

非線形ギャップレス光コム分光法の開発と呼気診断への応用

研究代表者

安井 武史 徳島大学大学院ソシオテクノサイエンス研究部 教授

共同研究者

岩田 哲郎 徳島大学大学院ソシオテクノサイエンス研究部 教授

埴淵 昌毅 徳島大学大学院医歯薬学研究部 准教授



1. 研究の背景と達成目標

- ①光コムのギャップレス化：超離散的マルチ・スペクトル分布を有する光コムを周波数走査することにより、コム・モード間の周波数間隙を完全補間し、光コムをギャップレス化する。このギャップレス光コムを、デュアル光コム分光法で精密に読み出すことにより、究極の周波数ダイナミックレンジ（周波数レンジ>100THz：分解能<1MHz）を有する超精密分光を実現する。
- ②非線形ラマン分光との融合：光コムの時間特性（超短パルス光）によって非線形光学現象を誘起し、周波数特性によって超精密分光することにより、非線形分光独自の多機能性と光コム分光の超精密性を融合する。ここでは、非常に豊かな分子振動情報（指紋スペクトル）を高感度に与える非線形ラマン分光に着目し、ギャップレス光コム分光との融合により、振動分光の大幅な高精度化を目指す。
- ③光学的呼気分析への応用：人が吐き出す呼気には 1000 を超える気体分子や微量化合物が含まれており、その中には疾患の指標（バイオマーカー）となるものがある。これらのバイオマーカーの指紋スペクトルを、非線形ギャップレス光コム分光法を用いて、高精度・高分解能・高感度に識別し、呼気分析手段としての有用性を評価する。

2. 主な研究成果と社会、学術へのインパクト

- ・ 光コム及び THz コムをギャップレス化し、極めて狭線幅なコム・モード特性を活かした超精密デュアル・コム分光法を実現。各種ガス分析への応用展開が今後期待される。
- ・ 光コム及び THz コムを用いた離散フーリエ変換分光法を開発し、従来のデュアル・コム分光法と同等以上の性能を維持しながら、取り込みデータデータサイズを 2 桁以上減少。分光分析手段としての実用性が大きく向上した。
- ・ アダプティブサンプリング式デュアル THz コム分光法を開発し、従来のデュアル THz コム分光法で必須であったレーザー制御を不要とした。一般的に市販されている非制御レーザーの利用が可能となることにより、汎用性を大きく向上させた。
- ・ デュアル THz コム分光法を用いることにより、エアロゾル混在ガス濃度をリアルタイム・モニタリング。これにより、呼気や燃焼ガスなどのエアロゾル混在ガスが初めてリアルタイムでその場分析することが可能になり、応用計測への展開が期待される。

3. 研究成果

エアロゾル混在ガス分析への応用例として、ガスセルに煙を充満させた状態で、アセトニトリルの液滴を滴下し、その揮発に伴って発生したアセトニトリルガスが拡散していく様子を、デュアル THz コム分光法で計測した。図 1 は、観測された THz スペクトルの時間変化を示している。最初の 10 秒間では、アセトニトリル液滴の揮発およびアセトニトリルガスの拡散が不十分なため、大気水蒸気による吸収線（0.557THz および 0.752THz）のみが観測されている。しかし、揮発と拡散が進んだ 15 秒あたりから、ア

セトニトリル・ガス特有の周期的な吸収線群が THz スペクトルに重畳し始め、その吸収強度が時間経過と共に強くなっていく様子が確認できる。次に、これらのスペクトル波形から、アセトニトリルと水蒸気の濃度（モル分率）の時間的変化を推定した結果を図2に示す。時間経過と共にアセトニトリルガスの濃度が增大する一方で、置換により水蒸気の濃度が減少している様子が確認できる。今回の分析では、200ppmのアセトニトリル検出限界が達成されており、これらの結果から、呼気や燃焼ガスのようにエアロゾル混在ガス分析が提案手法で可能である。

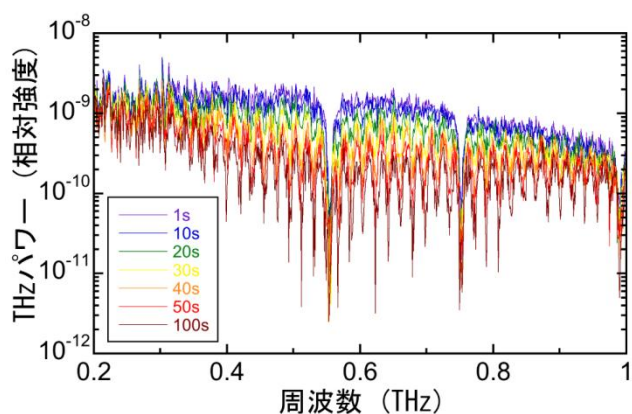


図1 THz スペクトルの時間変化

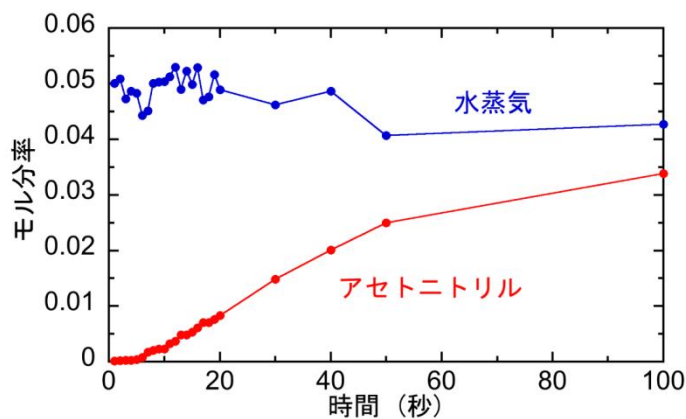


図2 ガス濃度の時間変化

4. 今後の展開

今後、呼気中の各種バイオマーカーを同時検出可能なレベルまで、開発手法の高感度化を進める。更に、迅速・簡便・ストレスフリーといった特徴を活かすことにより、採血に代わる疾病スクリーニングツールとしての応用展開を探る。同時に、燃焼過程や火災現場における煙混在ガスの動的分析に関する応用展開も検討する。

5. 発表実績

- ① T. Yasui, R. Ichikawa, Y.-D. Hsieh, K. Hayashi, H. Cahyadi, F. Hindle, Y. Sakaguchi, T. Iwata, Y. Mizutani, H. Yamamoto, K. Minoshima, and H. Inaba, "Adaptive sampling dual terahertz comb spectroscopy using dual free-running femtosecond lasers," *Sci. Reports*, Vol. 5, art. 10786 (2015).
- ② T. Yasui, Y. Iyonaga, Y.-D. Hsieh, Y. Sakaguchi, F. Hindle, S. Yokoyama, T. Araki, and M. Hashimoto, "Super-resolution discrete Fourier transform spectroscopy beyond time window size limitation using precisely periodic pulsed radiation," *Optica*, Vol. 2, Issue 5, pp. 460-467 (2015).
- ③ S. Okubo, Y.-D. Hsieh, H. Inaba, A. Onae, M. Hashimoto, and T. Yasui, "Near-infrared broadband dual-frequency-comb spectroscopy with a resolution beyond the Fourier limit determined by the observation time windows," *Opt. Express*, Vol. 23, Issue 26, pp. 33184-33193 (2015).
- ④ Y.-D. Hsieh, H. Kimura, K. Hayashi, T. Minamikawa, Y. Mizutani, H. Yamamoto, T. Iwata, H. Inaba, K. Minoshima, F. Hindle, and T. Yasui, "Terahertz frequency-domain spectroscopy of low-pressure acetonitrile gas by a photomixing terahertz synthesizer referenced to dual optical frequency combs," *J. Infrared, Millimeter, and Terahertz Waves*, *in press* (2016).
- ⑤ Y.-D. Hsieh, S. Nakamura, D. G. Abdelsalam, T. Minamikawa, Y. Mizutani, H. Yamamoto, T. Iwata, F. Hindle, and T. Yasui, "Dynamic terahertz spectroscopy of gas molecules mixed with unwanted aerosol under atmospheric pressure using fiber-based asynchronous-optical-sampling terahertz time-domain spectroscopy," *Sci. Reports*, *in revision*.