

## 論文の内容の要旨

論文題目「レーザー共振器内分光を利用した微量物質分光分析に関する研究」

学位申請者 染谷 竜太

キーワード:レーザー吸収分光法,近赤外分光,微量ガス検出,外部共振器,波長制御

送配電に用いる電気機器には様々な材料が利用され、材料の諸特性の把握も進んでいる。この材料の劣化情報から機器寿命を診断する技術が進歩している。材料の劣化は機械強度や耐電気の劣化によって観測できるが、機器の性能低下につながるため、信頼性や安定性が損なわれる可能性が有る。従って、機器の信頼性を確保するためには、材料の劣化をいち早く検出して機器が安定に動作するかを判断する必要がある。劣化する構成材料は有機物であることが一般的である。多くの場合、材料の劣化は環境・熱・紫外線・放電のようなエネルギーが材料に加わることによって引き起こされる。そのため、もともと高分子であった材料が劣化することによって、材料を構成する分子や分子同士の結合が分解・変性する。紫外線環境下であれば紫外線による光劣化による分子変性、水分環境下における加水分解、放電による分子分解等が代表的で、このような劣化に伴って機器には初期に存在しなかった特定の微量物質が生成されるので、微量物質を検出することは一つの重要な指標であるといえる。

微量物質検出のためには、様々な測定手法が利用されており、多成分や定量的分析にはガスクロマトグラフ(GC)、単一成分・閾値検出であれば家庭用可燃ガス検知器のような安価な半導体センサーが用いられることが多い。GCは多成分の分析分野における測定手法として一般的な手法であり、市販装置も多くのメーカーから発売されており、測定における感度・安定性・再現性が非常に高いレベルが保たれて ppmレベルの測定も可能である。しかしながら、GCで低濃度の成分を検出するには一般的には、長い測定時間、時には、数時間を要してしまう。また、装置規模が大きく、小型のものでもデスクトップ面積が必要となり、機器コストも千万円レベルを必要とする。したがって、分単位あるいは秒単位の経時変化を捉えるには課題が生じ、自由に運搬し手軽に測定することが困難である。

そこで筆者は、この GC の弱点を補いつつその場で劣化状態を測定できるような手法としてレーザー吸収分光法に着目した。レーザー吸収分光は、光と物質の相互作用である吸収過程を利用しており、この吸収量から濃度測定を行う分光手法である。対象に光を照射し照射前後の光強度比から濃度が測定可能である。そのため装置構成を簡易にでき小型化が可能となる。レーザー光を利用した能動的な分析技術や大気の監視技術は、分析時間は数分内に収まり、また、装置自体も小型で利用しやすい。近年の光通信の発達から光通信用帯の光学素子が廉価になっているため低コスト化も期待できる。しかしながら、このような波長の分光装置は、原理上の課題や技術課題が従来から上がっており、実用上には困難な側面が存在すると指摘されてきた。

まず、第 1 に光通信で用いられる近赤外領域における物質の吸収は微弱であることに起因する。このため、一般的には物質と相互作用する長さ(光路長)を 1000m 以上に設計製作し吸収を増大させて信号強度を大きくする必要がある。

第 2 に分光分析で適当な物質分解能をもち、かつ多種類の微量物質を検出可能にするには 1 物質について 1 波長のレーザー光源を選択するか、あるいは、多重波長光源の製作と適切な制御の実現という技術的制約があった。

そこで、筆者は広範囲に波長可変が可能で、無反射コート付の光通信帯半導体レーザーを光源とし、必要十分な波長可変性(>50nm)と狭線幅(~0.2nm)を両立できるような単一光源で多成分の微量物質が分析できるレーザー分光分析装置を実現するため、基礎研究から実証レベルの研究に取り組んだ。

本学位論文は以下の様に構成されている。

第 1 章では、本研究の背景を述べるとともにレーザー分光分析の課題と現状を述べ、本研究で解決すべき技術課題や達成すべき目標を明らかにしている。

第 2 章では、レーザー分光分析の基礎となる分子による光吸収の原理について概説している。また、検出すべき分子の近赤外振動回転遷移についても述べる。特に従来の長光路の実現に関する技術課題を挙げている。

第 3 章では、代表例として光共振器内分光法(Cavity Enhanced Absorption Spectroscopy : CEAS)に着目し、従来の多重反射セルに替わって、高フィネスの外部共振器をガスセルとする。非常に高いフィネス(>10000)の共振器を利用することで、光は 10000 回以上の反射を繰り返すことになり、数 10cm 程度の共振器長で数 100m から数 km の実効的な光路長を得ることができる半導体レーザーの外部共振器型として CEAS セルを動作させることで、波長可変性と狭線幅性を保持し、比較的小さなサンプリング体積中であっても高感度な測定が可能であることを述べる。

第 4 章では、電気機器の油中放電時に生成される微量な  $C_2H_2$  を検出することを目的として、無反射コート付(AR)半導体レーザーを光源として複合的外部共振器を付加した CEAS セルを試作し、共振器の動作特性と  $C_2H_2$  の検出性能を実験的に明らかにしたことを述べる。

AR 半導体レーザーの外部共振器は、簡易な装置構成で十分に長い吸収光路長を実現できるが、従来の研究からも共振波長の安定性は、2nm 程度の幅で可変しており課題があった。実際に  $C_2H_2$  の検出実験を行うと低濃度(<100ppb)の領域では、濃度に応じた理論的吸収計算値と実験の吸収値の良好な一致が確認できたが、1ppm を越える領域で実験的値は、明らかに理論的計算値より低い値を示した。この原因は、共振器内  $C_2H_2$  の吸収損失が低くなるように複合的外部共振器の共振波長が半導体レーザーの利得領域で 10nm 程度可変してしまうことにあることが判った。そこで、波長領域を制限する素子としてファイバブラッググレーティング(FBG)を挿入して、共振波長を特定の  $C_2H_2$  の吸収線に同調させるようにして複合的外部共振器を安定的に制御した。FBG 反射率 5%の時に同調波長の中心は、0.5nm 以内の可変幅に収まり、10ppb から 1000ppm までの  $C_2H_2$  の濃度に対して線形性のよい検量線が得られた。しかしながら、製作可能な通信帯の FBG を本研究で提案した装置に用いる場合には、ファイバー結合で挿入はできるものの波長可変性と狭線幅

化では初期の目標を達成するには至らなかった。

第5章では、第4章で確認した波長制御素子を狭帯域バンドパスフィルタ(BPF)に置き換え検討しており、BPFによる発振波長制御性能について性能向上を評価した。本章では、共振の線形状およびBPFを利用することによる波長可変性を確認するため吸収特性がよく知られているメタン( $\text{CH}_4$ )を測定対象として評価を行った。試作した装置は、外部共振器内に等価光路長で3kmを超える光路長を実現した。BPFのもつ透過波長の角度依存性を利用することによって1620nmから1680nmの広範な領域を再現性良く選択することができ、0.18nmという狭帯域で共振スペクトルを得られることを確認した。この発振スペクトルを $\text{CH}_4$ に対する大気中水分の光吸収の影響の有無を、BPFを適用した装置を用いて、分光試験により評価した。これらの評価から $\text{CH}_4$ 、 $\text{CO}$ 、 $\text{CO}_2$ 等が検出可能である。検出能も $5 \times 10^{-8} \text{cm}^{-1}$ 程度が得られ、120ppbの濃度の $\text{CH}_4$ を10秒程度で検知できることを確認した。

第6章では、以上の研究の成果を総じて結言を述べる。

これまで一般的な長光路レーザー分光は、多重反射セルを利用することが多かったが、数10m程度の光路長の実現が上限に近い。本研究では、3000m以上の実効吸収光路長を実現し、実用に即した分光分析装置を提供すること示した。このように本研究で提案し検証した新たな技術を用いれば、人体の呼吸を診断するための分析手法、酸性雨や火山活動に関連した微量気体の評価・推定のための環境分析、テロ活動を未然防止のための毒物・爆発物の検知といった分野でも利用できるものと大いに期待される。