

令和 3 年 4 月 29 日

海外特別研究員最終報告書

独立行政法人日本学術振興会 理事長 殿

採用年度 2019 年度

受付番号 201960507

氏 名 西山 明子

(氏名は必ず自署すること)

海外特別研究員としての派遣期間を終了しましたので、下記のとおり報告いたします。

なお、下記及び別紙記載の内容については相違ありません。

記

1. 用務地（派遣先国名）用務地：トルン（国名：ポーランド）

2. 研究課題名（和文）※研究課題名は申請時のものと違わないように記載すること。

赤外光周波数コムを用いたフリーラジカル及び短寿命分子の広帯域高感度分光計測

3. 派遣期間：平成 31 年 4 月 1 日 ～ 令和 3 年 3 月 31 日

4. 受入機関名及び部局名

受入機関名：ニコラス・コペルニクス大学

部局名：原子・分子・光物理学科

5. 所期の目的の遂行状況及び成果…書式任意

書式任意 (A4 判相当 3 ページ以上、英語で記入も可)

(研究・調査実施状況及びその成果の発表・関係学会への参加状況等)

(注)「6. 研究発表」以降については様式 10－別紙 1～4 に記入の上、併せて提出すること。

本研究課題の目的は、光コム分光法を用いた赤外時間分解分光システムを開発し、 NH_2 ラジカルとホルムアルデヒドによるホルムアミドの生成反応過程を明らかにすることであった。派遣期間一年目には主に、分光システムの開発と反応・生成分子の赤外スペクトル解析を行い、2年目には時間分解分光によるホルムアミドの生成反応過程の研究を行うことを目指した。

< 1 年目 >

■ 赤外光周波数コムの開発

研究計画においては、派遣開始の時点で分光光源の製作が終了していることを想定した。分光光源として、モード同期 Yb ファイバーレーザーを励起光とする光パラメトリック共振器を構成し、3-5 μm 帯の赤外光周波数コムを得るものである。しかしながら、派遣開始前の段階では光パラメトリック発振が確認できなかった。その原因として、励起光として用いたモード同期 Yb ファイバーレーザーのパルスピーク強度が、非線形過程である光パラメトリック発振を得るために不十分であることが考えられた。そこで、より高いピークパワーを得るために、新たにモード同期 Yb ファイバーレーザーを設計、製作した (図 1)。それまで使用していたレーザーの以下の点を変更して製作した。

- ・パルス繰り返し周波数：1 GHz $\rightarrow$ 125 MHz
- ・パルス圧縮後のパルス時間幅：200 fs $\rightarrow$ 175 fs
- ・モード同期：過飽和吸収体を使用 $\rightarrow$ 非線形偏波回転
- ・平均出力パワー (10 W 励起時)：3 W $\rightarrow$ 6 W

レーザー共振器長を長く設計し、パルスの繰り返し周波数を 8 倍小さく設計したことで、同じ平均パワーでもパルスピーク強度は 8 倍となる。光増幅器にはチャープパルス増幅の手法を用いるが、シングルモードファイバーを用いたよりシンプルな構成に変更したことで、パルスの時間幅が改善された。また、アンプシステムの最適化によって平均出力パワーも向上した。

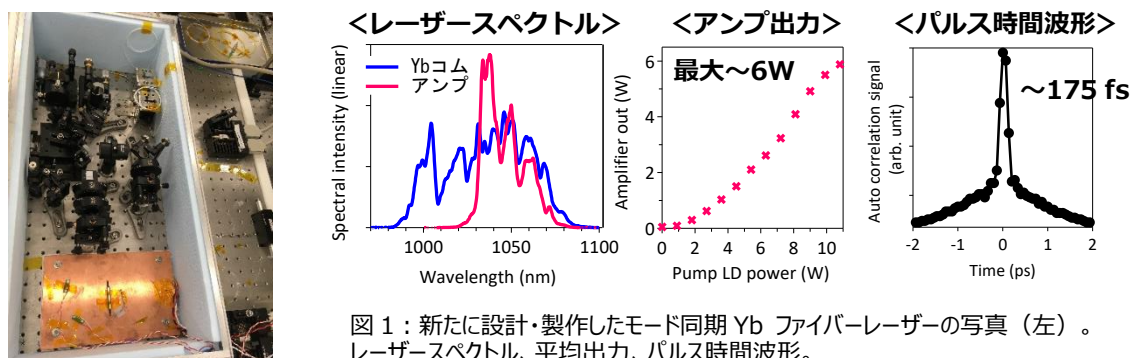


図 1：新たに設計・製作したモード同期 Yb ファイバーレーザーの写真 (左)。レーザースペクトル、平均出力、パルス時間波形。

このレーザーを励起光とした光パラメトリック共振器を構成した (図 2)。共振器はフリースペクトラルレンジを 250 MHz とした。励起レーザーを変更したことで、共振器内のパワーが発振閾値を上回り、光パラメトリック発振が確認された。共振器内では、励起光を入射した結晶の位相整合条件によって決まる波長のアイドラー光 (3-5 μm) とシグナル光 (約 1.5 μm) が増幅される。発振した光パラメトリック共振器の出力には、励起光、アイドラー光、シグナル光の様々な組み合わせの和周波発生光が観測されるため、オレンジ色や青色の光が図 2 の写真に見られている。

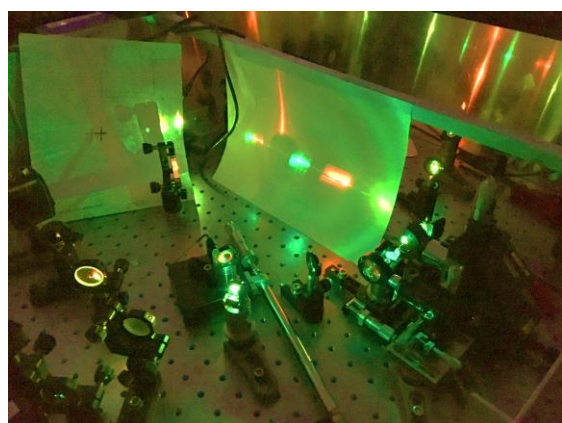
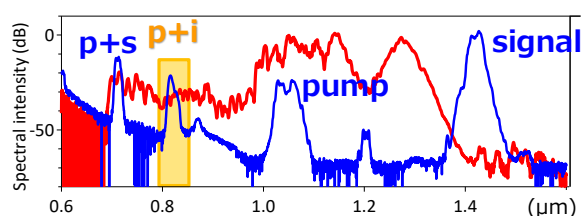


図 2：発振した光パラメトリック共振器の写真 (右)。共振器出力の可視-近赤外スペクトル (下、青)。



アイドラー光出力は光周波数コムとしての性質を持つため、繰り返し周波数とオフセット周波数をマイクロ波標準に安定化すれば、精確に周波数が決定された分光光源となる。アイドラー光の繰り返し周波数は励起光の繰り返し周波数と同じであるから、モード同期 Yb ファイバーレーザーの繰り返し周波数をマイクロ波標準に安定化した。オフセット周波数は、(励起光+アイドラー光)の和周波成分と、フォトニック結晶ファイバを用いて広帯域化した励起光のビート信号に観測される(図3、左)。このビート信号の線幅は、100-300 kHz であり、本研究が目指す応用においては十分に狭線幅なレーザー光源が得られたといえる。このビート信号をマイクロ波信号に安定化した。安定化は、光パラメトリック共振器の共振器長にフィードバックすることで行った。安定化したビート信号の周波数安定度は、およそ 15 分間の測定で標準偏差は 12 Hz となり、十分に高い周波数安定度が得られた。

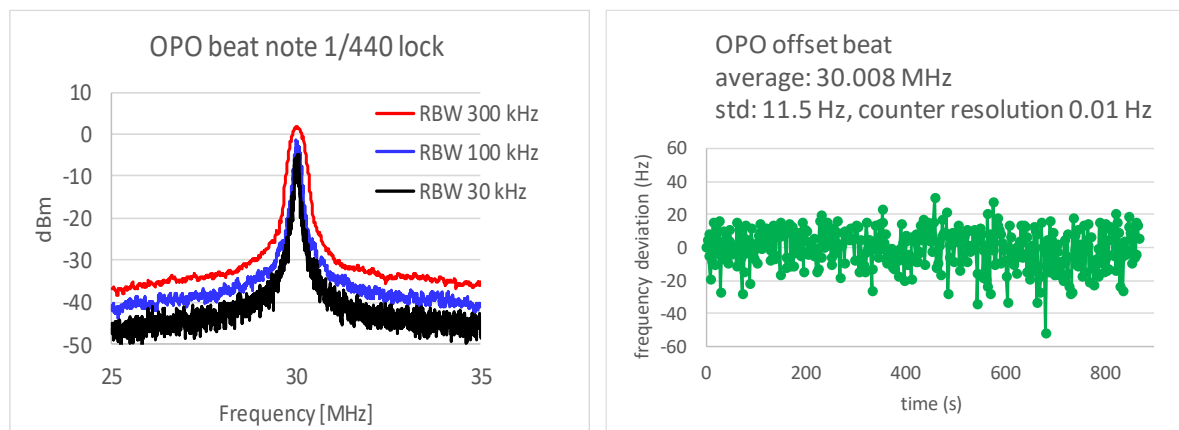


図 3：アイドラー光のオフセット安定化。和周波成分と励起光とのビート信号（左）。周波数カウンターで測定されたビート信号の周波数安定度（右）。

■ 中赤外光コムフーリエ変換分光計の開発とアイドラー光出力の評価

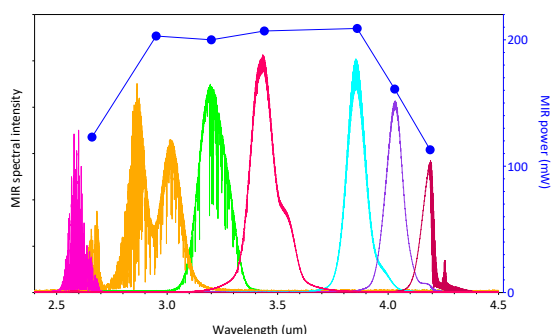


図 4：フーリエ変換分光計で取得した光パラメトリック発振器のアイドラー出力スペクトル。青プロット（右縦軸スケール）はアイドラー出力パワー。

光周波数コムの分光手法としては、フーリエ変換分光法を用いることとした。計画の段階では、VIPA システムを用いることも検討していたが、予算との兼ね合いから、より安価なフーリエ変換分光法を赤外分光計として用いることに決定した。フーリエ変換分光法では、干渉計で取得するインターフェログラム長さをコムのパルス間隔距離に一致させることで、光周波数コムのモード分解能でスペクトルが得られる。派遣先研究室では以前から近赤外光周波数コム用のフーリエ変換分光器を製作していたので、いくつかの光学部品を中赤外波長用に交換し中赤外光周波数コム用のフーリエ変換分光器を制作した。図4に、フーリエ変換分光計で取得した光パラメトリック発振器のアイドラー出力スペクトルをプロットした。2.5-4.3 μm の中赤外出力が得られている。2.5-3.3 μm 、4.2-4.3 μm に見られる吸収は、それぞれ空気中の水と CO_2 によるものである。本研究計画では、3 μm 付近に見られる N-H または C-H 伸縮振動を観測することを目指すので、その測定に適切な波長の中赤外光が得られた。またアイドラー光の平均出力パワーは 100 mW 以上であり、分子分光への応用に十分な出力パワーを実現している。

赤外光周波数コムと中赤外光コムフーリエ変換分光計の開発については、2019 年 9 月に行われた第 13 回分子科学討論会（名古屋大学）において発表した。

ラジカル測定に向けた分光システムの設計

フリーラジカル及び短寿命分子検出のために高感度な分光手法が必要とされるため、研究計画では共振器分光法を採用することを計画していた。しかしながら、共振器を構成するために必要な中赤外波長用の高反射かつ低分散ミラーの購入において、予算や納期の問題が生じたため、計画を変更しマルチパスセルを使った高感度分光法を採用することとした。マルチパスセルで得られる分子と光の相互作用長はハイフィネス共振器を用いた場合に劣るため、短寿命分子検出のための工夫が必要である。まず、データベースから与えられる吸収係数から、想定する圧力（10 mTorr）でのアンモニア分子の吸収スペクトルを計算し、十分な雑音信号比でスペクトル観測するための相互作用長について検討した。図5のように、相互作用長 10 m の場合には、最も強い吸収線では 50%以上の吸収がみられる。そこで、長さ 1.5 m のホワイトセルを設計した。UV レーザーのビーム径を考慮し、かつ赤外光と UV レーザーが小さい角度で入射するようになっており、ラジカル分子との長い相互作用長が得られる設計となっている。

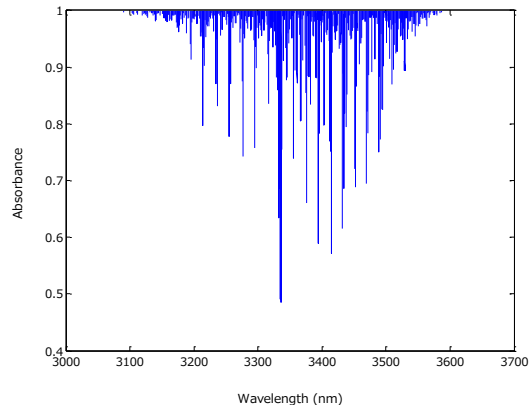


図 5：HITRAN データベースから計算した NH₃ の赤外吸収スペクトル。圧力 10 mTorr, 相互作用長 10m として計算。

< 2 年目 >

■ ラジカル測定用分光システムの準備状況

一年目終了の段階では、デザインしたマルチパスセルの納品と、UV レーザーのガス供給システムの整備ができ次第、ラジカル分子の分光計測に取り掛かることを予定していた。しかし、COVID-19 の影響により所属機関の物品購入に遅れが生じ、派遣期間が終了する 2021 年 3 月の段階でも必要物品が納品されなかった。そこで、反応・生成分子の赤外分光、時間分解分光によるホルムアミドの生成反応過程の研究については、次年度以降に共同研究として継続していくこととしている。

■ CO 分子の赤外分光

2 年目には物品の購入が難しい状態であり、かつ、実験室での活動が制限されていた。そこで、開発した赤外光周波数コム光源を用いてできる実験として、CO 分子基本振動遷移のラインシェイプの精密計測を行った。CO 分子の基本振動バンドは、4.6 μm 付近に観測される。しかしながら、1 年目に製作した光パラメトリック共振器の出力波長は、最も長波長で 4.3 μm までしか得られていなかった。これは光パラメトリック発振の入射パワー閾値が長波長になるほどに高くなり、製作した励起光源ではこの閾値を超えられなかったためである。そこで光パラメトリック発振の閾値を下げ、4.3 μm 以上の長波長出力を得るために、光パラメトリック共振器の構成を変更した。共振器長を 2 倍長くし、フリースpektralレンジ (FSR) を励起光と一致させたことで、光パラメトリック発振の閾値を低くすることがで

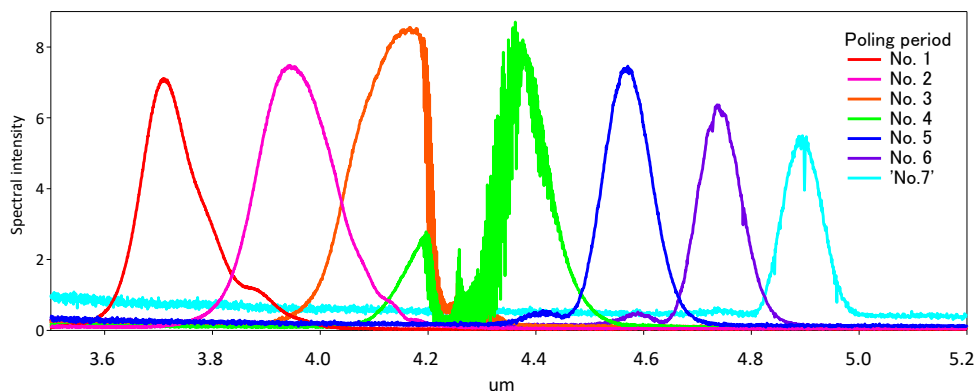


図 7：FSR 変更後の光パラメトリック発振器のアイドラー出力スペクトル

き、図 7 に示すように最長波長 $5\text{ }\mu\text{m}$ の出力を得た。

得られた $4.6\text{ }\mu\text{m}$ 出力を用いて、CO 基本振動バンドの測定を行った。光パラメトリック共振器の出力をサンプルガスを封入したセルに透過させ、透過光スペクトルをフーリエ変換分光計で観測した。フーリエ変換分光計では、光周波数コムのパルスの間隔を干渉信号の長さとも一致させることで、装置関数の影響を完全に取り除き、高い分解能を得ることができる。ラインシェイプの圧力依存性を調査するために、10-450 Torr で測定を行い、各測定は 50 回ずつ干渉信号を取得してフーリエ変換後にスペクトルを積算した。測定は窒素(N_2)とアルゴン(Ar)、それぞれと CO 分子の混合気体について行い、それぞれのバッファーガスが引き起こす圧力広がりの効果について精密な測定を行った。

図 8 に 400 Torr の測定で得られた CO-Ar 気体の基本振動バンドのスペクトルを示す。本測定で得られる信号雑音比はおよそ 500、装置関数の影響は完全に無視することができ、Voigt 関数を超えた精度でのラインシェイプ解析が可能となる。現在得られたスペクトルの解析を行っている。

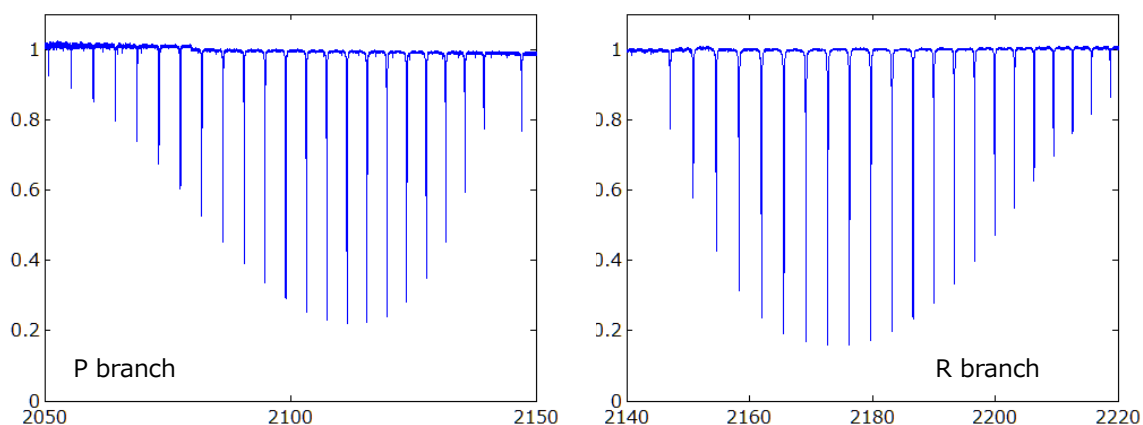


図 8 : CO-Ar 気体の基本振動バンドのスペクトル (400 Torr)