

デュアルコム分光の応用 -ガス分析から先端分子科学まで-



大久保 章

おおくぼ しょう
 sho-ookubo@aist.go.jp
 産業技術総合研究所
 計量標準総合センター
 物理計測標準研究部門
 周波数計測研究グループ
 主任研究員

2012年入所以来、光コムの発生・制御・応用研究に従事しており、主にデュアルコム分光に取り組んでいます。光コムの特性を最大限生かした分光法を開発することで、これまで観測できなかった現象をとらえられたらと思っています。分光計の高度化とそれによる物理現象の解明を両輪として研究サイクルを回し、科学技術の発展に貢献していきたいと考えています。

共同研究者
 稲場肇、清水祐公子、山田耕一（産総研）、佐々田博之、岩国加奈（慶應大）、洪鋒雷（横国大）

複数の分子種の高分解能スペクトルを同時に記録したり、これまで観測できなかったスペクトル形状の変化を検出したりすることができる、世界で最も高性能といえるデュアルコム分光計を開発しました。実際にこの分光計を用いてアセチレン分子の吸収スペクトルを観察・解析することで分子の衝突過程に核スピン依存性があることを発見、さらにアセチレン分子の遷移双極子モーメントを高精度で決定するなど、分子科学的に重要な成果を上げました。

はじめに

「度量衡学は科学の母である。」2005年にノーベル物理学賞を受賞したJ. L. Hall博士の言葉です。この時の受賞理由である光周波数コム（光コム）[1,2]は、まさにこの言葉を体現しています。光コムは、その登場以前は非常に難しかった光周波数計測を劇的に簡単にし、次世代の秒の定義の最有力候補である光格子時計において重要な役割を担っています。それと同時に、光コム自身を分光光源として用いることでこれまで観測できなかった現象をとらえられると期待されています。

図1に光コムを用いた分光計の概念を示します。光コムは、くし状のスペクトル構造を持ち、多数の細かいレーザーモードが広帯域にわたり等しい周波数間隔で並ぶ光です。このような性質を持つ光コムがサンプル中を通過すると、光コムの特定周波数のモードが吸収され弱くなります。1つ1つのモードを分離してそれぞれ吸収量を測定すれば、正確な周波数目盛の吸収スペクトルが得られます。

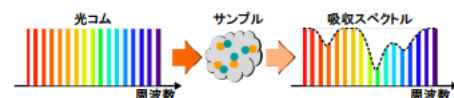


図1 光コムを用いた分光計の概念図

従来の分光器では光コムの各モードを分離して検出できないため、もう1台の光コムを用意し2台の光コム間の干渉計測によって各コムモードの吸収を読み取る手法がデュアルコム分光 (DCS) です[3]。DCSは、広帯域・高分解能・高精度のスペクトルを短い時間で測定することが可能で、これまでにない性能の分光計が実現できます。

デュアルコム分光計の開発

図2にDCSの原理を示します。光コム1と光コム2の繰り返し周波数はそれぞれ f_{rep1} 、 f_{rep2} で、周波数差を $\Delta f_{rep} = f_{rep1} - f_{rep2}$ とします。この2台の光コムの周波数軸上での関係を考えて、図2の左端で周波数

が一致していた2台のコムのモード対は、一つ対を移るごとに周波数差が Δf_{rep} ずつ広がります。つまり、2台の光コムの干渉信号から差周波成分を抽出すれば、光コム1のコムモードの強さを検出することができ、図2下側のようにRF領域で光コム1のスペクトルを反映した Δf_{rep} 間隔のコム状スペクトルが得られます。このとき、光コムのスペクトル線幅を Δf_{rep} よりも小さくすることで干渉信号を高いS/Nで検出することができます。また、一度に観測できるスペクトル帯域は $f_{rep1}f_{rep2}/(2\Delta f_{rep})$ で制限されるため、 Δf_{rep} を小さくして観測帯域を広げるためにも、光コムには狭い線幅が要求されます。

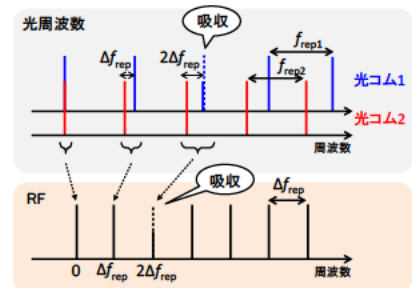


図2 デュアルコム分光 (DCS) の原理

我々は、独自の超低雑音光コムをDCS用に最適化するとともに新しいデータ処理手法を加えることで、世界最高性能のDCS装置を開発しました。具体的には、従来のDCSでは最も良いもので1 Hz レベルだった光コムのスペクトル線幅を0.1 Hz レベルまで高め、位相雑音レベルを1/10に低減しました。その結果、DCS装置の Δf_{rep} を10 Hz以下にできるようになり、分解能は48 MHz、一度に観測できる最大帯域は従来の3倍以上の140 THz、周波数軸のダイナミックレンジ（帯域/分解能）は300万近くにもなりました。さらに、 f_{rep} に同期したサンプリングや、干渉信号の長期的なドリフトを補正するリアルタイム位相補正などのデータ処理手法を加え、信号の単位時間当たりのS/Nを

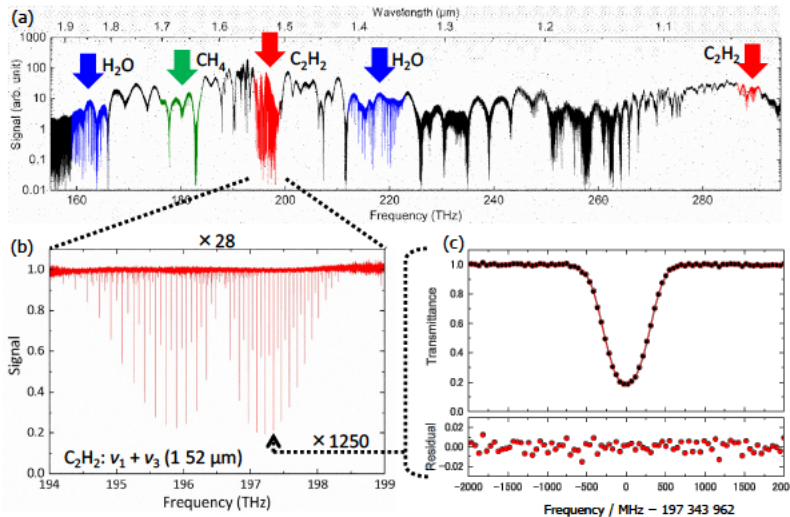


図3 超広帯域 DCS で得られた複数種の分子の吸収スペクトル

向上するとともに長時間の積算を可能にしました。これらの工夫により、これまでになく広帯域かつ精密な吸収スペクトルの観察が可能となりました。

1.0-1.9 μm 超広帯域分光

図 3(a)はサンプルガスとして用意したアセチレン (C₂H₂) とメタン (CH₄)、それから空気中の水 (H₂O) を同時に観測した吸収スペクトルです[4]。図 3(b)は、波長 1.52 μm の C₂H₂ の吸収線 (ν₁ + ν₃ バンド) だけを観測して背景信号を除去したスペクトルで、1 本 1 本の細かい縦線が振動回転遷移に対応する吸収線です。このうち R(11)と呼ばれる遷移だけを拡大して図 3(c)に示します。ガスの熱運動によるドップラー効果によってガウス関数型に広がったスペクトルが記録されており、フィッティングによって決定した中心周波数は 2 MHz 程度の不確かさで文献値と一致しました。これらの結果は、開発した分光計が複数種のガスやその同位体を一度に分析できることを示しています。

アセチレン分子衝突過程の核スピン依存性の発見と遷移双極子モーメントの精密測定

続いて、開発した DCS 装置を用いて得られたアセチレンの精密分光の結果から、分子の衝突過程に核スピン依存性があることを発見しました[5]。一般に、圧力が高くなると分子同士の衝突頻度が高くなり吸収スペクトル線幅が増大します。特に、衝突する分子間で回転量子数を交換する場合は回転共鳴と呼ばれ、圧力効果が大きく現れます。アセチレンは水素原子核の核スピんに起因して分布数比 3:1 でオルト状態かパラ状態をとりますが、衝突に関して両者に差はないと思われていました。しかし、実際に DCS で圧力幅係数を測定すると、図 4 のように明確にオルト・パラの依存

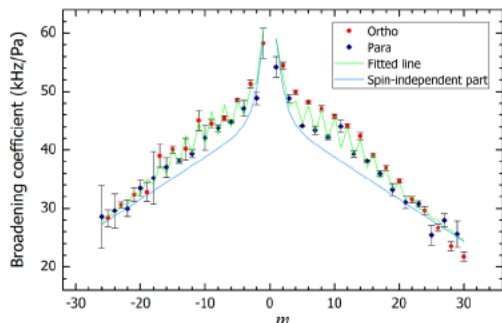


図4 アセチレンの衝突幅係数のスピン依存性

性が確認されました。測定した圧力幅係数を核スピンの効果を入れたモデル式でフィットすると非常によく一致することも分かりました。この結果は、オルト同士、パラ同士で衝突前後のエネルギーが保存するように衝突しているため衝突相手の分子が多いオルトの圧力幅係数が大きくなることを示しており、回転共鳴の直接的な観察と考えられます。

さらに、アセチレンの遷移双極子モーメントを高精度に決定しました[6]。図 5 は、決定した値を使って計算した吸収強度が測定結果とよく一致することを示しています。この結果は、DCS が縦軸 (吸光度) の精度についても高いことを示しており、環境ガス分析における高い感度が期待できます。

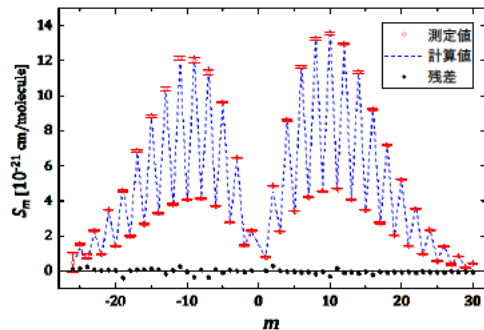


図5 アセチレンの吸収強度

おわりに

本稿では、我々が開発した高性能な DCS 装置が、複数のガス種の同時分析や分子衝突過程の各スピン依存性発見など、ガス分析から先端分子科学まで広く貢献できることを紹介しました。これ以外にも、偏光計測[7]や温度計測[8]など様々な応用研究を展開しています。今後、DCS が分光計測のスタンダードとなり、幅広い分野で発展をもたらすことが期待されます。

参考文献

[1] J. L. Hall, *Rev. Mod. Phys.* **78**, 1279 (2006).
 [2] T. W. Hänsch, *Rev. Mod. Phys.* **78**, 1297 (2006).
 [3] I. Coddington, *et al*, *Optica* **3**, 414 (2016).
 [4] S. Okubo, *et al*, *Appl. Phys. Express* **8**, 82402 (2015).
 [5] K. Iwakuni, *et al*, *Phys. Rev. Lett.* **117**, 143902 (2016).
 [6] S. Okubo, *et al*, *J. Mol. Spectrosc.* **341**, 10 (2017).
 [7] K. A. Sumihara, *et al*, *J. Opt. Soc. Am. B* **34**, 154 (2017).
 [8] Y. Shimizu, *et al*, *Appl. Phys. B* **124**, 71 (2018).