

## 科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 28 年 5 月 26 日現在

機関番号：37111

研究種目：挑戦的萌芽研究

研究期間：2012～2015

課題番号：24655021

研究課題名(和文) 光周波数コムと狭線幅色素レーザーを利用した超高分解能レーザー分光

研究課題名(英文) High resolution spectroscopy with an optical frequency comb and a narrow band dye laser

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) 3,100,000円

研究成果の概要(和文)：多原子分子の電子励起状態間の相互作用や解離のダイナミクスは、励起準位の微小なシフトや広がり、分裂等として現れるため、超高分解能レーザー分光によってこれらを精密に計測する必要がある。このような精密計測には、1 MHz以下の周波数分解能、連続発振で数100 mW以上の高い光出力が要求される。さらに、様々な興味深い分子の計測を行うには、可視全域から近赤外にわたる広い波長範囲の連続発振光を出力する必要がある。本研究では、以上の要求を満たす2つのタイプの高分解能レーザー分光計測システムを実現し、ヨウ素分子とナフタレンの高分解能分光に応用した。

研究成果の概要(英文)：To study interactions in electronic excited states of polyatomic molecules, we need to measure precisely minute effects such as line shift, broadening, or splitting. It is necessary for such precision measurement systems to have characteristics such as high spectral resolution better than 1 MHz, intense cw radiation with the power of more than several hundreds of mW, and broad wavelength range. We construct two types of such high resolution spectroscopic systems, and applied it to high resolution spectroscopies of molecular iodine and naphthalene.

研究分野：レーザー分光学

キーワード：高分解能分光 光周波数コム

## 1. 研究開始当初の背景

化学反応素過程の基礎研究、環境・生命科学などへの応用研究に関連して、多原子分子の超高分解能レーザー分光による精密計測の重要性が高まっている。多原子分子の電子励起状態間の相互作用や解離のダイナミクスは、励起準位の微小なシフトや広がり、分裂等として現れるため、超高分解能レーザー分光によってこれらを精密に計測する必要がある。

このような精密計測には、可視領域において 1 MHz 以下の周波数分解能が必要となり、現状では最も分解能の高い分光システムでも不十分である。また、高分解能な分光計測を行うには、非線形分光法が必須であるため、分光光源には高い光出力が要求される。さらに、様々な興味深い分子の計測を行うには、可視全域から近赤外にわたる広い波長範囲の連続発振光を出力する必要がある。以上の要求を満たす超高分解能レーザー分光計測システムを実現する必要がある。

光周波数コムを光格子時計や単一イオントラップと組み合わせ得られる  $10^{-17}$  以下という高い周波数精度は、国立標準研究所等の研究機関において大規模な設備を整えて初めて達成される値であり、多くの大学には手が届くものではない。しかし、次世代の超高分解能レーザー分子分光に必要とされる精度は  $10^{-9}$  から  $10^{-10}$  程度である。大規模な設備を整えなくとも、GPS 衛星に搭載された Cs 原子時計を光周波数コムの周波数基準として利用すれば、比較的安価に  $10^{-10}$  程度の精度が得られる。

## 2. 研究の目的

本研究では、上記の目的のために、サブ MHz の高分解能、連続発振で数 100 mW 以上の高光出力、可視全域から近赤外にわたる広波長域の 3 項目を満たすレーザー分光計測システムを、光周波数コムと狭線幅色素レーザーを組み合わせ構築する。さらに、実際に多原子分子の超高分解能分光計測を行って有用性を実証する。

上記の通り、光周波数コムは  $10^{-17}$  に及ぶ究極の精度をもつ周波数の目盛である。これまでの研究においては、この究極の周波数精度が強調されてきた。しかしながら、光周波数コムは、この他にも多くの利点を持つ。本研究は、光周波数コムの高い周波数精度と、可視から近赤外にわたる広い波長域とを同時に生かした分光計測システムを構築する。

従来は、分光計測システムの揺らぎが分子の自然幅よりも大きく、スペクトルの分解能は分光計測システムの揺らぎ、たとえば、レーザーの線幅によって制限されていた。本研究の分光計測システムにより、多くの分子の遷移に対して、分光計測システムの揺らぎが分子の自然幅よりも小さくなる。このため、

分光計測システムの揺らぎの影響を受けずに遷移周波数や線幅が厳密に測定でき、それらのシフトや広がり、分裂なども精密に測定できることになる。すなわち、分光計測システムの影響を受けない、分子が本来持っているスペクトルの測定を実現する。

また、本研究では、多原子分子の電子励起状態間の相互作用や解離のメカニズムの詳細を明らかにする。化学反応の素過程を明らかにする基礎となるほか、有害物質の高効率な分解に応用すれば環境問題の解決に貢献でき、また、生体分子の計測に応用することによって、生命現象の解明に貢献することもできる。

多くの分子の電子遷移は可視から紫外領域にある。これまで述べてきたように、本研究のシステムによって可視全域の分光計測が可能となる。紫外領域については、本システムの高出力特性を生かし、第 2 高調波をとることによって分光計測が可能となる。このように、波長領域を紫外領域にまで広げること可能である。

今後、より安定な可視領域の狭線幅レーザーが実現されれば、その際も、本研究において実証した手法により分光光学へ応用することが可能となる。これによって、さらに線幅の狭い遷移の精密な測定が可能となる。

## 3. 研究の方法

超短パルスレーザーのスペクトルは、一定の間隔で並んだ  $10^6$  本程度のモード群からなる。このスペクトルの形が櫛 (comb) に似ていることから光周波数コムと呼ばれる。光周波数コムとしては、目的の波長領域に応じて、チタンサファイアレーザー、Yb ファイバーレーザー、Er ファイバーレーザー等が用いられている。いずれの場合も、モード間隔 ( $f_{\text{rep}}$ ) とオフセット周波数 ( $f_{\text{CEO}}$ ) を安定な周波数基準にロックすることで、 $n$  番目のモードの周波数は  $f_n = nf_{\text{rep}} + f_{\text{CEO}}$  と定まり、周波数の目盛として使用することができる。

本研究ではパルス時間幅 6 フェムト秒のチタンサファイアレーザーを光周波数コムとして使用する。この光周波数コムの波長域は 600 nm から 1200 nm まで広がっており、橙色から近赤外までをカバーする。この光を高い非線形性をもつフォトニック結晶ファイバーに通すことで、短波長側の限界が 500 nm 以下まで広がり、可視領域のすべてをカバーすることができるようになる。なお、光周波数コムの各モードの光出力は数 100 nW 程度と微弱であり、このままでは非線形分光に用いることはできない。

この光周波数コムの出力光に、連続発振の狭線幅色素レーザー光を重ねると、うなり (ビート) が発生する。このビートの周波数は、コムの各モードの周波数と色素レーザーの周波数との差となる。コムの各モードの周波数は  $f_{\text{rep}}$  と  $f_{\text{CEO}}$  を安定化してあれば精密に

定まっているので、このビート周波数を測定すれば、色素レーザー光の周波数を精確に定めることができる。

本研究ではまず、2つの高分解能分光システムを製作する。光周波数コム、色素レーザー、GPS受信機など的高額装置は既設のものを使用する。GPS受信機でGPS衛星からの周波数基準信号を受信し、各装置に分配する。色素レーザーは、最も周波数安定性に優れる（すなわち線幅が狭い）ものを利用する。この線幅は約100 kHzである。このレーザーの出力光の一部を分岐し、光周波数コムと出力光を重ねてフォトダイオードでビートを測定する。この際、色素レーザー光の周波数によってはビート周波数を測定することができないため、音響光学周波数シフターで色素レーザー光の周波数をシフトさせ、測定可能な範囲に調整する。この周波数シフト量も精確な値が必要なため、音響光学周波数シフターはGPS受信機からの信号を基準として動作させる。

続いて、上記の分光計測システムを使って実際に分光計測を行う。

はじめに、ヨウ素分子の飽和吸収分光を行う。飽和吸収分光法は、ドップラー効果による分解能の制限を受けない高分解能分光法の一つである。ヨウ素分子は、ほぼ可視全域に吸収を持つので、本分光計測システムの高分解能特性と広波長域特性とを同時に示すことができる。

次に、量子力学的限界まで分解能を高めることができるドップラーフリー2光子吸収分光法によって、ナフタレンの超高分解能分光を行う。この分光法は、2枚の鏡で構成された光共振器内にサンプルセルを設置し、互いに反対方向に進む二つの光で分子を励起することによってドップラー効果を相殺する分光法である。ナフタレンは、その電子励起状態において強い項間交差が存在すると考えられており、多原子分子の電子励起状態のダイナミクスを研究するためのモデル分子として最も適している分子の一つである。この分光法には連続発振で500 mW程度以上の高出力が必要とされるため、本分光計測システムの高出力特性と高分解能特性を同時に実証するのに好適である。

#### 4. 研究成果

##### (1) 高分解能分光システムの製作

本研究において、光周波数コムを利用して、以下の2つの高分解能レーザー分光システムの製作を行った。

##### ① 周波数マーカージェネレーションによる高分解能レーザー分光システム（システム1）

光周波数コムと周波数掃引単一モード色素レーザーとのビート信号をRFバンドパスフィルターによって取り出し、周波数マーカークとしてシステムを製作した。

この周波数マーカージェネレーションによって、分光光源である単一モード色素レーザーの周波数を分子の遷移に安定化することなく、光周波数コムの高い周波数精度を利用して測定することが可能となった。さらに、この方法によれば、広い光周波数範囲を短時間で測定することが可能となるので、分子分光の研究における有用性は極めて高い。

この手法による絶対周波数計測の不確かさは数10 kHzから100 kHz程度であり、従来の高分解能分光システムで得られた精度を2桁改善するものである。これによって、多くの分子に対して、自然幅以下の不確かさでスペクトルを測定することが可能となった。

##### ② 周波数シフターを利用した高分解能レーザー分光システム（システム2）

音響光学変調器を用いて色素レーザー周波数をシフトさせ、光周波数コムとのビートを測定することによって精確に周波数を決定するシステムを製作した。この手法は、システム1と比較して、ビート信号の強度変化やRFシステムのノイズ等の不確かさの影響を免れたことで、周波数測定精度が向上している。また、本手法では、ビート周波数の分布から、色素レーザーの周波数ゆらぎや掃引の非線形性等の情報を引き出すことができる。この手法はとくに、小さい周波数掃引レート、広い周波数範囲の測定で高い周波数精度を必要とする多原子分子の高分解能分光測定への応用においてその利点が活かされる。多数回の測定を積算することなく、1回の周波数掃引のみによる測定で高精度なスペクトル測定を行うことができ、また、得られたスペクトルの周波数精度の見積を同時に行うことができる。

##### (2) レーザー分子分光への応用

上に述べた2つのシステムを利用して、ヨウ素分子とナフタレンの高分解能分光を行った。これは、製作したシステムの動作実証であるとともに、2原子分子および多原子分子の基本的な性質の解明に貢献するものである。

##### ① ヨウ素分子の高分解能分光

まず、システム1を用いてヨウ素分子の飽和吸収分光を行い、超微細構造の測定を行った。ヨウ素分子には、可視から近赤外の広い波長域にB-X遷移の豊富なスペクトルが存在する。このため、ヨウ素分子の超微細構造スペクトルは、光周波数の精密計測やレーザー安定化のためのベンチマークとして用いられてきた。本研究ではとくに、570 nmから620 nmにわたって超微細構造定数の振動状態への依存性について検討した。従来の手法と比較して、同等以上の精度・確度を得られることを示した。さらにこの従来法と比較して、本研究の手法は広い波長範囲にわたる測

定に優れているので、総合的に見て大きなメリットがあるといえる。

また、システム2の動作実証にもヨウ素分子の飽和吸収分光を利用した。

## ② ナフタレンの高分解能分光

システム1とシステム2を用いてナフタレンの高分解能分光計測を行った。従来と比較して、2桁高い精度のスペクトルが得られた。狭線幅色素レーザーを利用することによって、自然幅以下の高い分解能での測定が可能となり、得られたスペクトルは自然幅に近い幅を持つことが確かめられた。

測定で得られたナフタレンの2光子吸収スペクトルについて、1000本以上の回転線を帰属し、励起状態の正確な回転定数と遠心力歪み定数を決定した。さらに、得られた定数から計算した遷移エネルギーと、実際に観測された遷移エネルギーの系統的なシフトから、励起状態に生じる相互作用を明らかにした。

## 5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕(計9件)

1. A. Nishiyama, K. Nakashima, A. Matsuba, and M. Misono, "Doppler-free two-photon absorption spectroscopy of rovibronic transition of naphthalene calibrated with an optical frequency comb," *Journal of Molecular Spectroscopy*, Vol. 318, pp. 40-45 (2015). doi:10.1016/j.jms.2015.09.010, 査読あり.

2. 御園雅俊, "ヨウ素分子の高分解能分光," *分光研究*, Vol. 64, No. 4, pp. 477-479 (2015). 査読あり.

3. A. Nishiyama, A. Matsuba, and M. Misono, "Precise frequency measurement and characterization of a continuous scanning single-mode laser with an optical frequency comb," *Optics Letters*, Vol. 39, No. 16, pp. 4923-4926 (2014). doi: 10.1364/OL.39.004923, 査読あり.

4. A. Nishiyama, D. Ishikawa, and M. Misono, "Development of high resolution molecular spectroscopic system with an optical frequency comb," *JPS Conference Proceedings* 1, 013088 (2014). doi: 10.7566/JPSCP.1.013088, 査読あり.

5. 西山明子, 石川大樹, 御園雅俊, "光周波数コムと音響光学変調器を用いた分光システムの開発とナフタレン分子の高分解能分光計測への応用," *福岡大学理学集報*, 44 (1), pp. 11 - 19 (2014). 査読あり.

6. A. Nishiyama, D. Ishikawa, and M. Misono, "High resolution molecular spectroscopic system

assisted by an optical frequency comb," *Journal of the Optical Society of America B*, Vol. 30, Iss. 8, pp. 2107-2112 (2013).

doi: 10.1364/JOSAB.30.002107, 査読あり.

7. A. Nishiyama, D. Ishikawa, and M. Misono, "High resolution molecular spectroscopy assisted by an optical frequency comb," *Optics Info Base, CLEO-PR Conference Papers*, TuF3-5 (2013). 査読あり.

8. 西山明子, 石川大樹, 御園雅俊, "光周波数コムによるヨウ素分子超微細構造の周波数計測," *福岡大学理学集報*, 43 (1), pp. 21 - 28 (2013). 査読あり.

9. 御園雅俊, 西山明子, "光周波数コムを利用した超高分解能レーザー分光," *化学工業*, 63 (8), pp.55-50 (2012). 査読なし.

〔学会発表〕(計23件)

1. 西山明子, 中島一樹, 松葉歩美, 御園雅俊, "光周波数コムを周波数目盛としたナフタレンの2光子吸収分光," *レーザー学会第36回年次大会*, 2016年1月11日(名城大学).

2. 西山明子, 中島一樹, 松葉歩美, 御園雅俊, "光周波数コムを利用したナフタレンの高分解能レーザー分光," *第9回分子科学討論会*, 2015年9月17日(東京工業大学).

3. 西山明子, 中島一樹, 松葉歩美, 御園雅俊, "光周波数コムを利用したナフタレンの高分解能レーザー分光," *レーザー学会第480回研究会「レーザー応用」*, 2015年9月7日(北九州学研都市・産学連携センター).

4. A. Nishiyama, K. Nakashima, A. Matsuba, and M. Misono, "High Resolution Spectroscopy of Naphthalene Calibrated by an Optical Frequency Comb," *International Symposium on Molecular Spectroscopy 70th Meeting*, Champaign-Urbana, Illinois, USA, June 23rd, 2015.

5. 西山明子, 中島一樹, 松葉歩美, 御園雅俊, "ドップラーフリー2光子吸収分光法によるナフタレン分子 S11B1u(v4=1)←S01Ag(v=0)遷移の高分解能分光," *第15回分子分光研究会*, 2015年5月23日(九州大学).

6. 西山明子, 松葉歩美, 御園雅俊, "光周波数コムを利用したナフタレン分子2光子遷移の高分解能スペクトル測定 II," *日本物理学会第70回年次大会*, 2015年3月24日(早稲田大学).

7. 西山明子, 松葉歩美, 御園雅俊, "光周波数コムを用いた超高分解能分光システムによるナフタレン分子の高精度スペクトル測定,"

第 8 回分子科学討論会, 2014 年 9 月 (広島大学) .

8. 西山明子, 松葉歩美, 御園雅俊, "光周波数コムを用いた周波数掃引レーザーの周波数測定と特性評価," 日本物理学会秋季大会, 2014 年 9 月 (中部大学) .

9. A. Nishiyama, A. Matsuba, and M. Misono, "High Resolution Spectroscopy of Naphthalene With an Optical Frequency Comb," The 23rd International Conference on High Resolution Molecular Spectroscopy, Bologna, Italy, September 2014.

10. A. Nishiyama, A. Matsuba, and M. Misono, "Doppler-free two-photon spectroscopy of naphthalene assisted by an optical frequency comb," International Symposium on Molecular Spectroscopy 69th Meeting, Champaign-Urbana, Illinois, USA, June 17th, 2014.

11. 西山明子, 松葉歩美, 御園雅俊, "光周波数コムを用いたナフタレン分子の高分解能分光," 第 14 回分子分光研究会, 2014 年 5 月 (東京大学) .

12. 西山明子, 石川大樹, 御園雅俊, "光周波数コムを利用したナフタレン分子 2 光子遷移の高分解能スペクトル測定," 日本物理学会第 69 回年次大会, 2014 年 3 月 (東海大学) .

13. 西山明子, 石川大樹, 御園雅俊, "光周波数コムと狭線幅色素レーザーを用いた多原子分子の高分解能分光," 日本分光学会年次講演会, 2013 年 11 月 (大阪大学) .

14. 西山明子, 石川大樹, 御園雅俊, "光周波数コムによる free-running レーザーの周波数計測," 日本物理学会秋季大会, 2013 年 9 月 (徳島大学) .

15. A. Nishiyama, D. Ishikawa, and M. Misono, "Development of high resolution molecular spectroscopic system with an optical frequency comb," The 12th Asia Pacific Physics Conference, Makuhari Messe International Conference Hall, Chiba, July 2013.

16. A. Nishiyama, D. Ishikawa, and M. Misono, "High Resolution Molecular Spectroscopy Assisted by an Optical Frequency Comb," The 10th Conference on Lasers and Electro-Optics Pacific Rim (CLEO-PR 2013), Kyoto International Conference Center, Kyoto, July 2013.

17. 西山明子, 石川大樹, 御園雅俊, "光周波数コムを用いた超高分解能分光システム," 第 13 回分子分光研究会, 2013 年 5 月 (岡山大

学) .

18. 西山明子, 石川大樹, 御園雅俊, "光周波数コムを周波数基準として利用した超高分解能レーザー分光システム II: ヨウ素分子の超微細構造," 日本物理学会第 68 回年次大会, 2013 年 3 月 (広島大学) .

19. 西山明子, 石川大樹, 御園雅俊, "光周波数コムを用いたヨウ素分子スペクトルの高精度周波数計測," 日本分光学会年次講演会, 2012 年 11 月 (東京工業大学) .

20. 西山明子, 石川大樹, 御園雅俊, "光周波数コムと狭線幅色素レーザーを利用したヨウ素分子の超高分解能レーザー分光" 分子科学討論会, 2012 年 9 月 (東京大学) .

21. 西山明子, 石川大樹, 御園雅俊, "光周波数コムを周波数基準として利用した超高分解能レーザー分光システム" 日本物理学会秋季大会, 2012 年 9 月 (横浜国立大学) .

22. 西山明子, 石川大樹, 御園雅俊, "光周波数コムによるシングルモード色素レーザーの周波数校正と I2 分子の超高分解能レーザー分光" 九重分光関連セミナー, 2012 年 7 月 (九重やまなみ荘) .

23. 西山明子, 石川大樹, 御園雅俊, "光周波数コムによるマーカーを利用したヨウ素分子の超高分解能レーザー分光" 第 12 回分子分光研究会, 2012 年 5 月 (上智大学) .

## 6. 研究組織

### (1)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