

12. 大気化学へ向けた冷却分子の生成

電気通信大学レーザー新世代研究センター 助教 岩國 加奈

概要

分子分光実験は、分子の内部構造を明らかにする伝統的な研究分野であるが、ここ数年で分子の冷却技術の大きな進展や新規分光手法の提案・実証が行われ、新たな局面を迎えつつある。本研究では、新規分光技術による地球規模で起こる環境問題へのアプローチ確立に向け、大気中で起こる化学反応過程を分光学的に明らかにするための冷却分子の生成とその分光手法の確立を目指す。開発した分光システムは、緻密に周波数制御された光コムを光源に用いており、高分解能と広帯域特性を有しているため、化学反応過程で生成される分子種を網羅的に観測できる。また、冷却分子生成ではバッファガス冷却法を採用し、これを実装するための真空チャンバーの設計・構築・性能評価を行った。これらの結果、真空引き手順などに改良の余地があるものの、系全体としては機能することが実証された。今後は、化学反応過程を時間追跡できるように周波数分解能だけでなく時間分解能もともに有する分光計に展開していく。

本研究はこれまでの研究枠組みを超えた我々の研究室にとって全く新しい技術開発も多く含まれた。本助成に新しいチャレンジをサポートしていただいたことに深く感謝する。

背景および目的

分子分光実験は光と分子の相互作用により分子の内部構造を明らかにすることを目指した研究分野であるが、近年の様々な技術進展により、その精度や分解能が格段に向上している。分光実験の光源にはレーザーが用いられるが、内部構造を観察できる周波数分解能が高いスペクトルを得るには、光源の周波数が安定である必要がある。しかし、一般的に周波数安定度が高いレーザーは波長掃引範囲が狭く、分子の振動バンド全体を観察することは難しい。そこで、光コムを光源とする分光手法が開発された。光コムは多数の発振モードが数 10 MHz で等間隔に並んだ櫛状のスペクトルを有し、また、スペクトル全体は 100 THz 程度にわたり広がっている。これらの特徴により、光コムを分光光源として用いると広帯域かつ高周波数分解能なスペクトルを短時間で測定でき、様々な分子の精密分光に応用されている[1-3]。特に、短時間で分光できる点をより積極的に利用することで、気相分子の化学反応の経路や反応レートを定量的に評価する実験が行われるようになり[4,5]、光コムによる時間分解能分光という新たな応用分野が開拓された。

一方、高周波数分解能分光の対象となる分子種は内部構造が比較的単純な質量が小さい（構成する原子の数が少ない）分子に限られていた。しかし、大気中や星間などには巨大分子も含む多様な分子が存在し、それぞれの環境下に存在する分子の検出や起きている化学反応を解明するには、高周波数分解能分光で各分子種の内部構造を調べる必要がある。巨大分子は多数の振動モードを持つため、室温下では非常に多くのエネルギー準位に分子が分布している。分光計の高周波数分解能特性を活かした測定を行うには、分子を特定の準位に集める、つまり分子を冷却することが必要になる。しかし、冷却原子生成によく使われるレーザー冷却の分子への適用は一般的に難しいとされる。分子冷却方法の中で、分子の内部構造によらず、任意の分子に適用できる方法としてバッファガス冷却法がある。バッファガス冷却法は予め 4 K に冷やした気体の He 原子と測定対象の気体分子が衝突することで測定対象分子を 10 K 以下に冷却する方法で、高分解能分光にも適用できる[6]。本研究では、光

コムを用いた分光手法をもとに大気中で起こる化学反応過程を分光学的に明らかにすることで、地球規模で起こる環境問題へアプローチすることに向けて、冷却分子の生成とその分光手法を確立することを目指す。

方法

本研究ではまず、冷却分子の分光のための光コム分光計を開発した。光コムはパルスレーザーの一種で、パルスが出力される周期の逆数である繰り返し周波数（発振モードの間隔） f_{rep} と、発振モードを 0 Hz まで外挿した際の余りの周波数 f_{ceo} の 2 つのパラメーターを有する。これは、これらのパラメーターを制御して達成される安定度によって、実現される分光計の性能が決まる、ということの意味する。本研究では、究極的な精度と分解能を目指すため、 f_{rep} と f_{ceo} が緻密に制御された光コム光源を作製し、これを用いて光コム分光計（デュアルコム分光計、dual-comb spectrometer: DCS）を開発した。図 1 は開発した波長 1.5 μm 帯で発振する光コムの写真を示す。レーザー共振器の出力は 4 分岐され、そのうちの 1 つのブランチで $f/2f$ 干渉計を構築し、 f_{ceo} 信号を検出している。DCS は、2 台の光コムの繰り返し周波数 f_{rep} （約 50 MHz）がわずかに（ Δf_{rep} = 数 10 Hz～数 kHz）異なることを利用したフーリエ分光計で、 f_{rep} が異なることで生じる 2 台の光コムのパルス間の遅延を利用しているため、機械的な掃引なしで干渉信号が得られる。そのため、フーリエ変換赤外分光法（FTIR）などの従来手法に比べ、短時間で干渉信号が得られる。周波数分解能は、干渉信号を取得する際のサンプリングレートを f_{rep} に設定することで、 f_{rep} で決まる高い分解能が得られる。吸収線の遷移周波数が未知の分子種に対しても高い精度で測定・同定するため、また反応過程で生成される分子種を網羅的に観察する、つまり広帯域スペクトルを同時に観察するためには、2 台の光コムの相対的な安定度が高い必要がある。そこで本研究では、CW レーザーと Rb 時計を用いて 2 台の光コムを安定化している。使用している CW レーザーは波長 1 μm の Nd:YAG レーザーで、このレーザーの出力の一部を 532 nm に波長変換して、ヨウ素分子の R(56)32-0 遷移で変調移行分光法による飽和吸収分光を行い、得られた吸収線に Nd:YAG レーザー周波数を安定化している。これにより、ヨウ素分子の遷移周波数から絶対周波数計測が行え、また再現性の高い測定が可能になる。

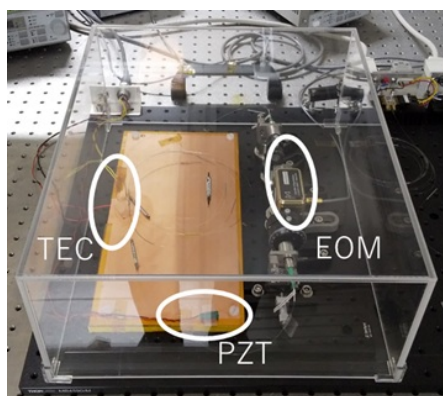


図 1. 開発した光コム。

ファイバーは主にファイバーで構成され、電気光学変調器（EOM）、PZT、温調で共振器長を制御できるようになっている。

DCS で周波数分解能 f_{rep} を得るには、サンプリングレート f_{rep} と Δf_{rep} の比がサンプル数になるため、この値が整数になるように f_{rep} と Δf_{rep} の値を設定する必要があるが、本研究では、 f_{rep} と Δf_{rep} を緻密に制御しているため、このような設定が可能となり、長時間にわたって干渉信号を積算し続けることができる。干渉信号の取得は FPGA を用いて作成したプログラムで取りこぼしがないようにデータをサンプリングし、干渉信号の取得・積算とフーリエ変換によるスペクトルの算出を行っている。本研究で開発した DCS は広帯域特性を有しているが、見たい分子の吸収信号がその領域に入っていない場合は、観測領域をシフトさせる必要がある。これは、CW レー

ザーへ光コムを安定化させるときのオフセット周波数を適切に設定することで実現するが、このような観測領域のシフトも光コムのパラメーターを緻密に制御しているので達成できる性能である。

本研究では分光計開発に平行してバッファーガス冷却法による低温分子生成装置の開発も行った。図2はバッファーガス冷却用の真空チャンバーの構成を示す。これは高真空を保ちながら、4 Kまで冷却でき、さらにレーザー分光できるように様々な工夫が施されている。真空チャンバーは断熱性を高めるため、外壁、40 K シールド、4 K シールド、4 K セルと4重構造になっている。4 K セルにはHe ガスと気体分子の導入口がそれぞれ設置されており、セル内でHe と分子が衝突して効率的に分子が冷えるようになっている。He 配管は冷凍機の1st stage(40 K)と2nd stage(4 K)で熱アンカーをとって徐々に冷やしながらセルに噴射している。一方、分子導入口は、4 K セルに入る前に分子が冷えて配管に吸着してしまうことを防ぐために、分子管が4 K セル壁面等と熱的に接触しない構成になっている。4 K シールドは4 K セルと同様に冷凍機のコールドヘッド2nd stage に接続されて4 K セルを覆うような構造になっており、その壁面にはチャコールを付着させたフィンがついている。これは4 K セルから漏れ出たHe を吸着回収するためで、フィンはあるべく多い方が良いという先行研究の知見から、4 K シールドは可能な限り広い空間を取っている。40 K シールドは冷凍機の1st stage に接続されており、内側は輻射を吸収するために黒く塗装されている。外壁、40 K シールド、4 K セルには同じ高さの位置に窓があり、真空チャンバーの外側からレーザー光を照射して4 K セル内で分光できるようになっている。セル等を冷凍機で冷やす際に生じる振動により4 K セルの位置が変動し、光学系のアラインメントのずれのゲ原因になり得る。そこで本研究では振動による位置変動を μm 程度までに抑えるため、真空チャンバーの外枠はステンレス製とし、また、4 K シールドとセルをブレード線で冷凍機のコールドヘッドと熱接触させることで振動を切り離している。

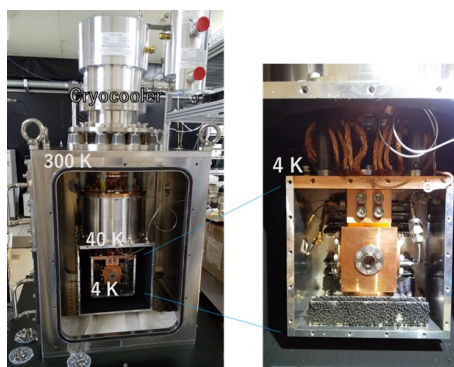


図2. 開発したバッファーガス冷却システム

高真空を保持しながら、4K まで冷却でき、さらに分光できるように設計されている。

バッファーガス冷却法による低温分子分光は岡山大学との共同研究を先に進め、そこで得られた知見を上記の真空チャンバー開発に活かした。本共同研究では、ヨウ素分子の吸収線で周波数校正された色素レーザーを光源として、CaOH とフタロシアニン、メタルフタロシアニンの分光実験を行った。

結果および考察

図3は2台の光コムのビート信号を示す。ビート信号の線幅は相対線幅に対応し、これが狭いほど相対安定度が高いことを意味する。図3(a)は光コムを制御しない場合、(b)は前述の方法で制御した場合のビート信号を示す。制御していない場合は、相対線幅は数10 kHz であるが、制御することにより1 Hz 以下（測定装置の分解能でリミットされている）になり、DCS 実験に十分な相対安定度を有していることを確認した。Nd:YAG レーザーのヨウ素分子への安定化も含め、全ての制御は半日以上保持し、実験に十分な安定性を有している。

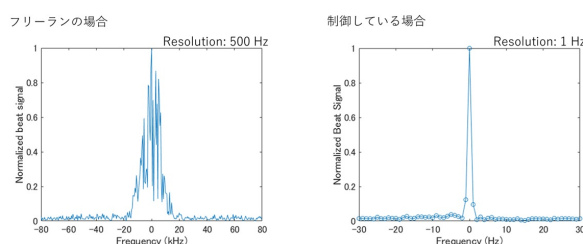


図 3. 観測した 2 台の光コムのビート信号.

制御すると 1 Hz 以下まで線幅が狭くなり、相対的に高い安定度が得られた。

図 4 は観測した干渉信号を示す。このとき、 f_{rep} は約 54 MHz、 Δf_{rep} は約 500 Hz であった。2 台の光コムの相対安定度が低かったり、 f_{rep} と Δf_{rep} の比が整数になっていない、サンプリング過程などでデータの取りこぼしがある場合、干渉信号はドリフトしてしまう。図 4 からは分かりにくいですが、本研究で得られた干渉信号はドリフトがほぼないことが確認され、分光計全体として正しく機能することを実証した。

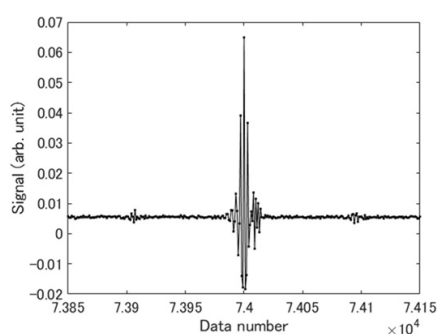


図 4. 観測した干渉信号

この分光計は光コムの発振波長域である 1.5 μm 帯の分光計であるが、分子の振動回転遷移の観察には中赤外領域、そして電子遷移の観察には可視領域が適している。そこで、将来的にこのような波長域に DCS を展開するために、中赤外光コムと可視光コム発生も試みている。図 5 は得られた可視光コムのスペクトルで、反転周期の異なる PPLN 結晶を用いることで 605 nm～625 nm 程度の光が発生した。今後は結晶長や入射パワーなどを最適化することで高強度化を進める。

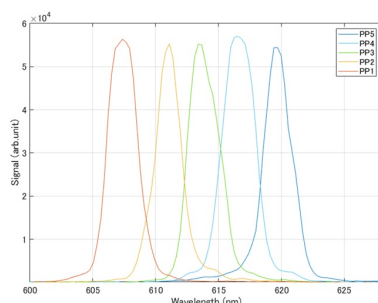


図 5. 発生した可視光コム.

冷却分子生成装置については、まず設計した真空チャンバーの組み立て、配線から行った。そして、図 2 に示す真空チャンバー本体の周辺にターボ分子ポンプ、真空計、温度計、フローメーター、He コンプレッサー用の循環水などを設置・接続し、パソコン等で運転状況をモニターできるようにし安全性を確保した。真空チャン

バーの 40 K シールドと 4 K シールドとセル、分子導入口には温度計がついており、それぞれの温度をモニターしながら真空チャンバーの真空引きと冷却を行った。図 6 はその結果を示す。冷凍機を ON にしてから約 6 時間で 4 K セルが 4.6 K に到達し、そのときの真空度は 1.6×10^{-7} Torr (2.1×10^{-5} Pa) となった。岡山大との共同研究での条件と比べて、より短時間で 4 K 付近まで達しており、これは真空チャンバーの断熱性・密閉性などの構造で決まる性能が良いことを示唆している。しかし、図 6(a) で真空度の大きな飛びが数回観察された。これは、真空チャンバー全体をチャンバー下部に取り付けたターボ分子ポンプで引いているが、4 K セルは密閉された窓のわずかな隙間から真空引きしており、そのため、4 K セルと外圧に大きな差が生じて窓がずれたことによって一時的に真空度が下がったと考えられる。これを改良するには、4 K セルの密閉度を下げる必要があるが、そうすると今度は、He ガスの漏れ量がチャコールの回収能力を上回ると真空度が下がるという問題が生じると予想される。本研究のように分子ガスを外から流入させる構造のバッファガス冷却装置は先行研究がほぼなく、真空度と He 流量の最適量を実験的に見極めていく必要がある。

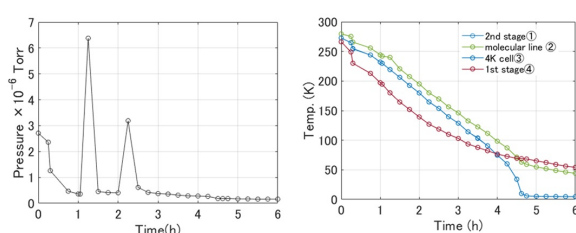


図 6. 真空チャンバーの性能評価.

(a)真空度の評価、(b)温度の評価.

図 7 は冷却に関して先行している共同研究で観察した質量数 514 のフタロシアニンの吸収スペクトルを示す。図中の赤線で示すように、このような巨大分子に対しても回転構造が分離したスペクトルが観察できることが実証できた。周波数測定精度に対しては、冷却 CaOH の結果から 30 MHz 程度となっており、さらなる向上には前述の可視光コムを用いて周波数校正する必要がある。今後は、開発した DCS を用いて冷却分子の分光を行い、大気分子の内部構造を明らかにする。さらに、DCS の時間分解能を極限的に高めることで化学反応を追跡できる新たな分光計を構築する。

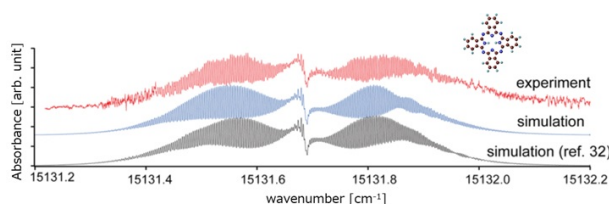


図 7. 観察したフタロシアニンの吸収スペクトル.

(完)

発表論文

- 1) "大気中分子の高分解能分光に向けたバッファガス冷却による冷却分子の生成". 岩國加奈、宮本祐樹, 第 85 回応用物理学会秋季学術大会 2024.9.19,19p-A37-3
- 2) "High-resolution electronic spectroscopy of buffer-gas-cooled metal-phthalocyanines", Yuki Miyamoto, Masaaki Baba, Katsunari Enomoto, Ayami Hiramoto, Kana Iwakuni, Susumu Kuma, LOW TEMPERATURE PHYSICS, **50**, 808(2024)

- 3) "Doppler-free spectroscopy of buffer-gas-cooled calcium monohydroxide", Yuki Miyamoto, Reo Tobaru, Yuiki Takahashi, Ayami Hiramoto, Kana Iwakuni, Susumu Kuma, Katsunari Enomoto, and Masaaki Baba, *Journal of Physical Chemistry A*, J. Phys. Chem. A, **127**, 21, 4758–4763 (2023).
- 4) "Measurement of Doppler effects in cryogenic buffer-gas cell", Ayami Hiramoto, Masaaki Baba, Katsunari Enomoto, Kana Iwakuni, Susumu Kuma, Yuiki Takahashi, Reo Tobaru, and Yuki Miyamoto, *Phys. Rev. A*, **107**, 043114 (2023).
- 5) "High-resolution spectroscopy of buffer-gas-cooled pthalocyanine", Y. Miyamoto, R. Tobaru, Y. Takahashi, A. Hiramoto, K. Iwakuni, S. Kuma, K. Enomoto, M. Baba, *Commun. Chem.* **5**:161 (2022).
- 6) "Low-J Transitions in A2Π (0, 0, 0)- X2Σ+ (0, 0, 0) Band of Buffer-gas-cooled CaOH", Y. Takahashi, M. Baba, K. Enomoto, A. Hiramoto, K. Iwakuni, Susumu Kuma, Reo Tobaru, and Yuki Miyamoto, *The Astrophysical Journal*, 936:97 (5pp), (2022).

引用文献

- 1) "Ultra-broadband dual-comb spectroscopy across 1.0-1.9 μm", S.Okubo, K. Iwakuni, H. Inaba, K. Hosaka, A.Onae, H. Sasada, F.-L. Hong, *Appl. Phys. Express*, **8**, 082402(1-4)(2015).
- 2) "Ortho-para dependent pressure effects observed in the near infrared band of acetylene by dual-comb spectroscopy", K. Iwakuni, S. Okubo, K. M. T. Yamada, H. Inaba, A. Onae, H. -L. Hong, H. Sasada, *Phys. Rev.Lett.*, **117**, 143902(1-5), (2016).
- 3) "Precision dual-comb spectroscopy using wavelength-converted frequency combs with low repetition rates", Yohei Sugiyama, Tsubasa Kashimura, Keiju Kashimoto, Daisuke Akamatsu, Feng-Lei Hong, *Scientific Reports*, **13**, 2549 (2023).
- 4) "Direct frequency comb measurement of OD + CO→DOCO kinetics", B. J. Bjork, T. Q. Bui, O. H. Heckl, P. B.Changala, B. Spaun, P. Heu, D. Follman, C. Deutsch, G. D. Cole, M. Aspelmeyer, M. Okumura, J. Ye, *Science*, **364**, 444-448 (2016).
- 5) "Rovibrational quantum state resolution of the C60 fullerene", P. Bryan Changala, Marissa L. Weichman, Kevin F. Lee, Martin E. Fermann, Jun Ye, *Science*, **363**, 49-54 (2019).