

Oral presentation | 3 Optics and Photonics : 3.7 Optical measurement, instrumentation, and sensor (formerly 3.8)

📅 Fri. Sep 22, 2023 1:00 PM - 5:45 PM JST | Fri. Sep 22, 2023 4:00 AM - 8:45 AM UTC | 🏠 A602 (KJ Hall)

[22p-A602-1~17] 3.7 Optical measurement, instrumentation, and sensor (formerly 3.8)

Minoru Tanabe(AIST), Hashiguchi Koji(AIST), Koyama Yuya(Chiba Institute of Technology)

1:00 PM - 1:15 PM JST | 4:00 AM - 4:15 AM UTC

[22p-A602-1] High-sensitivity Ethanol Concentration Measurement using the Goos-Hanchen Shift Measurement Guided-Mode Resonant Grating

○(M2)Hiroataka Shimizu¹, Akio Mizutani¹, Hisao Kikuta¹, Hiroaki Kawata¹ (1.Osaka Metro Univ.)

1:15 PM - 1:30 PM JST | 4:15 AM - 4:30 AM UTC

[22p-A602-2] Surface roughness improvement of poly-L-lysine/TiO₂-nanoparticles multilayer in hetero-core fiber optic refractive index sensor affected by layer-by-layer fabrication process

○Michiko Nishiyama¹, Kazuhiro Watanabe¹ (1.Soka Univ.)

◆ English Presentation

1:30 PM - 1:45 PM JST | 4:30 AM - 4:45 AM UTC

[22p-A602-3] Thickness measurement of coatings with innovative photothermal radiometry

○Jean Charvin¹ (1.Precitec Enovasense)

◆ Presentation by Applicant for JSAP Young Scientists Presentation Award

1:45 PM - 2:00 PM JST | 4:45 AM - 5:00 AM UTC

[22p-A602-4] *Enhanced sensitivity of refractive-index-sensing optical combby frequency multiplication based on THz comb*

○Masayuki Higaki¹, Shogo Miyamura¹, Shuji Taue², Yu Tokizane³, Eiji Hase³, Takeo Minamikawa³, Takeshi Yasui³ (1.Grad. Sch. Sci. Tech. Innov., Tokushima Univ., 2.Koch Univ. Tech., 3.pLED, Tokushima Univ)

◆ Presentation by Applicant for JSAP Young Scientists Presentation Award

2:00 PM - 2:15 PM JST | 5:00 AM - 5:15 AM UTC

[22p-A602-5] ASOPS-THz-TDS based on free-running Ti:Sapphire lasers

○Mayuri Nakagawa¹, Natsuki Kanda^{1,2}, Hidekazu Nakamae¹, Toshio Otsu¹, Isao Ito¹, Hidefumi Akiyama¹, Yohei Kobayashi¹, Ryusuke Matsunaga¹ (1.ISSP, The Univ. of Tokyo, 2.RAP, RIKEN)

2:15 PM - 2:30 PM JST | 5:15 AM - 5:30 AM UTC

[22p-A602-6] Analysis of spectra using processed data as training data in the neural network

○Masaki Oba¹ (1.JAEA)

2:45 PM - 3:00 PM JST | 5:45 AM - 6:00 AM UTC

[22p-A602-7] Upconversion Time-Stretch Infrared Spectroscopy (UC-TSIR)

Kazuki Hashimoto¹, Takuma Nakamura¹, Takahiro Kageyama¹, Venkata Ramaiah Badarla¹, Hiroyuki Shimada¹, Ryoichi Horisaki², ○Takuro Ideguchi¹ (1.Univ. of Tokyo, Sci., 2.Univ. of Tokyo, IST)

3:00 PM - 3:15 PM JST | 6:00 AM - 6:15 AM UTC

[22p-A602-8] Time-stretch broadband coherent Raman spectroscopy

Takuma Nakamura¹, Kazuki Hashimoto¹, ○Takuro Ideguchi¹ (1.The Univ. of Tokyo)

3:15 PM - 3:30 PM JST | 6:15 AM - 6:30 AM UTC

[22p-A602-9] Spectral Broadening of High Repetition Rate Optical Frequency Comb for Calibration of Spectrographs for Radial Velocity Measurements of Astronomical Objects (II)

○Tadashi Matsumoto^{1,2}, Sho Okubo², Ken Kashiwagi², Yoshiaki Nakajima¹, Hajime Inaba² (1.Toho Univ., 2.AIST.)

3:30 PM - 3:45 PM JST | 6:30 AM - 6:45 AM UTC

[22p-A602-10] Measurement time evaluation of dual-comb spectroscopy using two types of combs

○Ken Kashiwagi¹, Sho Okubo¹, Hajime Inaba¹ (1.AIST)

3:45 PM - 4:00 PM JST | 6:45 AM - 7:00 AM UTC

[22p-A602-11] Ultra-sensitive detection of 1-ppb level molecules by mid-infrared spectroscopy

○Tsubasa Endo¹, Shuntaro Tani¹, Soichi Taya¹, Yohei Kobayashi¹ (1.ISSP, Univ. Tokyo)

4:00 PM - 4:15 PM JST | 7:00 AM - 7:15 AM UTC

[22p-A602-12] Optical-fiber-based high-resolution time-stretch infrared spectroscopy

○(M2)Makoto Shoshin¹, Takahiro Kageyama¹, Kazuki Hashimoto¹, Takuma Nakamura¹, Takuro Ideguchi¹ (1.The Univ. of Tokyo)

4:30 PM - 4:45 PM JST | 7:30 AM - 7:45 AM UTC

[22p-A602-13] Measurement of an enhancement factor of Raman signals in cavity-enhanced coherent Raman spectroscopy

○Kohei Uemoto¹, Shin-ichi Zaitzu^{1,2}, Noritada Kaji^{1,2} (1.Grad. School of Eng. Kyushu Univ., 2.Ctr. For Fut. Chem. Kyushu Univ.)

4:45 PM - 5:00 PM JST | 7:45 AM - 8:00 AM UTC

[22p-A602-14] Development of Femtosecond Coherent Raman Spectroscopy Using a Hollow-Core Anti-Resonant Fiber

○(M2)Kensei Inayoshi¹, Shin-ichi Zaitzu^{1,2}, Noritada Kaji^{1,2} (1.Grad. School of Eng. Kyushu Univ., 2.Ctr. For Fut. Chem. Kyushu Univ.)

5:00 PM - 5:15 PM JST | 8:00 AM - 8:15 AM UTC

[22p-A602-15] Analysis of Hyperfine Structure and Isotope Shifts of KrI by Saturated Absorption Spectroscopy.

○Katsuki Nomura¹, Hidetoshi Shimada², Nobuo Nishimiya¹ (1.Tokyo Polytechnic Univ. of Grad., 2.Tokyo Polytechnic Univ.)

5:15 PM - 5:30 PM JST | 8:15 AM - 8:30 AM UTC

[22p-A602-16] Accurate measurement of water isotope ratios using CRDS

○Koji Hashiguchi¹, Ikuhiko Saito¹ (1.NMIJ/AIST)

5:30 PM - 5:45 PM JST | 8:30 AM - 8:45 AM UTC

[22p-A602-17] Analysis of CO₂ gas concentration during carbon nanotube growth in vacuum using NDIR method

○Sangwoon Park¹ (1.Setunan Univ.)

グースヘンシェンシフト計測式共鳴格子を用いた 高感度なエタノール濃度測定

High-sensitivity Ethanol Concentration Measurement

using the Goos-Hänchen Shift Measurement Guided-Mode Resonant Grating

大阪公大工, °(M2) 清水 裕貴, 水谷 彰夫, 菊田 久雄, 川田 博昭

Osaka Metropolitan Univ., °Hiroataka Shimizu, Akio Mizutani, Hisao Kikuta, Kawata Hiroaki

E-mail: sa22052m@st.omu.ac.jp

1.はじめに

血液中のタンパク質や唾液中のウイルスの濃度を高感度に測定するバイオセンサが求められている。測定試料を蛍光標識して測定を行うラベリング方式では試料本来の性質が損なわれてしまう。高感度かつラベルフリーなセンサとして共鳴格子(GMRG)センサがあり、レーザーを当てその反射光の反射率や位相などの応答をみることにより試料に影響を与えることなく測定ができる。共鳴格子の中でも入射光と反射光の位置のずれであるグースヘンシェンシフト(GH シフト)を計測する方式は特に高感度であり、また測定装置に機械駆動部を必要としないため高速(0.2s~)な測定が可能となる。本研究ではバイオセンサへの利用を目的として、共鳴格子による GH シフト計測を行い、エタノール溶液の濃度を $1.19 \times 10^4 \mu\text{m}/\text{RIU}$ の感度で測定することに成功した。

2.GH シフト計測によるエタノール濃度測定

共鳴格子の概略図を Fig.1 に示す。共鳴格子に特定の角度で光を入射すると、共鳴現象が起こり大きな GH シフト(数 $10\mu\text{m}$ ~)が得られる。GH シフトと金膜上にある試料の屈折率の間に線形関係が成り立つため GH シフトを計測することで試料の屈折率を算出することができ、屈折率から濃度が導ける。試料溶液に水を用いて角度を変えながら GH シフトを計測すると特定の角度において GH シフトのピークが出ることが確認できた(Fig.2(a))。共鳴角度: 64.65° , GH シフトのピーク: $54.1\mu\text{m}$, ピークの半値幅: 0.65° であった。次に、入射角度を共鳴角度で固定し、エタノールの屈折率を $1.33345 \sim 1.33456$ の範囲で変えながらそのときの GH シフトを計測した。GH シフトとエタノールの屈折率の間に線形関係が成り立ち、相関係数: 0.99 , 感度(傾き): $1.19 \times 10^4 \mu\text{m}/\text{RIU}$ であった(Fig2(b))。光位置センサ(PSD)の位置分解能 $0.2\mu\text{m}$ から見積もると、このセンサの屈折率分解能は $1.68 \times 10^{-5} \text{RIU}$ となる。

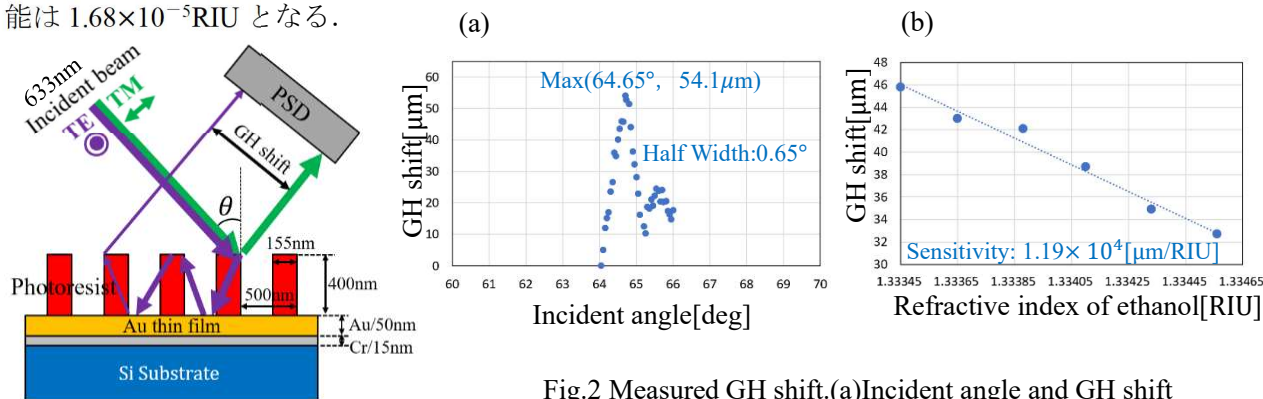


Fig.2 Measured GH shift.(a)Incident angle and GH shift

(b)Refractive index of ethanol and GH shift

Fig.1 Schematic illustration of GMRG.

Poly-L-lysine/酸化チタン微粒子による多層膜ヘテロコア光ファイバ 屈折率センサの Layer-by-layer 法における表面粗さの改善と感度への影響

Surface roughness improvement of poly-L-lysine/TiO₂-nanoparticles multilayer in hetero-core fiber optic refractive index sensor affected by layer-by-layer fabrication process

創価大理工¹ ○西山 道子¹, 渡辺 一弘¹

Soka Univ.¹, ○Michiko Nishiyama¹, Kazuhiro Watanabe¹

E-mail: mnishiya@soka.ac.jp

1. はじめに

光ファイバによる屈折率センサは、その周囲に環境情報によって屈折率が変化する感受性膜を利用することで、水素ガスや温度、pH など多種多様な情報が検出可能となる^[1]。我々は、融着接続によって作製されるために機械的強度を保持したまま光ファイバ外界に伝搬光を取り出すことが可能なヘテロコア構造光ファイバを用いて、表面プラズモン共鳴、また誘電体多層膜による多層膜反射を利用した屈折率センサを提案している^[2,3]。中でも、poly-L-lysineと酸化チタン(TiO₂)微粒子による多層膜を用いた屈折率センサでは、layer-by-layer(LbL)法によるウェットプロセスで光ファイバ外周に多層膜を形成する。これまでに、多層膜による特定波長での吸収を利用した高感度屈折率センサの有用性を確認している^[3]。しかし、静電相互作用に基づく成膜工程のため、膜の表面状態が成膜時の温度、湿度の影響を受けやすい。

そこで本報告では、poly-L-lysine/ TiO₂ 微粒子の多層膜ヘテロコア光ファイバ屈折率センサの LbL 法成膜工程での TiO₂ 固定化後の乾燥時間に着目して膜の表面粗さの改善を図り、屈折率感度への影響を明らかにしたので報告する。

2. 実験構成

Fig. 1(a)に LbL 法で作成されたヘテロコア光ファイバ屈折率センサの構成を示す。コア径 50 μm のマルチモード光ファイバに、コア径 3 μm のシングルモード光ファイバを 15 mm 挿入し、融着接続によってヘテロコア構造を作製した。多層膜の成膜は、ヘテロコア光ファイバ表面を純水で洗浄、乾燥した後に、濃度 10 Mmol の poly-L-lysine 水溶液に 6 分間浸漬し、光ファイバ表面を正に帯電させ、その後、純水で洗浄し乾燥させる。次に、負に帯電した TiO₂ 微粒子分散溶液(濃度 17 %, 粒径 6 nm)に 40 秒間浸漬させ固定化し、余分な TiO₂ 微粒子を除去するため純水で洗浄の後に乾燥させた。この TiO₂ 固定化の後、洗浄までの乾燥時間を 10, 20, 30 秒と変化させて多層膜光ファイバ屈折率センサを作製した。Fig. 1(b)に示すように、乾燥時間の延長に伴い、TiO₂ 微粒子が余分に付着していることが観察された。本報告では、ポリリジンと TiO₂ 微粒子の多層膜を 4 層とし実験的に評価を行った。白色光源(帯域 400–1800 nm)からの出力をヘテロコア光ファイバセンサに入射し、透過光のスペクトルを分光器(帯域 400–1000 nm)にて観測した。

屈折率特性の取得時には、ヘテロコア部を挟んだ両側を光ファイバ用クランプを用いてファイバが弛ま

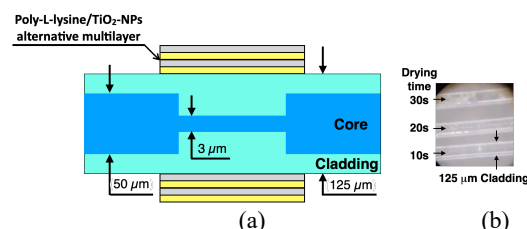


Fig. 1 Hetero-core fiber optic sensor structure with multilayer film of poly-L-lysine and TiO₂ nanoparticles: (a) overview, (b) photo of the fiber surfaces with different drying time.

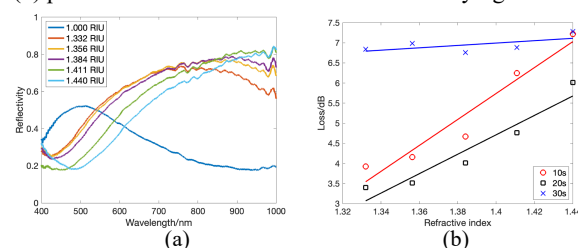


Fig. 2 Characteristics of the proposed refractive index sensors: (a) transmitted spectra, and (b) optical loss change at 500 nm wavelength focusing on the drying time in LbL process.

ないように固定し、ヘテロコア部に屈折率が調整されたグリセリン水溶液(RIU: 1.333, 1.3562, 1.3841, 1.4108, 1.4407)が接触するように滴下して評価を行った。

3. 実験結果

Fig. 2(a)に乾燥時間 10 s で作製された屈折率センサの透過スペクトル特性を示す。Fig. 2(a)に示す通り、透過スペクトルは、1.333 RIU において波長 430 nm 近傍で吸収を生じ、外界屈折率上昇に従って、吸収ピークの長波長側へのシフトが確認された。LED 光源による単一波長による測定を想定し、波長 500 nm における光損失に着目し、提案センサの成膜時の乾燥時間を変えた際の屈折率特性を Fig. 2(b)に示す。乾燥時間を短くすることで、屈折率感度が向上し、乾燥時間 10 s において 32.3 dB/RIU の感度を確認された。これは TiO₂ 微粒子膜の表面粗さが軽減した結果、透過光スペクトルの先鋭度が改善したためである。

4. おわりに

LbL 法で作製された多層膜ヘテロコア光ファイバ屈折率センサにおいて、TiO₂ 微粒子固定化後の乾燥時間を短縮化したことで、屈折率感度向上することを実験的に明らかにした。

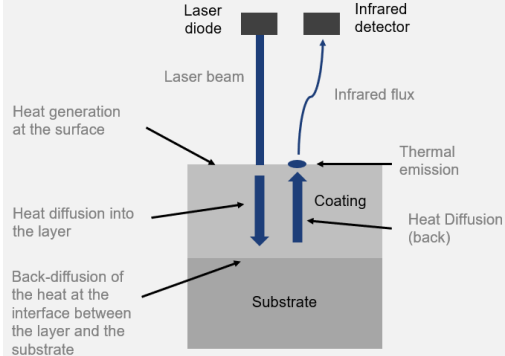
参考文献

- [1] XD Wang et al., Anal. Chem. 2020, 92, 1, 397–430.
- [2] M. Iga, et al., Sens. Actuators B Chem. 106, 363–368 (2005).
- [3] 後藤昌史他, 信学技報, Vol. 121, No. 376, 13-16 (2022).

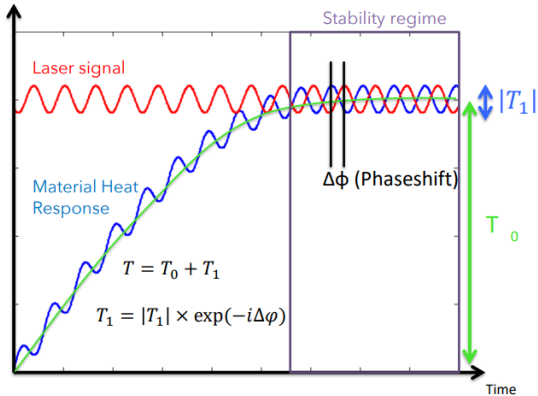
Thickness measurement of coatings with innovative photothermal radiometry.
G. Bruno, J. Inard-Charvin Precitec Enovasense.

The control of the thickness of the coatings is one of the main issues that faces the coatings industry. Quality concerns are high to ensure that a correct thickness has been deposited for coatings so that performances or esthetical functions are fulfilled. Existing techniques, although widespread and effective for some applications cannot measure all coatings and have strong limitations. Indeed, cross section measurement requires destroying the part analyzed. Magnetic, eddy current or Xray fluorescence technologies can only measure on some metals and have strong implementation limitations. Photothermal radiometry (PTR), by using a different physical principle, offers new possibilities in terms of materials measured and industrial implementation. The principle of PTR as well as sensor layouts based on PTR will be presented. Results on the measurement of anticorrosion zinc paint will be discussed.

Principle of Laser Photothermal radiometry



A continuously sine-modulated laser diode (at frequency f_m) is used to create a nondestructive local heating T . The materials heat response (T) is at the same frequency f_m but with a phaseshift ($\Delta\Phi$) and an amplitude ($|T_1|$) linked to the thermal properties of the material and to its thickness. By measuring the heat with a thermal detector, this full process is contactless.



The Heat Equation can be written:

$$\rho C * \frac{\partial T1(r,z)}{\partial t} = k * \Delta(T1(t,r,z)) + P(t,r,z)$$

Where Δ is the Laplace Operator, ρC is the calorific value by volume ($J/K.m^3$), k is the thermal conductivity ($W.m^{-1}.K^{-1}$), P is the heat production by volume (W/m^3). The thickness of the layer is d (m). Index c for coating and s for substrate hereunder. Solving this equation using a Fourier Transform and an Hankel transform:

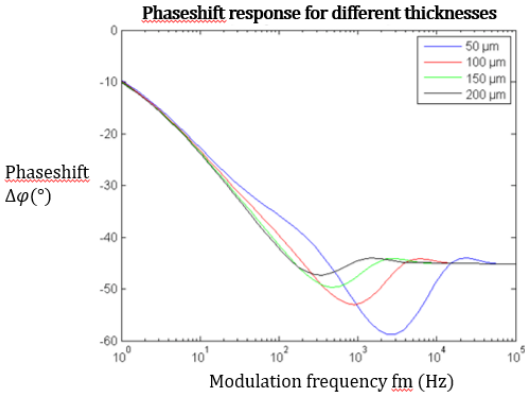
$$\Delta\varphi = \arg(\int_0^{+\infty} \frac{1/2 \times \exp(-x^2/4)}{\kappa_1^2 - \alpha_c^2}$$

$$\times \left\{ \frac{e^{-\kappa_1 d}}{\kappa_1 D} \left[(e^{-\alpha_c d} - e^{-\kappa_1 d}) \left(1 + \frac{k_s \kappa_2}{h} \right) + \left(e^{-\kappa_1 d} - \frac{\kappa_1}{\alpha_c} e^{-\alpha_c d} \right) \frac{k_s \kappa_2}{k_c \kappa_1} \right] + \left(1 - \frac{\alpha_c}{\kappa_1} \right) \right\} dx$$

Where: $D = (1 + e^{-2\kappa_1 d}) \frac{k_s \kappa_2}{k_c \kappa_1} + \left(1 - \frac{k_s \kappa_2}{h} \right)$

$$\kappa_1 = \sqrt{x^2/r_0^2 - 2\pi i f_m \rho_c C_c/k_c} \qquad \kappa_2 = \sqrt{x^2/r_0^2 - 2\pi i f_m \rho_s C_s/k_s}$$

Plotting this phaseshift as a function of the modulation frequency for different thicknesses:



Using a specific frequency such as will allow to measure the thickness: at this frequency, we see a correlation between the thickness and the phaseshift.

Application to zinc paint measurement:

Using a sensor based on PTR made by Enovasense, A measurement of a Zinc paint layer deposited on steel. Using a small laser spot size (here 0.3mm in diameter) one can measure inside very narrow areas such as screw threads.



A comparison between PTR and other techniques reveals a strong correlation. PTR also provides better repeatability for such coatings.

Thickness (μm)	Cross section	Eddy current	X-Ray	PTR
Correlation with reference	Destructive reference	98%	99%	99%
Standard deviation	Destructive reference	3.34	1.25	0.02

Conclusion:

Photothermal Radiometry is a technique that by its principle allows measurement in all materials. It is thus well suited to measure coatings that due to their nature are difficult to measure with other techniques (Ceramics, carbon, metals,...). PTR also allows a measurement that is nondestructive (heat elevation of around 5°C), non-contact (Typ. Working distance 40mm thanks to the laser and thermal detector), fast (up to 100 measures/s). Therefore, it is a good candidate to be integrated in the production line. Precitec Enovasense offers Industry ready sensors used in hundreds of processes today.

THz コム周波数通倍による屈折率センシング光コムの高感度化
Enhanced sensitivity of refractive-index-sensing optical comb
by frequency multiplication based on THz comb

徳島大院創成¹, 高知工科大², 徳島大 pLED³

○(M1) 檜垣将之¹, (D3) 宮村祥吾¹, 田上周路², 時実悠³, 長谷栄治³, 南川丈夫³, 安井武史³

Grad. Sch. Sci. Tech. Innov., Tokushima Univ.¹, Koch Univ. Tech.², pLED, Tokushima Univ.³

○M. Higaki¹, S. Miyamura¹, S. Taue², Y. Tokizane³, E. Hase³, T. Minamikawa³, and T. Yasui³

E-mail: higaki@femto.me.tokushima-u.ac.jp <https://femto.me.tokushima-u.ac.jp>

<https://www.youtube.com/@takeshiyasui2792/>

ファイバー光コム共振器内にマルチモード干渉ファイバーセンサーを組み込み、光コムの光/電気周波数変換機能を用いて、電気周波数信号（繰り返し周波数 f_{rep} ）として読み出す屈折率センシング光コム[1-3]は、電気周波数標準を基準とした高精度な屈折率計測が可能である。しかし、屈折率依存型 f_{rep} シフトは数十～数百 Hz と微小なため、この周波数変化を増幅することが求められている。本講演では、THz 帯まで展開された f_{rep} 高次高調波（THz コム）と CW-THz 光源のビート信号検出により、 f_{rep} シフトを周波数通倍する手法を報告する。

光コム（繰り返し周波数 f_{rep} ）を THz 検出用光伝導アンテナに入射すると、 f_{rep} 高調波コムであるフォトキャリア THz コム（周波数 mf_{rep} ）が光伝導アンテナ内部に生成される（図 1）。ここで、CW-THz 波（周波数 f_{THz} ）を光伝導アンテナに入射すると、最隣接した THz コムモードとのビート信号（周波数 $f_b = |f_{THz} - mf_{rep}|$ ）が RF 帯に生成される。次に、屈折率変化により f_{rep} が $f_{rep} + \delta f_{rep}$ にシフトすると、 f_b も $f_b + \delta f_b$ にシフトする。 f_{THz} が一定であるとする、 $f_b - \delta f_b = |f_{THz} - m(f_{rep} + \delta f_{rep})|$ となり、両式の差分から $\delta f_b = -m\delta f_{rep}$ となり、 δf_{rep} を m だけ周波数通倍して計測可能になる。

原理確認のため、CW-THz 波（ $f_{THz}=99,007,119,998\text{Hz}$ ）を光伝導アンテナに入射した状態で、光コムの f_{rep} （ $=81,823,757\text{Hz}$ ）が 100Hz （ $=\delta f_{rep}$ ）変化する前後の f_b 信号スペクトルの比較を図 2 に示す。両者の比較から、 δf_b が $-121,001\text{Hz}$ であり、これは δf_{rep} を THz コム最隣接モード次数 ($m=1210$) だけ周波数通倍した結果に厳密に一致している。

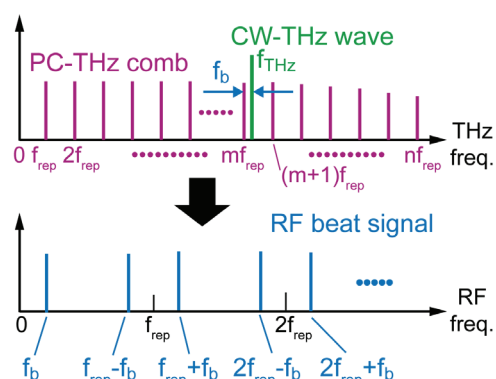


図 1 測定原理

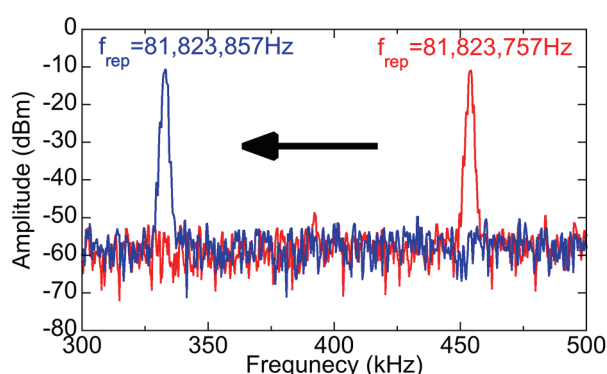


図 2 実験結果

[1] R. Oe *et al.*, Opt. Express **26**, 19694-19706 (2018).

[2] R. Oe *et al.*, Jpn. J. Appl. Phys. **58**, 0912 (2019).

[3] R. Oe *et al.*, Opt. Express **27**, 21463-21476 (2019).

フリーランニングの Ti:Sapphire レーザーによる非同期サンプリング式 テラヘルツ時間領域分光

ASOPS-THz-TDS based on free-running Ti:Sapphire lasers

東大物性研¹, 理研光量子セ² ○(D)中川 真由莉¹, 神田 夏輝^{1,2}, 中前 秀一¹, 乙津 聡夫¹,
伊藤 功¹, 秋山 英文¹, 小林 洋平¹, 松永 隆佑¹

ISSP, The Univ. of Tokyo¹, RAP, RIKEN², °Mayuri Nakagawa¹, Natsuki Kanda^{1,2}, Hidekazu
Nakamae¹, Toshio Otsu¹, Isao Ito¹, Hidefumi Akiyama¹, Yohei Kobayashi¹, Ryusuke Matsunaga¹

E-mail: mayuri_nakagawa@issp.u-tokyo.ac.jp

非同期サンプリング(ASOPS)法を用いたポンププローブ分光計測や時間領域分光計測は、繰り返し周波数 f_r がわずかに異なる二つのパルス光源を用いることで遅延時間を自動的に走査できるため、1 スキャンの高速性と周波数分解能のトレードオフを克服する手法として注目されている。テラヘルツ時間領域分光法(THz-TDS)においても ASOPS により機械式光学遅延機構を使わずに長い時間窓の計測が可能であり、分解能を活かした有毒ガスの検知や、小型な測定部と高速性を活かした社会実装が期待されている[1,2]。一方で測定される時間軸の線形性を担保するには、二光源の f_r の差 $\Delta f_r = f_{r2} - f_{r1}$ を安定にするために精密なフィードバック制御やデュアルコムレーザーあるいは周波数参照用 CW レーザーが必要であり、より簡便な装置開発が求められている。

そこで我々はフィードバック制御しない自作 Yb ファイバーレーザーを用いて、ジッターの大きい ASOPS 信号の時間波形と同時に Δf_r の高調波を電圧波形として記録することで、信号取得後の時間軸補正を実現する手法を最近開発した[3]。今回の発表では、この補正法を発展させ市販の Ti:Sapphire レーザーをフリーランニングの状態を用いて ASOPS-THz-TDS 測定を実現した成果を報告する。より短パルスの Ti:Sapphire レーザーと光伝導スイッチ及び ZnTe 結晶を用いることで、テラヘルツ波の発生検出が高効率かつ広帯域になり、また補正で時間軸の線形性が回復されたことで広帯域の信号積算が可能になった結果、わずか 1 s の測定で 25 GHz の分解能で 3 THz 程度の高周波帯までスペクトルを得ることができた。さらに約 4 分の測定では、2 THz のスペクトルパワーについて以前の実験[3](約 16 分)より 38 dB 高い信号対雑音比が得られた(Figure)。また、時間経過による繰り返し周波数のドリフトに対し堅牢化するために補正用回路を広帯域化し、 $\Delta f_r \sim 140$ Hz の測定を実証した。本研究によってあらゆるパルス光源で ASOPS が可能になり、システムの広帯域化・堅牢化にも成功したため、今後幅広いガス種の高感度分析や短パルスを活かしたポンプ測定への応用が期待される。

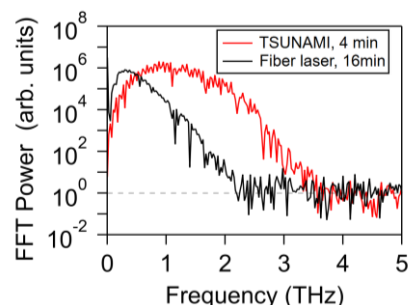


Figure. Comparison of THz power spectra with different light sources

[1] T. Yasui *et al.*, Appl. Phys. Lett. **87**, 061101 (2005).

[2] M. Nakagawa *et al.*, Opt. Express **30**, 29421 (2022).

[3] M. Nakagawa *et al.*, Opt. Express **31**, 19371 (2023).

加工データを学習データに用いたニューラルネットワークによるスペクトル解析

Analysis of spectra using processed data as training data in the neural network

日本原子力研究開発機構¹ ○大場正規¹

JAEA¹, ○Masaki Oba¹

E-mail: ohba.masaki@jaea.go.jp

LIBSなどで得られた多元素スペクトルデータの解析方法としてニューラルネットワークによる解析システムの構築を行っている(参考文献1)。学習データは多い方が、精度が上がると期待されるが、多くの実試料を作製するのは時間と労力を必要とする。そこで Gd_2O_3 、 TiO_2 、 ZrO_2 それぞれのスペクトルデータを、比率を変えてデータ上で混合して462種類の加工した学習データを作成し、学習させた。その後、マイクロ波 LIBS 測定で得られた実試料のデータ62種類の各元素間の含有比率を解析し、その特性を調べた(参考文献2)。

今回用いたニューラルネットワークは、前回同様、入力層-畳み込み層-中間層(1層)-出力層という構成で、畳み込み層は10ノード40パターン用いた(参考文献3)。加工データ上の混合割合と実試料の含有比率は一致しないため、解析値はそのままでは実試料の含有比率を示していない。そのため例えば、GdとTiの真の含有比率の比($Gd(True)/Ti(True)$)が解析値の比($Gd(Anal)/Ti(Anal)$)に比例するとして、実試料の真値と解析値の校正曲線を作成する(図1)。これらを基に解析値を換算し含有比率を求める(図2(a))。その結果、真値との差およそ $\pm 10\%$ で含有比を求められた(図2(b))。

限られた実試料データを加工して学習データを作成できる可能性が示された。

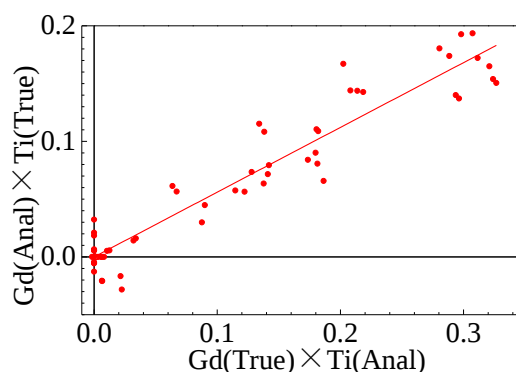


図1 校正曲線 (GdとTiの例)

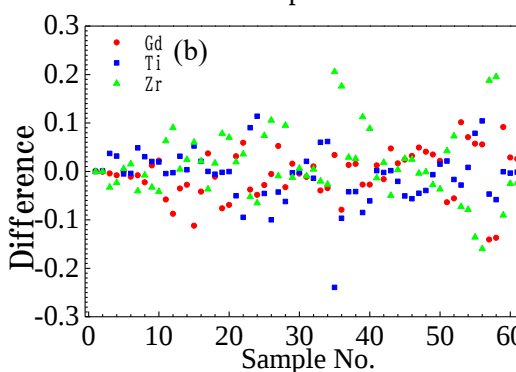
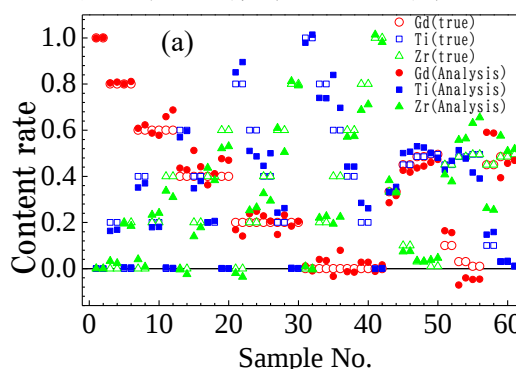


図2 各元素の含有率の真値と解析値
(a) 真値と解析値
(b) 真値と解析値の差
(縦軸は1.0を100%としている。)

参考文献

1. 大場正規, 2020 年応用物理学会春季講演会, 15a-PA2-3
2. M. Oba, et. al., Jap. J. Appl. Phys.59, 062001 (2020)
3. 大場正規, 2022 年応用物理学会春季講演会, 24p-P06-7

上方変換タイムストレッチ赤外分光法

Upconversion Time-Stretch Infrared Spectroscopy (UC-TSIR)

東大理¹, 東大情理², 橋本和樹¹, 中村卓磨¹, 影山豪大¹,

Venkata Ramaiah Badarla¹, 島田紘行¹, 堀崎遼一², [○]井手口拓郎¹

The Univ. of Tokyo (Science¹, IST²), Kazuki Hashimoto¹, Takuma Nakamura¹, Takahiro Kageyama¹,

Venkata Ramaiah Badarla¹, Hiroyuki Shimada¹, Ryoich Horisaki², [○]Takuro Ideguchi¹

E-mail: ideguchi@ipst.s.u-tokyo.ac.jp

赤外分光法は分子の基準振動を介して被測定物を非破壊的に同定する優れた分析手法であり、幅広い分野で利用されている。これまで主に時間変動しない試料の測定に用いられてきたが、近年のスペクトル取得レートの向上により、高速現象の追跡や膨大な数のスペクトルの短時間解析などへの応用が期待され始めた。デュアルコム赤外分光法などの高速フーリエ変換赤外分光法 (FTIR) の発展により、数 100 万スペクトル/秒程度が実現しているが、信号対雑音比 (SNR) の制限により頭打ちとなっている [1,2]。我々は、FTIR と比較して約 $M^{1/2}$ (M : スペクトル点数) 倍 SNR が高いタイムストレッチ赤外分光法 (TSIR) を開発し、8000 万スペクトル/秒の高速計測を実現した [3]。しかし、このシステムは損失の大きな赤外領域の素子で構成されていたため、スペクトル点数が 30 程度に限られ、SNR の利得が十分に発揮されていなかった。

本研究では、1000 スペクトル点からなる赤外スペクトルを 1000 万スペクトル/秒のレートで取得可能な上方変換タイムストレッチ赤外分光法 (Upconversion TSIR, UC-TSIR) を開発した (Fig. 1(a)) [4]。上方変換技術を用いて赤外吸収スペクトルを通信波長帯に変換することで、TSIR におけるパルスの時間伸長および検出を通信用光ファイバーと InGaAs 検出器で効率良く行うことができる。その結果、従来 TSIR と比較して 30 倍以上のスペクトル点数の向上、400 倍程度のスペクトル分解能の向上を達成した。原理検証実験として、メタンガスの高分解能赤外吸収スペクトルを 1000 万スペクトル/秒で測定した (Fig. 1(b))。生体分子の構造変化や燃焼反応などの不可逆的な高速現象の計測や、ハイパースペクトラルイメージングの短時間化などへの利用が期待される。

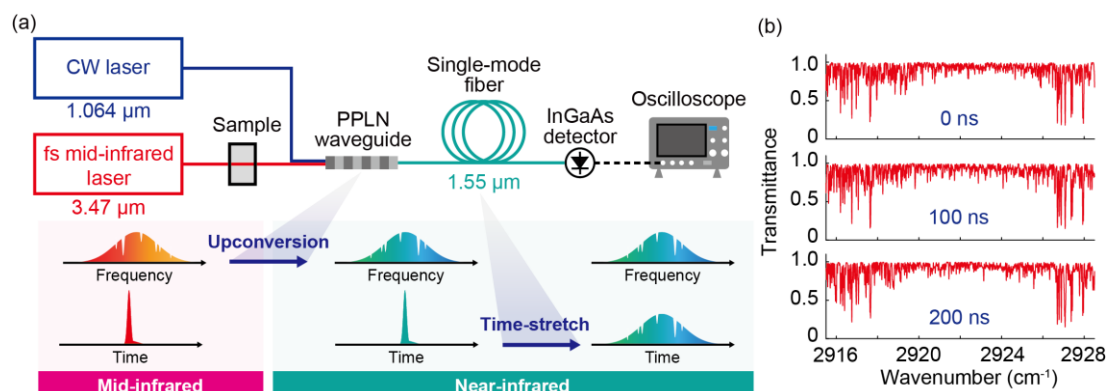


Fig. 1(a): Schematic of upconversion TSIR. PPLN: periodically-poled lithium niobate. (b): Transmittance spectra of gas-phase CH₄ molecules measured at a rate of 10 Mspectra/s.

References

- [1] Klocke, J. L. *et al.* Anal. Chem. **90**, 10494 (2018). [2] Yu, M. *et al.* Nat. Commun. **9**, 1869 (2018).
[3] Kawai, A. *et al.* Commun. Phys. **3**, 152 (2020). [4] Hashimoto, K. *et al.* Light Sci. Appl. **12**, 48 (2023).

タイムストレッチ広帯域コヒーレントラマン分光 Time-stretch broadband coherent Raman spectroscopy

東大理¹, 中村卓磨¹, 橋本和樹¹, [○]井手口拓郎¹

The Univ. of Tokyo¹, Takuma Nakamura¹, Kazuki Hashimoto¹, [○]Takuro Ideguchi¹

E-mail: ideguchi@ipst.s.u-tokyo.ac.jp

ラマン分光は分子指紋領域を可視・近赤外の比較的導入しやすい光源によってラベルフリーで計測できるため、化学分野だけでなく、生物医学や材料工学に至るまで広く利用されている。しかしながら、ラマン分光は低い散乱断面積を持つため、高い信号対雑音比 (SNR) を得るために長い積算時間を要し、様々な面で応用上の制限となっていた。この状況は、CARS (Coherent anti-Stokes Raman Scattering) や SRS (Stimulated Raman Scattering) に代表されるコヒーレントラマン散乱による高 SNR 化と様々な高速分光手法により改善されつつあるが、広帯域ラマン分光における最速の取得レートは 10-100 kSpectra/s 程度に留まっている。

本研究では、最先端の 10 fs 級の超短パルスファイバーレーザーシステム[1]と、高い SNR で高速計測を実現できるタイムストレッチ分光[2]を組み合わせた超高速ラマン分光システムを開発し、200-1200 cm^{-1} において、50 MSpectra/s という従来比で約 500 倍高い取得レートもつ広帯域なラマン分光を実現することに成功した。

実験系を図 1 (a) に示す。50 MHz の Yb ファイバーモード同期レーザーをベースに、スペクトル拡大、分散補償した 12 fs の出力[1]と、スペクトル狭窄化した 8 ps の出力 (1037 nm) を持つ光源を作製した。12 fs のパルスは倍波を発生した後に分子振動のインバルシブ誘起に使われ、8 ps のパルスは分子振動により位相変調されるプローブパルスとして使われる。生じたストークス成分 (1050-1200 nm) を 5 km の長尺ファイバーによりパルスの繰り返し間隔である 20 ns 近くまで伸張し、60 ps の時間分解能を持つ高速検出器でスペクトルを検出する。

図 1(b) にクロロホルムを分光した結果を示す。赤線で示されているように、試料の広帯域ラマンスペクトルを単一パルス (20 ns) で検出可能であることが確認でき、 $\text{SNR}=27$ (668 cm^{-1}) を達成した[3]。SNR は積算時間の平方根に比例して向上し、100 回積算による高 SNR 計測においても、過去最速の広帯域ラマン分光よりも高速である。

実現した 50 MSpectra/s という圧倒的な取得レートを活かすことで、 μs 以下の超高速分子ダイナミクスの解明や、ラマンイメージングやラマンフローサイトメトリーの高速化が期待できる。

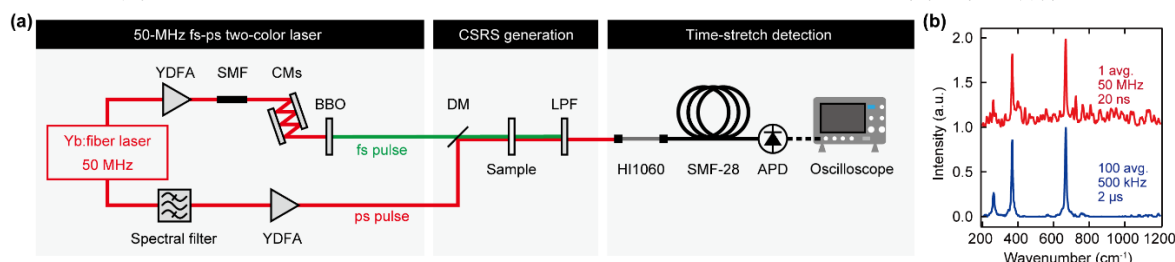


Fig. 1 (a) Schematic of the system. (b) Measured Raman spectra. YDFA: Yb-doped fiber amplifier, SMF: single-mode fiber, CMs: chirped mirrors, BBO: β -barium borate, DM: dichroic mirror, LPF: long-pass filter, APD: avalanche photodiode.

References

- [1] T. Nakamura, *et al.*, Opt. Lett. **47**, 1790 (2022). [2] K. Hashimoto, *et al.*, Light Sci. Appl. **12**, 48 (2023). [3] T. Nakamura, *et al.*, arXiv:2304.10804.

天体の視線速度測定用分光器校正のための高繰り返し光コムの広帯域化 (Ⅱ)

Spectral Broadening of High Repetition Rate Optical Frequency Comb for Calibration of Spectrographs for Radial Velocity Measurements of Astronomical Objects (Ⅱ)

東邦大学¹, 産総研², [○]松本 匡史^{1,2}, 大久保 章², 柏木 謙², 中嶋 善晶¹, 稲場 肇²

Toho Univ.¹, AIST.², [○]Tadashi Matsumoto¹, Sho Okubo², Ken Kashiwagi², Yoshiaki Nakajima¹, and Hajime Inaba²

E-mail: h.inaba@aist.go.jp

近年、天文学において第 2 の地球を探す系外惑星探索が盛んに行われており、恒星の視線速度の精密測定が求められている。測定方法としてドップラー法が有力であり、恒星からの光に含まれる原子・分子の輝線および吸収線の周波数（波長）変化量を統計的に処理することで算出される。輝線や吸収線の観察には高い分解能の分光器と波長基準の組み合わせが用いられ、近年波長基準として光コムが注目されている。視線速度測定精度の向上には、多くの輝線および吸収線が必要であり、波長基準が可視波長において広いスペクトルを持つことが要求される。産総研ではこれまでに f_{rep} が 230 MHz のモード同期ファイバレーザによる光コムを三つの Fabry-Perot 共振器により 130 モードごとに切り出し、可視波長域の 60 % におよぶスペクトルを持つ 30 GHz 間隔の光コムを実現している[1]。

本研究では光コムの出力パワーを大出力にすることで、さらなるスペクトルの広帯域化を目指す。上述の光コム装置は観測のために現在国立天文台（岡山）に設置して運用しているため、ここでは光コム装置を別途作製した。Fig. 1 に示すように、 $f_{\text{rep}} = 254$ MHz の非線形偏波回転を用いたモード同期 Er ファイバレーザの出力を Er 添加光ファイバ増幅器（EDFA）により光増幅し、FSR が約 1.53 GHz の Fabry-Perot 共振器を使って光コムのモードを切り出す。Fabry-Perot 共振器の光路長（共振周波数）は、FSR の 4 倍の周波数が f_{rep} の 24 倍の周波数（いずれも約 6.1 GHz）と等しくなる点で光コムのモードが最も透過するように安定化制御している。今回光共振器は一つしか用いていないため、切り出された光コムの不要モードの最小抑圧比が 10 dB と小さいが、広帯域化の検証実験には十分と考えている。切り出された光コムは、偏波保持型の EDFA（PM-EDFA）を用いて、出力パワー 1 W まで増幅している。今後、切り出された光コムを PM-EDFA で 3 W 程度まで増幅し、高非線形ファイバによる広帯域化を行う予定である。本研究は JSPS 科研費 JP21H04500 の助成を受けた。

[1] K. Nakamura, et al., Optics express, Vol. 31, 20274–20285 (2023).

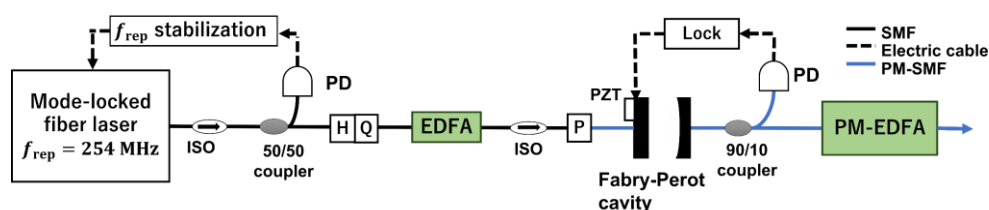


Fig.1 Experimental setup

2 種類の光コムを組み合わせたデュアルコム分光の平均時間評価

Measurement time evaluation of dual-comb spectroscopy using two types of combs

産総研 [○] 柏木 謙, 大久保 章, 稲場 肇

AIST, [○] Ken Kashiwagi, Sho Okubo, Hajime Inaba

E-mail: ken.kashiwagi@aist.go.jp

光周波数コム(光コム)の応用の一つであるデュアルコム分光[1]では、測定対象の情報を信号コムで取得し、その信号コムの各モード成分の情報を読み出す局発コムの 2 台の光コムを用いる。通常、2 台の光コムの繰り返し周波数を僅かにずらして干渉させるが、周波数分解能と測定時間がトレードオフの関係にある。我々は繰り返し周波数の大きく異なるファイバコムと変調器型光コム(EOM コム)を信号コムと局発コムに用いることで、高い周波数分解能かつ高速測定可能なデュアルコム分光を実現した[2]。しかし、EOM コムは比較的長尺な光ファイバ系が必要なため、光ファイバの光路長変動による位相雑音の影響を受けて光コム同士の相対位相がずれ、平均化による信号対雑音比(SNR)の向上が制限されうる。本研究では、測定時間と SNR の関係を調査したので報告する。

Fig. 1 に実験系を示す。高フィネス光共振器に安定化した狭線幅レーザ(波長 1535 nm)に位相同期した Er ファイバコム(繰り返し周波数: 約 43.85 MHz)を信号コムとした。この信号コムに波長 1551 nm のレーザを位相同期し、EOM コムの光源とした。そして、光変調器による変調、EDFA での増幅の後に高非線形ファイバ中でスペクトルを拡大し、狭線幅レーザとの最近傍モードのビート信号を基に変調信号周波数を制御して位相同期した。EOM コムの繰り返し周波数は約 10 GHz であり、Er ファイバコムの約 228 倍であった。

信号コムと EOM コムは PBS を介して合波し、BPF(幅 12 nm)を透過させた後にバランス検出した。検出した信号はアンチエイリアシングフィルタを介してデジタイザで干渉波形として取り込んだ。1 つの干渉波形の測定時間は 66 μ s であり、最大の平均時間を~200 ms(3000 回平均に相当)とした。Fig. 2 に測定時間と SNR の関係を示す。ここで、雑音強度は干渉信号のない時間領域の波形の

標準偏差とし、波形の最大値と雑音強度を計算した時間領域の平均値との差を信号強度として、それらの比を SNR とした。また、Fig. 2 は 10 回測定した干渉波形から計算した平均値と標準偏差をプロットとエラーバーで示した。SNR は平均時間の平方根に比例しており、~200 ms までは光路長変動の影響が抑えられていることが分かった。本研究では従来法よりも単位時間あたり約 15 倍(228 の平方根)高速に SNR の向上が可能である。

本研究は JSPS 科研費 JP18H01907, JP22H01997 の助成を受けた。

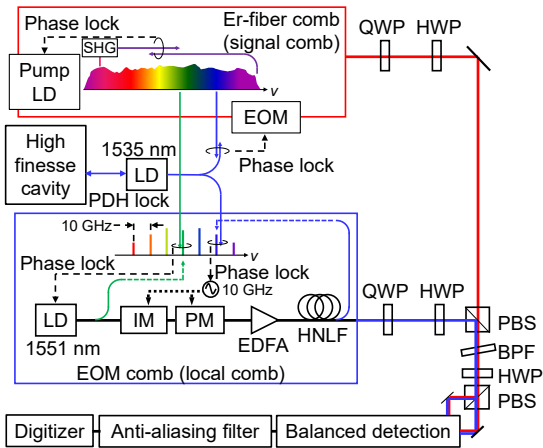


Fig. 1 Schematic of experimental setup.

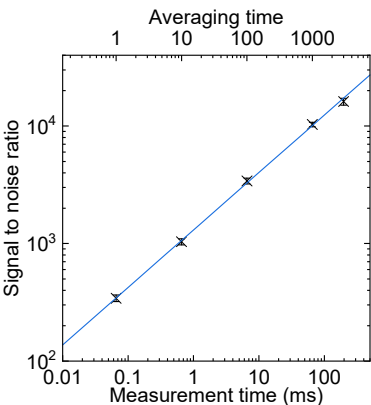


Fig. 2 SNR dependence on measurement time

- [1] F. Keilmann, et al., Opt. Lett. 29, 1542 (2004).
[2] 柏木、大久保、稲場、第 70 回応用物理学会春季学術講演会、16p-A502-12, (2023)

中赤外分光による 1-ppb レベル超高感度分子検出

Ultra-sensitive detection of 1-ppb level molecules by mid-infrared spectroscopy

東大物性研¹ ○遠藤 翼¹, 谷 峻太郎¹, 多屋 奏一¹, 小林 洋平¹

ISSP, Univ. Tokyo¹ ○Tsubasa Endo¹, Shuntaro Tani¹, Soichi Taya¹, Yohei Kobayashi¹

E-mail: t.endo@issp.u-tokyo.ac.jp

中赤外領域は分子種依存の光吸収が多数存在することから分子の指紋領域と呼ばれ、中赤外分光による分子検出が医療応用や環境モニタリングなどのために期待され盛んに研究されている。特に、呼気に含まれる微量な揮発性有機化合物の同定は病気の早期発見やストレス診断につながるが、これらの用途では典型的に 1 ppb から数百 ppb 程度の濃度を推定することが求められる。しかしながら現状、フーリエ変換分光法では 1 ppb レベルの分子検出を実現するには数分の積算を必要としリアルタイム性が得られない。そこで我々は、光検出器のダイナミックレンジを効率的に利用できる分散型分光に着目し、Ge イメージングレーティング(EGIG)を用いた高感度・リアルタイムな中赤外分光系を開発してきた[1]。今回我々は測定信号の解析方法を洗練させ、1-ppb レベルの分子検出を達成したので報告する。

我々が開発した中赤外分光システムの概念図を Fig. 1 に示す。波長 1 μm の超短パルスをもとにして、白色光発生による波長 1.5 μm 程度までの光と基本波との差周波をとって中赤外光を得る。この光をヘリオットセルに通して分子に光を吸収させ、透過光を EGIG とクロスディスペルザーを用いて二次元的に分散させ中赤外カメラで測定する。測定画像から、特異値分解を用いたリファレンス信号推定[2]を利用して光吸収スペクトルを得、HITRAN データベースと比較することで分子種の同定と濃度決定を行う。この測定系において、レーザーの安定化とデータ処理の改善を行うことで濃度 ppb レベルの分子を検出することが可能となった。当日は様々な分子について測定結果の詳細を報告する。

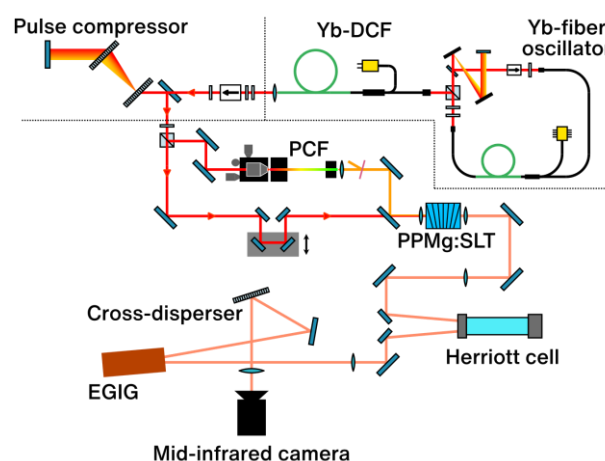


Fig. 1. Schematic of our dispersive mid-infrared spectroscopy system. DCF: double-clad fiber. PCF: photonic crystal fiber. EGIG: extremely-high-order germanium immersion grating.

[1] 多屋 奏一, 谷 峻太郎, 小林 洋平. 第 70 回応用物理学会春季学術講演会 (2023).

[2] S. Tani, K. Sugiyama, T. Sukegawa, T. Sato, Y. Ishizuka, S. Taya, D. Feng, O. Komeda, H. Suto, H. Saitoh, Y. Kobayashi, Opt Express 30, 36813 (2022).

光ファイバーベースの高分解能タイムストレッチ赤外分光

Optical-fiber-based high-resolution time-stretch infrared spectroscopy

東大理, [○](M2) 正信 誠, 影山 豪大, 橋本 和樹, 中村 卓磨, 井手口 拓郎

The Univ. of Tokyo,

[○]Makoto Shoshin, Takahiro Kageyama, Kazuki Hashimoto, Takuma Nakamura, Takuro Ideguchi

E-mail: shoshin1102@g.ecc.u-tokyo.ac.jp

赤外分光法は、非破壊かつ非接触で分子構造の情報を取得可能な計測手法であり、生命科学や物質科学など幅広い分野で利用されている。特に、不可逆的かつ高速な現象の測定に際しては、高速かつ連続的にスペクトルを取得する必要があるため、高速計測手法の研究が盛んに行われている。デュアルコム分光法に代表される高速なフーリエ変換分光法では、フーリエ変換に伴うノイズの蓄積が信号対雑音比 (SNR) を制限し、計測レートは 1 MSpectra/s 程度にとどまる[1]。我々は、原理上 SNR が高い波長掃引分光を高速化可能なタイムストレッチ赤外分光法 (time-stretch infrared spectroscopy, TSIR) を開発し、80 MSpectra/s の計測レートを実証した[2]。さらに、試料を透過した赤外パルス光を光ファイバーによる低損失なチャープが可能な通信波長帯に波長変換する上方変換手法を導入し、高分解能 TSIR を実証した[3]。しかし、この手法では赤外パルス光源として自由空間における共振器で構成される同期ポンプ型フェムト秒光パラメトリック発振器 (OPO) を用いているため、大型でありかつ堅牢さに欠ける。

本研究では、通信波長帯のパルス光を光ファイバーでチャープしたのちに、赤外光へ波長変換して試料に照射する TSIR システムを開発した。パルス光源として OPO ではなく Er 添加ファイバーレーザーを用いることで小型化と堅牢化を実現した。図 1(a)に構築した実験系を示す。光ファイバー (群速度分散 -4 ns/nm) により 20 ns にチャープされた通信波長帯パルス光 (中心波長 1545 nm、繰り返し 50 MHz) は、導波路型の周期分極反転ニオブ酸リチウム (周期 28.50 μm) で連続光 (波長 1064 nm) と合波され、差周波発生によりチャープされた赤外光 (帯域 3404–3427 nm [2918–2938 cm^{-1}]) に波長変換される。この赤外光は試料を透過した後、高速な中赤外光検出器である量子カスケード検出器により検出される。図 1(b)に本システムで測定され 10,000 回積算したメタンの振動吸収スペクトルを示す。分子振動の減衰時間に対して十分に大きなチャープ量がない場合に原理上生じるスペクトルの歪み[3]が理論通りに観測された。検出系のインパルス応答から計算される分解能は 0.073 nm (0.062 cm^{-1}) である。今後、光ファイバーの長尺化による分解能の向上や、異なる波長帯の連続光を同時に用いた赤外光の波長多重化などへの展開が期待される。

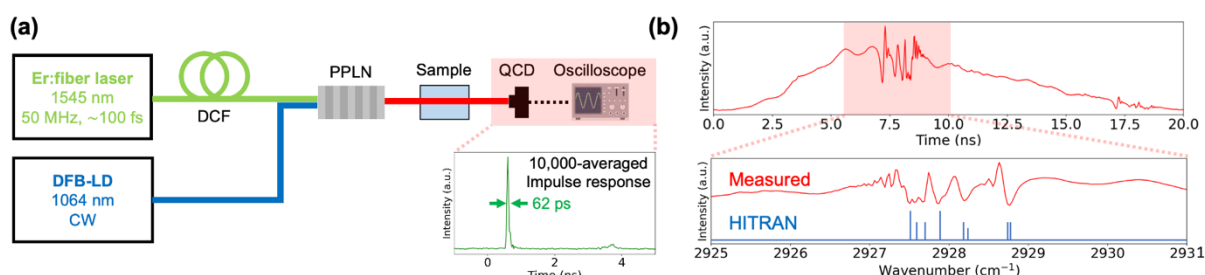


Fig.1 (a) Schematic of the TSIR system. DFB-LD; distributed feedback laser diode, DCF; dispersion compensating fiber, PPLN; periodically poled lithium niobate, QCD; quantum cascade detector (b) 10,000-averaged measured spectrum of methane and HITRAN data on absorption line positions and intensities.

- [1] J. L. Klocke *et al.*, Anal. Chem., **90**, 17 (2018). [2] A. Kawai *et al.*, Commun. Phys., **3**, 152 (2020). [3] K. Hashimoto *et al.*, Light Sci. Appl., **12**, 48 (2023).

共振器増強コヒーレントラマン分光法におけるラマン光増強率の測定

Measurement of an enhancement factor of Raman signals in
cavity-enhanced coherent Raman spectroscopy九大院工¹, 九大未来化セ², [○](M2) 植本 航平¹, 財津 慎一^{1,2}, 加地 範匡^{1,2}Grad. School of Eng. Kyushu Univ.¹, Ctr. For Fut. Chem. Kyushu Univ.²,[○]Kohei Uemoto¹, Shin-ichi Zaitzu^{1,2}, Noritada Kaji^{1,2}

E-mail: uemoto.kohei.240@s.kyushu-u.ac.jp

【緒言】ラマン分光法は、気体分析において迅速な測定速度と高い化学種判別性を持つが、ラマン散乱断面積が小さいことによる検出感度の低さが課題となっている。その解決法の一つとして、共振器増強ラマン散乱分光法が挙げられる。本研究では、共振器増強自発ラマン散乱に対する共振器増強コヒーレントラマン散乱のラマン散乱光強度増強率を測定した。

【実験】光学系の概略を Fig. 1 に示す。ファブリペロー型共振器の中に水素を充填した。励起光として連続発振レーザー光を共振器に入射し、出射光に含まれる水素のラマン散乱スペクトルを測定した。

【結果および考察】まず 811 nm 励起光を共振器に入射し、852 nm に自発ラマン散乱光を発生させた。次に 775 nm 励起光を共振器に入射し、811 nm に誘導ラマン散乱 (SRS) 光を、852 nm にコヒーレントストークスラマン散乱 (CSRS) 光を発生させた。Fig.2 に 811 nm 光の共振器出力に対する (a) 自発ラマン散乱光と (b)

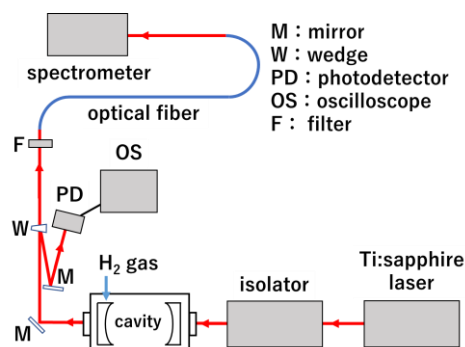


Fig.1 Experimental setup

(b) CSRS 光の強度変化を示す。852 nm CSRS 光の強度を測定する際は減衰率 8.47×10^{-10} の ND フィルタを使用した。CSRS 光強度が最大となるときの 811 nm SRS 光の共振器出力は 4.5 mW である。

811 nm 励起光の共振器出力が 4.5 mW であるときの自発ラマン散乱光強度は、Fig.2(a) 中の近似式を用いて計算すると 2232 となる。CSRS 光の強度は 3151 を ND フィルタの減衰率 8.47×10^{-10} で

割ることで、 3.72×10^{12} と算出できる。よって自発ラマン散乱光に対する CSRS 光の増強率は 1.67×10^9 となる。コヒーレントラマン散乱の利用により、高感度分子検出法の実現が期待できる。

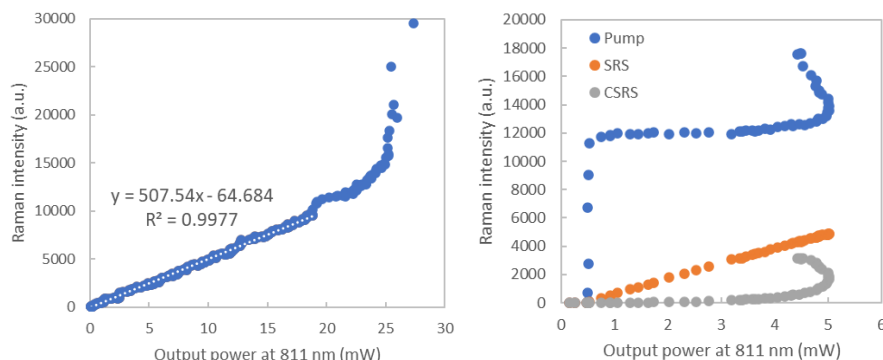


Fig.2 Raman signals as a function of the output power at 811 nm

(a) Spontaneous Raman scattering (b) Coherent Raman scattering

中空反共振ファイバーを用いた 超短パルス励起コヒーレントラマン分光法の開発 Development of femtosecond Coherent Raman Spectroscopy Using a Hollow-Core Anti-Resonant Fiber

九州大院工¹, 九大未来化セ², ◯(M2)稲吉 健生¹, 財津 慎一^{1,2}, 加地 範匡^{1,2}

Grad. School of Eng. Kyushu Univ.¹, Ctr. For Fut. Chem. Kyushu Univ.²,

◯Kensei Inayoshi¹, Shin-ichi Zaitzu^{1,2}, Noritada Kaji^{1,2}

E-mail: inayoshi.kensei.997@s.kyushu-u.ac.jp

【緒言】ラマン分光に基づく気体分析法は、迅速な測定速度と高度な化学種判別性を有する反面、ラマン光生効率の低さやバックグラウンドの存在が問題となっている。本研究では、これらの問題を解決するために、中空反共振ファイバー（HC-ARF）を用いたラマン分光法を開発する。超短パルス光をポンプ光とシード光として用い、コヒーレントに励起された気体分子から強いラマン光を観測する。最終目標として、本分光法に基づく高感度極微量気体分析法の実現を目指す。

【実験】光学系を Fig. 1 に示す。中心波長 800 nm の基本光の 10% を YAG 結晶に照射し、自己位相変調により広帯域のシード光を発生させた。ポンプ光とシード光をディレイステージと偏光ビームスプリッターを用い、時間的・空間的に重ね合わせた後にガスセルを取り付けた HC-ARF に結合した。その後、水素を HC-ARF に充填した。偏光以外の条件を同一にし、誘導ラマン増幅（SRA）とコヒーレント反ストークスラマン散乱（CARS）強度を比較した。HC-ARF からの出射光を、SRA は 825 nm ロングパルフィルターを、CARS は 775 nm ショートパルフィルターを通過させて、分光器で測定した。

【結果および考察】まず、SRA と CARS の偏光依存性を測定した。1/4 波長板の回転角度を 5 °ずつ変化させたときの SRA と CARS の強度を Fig. 2 に示す。0 °で直交する直線偏光で、45 °で逆回りの円偏光である。HC-ARF を用いても偏光は維持され、理論通りに SRA は逆回りの円偏光、CARS は直交する直線偏光で最大強度となることが明らかとなった。次に、HC-ARF に水素を 2.70 atm 充填し、それぞれ強度が最大となる偏光に調整し、ポンプ光パワー依存性について評価した。Fig. 3 に示すように、CARS と比較して SRA は同じ水素圧力でも強く発生することが明らかとなった。また、圧力依存性について評価し、どちらの手法が優位であるか報告する予定である。

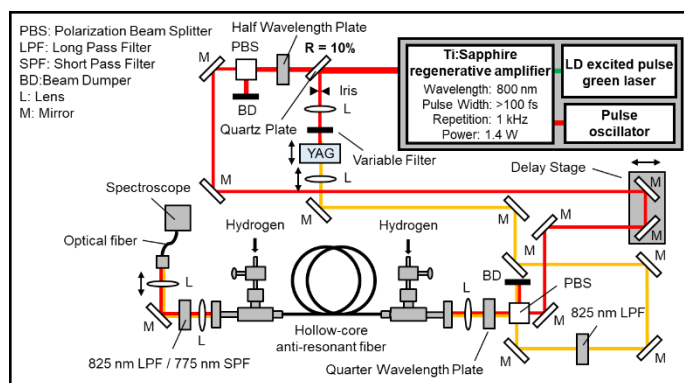


Fig.1 Experimental setup

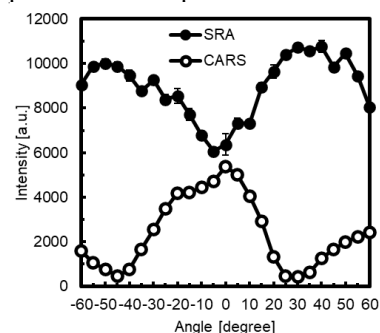


Fig. 2 Polarization dependence

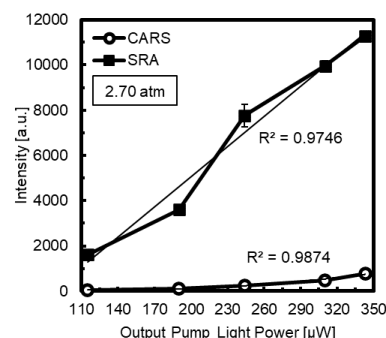


Fig. 3 Pump power dependence

飽和吸収分光法による Kr I 原子の超微細構造と同位体シフトの解析

Analysis of Hyperfine Structure and Isotope Shifts of Kr I by Saturated Absorption Spectroscopy.

東京工芸大学大学院、[○]野村 克貴, 嶋田 秀寿, 西宮 信夫

Tokyo Polytechnic University of Graduate School , Katsuki Nomura, Hidetoshi Shimada, Nobuo Nishimiya

E-mail: d2285201@st.t-kougei.ac.jp

【目的】

ホロカソード放電装置を用いた分光法は希ガス原子の励起状態を計測するのに簡便な方法として非常に有用な分光法である。Kr 原子の近赤外領域に多数観測される放電スペクトルはドップラー幅やガス圧などの制約を受け、スペクトルの分解能が劣る。同位体の一つである⁸⁶Krについて1960年国際度量衡総会にて5*P*[3/2]₁→6*D*[1/2]₁電子遷移の放射光は高い強度で鋭いスペクトルが観測されることから長さの標準として定義された背景がある。

この研究室では飽和吸収分光法を用いて Kr 原子を対象に絶対波数、超微細構造スペクトル、同位体シフトを詳細に調査して原子構造の解明を目的としている。また、周波数基準への応用としても視野に入る高精度なデータ基盤の蓄積を目指している。図1に対象原子の近赤外領域における電子遷移のエネルギー準位を示す。

【解析方法】

ホロカソード分光装置から得られたスペクトルを平滑化微分し、相対周波数を決定したのち、超微細構造線の核磁気相互作用定数*A*および核四極子相互作用定数*B*の決定を次の式を用いて試みた。

$$H_{\text{hfs}} = \nu_0 + A(I \cdot J) + B \frac{3(I \cdot J)^2 + \frac{3}{2}(I \cdot J) - I(I+1)J(J+1)}{2I(2I-1)J(2J-1)}$$

ここで、 ν_0 は無摂動時における超微細構造周波数、*I*は核スピン、*J*は全角運動量、*F*は超微細構造量子数である。スペクトルの理論的強度計算は次の式[1]を用いた。

$$S_{FF'} := (2F' + 1)(2J + 1) \left\{ \begin{matrix} J & J' & 1 \\ F' & F & I \end{matrix} \right\}^2$$

偶数質量数の同位体効果における周波数シフトは King's plot[2]を用いて解析した。

本実験装置により簡便に天然存在比が低い同位体についても同位体分離することができた。各遷移の詳細は講演会当日報告する予定である。

【参考文献】

[1]Daniel A. Steck,23 January 1998
[2]W. H. King, Plenum Press, N.Y. (1984).

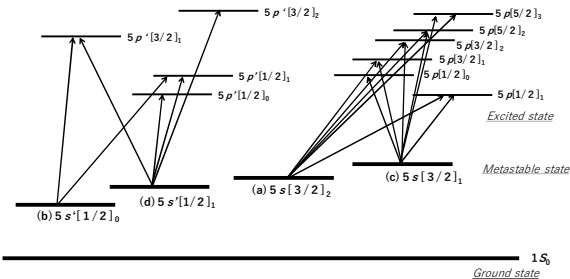


図1：Kr I 近赤外領域の電子遷移概略図

CRDS を用いた水の同位体比の高精度測定

Accurate measurement of water isotope ratios using CRDS

産総研 ○橋口 幸治, 斉藤 郁彦

NMIJ/AIST, °Koji Hashiguchi, Ikuhiko Saito

E-mail: koji.hashiguchi@aist.go.jp

現在の実用的な温度標準である 1990 年国際温度目盛 (ITS-90) において、水の三重点の温度 (約 0.01 °C) は、温度計の校正に必須な温度定点の一つとして用いられているが、この三重点温度は水の同位体比に影響を受けることが報告されている。三重点温度の実現精度を向上させ、温度計校正の信頼性を確保するためには、水の同位体比の精確な情報が必要である。ところが、水の同位体の測定、なかでも存在比が低く、他の同位体の影響も受けやすい H_2^{17}O の測定は難易度が高いこともあり、これまで使用している三重点セル内に用いられている水の同位体比、特に H_2^{17}O の存在比についての精確な情報を得ることは困難であった。

そこで本研究では、キャビティリングダウン分光法(CRDS)を用いて水の同位体比、特に H_2^{17}O の存在比を精確に測定可能な測定装置の開発を目指す。CRDS はレーザー吸収分光法の一つであり、高反射率ミラーを向かい合わせた共振器 (ハイフィネス共振器) をガスセルとして用いる。光を何度も反射させ、有効な光路長を長くすることで高感度化を実現している。これまでにハイフィネス共振器を用いた超高感度な測定装置を開発しており (波長計制御型 CRDS[1, 2]) 微量な H_2^{17}O を測定する感度は有している。 H_2^{17}O の存在比を精確に測定するためには、他の存在比の高い水 (H_2^{16}O や H_2^{18}O) がある状況でも精確な吸収スペクトルを測定できるようにする必要がある。本研究では、他の吸収線の影響を受けにくい波長域を選択し、さらに共振器内の圧力を下げて吸収線の線幅を狭くして吸収線同士の干渉を減らすことで精確な測定を目指す。さらに他のフリンジノイズ等の影響を減らすことで、安定した水の存在比測定を可能にする。本研究は、JSPS 科研費 JP22H02113 の助成、及び、JST、CREST、JPMJCR2104 の支援を受けたものである。

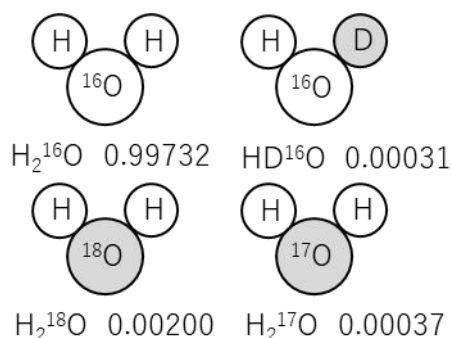


Fig. 1 Abundance ratios of major water isotopes

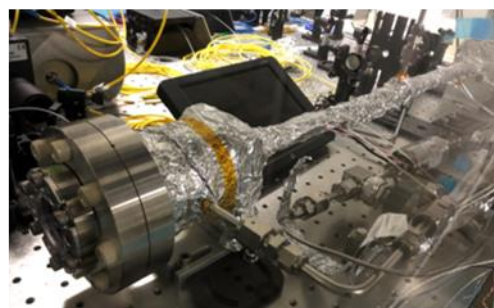


Fig. 2 Wavelength-meter-controlled CRDS

[1] K. Hashiguchi et al., Sens. Actuators A 241, 152 (2016).

[2] K. Hashiguchi et al., AIP Advances 9, 125331 (2019).

NDIR 法を用いた真空中のカーボンナノチューブ成長過程の CO₂ ガス濃度分析

Analysis of CO₂ gas concentration during carbon nanotube growth in vacuum using NDIR method

摂南大学 表面物性工学研究室¹ (D) 朴 商云¹, 井上 雅彦¹

Setsunana Univ. SST-Lab¹

E-mail: 21D301@setsunana.edu.jp, m-inoue@ele.setsunan.ac.jp

1. 概要

近年、工場や工程中の CO₂ ガスの規制がカーボンフリーを目指して、年々強くなる一方で、工程中に排出される CO₂ 量を正確に測定する技術の必要性は高まっている。

CO₂ ガス濃度分析は非分散型赤外線吸収法 (NDIR: Non-Dispersive InfraRed NDIR) を用いて、部屋内の静的な CO₂ 濃度モニタや、ガス抽出法を用いた様々な金属を融解(もしくは燃焼)時の動的な定量法として広く使われている。しかし、この NDIR 法はキャリアガスを用いて抽出されたガスや、平均化された空間での赤外線吸収での測定のため、真空中で、材料を製作している過程での CO₂ モニタは非常に混乱であり、今回、CVD 法(CVD: chemical vapor deposition)を用いたカーボンナノチューブ (以下 CNT) 成長における CO₂ ガス濃度測定で、真空中の NDIR 法の応用を試みた。

2. 実験

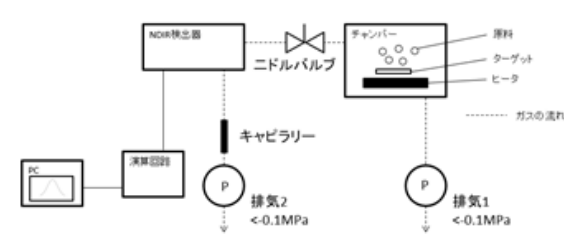


図 1. 実験システム概略

本研究では、図 1 のようにチャンバーと検出器の排気 1 と排気 2 の差動排気によって圧力差を発生させ、CVD 法を用いたカーボンナノチューブ成長過程に発生ガスを検出器に流し、

吸収量を電気信号に変換・測定することで、カーボンナノチューブ成長過程での CO₂ の濃度変化の測定を試みた。

3. 結果

その結果、図 2 のようにカーボンナノチューブの成長過程開始から CO₂ ガス濃度変化が観測され、真空中のカーボンナノチューブ成長における CO₂ ガス濃度の測定に成功した。

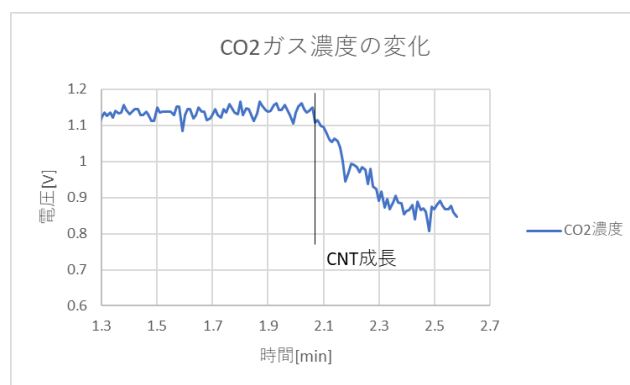


図 2. CO₂ ガス濃度変化

図 2 を見るとカーボンナノチューブ成長時に電圧が急激に下がり、CO₂ ガス濃度 (吸収量) が多かったことがわかる。

4. まとめ

今回の真空中の CVD におけるカーボンナノチューブ成長における CO₂ ガス濃度測定に成功したことによって、真空中の NDIR 法で様々な材料作成過程での NDIR 法で測定が可能となり、他の分野での応用と、既存 NDIR 法に必須のキャリアガスなしでの酸化・還元を用いて元素分析が可能になることを期待できる。