周波数安定性に優れた Er ファイバークムを利用して高分解能分光計測を行う。コム各モード周波数が安定化されているとき、コム光と単一モード色素レーザー光とのビート周波数を測定すれば、単一モードレーザー光の周波数を精確に求めることができる。さらに、光周波数コムを基準として単一モードレーザーの周波数を掃引し、より精確な測定を行う。

#### 4. 研究成果

##### 4. 1 光コムによる単一モードレーザーの周波数制御

開発したシステムを Fig. 1 に示す。本研究では、Er コムの繰り返し周波数  $f_{\text{rep}}$  ( $\sim 68.4$  MHz) とキャリア-エンベロープ・オフセット周波数  $f_{\text{CEO}}$  ( $\sim 17.1$  MHz) を、GPS 衛星に搭載された Cs 原子時計からの基準信号にロックした。また、Ti:S 出力光の一部を分岐し、ダブルパス構成の AOFS に通して周波数をシフトさせた。この光を Er コムの出力光と重ねて  $f_{\text{beat}}$  を測定した。測定された  $f_{\text{beat}}$  をプリスケイラーで 129 分周し、信号発生器の出力に位相同期するように Ti:S のコントローラーに帰還した。

動作を実証した結果を Fig. 2 に示す。Ti:S 出力光の波数は約  $13264.5 \text{ cm}^{-1}$  であり、約 1442 s の間に約 2.664 GHz の光周波数範囲の掃引を行った。この図の横軸は上記の方法によって校正したものである。上段に  $f_{\text{AOM}}$ 、中段に  $f_{\text{beat}}$ 、下段に共焦点型ファブリー・ペロー光共振器の透過光強度を示す。 $f_{\text{AOM}}$  を減少させることにより、 $f_{\text{laser}}$  を小さな値から大きな値へと掃引することに成功した。使用した AOFS の出力周波数範囲は 220 MHz から 320 MHz までであるため、今回の測定においては、 $f_{\text{AOM}}$  を減少させて 252.9 MHz に達するたびに  $f_{\text{rep}}/2 = 34.2$  MHz を加えた。これによって、基準とするコムモードを、隣のモードへと移動させることができる。

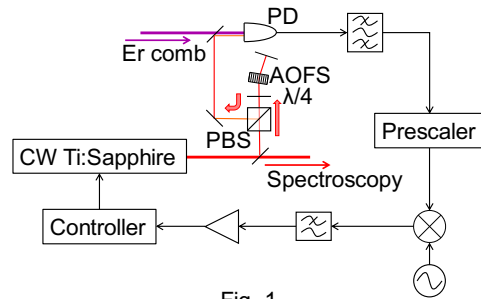


Fig. 1

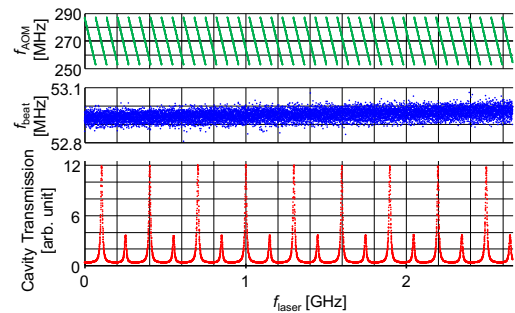
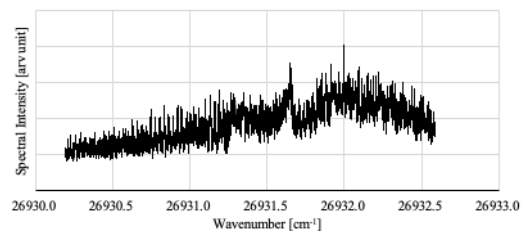


Fig. 2

##### 4. 2 光コムによる単一モードレーザーの周波数制御

申請時の予定では、複数のベンゼン環を持つ物質の中で最も小さいナフタレンのみの測定を予定していたが、研究が大きく進捗したため、より大きく、興味深い分子である 1,2-ベンズアントラセン、9-メチルアントラセンについても測定と解析に成功した。

例として、9-メチルアントラセンの  $S_1(0a_1') \leftarrow S_0(0a_1')$  遷移および  $S_1(1e'') \leftarrow S_0(1e'')$  遷移のスペクトルを右図に示す。これらの遷移波数の差はおよそ  $1 \text{ cm}^{-1}$  なので、2つの遷移が重なって観測されている。26931.6  $\text{cm}^{-1}$  付近に幅が広く非対称なピークが見られるが、これは  $S_1(1e'') \leftarrow S_0(0e'')$  遷移の Q 枝が分解されずに観測されたものと思われる。Q 枝よりも低波数側に P 枝が、高波数側に R 枝が広がっている。線幅はおよそ 25 MHz であり、回転線まで分離することができた。さらに、この遷移と、 $S_1(3a_1'') \leftarrow S_0(0a_1')$  遷移および  $S_1(4e'') \leftarrow S_0(1e'')$  遷移について、回転スペクトル解析のためのソフトウェアである PGOPHER を利用して解析を進めている。



5. 主な発表論文等

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

1. 著者名 Shuhei Hatanaka, Kazuhiko Sugiyama, Masatoshi Mitaki, Masatoshi Misono, Sergey, N. Slyusarev, AND Masao Kitano	4. 巻 56
2. 論文標題 Phase-locking of a mode-locked titanium-sapphire-laser-based optical frequency comb to a reference laser using a fast piezoelectric actuator	5. 発行年 2017年
3. 雑誌名 Applied Optics	6. 最初と最後の頁 3615-3621
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1364/AO.56.003615	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 該当する

〔学会発表〕 計16件（うち招待講演 0件/うち国際学会 8件）

1. 発表者名 Masatoshi Misono, Sho Yamasaki, Akiko Nishiyama, Shunji Kasahara, and Masaaki Baba
2. 発表標題 Frequency control of a single mode Ti:Sapphire laser with reference to an optical frequency comb
3. 学会等名 The 3rd Asian Workshop on Molecular Spectroscopy (国際学会)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 Ayumi Kanaoka, Masaaki Baba, Masatoshi Misono, Masashi Tsuge, Pavithraa Sundararajan, and Yuan-Pern Lee
2. 発表標題 Structure and Excited-state Dynamics of Corannulene
3. 学会等名 The 3rd Asian Workshop on Molecular Spectroscopy (国際学会)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 Masatoshi Misono, Akiko Nishiyama, and Masaaki Baba
2. 発表標題 Comb-referenced molecular beam spectroscopy of polycyclic hydrocarbons
3. 学会等名 International Symposium on Molecular Spectroscopy 73rd Meeting (国際学会)
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 御園雅俊, 山崎翔, 西山明子, 笠原俊二, 馬場正昭
2. 発表標題 光コムによる単一モードTi:Sapphireレーザーの周波数制御
3. 学会等名 第19回分子分光研究会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 御園雅俊
2. 発表標題 光周波数コムを利用した高分解能分光
3. 学会等名 高分解能分子分光シンポジウム
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 Masatoshi Misono, Akiko. Nishiyama, and Masaaki Baba
2. 発表標題 Comb-referenced spectroscopy of aromatic hydrocarbons
3. 学会等名 The 2nd Asian Workshop on Molecular Spectroscopy (国際学会)
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 御園雅俊, 白濱光, 中島一樹, 西山明子, 馬場正昭
2. 発表標題 光周波数コムを利用した芳香族炭化水素の高分解能分光
3. 学会等名 日本物理学会秋季大会
4. 発表年 2017年

1. 発表者名 御園雅俊, 白濱光, 中島一樹, 西山明子, 馬場正昭
2. 発表標題 光周波数コムを周波数目盛とした芳香族炭化水素の高分解能分光
3. 学会等名 第11回分子科学討論会
4. 発表年 2017年

1. 発表者名 Masatoshi Misono, Kazuki Nakashima, Hikaru Shirahama, Akiko. Nishiyama, and Masaaki Baba
2. 発表標題 Comb-referenced high-resolution spectroscopy of vibronic excited states of naphthalene
3. 学会等名 The 25th Colloquium on High-Resolution Molecular Spectroscopy (国際学会)
4. 発表年 2017年

1. 発表者名 Akiko Nishiyama, Kazuki Nakashima, Masatoshi Misono, and Masaaki Baba
2. 発表標題 Doppler-Free Two-Photon Absorption Spectroscopy of Vibronic Excited States of Naphthalene Assisted by an Optical Frequency Comb
3. 学会等名 International Symposium on Molecular Spectroscopy 72nd Meeting, Champaign-Urbana (国際学会)
4. 発表年 2017年

1. 発表者名 Akiko Nishiyama, Kazuki Nakashima, Masatoshi Misono, and Masaaki Baba
2. 発表標題 Doppler-free two-photon absorption spectroscopy of vibronic excited states of naphthalene with reference to an optical frequency comb
3. 学会等名 The 1st Meeting Asian Workshop on Molecular Spectroscopy (国際学会)
4. 発表年 2017年

1. 発表者名 Kazuki Nakashima, Akiko Nishiyama, and Masatoshi Misono
2. 発表標題 High Resolution Spectroscopy of A1B1u X1Ag 810410 Band of Naphthalene Referenced to an Optical Frequency Comb
3. 学会等名 International Symposium on Molecular Spectroscopy 71st Meeting (国際学会)
4. 発表年 2016年

1. 発表者名 御園雅俊, 中島一樹, 西山明子, 馬場正昭
2. 発表標題 光周波数コムを利用したTi:Sapphireレーザーの周波数測定と制御
3. 学会等名 日本物理学会第72回年次大会
4. 発表年 2017年

1. 発表者名 御園雅俊, 中島一樹, 西山明子, 馬場正昭
2. 発表標題 Ti:Sapphire光周波数コムによる単一モードTi:Sapphireレーザーの制御
3. 学会等名 レーザー学会第37回年次大会
4. 発表年 2017年

1. 発表者名 中島一樹, 西山明子, 御園雅俊
2. 発表標題 光周波数コムを用いた高分解能分光によるナフタレン励起振電状態における相互作用の研究
3. 学会等名 日本分光学会年次講演会
4. 発表年 2016年

1. 発表者名 中島一樹, 西山明子, 御園雅俊
2. 発表標題 光周波数コムを利用したナフタレン励起振電状態の高分解能分光
3. 学会等名 第16回分子分光研究会
4. 発表年 2016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
--	---------------------------	-----------------------	----