

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 26 年 5 月 29 日現在

機関番号：32612

研究種目：基盤研究(A)

研究期間：2011～2013

課題番号：23244084

研究課題名(和文) 先端光源を融合した超高分解能赤外分子分光計の開発

研究課題名(英文) Development of ultra high resolution mid-infrared molecular spectrometer combining advanced sources

研究代表者

佐々田 博之 (Sasada, Hiroyuki)

慶應義塾大学・理工学部・教授

研究者番号：30146576

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 37,500,000円、(間接経費) 11,250,000円

研究成果の概要(和文)：86.8 - 93.1 THzにわたりメタンのサブドップラー分解能分光を行い、204本の遷移周波数を数kHzの不確かさで決定した。結果はHITRAN2012に掲載された。差周波発生用のポンプ光源とシグナル光源の周波数を光コムに安定化し、光コムの繰り返し周波数を変えてアイドラー光を掃引してメタン、CH₃I、HClの微弱なスペクトル線を記録した。太い光ビームと結合する光共振器セルを使い、飽和吸収のスペクトル線幅を80kHzに狭めた。デュアルコムの2台の光コムの相対線幅を1Hz以下に狭め、波長1.0～1.8 μmにおよぶスペクトルを分解能48MHz、測定時間140msで記録した。

研究成果の概要(英文)：Sub-Doppler resolution spectroscopy of methane has been carried out from 86.8 to 93.1 THz, and 204 transition frequencies have been determined with an uncertainty of a few kHz. The results are listed in HITRAN 2014 database. The pump and signal frequencies for difference-frequency-generation are stabilized to the optical frequency comb, and the idler frequency is swept by varying the repetition rate to record weak spectral lines of methane, methyl iodine, and hydrogen chloride. An enhanced-cavity absorption-cell coupled with a wide beam reduces the width of the saturation lines to 80 kHz. The relative spectral linewidth of the optical frequency combs for dual-comb spectroscopy is reduced below 1Hz, and absorption spectrum from 1.0 to 1.8 micron m is recorded with a spectral resolution of 48 MHz and an acquisition time of 140 ms.

研究分野：数理系科学

科研費の分科・細目：原子・分子・量子エレクトロニクス

キーワード：光周波数コム 差周波光源 サブドップラー分解能 光共振器 デュアルコム分光 狭線幅光源 同位体比計測 赤外分光

1. 研究開始当初の背景

H-X 結合の伸縮振動に対応する波長 $3\mu\text{m}$ 帯の分光用光源には気体レーザー、半導体レーザー等があるが、それぞれ波長同調域が狭い、スペクトル線幅が広い等の欠点があり、サブドップラー分解能分光はごく限られた波長領域でのみ行われていた。一方、近赤外領域では光通信・光産業用光源の研究が進み、狭線幅、高強度、広同調波長域を持つレーザーが開発されている。これを利用して、周波数が f_1 と f_2 の2つの近赤外レーザー光を非線形光学結晶 PPLN (Periodically Poled Lithium Niobate) に入射して $f_1 - f_2$ の $3\mu\text{m}$ 光を発生する差周波発生法によるサブドップラー分解能分子分光計が慶應グループで開発された。しかし、サブドップラー分解能に見合う精度で遷移周波数を測定することが難しかった。

2. 研究の目的

我が国で開発された光導波路型 PPLN と光周波数コムとの2つの光源技術と、光共振器吸収セルによる高分解能・高感度検出技術を融合させることにより、従来のフーリエ変換赤外分光法をはるかに凌ぐ性能をもつ波長 $3\mu\text{m}$ 帯の分光計を開発する。さらに、試作した装置を環境分野におけるアイソトープ分子種存在比の定量計測に応用する。

3. 研究の方法

慶應では、光共振器セルへの光源周波数安定化の改善、光周波数コムとの線幅狭窄(産総研との協力)、光周波数コムを基準にした光源周波数掃引と信号積算、通過時間幅を狭めるための太い光ビームと結合する光共振器セルの製作を行い、分光計のスペクトル分解能と周波数決定精度の向上を図る。

産業技術総合研究所(産総研)では電気光学変調を用いた光周波数コムとの線幅狭窄を行い、これを用いて光源の周波数制御を行う。また、高速で高精度のデュアル・コム分光法の広帯域化を行う。

東工大は分光計をアイソトープ分子種存在比の定量計測に応用する。

4. 研究成果

(1)慶應は光共振器セルへの光源周波数安定化の改善、誤差信号のオフセット調整を工夫してメタンの飽和吸収線の遷移周波数を光周波数コムを使って数kHzの不確かさ(相対不確かさ 3×10^{-11}) で決定できるようになった。86.8 - 93.1 THzにわたりこの測定を行い、計204本の精密分光データを得た。これは世界的な分光データベース HITRAN2012 に掲載され、日本に対するデータベースただ乗り論に反駁する根拠となる。

(2)慶應は弱い飽和吸収信号も観測し、精密な周波数測定をするために分光計を改良した。まず、光源周波数を光周波数コムに安定化し、さらに光周波数コムとの繰り返し周波数を掃引して光源周波数を掃引した。これにより光源周波数は絶対周波数で値付けされているのでドリフトがなく、長時間信号を積分できるようになり、検出感度が向上した。実際に強度の小さいメタンの禁制遷移や CH_3I や HCl の超微細分裂した遷移を観測し、相対不確かさ約 10^{-10} で遷移周波数を決定した。

(3)慶應は飽和吸収スペクトルの通過時間幅を狭めるために、ビームウェストでのビーム半径が従来の 0.71mm より太い 1.9mm の光ビームと結合する光共振器セルを製作した。これを用いてメタンと CH_3D の飽和吸収スペクトルを記録し、スペクトル線幅 80kHz を観測した。図1は観測された CH_3D の A1-A2 分裂のスペクトルを示す。これは従来の光共振器セルで観測された 250kHz に比べ $1/3$ 以下である。

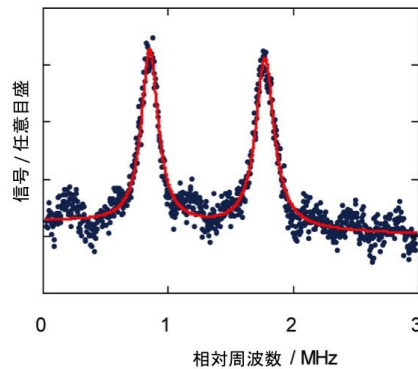


図1 太いビームと結合する光共振器セルを使った CH_3D の飽和吸収スペクトル

また、通過時間幅がビーム径と波面の曲率半径で決まることは知られていたが、ガウスビームではビームの位置によらずに一定であることを見いだした。

(4)産総研は狭線幅光周波数コムを開発を進め、 123MHz という高い繰り返し周波数を得ると同時に、 300kHz 分解能において 50dB の高い S/N のキャリア・エンベロップ・オフセット信号、そして 1 秒平均で 10^{-15} 程度の周波数安定度を観察した。

(5)産総研は近赤外波長域の広帯域デュアルコムシステムを開発した。広帯域化のために、2台のErファイバーレーザー内に電気光学変調器を挿入して高速周波数制御を行い、光コムとの相対線幅を 1Hz 以下に狭めた。この結果、波長 $1.0\text{-}1.8\mu\text{m}$ の吸収スペクトルを分解能 48MHz 、測定時間 140ms で記録できるようになった。図2は観測されたスペクトルを示す。セルに封入したアセチレン、メタンのスペクトル線に加え大気中の水のスペクトル線も観測されている。さらにこれを中赤外波長領域である $3.4\mu\text{m}$ 帯に拡張するため、光コムが高非

線形ファイバーにより広帯域化された波長 1-2 μm の広帯域光をそのまま光導波路型 PPLN に入射し、その 1.0 μm 帯光と 1.5 μm 帯光による 3.4 μm 帯の差周波光コム の発生を試みた。分光器で発生を観察するとともに、HCl の吸収スペクトルを記録して、発生した光が間違いなく 3.4 μm 帯光であることを確認した。

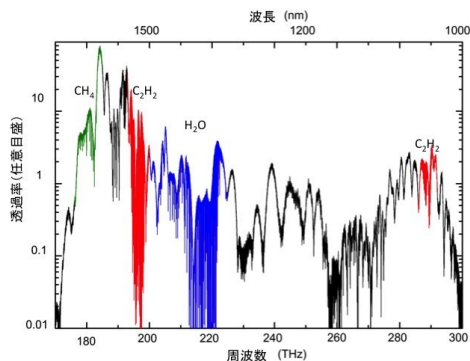


図 2 近赤外デュアルコム分光で観測された広帯域吸収スペクトル

(6) 東工大は差周波光源を用いてメタンの同位体 $^{13}\text{CH}_3\text{D}$ の同位体比測定を行った。メタンの主成分は $^{12}\text{CH}_4$ で、 ^{13}C は 1.1%、D は 0.015% 存在するので、 $^{13}\text{CH}_3\text{D}$ は $^{12}\text{CH}_4$ の 0.0006% だけある。この弱い遷移を観測し、その強度から同位体存在比を 2% の不確かさで決定した。

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)

[雑誌論文](計 4 件)

- (1) L. R. Brown, H. Sasada, totally 31 authors, Methane line parameters in the HITRAN2012 database, Journal of Quantitative Spectroscopy and Radiation Transfer, 査読有、Vol. 130, 2013, pp.201-219, DOI: 10.1016/J.Jqsrt.2013.06.020
- (2) K. Iwakuni, S. Okubo, H. Sasada, A novel frequency control scheme for comb-referenced sensitive difference-frequency-generation spectroscopy, Optics Express, 査読有、Vol. 21, No. 12, 2013, pp.14832-14840, DOI: 10.1364/OE.21.014832
- (3) M. Abe, K. Iwakuni, S. Okubo, H. Sasada, Accurate transition frequency list of the 3 band of methane from sub-Doppler resolution comb-referenced spectroscopy, Journal of the Optical Society of America B, 査読有、Vol. 30, No. 4, 2013, pp.1027-1035
- (4) K. Tsuji, H. Teshima, H. Sasada, N. Yoshida, Spectroscopic isotope

ratio measurement of doubly-substituted methane, Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy, 査読有、Vol. 98, 2012, pp.43-46, DOI: 10.1016/j.saa.2012.08.028

[学会発表](計 25 件)

- (1) 阿部 真志、佐々田 博之, 光周波数コムによる高フィネス共振器吸収セルの制御と近接したラムディップの分離、日本物理学会第 69 回年次大会、2014 年 3 月 30 日、東海大学湘南キャンパス
- (2) 岩國 加奈、大久保 章、稲場 肇、保坂 一元、大苗 敦、佐々田 博之、洪 鋒雷, デュアルコム分光計による超広帯域分光、日本物理学会第 69 回年次大会、2014 年 3 月 30 日、東海大学湘南キャンパス
- (3) 大久保 章、岩國 加奈、稲場 肇、長谷川 太郎、保坂 一元、大苗 敦、佐々田 博之、洪 鋒雷, 近赤外デュアルコム分光計の超広帯域化、第 61 回応用物理学会春季学術講演会、2014 年 3 月 18 日、青山学院大学相模原キャンパス
- (4) K. Iwakuni, S. Okubo, H. Inaba, K. Hosaka, A. Onae, H. Sasada, F.-L. Hong, Ultra-Broadband Dual-Comb Spectroscopy with Narrow Linewidth Fiber Combs, International conference on fundamental physics using atoms (FPUA2014), March 14, 2014, 科学未来館
- (5) 佐々田 博之, 光周波数コムを用いた中赤外分子分光、第 52 回光波センシング技術研究会、2013 年 12 月 3 日、東京理科大学 森戸記念館
- (6) 岩國 加奈、世良 英之、佐々田 博之, 光周波数コムを基準とした HCl のサブドップラー分解能分光、日本光学会年次学術講演会、2013 年 11 月 12 日、奈良県新公会堂
- (7) 阿部 真志、佐々田 博之, 光ビーム径の大きい高フィネス共振器吸収セルを用いたラムディップの狭窄化、日本物理学会 2013 年秋季大会、2013 年 9 月 28 日、徳島大学常三島キャンパス
- (8) 大久保 章、岩國 加奈、稲場 肇、長谷川 太郎、保坂 一元、大苗 敦、佐々田 博之、洪 鋒雷, デュアルコム装置を用いた広帯域アセチレン分光測定、日本物理学会 2013 年秋季大会、2013 年 9 月 28 日、徳島大学常三島キャンパス
- (9) 岩國 加奈、大久保 章、稲場 肇、長谷川 太郎、保坂 一元、大苗 敦、佐々田 博之、洪 鋒雷, 狭線幅光コムを用いたデュアルコム装置の開発、

- 日本物理学会 2013 年秋季大会、2013 年 9 月 28 日、徳島大学常三島キャンパス
- (10) 大久保 章、岩國 加奈、稲場 肇、長谷川 太郎、保坂 一元、大苗 敦、佐々田 博之、洪 鋒雷、近赤外デュアル・コム広帯域分光システムの開発、第 74 回応用物理学会秋季学術講演会、2013 年 9 月 19 日、同志社大学京田辺キャンパス
- (11) M. Abe, S. Okubo, K. Iwakuni, H. Nakayama, H. Sasada, Accurate Frequency Measurement of the 3 Band of Methane from Sub-Doppler Resolution Comb-Referenced Spectroscopy, The 10th Conference on Laser and Electro-Optics Pacific Rim (CLEO-PR), July 7, 2013, Kyoto International Conference Center
- (11) M. Abe, K. Iwakuni, S. Okubo, H. Sasada, Accurate determination of rotational energy levels in the ground state of $^{12}\text{CH}_4$, The 68th International Symposium on Molecular Spectroscopy, June 18, 2013, Ohio State University
- (12) K. Iwakuni, M. Abe, H. Sasada, Sub-Doppler resolution spectroscopy of the fundamental band of HCl with an optical frequency comb, The 68th International Symposium on Molecular Spectroscopy, June 18, 2013, Ohio State University
- (13) K. Iwakuni, M. Abe, H. Sasada, Wavelength-Modulation Spectroscopy of the Fundamental Rotation-Vibration Band of HCl Using an Optical Frequency Comb, International Conference on Laser Spectroscopy 2013, June 10, 2013, Berkeley, California, USA
- (14) 岩國 加奈、阿部 真志、佐々田 博之、光周波数コムを用いた HCl 基本バンドのサブドップラー分解能波長変調分光、第 13 回分子分光研究会、2013 年 5 月 18 日、岡山大学理学部
- (15) 阿部 真志、岩國 加奈、大久保 章、佐々田 博之、メタン禁制遷移のサブドップラー分解能分光と精密周波数測定、日本物理学会第 68 回年次大会、2013 年 3 月 29 日、広島大学東広島キャンパス
- (16) 岩國 加奈、阿部 真志、大久保 章、佐々田 博之、中赤外差周波光源と光周波数コムを用いた HCl のサブドップラー分解能分光、日本物理学会第 68 回年次大会、2013 年 3 月 29 日、広島大学東広島キャンパス
- (17) 阿部 真志、岩國 加奈、大久保 章、中山 裕天、佐々田 博之、中赤外差周波光源と光周波数コムを用いたサブドップラー分解能分子分光、日本物理学会 2012 年秋季大会、2012 年 9 月 28 日、横浜国立大学常盤台キャンパス
- (18) K. Tsuji, H. Teshima, H. Sasada, N. Yoshida, Spectroscopic measurement of $^{13}\text{CH}_3\text{D}/^{12}\text{CH}_3\text{D}$ and $^{13}\text{CH}_3\text{D}/^{12}\text{CH}_4$ using a mid-infrared difference-frequency-generation source, The 6th International Symposium on Isotopomer, June 22, 2012, Carnegie Institute of Washington, U.S.A.
- (19) S. Okubo, H. Nakayama, K. Iwakuni, H. Sasada, H. Inaba, Sub-Doppler resolution difference-frequency-generation infrared spectrometer with high sensitivity and wide tunability, The 67th International Symposium on Molecular Spectroscopy, June 18, 2012, Ohio State University
- (20) K. Iwakuni, S. Okubo, H. Nakayama, H. Sasada, H. Inaba, Optical frequency comb referenced sub-Doppler resolution difference-frequency-generation infrared spectrometer, The 67th International Symposium on Molecular Spectroscopy, June 18, 2012, Ohio State University
- (21) 岩國 加奈、大久保 章、中山 裕天、阿部 真志、佐々田 博之、光コムを基準にした差周波光源によるサブドップラー分解能分子分光、第 12 回分子分光研究会、2012 年 5 月 19 日、上智大学四谷キャンパス
- (22) 大久保 章、岩國 加奈、中山 裕天、佐々田 博之、光周波数コムに安定化した中赤外差周波光源を使ったサブドップラー分解能分子分光、日本物理学会第 67 回年次総会、2012 年 3 月 27 日、関西学院大学
- (23) 岩國 加奈、大久保 章、中山 裕天、佐々田 博之、光周波数コムに安定化した中赤外差周波光源の狭線幅化、日本物理学会第 67 回年次総会、2012 年 3 月 27 日、関西学院大学
- (24) 佐々田 博之、中赤外領域の高性能分子分光計の開発、レーザー学会学術講演会、2012 年 1 月 31 日、TKP 仙台カンファレンスセンター
- (25) S. Okubo, H. Nakayama, K. Iwakuni, H. Inaba, H. Sasada, Absolute frequency list of the ν_3 -band transitions of methane at a relative uncertainty of 10^{-11} level using optical frequency comb, Symposium on "A revolution in spectroscopy by the optical frequency comb", September

26, 2011, つくば市産業技術総合研究所

〔産業財産権〕
出願状況（計1件）

名称：分光計測装置
発明者：佐々田 博之、大久保 章、岩國 加奈
権利者：同上
種類：特許
番号：特許願 2012-95961
出願年月日：24年4月19日
国内外の別：国内

〔その他〕
ホームページ等
<http://www.phys.keio.ac.jp/guidance/labs/sasada/research/MIRmolsp-jp.html>
<http://www.phys.keio.ac.jp/guidance/labs/sasada/research/fibercomb-jp.html>

研究紹介動画
<http://www.youtube.com/watch?v=JSVf1bcq78g>

6. 研究組織

(1) 研究代表者

佐々田 博之 (SASADA, Hiroyuki)
慶應義塾大学・理工学部・教授
研究者番号：30146576

(2) 研究分担者

稲場 肇 (INABA, Hajime)
産業技術総合研究所・計測標準部門・主任
研究員
研究者番号：70356492

吉田 尚弘 (YOSHIDA, Naohiro)
東京工業大学・総合理工研究科・教授
研究者番号：60174942

(3) 連携研究者

洪 鋒雷 (HONG, Fen-Lei)
産業技術総合研究所・計測標準部門・室長
研究者番号：10260217

保坂 一元 (HOSAKA, Kazumoto)
産業技術総合研究所・計測標準部門・研究員
研究者番号：50462859

辻 潔 (TSUJI, Kiyoshi)
東京工業大学・総合理工研究科・助教
研究者番号：90272707