

東海大学大学院平成28年度博士論文

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

指導 山口 滋 教授

東海大学大学院総合理工学研究科

総合理工学専攻

染 谷 竜 太

要旨

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力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な、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アセチレン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アセチレン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。実際にアセチレン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、共振器内アセチレン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

バーブラッググレーティング(FBG)を挿入して、共振波長を特定のアセチレン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 までのアセチレン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 による共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(CH₄)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。この共振スペクトルを CH₄ 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 CH₄、CO、CO₂ 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 CH₄ 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、人体の呼気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。

目次

第1章 序論

1.1	微量物質検出技術とその背景	1
1.2	代表的な従来の非光学的分析手法と光学的分析手法	3
1.2.1	ガスクロマトグラフィ	3
1.2.2	赤外線スペクトル分光法	4
1.3	代表的なレーザー分光分析	7
1.3.1	レーザー吸収分光法	7
1.3.2	ラマン散乱分光法	13
1.3.3	レーザー誘起蛍光法	16
1.3.4	レーザーブレイクダウン分光	18
1.4	他の分光法との複合技術など	19
1.4.1	高フィネス共振器内でのレーザー誘起蛍光法	19
1.4.2	ラマン分光法との複合技術	19
1.4.3	気体分子以外への応用	20
1.5	近年のレーザー分析技術への要求と本研究の目的	22
	第1章 参考文献	27

第2章 レーザー分光計測の原理

2.1	分光の基礎	35
2.1.1	二原子分子の吸収スペクトル	35
2.1.2	多原子分子・複雑構造の吸収スペクトル	46
2.2	レーザー吸収分光法によるガス濃度測定の基本	54
2.2.1	Beer-Lambert の法則	54
2.2.2	スペクトル幅に関する検討	58
	第2章 参考文献	66

第3章 高感度吸収分光法

3.1	レーザー吸収分光用マルチパスセルとその利用範囲	69
3.1.1	レーザー吸収分光用マルチパスセル	69
3.1.2	マルチパスセルの長光路化の限界	79
3.2	高フィネス共振器内分光法の原理	82
3.2.1	Fabry-Perot エタロン(共振器)の原理と特性	82
	非対称な反射率を持つ Fabry-Perot エタロン(共振器)	84
	Fabry-Perot エタロンの反射透過特性	86

共振器内の強度分布	86
Fabry-Perot 共振器の縦モード構造	88
共振器の時定数	92
結合効率	94
3.2.2 高フィネス共振器内分光法	96
CRDS(Cavity ringdown spectroscopy).....	96
ICOS (Integrated cavity output spectroscopy).....	99
CEAS (Cavity enhanced absorption spectroscopy).....	101
3.2.3 受動ロック型外部共振器(Passively Locked External Cavity : PLEC)	106
3.2.4 外部共振器適用の課題と CEAS で解決すべき技術課題.....	110
第 3 章 参考文献	113

第 4 章 PLEC の共振波長安定性とレーザー吸収分光分析への応用設計

4.1 1.5 μm 帯光源を適用した PLEC によるアセチレン計測	119
4.1.1 アセチレンの光吸収特性	120
4.1.2 装置構成.....	121
4.1.3 実験結果.....	125
4.2 ファイバークラッググレーティングによる共振波長制御	128
4.2.1 ファイバークラッググレーティング(FBG)	128
4.2.2 装置構成.....	130
4.2.3 FBG 導入による共振波長制御結果.....	132
4.2.4 FBG 制御によるアセチレン測定結果	135
4.3 4 章のまとめ FBG 導入による波長制御	137
第 4 章 参考文献	139

第 5 章 波長可変狭帯域 PLEC を利用したレーザー吸収分光法

5.1 PBF-PLEC によるメタン計測.....	143
5.1.1 メタンの吸収特性	144
5.1.2 水蒸気の吸収特性	146
5.2 バンドパスフィルタによる共振波長制御.....	150
5.2.1 装置構成.....	150
5.2.2 バンドパスフィルタ(BPF)	154
5.2.3 制御結果.....	157
5.3 PBF を適用した PLEC によるメタン計測.....	159
5.3.1 BPF 適用 PLEC の装置構成	159
5.3.2 メタン測定条件.....	161

5.3.3	BPF 適用 PLEC による共振波長制御結果.....	161
5.3.4	メタン濃度測定による BPF 適用 PLEC 共振波長制御確認試験.....	163
5.4	BPF 適用 PLEC によるメタン濃度測定結果に関する考察	165
5.4.1	吸収・共振スペクトルの畳み込みによる測定結果に対する影響.....	165
5.4.2	PLEC の測定感度と濃度換算値の精度に関する検討	169
5.5	5 章のまとめ	176
第 5 章	参考文献.....	178

第 6 章 まとめと今後の展望

論文等公表に関する実績

謝辞

第1章

序論

1.1 微量物質検出技術とその背景

産業分野において様々な材料が開発され、材料の諸特性の把握も進み、新材料の開発に加え、その材料の劣化情報から機器寿命を診断する技術分野が発展している。

筆者がかかわる電力機器の分野では、機器を構成する材料の組成や諸性能を逐次把握することは、製品性能を左右するため、非常に重要である。材料は用いられる環境によって劣化する。これは環境に存在する熱・紫外線・放電のようなエネルギーが材料に加わることで進行する。劣化が進行する過程で材料を構成する物質が分解生成される場合があり、物質を用いて材料ひいては機器の劣化診断が行われる。例えば、油入変圧器の劣化診断のために、絶縁油中の発生する微量ガスを分析することが行われている¹⁾。この濃度定量を確実に行うことは社会基盤を支える電力機器の保守を的確に行う上で意義が大きい。

材料と劣化診断以外にも環境やエネルギーの産業分野では、汚染物質モニタリング応用のオンライン解析、プラズマや燃焼診断、各種エンジン排ガス測定などで機器の高性能化を行うための知見を得るための第一歩として、微量物質の検出と分析は基本的な技術でありその重要性が高いといえる。

一方、超高齢化社会が近づいていく中で、個人の QOL(Quality Of Life)向上のためにいつまでも健康な身体で生活していくことが望まれている。高齢化に伴って家庭の支出における医療費の比率が高くなるばかりか、国家全体の予算を圧迫することから、個人の健康を増進して医療費を圧縮するニーズも高まっている。「健康増進、疾病予防、診断治療、予後・介護」をサポートし、「高機能な食品」を提供するといった医薬、製薬、食品に関連した「ヘルスケア」の分野の市場は、日本国内ならず海外を見渡しても急速に成長している。最近では呼気に含まれる様々な物質の分析を行うことで、病気を診断したり、あるいは、

傷病を発生する前の予知を行う研究もなされている。

その他、テロを防止し都市の安全・安心側面を支えるため、有機系の毒物の検出や微量の爆薬の検出は、大切である。

分析技術への要求は、多くの物質の中から目標とする物質を選び出して、かつ、濃度を速く正確に測定するという側面が高くなってきた。各種の分析技術の適用が試みられているが、十分に的確な分析・検出技術が得られていないといってもよいであろう。

1.2 代表的な従来の非光学的分析手法と光学的分析手法

1.2.1 ガスクロマトグラフィ

ガスクロマトグラフィ(Gas Chromatography GC)は、非光学的な、機器分析の代表的な手法である。特に、多成分・微量分析を行う場面で用いられている²⁻⁹⁾。気体を測定物の運搬(キャリアー)・移動相とするカラムクロマトグラフ法で、多成分混合体の分析、微量成分の定量に用いられている。GCはデータベースや参照試料との比較から物質の同定が可能であり、組成分析が可能である。また、測定の高感度化の為に、測定が容易な物質を生成する化合物と反応させたり、質量分析器や、FID(Flame Ionization Detector)、PID(Photo Ionization Detector)といった検出手法を組み合わせたりすることによって、多成分から特定の物質を選択し、物質の濃度を ppm、ppb 程度で定量することが可能で、ガソリンのような多成分混合体の分析に適している。また、カラムとの反応を解析することによって化合物の極性、沸点といった物質の特徴を得ることが可能となる。

カラムには一定の温度条件で、定流量の不活性ガスが流れている。一般に、試料導入量は数 mg 以下で、気体状にしてカラムに送られる。カラムを通過する間に試料中の各成分が、カラム内の固定相との親和力(吸着性、溶解性、化学結合性)の差によって分離する。保持時間(リテンションタイム) t_R は一定条件において成分固有の値となる。この値から成分の同定、推定が可能であり、ピークの大きさはその成分の量に対応するため、このピーク値から定量することが可能となる。GCの検出器としては、熱伝導度型検出器(TCD)と水素炎イオン化検出器(FID)がよく用いられている¹⁰⁾。

GCによる分析は、その利用分野の広さから多くのデータベースが整っており、多成分から特定の物質を選択して、濃度定量をするといった点ですぐれた分析方法である。しかし、測定に要する時間、その場測定といった観点からは、 t_R

が GC の測定能力を決定するため、根本的に解決ができない技術課題がある。

1.2.2 赤外線スペクトル分光法

多成分を的確にその場で測定するといった面では、光学的分光分析手法は GC よりも優れた性能を有する。分子は、構成する元素の結合が固有の振動をしている。これら分子に波長を連続的に変化させて赤外線(IR)を照射すると、分子の固有振動と同じ周波数の IR が吸収され、分子構造に応じたスペクトルが得られる¹¹⁾。

IR 吸収スペクトルから分子の構造を解析することを IR 吸収スペクトル法 (infrared absorption spectroscopy)という。IR 吸収スペクトル測定のための一般的な装置としてフーリエ変換型分光光度計 (Fourier Transform Infra-Red spectrometer : FT-IR)が挙げられる

あらかじめ試料物質が予想される場合は既知のスペクトルと比較して同定が可能である。また、IR スペクトルから多重結合や官能基といった分子構造を把握可能である。さらにシス-トランス異性、環の置換位置、水素結合といった構造も改正可能で、これらの情報から分子構造を決定することが可能である。しかしながら、IR スペクトルのみで構造決定することは一般に困難で、他の手法と組み合わせて決定することが多い。

濃度・純度の検定や、混合物の成分比の測定、これらの情報による反応速度の測定も可能であるが一般的には他の測定方法に頼ることが多い。

短波長側では主に伸縮振動による吸収が生じ、長波長側では偏角振動による吸収スペクトルを得ることができる。同じ結合の伸縮振動が隣接している場合は対称と非対称の二つの吸収が認められる。一般的には非対称の吸収が短波長側に存在する。

図 1-1 に FT-IR 装置の概念図を示す。FT-IR の特徴は測定装置光学系にマイケルソン干渉計を利用していることである。干渉計による干渉波を計算機によってフーリエ変換することによって測定を行う。FT-IR では光源から出射される赤外光をビームスプリッタで 2 つの光路に分ける。ビームスプリッタで反射された光は移動鏡側に、透過した光は固定鏡側に進む。ここで移動鏡は時間に伴い、図の矢印方向に移動する。移動鏡および固定鏡でそれぞれ反射した光は再びビームスプリッタに戻る。ビームスプリッタと移動鏡およびビームスプリッタと固定鏡の間の光路差が時間に伴って変化することによって、光が干渉する。この干渉波を検出器で検出し、計算機を用いてフーリエ変換する。

計算機発達以前では分散型と呼ばれる回折格子やプリズムとスリットを組み合わせた装置を用いており、波長ごとの光強度の測定を行っていた。一方で FT-IR では、一度に全波長域の測定が可能のため測定時間を大きく短縮可能である。また、波長分解能が分散型においてはスリット幅で決定され限界が生じるが、FT-IR の場合移動鏡移動距離が波長分解能を決定するため、分散型に比べ分解能を高くすることができるという特徴がある。現在では、分解能を 100GHz 程度にすることは可能で、また、試料部分の光路を多重反射セル（マルチパスセル）で拡大して ppm レベルの多成分を分析することも可能となっている。

光学的分析の特徴である実時間での測定と波長分解能を向上させて多成分分析を可能にすることが実現しているが、ppm を切る濃度レベルで実時間測定をすることへ到達するには困難であろうと考えられる。

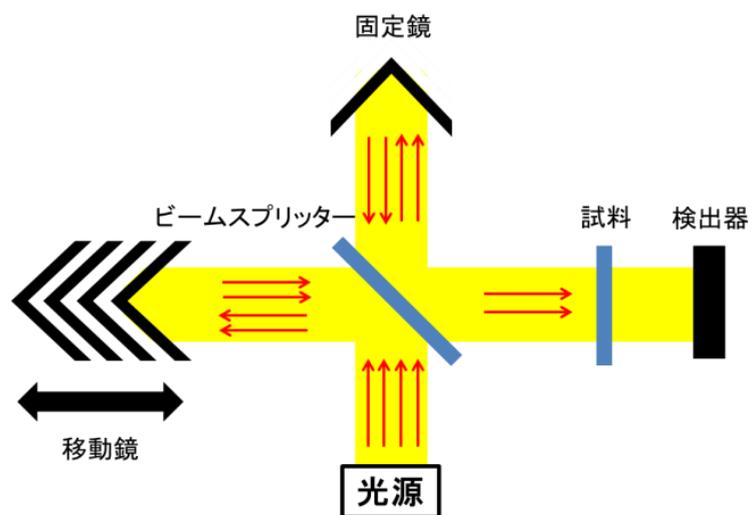


図 1-1 FT-IR 概念図

1.3 代表的なレーザー分光分析

FT-IR では、光源をインコヒーレントとして、干渉計の鏡の位置を周波数に変換することで、準実時間での測定と波長分解能を向上させて多成分分析を可能にすることが実現している。コヒーレント光源で波長分解能を向上することは、多成分分析を行う能力を増すことができる。光路長を増して分析下限濃度を改善するといった側面からも、コヒーレント光源を利用するうえで優位な点である。

ここでは、さまざまなレーザーによる微量ガス検出方法を概説する。吸収断面積の比較的大きな赤外吸収分光法は、小型な微量ガスセンサーを構築するための有用な方法ではあるが、非常に短い光路中での ppb を切るレベルの微量分析が可能なレーザー誘起蛍光法は、燃焼場でのラジカル計測や 2 次元イメージングには欠かせない手法であり、ラマン分光法も 1 つの光源で多種ガスに対応できる点から、ppm レベルまでのガス分析には有効な手段であるといえる。また、吸収過程に基づく分光法も多重反射セルとレーザーを組み合わせた従来の方法から、高フィネスの共振器内で分光を行う CRDS、超小型セル中での光音響分光法、またこれら各種分光法を組み合わせた方法が発表されるなど、さらなる高感度化、小型化を模索するフェイズに到達してきている。

1.3.1 レーザー吸収分光法

分子の電子遷移や振動回転遷移による吸収線の周波数に同調したレーザー光の吸収効果を利用して測定を行う。吸収媒質が存在するサンプルセル透過後の、周波数 ν のレーザー光の強度は Beer - Lambert の法則より

$$I(\nu) = I_0(\nu)e^{-\sigma(\nu)Nd} \quad 1-1$$

によって得られる。 I_0 は吸収がない場合の透過光強度、 d は光路長、 $\sigma(\nu)$ は吸収

断面積である。そして N は対象となるガスの分子数密度である、吸収係数は $\alpha = \sigma(\nu)LN$ によって定義される。

$\sigma(\nu)$ が大きければ数 m~10m 程度の光路用で ppb レベルの検出感度が得られる。振動回転遷移を利用する場合、濃度定量は温度の分布の影響を受けやすいが、この効果を利用して吸収スペクトル幅と吸収線強度の測定を詳細に行うことによって、並進温度を知ることにもできる。電子遷移の吸収を利用する可視、紫外域での吸収測定では、一般的には濃度定量の際に燃焼温度の影響を受けにくい。差分吸収法では、吸収線に一致した波長(信号光)とそれとはわずかに離調した波長(参照光)を使用して測定を行う。常に信号の校正を行いながらデータ処理を行うので、一般的に S/N 比が良い。ポイント計測や 1 次元の線計測が主体で、2 次元の面計測は、1 次元の線計測の重ね処理がほとんどである。半導体レーザー(Laser Diode: LD)の発振可能波長帯域の進歩とともに測定できる分子の種類が拡大しており、利用が拡大してきている¹²⁻¹⁴⁾。

波長可変半導体レーザーによる吸収分光法 (Tunable diode laser absorption spectroscopy, TDLAS)は、シングルモードの狭帯域なレーザーを用いて、他の吸収スペクトルとの干渉しない吸収スペクトルをレーザー光の発振周波数を掃引しながら測定する。そのために一般的には減圧下で測定を行う。Hinkley¹⁵⁾、Reid¹⁶⁾らによって最初に行われた TDLAS は、大気中の多くの微量ガス検出を目的として盛んに研究がなされ、現在では代表的な測定法となっている¹⁷⁻¹⁹⁾。TDLAS には以下のような特徴がある。(1) 高周波数分解能で、多種ガスとの干渉による影響は、他の分光技術と比較して非常に少ない。(2) 多くの赤外吸収が活性な分子に適用でき、光源と検出器の変更のみで多くのガス種の分光分析が可能である。(3) 高速かつ高感度である。TDLAS はミリ秒程度までの時間分解能での測定が可能である。

測定対象の吸収スペクトルは、スペクトル形状がドップラー幅になる程度の圧力下で、大気中に存在する 5 種類、或いはそれ以上の分子の吸収線による干渉を受けないことが要求される。分子の吸収線の強度は吸収線強度 S によって決定され、圧力には独立である。さらに、スペクトルの形状の変化は形状関数によって定められる。大気圧における分子の衝突によるスペクトル幅の広がり、すなわち衝突幅は、ローレンツ型で与えられ、雰囲気圧力が減少するに伴いスペクトル幅が減少し、10Torr (1.3kPa)以下の圧力では、ドップラー広がり支配的になる。ドップラー広がり支配的な場合、スペクトル形状はガウス関数で与えられる。

TDLAS の感度と選択性はトレード・オフで、大気圧から衝突幅とドップラー幅がほぼ等しくなる 10-30Torr(1.3-4.0kPa)まではさほど感度の低下はしないため、一般的にはこの範囲で測定を行う。10-30Torr の範囲ではスペクトル形状はローレンツ関数とガウス関数の畳み込みであるフォークト関数によって表現される。

いわゆる「大気の窓」と呼ばれる 3.5-5 μm や 8-13 μm などの波長領域以外では、 H_2O または CO_2 の強い吸収が存在するため、高濃度で存在する H_2O や CO_2 のスペクトルによる干渉は常に考慮する必要がある。とりわけ水蒸気はその濃度も時々刻々と変化することに加え、赤外域の大部分にわたって吸収スペクトルを持つため、注意が必要であり、一般的にはデータベースを利用して、あらかじめ測定に好適な波長領域を選別する。

1970 年代初頭にはじめて行われた、波長変調分光法(Wavelength modulation spectroscopy, WMS)は波長可変半導体レーザー光源を利用して、現在も微量ガス分析手法として最も盛んに用いられている。LD の波長可変性は WMS にとって好適である。目的の分子の吸収線に対して波長変調を行う時、正弦波変調する

ように電流を印加する。変調角周波数 ω_m においてレーザーの中心周波数 ω_L 前後で変調されるとき、ある時刻の周波数は $\omega = \omega_L + \delta\omega\cos(\omega_m t)$ となる、ここで $\delta\omega$ は変調振幅を表していて、一般的に吸収スペクトル幅のオーダーで変調する。通常、変調周波数 ω_m は 50kHz 未満である。吸収セルを透過したレーザー光の強度 $I(\omega_L)$ はフーリエ級数を用いて

$$I(\omega_L, t) = \sum_{n=0}^{\infty} A_n(\omega_L)\cos(n\omega_m t) \quad 1-2$$

と表すことができる。個々の調和成分 $A_n(n > 0)$ はロックインアンプで同期検波することが可能で、

$$A_n(\omega_L) = \frac{2}{\pi} \int_0^{\pi} I_0(\omega_L + \delta\omega\cos\theta) \exp[-\sigma(\omega_L + \delta\omega\cos\theta)Nd] \cos n\theta d\theta \quad 1-3$$

によって与えられる、ここで $\omega_m t$ は θ に置き換えられている。理想状態では、 I_0 は吸収媒質透過後も変化なく、式 1-3 は

$$A_n(\omega_L) = \frac{2I_0}{\pi} \int_0^{\pi} \exp[-\sigma(\omega_L + \delta\omega\cos\theta)Nd] \cos n\theta d\theta \quad 1-4$$

と表せる。

ppb 以下の微量ガス検出を行う場合には、 $\sigma Nd \ll 1$ であるため、

$$A_n(\omega_L) = \frac{2I_0 Nd}{\pi} \int_0^{\pi} -\sigma(\omega_L + \delta\omega\cos\theta) \cos n\theta d\theta \quad 1-5$$

となる。

一般的な TDLAS では、約 100Hz の繰り返し周波数で発振周波数を掃引し、 $A_n(\omega_L)$ をロックインアンプによって同期検波しこれを PC で解析する。

大気物質の ppb レベルの微量ガス検出のために用いられる中赤外 TDLAS システムの構成例を図 1-2 に示す²⁰⁾。光源には近赤外域の通信用 DFB レーザーをシグナル光に用いた差周波発生光や、量子カスケードレーザー(Quantum

Cascade Laser : QCL)などが用いられる。液体窒素冷却の鉛塩半導体レーザーが用いられる場合もある。TDL からのビームはサンプルセルを通過し、そして液体窒素で冷却した HgCdTe(MCT)ディテクターへとコリメートされる。中赤外領域の一般的な振動吸収線強度を持つ分子が大気中に 1ppb 程度存在する場合、10cm の光路でおよそ 10^7 分の 1 程度の吸収による損失があるというのが典型的な値であるため、100m またはそれ以上の光路長がある多重反射セルを用いて、長光路を得るのが一般的な手法である。多重反射セルには高感度化のための長い光路長と、ガスの交換を短時間で行うために、可能な限り体積が小さいことが要求され、ホワイトセル²¹⁾とヘリオットセル²²⁾が最も一般的に用いられる。

多重反射セル内で生じる反射と散乱によって発生する干渉効果によって TDLAS の感度が制限されることがあり、干渉効果は光学設計と光学調整によってある程度減少させる事が出来るが、通常、フリッジ幅の信号を吸収信号の 10^{-4} 以下のレベルまで減少させる事は難しく、これ以上の感度を要求する場合には、各光学素子にウェッジをつけた基板を使用し、かつ表面に無反射コートをするなどの対策が必要になる。

より正確な発振波長制御を行うため、レーザー光の一部を対象ガスが数 Torr 封入された参照セルに入射させ、その透過光の一次高調波成分を検出することもある。一次高調波信号はスペクトルの中心で 0 になるため、このエラー信号を基に、レーザーの発振波長をフィードバック制御する。

TDLAS は現在までに多くの学術研究分野で利用されており、とりわけ大気計測の分野で報告が多くなされている²³⁻²⁵⁾。応用例としては、気球や航空機などに TDLAS センサーを搭載し、汚染大気の空間的分布やその濃度の時間的变化を調査した例や、生態系による微量ガスの吸収、排出に関する調査が挙げられる^{26,27)}。近年の産業分野でのプロセスコントロールや自動ガス漏洩検知

システムへの需要の高まりとともに、数年前までは大気計測が主たる応用であった TDLAS の利用分野は急速に広がっている。分子分光分析への応用²⁸⁻³⁰⁾、およびプラズマや燃焼診断³¹⁻³⁴⁾、航空エンジンと自動車の排ガス測定³⁵⁻³⁷⁾などその分野は多岐に渡る。また医薬、製薬の分野においては、酸素または二酸化炭素レベルの正確なコントロールにより、効率化や生産性の向上が見込める³⁸⁻⁴⁰⁾。呼気中のガス分析や同位体比測定もまた現在非常に盛んに研究が行われている分野である⁴¹⁻⁴⁴⁾。その他、爆薬の検出、または汚染物質モニタリング応用のオンライン解析等がある⁴⁵⁻⁴⁷⁾。

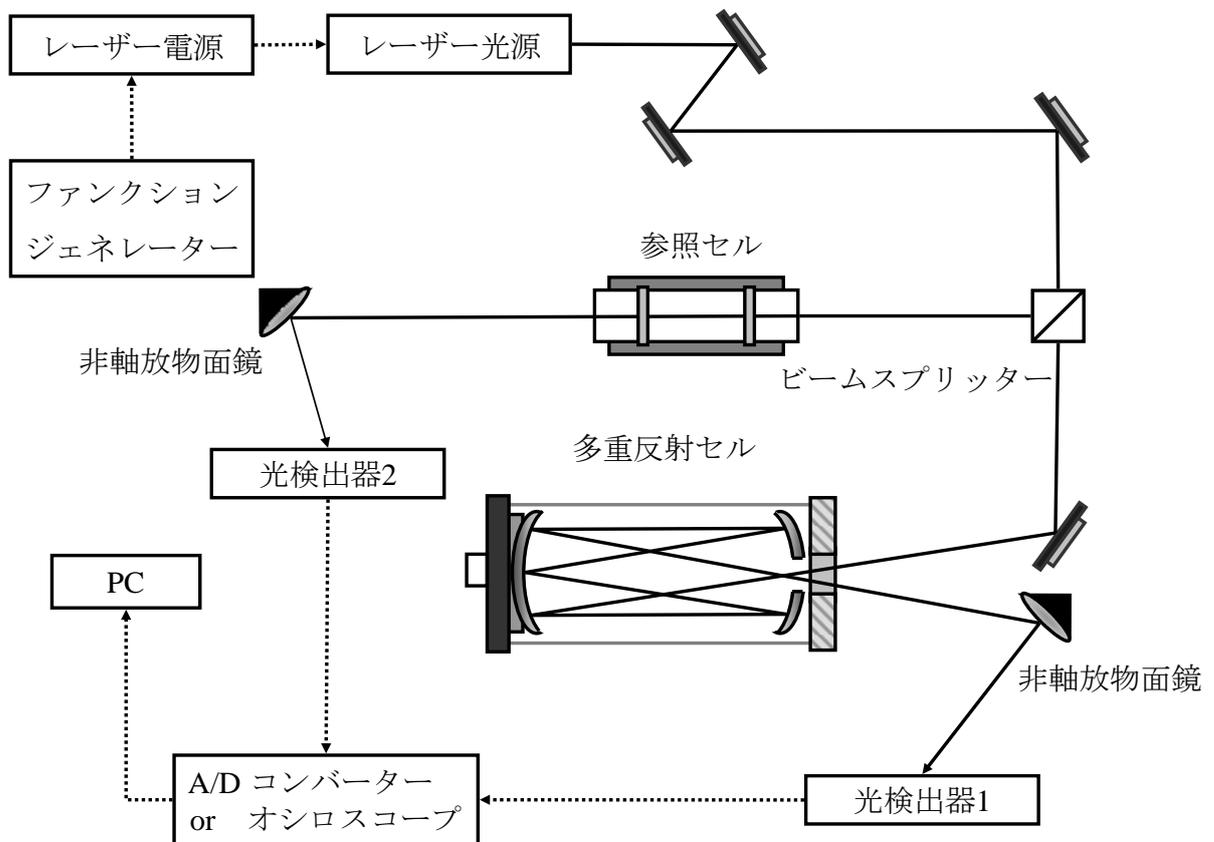


図 1-2 TDLAS の測定構成例²³⁾

1.3.2 ラマン散乱分光法

入射電磁波のつくる電界 E_{i0} の中におかれた分子の誘起双極子モーメント P は電界が十分に弱く、誘起双極子モーメント P が電界に比例するときは以下の式で表される。

$$P = E_{i0}\chi_0 e_i \cos 2\pi\nu_i t + \frac{1}{2}E_{i0}\alpha_0 e_i \cos 2\pi(\nu_i - \nu_R)t + \frac{1}{2}E_{i0}\chi_0 e_i \cos 2\pi(\nu_i + \nu_R)t \quad 1-6$$

χ は分極率を示す。この式は、 P が振動数 ν_i で周期的に変化する成分に加えて、 $\nu_i - \nu_R$ や $\nu_i + \nu_R$ で変化する成分を含むことを示している。第1項がレイリー散乱、第2項ストークスラマン散乱、第3項がアンチストークスラマン散乱を表している。

散乱光の強度を求めるために、二次放射波の振幅を計算する。二次放射波は分子の置かれた座標を中心とした球面波である。原点から十分離れた位置 R における二次放射波の電界ベクトル E_s は、 R に垂直な平面内にある。

$$I_{k_s i e_s} R^2 = \frac{16\pi^4 \nu_s^4}{c^4} (e_s \chi e_i)^2 I_{k_i e_s} = \frac{16\pi^4 \nu_s^4}{c^4} \left(\sum_{\rho, \sigma} (\rho e_s) (\sigma e_i) \chi_{\rho\sigma} \right)^2 I_{k_i e_s} \quad 1-7$$

ここで、 ρ, σ は x, y, z のいずれかの方向の単位ベクトルを表す。式1-7は、散乱光の強度が分極率テンソル成分 $\alpha_{\rho\sigma}$ の2乗に比例し、散乱光の周波数 ν_s の4乗に比例することを示している。物質には、種々の運動状態に対応した、無数のエネルギー準位が存在し、これらのエネルギー準位間の遷移によって観測されるラマンスペクトルも多様である。回転準位間の遷移エネルギーは 100cm^{-1} 以下、振動準位間の遷移エネルギーは $100\text{-}4000\text{cm}^{-1}$ 、電子準位間の遷移は多くの場合 10000cm^{-1} 以上である。これまでに集積されたラマンスペクトルの大半が振動ラマンスペクトルであり、ラマンスペクトルというと一般的には振動ラマンス

ペクトルを指す場合が多い。このラマンシフト量から分子の同定を行い、その強度から対象物質の濃度を測定することにより選択的な定量が可能である。ラマン散乱分光法は紫外域から赤外域にかけて吸収線を持たない分子の検出や、複数ガスの同時検出が可能であり非常に有効である。1つの例としては、水素などの対称二原子分子の振動モードは赤外不活性であるため、赤外の吸収分光法は適用できないが、赤外不活性なこの振動モードはラマン活性であるため、対称二原子分子にはラマン散乱分光法は有効な検出方法である。主な分子のラマンシフトと窒素のラマン散乱断面積を基準とした相対的な散乱断面積は図1-3の通りである⁴⁸⁾。

ラマン散乱光のパワー: P_R は次の式で求められる⁴⁹⁾。

$$P_R = \frac{\lambda}{\lambda_R} P X N \sigma_R d \quad 1-8$$

λ はレーザー波長、 λ_R はラマン散乱光の波長、 P は励起光源の出力、 X は対象ガスの濃度、 N は分子数密度、 σ_R はラマン散乱断面積、 d は光路長である。ラマン散乱断面積は、振動数の4乗に比例する。

しかし、ラマン散乱断面積は非常に小さく($\sim 10^{-29}$ cm²/molecule)一般的には固体・液体の分光分析に用いられる手法であり⁵⁰⁻⁵²⁾、ppmレベルのガスの分光計測に用いるためには、少なくとも1Wクラスの光源が必要とされるため、装置が大型化してしまう。ガス検出に関しては図1-4のように、Ar+レーザーをサンプルガスセル内で多重パスさせた研究例があるほか⁵³⁾、高フィネスの外部共振器型半導体レーザーを用いた例があり⁵⁴⁾、ラマン散乱光を光電子増倍管、或いはアバランシェフォトダイオードで検出しロックイン増幅することにより、100 ppmレベルの水素の実時間検出を達成している。上述のようにラマン散乱光強度は波長の4乗に逆比例するため、青色のLDの普及により、%レベルの水素あるいはマルチガス検出への応用が可能であると考えられる。

コヒーレントアンチストークスラマン分光法 (Coherent anti-stokes Raman scattering, CARS)はラマン散乱分光法の一つであるが、この分光法では放射されるラマン光が入射波と同じコヒーレントな光として観測されるため、自然放出の背景光と容易に分離できる上、散乱強度がラマン散乱に比して、 $10^5 \sim 10^{10}$ 倍も大きい。さらに分子からの非弾性ため、高いS/N比で観測できる有利さがある。一般的には分子の振動ラマン遷移を用いるものが多く、可視から近赤外線レーザーを使用する。窒素ガスなどの非接触温度計測などでは多くの研究実績がある。ただし低濃度の分子(ppm レベルの濃度)から信号を良く得るには困難がある。1980年代初頭から盛んに研究が行われ、小型可搬型のCARS測定装置も開発されており、各種の燃焼場に適用された⁵⁵⁾。最近ではポイント計測ではあるが、他種類のガス分子を同時に測定することも行われている。ポイント計測であるため、温度分布等を求めるためには後処理の繁雑さがあり、この処理方法も研究されてきている⁵⁶⁾。

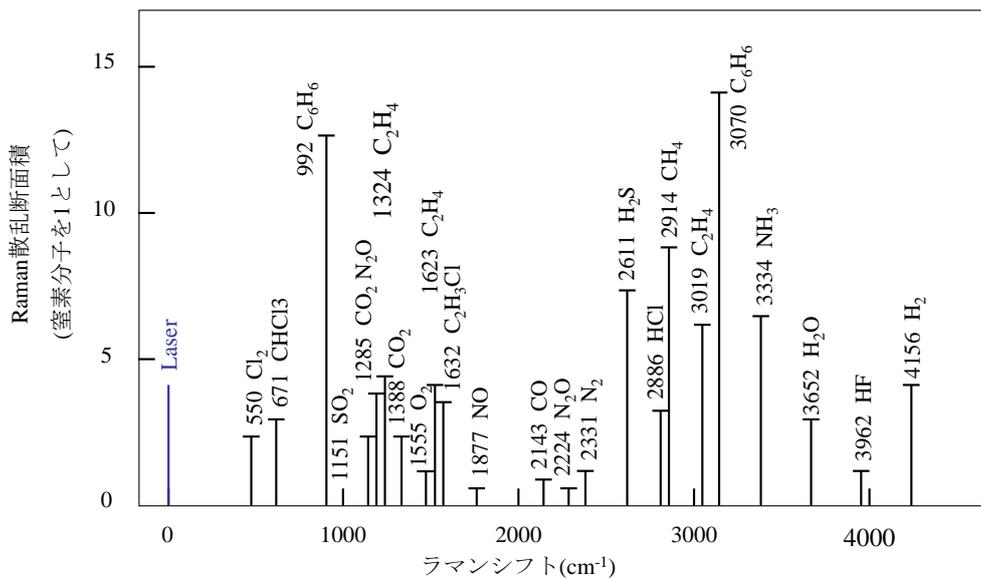


図 1-3 分子のラマンシフトとラマン散乱断面積

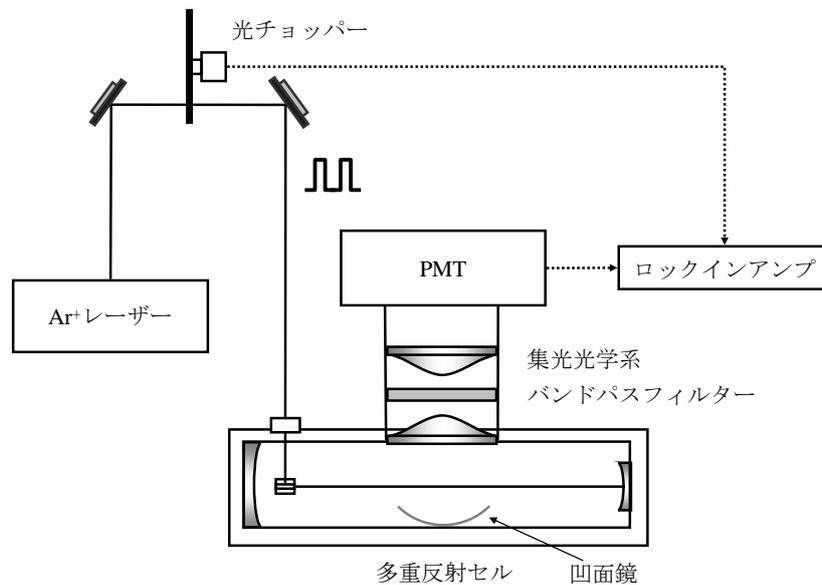


図 1-4 ラマン分光法による水素センサー⁴⁹⁾

1.3.3 レーザー誘起蛍光法

一般的には、分子の電子遷移を利用する。可視、紫外線領域の強度が高いパルスレーザーを使用する。ある波長で特定分子を励起して、励起波長とは異なった波長の蛍光を検出する。蛍光の遷移確率が高ければ、濃度の低い活性な分子を定量できる。蛍光の強度から分子の濃度分布が、また蛍光スペクトルの周波数に対する強度分布から、温度を定量することが可能である⁵⁶⁾。これらの情報には、他の分子や原子による失活の影響が含まれるので、その影響が極力少ない分子について計測するか、その影響を取り除くため、飽和蛍光などを利用して計測する。また、失活の影響がある分子とない分子をトレーサーに利用して、燃焼場の酸素の可視化に利用された研究例もある⁵⁷⁾。レイリー散乱と信号が混在することもあり、計測を併用する場合がある。研究初期には、CARS 計測と同様にポイント計測で、光子計数レベルでの蛍光計測が行われ、1980 年代

後半になって、温度や濃度分布を直接 2 次元的に捉える研究が盛んに行われるようになった^{58,59)}。LD を光源とする LIF 法についても、燃焼計測への応用が検討されている。吸収分光法は吸収光路全体にわたっての積分値しか測定できないため、乱流火炎などのように化学種濃度と温度に 3 次元的な分布がある場では測定が難しくなるという弱点があるが、LIF 法はレーザー光路上の各点からの蛍光を測定するため、十分な検出感度を持つ撮像センサーがあれば、火炎内化学種濃度の空間分布を画像として捕らえることも可能で、OH、CH などの燃焼反応において重要な役割を果たす中間化学種の計測が試みられている^{60,61)}。

また、環境計測では 20 ns 程度のパルス幅の Nd: YVO₄ レーザーの二次高調波(532 nm)や色素レーザーと光子計数法と組み合わせて ppt レベルの NO₂, NO₃, N₂O₅ 計測を行った例などがある⁶²⁾。窒素酸化物の蛍光測定系の構成を図 1-5 に示す⁶³⁾。

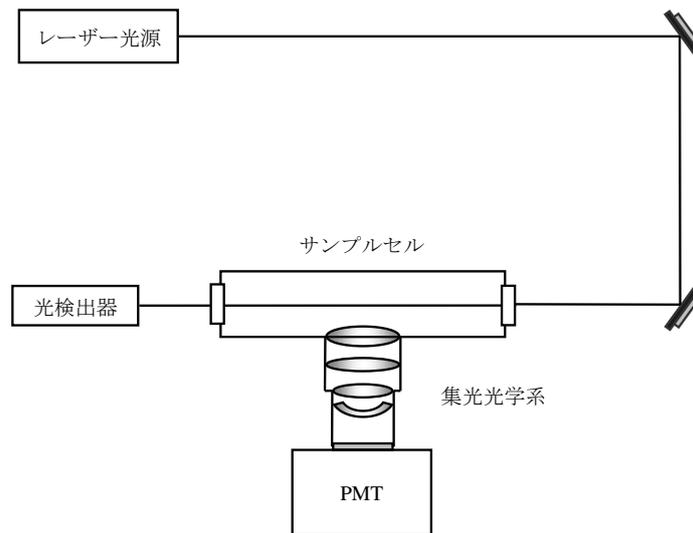


図1-5 LIFによる蛍光測定構成例⁶²⁾

1.3.4 レーザーブレイクダウン分光

レーザーブレイクダウン分光(発光分光の一種、Laser Induced Breakdown Spectroscopy : LIBS)ではNd³⁺: YAG レーザー用いられることが多かったが、近年信頼性の向上した小型フェムト秒レーザー光源が利用されることも増した。フェムト秒レーザーは、その短パルス性から被検査物の極表面に付着した微量物質を効率よく調べるのに適している。フェムト秒レーザーによるラマン散乱は、本質的な高輝度性が利用できることはもちろん、アブレーションによる発光では被検査物から発生するプラズマが高温になりにくいため微量物質の発光特性から直接物質を定量するのに有利であるともいえる。LIF の光学系と同等な光学系で発光分析を行うか、高時間分解の分光器を利用して多成分の分析を行う事が一般的に行われる。

1.4 他の分光法との複合技術など

1.4.1 高フィネス共振器内でのレーザー誘起蛍光法

CRDS や CEAS の技術進展に伴い、共振器内の高い光強度を利用して他の分光法用光源として用いる研究が行われている^{64,65}。レーザー誘起蛍光法 (LIF 法) と高フィネス共振器内分光を組み合わせ、エアロゾルを定量する研究はその一例であり、測定系は参考文献 64 に示すような構成である。共振器内には入射光の出力の数千倍のパワーが閉じ込められる。共振器の縦モードとレーザー光のスペクトル幅の結合効率は数%で、また共振器の共振周波数にレーザー光の発振周波数を一致させるため、レーザー光に周波数掃引を加えていることに起因して、実際には入射光の数 10 倍のパワーになるが、それでも 20 mW のレーザー光をサブ W クラスの光源として用いることができるため、小型で高強度なレーザー光源として有効である。

1.4.2 ラマン分光法との複合技術

上述の LIF と同様、ラマン散乱分光法と組み合わせた技術に関する発表も行われている。ラマン散乱光は非常に散乱断面積が小さく ($\sim 10^{-29} \text{ cm}^2/\text{molecule}$)、通常は散乱信号を得るためにパルスレーザーを用いる。こうした本質的課題が障害となり、可搬型のガスセンサーとしての応用は困難であった。高フィネスの共振器内の高い光パワーを利用する方法は 1 つの有効なアプローチである。本研究で用いる外部共振器型半導体レーザーを用いて、メタンや水素を測定した例では、半導体レーザーの発振周波数は外部共振器からのフィードバック光によって安定化されるため、電気的な周波数制御を必要としない⁶⁶。また、半導体レーザーの発振周波数は常に外部共振器の共振周波数に固定され、発振周波数帯域は外部共振器の共振周波数帯域まで狭窄化されるため、

単色光を入射させる場合と同様に非常に高い共振器内光パワーを得ることができる。実際出力 10mW 程度の半導体レーザーを用いて 50W 程度の共振器内光パワーを得られる。バンドパスフィルタを用いてラマン散乱光を選択的に抽出し、光電子増倍管やアバランシェフォトダイオードを用いて検出された後、ロックイン増幅される。測定感度は ppm レベルに留まるが、赤外吸収のない水素や酸素などの対称二原子分子や、多種ガス検出には有用な手段である⁶⁷⁾。

また、Englich らは Nd³⁺: YAG レーザーを用いて高フィネス共振器中のメタン分子のコヒーレントラマン散乱を発生させ、ラマン散乱光の周波数と同調した外部共振器型半導体レーザーを用いてリングダウン信号を取得する方法を発表している⁶⁸⁾。コヒーレントラマン散乱光が共振器内で利得となり、外部共振器型半導体レーザーで観測される共振器の時定数は、メタン分子が存在しなくなるより長くなる。従来の CRDS で損失を測定するときと同様利得を測定することにより、ラマン散乱強度を測定することができる。

1.4.3 気体分子以外への応用

一般的に CRDS は分子密度の低い気体への応用を中心に研究がなされているが、近年では微量な液体への応用も研究されている。表面反射法や、HPLC (High performance liquid chromatography) による分析技術の高感度化を目的にいくつかの研究発表がある⁶⁹⁻⁷¹⁾。前者ではエバネッセント CRDS と呼ばれる手法が考案され、後者では、一般的な CRDS 同様、高反射率ミラー 2 枚を用いた共振器内で液体の分光を行う。

(1) エバネッセントCRDS

通常の CRDS と異なる共振器を構成する⁷²⁾。共振器内での反射は誘電体多層膜のミラーではなく、石英内での全反射によって得られる。表面粗さ 0.05 nm 程度に研磨された石英を用いれば、99.9999 %程度の反射率が得られる。共振器長は 2 cm でも時定数は 1.27 μ s に達し、CRDS による計測が可能である。石英表面に試料を密着させ、エバネッセント波を利用した高感度な表面反射法による吸収スペクトルの測定が可能である。

(2) HPLC技術との複合技術

通常の高フィネスの Fabry-Perot 共振器内に液体試料を置いた場合、液体表面での反射はそれぞれの界面で 4%程度の共振器内損失をもたらすために、時定数は計測できないほど短くなってしまう。HPLC の検出器として CRDS が用いられたこの測定した例では、試料表面での反射による損失を防ぐために、試料セル、試料との界面がブリュースター角になるようにセルを配置している⁷³⁾。CRDS の高い感度を生かし、非常に少ないサンプリング体積(~ nL)でも十分な検出感度を有している。

1.5 近年のレーザー分析技術への要求と本研究の目的

従来の分析技術では解決が容易でなかった多成分分析かつ高感度で実時間の分析技術の研究開発が望まれている。社会の安全・安心対策として社会インフラの維持などで低濃度のガスの分析と漏洩検知,都市での無差別テロ活動を防止するための爆発物や毒物の迅速かつ直接定量技術や遠隔検知技術は重要課題である。

電力産業分野で用いられている機器の劣化診断を例にとると、油入変圧器の劣化診断において微量物質分析が活用されている。変圧器などの油入電気機器の保守管理における診断方法の一つとしてガスクロマトグラフ(GC)を用いた油中ガス分析がある。この油中ガス分析に関する指針が、電気協同研究会（電協研）によって規定されている。また、同指針では表 1-1 のように GC の検出下限値・定量下限値を規定している。電協研で規定されているアセチレンの検出限界は 0.1ppm となっているが、これは、分析用 GC の検出限界を基にしたものである。しかし、より高感度なアセチレン測定が可能であれば、より早い段階で機器異常の予兆を確認することができるため、検出感度向上が望まれている。

表 1-1 油中ガス分析感度

対象成分	検出下限値 (ppm)	定量下限値 (ppm)
水素	1	5
炭化水素	0.2	1
アセチレン	0.1	0.5
一酸化炭素	5	25
二酸化炭素	5	25
酸素、窒素	10	50

また、機器の保守管理といった機器診断の分野に加え、近年ではヘルスケア分野においても微量物質分析の需要が高まっている。

最近の我が国の高齢化を反映して抗加齢技術として Quality Of Life (QOL) 向上をめざし医療分野での呼気の予防診断や機能性食品の製造検査等は、時にはサブ ppb レベルの低濃度で存在する対象の微量物質を高い選択性をもって、かつ短時間で直接定量することが必要である。NO_x, CO_x, SO_x といった物質に比べると、検出すべき物質の分子量が増し、検出すべき吸収線の構造も複雑で、また、毒物や爆発物等の検知では、蒸気圧も低いためレーザー分析の選択性と高感度特性を十分に活用すべき分野である⁷⁴⁾。

表 1-2 と表 1-3 に一例として呼気に含まれる物質と検出すべき濃度レベルをまとめた⁷⁵⁾。従来は、一つの光源で一つの検出物を扱う分析が主であったが、波長の同調性や、選択性はより柔軟な機能を持ったレーザー光源が用いられるべきで、今後は例え吸収分光であっても一つの光源で複数の物質検出が可能なようにその特徴を十分に生かす可能性を発展させるべき応用分野である。このような要求には、新たな光源技術が要求され、通信帯の高機能なレーザー、量子カスケードレーザー、小型のフェムト秒レーザー周波数コム、非線形光学による波長変換技術が適用されるようになってきた。

図 1-6 には吸収分光を中心に従来の研究開発の展開の様子をまとめて示す。レーザー吸収分光を基本に微量物質を検知する場合には、装置技術は大きく以下の3つの技術①コヒーレント光源技術、②長吸収光路技術、③信号抽出技術に分けられる。

図 1-6 及び表 1-4 に近年の吸収分光の開発事例の紹介と、吸収分光法と他の測定技術を比較したものを示す。

光源の技術は、大別して2つ注目できる分野がある。第一は非線形光学結晶を組み合わせ高調波、差周波、光パラメトリック発振により発生したコヒーレント光を得る技術である。もう一方は、レーザー技術そのもので、量子カスケードレーザー (Quantum Cascade Laser, QCL)や小型高信頼の通信帯レーザー光源である。

波長領域 4.5~15 μm では、AlGaAs 材料系の量子カスケードレーザーは、ここ5年で性能が向上し、外部共振器型やDFBレーザーで波長同調範囲や選択性が同時に得られる。

筆者は、信頼性と光源供給の持続性から、通信帯の半導体レーザー光源の波長同調範囲と選択性に着目して研究に着手してきた。特に1.5 μm 領域のLバンドとCバンド全域で、自由に波長が得られかつ狭線幅の光源が市販されている。常温動作で制御も容易であり、今後の応用展開は幅広いと考えられる⁷⁶⁾。

長光吸収光路は、マルチパス型から共振器内分光やキャビティリングダウン分光など、共振器内位相重ね合わせによって、光子寿命増大により等価的光路長を拡大することが多く行われている。近赤外領域では2000年代初めには普及し始めていたが、中赤外領域において小体積で1000m以上の光路は実現が難しいとされていたが、高反射率のミラーが市販されるようになり、共振器内の分光などが可能となってきた。このため、光音響分光方式のみならず、キャビティリングダウン分光なども組み合わせることができるようになり、小体積で十分に長い光路を得ることができるようになってきている^{77,78)}。

また、QCLは、出力も百mW程度のものが十分に市販品で得られるので、数十mまでのレンジであれば遠隔の物質検知も可能な範囲である⁷⁹⁾。国内でも実際に微量気体の分光ができる光源が市販されており常温連続動作でも安定動作ができるようになって普及が進む段階に達していると考えられる。

最近では、マルチモード光源を用いた分光が研究され、必ずしも分散型の高分解測定器がなくとも複数のガスを検出することが可能となってきた。フェムト秒レーザー光源のみならず、VCSEL やファイバーレーザー光源でもマルチモード光源でその実用性が確認され始めた^{80,81)}。

このようなレーザー光源研究開発の進展を考慮しながら、筆者は、GC の弱点を補いつつ高感度な、その場測定ができる分光分析の実現を目指した研究に取り組んできた。2000 年代初頭までは、吸収分光では一つの微量物質に対して一つの光源で装置を組むことが当然であったのに対して、本論文では、一つの光源で同時に多種類の物質を実時間で定量することを目標とした研究を行った。

具体的には、波長の同調性や、選択性はより柔軟な機能を持った通信帯のレーザー光源を用い、十分な物質の選択制、すなわち FT-IR 等より高い波長分解能を有し、小体積のセルで十分な光学測定光路を持つレーザー分光装置の価格をより実用段階に近づけるといった点を重点技術課題ととらえ、広帯域な波長同調と狭線幅の光源を用いた、長光路レーザー分光分析の研究開発を行ったことを以下の章で述べる。

表 1-2 呼気に含まれる物質と関連があるとされている疾病

関連すると考えられている疾病	疾病マーカと考えられている物質
糖尿病、脂肪代謝	アセトン
気管支炎	一酸化炭素、一酸化窒素
高脂血症	イソプレレン
肝硬変	アンモニア、エタノール
歯槽膿漏	硫化水素
ある種のガン	アセトアルデヒド

表 1-3 呼気中物質とその含有濃度レベル

濃度レベル	呼気中に含まれる、 あるいは疾病に関係すると考えられている物質
%	酸素、水蒸気、炭酸ガス
ppm	一酸化炭素、アセトン、メタン
ppb	一酸化窒素、イソプレン、アンモニア、 アセトアルデヒド、ホルムアルデヒド

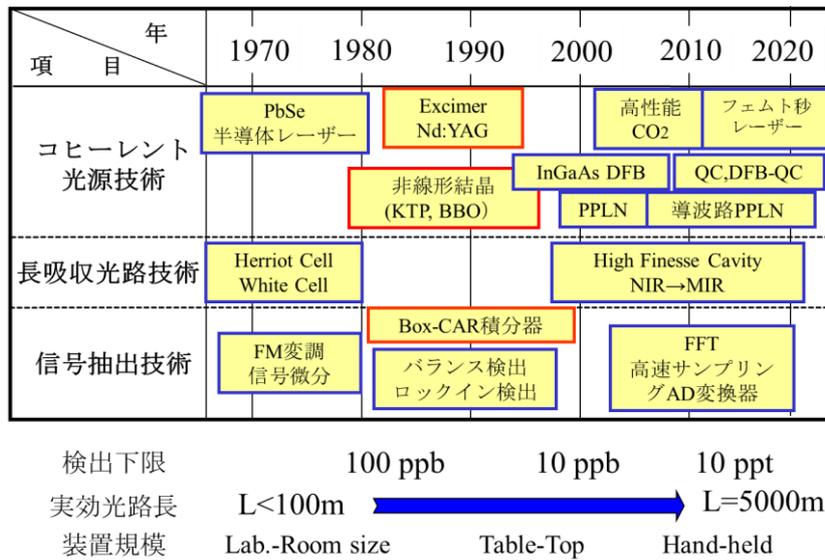


図 1-6 レーザ吸収分光研究開発の展開

表 1-4 吸収分光法の種類と典型的な感度

吸収分光法	一般的な感度 (cm^{-1})	装置構成の簡便さ (◎: 簡便 ↔ ×: 複雑)
シングルパス	10^{-4}	◎
マルチパス	10^{-6}	○
共振器内レーザー分光	$10^{-6} \sim 10^{-11}$	×
FM分光	$10^{-6} \sim 10^{-8}$	△
パルスCRDS	$10^{-6} \sim 10^{-10}$	○
CW-CRDS	$10^{-8} \sim 10^{-12}$	○

第1章 参考文献

- 1) 電気共同研究会, “油入変圧器の保守管理”, 電気共同研究 第54号, 5巻(その1) (1999).
- 2) 泉, 小川, 加藤, 塩川, 芝, 機器分析の手引き②, 化学同人 (1979).
- 3) L. Pauling, A. B. Robinson, R. Teranishi, and P. Cary, Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A. **68**, 2374 (1971).
- 4) B. O. Jansson and B. T. Larsson, J. Lab. Clin. Med. **74**, 961 (1969).
- 5) W. Cao and Y. Duan, Clin. Chem. **52**, 800 (2006).
- 6) S. A. Kharitonov, D. Yates, R. A. Robbins, P. J. Barnes, R. Logan-Sinclair, and E. A. Shinebourne, Lancet **343**, 133 (1994).
- 7) R. P. H. Logan, S. Dill, F. E. Bauer, M. M. Walker, A. M. Hirschl, P. A. Gummett, D. Good, and S. Mossi, Curr. Sci. **3**, 915 (1991).
- 8) M. R. McCurdy, Y. Bakhirkin, G. Wysocki, R. Lewicki, and F. K. Tittel, J. Breath Res. **1**, R1 (2007).
- 9) C. Wang and P. Sahay, Sensors **9**, 8230 (2009).
- 10) 今村 武, 染谷 竜太, 平井 匡平, 第34回絶縁油分科会研究発表会 (2014).
- 11) 泉, 小川, 加藤, 塩川, 芝, 機器分析の手引き①, 化学同人 (1979).
- 12) D. M. Sonnenfroh, and M. G. Allen, Appl. Opt. **35**, 4053 (1996).
- 13) M.G. Allen, Meas. Sci. Technol. **9**, 545 (1998).
- 14) Nanosystems and Technologies GmbH, <http://www.nanoplus.com>.
- 15) E.D. Hinkley, Appl. Phys. Lett. **16**, 351 (1970).
- 16) J. Reid, J. Shewchun, B.K. Garside, and A.E. Ballik, Appl. Opt. **17**, 300 (1978).
- 17) C. Wiemann, and L. Hollberg, Rev. Sci. Instrum. **62**, 1 (1991).
- 18) G. durry, N. Amarouche, L. Joly, X. Liu, B. Parvitte, and V. Zéninari, Appl. Phys. B

- 90, 573 (2008).
- 19) D.G. Lancaster, D. Richter, and F.K. Tittel, *Appl. Phys. B* **69**, 459 (1999).
 - 20) P. Werle, *Spectrochimica Acta Part A* **54**, 197 (1998).
 - 21) J.U. White, *J. Opt. Soc. Am.* **66**, 411 (1976).
 - 22) D.R. Herriott, and H.J. Schulte, *Appl. Opt.* **4**, 833 (1964).
 - 23) G. Schmidtke, W. Kohn, U. Klocke, M. Knothe, W.J. Riedel, and H. Wolf: *Appl. Opt.* **28**, 3665 (1990).
 - 24) G.W. Harris, D. Klemp, T. Zenker, J.P. Burrows, and B. Mathieu, *J. Atmos. Chem.* **15**, 315 (1992).
 - 25) C.R. Webster, R.D. May, C.A. Trimble, R.G. Chave, and J. Kendall, *Appl. Opt.* **33**, 454 (1994).
 - 26) I.J. Simpson, G.W. Thurtell, G.E. Kidd, M. Lin, T.H. Demetriades-Shah, I.D. Flitcroft, E.T. Kanemasu, D. Nie, K.F. Bronson and H.U. Neue: *J. Geophys. Res.* **100**, 7283 (1995).
 - 27) M.S. Zahniser, D.D. Nelson, J.B. McManus, and P.L. Keabian, *Philos. Trans. R. Soc. London Ser. A* **351**, 371 (1995).
 - 28) T. Giesen, R. Schieder, G. Winnewisser, and K.M.T. Yamada, *J. Mol. Spectrosc.* **153**, 496 (1992).
 - 29) M. Mürtz, M. Schäfer, S. König, and W. Urban, *Infrared Phys. Technol.* **37**, 109 (1996).
 - 30) A.I. Nadezhdinskii, *Spectrochim. Acta Part A* **52**, 1041 (1996).
 - 31) M. Haverlag, E. Stoffels, W.W. Stoffels, G.M.W. Kroesen, and F.J. de Hoog, *J. Vac. Sci. Technol. A* **12**, 3102 (1994).
 - 32) J. Röpcke, S. Welzel, N. Lang, F. Hempel, L. Gatilova, O. Guaitella, A. Rousseau,

- and P.B. Davies, *Appl. Phys. B* **92**, 335 (2008).
- 33) H. Neckel, and J. Wolfrum, *Appl. Phys. B* **49**, 85 (1989).
- 34) A. Arnold, *Appl. Opt.* **29**, 4860 (1990).
- 35) P. Wiesen, J. Kleffmann, R. Kurtenbach, and K.H. Becker, *Infrared Phys. Technol.*, **37**, 75 (1996).
- 36) J.A. Silver, D.J. Kane, and P.S. Greenberg, *Appl. Opt.* **34**, 2787 (1995).
- 37) H. Ashzawa, S. Yamaguchi, M. Endo, S. Ohara, M. Takahashi, K. Nanri, and T. Fujioka: *Rev, Laser Eng.* **31**, 151 (2003).
- 38) A. Armitage, *Control Instrum.* **4**, 27 (1997).
- 39) Q.V. Nguyen, R.W. Dibble, *Opt. Lett.* **19**, 2134 (1994).
- 40) H. Riris, C.B. Carlisle, L.W. Carr, D.E. Cooper, R.U. Martinelli, and R.J. Menna, *Appl. Opt.* **33**, 7059 (1994).
- 41) E.V. Stephanov, and K.L. Moskalenko, *Opt. Eng.*, **32**, 361 (1993).
- 42) K.L. Moskalenko, A.I. Nadezhdinskii, and I.A. Adamovskaya, *Infrared Phys. Technol.* **37**, 181 (1996).
- 43) D.E. Cooper, R.U. Martinelli, C.B. Carlisle, H. Riris, D.B. Bour, and R.J. Menna, *Appl. Opt.* **32**, 6727 (1993).
- 44) G. Spanner, R. Niebner, and Fresenius, *J. Anal. Chem.* **354**, 306 (1996).
- 45) R.S. Inman, and J.J.F. McAndrew, *Anal. Chem.* **66**, (1994).
- 46) H. Riris, C.B. Carlisle, D.F. McMillen, and D.E. Cooper, *Appl. Opt.* **35**, 4694 (1996).
- 47) J. Wormhoudt, J.H. Shorter, J.B. McManus, P.L. Keabian, M.S. Zahniser, W.M. Davis, E.R. Cespedes, and C.E. Kolb, *Appl. Opt.* **35**, 3992 (1996).
- 48) W.F. Murphy, *Analytical Raman Spectroscopy*, John Wiley & Sons (1991).

- 49) S.M. Adler-Golden, N. Goldstein, F. Bien, M.W. Matthew, M.E. Gersh, W.K. Cheng, and F.W. Adams, *Appl. Opt.* **31**, 831 (1992).
- 50) D. Pestov, X. Wang, R.K. Murawski, G.O. Ariunbold, V.A. Sautenkov, and A.V. Sokolov, *J. Opt. Soc. Am. B* **25**, 768 (2008).
- 51) A.P. Shreve, N.J. Cherepy, and R.A. Mathies, *Appl. Spectrosc.* **46** (1992).
- 52) Y. Flegler, D.H. Dressler, Y. Mastai, and M. Rosenbluh, “Surface Enhanced Raman Spectroscopy of Aromatic Compounds on Silver Nanoclusters” CLEO2008 Technical Digest, JTuA100, San Jose McEnery Convention Center, San Jose (2008).
- 53) S. Ohara, S. Yamaguchi, M. Endo, K. Nanri, and T. Fujioka, *Opt. Rev.* **10**, 342 (2003).
- 54) T. J. Anderson, G. M. Dobbs, and A. C. Eckbreth, *Appl. Opt.* **25**, 4076 (1986).
- 55) W. Rechers, L. Huwelk, G. Grunefeld, and P. Anferon, *Appl. Opt.* **32**, 907, (1993).
- 56) M. Luong, R. Zhang, C. Schulz, and V. Sick, *Appl. Phys. B* **91**, 669 (2008).
- 57) W. Koban, J. Schorr, and C. Schulz, *Appl. Phys. B* **74**, 111 (2002).
- 58) J. D. Bradshaw, M. O. Rodgers, and D. D. Davis, *Appl. Opt.* **21**, 2493 (1982).
- 59) R. K. Hanson, J. M. Seitzman, and P. H. Paul, *Appl. Phys. B* **50**, 450 (1990).
- 60) 伊東 輝行, レーザー研究, **33**, 151 (2005).
- 61) K.A. Peterson, and D.B. Oh, *Opt. Lett.* **24**, 667 (1999).
- 62) 梶井 克純, 松本 純, レーザー研究, **34**, 295 (2006).
- 63) J. Matsumoto, and Y. Kajii, *Atmospheric Environment* **37**, 48 (2003).
- 64) B.A. Richman, A.A. Kachanov, and B.A. Paldus, and A.W. Strawa, *Opt. Exp.* **13**, 3376 (2005).
- 65) J. Luque, P.A. Berg, J.B. Jeffries, G.P. Smith, D.R. Crosley, and J.J. Scherer, *Appl.*

- Phys. B **78**, 93 (2004).
- 66) 大原 忍, 東海大学 2003 年度博士論文 (2003) .
- 67) 山内 謙, 鄭 和翊, 山口 滋, 南里 憲三, 藤岡 知夫, “半導体レーザー外部共振器による微量可燃性ガス検出に関する研究”, レーザー学会第 358 回研究会講演資料 (2007).
- 68) F.V. Englich, Y. He, and B.J. Orr, Appl. Phys. B **83**, 1 (2006).
- 69) K.L. Snyder, and R.N. Zare, Anal. Chem. **75**, 3086 (2003).
- 70) A.M. Shaw, T.E. Hannon, F. Li, and R.N. Zare, J. Phys. Chem. B **107**, 7070 (2003).
- 71) L. van der Sneppen, A. Wiskerke, F. Ariese, C. Gooijer, and W. Ubachs, Anal. Chim. Acta, **558**, 2 (2006).
- 72) A.C.R. Pipino, Phys. Rev. Lett., **83**, 3093 (1999).
- 73) K.L. Snyder, R.N. Zare, A.A. Kachanov, S.S. Sanders, and B.A. Paldus, Anal. Chem. **77**, 1177 (2005).
- 74) W. Cao and Y. Duan, Clin. Chem **52**, 800 (2006).
- 75) D. S. Moore, Sens. Imaging **8**, 9 (2007).
- 76) H. Ishii, K. Kasaya, H. Oohashi, Y. Shibata, H. Yasaka, and K. Okamoto. IEEE J. Select. Topics Quantum Elect. **13**,1089 (2007).
- 77) Y. Yamamoto, H. Sumizawa, H. Yamada, and K. Tonokura. Appl. Phys. B **105**, 923 (2011).
- 78) Neil A. Macleod and D. Weidmann. 2014, Proceedings of CLEO2014, p. SM4E.1.
- 79) I. Galli, S. Bartalini, P. Cancio, F. Cappelli, G. Giusfredi, D. Mazzotti, N. Akikusa, M. Yamanishi, and P. De Natale, Opt. Lett **39**, 5050 (2014).
- 80) J. H. Northern, A. W. J. Thompson, M. L. Hamilton, and P. Ewart, Appl. Phys. B **111**, 627 (2013).

81) J. M. Rey, M. Fill, F. Felder, and M. W. Sigrist, *Appl. Phys. B* **117**, 935 (2014).

第2章

レーザー分光計測の原理

2.1 分光の基礎

試料に光を照射し、透過光を計測することにより試料物質によって吸収された光の周波数、すなわち吸収スペクトルを測定して、試料物質の同定や、その含有量(濃度)を測定することが可能な吸収分光法は古くから用いられている。現在でも、物質の定性分析をはじめとして一般的な分析手法として定着している。

吸収分光法を実施するには何らかの光源を用いる。連続スペクトルを持つランプ等の光源を利用し、回折格子などの波長分散素子を用いてそのスペクトルを分解するといった手法や、分散素子を用いる代わりに高速フーリエ変換を利用した非分散型の手法が一般的に存在する。一方で、光源そのものに単スペクトルを持つレーザー光源を用い、そのレーザーの発振波長における吸収を直接求める手法がある。特にこれをレーザー吸収分光法(LAS:Laser Absorption Spectroscopy)と呼び、連続スペクトルを有する光源を用いた分光法に比べ幾つかの利点を持っている。

一般的にレーザー光源の発振スペクトル線幅はランプ光源よりもはるかに狭いため、比較して高い分解能を得ることが可能である。また、光源光の輝度が高く指向性が高いため、分光素子を介することなく直接透過光を信号として計測するが可能であり、より長い光路を通過させることが可能なため、微小な濃度の物質による吸収信号をも検出可能であるといった利点を有している。

2章では、吸収分光法を利用する上で重要な分子による赤外吸収の理論の概説し、分子吸収以外の方法で行われる種々のレーザー分光方法について述べる。なお、本 2.1 項は参考文献¹⁾「分光学」を参照している。

2.1.1 二原子分子の吸収スペクトル

二原子分子の吸収スペクトルを検討する際に、まず原子と電子のエネルギー

について考える。ここで、原子核が運動せず固定されていると仮定する。

電子の波動方程式から電子のエネルギーをポテンシャルエネルギーとしてもつている原子核の振動、回転運動に対する波動方程式を、近似的方法によって解くと分子全体の波動方程式を解くことができる。

s 個の電子と r 個の原子核をもつ分子全体の波動方程式は以下のように書くことができる。

$$\sum_{j=1}^r \frac{1}{M_j} \nabla_j^2 \psi + \frac{1}{m_0} \sum_{i=1}^s \nabla_i^2 \psi + \frac{8\pi^2}{h^2} (W - V) \psi = 0 \quad 2-1$$

ここで M_j は j 番目の原子核の質量、 M_0 は電子の質量、 ∇_j^2 は j 番目の原子核の座標に関するラプラシアンであり、 ∇_i^2 は i 番目の電子に対する値である。 W は考えている系全体のエネルギー、 V は次のような形の、系のポテンシャルエネルギーである。

$$V = \sum_{ii'} \frac{e^2}{r_{ii'}} + \sum_{jj'} \frac{Z_j Z_{j'} e^2}{r_{jj'}} - \sum_{ij} \frac{Z_j e^2}{r_{ij}} \quad 2-2$$

Σ は各粒子対については一つだけの和をとるものとする。 i は電子に関し、 j は原子核に関する添字である。また、 Z_j は j 番目の原子核の原子番号である。

全波動方程式である式 2-1 の近似解として Born-Oppenheimer 近似を用いる。

$$\psi_{n,v}(x, \xi) = \psi_n(x, \xi) \cdot \psi_{n,v}(\xi) \quad 2-3$$

$\psi_n(x, \xi)$ は電子状態だけに関する波動関数、すなわち電子波動関数であり、 $\psi_{n,v}(x, \xi)$ は原子核の運動に関する波動関数、すなわち核波動関数である。そして ξ は空間に固定された座標系に対する原子核の座標、 x は核に固定された座標系に対する電子の座標、 n は電子の運動に関する量子数を表し、 v は原子核の運動に関する量子数を表すものである。

電子の波動関数 $\psi_n(x, \xi)$ は、原子核が座標 ξ に固定されていると考えて、電子

の運動だけに関する波動方程式

$$\frac{1}{m_0} \sum_{i=1}^s \nabla_i^2 \psi_n(x, \xi) + \frac{8\pi^2}{h^2} \{U_n(\xi) - V(x, \xi)\} \psi_n(x, \xi) = 0 \quad 2-4$$

の解として得られ、電子の量子数 n と座標 x 、それに核の座標 ξ の関数になっている。式 2-4 において、 $U_n(\xi)$ は電子の特性エネルギーであり、 $V(x, \xi)$ は式 2-2 を用いる。

また、核波動関数 $\psi_{n,\nu}(x, \xi)$ は核の座標 ξ 、核の量子数 ν と共に電子の量子数 n にも依存するもので、核の運動に関する波動方程式

$$\sum_{j=1}^r \frac{1}{M_j} \nabla_j^2 \psi_{n,\nu}(\xi) + \frac{8\pi^2}{h^2} \{W_{n,\nu} - U_n(\xi)\} \psi_{n,\nu}(\xi) = 0 \quad 2-5$$

の解として求められる。式 2-5 において、ポテンシャルエネルギー $U_n(\xi)$ は式 2-4 で得られる電子の特性エネルギーを用いる。

式 2-4、2-5 は次のように解釈できる。原子核のまわりを運動している電子の運動は非常に速く、核の位置がわずかに変わる間に電子は何周期も同じ運動を繰り返す。そこで、電子の特性エネルギー $U_n(\xi)$ 、及び電子波動関数 ψ_n は、原子核の各瞬間の位置において定義でき、さらに原子核の運動は、電子の特性エネルギー U_n をポテンシャルエネルギーとして持つ波動方程式によって決定される。

以上の手順で求められた全波動関数である式 2-3 に、全波動方程式を表す式 2-1 を代入して得られる

$$\sum_j \frac{1}{M_j} \{ \psi_{n,\nu}(\xi) \cdot \nabla_j^2 \psi_n(x, \xi) + 2 \nabla_j \psi_n(x, \xi) \cdot \nabla_j \psi_{n,\nu}(\xi) \} \quad 2-6$$

の項が、他の項に比べて無視できる時には、波動関数である式 2-3 が式 2-1 の解になる。結局、 $\psi_n(x, \xi)$ は、核の座標の変化に対しては緩やかに変わる関数であるため実際に本項は無視できる。

以上より式 2-5 より得られた $W_{n,\nu}$ は分子全体に対する全エネルギーの近似であ

ることがわかる。

さらに、二原子分子の振動、回転運動を考えるためには、式 2-5 で表される波動方程式を解けばよい。そのためにはポテンシャルエネルギー U_n を知る必要がある。

本質的には式 2-4 から求められるが、実際に計算できるのは、理想的な分子である水素分子などについてだけで、その他の分子のポテンシャルエネルギーを計算するのは非常に困難である。しかし、水素分子に対する計算結果や分光学的方法による実験結果から、ポテンシャルエネルギーの形は二原子分子の安定な電子状態に対しては、図 2-1 の様な形で表され、二原子間の核間距離 r の関数で、 $r = r_e$ で極小値をもつ連続関数であることが知られている。

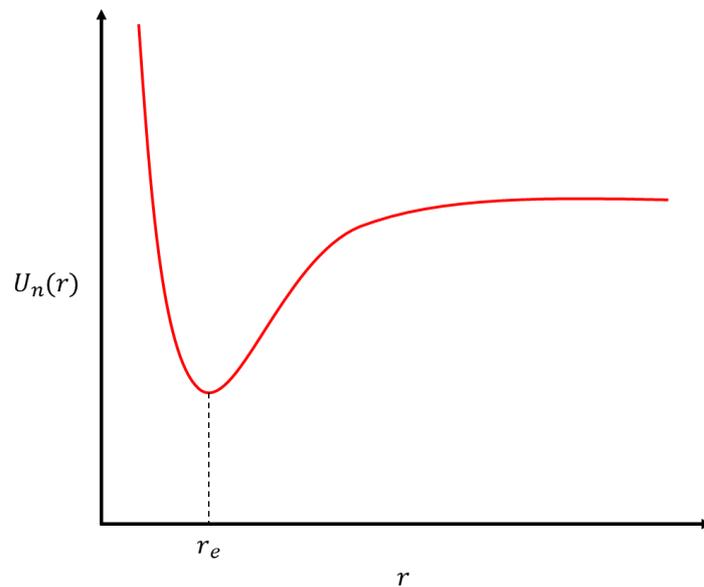


図 2-1 二原子分子のポテンシャルエネルギー曲線

これらの検討から、 $U_n(\xi) = U_n(r)$ の任意の形が定まったものとして、二原子分子の振動と回転を記述できる。

二原子分子の振動と回転の波動方程式は式 2-5 から

$$\frac{1}{M_1} \nabla_1^2 \psi_{n,v} + \frac{1}{M_2} \nabla_2^2 \psi_{n,v} + \frac{8\pi^2}{h^2} \{W_{n,v} - U_n(r)\} \psi_{n,v} = 0 \quad 2-7$$

と表される。ここで、

$$\nabla_1^2 = \frac{\partial^2}{\partial X_1^2} + \frac{\partial^2}{\partial Y_1^2} + \frac{\partial^2}{\partial Z_1^2} \quad 2-8$$

であり、 X_1, Y_1, Z_1 は第1の原子核の座標 ξ_1 を直角座標系で表記したものである。

今、変数を変換して分子の一方の核を原点とした極座標で表記すると、式 2-7 の二つのラプラシアンは一つにまとめられ、

$$\begin{aligned} & \frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \frac{\partial \psi_{n,v}}{\partial r} \right) + \frac{1}{r^2 \sin \theta} \frac{\partial}{\partial \theta} \left(\sin \theta \frac{\partial \psi_{n,v}}{\partial \theta} \right) \\ & + \frac{1}{r^2 \sin^2 \theta} \frac{\partial^2 \psi_{n,v}}{\partial \varphi^2} + \frac{8\pi^2 \mu}{h^2} \{W_{n,v} - U_n(r)\} \psi_{n,v} = 0 \end{aligned} \quad 2-9$$

が得られる。ここで、 μ は換算質量で

$$\mu = \frac{M_1 M_2}{M_1 + M_2} \quad 2-10$$

M_1, M_2 はそれぞれ構成元素の質量である。2-9 式は前述の水素原子に対するものと全く同様な式であり、 $\psi_{n,v}$ をそれぞれ r, θ, φ だけに関係する三つの波動関数の積

$$\psi_{n,v} = R(r)\Theta(\theta)\Phi(\varphi) \quad 2-11$$

で表せば、変数分離ができ、 Φ に対しては

$$\frac{d^2 \Phi}{d\varphi^2} = -M^2 \Phi \quad 2-12$$

Θ に対しては

$$\frac{1}{\sin \theta} \frac{d}{d\theta} \left(\sin \theta \frac{d\Theta}{d\theta} \right) - \frac{M^2}{\sin^2 \theta} \Theta + K(K+1)\Theta = 0 \quad 2-13$$

の形の式が得られる。

ここで K と M は水素原子の場合の l と m_l に対応する量子数で、それぞれ次の関係を満たす必要がある。

$$K = 0, 1, 2, 3, \dots \quad 2-14$$

$$M = K, K - 1, K - 2, \dots, -K \quad 2-15$$

また R に対する方程式は

$$\frac{1}{r^2} \frac{d}{dr} \left(r^2 \frac{dR}{dr} \right) + \frac{8\pi^2\mu}{h^2} \left\{ W_{n,v} - \frac{h^2}{8\pi^2\mu} \frac{K(K+1)}{r^2} - U_n(r) \right\} R = 0 \quad 2-16$$

で表される。また、 $R(r) = \frac{1}{r} \psi_v(r)$ と置けば

$$\frac{d^2\psi_v(r)}{dr^2} + \frac{8\pi^2\mu}{h^2} \left\{ W_{n,v} - \frac{h^2}{8\pi^2\mu} \frac{K(K+1)}{r^2} - U_n(r) \right\} \psi_v(r) = 0 \quad 2-17$$

と簡単になる。

式 2-16、2-17 の r 、 θ 、 φ の意味は図 2-2 に示されているように、 r の伸縮は原子間距離の振動的変化、 φ の変化はz軸まわりの分子の回転、 θ の変化は分子軸の空間に対する運動を表す。分子全体のエネルギーは式 2-17 の $W_{n,v}$ で表され、 $W_{n,v}$ は電子的能量、振動的エネルギー、回転的能量の総和になり、実際には三つのエネルギーを切り離して考えることはできないが、これら三種の運動相互間に一切の相互作用がないと仮定すれば、

$$W_{n,v} = E_e + E_v + E_r \quad 2-18$$

の形に分離して表すことができる。ここに E_e は $U_n(r)$ の極小値であり、分子の電子的能量と呼ばれ、 E_v は振動エネルギー、 E_r は回転エネルギーと呼ばれる。

ここで、二原子分子スペクトルの強度分布について考える。電子帯スペクトルの相対的な強度は、そのスペクトルの初期状態と遷移後の状態との間の遷移確率と、分子の初期状態がどのように分布していたかによる。これを詳細に考えると、バンド相互間の相対強度と、各バンドの中での回転スペクトル線の間

の相対強度とに分けて考えることができる。

電子状態に変化が生じた時に振動帯相互の相対的な強度は、振動量子数 ν に対してはどのような遷移も許されるので、初めに分子がどのような状態に分布されていたか、Franck-Condon の原理から導かれる遷移確率で強度分布が定まる。通常であれば、電子状態も振動状態の初期状態は基底状態にあると考えられるので、上準位の状態が決まれば、Franck-Condon の原理から、どのようなバンドが強く現れるかは予想できる。

各バンドの中での回転遷移の強度分布は、回転準位間の遷移確率を知ることによって、予測できる。ここで、吸収や発光の場合、初期状態にある分子が一種の熱平衡にあるかを考える。

放電などによって分子が励起されるときには、電子の衝突によってその電子状態が変化するが、電子の質量が小さいため全角運動量はそれほど大きくは変化しないと考えられる。したがってエネルギーの高い準位に上がった分子の、回転準位間分布は、励起前とほとんど変わらないことが期待される。下準位状態では熱平衡にあると考えられるので、分子の各準位への分布は次式で現わされる。

$$N_J = N_0(2J + 1)e^{-E_r/kT} = N_0(2J + 1)e^{-BJ(J+1)hc/kT} \quad 2-19$$

N_J は回転量子数 J の準位にある分子数、 N_0 は $J = 0$ の準位にある分子数、 $E_r = BJ(J + 1)hc$ は $J = 0$ の準位 J のエネルギー値である。 $e^{-E_r/kT}$ の項はボルツマン係数であるが、 $(2J + 1)$ の係数は、 J という準位が $(2J + 1)$ に縮退していることからくる統計的荷重である。このような形の分布が、そのまま上の電子状態にもちこまれて、そこから遷移が起こるとするとそのスペクトルの強度分布は、

$$I_{em}(J) = C_{em} \nu^4 S_J e^{-B'J'(J'+1)hc/kT} \quad 2-20$$

の形になる。ここで C_{em} は遷移確率や全分子数に関する定数で、 S_J は遷移確率の

中、 J' 、 J'' に関する係数で、例えば $^1\Sigma - ^1\Sigma$ 遷移の R 枝($\Delta J = +1$)に対しては $S_J = J+1$ 、P 枝($\Delta J = -1$)に対しては、 $S_J = J$ である。その他の場合も、 S_J は J の1次、または時によると-1次の程度の変わる係数である。

ほとんどの場合、 S_J は J の1次の程度でかわるので図 2-3 の例にみられるように、式 2-20 で表される強度は J のある値で極大をもち、それより大きな J の値では指数的に減少する。強度の極大は、温度が高いほど、また B の値が小さいほど、 J の大きな値の方にずれることがわかる。吸収の場合も大体これと似たような分布を示す。逆にこのような強度分布を測ることによって、熱平衡にある分子の温度を知ることができる。

原子核のもつスピンについては、分子全体のエネルギーに対する影響は非常に小さいので、その対称性によって選択律に影響を与えるので、スペクトル線の強度を考える場合には重要になってくる。前に述べた選択律の中、同核分子に対して成立する $\text{antisym.} \leftarrow | \rightarrow \text{sym.}$ の禁止は、核スピンの0であるかまたはその影響が無視されるときは非常に厳密で、たとえ光と関係のない遷移(非弾性衝突など)であっても、この選択律は保たれる。したがってもし同核分子が始めにできたとき、分子がすべて sym か antisym. の一方の状態にだけあったとすれば、他方の状態は全く存在しないことになる。例えば $^1\Sigma_g^+ - ^1\Sigma_u^+$ 状態の回転準位を考えると図 2-4 のようになる。 $\Delta K = \pm 1$ の遷移の中、半分は存在しないことになる。つまり一つおきの J の値をもつ線だけが現れることになる。このような強度交替は実際に C_2 や O_2 分子のスペクトルで観察される。

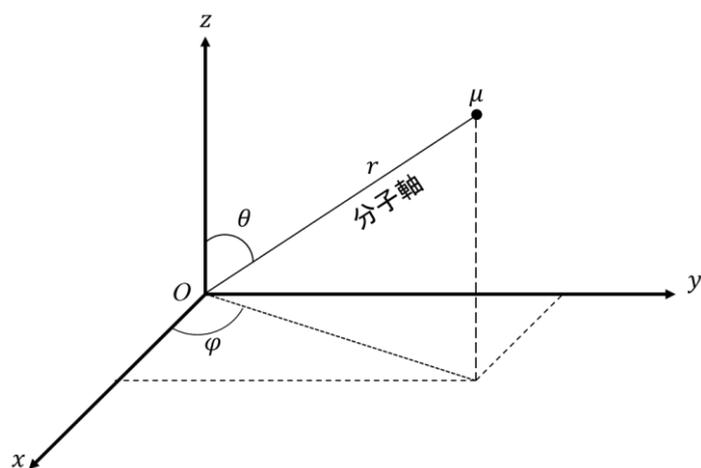


図 2-2 分子に対する極座標

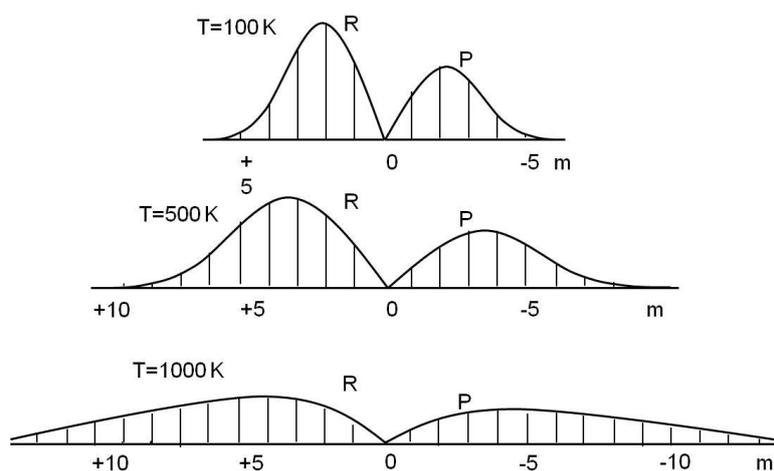


図 2-3 振動-回転帯の回転線の相対強度分布

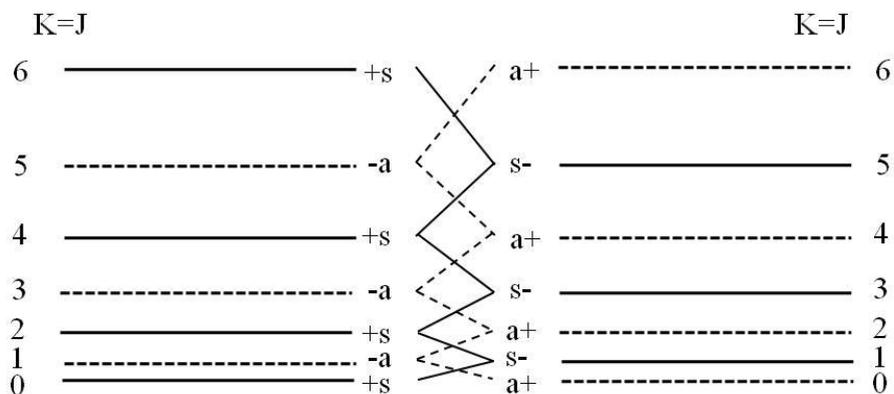


図 2-4 回転線の強度交替を表わす図

核スピンの値が0でないと、その影響で sym. や antisym. という禁止は絶対的ではなくなる。その結果、両方の状態の分子が共存するようになるが、核スピンの値で定まる統計的荷重でもって sym. と antisym. の状態に分布することになる。一つの原子核のスピンの量子数を $I(I = \frac{1}{2}, 1, 1\frac{1}{2}, \dots)$ とすると、その両状態の統計的荷重の比は

$$R = \frac{I+1}{I} \quad 2-21$$

になる。両状態は遷移によって混じることはないので、スペクトル線の強さも上の比でもって、強い線と弱い線とが交互に表われることになる。逆に同核分子では、回転線の強度交替を利用して、その強度比から核スピン I の値を知ることができる。N₂ や H₂ 分子では、このような回転線の強度交替がみられる。同じ分子でも、大きな統計的荷重をもつ状態にある分子をオルソ変態 (Ortho modification)、小さな統計的荷重をもつ状態にある分子をパラ変態 (para modification) と呼んで区別することがある。

ここで、分子の解離と電離、連続スペクトルについて考える。回転の無い状態と仮定すると、式 2-17 を $K = 0$ とおくと次式が得られる。

$$\frac{d^2\psi_v(r)}{dr^2} + \frac{8\pi^2\mu}{h^2} \left\{ E_v - \frac{1}{2}k(r - r_e)^2 \right\} \psi_v(r) = 0 \quad 2-22$$

式 2-22 の $\frac{1}{2}k(r - r_e)^2$ の代わりに Morse 関数を代入すると次式が得られる。

$$\frac{d^2\psi_v(r)}{dr^2} + \frac{8\pi^2\mu}{h^2} [E_v - D_e \{1 - e^{-\alpha(r-r_e)}\}^2] \psi_v(r) = 0 \quad 2-23$$

この場合の分子のもつエネルギーは

$$E_v = \frac{ha}{2\pi} \sqrt{\frac{2D_e}{\mu}} \left(v + \frac{1}{2} \right) - \frac{h^2 a^2}{8\pi^2 \mu} \left(v + \frac{1}{2} \right)^2, v = 0, 1, 2, \dots \quad 2-24$$

となる。

あるいは項値で表わせば

$$G(v) = \omega_e \left(v + \frac{1}{2} \right) - \omega_e x_e \left(v + \frac{1}{2} \right)^2 \quad 2-25$$

となる。

式 2-23 で、 $E_v > U_n(\mathbf{r}_\infty) = D_e$ (D_e はポテンシャルの極小から側った解離エネルギー)のエネルギー領域では、 E_v が連続的エネルギー値を持つことは量子力学的に導かれている。つまり分子が図 2-4 の D_e 以上の振動エネルギーを持つと、 $(E_v - D_e)$ の運動エネルギーをもって、二つの原子は互いに離れていってしまっ、再び元には戻らなくなる。これが分子の解離(dissociation)といわれるものである。そしてこの運動エネルギーは量子化されないため D_e より上の準位は連続的なエネルギー準位、連続項が存在することになる。そして最低の振動準位($v = 0$)から分子を解離するのに要する最少のエネルギー、解離エネルギー D_0 は

$$D_0 = \sum_v \Delta G_{v+\frac{1}{2}} \quad 2-26$$

$$D_e = D_0 + G(0) = D_0 + \frac{1}{2} \omega_e - \frac{1}{4} \omega_e x_e \quad 2-27$$

となる。一方 D_e は $G(v)$ の収束する最大値に相当する値であることから、 D_e の値は $\frac{dG}{dv} = 0$ とならなければならない。これを満足する v の値は式 2-25 を微分することにより求められる。

$$v_D = \frac{\omega_e - \omega_e x_e}{2\omega_e x_e} = \frac{\omega_0}{2\omega_0 x_0} \quad 2-28$$

したがって最大の v の値、 v_m は v_D より小さくて最もそれに近い整数値になる。また D_0 と D_e はそれぞれ振動定数を使って次のように表わすことができる。

$$D_0 = \frac{\omega_0^2}{4\omega_0 x_0} \quad D_e = \frac{\omega e^2}{4\omega_e x_e} \quad 2-29$$

しかしこのようにして求められた D_0 と D_e の値は、 v の大きなところで $G(v)$ が式 2-25 からずれることがあるので、常に正しい値を与えるとはいえない。正確に

は式 2-26、式 2-27 に従って $\Delta G_{v+\frac{1}{2}}$ の実測値から求めるべきである。

上に述べたような連続準位を一方の状態をしてもつ遷移から生じるスペクトルは、連続的なスペクトルになる。連続スペクトルが観測される場合としてはこの他に、遷移に関係する上または下の状態のいずれかが、不安定な状態であるとき、あるいは電離が関係しているときである。分子の不安定な状態とは、そのポテンシャル曲線が、核間距離の減少と共に単調に増加するような形のと きで、ポテンシャルが谷をもたないために、二つの原子が一度接近した状態におかれても、互いに反発して遠くに離れ去ってしまう。安定な分子状態からこの ような不安定な状態への遷移では、分子は解離することになる。このような ときには二つの原子は連続的なエネルギーをもつことができ、連続スペクト ル発生の原因の一つとなる。また電離現象については、原子の場合と同様な考 えが適用でき、電子が分子から離れ去るときには連続的なエネルギー状態が対 応し、連続スペクトルが発生する。

2.1.2 多原子分子・複雑構造の吸収スペクトル

ここでは基準振動の基礎理論について述べる。まず n 個の原子からなる集団 を考える。それらの質量を $m_1, m_2, m_3, \dots, m_n$ とし、平衡点からの偏位を直 交座標で $x_1, y_1, z_1; x_2, y_2, z_2 \dots; x_n, y_n, z_n$ とすれば、運動エネルギー T 及 び位置エネルギー V は次式で与えられる。

$$T = \frac{1}{2} \sum_r m_r (\dot{x}_r^2 + \dot{y}_r^2 + \dot{z}_r^2) \quad 2-30$$

$$V = \frac{1}{2} \sum_{r,s} m_s (k_{xxrs} x_r x_s + k_{yyrs} y_r y_s + k_{zzrs} z_r z_s) \\ + \sum_{r,s} (k_{xyrs} x_r y_s + k_{xzrs} x_r z_s + k_{yzrs} y_r z_s) \quad 2-31$$

ここで、 $x_1, y_1, z_1 \dots, z_n$ の代わりに、 $q_1, q_2, q_3, \dots, q_n$ を用いると、式 2-30

及び式 2-31 はそれぞれ次のようになる。

$$T = \frac{1}{2} \sum_r a_{rs} q_r q_s \quad 2-32$$

$$a_{rs} = 0 (r \neq s), a_{11} = a_{22} = a_{33} = m_1, a_{44} = a_{55} = a_{66} = m_2, \dots$$

$$V = \frac{1}{2} \sum_{r,s} b_{rs} q_r q_s \quad 2-33$$

$$b_{11} = k_{xx^{11}}, b_{22} = k_{yy^{11}}, \dots, b_{12} = k_{xy^{11}}, \dots \quad 2-34$$

ここで更に一次式 $q_r = \sum_{i=1}^{3n} c_{ri} \dot{Q}_i$, $\dot{q}_r = \sum_{i=1}^{3n} c_{ri} \dot{Q}_i$ に従って $q_1, q_2, q_3, \dots, q_{3n}$ を $Q_1, Q_2, Q_3, \dots, Q_{3n}$ へ変換し、二次形式の主軸変換理論を使うと、 T 及び V はそれぞれ次式のように簡単化される。

$$T = \frac{1}{2} \sum_i \dot{Q}_i^2 \quad 2-35$$

$$V = \frac{1}{2} \sum_i \lambda_i Q_i^2 \quad 2-36$$

ここで λ_i は次の行列方程式

$$\det(\lambda a_{rs} - b_{rs}) = 0 \quad 2-37$$

の根である。したがって系の全エネルギー H は次式で表される。

$$H = T + V = \frac{1}{2} (\lambda_1 Q_1^2 + \dot{Q}_1^2) + \frac{1}{2} (\lambda_2 Q_2^2 + \dot{Q}_2^2) + \dots \quad 2-38$$

仮に質量が 1 で、平衡点からの変位が $\eta = \eta_0 \cos(vt + \varphi)$ 、力の定数が k であるような調和振動子を考えると、運動エネルギー及び位置エネルギー T, V は次のように書ける。

$$T = \frac{1}{2} \dot{\eta}^2 \quad 2-39$$

$$V = 2\pi^2 v^2 \eta^2 = \frac{1}{2} k \eta^2, k = 4\pi^2 v^2 \quad 2-40$$

従って全エネルギーは次のようになる。

$$H = T + V = \frac{1}{2} (k\eta^2 + \dot{\eta}^2) \quad 2-41$$

式 2-38 を式 2-41 と比べてみれば次のことが容易にわかる。すなわち括弧の中はそれぞれ Q_1 、 Q_2 、 \dots Q_{3n} を変位としたときの単振動 $Q_i = A_i \cos(\nu_i t + B_i)$ 、 $4\pi^2\nu_i^2 = \lambda_i$ のエネルギーを表しているから、系の振動はこれらの単振動を適当に重ね合わせたものである。ここに適当にという意味は、幅 A_i や位相 B_i が一義的には決まらないからである。 Q_1, Q_2, \dots を基準座標、その時間的変化を表す単振動を言う。基本振動の数は勿論系の自由度 $3n$ に等しいが、系全体としての移動と回転を別にすれば、原子の集団が一直線上にあるか否かによってそれぞれ $3n-6$ または $3n-5$ となる。

ここで量子力学的な取り扱いについて、Schrödinger の波動方程式は式 2-37 から

$$\frac{\partial^2 \varphi}{\partial Q_1^2} + \frac{\partial^2 \varphi}{\partial Q_2^2} + \dots + \frac{8\pi^2}{h^2} \left[E - \frac{1}{2} (\lambda_1 Q_1^2 + \lambda_2 Q_2^2 + \dots) \right] \psi = 0 \quad 2-42$$

となる。式 2-41 では各座標について分離された形になっているから

$$\varphi = \varphi_1(Q_1) \varphi_2(Q_2) \dots \varphi_{3n}(Q_{3n}) \quad 2-43$$

と書くことができ、これを式 2-41 に代入して、全体を ψ で割れば

$$\frac{1}{\psi_1} \frac{\partial^2 \varphi}{\partial Q_1^2} + \frac{1}{\psi_2} \frac{\partial^2 \varphi}{\partial Q_2^2} + \dots + \frac{8\pi^2}{h^2} \left[E - \frac{1}{2} (\lambda_1 Q_1^2 + \lambda_2 Q_2^2 + \dots) \right] \psi = 0 \quad 2-44$$

となる。したがって系全体の固有値及び固有関数はそれぞれ次式で与えられる。

$$E = \sum_i E_i = \sum_i h\nu_i \left(\nu_i - \frac{1}{2} \right) (\lambda_i Q_i^2) = 0 \quad 2-45$$

$$\psi = \prod_i \psi_i(Q_i) = \prod_i N_{\nu_i} e^{-(\pi\nu_i/h) Q_i^2} H_{\nu_i}(\sqrt{2\pi\nu_i/h} Q_i) \quad 2-46$$

ここに N_{ν_i} は規格化定数、 H_{ν_i} は ν_i 次のエルミート多項式である。式 2-44 ですべての ν_i が 0 の時のエネルギー $-\frac{1}{2}\sum_i \lambda_i$ を通常零点エネルギーと呼んでいる。もし式 2-36 の λ の根の中に等しいものがあれば、添字 a, b で区別される基準振動は、縮退度 2 に縮退していることを示す。このときは波動関数及び固有値に次のような因子

が現れる。

$$\psi_i = N_{v_i} e^{-(\pi v_i/h)(Q_a^2 + Q_b^2)} H_{v_a}(\sqrt{2\pi v_i/h} Q_a) H_{v_b}(\sqrt{2\pi v_i/h} Q_b) \quad 2-47$$

$$E_i = h v_i (v_a + v_b) + 1 = h v_i (v_i + 1) \quad 2-48$$

$$v_i = v_a + v_b \quad 2-49$$

図 2-5、図 2-6 に H₂O 及び CO₂ 分子の基準振動モードを示した。CO₂ 分子の場合 v_{2a} と v_{2b} は縮退している。

これまでは位置エネルギーは座標について 2 次の項で近似されるとしたが、勿論実際には常に 3 次以上の高次項がある。実際に分子なり結晶の構造が与えられたとき、どのような振動が可能であり、且つどれが赤外線吸収、或いはラマン効果によって観測されるか。これは分子や結晶の対称性が分れば、容易に決定されることで、次にこれらの問題を考える。

まず分子の対称性ということについて、H₂O 分子を例に示す。その構造は図 2-7 にも示したように、鋭角二等辺三角形である。今分子面を xz-面、これに垂直な面を yz-面とする。今 z-軸の周りに 180° 回転をすれば、H₁ と H₂ は入れ替わるが原子の配置そのものは不変である。また yz-面に対して反転を行っても同様である。ところが xz-面での反転は上の二つの操作を組み合わせ得られるから、独立なものではない。結局 2 回転軸 C₂(z)、鏡映面 σ_v(yz) にそのままの恒等 I を加えたものが、H₂O 分子の対称性を表現している。これら三つの対称要素は群としての必要かつ十分な条件を満たしており、これらを元素とする点群が考えられるわけである。この点群を記号的に C_{2v} と書く。点群とは少なくとも分子内の一点を不変に保つような対称操作を要素としてもつ群のことである。

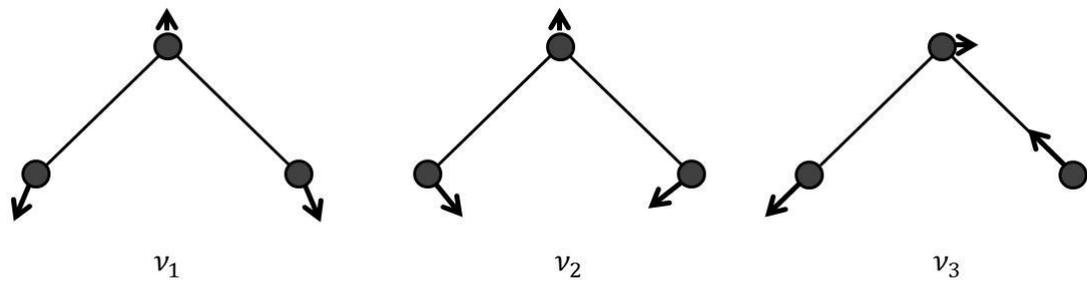


図 2-5 H₂O 分子の基準振動

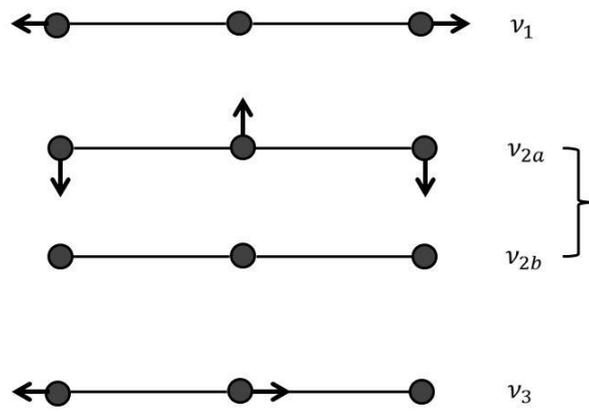


図 2-6 CO₂ 分子の基準振動

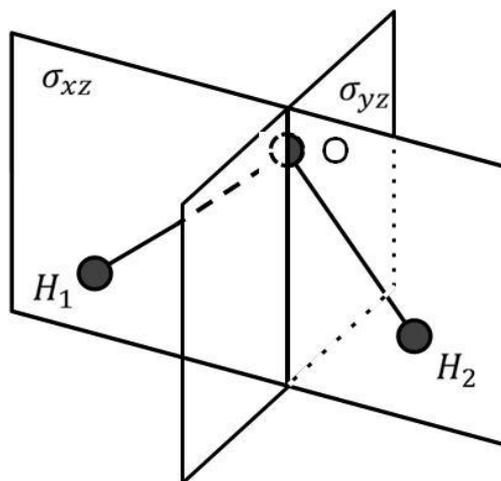


図 2-7 H₂O 分子の対称面

ではこのような対称操作を施したときの、基準座標はどのように変わるであろうか。対称操作を施した後の基準座標を Q_i' とすれば対称操作によって運動エネルギー及び位置エネルギーは共に不変であるから、式 2-36 から

$$T = \frac{1}{2} \sum_i \dot{Q}_i^2 = \frac{1}{2} (\dot{Q}_i')^2 \quad 2-50$$

$$V = \frac{1}{2} \sum_i \lambda_i \dot{Q}_i^2 = \frac{1}{2} \lambda_i (\dot{Q}_i')^2 \quad 2-51$$

これから次の関係式が得られる。

$$(Q_i')^2 = Q_i^2, Q_i' = \pm Q_i \quad 2-52$$

すなわち基準座標は対称操作に対して偶性か奇性である。波動関数の対称性は波動方程式

$$H\psi = E\psi \quad 2-53$$

において、対称操作 R によって H は不変であるから

$$RH\psi = HR\psi = RE\psi \quad 2-54$$

で $R\psi$ もまた H の固有関数である。それ故 $R\psi$ と ψ とはそれにかかる定数だけの違いである。

$$R\psi = \varepsilon\psi \quad 2-55$$

$$R^2\psi = \varepsilon R\psi = \varepsilon^2\psi \quad \therefore \varepsilon = \pm 1 \quad (R^2 = 1) \quad 2-56$$

すなわち波動関数もまた対称操作に対して偶性か奇性である。波動関数として式 2-45 を用いるなら、式 2-51 と全く同じ結論が得られる。では縮退振動ではどうなるだろうか。今 Q_a, Q_b を 2 重に縮退した基準座標とすれば、位置エネルギーの中には次のような因子が含まれる。

$$V = \frac{1}{2} \lambda_i (Q_a^2 + Q_b^2) \quad 2-57$$

式 2-56 は対称操作 R を施した後の基準座標 Q_a', Q_b' について不変でなければならないが、それには次のような一次式で与えられる変換が必要である。

$$Q_a' = d_{11}Q_a + d_{12}Q_b \quad 2-58$$

$$Q_b' = d_{21}Q_a + d_{22}Q_b \quad 2-59$$

式 2-57 及び式 2-58 は行列を使って書くと次のようになる。

$$\begin{pmatrix} Q_a' \\ Q_b' \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} d_{11} & d_{12} \\ d_{21} & d_{22} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} Q_a \\ Q_b \end{pmatrix} \quad 2-60$$

つまり 2 重縮退振動では、基準座標は対称操作 R によってそれらの一次結合で作られる新しい座標へ変換される。変換はもちろん $d_{11}, d_{12}, d_{21}, d_{22}$ によって特徴づけられ、これを R の表現行列という。波動関数についても全く同様であることは簡単に証明される。以上述べたことを H_2O 分子についてまとめると表 2-1 のようになる。 A_1, A_2, B_1, B_2 は点群 C_{2v} の対称性の種類に相当するもので、既的表現の種類である。 H_2O 分子の 3 個の基準振動は当然この中のどれかに属するわけであるが、それぞれに何個の基準振動が属するかは群論を用いて次のようにして決定される。

$$n_i = \frac{1}{N} \sum_R h^\rho x^\rho(R) x_i(R) \quad 2-61$$

ここに $x^\rho(R)$ は対称操作 R の表現行列(可約表現)の対角線上にある要素の和、即ち指標であり、 $x_i(R)$ は既的表現の指標、即ち単純指標(表 2-1 で +1 または -1)で $x^\rho(R)$ を簡約して得られる。 N は対称要素全部の数であり、 h^ρ は同様な対称操作の数である。簡単な考察から一般に次式が成り立つ。

$$x^\rho(R) = \omega_R (\pm 1 + 2\cos\varphi_R) \quad 2-62$$

ここに ω_R 操作 R によって位置を変えない原子の数、 φ_R は回転角を、上の複合は純回転のとき + を、鏡映のとき - をとる。移動及び回転についての表現の指標はそれぞれの次式から求まる。

$$x^\rho(R) = \pm 1 + 2\cos\varphi_R \quad 2-63$$

純回転の場合 + を、鏡映の場合 - をとる。

$$x^\rho(R) = 1 + 2\cos\varphi_R \quad 2-64$$

H₂O分子について式2-61から式2-63までを用いて計算した結果を表2-2に示す。

式2-60及び表2-1を用いて算出すれば、

$$n_i(A_1) = \frac{1}{4}(3 \times 1 + 1 \times 1 + 1 \times 1 + 1 \times 3) = 2$$

$$n_i(A_2) = \frac{1}{4}(3 \times 1 + 1 \times 1 - 1 \times 1 - 1 \times 3) = 0$$

$$n_i(B_1) = \frac{1}{4}(3 \times 1 - 1 \times 1 - 1 \times 1 + 1 \times 3) = 1$$

$$n_i(B_2) = \frac{1}{4}(3 \times 1 - 1 \times 1 + 1 \times 1 - 1 \times 3) = 0$$

即ちA₁に2個、B₁に1個の基準振動が属することがわかる。

表 2-1 点群C_{2v}の対称性に対する性質分類

C _{2v}	1	C ₂ (z)	σ _v (yz)	σ _v (xz)	
A ₁	+1	+1	+1	+1	μ _x α _{xx} , α _{yy} , α _{zz}
A ₂	+1	+1	-1	-1	α _{xy}
A ₃	+1	-1	-1	+1	μ _x α _{xz}
A ₄	+1	-1	+1	-1	μ _y α _{yz}

表 2-2 H₂O分子の全運動、移動、回転、振動についての指標

R	F	C ₂ (z)	σ _v (yz)	σ _v (xz)
φ _R	0°	1800	0°	0°
χ ^ρ (R)	9	-1	1	3
χ _{T^ρ} (R)	3	-1	1	1
χ _{R^ρ} (R)	3	-1	-1	-1
χ ^ρ - χ _{T^ρ} - χ _{R^ρ}	3	7	1	3

2.2 レーザー吸収分光法によるガス濃度測定の基礎

2.2.1 Beer-Lambert の法則

吸収分光法は、前項で説明した物質が特定の波長の光との間で生じる相互作用を利用している。具体的には光源から放射された光が吸収物質を含有する吸収層を透過して検出系に達するまでの間に、物質の量と吸収層の厚さに応じてその強度を減少する割合を検出する方法である。この光強度の減少量は一般に Lambert の法則によって以下のように表される²⁻⁵⁾。

$$I = I_0 \exp(-\alpha L) \quad 2-65$$

ここで、 I_0 は媒質に入射する直前の光の強度で、 I は媒質中の長さ $L[\text{cm}]$ だけ通過したところでの光の強度である。

係数 $\alpha[\text{cm}^{-1}]$ は吸収係数と呼ばれ、媒質中に吸収分子が拡散して存在するような場合には一般的に吸収分子の濃度 X に比例する。これを Beer の法則と呼び、比例係数を σ とすると以下のようなになる。

$$\alpha = \sigma X \quad 2-66$$

2-65 及び 2-66 から以下の式が得られる。

$$I = I_0 \exp(-\alpha X d) \quad 2-67$$

これを Beer-Lambert の法則と呼ぶ。

ここで、濃度 X は単位体積中の吸収分子の数 $[\text{molecules} / \text{cm}^3]$ であるから、 σ の次元は吸収分子 1 個当たりの面積に相当し、これを分子の吸収断面積 $\sigma[\text{cm}^2 / \text{molecules}]$ と呼ぶ。また、式 2-67 にて \exp の肩に乗っている

$$\sigma X L = -\ln\left(\frac{I}{I_0}\right) \quad 2-68$$

は吸光度(absorbance)と呼ばれ、低濃度あるいは低吸収断面積の場合には吸収率にほぼ等しくなる。

また、濃度 c [molecules / cm³] を吸収物質の分圧 P [atm] によって表記することも可能で、関係式は

$$X = NP = N_L \frac{296}{T} P \quad 2-69$$

となる。ここで N は分圧 1 [atm] 下での吸収分子の数密度 [molecules / cm³ / atm] であり、 T [K] は試料となる気体の温度である。特に温度 296 [K] での N をロシュミット数 N_L と呼ぶ。

$$N_L = 2.479 \times 10^{19} \quad 2-70$$

また、測定系における全光路において試料の圧力、及び温度が一様でないとする、全光路中の濃度を積分したものとなり、式 2-67 は次のように書き換えることができる。

$$I = I_0 \exp\left(-\sigma \int X(L) dL\right) \quad 2-71$$

さらに、吸収断面積 σ とレーザーの発振周波数 ν [cm⁻¹] との関係は次のように表される。

$$\alpha(\nu) = Sg(\nu - \nu_0) \quad 2-72$$

ここで S [cm² / molecule / cm] は遷移間の遷移強度であり、 $g(\nu - \nu_0)$ はスペクトル形状に対する規格化関数 [cm] で、 ν_0 は吸収スペクトルの中心周波数である。

一般に気体においては、スペクトル形状関数 $g(\nu - \nu_0)$ は主に自然広がり (Natural broadening)、ドップラー広がり (Doppler broadening) 及び圧力広がり (Pressure broadening) によって形作られる。このうち、自然広がり は励起状態にある分子の自然放出が有限時間の緩和されるために発生する。しかし自然広がり の線幅は非常に狭く、通常はドップラー広がり 及び圧力広がり に対して十分小さく無視できる。

ドップラー拡がりは、分子が熱運動を行うことに起因する拡がりである。有限温度を持つ気体分子はランダムな方向に熱運動を行っており、その速度分布は Maxwell 分布となる。

$$g(\nu) \propto \exp\left[-(\ln 2) \frac{(\nu - \nu_0)^2}{\Delta\nu_D}\right] \quad 2-73$$

$$\Delta\nu_D = \nu_0 \sqrt{\frac{2kT}{Mc^2} \ln 2} \quad 2-74$$

ここで、 k はボルツマン定数、 c は光速[m/s]、 M は 1 分子あたりの質量である。

この熱運動により、各分子に対するレーザー光の周波数はドップラーシフト (Doppler shift) する。これは、レーザーの進行波に対して向かってくる(逃げていく)分子がそれぞれ、見かけ上のエネルギーが異なることに起因する。レーザー光から見た各分子の吸収線は熱運動による拡がりをもつことになり、その形状関数 $g_G(\nu - \nu_0)$ は以下のようなガウス関数となる。

$$\begin{aligned} g_G(\nu - \nu_0) &= \left(\frac{1}{\pi}\right)^{\frac{1}{2}} \frac{1}{\gamma_{EG}} \exp\left[-\frac{(\nu - \nu_0)^2}{\gamma_{EG}^2}\right] \\ &= \left(\frac{\ln 2}{\pi}\right)^{\frac{1}{2}} \frac{1}{\gamma_G} \exp\left[-\frac{(\nu - \nu_0)^2 \ln 2}{\gamma_D^2}\right] \\ \gamma_{EG} &= \frac{\nu_0}{c} \left(\frac{2RT}{M}\right)^{\frac{1}{2}}, \gamma_G = \frac{\gamma_{EG}}{(\ln 2)^{\frac{1}{2}}} \end{aligned} \quad 2-75$$

ここで、 γ_{EG} はガウス 1/e 値半幅 [cm^{-1}]、 γ_D はガウス半値半幅 [cm^{-1}]、 R は気体定数 [J/mol/K] である。 γ_G は拡がりを表し、より具体的な形状で表すと

$$\gamma_G = 3.851 \times 10^{-7} \nu_0 \left(\frac{T}{M}\right)^2 \quad 2-76$$

となる。

圧力広がり、分子同士の衝突に起因する広がりである。励起状態にある各分子は他の分子と衝突することにより有限時間で緩和される。この結果、圧力広がり、の形状関数 $g_L(\nu - \nu_0)$ は次のような Lorentz 関数で表される。

$$g_L(\nu - \nu_0) = \left(\frac{1}{\pi}\right) \frac{\gamma_L}{(\nu - \nu_0)^2 + \gamma_L^2} \quad 2-77$$

ここで、 γ_L はローレンツ半値半幅[cm^{-1}]であり、圧力依存性、及び温度依存性は以下のように与えられる。

$$g_L(\nu - \nu_0)\gamma_L = \gamma_L^{std} \left(\frac{P}{P_{std}}\right) \left(\frac{T_{std}}{T}\right)^n \quad 2-78$$

ここで、 P は気体の圧力[atm]、 γ_L^{std} は標準圧力 P_{std} [atm]かつ標準温度 T_{std} [K]における半値半幅である。なお、分子同士の相互作用を近似的に剛体の衝突とみなすとき、式 2-78 右項の n として 1/2 が得られるが、実際の温度依存性はこの限りではなく、回転状態に依存する因子となる。

一般的に、実際の気体分子において吸収スペクトルは Lorentz 型(均一広がり)と Gauss 型(不均一広がり)の畳み込みであり、その合成プロファイルは Voigt 型と呼ばれている。吸収スペクトルの広がりとして前述のドップラー広がり、と圧力広がり、と考慮するとき、合成プロファイルは以下のようなになる。

$$\begin{aligned} g_\nu(\nu - \nu_0)\gamma_L &= \int_{-\infty}^{\infty} g_G(\nu' - \nu_0)g_L(\nu - \nu') d\nu' \\ &= \left(\frac{1}{\pi}\right)^{\frac{1}{2}} \frac{1}{\gamma_{EG}} V(x, y) \end{aligned} \quad 2-79$$

ここで、 $V(x, y)$ は Voigt 関数と呼ばれ、以下の式で定義される。

$$\begin{aligned}
 V(x, y) &= \frac{1}{\pi} \int_{-\infty}^{\infty} \frac{y \exp(-t^2)}{y^2 + (x - t)^2} dt \\
 x &= \frac{(\ln 2)^{\frac{1}{2}}}{\gamma_D} (v - v_0) = \frac{1}{\gamma_{EG}} (v - v_0) \\
 y &= \frac{(\ln 2)^{\frac{1}{2}} \gamma_L}{\gamma_G} = \frac{\gamma_L}{\gamma_{EG}} \\
 t &= \frac{(\ln 2)^{\frac{1}{2}}}{\gamma_G} (v - v_0) = \frac{1}{\gamma_{EG}} (v - v_0)
 \end{aligned}
 \tag{2-80}$$

x は吸収中心からの相対位置、 y はローレンツ拡がり と ドップラー拡がりの比を表すパラメータ(フォークトパラメータ)である。吸収プロファイルは y によって一意的に決まり、たとえば $y = 0$ のとき純粋なガウス型となる。

2.2.2 スペクトル幅に関する検討

前項 2.1 では分光に関する基礎理論について述べた。ここでは、被測定物質の吸収スペクトル観測の際に注意すべき光源と物質のスペクトル線幅について述べる。

ある吸収スペクトルを観測する場合には、吸収スペクトルの線幅より十分に線幅の光源で観測してかつ光源の波長を吸収スペクトル周りに掃引できるような検出・測定系を用いることが理想的である。しかし、実際の計測では必ずしも理想状態あるいはそれに近い状態で検出・測定を行うことは必ずしもできない。

吸収スペクトルの観測・測定では、測定に用いる光源の持つスペクトルは有限の線幅を持つことになる。この線幅が吸収スペクトルの持つ線幅よりも十分に狭ければ、理論的な吸収スペクトル形状から導かれる値(例えば吸収率)に近づけることができる。しかしながら、観測に用いる光源がある程度の大きさの線

幅を持つと、測定されるスペクトルは理論的なスペクトルから導かれる値とは異なる値を示す。

例として、吸収スペクトルと発振スペクトルの中心波長は同調していると考ええる。図 2-8(a)に示すように、吸収スペクトルの線幅に対し十分に発振スペクトルの線幅が細い場合、発振スペクトルから見て吸収スペクトルの強度はほぼ一定であるため、出力として現れる電圧は他の波長で測定するよりも最も低い値を示す。しかし、図 2-8(b)に示すように、発振スペクトルが吸収スペクトルよりも線幅が広い場合は、発振スペクトルが吸収スペクトル全体を捉えることとなり、出力される電圧は図 2-8(a)に比べ大きい値を示す。(図 2-8(b)では模式的に差分を取るような作図がされているが実際は関数同士の重ね合せで決定されることに注意)。これはそれぞれのスペクトルが重ね合わされていることに起因しており、この重ね合せを評価するため、畳み込み考慮する必要がある^{6,7)}。

連続時間信号を入出力とするようなシステムを連続時間システムといい、入力信号 $x(t)$ と出力信号 $y(t)$ の対応関係または因果関係を定めるものと考えることが出来る。システムが線形であれば、図 2-9 に示すように線形演算子 L を用いて次式のように表す。

$$L\{x(t)\} = y(t) \quad 2-81$$

線形なシステムとは、重畳の理によって定義される。すなわち、入力信号 $x_1(t)$ 、 $x_2(t)$ の出力信号をそれぞれ $y_1(t)$ 、 $y_2(t)$ とすると、任意の定数 a_1 、 a_2 に対して

$$L\{a_1x_1(t) + a_2x_2(t)\} = L\{a_1x_1(t)\} + L\{a_2x_2(t)\} = a_1y_1(t) + a_2y_2(t) \quad 2-82$$

が成立するシステムを線形システムという。

入力信号 $x(t)$ に対する出力信号 $y(t)$ のシステムにシフトした入力信号 $x(t - \tau)$ を加えた時、

$$L\{x(t - \tau)\} = y(t - \tau) \quad 2-83$$

の関係が成立するシステムを時不変といい、線形性と時不変性を併せ持ったシステムを線形時不変システムという。

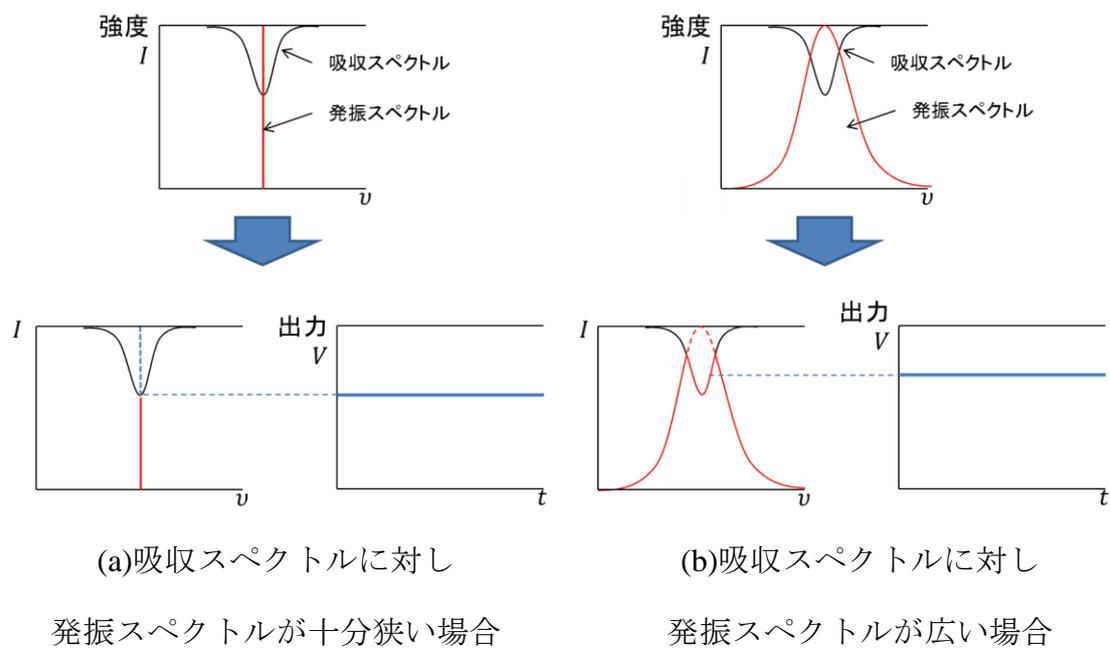


図 2-8 発振スペクトルの広がりが出力に与える影響

図 2-10(a)に示すように線形システムは、単位インパルス $\delta(t)$ を入力として加えたときの応答関数 $h(t)$ によって完全に記述できる。すなわち、

$$L\{\delta(t)\} = h(t) \quad 2-84$$

の関係をインパルス応答といい、図 2-10(b)に示すように線形システムが時不変であれば、次式が成立する。

$$L\{\delta(t - \tau)\} = h(t - \tau) \quad 2-85$$

連続時間信号 $x(t)$ を図 2-11 に示す。 $x(t)$ は階段状の波形 $\hat{x}(t)$ で近似できると考えると、 $\hat{x}(t)$ は同図(b)~(e)に示す遅延パルスの線形結合で表すことができる。ここで、

$$\delta_{\Delta}(t) = \begin{cases} \frac{1}{\Delta}, & 0 \leq t < \Delta \\ 0, & \text{その他} \end{cases} \quad 2-86$$

と定義すれば、 $\delta_{\Delta}(t)$ は単位 1 の大きさ(面積)を有するから近似波形 $\hat{x}(t)$ は、

$$\hat{x}(t) = \sum_{k=-\infty}^{\infty} x(k\Delta)\delta_{\Delta}(t - k\Delta) \cdot \Delta \quad 2-87$$

と表すことができる。ここで任意の t に対して、式 2-87 の右辺の総和はただ 1 つの項のみが非零となる。すなわち、 $m\Delta \leq t < (m+1)\Delta$ において右辺は $x(m\Delta t)$ となり、図 2-11(e)の面積と等しくなる。

$\Delta \rightarrow 0$ につれて、式 2-87 の左辺は $x(t)$ に等しくなり、下式で表される。

$$x(t) = \lim_{\Delta \rightarrow 0} \sum_{k=-\infty}^{\infty} x(k\Delta)\delta_{\Delta}(t - k\Delta) \cdot \Delta \quad 2-88$$

$\delta_{\Delta}(t)$ は $\Delta \rightarrow 0$ の極限で単位インパルス関数 $\delta(t)$ をとるので、式 2-88 の総和は積分に置き換わり、次の式を得る。

$$x(t) = \int_{-\infty}^{\infty} x(\tau)\delta(t - \tau)d\tau \quad 2-89$$

ここで、ある線形時不変システムの入力に信号 $x(t)$ を加えたときの出力信号 $y(t)$ はどのような式で表されるか考える。入力波形 $x(t)$ は式 2-87 のようにシフトされたパルスの線形結合で表現できた。したがって入力信号 $x(t)$ の応答を求める代わりに図 2-11(a)に示した $\hat{x}(t)$ の個々の微小パルス入力に対する応答を求め、それらの総和を取ることで図 2-12(e)で示すような応答 $\hat{y}(t)$ を求めることができる。ここで、システムの時不変性から入力 $\delta_{\Delta}(t - k\Delta)$ に対する応答として $h_{\Delta}(t - k\Delta)$ を定義すれば、式 2-88 より

$$y(t) = \lim_{\Delta \rightarrow 0} \sum_{k=-\infty}^{\infty} x(k\Delta)h_{\Delta}(t - k\Delta) \cdot \Delta \quad 2-90$$

と表される。パルス $\delta_{\Delta}(t - k\Delta)$ は $\Delta \rightarrow 0$ の極限でシフトした単位インパルスに近づくため、応答 $h_{\Delta}(t - k\Delta)$ も単位インパルスに対する応答(インパルス応答)に近くなる。すなわち、 $\Delta \rightarrow 0$ の極限では、式 2-90 に右辺の総和は積分に置き換わり、

$$y(t) = \int_{-\infty}^{\infty} x(\tau)h(t - \tau)d\tau \quad 2-91$$

を得る。式 2-91 を畳み込み積分と呼び、インパルス応答 $h(t)$ の線形システムに入力信号 $x(t)$ を与えた時の出力信号 $y(t)$ を計算する式となっている。

吸収分光においてレーザーの発振周波数 ν と吸収スペクトル g は線形時不変の関係にあり、発振周波数 $f(t)$ を入力信号、吸収スペクトル $g(t)$ を応答関数として扱い、その出力 $H(t)$ は下式のように畳み込み積分により表される。

$$H(t) = \int_{-\infty}^{\infty} f(\tau)g(t - \tau)d\tau \quad 2-92$$

離散系での関数の場合、式 2-92 のような畳み込み積分は計算せずに、畳み込み定理

$$\mathcal{F}(f * g) = \mathcal{F}(f) \cdot \mathcal{F}(g) \quad 2-93$$

を用いて、関数 $f(t)$ 、 $g(t)$ の高速フーリエ変換の結果を掛け算し、逆高速フーリ

エ変換をすることで計算するのが一般的である。

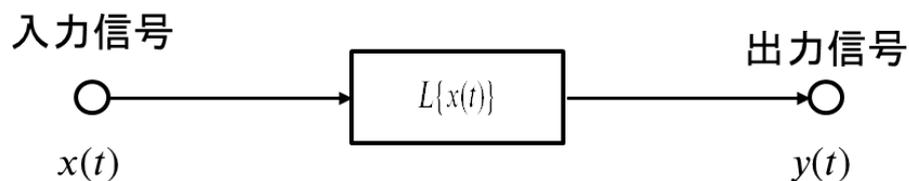
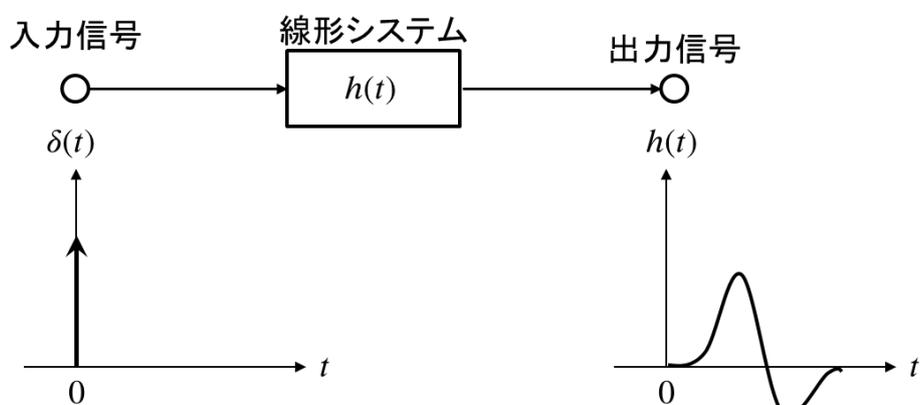
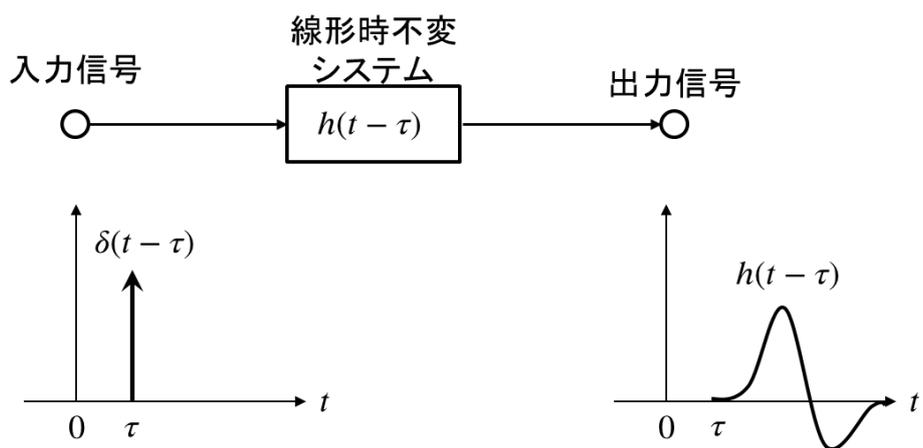


図 2-9 線形演算子



(a)インパルス応答



(b)線形時不変システム

図 2-10 インパルス応答と線形時不変システム

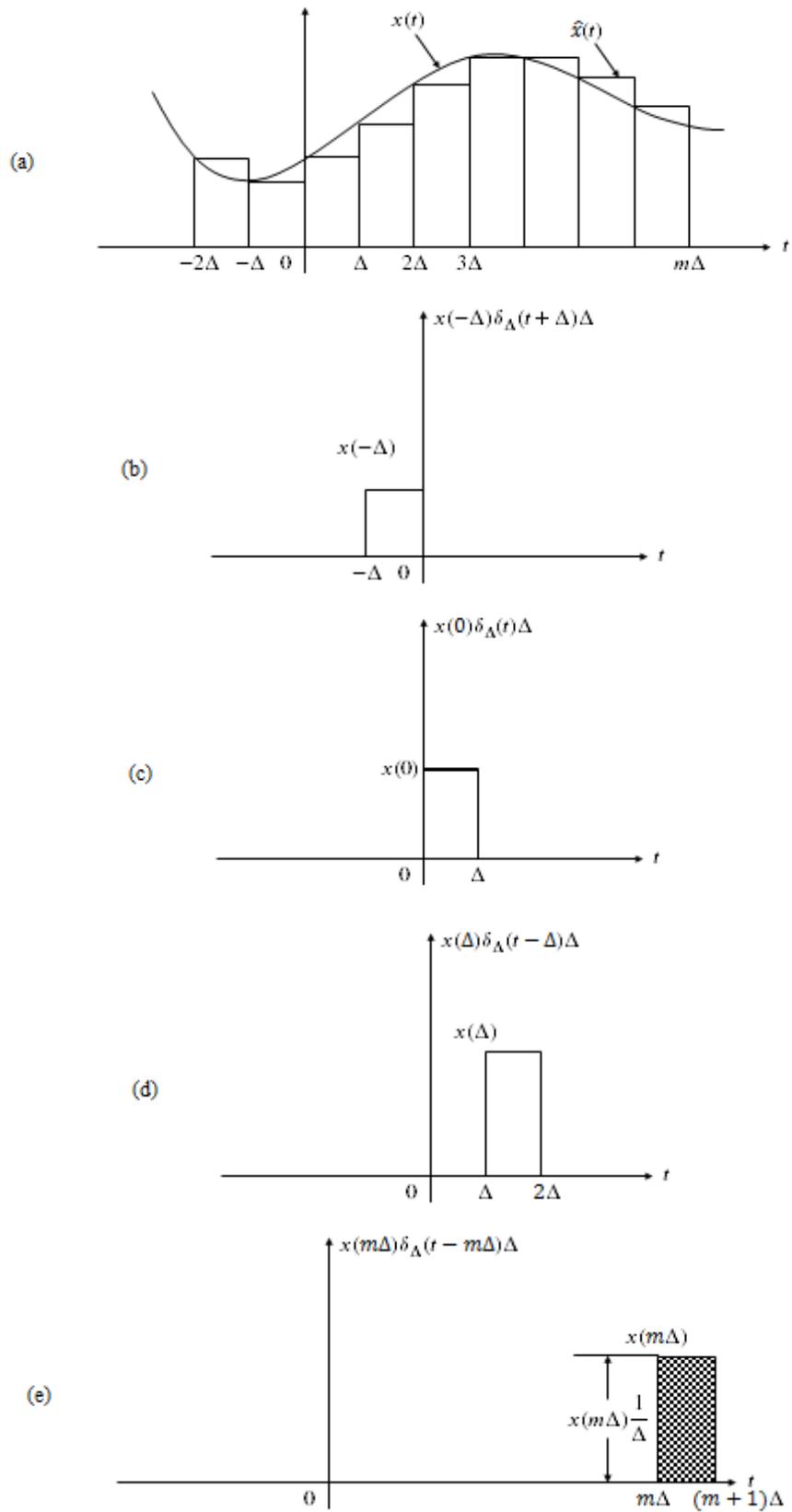


図 2-11 連続波形の階段状の近似

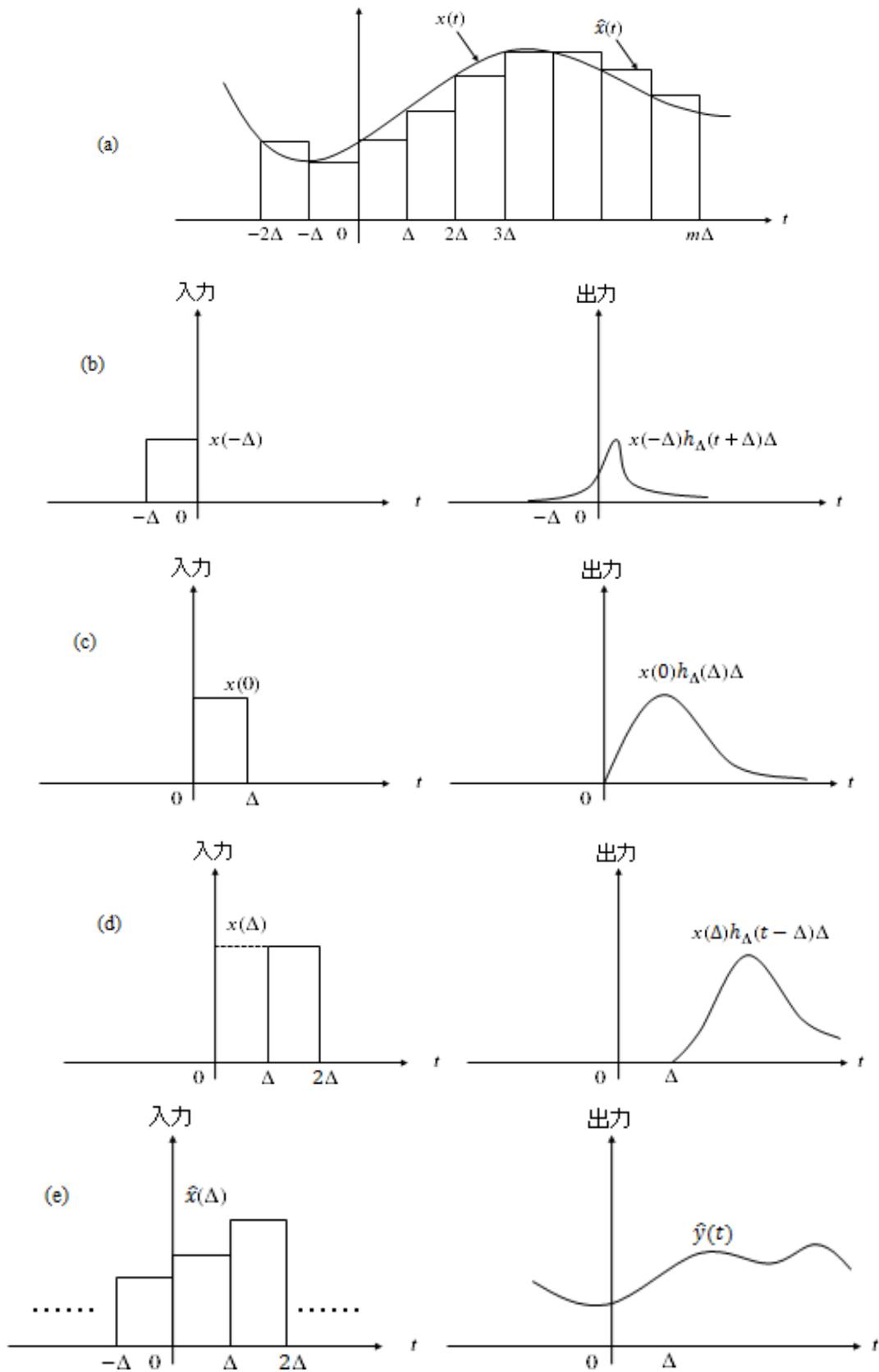


図 2-12 入力信号 $\hat{x}(t)$ と出力信号 $\hat{y}(t)$ の図式的解釈

第2章 参考文献

- 1) 藤岡 由夫, “分光学”, 講談社 (1967).
- 2) 藤岡 知夫, 小原 實, 齊藤 英明, “光・量子エレクトロニクス”, コロナ社 (1991).
- 3) アトキンス, “物理化学 第2版”, 東京化学同人 (1985).
- 4) HITRAN 96 Thechnical document (1996)
- 5) 大谷 宣嘉, 東海大学 2005 年度博士論文 (2005).
- 6) 大類 重範, ”デジタル信号処理”, 日本理工出版会 (2001).
- 7) 永野 宏治, “信号処理とフーリエ変換”, 朝倉書店 (2014).

第3章

高感度吸收分光法

本章に至るまでに、吸収分光法の基礎から、実際の測定システムの特徴について述べてきた。レーザー吸収分光法を用いて高感度に対象を測定するためには、測定対象と光が相互作用する距離、いわゆる光路長を長くすることが重要であることがわかる。本章では、この長光路化手法であるマルチパスセルの特徴について述べる。次に、マルチパスセルよりも長光路化が可能な、外部共振器(Fabry-Perot 共振器)に関する基本原理について解説する。さらに、外部共振器を用いた分光システムについて述べ、特に本研究で採用した Cavity Enhanced Absorption Spectroscopy(CEAS)については詳述する。最後に分光法の組み合わせによる最近提案のシステムについても説明する。

3.1 レーザー吸収分光用マルチパスセルとその利用範囲

3.1.1 レーザー吸収分光用マルチパスセル

吸収分光法では、光と物質が相互作用をするための光路長が測定感度に大きく影響する。リモートセンシングなど、広い空間を利用して大気中の微量物質を計測する長光路吸収分光もなされているが、実験室内での計測や、装置内部に試料を取り込んでの計測においては測定感度を上げるために長光路セルを用いることが多い。一般的な装置では、小型のガスセル内に一對の高反射ミラーを収納して光路を多重反射させ、長い光路を形成する。これにはさまざまな手法が考案されており、曲率半径の等しい反射鏡を曲率半径と同じ間隔に向かい合わせて配置したホワイトセルや、長軸、短軸方向にわずかに異なる曲率を持った二枚の非球面ミラーを向かい合わせて配置するヘリオットセルなどが上げられる。

以下に、ヘリオットセルの光路について述べる¹⁾。ヘリオットセル内の二枚の鏡について、図 3-1、図 3-2 の様に座標系を定める。ここで、ミラーは x 、 y 方向

に曲率 R_x, R_y を持ち、二枚のミラーの曲率は同じであるものとし、 D はミラー間の距離である。

セル内部を通過する光路は ABCD 行列を用いて次のように表すことが出来る。

ミラー間の伝播

$$\begin{pmatrix} x_{pass} \\ x'_{pass} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 1 & D \\ 0 & 1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} x \\ x' \end{pmatrix} \quad 3-1$$

ミラーでの反射

$$\begin{pmatrix} x_{reflect} \\ x'_{reflect} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 1 & D \\ -\frac{2}{R_x} & 1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} x \\ x' \end{pmatrix} \quad 3-2$$

式 3-1 と式 3-2 から、ミラー間を n 回伝播した際のミラー上でのビームスポットの位置について次の式を得る。

$$\begin{aligned} \begin{pmatrix} x_{n+1} \\ x'_{n+1} \end{pmatrix} &= \begin{pmatrix} 1 & D \\ -\frac{2}{R_x} & 1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 1 & D \\ 0 & 1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} x \\ x' \end{pmatrix} \\ &= \begin{pmatrix} 1 & D \\ -\frac{2}{R_x} & 1 - \frac{2D}{R_x} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} x_n \\ x'_n \end{pmatrix} \end{aligned} \quad 3-3$$

ここで、下付き添え字 n は対面するミラー間を伝播した回数を示し、 x' は z 方向へ伝播する際は $x' = dx/dz$ を意味し、反対方向へ伝播する際には $x' = -dx/dz$ とする。この式において左辺の伝播回数を $n+1$ 、及び n とおくと次の式を得る事が出来る。

$$\begin{aligned} x_{n+2} &= x_{n+1} + Dx'_{n+1} \\ x_{n+1} &= x_n + Dx'_n \\ x'_{n+1} &= -\frac{2}{R_x}x_n + x'_n \end{aligned} \quad 3-4$$

これらの式から x'_n および x'_{n+1} を消去すると、 x_n に関する漸化式として次式を得る、

$$x_{n+2} = \left(2 - \frac{2D}{R_x}\right)x_{n+1} + x_n \quad 3-5$$

ここで x_n を次のように仮定することが出来、式 3-5 から 1pass 毎の位相の変化 $\exp(j\theta_x)$ に関する二次関数を得ることが出来る。

$$x_n = x_0 \sin(n\theta_x) \quad 3-6$$

$$\exp(2j\theta_x) - \left(2 - \frac{2D}{R_x}\right)\exp(j\theta_x) - 1 = 0 \quad 3-7$$

y方向に関しても同様の式の展開を行うことが出来、 n 回伝播した後のミラー上でのビームスポットの位置は次式で表される。

$$x_n = x_0 \sin(n\theta_x) \quad \theta_x = \sin^{-1}\left(1 - \frac{D}{R_x}\right) \quad 3-8$$

$$y_n = y_0 \sin(n\theta_y) \quad \theta_y = \sin^{-1}\left(1 - \frac{D}{R_y}\right)$$

特に球面ミラーを用いる場合($R_x = R_y$)には $\theta_x = \theta_y (= \theta)$ となり、ミラー上のスポットは楕円形の軌跡を描くこととなる。この場合、ミラーの中心から外れた位置にビームを通す為の穴を設け、そこからミラーの中心軸に対してある程度の角度をつけたビームを入射することにより、光路は鏡の間を往復し、

$$N\theta = M2\pi \quad 3-9$$

となる条件を満たした時点で入射位置へと戻り、セル外へ抜け出すこととなる。セル内を往復した光が過去に通過した位置へと戻る条件をリエントラント条件(Reentrant condition)と呼ぶ。ここで N は2の倍数であり、 M は N に対して素となる整数である。図 3-3 に、曲率 $R_x = R_y = 40(\text{cm})$ のミラーを距離 $D=20(\text{cm})$ だけ離して配置し、入射位置 $x_0 = 0.0$, $y_0 = 2.0(\text{cm})$ にて、 $x'_0 = 0.1$, $y'_0 = 0.0(\text{cm})$ となる角度でビームを入射した際の入射側ミラー上でのビームスポットの軌跡を示す。この条件においては、入射したビームは二枚の球面ミラーの間を 39 往復し、光路長は $L=15.6(\text{m})$ となっている。このような球面ミラーを用いたヘリオットセルにおいては、伝播毎の位相進行 θ はミラーの曲率 $R_x = R_y (= R)$ によって

のみ決まり、光路長はミラー間距離 D によって調節可能である。また、ミラーの間の空間は、偏平し中央のくびれた円筒状の光路で満たされる。

次に、ミラーが二方向に異なる曲率を持つ場合($R_x \neq R_y$)について考える、この様なミラーを持つヘリオットセル内部のリエントラント条件は次のようになる。

$$N\theta_x = M_x 2\pi \quad N\theta_y = M_y 2\pi \quad 3-10$$

ここで N は 2 の倍数で、 N 、 M_x 、 M_y は 2 以外の公約数を持たない整数である。もしこれら 3 つの整数が 2 以外の公約数を有する場合は、 N を公約数で除した回数伝播した時点でリエントラント条件が満たされることとなる。 N 、 M_x 、 M_y によって決定されるリエントラント条件を与える $\theta_x = \theta_y$ は次式で与えられ、

$$\theta_x = \frac{M_x \pi}{N} \quad \theta_y = \frac{M_y \pi}{N} \quad 3-11$$

これらの式と式 3-8 よりミラーの曲率を決定できる。図 3-4 に、曲率 $R_x=24.65\text{cm}$ 、 $R_y=26.88\text{cm}$ のミラーを距離 $D=20\text{cm}$ だけ離して配置し、入射位置 $x_0 = 0.0\text{cm}$ 、 $y_0 = 0.0\text{cm}$ にて、 $x'_0 = 0.1\text{cm}$ 、 $y'_0 = 0.1\text{cm}$ となる角度でビームを入射した際の入射側ミラー上でのビームスポットの軌跡を示す。この条件は $N = 182$ 、 $M_x = 80$ 、 $M_y = 76$ を満たし、ビームは二枚の球面ミラーの間を 91 往復し、光路長は $L=36.4\text{m}$ となる。このように二種類の曲率を有するミラーによって構成されるヘリオットセルでの光路パターンはリサージュ図形(Lissajous pattern)となり、光路はセル内部の空間をより満遍なく満たすこととなる。このことにより、二種類の曲率を持つミラーによるヘリオットセルは、球面ミラーによるヘリオットセルやホワイトセルと比べ、光路同士を干渉させることなく、より小さな容積に収めることが可能となる。セルの容積を小さくすることは装置全体の小型化につながり、少量のサンプルでの計測を可能とし、測定的时间応答性の向上にもつながるといふ利点を持つ。一方、このような二種類の曲率をもつミラーを用

いる場合、極めて高いミラーの加工精度が要求される。

この問題を解決する方法として、ミラーに対して横方向から応力をかけ、わずかに歪ませるという方法もあるが、調節の範囲に限られ、また適用できる条件も限られてくる。ここで、二枚のミラーを Z 軸周りに回転させ、曲率を決定する軸同士を傾ける手法について述べる。図 3-5, 図 3-6, 図 3-7 に、ミラーを回転させる場合の座標を示す。ここで、 $Z = 0$ となる側のミラーを入射側として固定し、反対側の $Z = D$ のミラーを Z 軸周りに回転させ、この回転角を θ_t とし、角 θ_t だけ回転した座標を x', y' とする、また、入射側ミラーでの x, y 軸方向への曲率をそれぞれ R_a, R_b とする。入射後 n 回ミラー間を往復した際のビームスポットの位置は、次のように 4 行 4 列の行列式をもって表される。

$$\mathbf{Z}_n = \mathbf{C}^n \mathbf{Z}_0 \quad 3-12$$

ここで \mathbf{Z}_n は 4 行ベクトルで

$$\mathbf{Z}_n = \begin{pmatrix} x_n \\ x'_n \\ y_n \\ y'_n \end{pmatrix} \quad 3-13$$

また \mathbf{C} はミラー間を 1 往復することを意味する行列で、ミラー間の伝播を意味する $\mathbf{D}(D)$ 、およびミラーでの反射を示す $\mathbf{R}(R_a, R_b)$ によって $\theta_t = 0$ の場合には次のように表される。

$$\mathbf{C} = \mathbf{R}(R_a, R_b) \mathbf{D}(D) \mathbf{R}(R_a, R_b) \mathbf{D}(D) \quad 3-14$$

$$\mathbf{R}(R_a, R_b) = \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 & 0 \\ -2/R_a & 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & -2/R_b & 1 \end{pmatrix} \quad 3-15$$

$$\mathbf{D}(D) = \begin{pmatrix} 1 & D & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 & D \\ 0 & 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} \quad 3-16$$

この場合には、式 3-14 の x, y について独立して解くことが出来る。

次に、 $\theta_t \neq 0$ となりミラーが回転して配置されている場合には、式 3-14 は次のように表される。

$$\mathbf{C} = \mathbf{R}(R_a, R_b)\mathbf{D}(D)\mathbf{R}'(R_a, R_b)\mathbf{D}(D) \quad 3-17$$

ここで回転したミラーによる反射を示す行列は次のように表される。

$$\mathbf{R}'(R_a, R_b) = \mathbf{T}(-\theta_t)\mathbf{R}(R_a, R_b)\mathbf{T}(\theta_t) \quad 3-18$$

ここで、 $\mathbf{T}(\theta_t)$ はミラーにて反射する際の座標変換であり、

$$\mathbf{T}(\theta_t) = \begin{pmatrix} \cos\theta_t & 0 & \sin\theta_t & 0 \\ 0 & \cos\theta_t & 0 & \sin\theta_t \\ -\sin\theta_t & 0 & \cos\theta_t & 0 \\ 0 & -\sin\theta_t & 0 & \cos\theta_t \end{pmatrix} \quad 3-19$$

となる。

次に、往復回数($n+1$ から $n-1$)の範囲で式 3-13～式 3-19 を展開し、 x', y' を消去すると次の漸化式を得る。

$$x_n = (A^2 - 2 - e^2)x_{n-1} - x_{n-2} + \varepsilon y_{n-1} \quad 3-20$$

$$y_n = (A^2 - 2 - e^2)y_{n-1} - y_{n-2} + \varepsilon x_{n-1} \quad 3-21$$

ここで

$$A = 2 - \left(\frac{2D}{R_a} \cos^2\tau + \frac{2D}{R_b} \sin^2\tau \right) \quad 3-22$$

$$B = 2 - \left(\frac{2D}{R_a} \sin^2\tau + \frac{2D}{R_b} \cos^2\tau \right) \quad 3-23$$

$$e = \left(\frac{1}{R_a} - \frac{1}{R_b} \right) D \sin(2\tau) \quad 3-24$$

$$\varepsilon = \left(\frac{1}{R_a} - \frac{1}{R_b} \right)^2 D^2 \sin(4\tau) \quad 3-25$$

$$\tau = \frac{\theta_t}{2} \quad 3-26$$

であり、二枚のミラーはそれぞれ対称に $\pm\tau$ だけ回転しているものとした。ここで ε は x と y の間の相関関係を示す値であり、通常は小さな値をとる。

ここで

$$\begin{aligned} f_x &= A^2 - 2 - e^2 \\ f_y &= B^2 - 2 - e^2 \end{aligned} \quad 3-27$$

とおき、左辺を $n+1 = n-1$ と置いて y を消去すると次式を得る。

$$\begin{aligned} x_{n+1} - (f_x + f_y)x_n + (\varepsilon^2 + f_x f_y + 2)x_n - (f_x + f_y)x_{n-1} + x_{n-2} \\ = 0 \end{aligned} \quad 3-28$$

ここで x を式 3-6 と同様に仮定すると

$$\begin{aligned} \exp(4j\theta_{x2}) - (f_x + f_y)\exp(3j\theta_{x2}) + (\varepsilon^2 + f_x f_y + 2)\exp(2j\theta_{x2}) \\ - (f_x + f_y)\exp(j\theta_{x2}) + 1 = 0 \end{aligned} \quad 3-29$$

を得る。ここで θ_{x2} はビームが 1 往復する毎に入射側ミラー上に描くスポットの位相進行を表し、特に $\varepsilon^2 = A^2 - B^2$ となる場合には x, y 方向の位相進行はそれぞれ

$$\begin{aligned} \theta_{x2} &= \cos^{-1} \left(\frac{f_x}{2} + \frac{\varepsilon^2}{A^2 - B^2} \right) \\ \theta_{y2} &= \cos^{-1} \left(\frac{f_y}{2} + \frac{\varepsilon^2}{A^2 - B^2} \right) \end{aligned} \quad 3-30$$

と表される。この結果は、ミラーをわずかに傾けることにより、 x, y 方向の曲率をわずかに変化させたことと同様の効果を得ることが可能である事を示している。

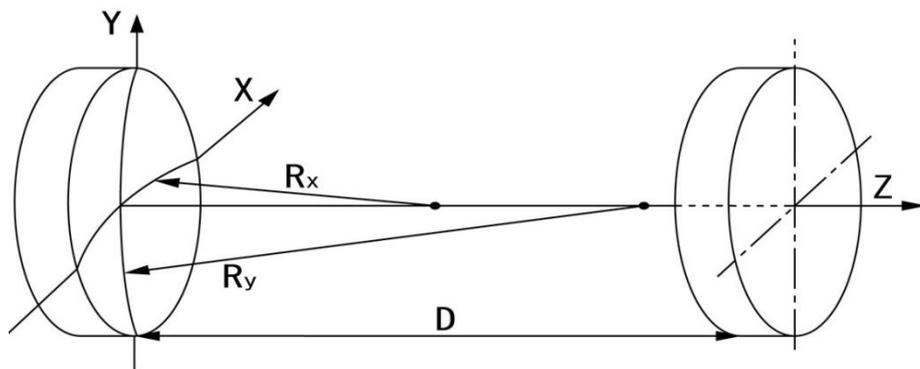


図 3-1 ヘリオットセル内部でのミラー配置図

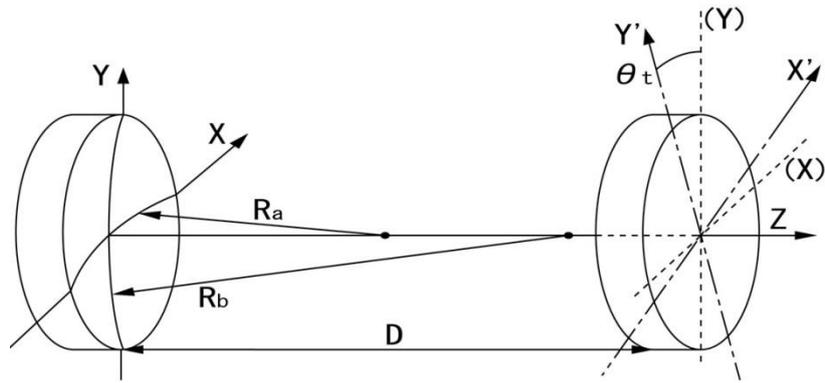


図 3-2 Z 軸周りに回転させたミラー配置図

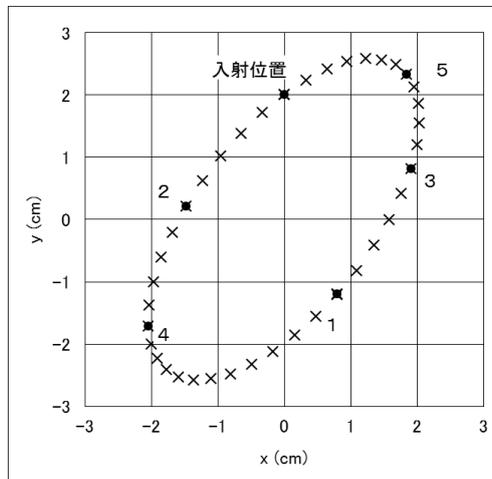


図 3-3 球面ミラーを用いたヘリオットセル上でのスポットパターン

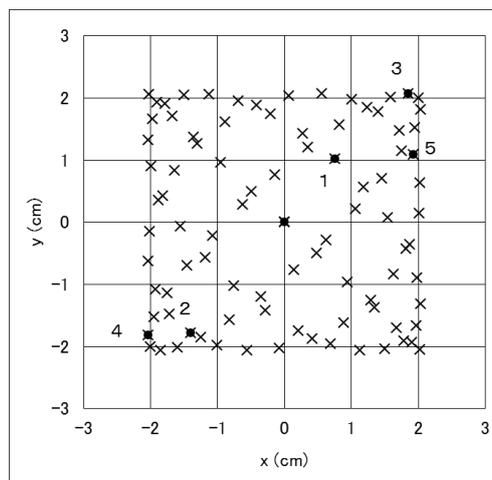


図 3-4 球面ミラーを用いたヘリオットセル上でのスポットパターン

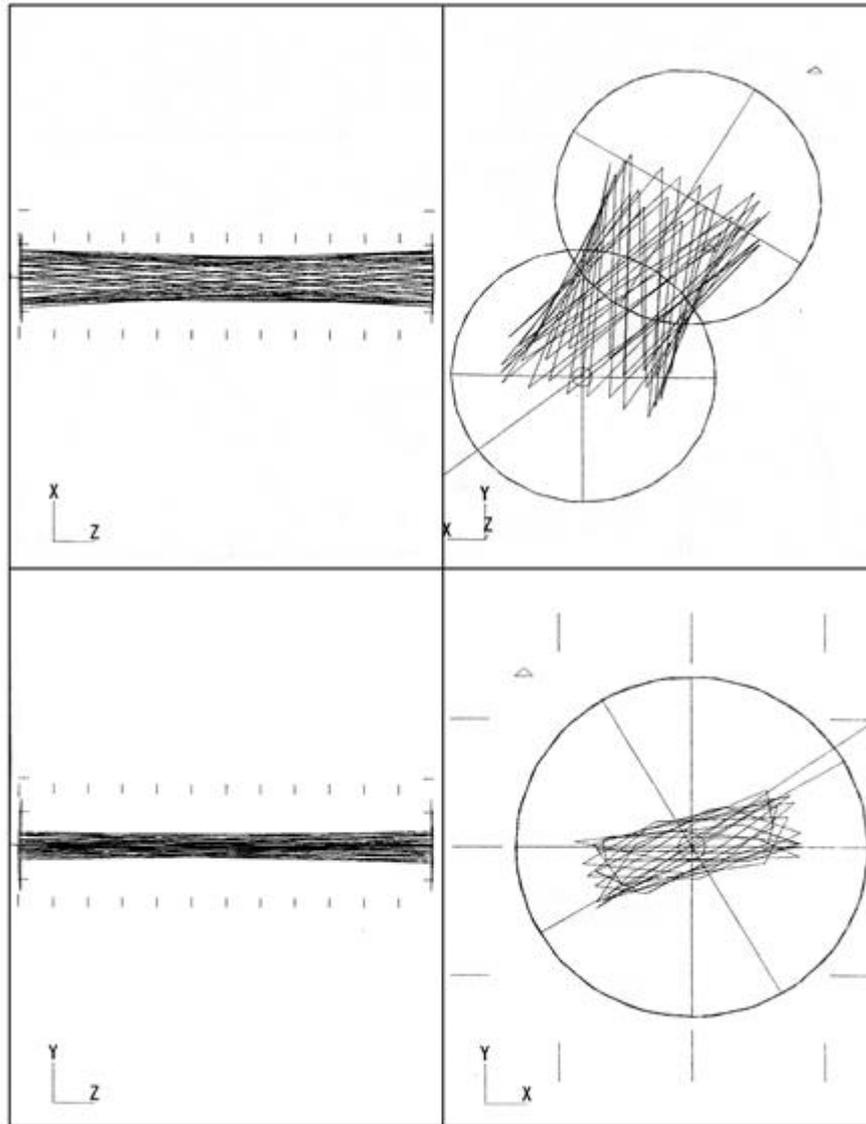


図 3-5 球面ミラーを用いたヘリオットセル上でのスポットパターン

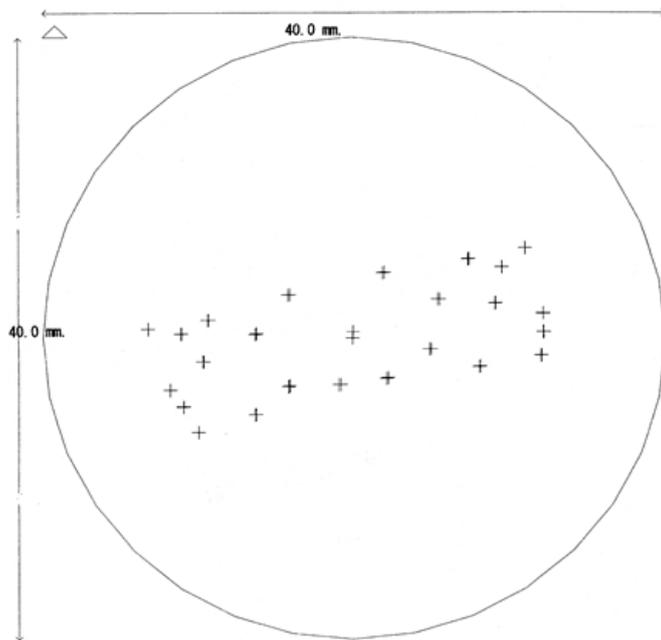


図 3-6 球面ミラーを用いたヘリオットセル上でのスポットパターン

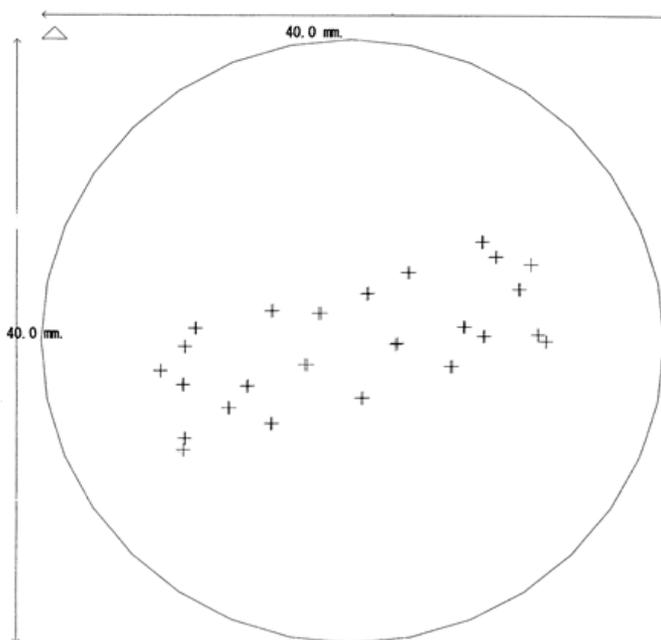


図 3-7 球面ミラーを用いたヘリオットセル上でのスポットパターン

3.1.2 マルチパスセルの長光路化の限界

2章で解説した TDLAS のような一般的な測定の場合、長光路化のためにマルチパスセルが用いられることが多い。マルチパスセルは、2枚の曲率を持った球面ミラーを曲率半径程度離して設置する。30mm から 80mm 程度の直径のミラーを約 400mm から 500mm 隔てておくと、10m から 100m 程度の光路長が確保できる。一般的には、100 回以上の反射を行うが光路の重なりは少なくミラーの全面に反射スポットのリサージュパターンが均一にできるように設計されている。マルチパスセルの多重反射の一例を図 3-8 に示す。

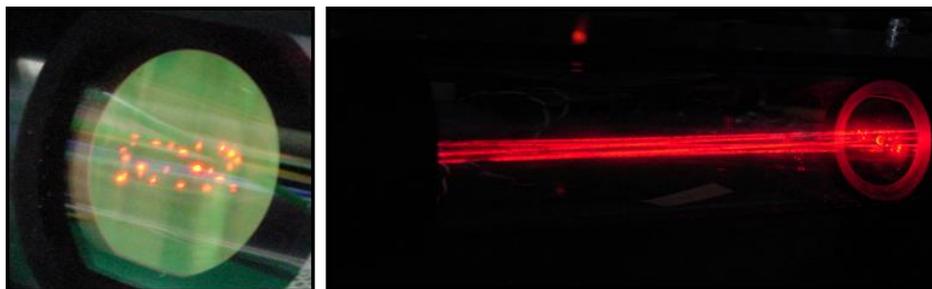


図 3-8 マルチパスセル内部での光路¹⁾

マルチパスセルを用いれば、様々な制約から 100m 以上の長光路を実現することが困難である。干渉を避けるためのミラースポットの設計に限界があるといった、設計上の制約も存在するが、最も大きな制約はミラー間を往復することによるミラー損失による減衰が、多回数パスすると、長光路による検出感度向上を上回ってしまうことである。

今、セルに入射する直前の光強度を I_0 としたとき、吸収ガスが導入された際の出射光強度変化 ΔI は入射光強度、吸収ガスによる減衰、ミラーのトータルの反射率、この三つによって表すことができる。

$$\Delta I = I_0(1 - e^{-\alpha(\nu)P_a(n+1)D})R^n \quad 3-31$$

ここで、 $\alpha(\nu)$ は測定物質の吸収係数、 Pa は測定物質の濃度(分圧)、 n はミラーの反射回数、 D はミラー間の距離、 R はミラーの反射率を表している。

図 3-9 に式 3-31 をプロットしたものを示す。縦軸は出射強度変化、縦軸の第 2 軸に $D \times n$ で算出した光路長、横軸はパス数である。また出射強度変化のプロットは、 $\alpha(\nu) = 1 \times 10^{-5} \text{ cm}^{-1}$ 、 $Pa = 1 \text{ ppm}$ 、 $D = 30 \text{ cm}$ 、 $R = 0.98$ として算出した。

プロットからもわかるとおり、パス回数を増やすほど光路長は伸びるが、感度はある点でピークを持つことがわかる。したがって比較的小型なマルチパスセルでは $\text{m} \sim \text{数十 m}$ 程度の光路長でなければ高感度な測定はできない。

特に本研究で利用する $1.5 \mu\text{m}$ 帯の光源を用いて測定する場合、 $\alpha(\nu)$ の値が中赤外領域に比べより小さくなるため、測定限界はさらに小さくなってしまう。

一方で QCL のような中赤外光源を用いた測定では、 $1.5 \mu\text{m}$ 帯に比べ高い R を持つミラーが少ないものの、 $\alpha(\nu)$ の値が 3~4 桁大きくなるため、マルチパスセルの利用は効果的である。

これらのように、マルチパスセルで光路長を伸長するには限界があることがわかる。したがって、 $1.5 \mu\text{m}$ 帯のような中赤外領域と比べ吸収が弱い波長や、極低濃度の測定を行う場合はさらなる光路長の延伸が必要となる。本研究ではこの課題を解決するため次節で述べる外部共振器を利用した分光システムに着目した。

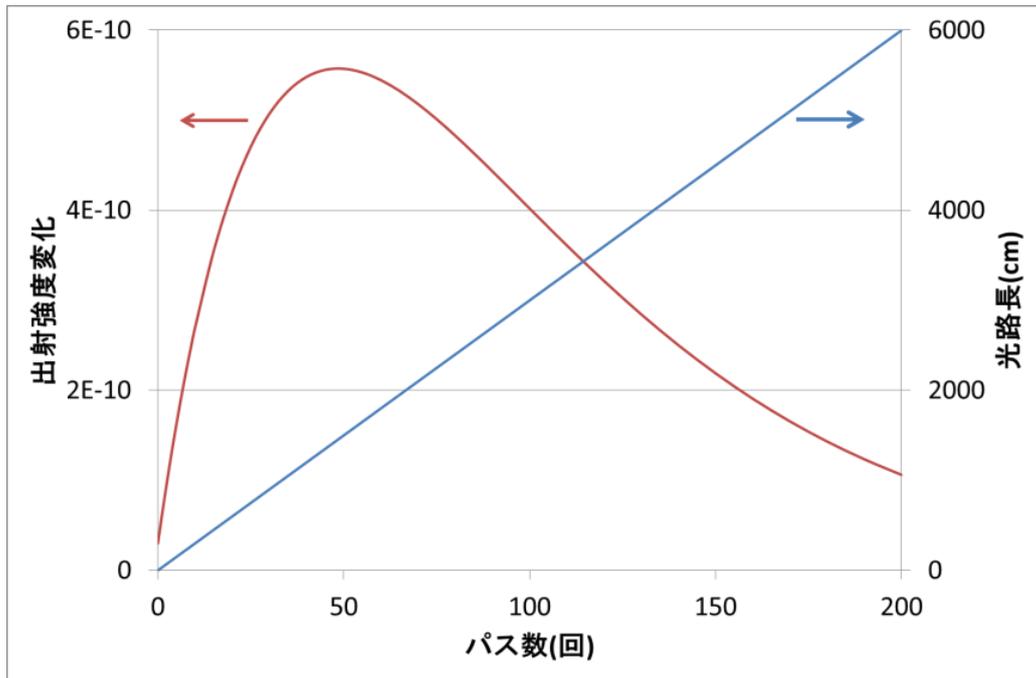


図 3-9 マルチパスセルのパス回数と出射強度変化の関係

3.2 高フィネス共振器内分光法の原理

3.2.1 Fabry-Perot エタロン(共振器)の原理と特性

多重反射セルの長光路の限界を超え、かつ招待席なセルを実現するには、レーザー光共振器による透過光路長の延伸が有効である。ここでは、まず、光共振器の基本である Fabry-Perot 型共振器について詳述する^{2,3)}。

Fabry-Perot エタロン、または Fabry-Perot 共振器は光共振器の基礎となる光学装置である。これまでの研究で構築された外部ロック型外部共振器(Passibly Lock External Cavity:PLEC)や CEAS、CRDS で用いられる外部共振器の Fabry-Perot 共振器は 1 対の誘電帯多層膜ミラーによって構成される。

簡単のために平面波が、屈折率 n' の空間から屈折率 n を持ち、幅 d の Fabry-Perot エタロンに任意角度 θ' で入射した場合を考える(図 3-10)。反射面の曲率は 0 とする。平面波が共振器のミラー間を伝播し反射する様子を取り扱うには、ミラー両端面における反射によって生ずる無限個の部分波を考える。1 往復中の 2 つの部分波の位相差は、図 3-11 のように

$$\delta = \frac{4\pi n d \cos\theta}{\lambda} = 2k_x d \quad 3-32$$

である。

ただし、 θ は入射波のエタロン内での角度、 λ は入射波の真空中の波長、 k_x は波数ベクトルの x 成分である。共振器の場合、一般的にエタロンへの入射角は垂直で入射させる。したがって、この位相シフトは単純に $\delta = 2kd$ となる。ここで k は媒質内での波数を表している。

また、入射波の複素振幅を A_i で表すと、部分反射波 B_1, B_2 などは次のように表される。

$$B_1 = rA_i, B_2 = tt'r'A_i e^{-i\delta}, B_3 = tt'r'^3 A_i e^{-i2\delta}, \dots \quad 3-33$$

r 及び t はそれぞれ屈折率 n' の媒質から屈折率 n の媒質へ入射する波に対する反射係数及び透過係数である。さらに、 r' 及び t' は n から n' へ入射する波に対する反射係数及び透過係数である。全反射波の複素振幅は $A_r = B_1 + B_2 + B_3 + \dots$ となる。したがって、 A_r は、

$$A_r = [r + tt'r'e^{-i\delta}(1 + r'^2e^{-i\delta} + r'^4e^{-2i\delta} + \dots)]A_i \quad 3-34$$

となる。さらに透過波に対する部分波の振幅は、

$$A_t = tt'A_i e^{-\frac{i\delta}{2}},$$

$$A_2 = tt'r'^2e^{-i\delta}A_i e^{-i\delta/2}, A_3 = tt'r'^4e^{-2i\delta}A_i e^{-i\delta/2}, \dots \quad 3-35$$

となる。ただし、ここで位相因子 $\exp[i(\delta/2)]$ はエタロンを一同横断することに対応するため、全項に共通である。式 3-35 をすべて足し合わせると、全透過波の複素振幅が導ける。

$$A_t = A_i tt'(1 + r'^2e^{-i\delta} + r'^4e^{-2i\delta} + \dots)e^{-i\delta/2} \quad 3-36$$

ここで、式 3-35 及び式 3-36 は無限等比級数であること、さらに、反射界面に対して $r' = -r$ 、損失のないミラー面について成り立つエネルギー保存則、 $r^2 + tt' = 1$ 及び、界面での反射率と透過率を表す定義を $R \equiv r^2 = r'^2$ および $T \equiv t^2 = t'^2$ とする。これらを用いることによって次式が得られる。

$$A_r = \frac{(1 - e^{-i\delta})\sqrt{R}}{1 - Re^{-i\delta}}A_i \quad 3-37$$

$$A_t = \frac{Te^{-i\delta/2}}{1 - Re^{-i\delta}}A_i \quad 3-38$$

入射強度が $I_i = A_i A_i^*$ である場合、式 3-37、3-38 より反射強度と入射強度の間に次の関係式を得ることができる。エタロン内で損失がない場合、 $(I_t + I_r) = I_i$ が満たされる。

$$\frac{I_r}{I_i} = \frac{A_r A_r^*}{A_i A_i^*} = \frac{4R \sin^2(\delta/2)}{(1 + R)^2 + 4AR \sin^2(\delta/2)} \quad 3-39$$

$$\frac{I_t}{I_i} = \frac{A_t A_t^*}{A_i A_i^*} = \frac{(1+R)^2}{(1+R)^2 + 4AR \sin^2(\delta/2)} \quad 3-40$$

非対称な反射率を持つ Fabry-Perot エタロン(共振器)

一般的に用いられているエタロンは異なる反射率を持った反射面(ミラー)にて構成されることが多い。図 3-14a にミラー反射率が R_1, R_2 である非対称な Fabry-Perot エタロンを示す。さらに $R_2 = 1$ の場合は Gire-Tournois エタロンと呼ばれている(図 3-12b)。

式 3-34 及び式 3-35 と同様に図 3-14a に対し解析を実行すると

$$A_r = \left\{ r_1 + t_1 t_1' r_2' e^{-i\delta} \left[1 + r_1' r_2' e^{-i\delta} + (r_1' r_2' e^{-i\delta})^2 + \dots \right] \right\} A_i \quad 3-41$$

$$A_t = t_1 t_2' e^{-i\delta} \left[1 + r_1' r_2' e^{-i\delta} + (r_1' r_2' e^{-i\delta})^2 + \dots \right] A_i$$

$$\delta = \frac{4\pi n d \cos\theta}{\lambda} = 2k_x d \quad 3-43$$

を得ることができる。ここで、 d はエタロン(共振器)長、 $r_1, r_1', r_2, r_2', t_1, r_2'$ は、ミラーの反射係数と透過係数である。これから非対称エタロンのもつ反射係数 r_a と透過係数 t_a が得られる。

$$r_a \equiv \frac{A_r}{A_i} = r_1 + \frac{t_1 t_1' r_2' e^{-i\delta}}{1 - t_1 t_1' r_2' e^{-i\delta}} = \frac{r_1 + (t_1 t_1' - r_1 r_1') r_2' e^{-i\delta}}{1 - r_1' r_2' e^{-i\delta}} \quad 3-44$$

$$t_a \equiv \frac{A_t}{A_i} = \frac{t_1 r_2' e^{-i\delta/2}}{1 - r_1' r_2' e^{-i\delta}} \quad 3-45$$

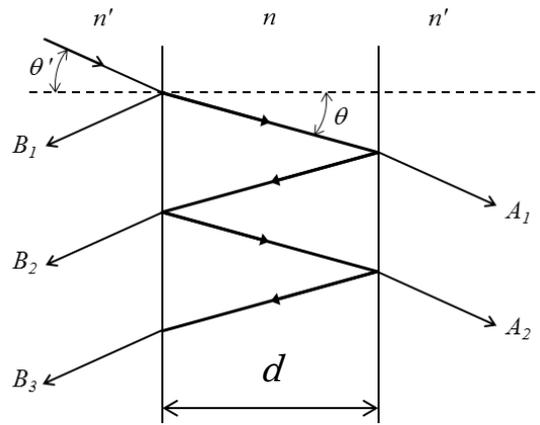


図 3-10 Fabry-Perot エタロンの計算のための多重反射モデル

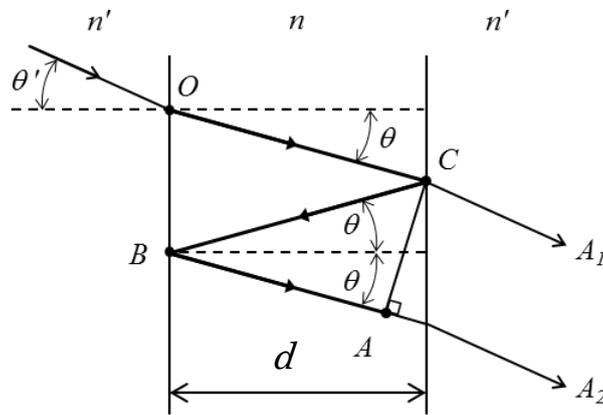
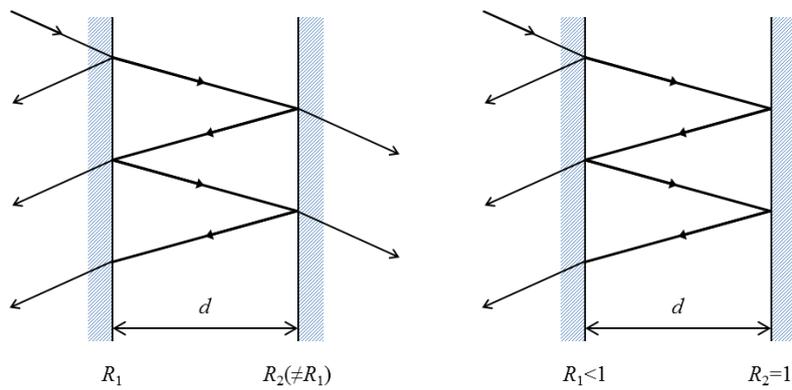


図 3-11 1 往復反射のあいだに生じる光路差



(a)非対称な Fabry-Perot エタロン (b) Gire-Tournois エタロン

図 3-12 非対称エタロンの概念図

Fabry-Perot エタロンの反射透過特性

損失のない物質からなる誘電体ミラーでは、反射係数と透過係数は Storks の関係によって関係づけられる。Storks の関係式を用いてエタロンの強度透過率 T_{etalon} と反射係数 R_{etalon} は、以下の式で表される。

$$T_{etalon} = \frac{|A_t|^2}{|A_i|^2} = \frac{(1 - R_1)(1 - R_2)}{(1 - \sqrt{R_1}\sqrt{R_2})^2 + 4\sqrt{R_1}\sqrt{R_2}\sin^2(\phi)} \quad 3-46$$

$$R_{etalon} = \frac{|A_r|^2}{|A_i|^2} = \frac{(\sqrt{R_1} - \sqrt{R_2})^2 + 4\sqrt{R_1}\sqrt{R_2}\sin^2(\phi)}{(1 - \sqrt{R_1}\sqrt{R_2})^2 + 4\sqrt{R_1}\sqrt{R_2}\sin^2(\phi)} \quad 3-47$$

ここで、 R_1 と R_2 はミラーの反射率であり、位相 ϕ は次の式で与えられる。

$$2\phi = \delta + \rho_1' + \rho_2' \quad 3-48$$

ただし、 ρ_1' と ρ_2' はミラー1 と 2 からの反射時の位相シフトである。すなわち、

$$r_1' = |r_1'| \exp(-i\rho_1') \quad 3-49$$

$$r_2' = |r_2'| \exp(-i\rho_2') \quad 3-50$$

エタロンの反射率と透過率は ϕ の周期関数であり、 ϕ は角周波数 ω の 1 次関数である。 $R_1 + T_1 = 1$ と $R_2 + T_2 = 1$ であるような損失のないミラーでは、簡単に次の関係を示すことができる。

$$T_{etalon} + R_{etalon} = 1 \quad 3-51$$

これは、エネルギー保存則に合致する。エタロンの反射率が 0 となるのは、式 3-47 により $R_1 = R_2$ のときのみである。言い換えればエタロンの無反射、あるいは最大透過率 1 は、対称な Fabry-Perot エタロンの共振条件でのみ起きる。

共振器内の強度分布

前項で解説したように非対称な Fabry-Perot エタロンの特別な場合が Gire-Tournois エタロンとして知られている。このエタロンでは、後面ミラーが

100%すなわち $R_2 = 1$ のミラー反射率を持っている。この場合、構造が損失なしと仮定すると、後面ミラーを通過して透過する成分はないため、あらゆる波長の光が100%反射される。

一般性を失うことがなければ、式 3-44 において、 $r' = -r = \sqrt{R}$ 、 $r_2' = \sqrt{R}$ 、 $t_1 t_1' - r_1 r_1' = 1$ と置くことができ、

$$r_{etalon} = \exp(-i\Phi) = \frac{-\sqrt{R} + e^{-2i\phi}}{1 - \sqrt{R}e^{-2i\phi}} \quad 3-52$$

が得られる。ここで、位相シフト ϕ は式 3-53 で与えられる。ミラーの位相シフトを無視でき、垂直入射の場合には、位相は以下の様に表される。

$$\phi = \frac{2\pi}{\lambda} nd = \frac{\omega}{c} nd \quad 3-53$$

ただし、 d はミラー間の距離、 n は媒質の屈折率である。ジール - トゥルノアエタロンの位相シフトは、式 3-52 により以下の様に表される。

$$\Phi = 2 \tan^{-1} \left(\frac{1 + \sqrt{R}}{1 - \sqrt{R}} \tan \phi \right) \equiv 2 \tan^{-1}(\sigma \tan \phi) \quad 3-54$$

$$\sigma = \frac{1 + \sqrt{R}}{1 - \sqrt{R}} \quad 3-55$$

エタロンの位相シフトを Φ の関数として表したもので、 ϕ は周波数に比例する。

$\phi = \pi, 2\pi, 3\pi, \dots$ の共振条件では強い位相分散が起きる。

ω に対して微分をとることによって、以下の式が得られる。

$$\frac{d\Phi}{d\omega} = \frac{d\Phi}{d\phi} \frac{d\phi}{d\omega} = \frac{2\sigma}{1 + (\sigma^2 - 1) \sin^2 \phi} \frac{d\phi}{d\omega} = \frac{\sigma}{1 + (\sigma^2 - 1) \sin^2 \phi} \tau_0 \quad 3-56$$

ここで、 $\tau_0 = 2d\phi/d\omega$ は前面ミラーの反射率が0のときのエタロンの往復群遅延を示す。

後面の反射鏡の位相シフト分散を無視すれば、 $\tau_0 = \frac{2d}{v_g} = \frac{2n_g d}{c}$ となる。ただし、 v_g はミラー間の媒質中の光の群速度であり、 n_g は対応する群屈折率であり、 n_g は対応する群屈折率である。式 3-56 は、前面ミラーの反射率が有限の場合、エタ

ロンからの反射による時間遅延を表す。式 3-56 の無次元因子 $\sigma/[1 + (\sigma^2 - 1) \sin^2 \phi]$ は、エタロン位相シフトの傾斜のちょうど半分である。傾斜は、 $\phi = \pi$ 、 2π 、 3π 、… のとき共振条件で最高値 2σ に達し、整数 m に対して $\phi = m\pi + \frac{\pi}{2}$ のとき最低値 $2/\sigma$ となる。式 3-55 によれば、 σ は前面ミラーの反射率 R に対する増加関数である。共振条件では、エタロンの群遅延は $\sigma\tau_0$ になり電磁界のエネルギーは共振器内で高まる。 ϕ は周波数に比例する前面ミラーを反射率が $R = 0.8$ では、群遅延はおよそ $18\tau_0$ となる。 $\phi = m\pi + \frac{\pi}{2}$ のとき、エタロンの群遅延は τ_0/σ となる。これは、共振器内で打ち消し合う向きでの干渉が起こる反共振条件である。

Fabry-Perot 共振器の縦モード構造

前節では平行平面の反射ミラーによって構成される Fabry-Perot 共振器の反射、透過光強度の周波数依存性について述べた。

実際のレーザー光は一般的にガウス関数状の空間強度分布を持ち、回折による損失を抑制するために、球面ミラーを正対させて共振器を構成する。さまざまな横方向電磁界 (Transverse electro-magnetic, TEM) 分布を持つ低損失なモード (すなわち安定なモード) が与えられたときに、その共振周波数を決定する必要がある。

共振周波数は共振モードの光が共振器を一往復したときの位相遅れ量が 2π の整数倍になるという条件によって定められる。この条件はマイクロ波導波管共振器において、共振器長を管内波長の $1/2$ の整数倍になるという条件と等価なものである。

図 3-13 のように球面反射ミラーが z_2 および z_1 になる場合を考えると、 TEM_{lm} モードに対する共振条件は

$$\theta_{l,m}(z_2) - \theta_{l,m}(z_1) = q\pi \quad 3-57$$

ただし q は整数であり、 $\theta_{l,m}$ は位相であって、

$$\theta_{l,m}(z) = kz - (l + m + 1)\tan^{-1}\frac{z}{z_0} \quad 3-58$$

$$z_0 = \frac{\pi\omega_0^2 n}{\lambda} \quad 3-59$$

で与えられる。 z_0 はレイリー領域と呼ばれるパラメータで、ビームウエストの点 (ビーム径が最小(ω_0)の位置) からビーム径が $\sqrt{2}\omega_0$ に増加した点までの軸上距離である。よって式 3-57 の共振条件は

$$k_q d - (l + m + 1) \left(\tan^{-1}\frac{z_2}{z_0} - \tan^{-1}\frac{z_1}{z_0} \right) = q\pi \quad 3-60$$

ただし $d = z_2 + z_1$ は共振器長である。よって

$$k_{q+1} - k_q = \frac{\pi}{d} \quad 3-61$$

または、 $k = 2\pi\nu n/c$ を用いてモード間周波数間隔の表式が得られる。

$$\nu_{q+1} - \nu_q = \frac{c}{2nd} \quad 3-62$$

次に q を固定し、横モード次数 l と m を変化させた場合の効果について考える。式 3-62 より共振周波数が l, m 独立でなく、 $(l + m)$ の和に依存性を持っているので、 q の値を固定したとき、 $l + m$ が共通な値をもつモードはすべて縮退しているということに注意する (すなわちそれらは共通の共振周波数をもつ)。 $l+m$ の異なる二つの値について式 3-63、式 3-64 を考えると、

$$k_1 d - (l + m + 1)_1 \left(\tan^{-1}\frac{z_2}{z_0} - \tan^{-1}\frac{z_1}{z_0} \right) = q\pi \quad 3-63$$

$$k_2 d - (l + m + 1)_2 \left(\tan^{-1}\frac{z_2}{z_0} - \tan^{-1}\frac{z_1}{z_0} \right) = q\pi \quad 3-64$$

これらの差を取れば、

$$(k_1 - k_2)d$$

$$= [(l + m + 1)_1 - (l + m + 1)_2] \left(\tan^{-1} \frac{z_2}{z_0} - \tan^{-1} \frac{z_1}{z_0} \right) \quad 3-65$$

また $k = 2\pi\nu n/c$ を用いて、 $(l + m)$ の変化分 $\Delta(l + m)$ に基づく共振周波数の変化 $\Delta\nu$ は、

$$\Delta\nu = \frac{c}{2\pi n d} \Delta(l + m) \left(\tan^{-1} \frac{z_2}{z_0} - \tan^{-1} \frac{z_1}{z_0} \right) \quad 3-66$$

例として共焦点共振器の場合、すなわち共振器のミラーの局率半径 $R = d$ のとき、

$$z_1 = \frac{R_1}{2} \pm \frac{1}{2} \sqrt{R_1^2 - 4z_0^2}, \quad z_2 = \frac{R_2}{2} \pm \frac{1}{2} \sqrt{R_2^2 - 4z_0^2} \quad 3-67$$

により $z_2 = -z_1 = z_0$ である。従って $\tan^{-1}(z_2/z_0) = -\tan^{-1}(z_1/z_0) = \pi/4$ であり、式 3-66 は、

$$\Delta\nu_{\text{conf}} = \frac{1}{2} [\Delta(l + m)] \frac{c}{2nd} \quad 3-68$$

式 3-68 と 3-66 を比較すると、共焦点共振器の場合、 l および m を変化させることによって生ずる横モード共振周波数の列は、縦モードの次数 q を変化させてから得られる共振周波数の列と一致するか、または中間に位置するかであることがわかる。

平面共振器に非常に近い場合、すなわち $|z_1|$ と z_2 とが z_0 に比べ小さい場合 (すなわち $d \ll |R_1|, R_2$)、式 3-68 は

$$\Delta\nu \approx \frac{c}{2\pi n z_0} \Delta(l + m) \quad 3-69$$

この場合のモード群を図 3-14 に示した。

より一般に $|z_1|$ と z_2 が z_0 と同程度の大きさとなる場合には、式 3-69 を導く際に用いた近似は成立しない。この場合には

$$\tan^{-1} \frac{z_2}{z_0} - \tan^{-1} \frac{z_1}{z_0} = \cos^{-1} \left[\pm \sqrt{\left(1 - \frac{d}{R_1}\right) \left(1 - \frac{d}{R_2}\right)} \right] \quad 3-70$$

符号は $[1 - (d/R_i)]$ の両方が正のとき+、両方が負のときを-をとる（これ以外では不安定共振器となる）。これを用いると、式 3-70 からモード q, l, m の共振周波数が得られる。

$$v_{q,l,m} = \frac{c}{2nd} \left\{ q + (l + m + 1) \frac{\cos^{-1} \left[\pm \sqrt{\left(1 - \frac{d}{R_1}\right) \left(1 - \frac{d}{R_2}\right)} \right]}{\pi} \right\} \quad 3-71$$

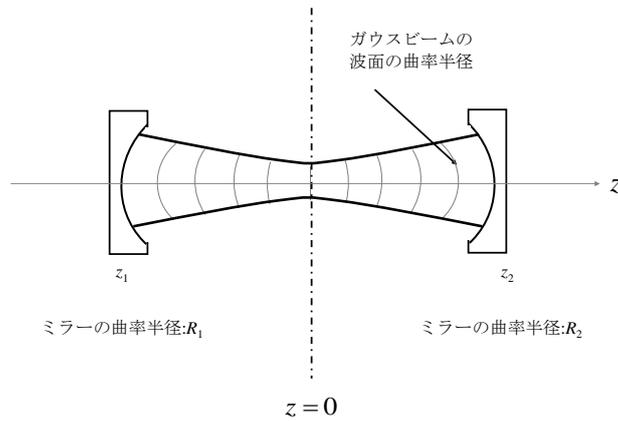


図 3-13 Fabry-Perot 共振器内でのガウスビームの伝播

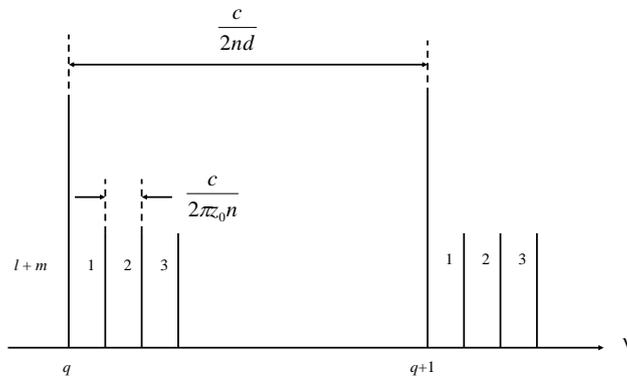


図 3-14 TEM_{mn} モードの共振周波数

共振器の時定数

歴史的な背景などから、共振器で生じる損失は色々な異なるパラメータによって特徴付けられている。共振器の損失を記述するために、単一通過当りの損失、光子の寿命、共振の良さの指数 Q などの概念を色々なところで用いている。

共振器の反射、吸収などの損失による、共振器内の光子数の時間変化を考える。ある時刻の共振器内の光子数を $N_p(t)$ とする。一往復での光子数の減衰率を A_p 、共振器長を d とすると、一往復あたりの損失は $cA_p/2nd$ である。一往復での平均損失は $L = 2ad - \ln(R_1R_2)$ で、 R_1 、 R_2 は共振器を構成するミラーの反射率、 α は共振器内損失である。共振器内の光子数の変化率は、

$$\frac{\Delta N_p}{\Delta t} \rightarrow \frac{dN_p}{dt} = \frac{N_p(t + \tau_{RT}) - N_p(t)}{\tau_{RT}} = -\frac{cA_p N_p}{2nd} \quad 3-72$$

共振器の光子寿命を

$$\tau_c = \frac{2nA_p}{cL} \quad 3-73$$

と定義すれば、共振器モードの時定数 (光子寿命) τ_c は以下の微分方程式に帰着する。

$$\frac{dN_p}{dt} = -\frac{N_p}{\tau_c} \quad 3-74$$

式 3-73 より、

$$\tau_c = \frac{n}{c \left\{ \alpha - \left(\frac{1}{d} \right) \ln \sqrt{R_1 R_2} \right\}} \approx \frac{1}{c \left\{ \alpha + \frac{1}{2d} (1 - R_1 R_2) \right\}} \quad 3-75$$

式 3-75 の右辺第 2 項の近似等号は $n \approx 1$ で、且つ $R_1 R_2 \approx 1$ のとき成り立つ。共振の良さの指数 (Q 値) は一般に次式で定義される。

$$Q = -\frac{\omega \varepsilon_p}{d\varepsilon_p/dt} \quad 3-76$$

ただし ε_p は蓄積されているエネルギー、 ω は共振角周波数である。式 3-76 と 3-72 を比較すると

$$\frac{d\varepsilon_p}{dt} = -\frac{\omega}{Q}\varepsilon_p \Rightarrow \frac{d}{dt}(h\nu N_p) = -\frac{h\nu N_p}{\tau_c} = \frac{\omega}{Q}(h\nu N_p) \quad 3-77$$

すなわち

$$\tau_c = \frac{Q}{\omega} \quad 3-78$$

Q 値は、共振器のローレンツ(Lorentz)形応答関数の半値点の全幅と次式により関係付けられている。

$$\Delta\nu_{1/2} = \frac{\nu}{Q} = \frac{1}{2\pi\tau_c} \quad 3-79$$

よって式 3-75 を用い

$$\Delta\nu_{1/2} = \frac{c \left[\alpha - \left(\frac{1}{d} \right) \ln \sqrt{R_1 R_2} \right]}{2\pi n} \quad 3-80$$

共振器において現れる不可避な損失の機構としては次のようなものがある。

(1) 不完全な反射による損失

部分的な透過がなければ外部へのエネルギーの流れが生じなくなってしまうので、反射に伴う損失は避けられないものである。加えて、理想的なミラーというものは無い。仮にミラーを最も高い反射率にすることが出来たとしても、必ず吸収や散乱による損失が残り、反射率は 100 % を下回る。

(2) レーザー媒質中で吸収および散乱

光共振器がレーザー発振器として用いられるとき、ポンピングを行うことにより分布していた準位から、より高いエネルギーの準位への遷移は光共振器の損失に寄与する。また固体レーザー媒質においては、媒質の不均一性や欠陥に基づく散乱は特に損失を与える影響が大きい。

(3) 回折損失

式 3-81 からわかるように、伝播するビームの各モードのエネルギーは光軸からかなり離れたところまで広がっている。

$$E_{l,m}(r) = E_0 \frac{\omega_0}{\omega(z)} H_l \left(\sqrt{2} \frac{x}{\omega(z)} \right) H_m \left(\sqrt{2} \frac{y}{\omega(z)} \right) \\ \times \exp \left[-\frac{x^2 + y^2}{\omega^2(z)} - ik \frac{x^2 + y^2}{2R(z)} - ikz + i(l + m + 1)\eta \right] \quad 3-81$$

すなわち反射ミラーの大きさが有限であると、ビームのエネルギーの幾分かはミラーにより捕え切れず損失となる。同じ1組のミラーであっても、横モードの次数 l, m が高いほど損失が大きい。高次になるほどエネルギーは光軸から遠方まで広がっているからである。この事実を用いレーザーを共振器中に絞りを挿入して高次モードの発振を抑えることができる。絞りの開口は、基本モード(0,0,q)のエネルギーの大部分は通すが、高次モードに対しては大きな損失を与えるような寸法に選ぶものとする。

結合効率

これまでの入射光の全パワーが共振器のモードに結合することを前提としていた。実際上および理論上の基本課題は、どのようにすれば複素振幅 $E_{in(x,y)}$ の入射ビームを光共振器や光ファイバーのモードに効率的に結合でき、さらにその他のモードへの望ましくない励振の程度を見積もれるかという問題である。

図 3-15 において入射面 z_1 に入射する入射ビームの電界 $E_{in(x,y)}$ とファイバーあるいは共振器のモードの電界 $E_{lm(x,y)}$ を示す。ここで、 l, m は光共振器のガウシアンビームの横モード次数である。ファイバーまたは共振器モード群 $E_{lm(x,y)}$ は次式を満たす完全直交関数系である。

$$\iint E_{lm}(x,y) E_{l'm'}^*(x,y) dx dy = 0 \quad (l = l' \text{ かつ } m = m' \text{ 以外で}) \quad 3-82$$

E_{lm} の完備性を利用して入射電界を展開する。

$$E_{in}(x, y) = \sum_{lm} a_{lm} E_{lm}(x, y) \quad 3-83$$

a_{lm} は定数である。両辺に $E_{l'm'}^*$ を掛けてから、 xy 平面にわたって積分の直行関係の式 3-82 を用いて

$$a_{lm} = \frac{\iint E_{in}(x, y) E_{lm}^*(x, y) dx dy}{\iint E_{lm}(x, y) E_{lm}^*(x, y) dx dy} \quad 3-84$$

を得る。入射電界のある空間モード($E_{lm(x, y)}$)への結合効率は以下によって定義される。モード l, m に結合するパワーは

$$\eta_{lm} = \frac{\text{モード}(l, m)\text{に結合するパワー}}{\text{全入射パワー}} = \frac{\iint |a_{lm} E_{lm}(x, y)|^2 dx dy}{\iint |E_{in}(x, y)|^2 dx dy} \quad 3-85$$

である。式 3-85 の定数 a_{lm} に式 3-84 を代入することで以下の式を得る。

$$\eta_{lm} = \frac{|\iint E_{in}(x, y) E_{lm}^*(x, y) dx dy|^2}{\iint |E_{in}(x, y)|^2 dx dy \cdot \iint |E_{lm}(x, y)|^2 dx dy} \quad 3-86$$

入射面での入射ビームが励振すべきモードと同じ空間依存性をもつならば、

$$E_{in}(x, y) \propto E_{lm}(x, y) \quad 3-87$$

のときには、 $\eta_{lm} = 1$ でそれ以外のモードの $\eta_{l'm'}$ は 0 となり、入射光のパワーは E_{lm} モードのみに流れ込むといえる。実際にモードの整合には、入射側のファイバーまたは共振ミラー面で入射ビームが励振されるべきモードと同じ横モード次数 l, m をもっていること、及び同じスポットサイズと曲率半径を持つことが必要となる。このようにして励起された l, m 次モードには、さらに式 3-84 で表される共振器の縦モードの Fabry-Perot 共振器条件を満たすという条件が課せられる。これが満たされないと、入射パワーの大部分は反射されてしまう。

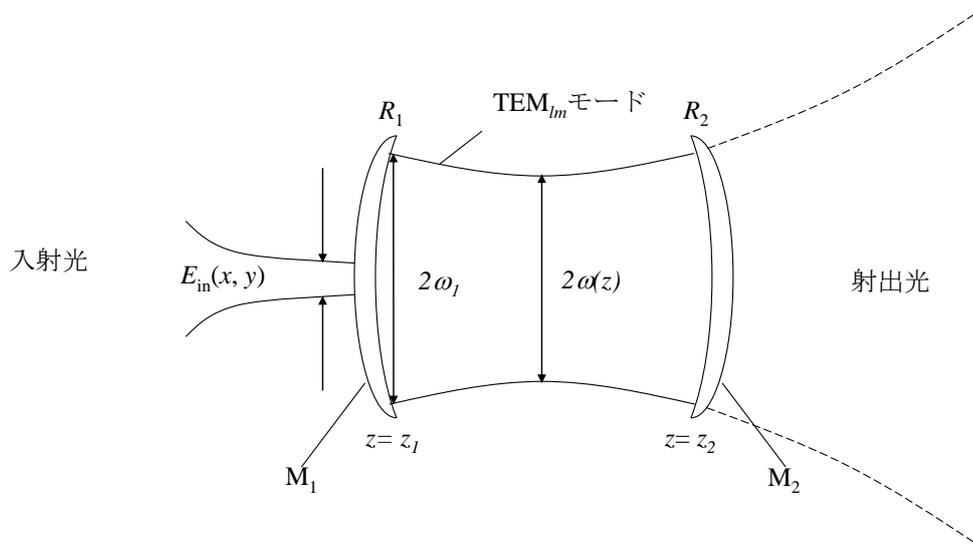


図 3-15 入射単色光による共振器の l, m 次横モードの励振

3.2.2 高フィネス共振器内分光法

CRDS(Cavity ringdown spectroscopy)

CRDS の原理は以下のとおりである。図 3-17 のように、非常に高い反射率を持つ(一般的には、反射率: $R > 99.9\%$) 2 枚のミラーを用いて共振器を構成し、その一方からレーザー光を注入する。その後入射するレーザー光を遮断すると、共振器内の光は反射の度にその一部が透過し、内部の光子数は時間とともに指数関数的に減衰する。共振器内の光子数の時間変化(リングダウン信号)は

$$N_p(t) = N_p(0) \exp\left(-\frac{t}{\tau_c}\right) \quad 3-88$$

ここで、 $N_p(t)$ と $N_p(0)$ はそれぞれ時刻 t と $t = 0$ での共振器内の光子数、 τ_c は共振器の時定数(光子寿命)である。

この時定数 τ_c は CRDS においては ringdown time と呼ばれ、式 3-89 によって表される。

$$\tau_c = \frac{1}{c \left\{ \alpha + \frac{1}{2d} (1 - R_1 R_2) \right\}} \quad 3-89$$

ここで、 c は光速[cm/s]、 α は共振器内の媒質による損失係数(吸収、散乱)[cm^{-1}]、 d は共振器長[cm]、 R_1 と R_2 はそれぞれ入射側および射出側のミラーの反射率である。典型的な値として、 $d=30\text{cm}$ 、 $R_1 = R_2 = 0.9999$ とすれば、内部損失の無い(真空の)共振器の時定数はおよそ $10\mu\text{s}$ となり、実効的な光路長は 3km 程度となる。この長い光路長により CRDS は非常に高感度な測定を実現する。実際には波長によって製作可能な反射率が異なり、紫外域では低吸収、低散乱損失のミラーの製作が困難で、可視～近赤外域では最高で 99.999% 程度のミラーが入手可能である。

最小検出感度は、リングダウンタイムの標準偏差によって以下のように決定される。

$$\Delta\alpha = \frac{1}{\tau} \frac{\Delta\tau}{\tau} \quad 3-90$$

CRDS は原理上、検出光源の強度の変動に影響されない。これは共振器の光子寿命を測定していることに依り、光強度の変動によって強く影響を受ける従来の吸収法やレーザー誘起蛍光法、共鳴多光子イオン化法などに比べて大きい利点である。一方で CRDS は Beer-Lambert の法則に基づく吸収分光法で、従来の手法同様に吸収物質の絶対濃度の決定が可能である。

(1) パルスレーザー光を用いた Cavity ringdown 分光法

初めての CRDS は窒素レーザー励起色素レーザー($\lambda=690\text{nm}$)によって達成された⁴⁾。パルスレーザーを用いることでリングダウン信号取得の際に、共振器への入射光を遮断する装置が必要なく、比較的簡便な構成にすることができるという利点がある。一方で共振器のフィネスが高い場合、ns オーダーのパルス

レーザーを用いると、共振器内の強度が立ち上がる前にパルスが立ち下がってしまうため、透過光(リングダウン信号)の検出が困難である。パルス幅やスペクトル幅によるリングダウン信号への影響などは Zare らや Hodges らの研究グループによって詳しく研究がなされている^{5,6)}。また測定周波数がレーザーの繰り返し周波数に依存するため、高繰り返しの測定ができないといった欠点もあり、現在はガスセンサーとしての用途では連続波を用いた CRDS が一般的である。それでも、ラジカル検出による燃焼場解析などの研究分野で、有効な連続波光源のない紫外域 (OH ($\lambda = 308 \text{ nm}$), CH_3 ラジカル($\lambda = 216 \text{ nm}$)など)での測定が必要な場合に、現在もパルスレーザー光源が利用されている⁷⁻⁹⁾。

一般的なリングダウンタイムは $0.5\sim 50 \mu\text{s}$ であるため、光検出器は数 10ns の時間分解能が必要である。検出器からの出力は、デジタルオシロスコープから汎用インタフェースバスを経て、もしくは直接高速アナログデジタル変換ボード(ADC, Analog to digital converter)を経てパーソナルコンピュータにデータ転送されコンピュータ上で解析を行う。

(2) 連続波を用いた Cavity ringdown 分光法

前述の通り、パルスレーザーを用いた CRDS にはいくつかの欠点がある。1 つは繰り返し周波数の低さにあり、もう 1 つはパルス幅の短いレーザー光が高フィネスの共振器と効率的に結合しない点である。すなわち共振器内のパワーが立ち上がる前にパルスが消えてしまうと、共振器からの透過光強パワーが小さく、検出が困難になるということである。また周波数分解能の点においても、フーリエ限界まで狭帯域化されたパルスレーザーでも、その線幅は数 100 MHz 程度で、低圧下での分光やスペクトルの微細構造を分析するには不十分であった。

Lehmann らが、シングルモードの連続波レーザーを使った CW-CRDS を発表したことでこうした状況は一変した¹⁰⁾。繰り返し周波数に関しては、共振器内のパワーの立ち上がり時間と、リングダウン信号を取得する時間、すなわち共振器の時定数のみによって制限されるため、理論的には数 100 kHz の繰り返し周波数での測定が可能になった。また共振器からの透過光パワーに関しては、連続波を用いることで、高フィネスの共振器であっても、共振器のパワーが十分に増加した後に、減衰波形を取得することが可能になり、リングダウン信号の検出は容易になった。また、発振周波数帯域が MHz レベルの狭帯域な光源が容易に入手可能であるため高分解な測定が可能になり、同時に共振器の縦モードへの結合効率の増加によって高い S/N 比での測定を可能にした。とりわけ半導体レーザーが小型化・低価格化に及ぼした影響は極めて大きい。一方で音響光学変調器 (Acoustic optical modulator, AOM) のようなレーザー光を瞬時に遮断する装置構成が必要になり、装置はやや複雑になった。パルスレーザーを用いた方法との違いは AOM などの変調素子であり、これによりリングダウン信号の取得を開始する。ただし、現在では半導体レーザーを用いる際には注入電流によりスイッチングを行う方法や、電流変調によって波長を掃引して発振周波数を共振器の共振周波数から離調する方法が用いられることが多く、半導体レーザーを用いることにより簡便な構成で高感度かつ高周波数分解能を有する計測が可能である。

ICOS (Integrated cavity output spectroscopy)

CRDS 同様レーザー光が共振器の共振周波数に一致した状態での透過光測定である。ICOS は CRDS と異なり、レーザー光の周波数を掃引しながら共振器長も高速で変調する^{11,12)}。共振器の共振周波数が縦モード間隔程度変化するよ

うに共振器長を高速に掃引すると、その時レーザーの発振周波数に一致する多くの横モードが励振される。この透過光強度を時間領域で積分するものである。共振器の共振周波数とレーザーの発振周波数は偶発的に一致するが、共振器内光強度が完全に立ち上がる前に周波数掃引、あるいは共振器長の掃引によって離調されてしまう。共振器の縦モードの構造は常に変動しているため、レーザーの発振周波数を連続的に掃引すると、共振器長が一定の場合と異なり、連続的に透過光が得られ、その時間積分された透過光強度はほぼ一定になる。その透過光強度は

$$I = I_0 T^2 \int R^{2n} e^{-(2n+1)ad} dn \approx I_0 T^2 e^{-ad} (2 \ln(R e^{-ad}))^{-1} \quad 3-91$$

となる。 I は透過光強度、 I_0 は入射光強度、 R はミラーの反射率、 T はミラーの透過率、 α は共振器内の単位長さあたりの損失、 d は共振器長である。

連続的な周波数掃引が可能であることから、レーザーの発振周波数を変化させるたびに共振周波数を合わせる CRDS や CEAS より高速な測定が可能だが、一方でその透過光出力は非常に小さく、高感度な検出器が必要になる。例えば $R = 0.9999$ で、ミラーに吸収や散乱の損失がない場合 ($R+T=1$)、透過光強度 I は入射光強度 I_0 の 5×10^{-5} になる。10mW の半導体レーザーを使用した場合、出力は nW レベルになる。高反射率なミラーを用いるほど透過光強度が減少してしまうため、CRDS に用いられるような反射率が 99.999 % といったミラーを用いることは難しい。透過光強度の偏差を減少させるため、より縦モードの密度を上げる試みが盛んに行われている。モード密度を上げることにより、時間積分した各周波数での透過光強度の変動は小さくなり高感度化が望める。モード密度を上げるためには、軸外し型の構成で従来のマルチパスセルのようなりサージュパターンやドーナツ状のスポットパターンを描かせる方法が多く用いられ、これを Off-axis ICOS (OA-ICOS) と呼び、近年盛んに用いられる手法である

¹³⁻¹⁶⁾。縦モード間隔はそのスポットパターンを描くまでに要するパス数倍だけ狭くなる。すなわちこの場合の縦モード間隔は $c/(2md)$ となる。 c は光速、 m はスポットパターンを 1 周するのに要するパス数、 d は共振器長である¹⁷⁾。CEAS と比較して機械的に堅牢な構成を実現でき、近年 ICOS を利用したガス検出に関する発表は多く、研究は盛んに行われている。

CEAS (Cavity enhanced absorption spectroscopy)

Fabry-Perot 共振器を利用した分光法のもう 1 つのアプローチが CEAS である。CRDS が共振器内の損失を時間領域で測定していたのに対し、CEAS は従来の吸収分光法同様、共振器からの透過光強度で共振器内の損失の定量を行う。CW レーザーを用い、それをパルス化する必要がない点、CRDS のような 10MHz オーダーで応答する検出系を必要としない点で有利である。一方で共振器はレーザー光に対して狭帯域な周波数フィルタとして作用し、とりわけ高フィネスの共振器を用いるとその帯域は kHz オーダーになるため、レーザー周波数のわずかな揺らぎでも出力光の強度に大きな変動をもたらすことになる。それ故、レーザー光源、共振器ともに精密な周波数の安定化が必要となる。

現在最も精密に周波数安定化を行う方法は Pound-Drever-Hall (PDH) 法と呼ばれるもので、非常に高い感度 ($\sim 10^{-10} \text{ cm}^{-1}$) を達成している¹⁸⁾。PDH 法と FM 分光を組み合わせた手法は NICE-OHMS と呼ばれ、 10^{-13} cm^{-1} レベルの共振器内損失を検出可能なレベルを達成している。

CEAS も CRDS 同様に様々な光源の利用が検討されている。特に CEAS を単波長の光源で実施すると、測定信号自体が吸収によって減衰してしまうため、基準信号を求めるには工夫を要する。さらに、測定に利用している光の波長がドリフトした場合、即座に見極めることができない。これは CRDS にも共通す

る課題となっている。そこで、広帯域に光を発振させ、測定対象としている吸収スペクトルを波長範囲である程度捉える検討が多く為されている。

例えば、外部共振器長さを変化させて、測定システムに波長可変性を付与させる検討がある¹⁹⁾。AR コートした GaAs 半導体レーザー($\lambda=760\text{nm}$)出射面の正面にピエゾアクチュエータ上に設置された金ミラーを設置し、ピエゾアクチュエータによって外部鏡を微差動させることによって、共振器長を変化させて波長制御が可能である。本システムを用いれば 0.15nm 程度の波長範囲で測定が可能となる。実効光路長は 4m 程度であるが、2f 検波法を併用することで 10^{-8}cm^{-1} レベルの酸素(O_2)検出が実現可能である。

さらには、光源に波長可変性を持たせ CEAS を実施する手法の試みもある。MUMAS(Multi-mode absorption spectroscopy)と呼ばれる光源の適用がそれである^{20,21)}。MUMAS は、レーザー媒質として Er:Yb:ガラスを用いており、共振器内に Er:Yb:ガラスを設置して、これを波長 980nm の InGaAs レーザーで励起させることによって 1.53 μm の光を発振させている。光源として、DFB レーザーと異なる点は、DFB レーザーがシングルモード発振であるのに対し MUMAS は広帯域にマルチモード発振することである。広帯域にマルチモード発振することによって、1 スキャンの測定で広範囲のスペクトル情報を得ることが可能となる。さらに、共振器内に組み込まれているプラスチックエタロンの角度を調整することによって、最大で 10nm 程度の波長可変幅を持たせることに成功している。この MUMAS を 760nm の領域で発振させ、外部共振器を設置して CRDS と 2f 検波法を利用した O_2 測定が実施されており、S/N が通常の MUMAS 測定よりも約 4 倍向上することが確認されている。

近年では光源にレーザー光を用いないインコヒーレンなランプ光源を利用した CRDS も検討が進められている²²⁾。光源にキセノンランプを用いており、

500nm 以上で比較的ブロードな光を発光する。この光を反射中心波長 610nm の高反射ミラーで構成した外部共振器に入射させて測定をおこなう。光源から出ている光はインコヒーレント光であるため、外部共振器で共振することはない。しかしながら、外部共振器に入射した後の光は、基本的に Fabry-Perot 共振器の原理に沿う。光源光の輝度が高く、外部共振器のフィネスが高ければインコヒーレント光であってもあたかもマルチモード発振しているような透過光を得ることができる。本システムで O_2 を測定した結果、1000mbar の分圧をもった O_2 を検出できている。さらにアズレン(azulene、 $C_{10}H_8$)の測定から、波長分解能の評価を行っており、1.2nm 程度となる。比較的波長分解能は広いが、測定対象領域の吸収が波長に対してブロードであれば誤差要因は少ない。

以下に CEAS 法による測定原理を示す。外部共振器を用いたガス濃度測定の場合、光と物質の相互作用による吸収過程だけではすべてを説明することができない。これは、外部共振器は高反射ミラーで構成されているため、ミラーの反射あるいは損失も考慮する必要があるためである。

つまり共振器内で生じる光の損失は吸収過程による損失と共振器による損失を総合して解析する必要がある。特に共振器で生じる損失は、Fabry-Perot 共振器の損失理論と密接に関係しており、様々な前提条件による近似方法が検討されている²⁴⁻²⁹⁾。

共振器の共振器長を d 、2 枚の共振器ミラーから求められる反射率を R 、光源の光強度を I_{in} とする。この時のミラーによる損失は $(1 - R)$ となるが、これでは共振器内損失を完全に表すことができないため、共振器 1 往復あたりの損失を $(1 - A)$ とする。

このときの共振器から漏れ出る光の強度 I は、共振器を奇数倍往復した後の光の重ね合わせを無限和で記述することによって表現できる。

$$\begin{aligned}
I &= I_{in}(1-R)(1-A)(1-R) + \quad (\text{入射時}) \\
&= I_{in}(1-R)(1-A)R(1-A)R(1-R) \times (1-R) + \dots + (1 \text{ パス}) \\
&\quad + I_{in}(1-R)^2 R^{2n} (1-A)^{2n+1} + \dots \quad (n \text{ パス}) \\
&= I_{in}(1-R)^2 (1-A) \sum_{n=0}^{\infty} R^2 (1-A)^{2n} \quad 3-92
\end{aligned}$$

ここで、 $R < 1$ および $A < 1$ とすると、上記式を等比級数を用いることによって以下のように書くことができる。

$$I = I_{in} \frac{(1-R)^2 (1-A)}{1-R^2(1-A)^2} \quad 3-93$$

さらに、共振器内に損失を生じるものが存在しない場合、 $A = 0$ となり、時間積算された光強度 I_0 は、 $I_0 = I_{in}(1-R)(1-R)^{-1}$ によって与えられる。

残りの 1 往復あたりの損失 $(1-A)$ は、無損失時及び損失時の強度比 I_0 / I から求めることができる。

$$(1-A) = \begin{matrix} + \\ (-) \end{matrix} \sqrt{\frac{1}{4} \left(\frac{I_0(1-R^2)}{I} \right)^2 + \frac{1}{R^2} - \frac{1}{2} \frac{I_0(1-R^2)}{I} \frac{1}{R^2}} \quad 3-94$$

1 往復あたりの損失が単に Beer-Lambert 則 ($(1-A) = \exp(-\alpha d)$) に起因すると仮定すると以下のように記述できる。ここで、 α は吸収係数である。

$$\alpha = \frac{1}{d} \left| \ln \left[\frac{1}{2R^2} \left\{ \sqrt{4R^2 + \frac{I_0}{I}(R^2-1)} - \frac{I_0}{I}(R^2-1) \right\} \right] \right| \quad 3-95$$

ここで、 α および R は式導出の為に設定した変数である。そのため式 3-95 で表される近似値は大きな吸収係数及び、小さな反射率の場合では成り立たないことに注意すべきである。

さらに、共振器内損失が限りなく 0 に近づき、共振器反射率が 1 に限りなく近づくと、式 3-95 は下記のように近似できる。

$$\alpha \approx \frac{1}{d} \left(\frac{I_0}{I} - 1 \right) (1 - R) \quad 3-96$$

特に、外部共振器で稀薄なガス吸収を測定する場合に本近似は成り立つ。さらに、本式から、 I_0/I を求めることができ、

$$\frac{I_0}{I} \approx \exp(+\alpha d) \left(1 - \frac{\alpha d}{\ln R} \right) \quad 3-97$$

となる。

上記の式 3-94 から式 3-96 を数値計算したものを図 3-16 に示す。図中には 2 種類の反射率($R = 0.995, 0.999$)及び固定された共振器長($d = 10$)として計算した α 及び I_0 / I を示す。反射率が 0.995 の場合は 3-94 式では他の近似式よりも強く吸収が強く計算されてしまっているが、反射率が 0.999 となった場合、どの近似式もほぼ同等の値を示すことがわかる。

また、測定感度に関しては、1 パスの吸収を考えて、 $(I - I_0) / I_0 \approx (I_0 - I) / I$ と近似すれば、最少の吸収係数 α_{min} を下記のように求めることができる。

$$\alpha_{min} = \frac{1}{d} \left(1 - \frac{I_{min,single}}{I_{0,single}} \right) = \frac{1}{d} \left(1 - \frac{I_{min}}{I_0} \right) (1 - R) \quad 3-98$$

ここで $I_{min,single}$ および I_{min} は検出下限濃度時の光強度であり、 $I_{0,single}$ および I_0 よりも小さい値をとる。

このような外部共振器は、ミラーの間隔が 30cm 程度であっても、等価光路長は 3000m 程度を容易に実現することができ、例え吸収線強度が $10^{-23} [cm/molecule]$ 程度であっても、中赤外の吸収を利用するのと同程度かあるいはさらに高い吸収検出能力を有する。結果として小体積で長光路の吸収分光用セルを設計製作することができ、高感度で簡易な吸収分光分析が可能となる。

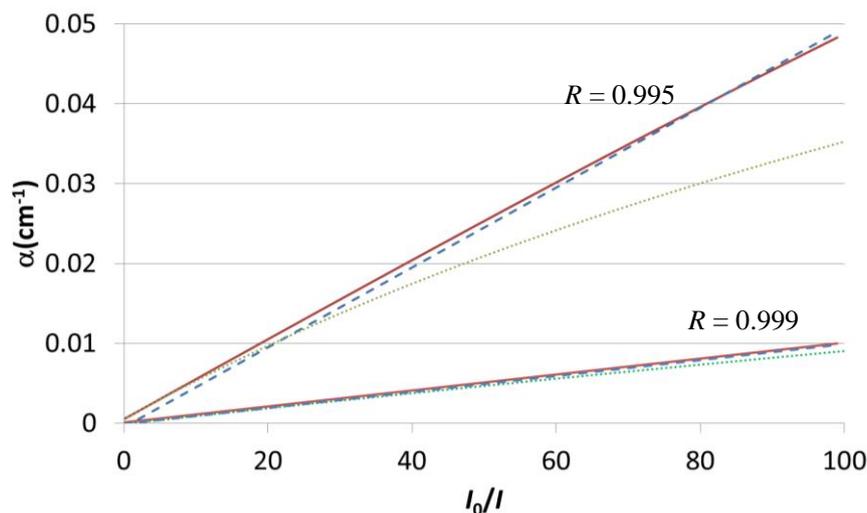


図 3-16 近似曲線による吸収係数 α の算出

実線：式 3-95 破線：式 3-96 点線：式 3-97

3.2.3 受動ロック型外部共振器(Passively Locked External Cavity : PLEC)

半導体レーザーの共振器は、一般的にその劈開面がミラーとして機能することによって構成される。半導体の屈折率が空気の屈折率と異なるため、界面での反射が起こるためである。半導体材料の屈折率が 3.5 の時、反射率は 30% になる。この劈開面に誘電体多層膜による反射防止膜を形成した半導体レーザーは、もはや単体ではレーザー発振をせず、その発光域は LED と同等の 10nm にわたる³⁰⁾。射出光の一部を回折格子などの波長分散素子を用いて半導体レーザーにフィードバックさせると、半導体レーザーは、外部からの光に対して高利得、広帯域なレーザー媒質として作用し、外部からの戻り光の周波数に一致した周波数で発振を始める³¹⁾。このように、半導体レーザーの射出端面を無反射コーティングし、外部に反射素子を設けて共振器を構成するレーザーを、外部共振器型半導体レーザー (External Cavity Diode Laser, ECDL) と呼ぶ。通信用の DFB レーザーが数 MHz 程度のスペクトル線幅で数 nm 程度の波長範囲を掃引可能なのに対

し、ECDLでは、スペクトル幅は1MHz程度とほぼ同等だが、数十nmにわたって掃引可能である点が特徴であり、高分解能なスペクトル分析には盛んに用いられており、主として理科学研究用として製品化されているものも多い。通信用DFBレーザは半導体レーザの活性層内に回折格子が構成されているため、外的擾乱に対して耐性が高い。一方、ECDLはファブリー・ペロー型の半導体レーザが製作可能な波長域であればいずれの波長域でも製作可能で、DFBレーザがカバーしていない波長域でも高分解能な測定が可能である。

ECDLの電流-出力特性は、注入電流密度の増加に伴う活性層内部のキャリア密度 n と光子密度の時間変化 S を示すレート方程式を導入して解析できる^{30,32-34}。

$$\frac{dn}{dt} = \frac{J}{ed} - \Gamma \frac{dg}{dn} (n - n_0) S - \frac{n}{\tau_n} \quad 3-99$$

$$\frac{dS}{dt} = \Gamma \frac{dg}{dn} (n - n_0) S - \frac{S}{\tau_s} + \kappa_f S(t - \tau) + \beta_{sp} \frac{n}{\tau_r} \quad 3-100$$

n はキャリア密度、 n_0 は媒質が透明になるキャリア密度、 J は電流注入密度(単位面積を流れる電流)、 e は電気素量、 d は活性層厚、 τ_n はキャリア寿命、 τ_s は光子寿命(共振器の時定数)、 κ_f は外部鏡からの単位時間当たりのフィードバック光の帰還率、 β_{sp} は自然放出再結合係数、 τ_r は自然放出による再結合寿命である。

$\frac{dg}{dn} (n - n_0)$ はレーザ媒質の利得で、キャリア密度 n の関数である。 Γ は活性層導波路の閉じ込め係数である。式3-99はキャリア密度 n に関するレート方程式である。単位時間に活性層に注入されるキャリア密度であり、活性層のキャリアが増加する割合を表す。 $-\frac{dg}{dn} (n - n_0) S$ は、誘導放出による発光再結合によってキャリアが消費される割合を示し、光子密度 S に比例する。 $-\frac{n}{\tau_n}$ はあるキャリアが失われる割合である。式3-100で示した光子密度 S に関するレート方程式では、 $-\frac{dg}{dn} (n - n_0) S$ は誘導放出によって光子密度が増加する割合を示している。

$-\frac{S}{\tau_s}$ は、吸収や光子の共振器外部への放出によって活性層の光子密度が減少する割合である。 $\beta_{sp} \frac{n}{\tau_r}$ は、自然放出光のうち、レーザーモードに結合する光子密度の割合であるが、通常半導体レーザーでは β_{sp} は非常に小さく、自然放出光の寄与が小さいとして、この項を無視することができる。

キャリア寿命 τ_n は、発光再結合寿命 τ_r と非発光再結合寿命 τ_{nr} とを用いて、

$$\frac{1}{\tau_n} = \frac{1}{\tau_r} + \frac{1}{\tau_{nr}} \quad 3-101$$

と表される。発光再結合寿命 τ_r は、自然放出によって決まるもので、誘導放出による発光再結合は含んでいない。また、非発光再結合寿命 τ_{nr} は、注入されたキャリアが欠陥や不純物と再結合して、発光に寄与することなく消失する割合を示す時間である。

発振しきい値以下では、正味の誘導放出が無視できるので、 $S=0$ としてよい。このとき、キャリア密度 n に関するレート方程式 3-99 は

$$\frac{dn}{dt} = \frac{J}{ed} - \frac{n}{\tau_n} \quad 3-102$$

となる。以下では定常状態、すなわち $d/dt=0$ のみを考えると式 3-102 から、

$$n = \frac{J}{ed} \tau_n \quad 3-103$$

を得る。キャリア密度を0から発振しきい値に近づける場合、式 3-103 の関係は、発振しきい値においても成り立つと考えられるから、発振しきいキャリア密度を n_{th} 、発振閾電流密度 J_{th} とすると、

$$J_{th} = \frac{ed}{\tau_n} n_{th} \quad 3-104$$

となる。

式 3-100 の光子密度 S に関するレート方程式が、定常状態で任意の S の値に対して成立するためには、 $\kappa = 1/\tau_s$ として次式を満たす必要がある。

$$\Gamma_a \frac{dg}{dn} (n - n_0) = \kappa + \kappa_f \quad 3-105$$

定常状態のレーザー発振時では、キャリア密度 n は

$$n = n_0 + \frac{1}{\Gamma_a \frac{dg}{dn} (n - n_0)} (\kappa + \kappa_f) \quad 3-106$$

となり、これは発振しきい値においても成立すると考えられるので、発振しきいキャリア密度 n_{th} は

$$n_{th} = n_0 + \frac{1}{\Gamma_a \frac{dg}{dn} (n - n_0)} (\kappa + \kappa_f) \quad 3-107$$

レーザー発振時の共振器長、反射率、屈折率の変化が小さければ、式 3-107 の右辺は定数とみなせる。すなわち、発振後は、キャリア密度が発振しきいキャリア密度 n_{th} で一定となり、 $\frac{dg}{dn} (n - n_0)$ も飽和する。

式 3-104 と式 3-107 から

$$J_{th} = \frac{ed}{\tau_n} \left(n_0 + \frac{1}{\Gamma_a \frac{dg}{dn} (n - n_0)} (\kappa + \kappa_f) \right) \quad 3-108$$

またレーザー発振時の光子密度 S は、

$$S = \frac{\frac{J}{ed} - \frac{n_{th}}{\tau_n}}{\frac{1}{\tau_s} - \kappa_f} = \frac{1}{ed} \frac{(J - J_{th})}{\frac{1}{\tau_s} - \kappa_f} \quad 3-109$$

を得る。よって、 κ_f が大きい、すなわち高反射率の反射素子を用いることで、高い光子密度を得ることができる。

外部共振器型半導体レーザーの反射素子は、回折格子に限ったことではなく、本研究ではファブリー・ペロー共振器を反射素子として用いることで、半導体レーザーの発振周波数を一切の電氣的なフィードバック制御を用いることなく、高フィネスのファブリー・ペロー共振器の共振周波数に固定する。このような

受動的な周波数固定の高フィネスの外部共振器型半導体レーザーが安定に動作する提案・理論的検討は従来からなされてきていたが、ガスセンサーにも利用できる実験装置の検証は、1998年に King らによって最初に報告された³⁵⁾。その後、小型で高輝度な特性を生かした、Raman 散乱分光法用光源としての研究が発表されているが³⁶⁻³⁸⁾、この小型で 10000 を超えるフィネスの共振器を構成すると、 $\sim 10 \mu\text{s}$ に達する非常に長い共振器の時定数を得ることができる。筆者はこの点に着目し、外部共振器型半導体レーザーを微量ガス測定システムに適用することを検討した。

3.2.4 外部共振器適用の課題と CEAS で解決すべき技術課題

前項まで、レーザー吸収法において超光路化に用いるマルチパスセルについて解説した。マルチパスセルを用いることによって数 m から数十 m の光路長を得ることができるが、長光路化に伴い測定対象の必要な体積が増大する。さらに、ミラー反射率と減衰の関係から、マルチパスセルの光路長(パス数)には最適点が存在するため、一定以上の光路長が必要な場合、利用は困難である。

この課題を解決するため、筆者は外部共振器を用いた分光手法に着目した。外部共振器を用いることで、数十 cm の共振器で数 km の光路長が得られ、小体積なガスセルを構築可能となる。

この外部共振器を用いた分光手法の中で CEAS は検出器の要求性能が CRDS に比べ低く、低コストで構築可能なことから CEAS によるガス濃度測定手法を選択した。これに加え圧電素子のような精緻な共振器制御を必要としない PLEC システムを適用して研究を進めてきた。

PLEC を適用することによって、長光路化・小体積化は実現可能なものの、共振波長帯域の制御が困難であるという課題がある。

PLEC は共振波長(周波数)の基準を共振器に担わせることによって、精緻な共振器制御を施す必要がないという特徴を持たせている。そのために PLEC に用いる光源には広い発光帯域を持つレーザーが必要となる。本研究では光源に Anti-Reflection(AR, 無反射)コーティング付き半導体レーザーを用いている。AR コーティング付き半導体レーザーの発光帯域は数十 nm にも広がっている。この帯域内に、外部共振器の共振周波数を合わせることで PLEC を共振させることが可能となる。したがって PLEC はマルチモード発振する。

この共振帯域幅は、光源のゲイン帯域と外部共振器の高反射率な帯域幅によって決定されるが、数 nm 単位でゲインや反射率の帯域を制御することは困難である。

これまでに実施した可視領域における NO₂ 測定のための PLEC 構築では、他のレーザー光源に比べて広い 740GHz の共振帯域を持っていた³⁴⁾。当該研究の測定対象の吸収スペクトルは図 3-17 に示すように PLEC 共振スペクトルに対して平坦な形状を持っていたため、当該可視領域の PLEC は NO₂ 測定に対しては十分な性能であった。

本研究対象波長領域は、後述するように近赤外領域で測定を行う必要がある。さらに多成分測定のためには、能動的に測定対象スペクトルと他成分スペクトルとの干渉を避ける必要がある。これらの制限があるなかで、測定感度 10^{-8}cm^{-1} を満たすためには、表 3-1 のように、単成分時には目標の線幅を 100GHz 程度、多成分測定時には 20GHz 程度の共振光の線幅が必要となる。

4 章及び 5 章で PLEC の共振波長帯域の制御のための波長制御素子として、ファイバーブラッググレーティング(FBG)とバンドパスフィルタ(BPF)という 2 種類の素子について検討を行った。各章ではそれぞれの検討結果とガス濃度測定の結果について詳述する。

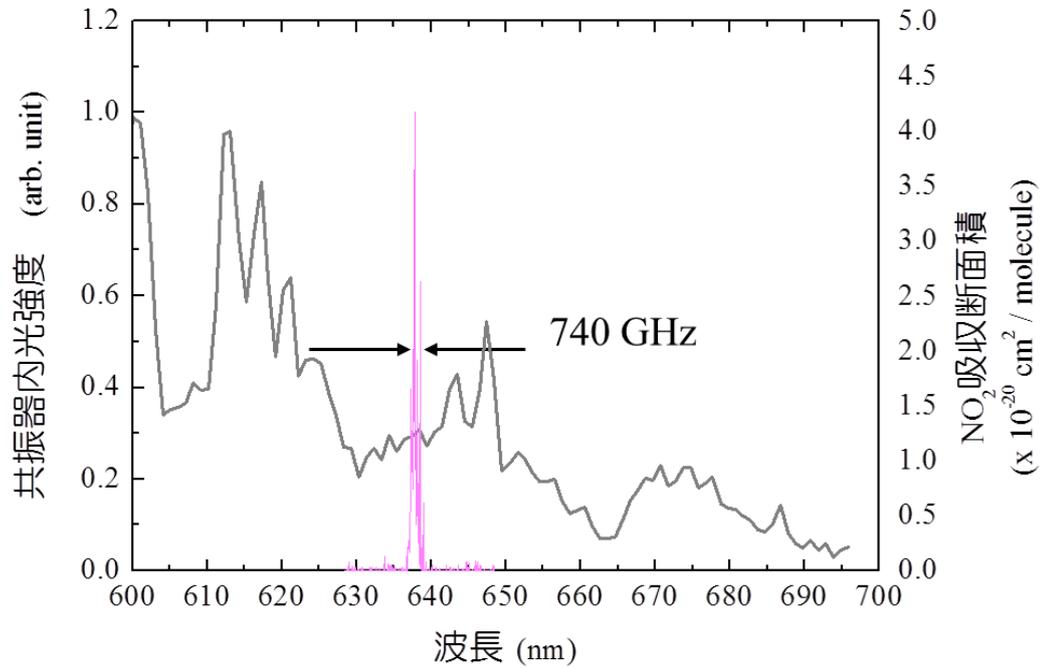


図 3-17 可視光領域 PLEC の共振帯域と NO₂ 吸収スペクトル³⁴⁾

表 3-1 本研究の測定対象と目標値

成分	測定対象	目標線幅	目標感度
単成分	アセチレン (C ₂ H ₂)	100GHz	10 ⁻⁸ cm ⁻¹ (サブ ppm)
多成分	メタン(CH ₄) +水分(H ₂ O)	20 GHz	

第3章 参考文献

- 1) 大谷 宣嘉, 東海大学 2005 年度博士論文 (2005).
- 2) ヤリーヴ, イェー, 原著 6 版 光エレクトロニクス 基礎編, 丸善 (2010).
- 3) 佐藤 淳一, 東海大学 2008 年度博士論文 (2008).
- 4) A. O'Keefe, and D.A.G. Deacon, Rev. Sci. Instrum. **59**, 2544 (1988).
- 5) J. Martin, B.A. Paldus, P. Zalicki, E.H. Wahl, T.G. Owano, J.S. Harris Jr., C.H. Kruger, R.N. Zare, Chem. Phys. Lett. **258**, 63 (1996).
- 6) J.T. Hodges, J.P. Looney, and R.D. van Zee, Appl. Opt. **35**, 4112 (1996).
- 7) P. Zalicki, Y. Ma, R.N. Zare, E.H. Wahl, J.R. Dadamio, T.G. Owano, and C.H. Kruger, Chem. Phys. Lett. **234**, 269 (1995).
- 8) J. J. L. Spaanjaars, J. J. ter Meulen, and G. Meijer, J. Chem. Phys. **107**, 2242 (1997).
- 9) A. Schocker, A. Brockhinke, K. Bultitude, and P. Ewart, Appl. Phys. B **77**, 101 (2003).
- 10) K. K. Lehmann, "Ring-down cavity spectroscopy cell using continuous wave excitation for trace species detection" U.S. patent 5, 528, 040 ~ 18 (1996).
- 11) A. O'Keefe, J.J. Scherer, and J.B. Paul, Chem. Phys. Lett. **307**, 343 (1999).
- 12) M.L. Silva, D.M. Sonnenfroh, D.I. Rosen, M.G. Allen, and A. O'Keefe, Appl. Phys. B **81**, 705 (2005).
- 13) D.S. Baer, J.B. Paul, M. Gupta, and A. O'Keefe, Proc. SPIE 4817, Diode Lasers and Applications in Atmospheric Sensing, 167 (2002).
- 14) V.L. Kasyutich, P.A. Martin, and R.J. Holdsworth, Appl. Phys. B **85**, 413 (2006).
- 15) J.H. Miller, Y.A. Bakhirkin, T. Ajtai, F.K. Tittel, C.J. Hill, and R.Q. Yang, Appl. Phys. B **85**, 391 (2006).
- 16) Y.A. Bakhirkin, A.A. Kosterev, R.F. Curl, F.K. Tittel, D.A. Yarekha, L. Hvozdar, M.

- Giovannini, and J. Faist, Appl. Phys. B **82**, 149 (2006).
- 17) W. Zhao, X. Gao, W. Chen, W. Zhang, T. Huang, T. Wu, and H. Cha, Appl. Phys. B **86**, 353 (2007).
 - 18) N. J. van Leeuwen, J.C. Diettrich, and A.C. Wilson, Appl. Opt. **42**, 3670 (2003).
 - 19) D. M. Bruce, and D. T. Cassidy, Appl. Opt. **29**, 1327 (1990).
 - 20) Y. Arita, and P. Ewart, Opt. Express **16**, 4437 (2008).
 - 21) M. L. Hamilton, G. A. D. Ritchie, Y. Arita, and P. Ewart, Appl. Phys. B **100**, 665 (2010).
 - 22) S. E. Fiedler, A. Hese, and A. A. Ruth, Chem. Phys. Lett. **371**, 284 (2003).
 - 23) A. O'Keefe, J.J. Scherer, and J.B. Paul, Chem. Phys. Lett. **307**, 343 (1999).
 - 24) M.L. Silva, D.M. Sonnenfroh, D.I. Rosen, M.G. Allen, and A. O'Keefe, Appl. Phys. B **81**, 705 (2005).
 - 25) D.S. Baer, J.B. Paul, M. Gupta, and A. O'Keefe, Appl. Phys. B 261 (2002).
 - 26) V.L. Kasyutich, P.A. Martin, and R.J. Holdsworth, Appl. Phys. B **85**, 413 (2006).
 - 27) J.H. Miller, Y.A. Bakhrkin, T. Ajtai, F.K. Tittel, C.J. Hill, and R.Q. Yang, Appl. Phys. B **85**, 391 (2006).
 - 28) Y.A. Bakhrkin, A.A. Kosterev, R.F. Curl, F.K. Tittel, D.A. Yarekha, L. Hvozdar, M. Giovannini, and J. Faist, Appl. Phys. B **82**, 149 (2006).
 - 29) W. Zhao, X. Gao, W. Chen, W. Zhang, T. Huang, T. Wu, and H. Cha, Appl. Phys. B **86**, 353 (2007).
 - 30) L. Hildebrandt, R. Knispel, S. Stry, J.R. Sacher, and F. Schael, Appl. Opt. **42**, 2110 (2003).
 - 31) M.W. FLEMING and A. Mooradian, IEEE J. Quantum Electron. **17**, 44 (1981).
 - 32) S. Stry, S. Thelen, J. Sacher, S. Halmer, P. Hering, M. Mürtz, Appl. Phys. B **85**, 365

(2006).

- 33) 沼居貴陽, “半導体レーザー光学の基礎”, 丸善 (1996)
- 34) 佐藤 淳一, 東海大学 2008 年度博士論文 (2008).
- 35) D.A. King, R.J. Pittaro, *Opt. Lett.* 23, **774** (1998).
- 36) S. Ohara, T. Oketani, M. Endo, S. Yamaguchi, K. Nanri, and T. Fujioka, *Proceedings of SPIE* **4648**, 165 (2002).
- 37) S. Ohara, J. Sato, M. Endo, S. Yamaguchi, K. Nanri, and T. Fujioka: *Rev. Laser Eng.* **32**, 208 (2004).
- 38) 山内 謙, 鄭 和翊, 山口 滋, 南里 憲三, 藤岡 知夫: “半導体レーザー外部共振器による微量可燃性ガス検出に関する研究” レーザー学会第 358 回研究会講演資料 (2007)

第4章

PLEC の共振波長安定性と
レーザー吸収分光分析への応用設計

4.1 1.5 μm 帯光源を適用した PLEC によるアセチレン計測

油入電力用変圧器は、電力流通における深刻な事故を避けるため、その保守管理のために一定の安全管理が求められている。この保守管理のガイドラインは、定期的な絶縁湯の分析を推奨している。しかしながらこの分析は、変圧器に生じている異常をある程度診断できるものの、急激な危機の不調による突発的な故障をまでは把握できない。そこで、電力用変圧器のリアルタイムな監視が可能となるようなシステムが求められている。

電力用変圧器における故障や劣化は、絶縁油中に溶解したガスの分析によって診断される。主に水素(H_2)、メタン(CH_4)、アセチレン(C_2H_2)、エチレン(C_2H_4)、エタン(C_2H_6)、一酸化炭素(CO)、二酸化炭素(CO_2)さらに可燃性ガスを測定し、診断している。この中で、連続的な部分放電が変圧器内で生じている場合、アセチレンガス濃度が増加することが知られている。電気協同研究会(電協研)によって発行された安全指針では、0.1ppm(100ppb)のアセチレンが上限濃度であると規定されている¹⁾。

しかし、電協研によって規定されているアセチレンの検出限界値は、ガスクロマトグラフ(GC)による測定を前提として規定されている。ここで、GC よりもはるかに微量かつ簡易にアセチレン濃度変化を検出することができれば、電力変圧器の内部部分放電による異常をリアルタイム監視することが可能となり、オンライン検出に有用であると考えられる。

これまでに、レーザーを用いた検出手法は検討されている²⁻⁴⁾が、本研究では、アセチレンを PLEC システムによって検出することを目的として試験を実施した。

さらに試験を通じて、PLEC の発信波長波長制御の必要性が確かめられたため、FBG による波長制御について検討を行った。

4.1.1 アセチレンの光吸収特性

アセチレンは HITRAN を用いることによって、アセチレン分子のもつ吸収構造を求めることが可能である。HITRAN による計算の結果、図 4-1 に示すような分布となることが分かる。基本振動による吸収遷移は 12~16 μm に分布しており、 $10^{-18} \text{ cm}^2/\text{molecule}$ 程度の吸収断面積を持つ。さらに基本振動の結合音と倍音による吸収遷移が 7 μm 、3 μm 、1.5 μm に分布している。

図 4-2 に 1.5 μm 帯に存在するアセチレンの吸収スペクトルを示す。アセチレンの吸収断面積は長波長側のスペクトルと比べて微弱で、吸収線断面積は最大で $10^{-20} \text{ cm}^2/\text{molecule}$ 程度であり、基本振動の吸収線強度に対し 2 桁程度弱い。

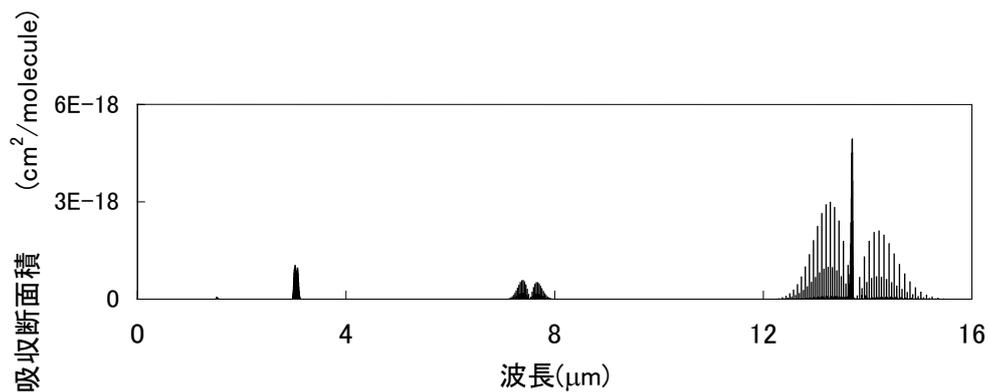


図 4-1 6 μm までに存在するアセチレンの分布及び吸収断面積

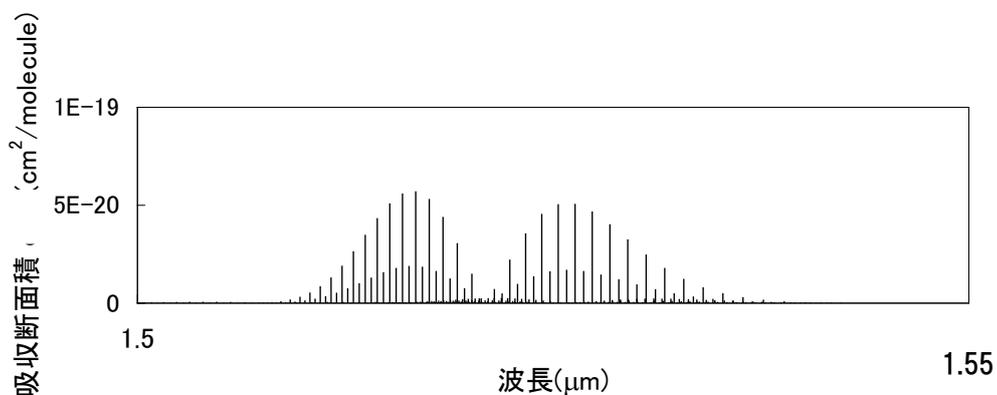


図 4-2 1.5 μm から 1.55 μm までに存在するアセチレンの分布及び吸収断面積

4.1.2 装置構成

まず、アセチレン測定を行うための PLEC の外部共振器設計及び実行光路長について検討について述べる。

0.1ppm 以下のアセチレンを測定するためには、Beer-Lambert の法則から 1.5km 程度の実効光路長が必要となる。そこで外部共振器の実効光路長が 1.5km となるように、波長 1530nm で反射率 $R_1=0.9999$ および $R_2=0.999975$ であるミラーを共振器長 $d=10\text{cm}$ となる外部共振器を設計した。

両ミラーを用いて外部共振器を構築すれば、外部共振器の反射率は $R_1R_2=0.99988$ となる。ここから、共振器内に存在する光の時定数の式

$$\tau = \frac{1}{c \left\{ \alpha + \frac{1}{2d} (1 - R_1R_2) \right\}} \quad 4-1$$

から、実効光路長が 1.5km と計算できる。

外部共振器が設計通りの実効光路長であるか確認するためには、共振器全体の反射率を求めれば良い。そこで、分光光度計を用いて図 4-3 に示すようにミラーの反射率を測定した。しかし、高精度な反射率測定装置でも小数点 3 桁を超える反射率の測定は困難であるため、分光光度計では反射率を測定することはできなかった。

そこで、各ミラーの反射率の測定による光路長の算出方法ではなく、外部共振器のもつ時定数から光路長を算出した。時定数が測定可能であれば、時定数と光の速度から実効光路長を求めることが可能となる。さらに、共振器時定数から、式 4-1 を変形させた

$$R_1R_2 = 1 - 2d \left(\frac{1}{\tau c} - \alpha \right) \quad 4-2$$

を用いて共振器反射率を求めることが可能である。

そこで、実際に上記の設計値で外部共振器を構築し、時定数測定から光路長

及び共振器反射率を求めた。この結果を表 4-1 に示す。表には設計値及び共振器のフィネス

$$F = \frac{\pi\sqrt{R}}{1-R} \quad 4-3$$

を併記している。

時定数測定の結果、構築した共振器の時定数は 4.9 μ s であった。この時定数から実効光路長が 1.47km、共振器反射率が 0.99986 と算出できた。時定数測定値及び算出された値を設計値と比較すると、ほぼ同様の値となることがわかった。本章ではここで検討した外部共振器を用いて試験を行った。

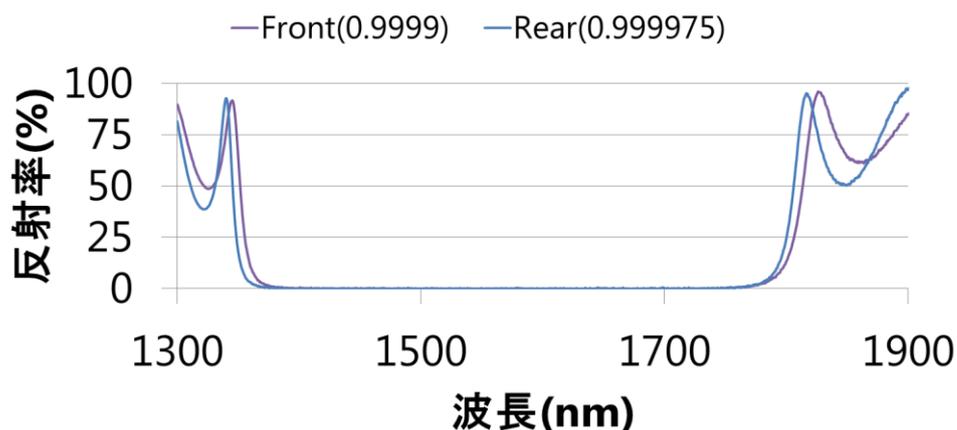


図 4-3 分光光度計による構築外部共振器ミラー反射率測定結果

表 4-1 外部共振器の設計値と測定結果

	設計値	測定値
時定数(μ s)	5.00	4.90
実効光路長(km)	1.50	1.47
共振器反射率	0.99988	0.99986
フィネス	26178	25130

図 4-4 及び図 4-5 にアセチレン測定試験で用いた装置の構成を示す。光源には AR コートされた通信用半導体レーザーモジュール(光伸光学、 $\lambda = 1550\text{nm}$ 、 10mW)を用いた。駆動電源には、ファンクションジェネレータ(NF 回路ブロック、DF1906)を用いて 20Hz の矩形波変調を印加した。光源モジュールから出ている光ファイバーに光カプラを接続した。光カプラによって光は分波され、一方は外部共振器に導入され、もう一方はスペクトラムアナライザ(アンリツ)に接続した。

本試験で構成した光共振器は 4.1.2 で構築した外部共振器を用いた。共振器長を 10cm とし、ミラーの反射率はそれぞれ、入射側(Front)ミラー反射率は 0.999 、出射側(Rear)ミラー反射率を 0.999975 (CRD Optics, 入射側 901-0010-1530, 出射側 901-0010-1660)とした。

共振器から漏れ出た光は InGaAs 光検出器(ソーラボ, PDA 10CS-EC)を用いて測定した。測定信号は 16 ビットデジタルオシロスコープ(テレダイン レクロイ, HDO 4022)あるいは PC へ送り、保存・解析した。

本研究では外部共振器はガスセルとしても用いる必要がある。そこで、共振器内で共振している光の光路を妨げないように、 $\phi 50\text{mm}$ 程度の中空アクリル管を共振器ミラー間に配置した。この中空管には配管外形 6mm 用のチューブ配管が備えられており、サンプルガスを中空管に導入することが可能となっている。

測定対象であるアセチレンガスは、窒素希釈された標準ガスを用いた。さらに稀薄濃度のアセチレンを得るため、標希釈器を用いて窒素で希釈し 1ppm から 0.008ppm (8ppb)の測定対象ガスを作成した。

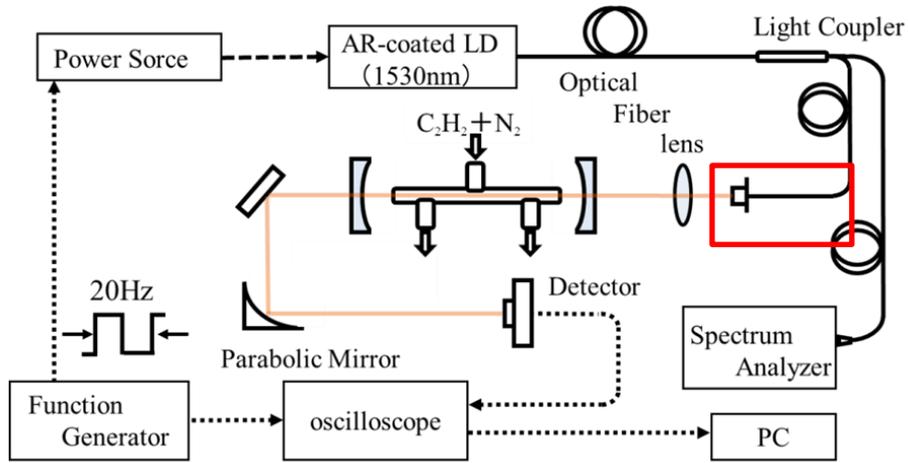


图 4-4 FBG-PLEC 装置构成

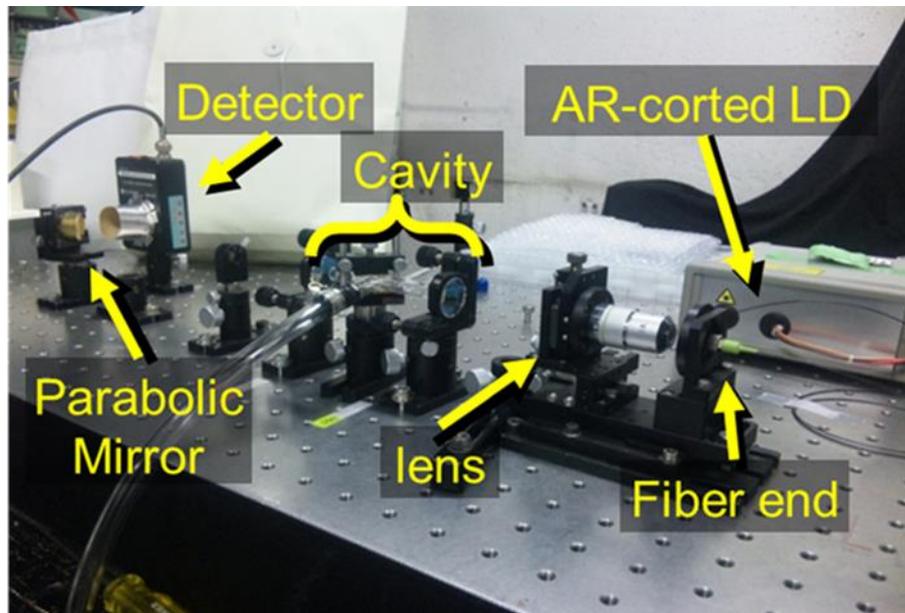


图 4-5 FBG-PLEC 装置构成写真

4.1.3 実験結果

図 4-6 に構成した装置でアセチレン濃度を測定した結果を示す。横軸は試験で導入したアセチレンガス濃度、縦軸は測定結果から算出したアセチレンガス濃度である。各プロットは約 10ppb から 100ppb 未満では線形性が良い結果を得ることができたが

測定の結果、0.008ppm までの測定が可能なが確認できた。しかし、50ppm を超える濃度で光強度減衰によって得られた濃度と、導入したアセチレンガス濃度に乖離が生じていることも確認された。

ここで、本実験において、40ppb から 1000ppb の間における共振特性を測定した結果を図 4-7 から図 4-10 に示す。この測定結果から、低濃度時には、アセチレン吸収帯域で共振していた共振光が、濃度が高くなるにつれ、アセチレン吸収スペクトルを避けるように共振することが分かる。

これは、AR-LD の持つ発光帯域と外部共振器を構成する共振器ミラーの反射率帯域そして、ガス導入によって生じる光吸収(損失)の関係から理解可能である。

本試験における装置の構成では、AR-LD の発光帯域が 1530nm を中心に 100nm 程度広がっている、これに対し共振器ミラーの高反射帯域も 1530nm を中心に 60nm 程度の幅となっている。共振器内に損失が存在しなければ、1530nm を中心とした共振スペクトルを得ることができる。ここで、図 4-7 から図 4-10 に示しているように、共振器内に波長に依存するような損失が存在する場合、損失の影響で共振帯域が変化する。特に、測定対象物質による吸収は共振器の中では損失として扱われる。ここで、測定対象濃度が微量であれば共振波長への影響は少ないが、濃度が高くなると損失が大きくなるため共振波長は、損失の大きい領域を避けてより損失の小さい領域で共振するようになる。

本試験において、測定対象物質であるアセチレンの吸収帯域は 15340nm 付近

から短波長側に存在している。従ってアセチレン濃度が高くなると 1540nm から短い波長領域では共振は起こらず、1540nm 以上の吸収が存在しない領域で共振が生じたと考えられる。

この損失増加による共振波長シフトによって、測定する吸収スペクトルにも差異が生じる。本試験においても波長吸収係数が弱い帯域にシフトしており、低濃度時で測定している吸収断面積と大きく異なっったと考えられる。

そこで、筆者らはこの波長シフトを制御するためファイバブラッググレーティング(FBG)の適用について検討を行った。

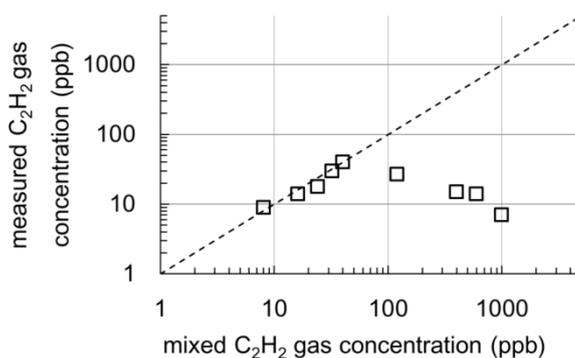


図 4-6 アセチレンガス測定結果

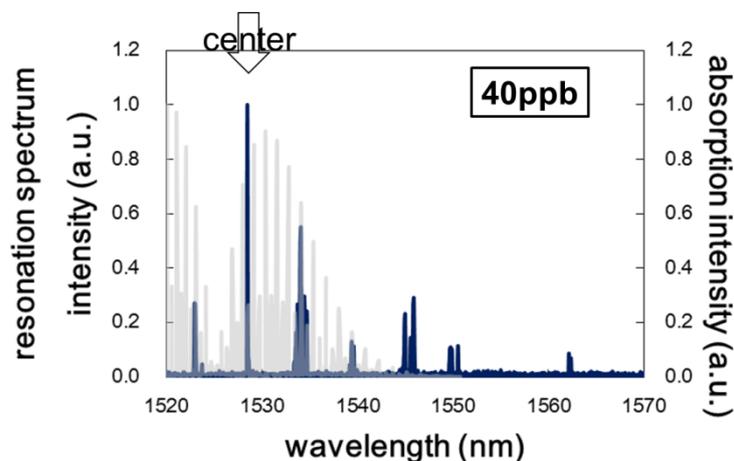


図 4-7 40ppb アセチレン導入時の共振スペクトル

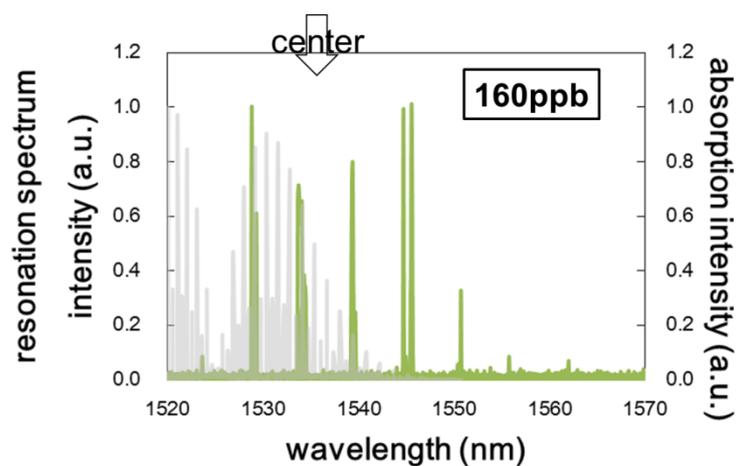


図 4-8 160ppb アセチレン導入時の共振スペクトル

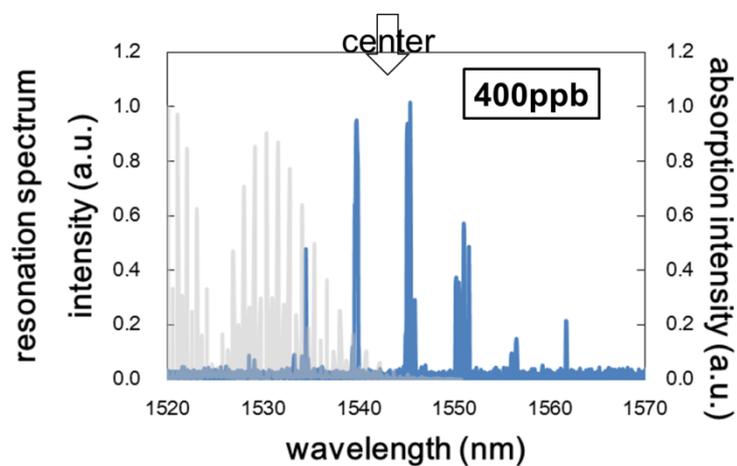


図 4-9 400ppb アセチレン導入時の共振スペクトル

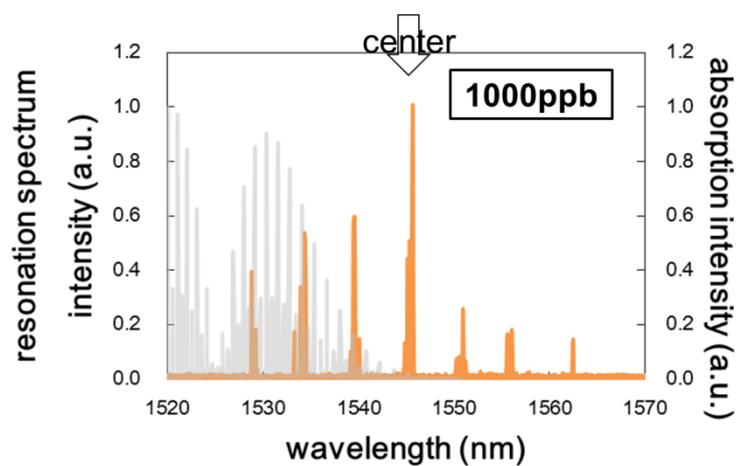


図 4-10 1000ppb アセチレン導入時の共振スペクトル

4.2 ファイバーブラッググレーティングによる共振波長制御

4.2.1 ファイバーブラッググレーティング(FBG)

ファイバーブラッググレーティング(FBG)^{6,7)}はファイバーのコア部分にブラッグ回折格子を形成したもので、特定の波長の光のみを反射する反射フィルタとして利用することが可能で、さらに波長制御や、センサー、ファイバーレーザー等の分散補償素子としても利用されている。ファイバー型であるために光源光の結合損失が抑えることが可能で、後述する空間型フィルタに比べ低面積で設置できるといったメリットがある。

Ge ドープしたファイバーに 240nm の付近の紫外光を照射すると、屈折率が上昇する。実際の製作では、図 4-11 に示すような 2 光束干渉法が主に用いられている。波長 λ_{UV} の紫外光を 2 方向からファイバーに照射すると、光干渉によって周期的な屈折率構造がファイバーに刻まれる。この時の光の入射角を θ 、コアの屈折率を n_1 とすると回折格子の反射波長 λ_B は以下のようになる。

$$\lambda_B = \frac{\lambda_{UV} n_1}{\sin\theta} \quad 4-4$$

このほかにも位相干渉法やプリズム干渉法といった製作方法も存在する。

実際の FBG 利用においては、ブラッグ法則が利用可能で反射波長 λ_B は伝搬モードの実効屈折率反射波長 λ_B とグレーティング周期 Λ から以下のように表せる。

$$\lambda_B = 2n_B \Lambda \quad 4-5$$

図 4-12 のような FBG の特性は結合理論により解析できる¹¹⁾。この解析から波長 λ における反射率 $R(L, \lambda)$ は以下のようになる。

$$R(L, \lambda) = \begin{cases} \frac{\Omega^2 \sinh^2(SL)}{\Delta\beta^2 \sinh^2(SL) + S^2 \cosh^2(SL)} & (\Omega^2 - \Delta\beta^2 \geq 0) \\ \frac{\Omega^2 \sin^2(SL)}{\Delta\beta^2 + \Omega^2 \cos^2(SL)} & (\Omega^2 - \Delta\beta^2 < 0) \end{cases} \quad 4-6$$

ここで L はグレーティング長、 Ω は結合係数、 β は伝搬定数で、 $\Delta\beta = \beta - (\pi/\Lambda)$ 、

$S = \sqrt{\Omega^2 - \Delta\beta^2}$ である。この式を用いれば反射率の波長特性を算出することが可能となる。また、反射波長 λ_B および λ_B における反射率 R_B は、

$$\lambda_B = \frac{\lambda_B^2}{\pi n L} \sqrt{\pi^2 + \left(\frac{\pi L \Delta n \eta}{\lambda_B}\right)^2} \quad 4-7$$

$$R_B = \tanh^2\left(\frac{\pi L \Delta n \eta}{\lambda_B}\right) \quad 4-8$$

となる。ここで η はコアに含まれる伝搬光の割合である。

これらのことから FBG の反射率は L 及び屈折率変調幅 Δn に依存することが分かる。 Δn は製造時に決まってしまうため、本研究のように透過波長域を制御するような場合 L の値を変化させることによって透過波長域を変化させることが可能となる。

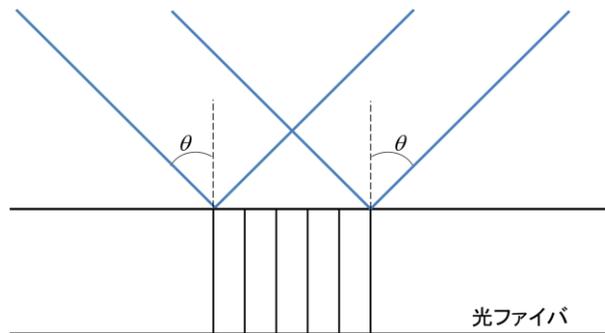


図 4-11 二束干渉法のモデル

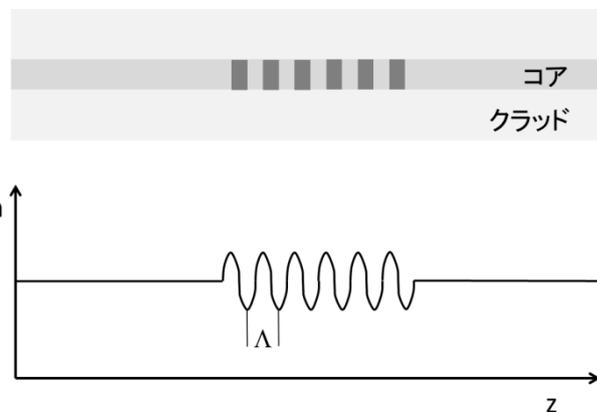


図 4-12 FBG の屈折率変化モデル

4.2.2 装置構成

FBG を用いた波長制御効果を調査するため、図 4-13 のような装置を構成した。

光源には光強度 50mW の AR コートした半導体レーザーを用い、駆動電源にはファンクションジェネレータ(NF 回路ブロック、DF1906)を用いて 20Hz の矩形波変調を印加した。光源筐体から出ている光ファイバーは光カップラを介して、光共振器とスペクトルアナライザに接続した。スペクトルアナライザによる測定は数十秒の積算によって得た。

光共振器は共振器長を 10cm とし、入射側ミラー反射率は 99.99%、出射側ミラー反射率を 99.9975%の誘電体多層膜ミラー2 枚で構成した。FBG(三菱電線)は反射率 5%と 10%のものを利用した。FBG の代表的な反射特性を図 4-14 及び表 4-2 に示す。

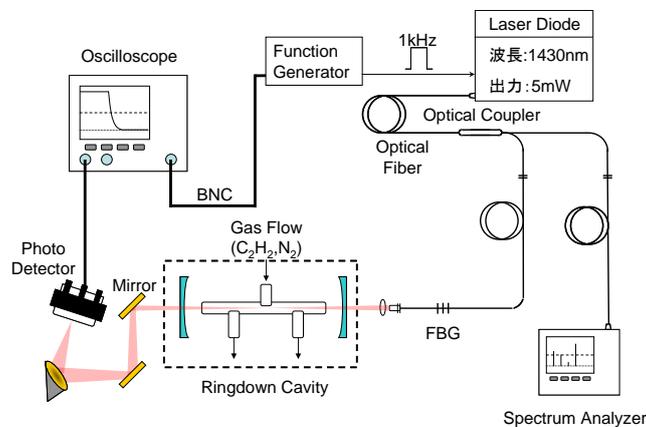


図 4-13 FBG による波長制御調査のための装置構成

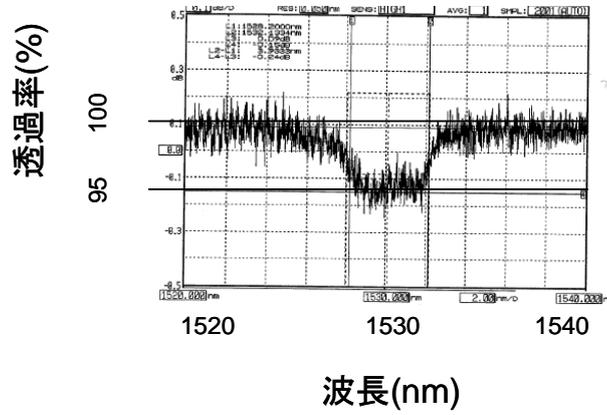


図 4-14 FBG の透過特性

表 4-2 FBG の透過特性

反射率	5.4%
中心波長	1530.1
FWHM	3.93nm

4.2.3 FBG 導入による共振波長制御結果

FBG 導入前後で共振波長制御効果を共振波長測定によって調査した。FBG を導入することにより、複合共振器を構成する。複合共振器による波長制御のイメージを図 4-15 に示す。構築した外部共振器が持つ共振帯域が広いことに対し、LD 端面及び FBG で構築される共振器の共振帯域を狭くすることによって、最終的に出力される光スペクトルの帯域が狭められると予想できる。

また FBG の持つ反射率によっても共振器の安定性に影響がでることがわかっている。そこで、FBG 反射率を変化させて、共振器の安定性を評価した。

評価の結果、反射率 10% では共振が不安定であり、反射率 5% では安定して共振することが確認できた。表 4-3 に、反射率を変化させた際に測定した共振器から LD へフィードバックする光の強度、共振器から漏れ出す光の出力及び共振器内の強度を示す。反射率が 5% の際に共振器から LD へのフィードバック光が $50\mu\text{W}$ を超えていた。これまでの研究結果から、フィードバック光が $50\mu\text{W}$ を超えると安定に共振することがわかっており、実際にこの $50\mu\text{W}$ に満たない反射率 10% の FBG では安定して共振しないことが確認できた。

次に FBG を導入した際の共振スペクトルの変化について評価した結果を示す。図 4-16 に FBG 導入前の共振スペクトルを示す。図からも分かる通り 7~8 本程度のスペクトルが共振していることが確認できた。これらスペクトルの包絡線の半値全幅は $13\text{nm}(1652\text{GHz})$ で最大強度は 8.2mW であった。測定結果はスペクトルの積算による結果であるため、数本のスペクトルが観測されたのは、各瞬間で観測されたスペクトルの波長間をモードホップしていることを表している。その結果、測定対象であるアセチレンの吸収スペクトル帯域と同程度の非常に広い範囲で光が共振してしまっていたことが分かる。

図 4-17 に FBG 導入後の共振スペクトルを示す。FBG を導入することによっ

て導入前のスペクトルとは異なり、共振スペクトルは数十秒の積算でもモードホップすることは無く、中心波長が安定したスペクトルを得られることがわかった。このFBG導入後の共振スペクトルの半値全幅は0.91nm(117GHz)であった。この半値幅は測定対象のアセチレン吸収スペクトルの帯域の約1/10程度であり、測定に耐えうる十分な線幅であった。それぞれの共振スペクトルの測定結果を表4-4に示す。

FBGによる共振波長の安定化が確認できたため、このようにして得られた安定化した共振スペクトルを利用し、再度アセチレンガスの測定実験を実施した。

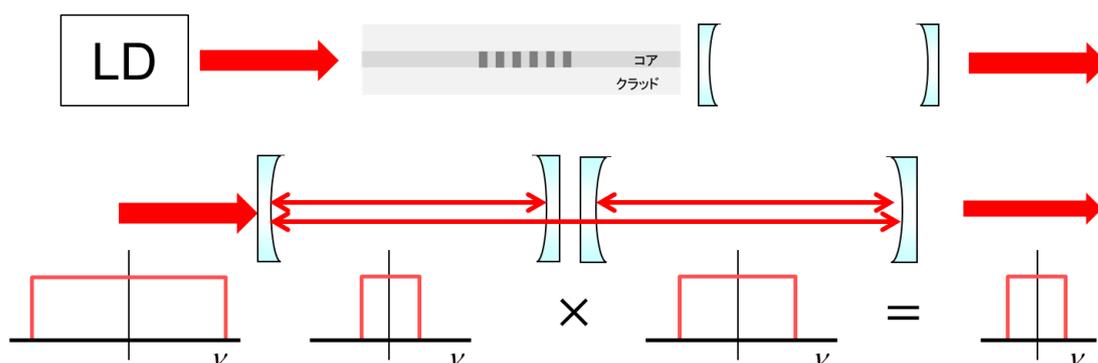


図 4-15 FBG 導入による複合共振器構築イメージ

表 4-3 FBG 反射率による共振器パラメータの変化

FBG 反射率	共振器から LD への フィードバック光	共振器出力	共振器内強度
10%	16.2 μ W	46.2 μ W	1.80W
5%	67.4 μ W	178 μ W	7.10W

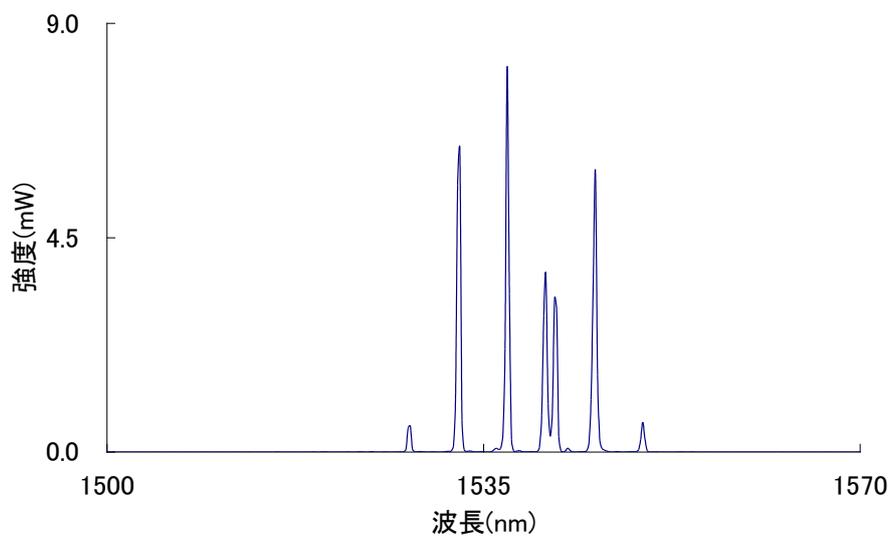


図 4-16 FBG 導入前の共振スペクトル

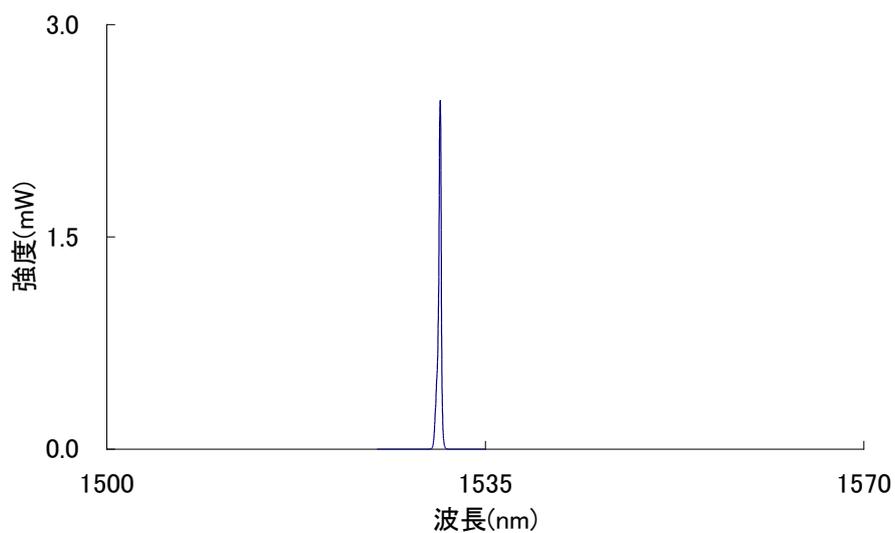


図 4-17 FBG 導入後の共振スペクトル

表 4-4 FBG 導入前後の共振スペクトルデータ

	FBG 導入前	FBG 導入後
半値全幅(FWHM)	13nm(1652GHz)	0.91nm(117GHz)
最大強度	8.2mW	2.8mW

4.2.4 FBG 制御によるアセチレン測定結果

5%の反射率を持つFBGを適用したPLECで100ppm以上のアセチレンガスを線形性高く測定可能か評価するため、改めて80ppbから1000ppbまでのアセチレンガスを導入し濃度測定試験を行った^{4,8)}

図4-18に測定結果を示す。緑のプロットがFBGを適用して濃度測定を実施した結果である。これに対して図中の黒のプロットは4.1項で測定したFBGを適用していないPLECによって測定した結果である。

それぞれの測定結果を比較すると、FBGを適用することによって前述ののうろに対する共振スペクトルのシフトが解決され、100ppmを超える濃度であっても線形性良く測定できていることが確認できた。

適切な反射率を持つFBGをPLECに適用することで、PLECが共振可能な波長領域に制限を設け、アセチレンの吸収に合せた領域で共振させることを確認した。

本実験から、特定の波長領域において共振器内の損失が増加し、PLECの共振波長がシフトすることは、FBGを半導体レーザーと外部共振器の間に挿入することによって、損失の影響を排除することができることを明らかにした。

本試験で測定されたアセチレンガスの吸収係数は $\alpha \approx 5.8 \times 10^{-7} \text{cm}^{-1}$ と算出され、目標の感度(10^{-8})の半分程度の感度であった。試験ではppbの濃度で測定できているが、4.1で述べた通り、他のガスに比べアセチレンの吸収断面積が比較的大きいことに起因している。目標感度が達成されれば、より希薄な濃度が測定可能となると思われる。

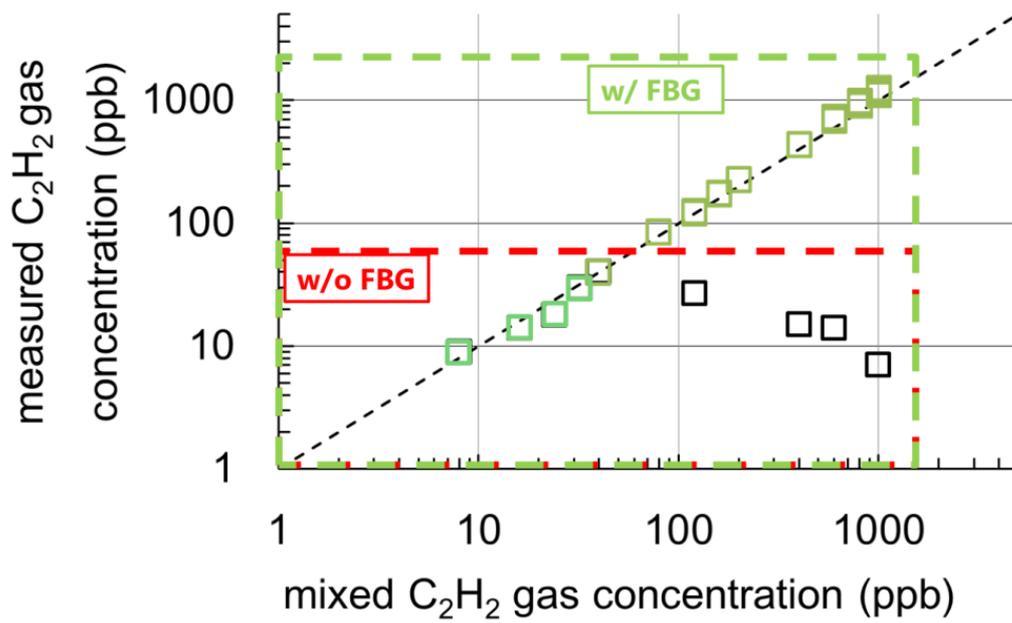


図 4-18 FBG 適用・非適用時の測定結果

4.3 4章のまとめ FBG 導入による波長制御

本章では、1.5 μm 帯半導体光源と外部共振器を組み合わせ、小型かつ簡便な装置を構築し、構築した装置評価のためアセチレン測定を実施した。アセチレン測定の結果、100ppb 以下では直線性の高い検量線を得ることができた。一方で、100ppb を超える濃度ではこの線形性が崩れることが分かった。

この原因を調査するため、スペクトルアナライザを利用して各濃度における外部共振器共振スペクトルを測定した。その結果、濃度が高くなるにつれて、アセチレンスペクトル帯域を避けるように、共振スペクトルがシフトしていることが分かった。さらに、装置が発振しているスペクトルは比較的長期の時間スケール(~100ms)で見るとマルチモード発振しており、発振スペクトル群の包絡線の半値全幅が 13nm(1000GHz)を超えていた。このスペクトル幅はアセチレンの 1.5 μm 帯吸収スペクトルとほぼ同様な値である。波長シフトの原因は、濃度が高くなることによって大きくなった吸収が共振器の損失として振る舞った結果であると予想された。つまり共振器内で共振する光は、この損失(吸収)を避け、より吸収の低い波長で共振し、波長シフトが生じたと考えられる。

この共振波長シフトを制御するための素子として FBG を光源と共振器の間に挿入し、PLEC を複合共振器化させて波長制御の可能性について評価を行った。

まず挿入する FBG を 10%、5%の2種類で共振安定性の評価を行った。その結果、10%の反射率を持つ FBG では反射率が高いことで、FBG から光源にフィードバックする光だけが強く、共振器から光源にへ到達する光が少なくなってしまい、外部共振器内で安定な共振を得ることができなかった。一方で、5%の反射率を持つ FBG では、FBG から光源へフィードバックする光と共振器から光源へ到達する光が 10%の際と比較して高い強度でバランスよく分配されており、安定に共振することが確認された。この時、共振器内では 7W を超える光が蓄

積することが確認された。

FBG 導入によって共振したスペクトルの特性をスペクトラムアナライザにて測定すると、0.91nm(117GHz)と、導入前には比べ 1/10 程度狭線幅なスペクトルが共振していることがわかった。これは FBG によって共振帯域が制限された結果である。

この狭帯域化したスペクトルを用いて、導入前度同様にアセチレンを測定したところ 100ppb を超える濃度でも線形性の高い測定ができることを確認した。

次章では、FBG では不得手である共振波長の可変性や多成分測定について検討を行った結果について詳説する。

第4章 参考文献

- 1) 電気共同研究会, “油入変圧器の保守管理”, 電気共同研究 第54号, 5巻(その1) (1999)
- 2) M. Pradhan, R.E. Lindley, R. Grilli, I.R. White, D. Martin, and A.J. Orr-Ewing, *Appl. Phys. B* **90**, 1 (2008).
- 3) T. Somekawa, M. Kasaoka, F. Kawachi, Y. Nagano, M. Fujita, and Y. Izawa, *Opt. Lett* **38**, 1086 (2013).
- 4) R. Someya, T. Imamura, Y. Kanazawa, H. Hatano, H. Takahashi, K. Tei, and S. Yamaguchi, CLEO-PR 2013, ThF3-3, Kyoto, Japan (2013).
- 5) ヤリーヴ, イェー, 原著6版 光エレクトロニクス 基礎編, 丸善 (2010).
- 6) J.T. Hodges, J.P. Looney, R.D. and van Zee, *J. Chem. Phys.* **105**, 10278 (1996).
- 7) J. P.bernardin, *Opt. Comm.* **79**, 4, (1990).
- 8) R. Someya, T. Imamura, Y. Kanazawa, H. Hatano, Y. Imai, H. Takahashi, K. Tei, and S. Yamaguchi, MJIIT-JUC Joint Int. Symp. PS-45 (2013).

第5章

波長可変狭帯域 PLEC を利用した レーザー吸収分光法

5.1 PBF-PLEC によるメタン計測

超高齢化社会が近づいていく中で、個人の QOL(Quality Of Life)向上のためにいつまでも健康な身体で生活していくことへの注目が集まっている。また、高齢化に伴って支出における医療費の比率が高くなっており、医療費の削減もまたニーズとして高まっている。

この中で、煩雑な診断プロセスを必要としない呼気を利用した診断方法に注目が集まっている。これは、身体において代謝、疾患、ウイルスといった体内の反応によって呼気中の成分が変化することを利用する診断方法である。この呼気中成分の濃度変化は ppb-ppm レベルで変化することが知られている¹⁻⁷⁾。

例えば、糖尿病や代謝異常のような疾病に罹患すると代謝の進行に関連する前駆体である C_3H_6O (アセトン)の濃度が変化するとされており、呼気中アセトンを利用した代謝診断に関する研究が進められている⁸⁻¹⁰⁾。

そこで、PLEC によるアセトンセンサ開発のため、その前段階として吸収特性の良く知られているメタン(CH_4)を評価対象として試験を行った。

特に呼気検知を行うためには、測定対象スペクトルへの干渉する呼気中水分を回避して測定する必要がある。また場合によっては呼気中に複数成分を短時間に同時測定する必要性が生じる。

前章で構築した FBG によるシステムでは、一定の狭線幅は実現可能なものの、波長可変性を付与することは FBG の原理上困難である。そこで本章では多ガス測定、干渉スペクトルの回避するため、バンドパスフィルタ(BPF)の適用を検討した結果について述べる。

5.1.1 メタンの吸収特性

メタンはもっとも単純な炭化水素で、1つの炭素原子に4つの水素原子が水素結合している。 CH_4 と表され結合角は 109° 等配で、アセチレン同様に対称性の高い分子である。

メタン自体は燃焼ガスや炭化水素系物質の製造プロセスに用いられることが多い、天然ガスやメタンハイドレート構成物質の一つでもある。その他、草食動物の暖気にも多く含まれており温暖化の要因になっているとされており、環境計測の分野でも注目を集めている。また、火山活動といった地球活動評価に用いられることも多い。

分光分野においてメタンは、分子構造の対称性やCH結合による強い吸収特性を持つことから、しばしば装置の分光特性評価時の評価物質として用いられる。そのため、メタンの吸収特性はよく調べられており HITRAN データベースの中でも吸収特性データの確度が最も高い物質と言われている。

図 5-1 に $1\sim 10\mu\text{m}$ までに存在するメタンの吸収スペクトルを示す。 $7.5\mu\text{m}$ 帯に ν_4 基本振動による吸収スペクトルの存在が確認できる。加えて ν_3 基本振動 $3\mu\text{m}$ 帯の吸収が存在しており、 $2.5\mu\text{m}$ 帯にも ν_4 振動の倍音に起因する吸収が存在している。

これまでの通り、本研究では通信用半導体レーザー、すなわち $1.5\mu\text{m}\sim 1.7\mu\text{m}$ を測定波長として用いることとしている。メタンの場合 $1.5\mu\text{m}$ 帯には吸収遷移が存在せず、 $1.6\mu\text{m}$ から長波長側に吸収遷移の存在が確認できる。

図 5-2 に $1.6\mu\text{m}$ から $1.8\mu\text{m}$ に存在する吸収遷移を示す。様々な結合音による複雑な構造を示している。吸収遷移のピークは $1.65\mu\text{m}$ に存在しており、アセチレンと同様に、メタンの近赤外領域の吸収断面積は長波長側の吸収スペクトルのそれと比べて小さく、 $10^{-21}\text{ cm}^2/\text{molecule}$ 程度である。

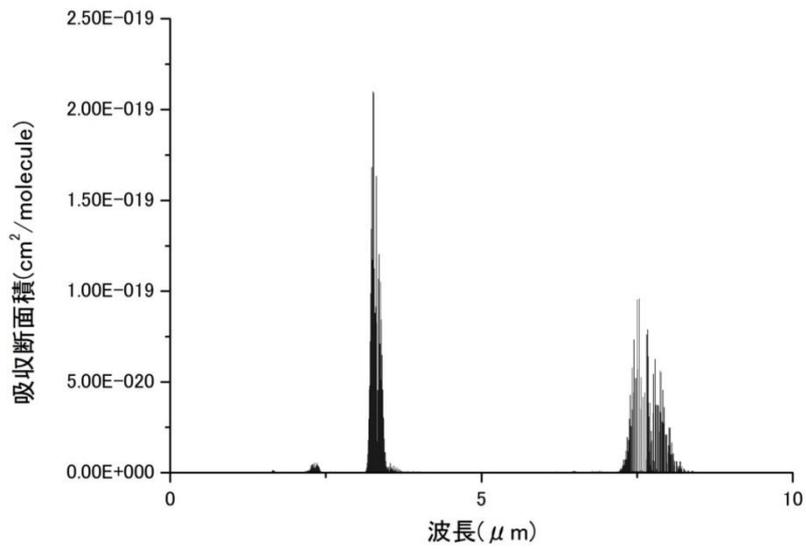


図 5-1 10 μm までに存在するメタン吸収遷移の吸収特性及び波長選択

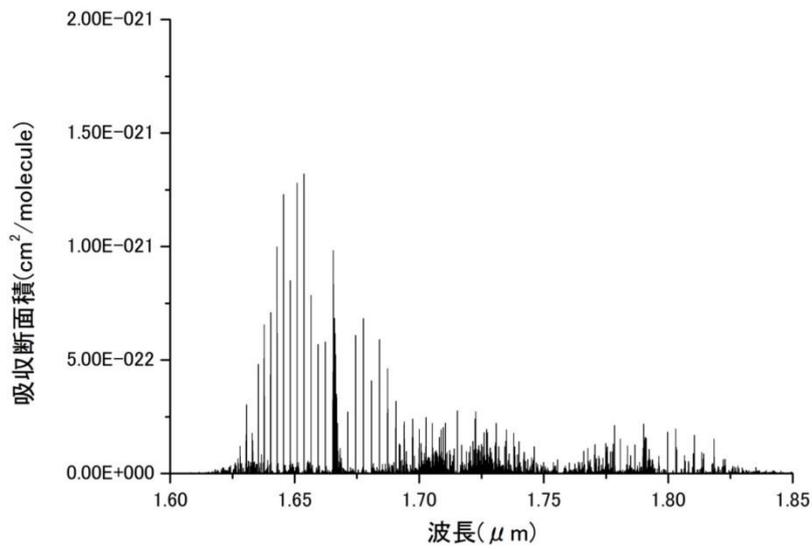


図 5-2 1.6 μm から 1.85 μm (近赤外領域)に存在するメタン吸収遷移

5.1.2 水蒸気の吸収特性

本試験で測定対象をメタンに選択した理由として、その吸収特性がよく知られていることに加え、同波長域に水蒸気の吸収遷移が存在していることも挙げられる。

水蒸気の吸収は図 5-3 に示すように $10\mu\text{m}$ までに $10^{-19} \text{ cm}^{-2}/\text{molecule}$ 程度の非常に大きい吸収断面積を持つ吸収スペクトルが分布している。このため、中赤外領域では水蒸気との分離が大きな問題とあることが多い、一方、近赤外領域、特に $1.5\mu\text{m}$ から $1.7\mu\text{m}$ においては図 5-4 に示す様に、ほとんど水蒸気の吸収遷移が存在しない。存在していたとしても、メタンの吸収断面積に比べ 3~4 桁弱いことが殆どである。この吸収特性から、近赤外領域における分光では水蒸気の影響はさほど重要視されず、かえって近赤外領域における分光計測の利点として捉えられる事が多い。

しかしながら、大気存在下で測定する場合や、測定対象がごく微量な条件で分光測定を行う場合、水蒸気の影響は無視できない。

図 5-5 には $1.6\mu\text{m}$ から $1.7\mu\text{m}$ に存在するメタンと水蒸気の吸収遷移分布を HITRAN PC-4.2 を用い、水分濃度 5000ppm(大気圧、常温、湿度 15%)、メタン濃度 10ppm、光路長 1000m、標準状態で算出した吸収プロファイルを示す。赤い破線がメタンの吸収スペクトル、青い破線が水蒸気の吸収スペクトル、黒の実線はそれぞれの重ね合わせによるスペクトルである。図からもわかるとおり、メタンの吸収遷移と重複するように水蒸気の吸収が存在していることがわかる。

図 5-5 に 1665nm から 1667nm に存在するメタンと水蒸気の吸収スペクトルとその透過率を示す。計算条件は水分濃度 5000ppm(大気、RT、湿度 15%)、メタン濃度 1ppm、光路長 3100m、標準状態である。また今後便利のために波長の表記を μm から nm へ変更する。図から波長を決定すると、強度、他のスペクトル

との吸収を考慮すると、もともと透過率が弱く 1666.0nm に中心波長に近いスペクトルが分光測定に適していると考えられる。しかし、隣接する短波長側の 1665.75nm 付近の吸収スペクトルはほぼ水蒸気の吸収スペクトルと同調しており、長波長側の 1666.25nm 付近にも水蒸気の吸収が存在している。

これらの条件から、本波長域で水蒸気吸収の影響を避けつつ高感度に測定を行うには、図 5-6 に示すような $\lambda = 1666 \pm 0.25\text{nm}$ の範囲で制御しなければならないと考えられる。また、レーザーの線幅はさらに制限されると考えられる。

今回、狭帯域 BPF を用い線幅の狭いレーザー光をピンポイントに 1666.0nm で共振させ、濃度測定を行った。さらに 1665.75nm のメタンと水蒸気が同調している波長域でも共振を試み水蒸気による吸収の影響を調査し、今回提案した FBG-PLEC が任意の波長で共振可能であること示す。

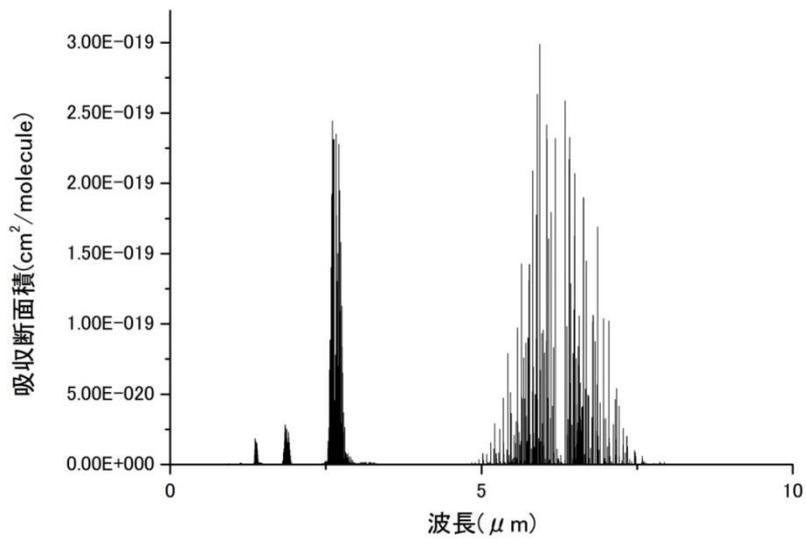


図 5-3 10 μm までに存在する水蒸気の吸収遷移

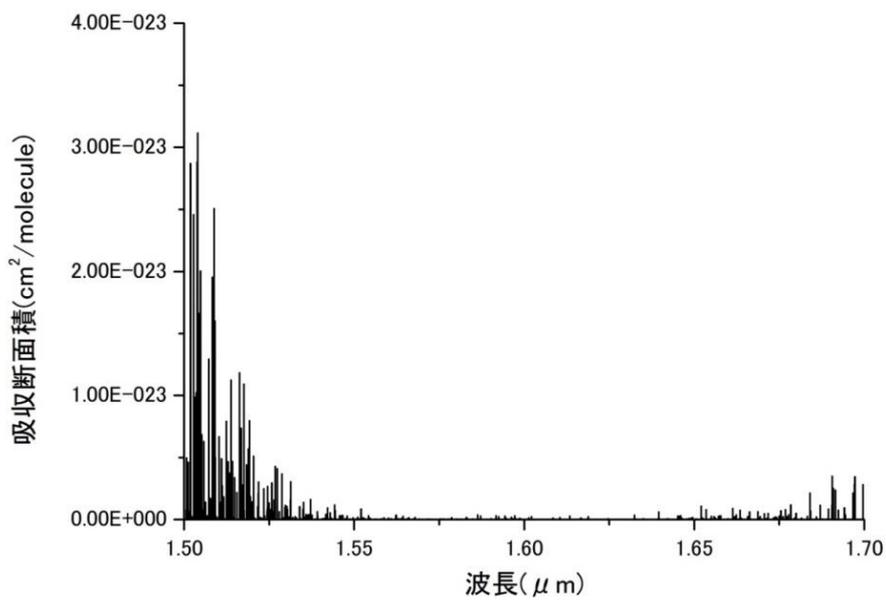


図 5-4 1.5 μm から 1.7 μm (近赤外領域)に存在する水蒸気吸収遷移

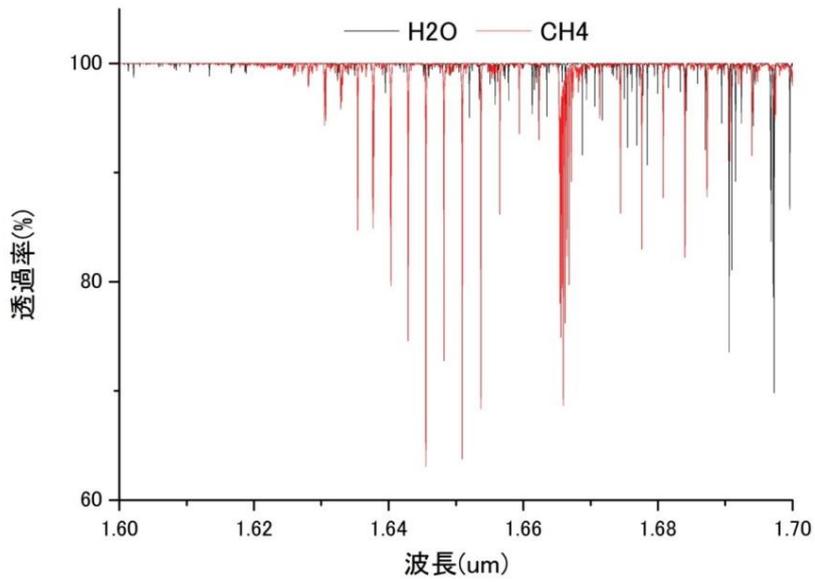


図 5-5 1.6 μm から 1.7 μm に存在するメタンと水蒸気のスペクトル透過率

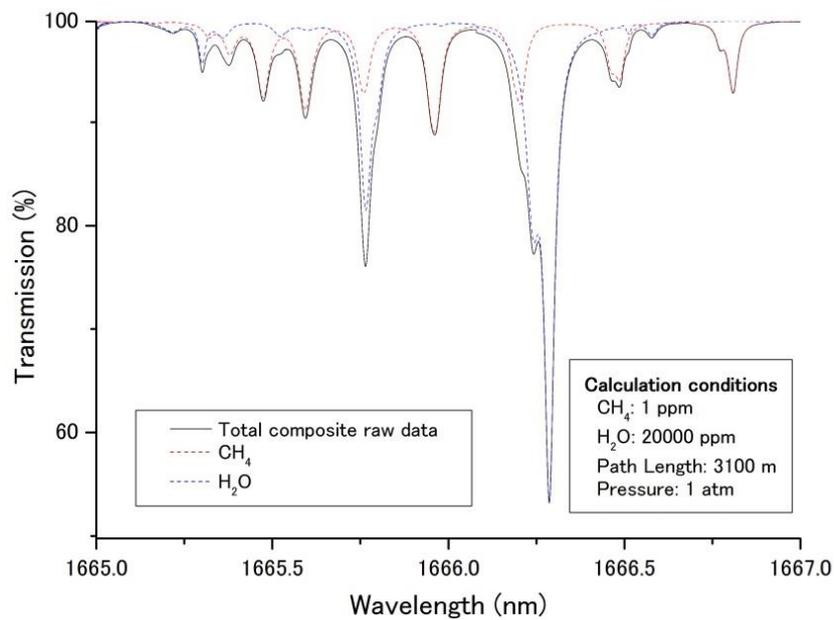


図 5-6 1.665 μm から 1.667 μm に存在するメタンと水蒸気の
吸収スペクトル透過率

5.2 バンドパスフィルタによる共振波長制御

前章まで、波長制御に FBG が有用であることを示した。しかしながら FBG 適用することで共振帯域制御は容易であるが、多ガス測定といった場合に有用な共振中心波長を選択することは困難である。

波長中心を選択可能となれば大気下で測定する場合雰囲気水分からの干渉を回避することが可能となる。そこで、共振帯域及び共振波長制御を同時に可能とするため狭帯域バンドパスフィルタ(BPF)を適用し有用性を明らかにするとともに、メタンガス測定によってこれを証明する¹¹⁾。

5.2.1 装置構成

まず、メタン測定を行うための PLEC の外部共振器設計及び実行光路長についての検討内容について述べる。

本章においてもアセチレン測定のための外部共振器設計の検討と同様に、外部共振器の設計及び外部共振器反射率の測定による実効光路長の算出を行った。

本章における外部共振器では前後のミラー反射率の中心波長が異なるものを用いた。光源側ミラーである R_1 においては、波長 1550nm で反射率 0.9999 となるミラーを、検出器側ミラーである R_2 においては、波長 1660nm で反射率 0.99995 であるミラーを用いた。共振器長 d は 31cm とした。

両ミラーの中心波長を無視して、最大の反射率で外部共振器されるとすると、外部共振器の反射率は $R_1R_2=0.99985$ となり時定数の式から、実効光路長を 4.1km と計算できる。

しかしながら、ここで構築する外部共振器ミラーの中心波長は光源側ミラーである R_1 の 1550nm とは異なる。光源波長が 1660nm であるとする、このときの光源側ミラーの反射率は 0.9999 よりも小さくなると予想できる。そのため、

実効光路長も 4.1km よりも短くなると考えられる。

そこで、実際に上記の設計値で外部共振器を構築し、時定数測定から光路長及び共振器反射率を求めた。この結果を表 5-1 に示す。表には設計値及び共振器のフィネスを併記している。

時定数測定の結果、構築した共振器は 10.5 μ s であった。この時定数から実効光路長が 3.15km、共振器反射率が 0.99981 と算出できる。また、ミラー反射率の波長依存性を無視して算出した設計値とこの値を比較すると、予想した通りに実効光路長や共振器反射率が小さくなっていることが確認できる。

本章では本項で検討した外部共振器を用いて試験を実施した。

バンドパスフィルタ(BPF)は図 5-8 のようにモジュール化されている。モジュールにはマイクロメータが備えられており、マイクロメータの刻みを 5mm ずつ変化させて角度を変化させることが可能である。また本試験で使用した BPF の仕様を表 5-2 に示す。

図 5-9 のような装置を BPF の波長制御性を確認するため構築した。測定では光源からの光が BPF によってどのように変化するのか、スペクトラムアナライザを用いて測定した。また、図 5-10 のように BPF を 2 枚用いた構成での狭帯域化についても検討を行った。さらに試験では BPF からの透過光を測定するだけでなく、フィルタを 2 枚用いて測定した。さらに、図 5-11 のように BPF モジュールの後部に共振器を構成し、その際の共振スペクトルも測定した。

表 5-1 外部共振器の設計値と測定結果

	設計値※	測定値
時定数(μs)	5.00	4.90
実効光路長(km)	1.50	1.47
共振器反射率	0.99988	0.99986
フィネス	26178	25130

※ミラー反射率の波長依存性は無視



図 5-7 BPF カセットと可変モジュール(光伸光学 HP より)

表 5-2 本研究に用いた BPF の仕様

項目	仕様値
波長可変域	1660nm – 1680nm
透過損失	$\leq 1\text{dB}$
FWHM	$1 \pm 0.2\text{nm}$

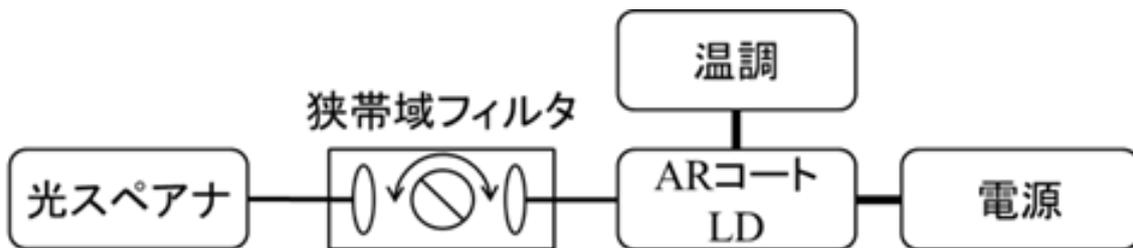


図 5-8 スペクトル可変幅調査 実験装置構成

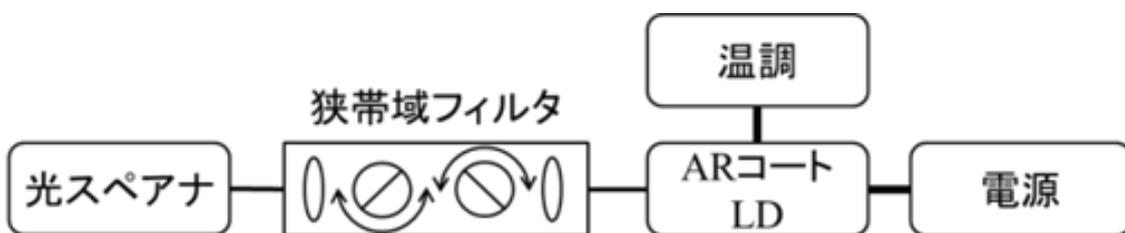


図 5-9 透過スペクトル幅調査 実験装置構成

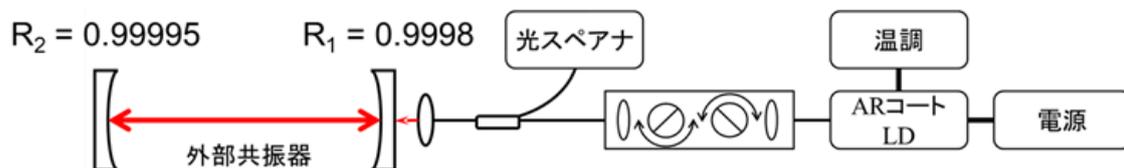


図 5-10 共振スペクトル幅調査 実験装置構成

5.2.2 バンドパスフィルタ(BPF)

本研究で半導体レーザーと外部共振器の間に挿入し、FBGと同様な帯域を限定して波長選択機能を有する光学素子としてバンドパスフィルタ(BPF)を選択した。光学フィルタには、様々な透過特性を有する者があり、その機能によって名称が異なる。ある波長よりも長波長を透過するものをハイパス(High pass filter : HPF)フィルタ、短波長の光を透過するものをローパスフィルタ(Low pass filter : LPF)という。さらに数十 nm～数百 nm 程度の波長域を透過させないものをバンドストップフィルタ、あるいはノッチフィルタ(Notch filter)という。ノッチフィルタと逆の作用、つまり特定の波長域のみ透過させるフィルタをバンドパスフィルタ(Band pass filter : BPF)という^{12,13)}。

一般的に BPF はガラス基板に誘電体多層膜コーティングが施されている。誘電体膜は一般的に導電帯で誘電性が他の物質と比べ優位に物性値が異なる物質である。光学用誘電体は主に酸化チタン(TiO_3)、酸化シリコン(SiO_2)、ニオブ(Nb_2O_5)、タンタル(Ta_2O_5)フッ化マグネシウム(MgF_2)が用いられる。

この誘電体を基板に蒸着することにより様々な反射特性を得ることが可能となる。例えば、ガラス基板に単層で誘電体を蒸着させると反射防止の効果が得られる。通常ガラスは 4%程度の反射が生じ透過率を低下させる。

ここで、ガラス基板に対象波長の光の光路長が $\lambda/4$ となるように誘電体膜の屈折率と膜厚を調整することによって、ガラス表面で反射した光と誘電体膜表面で反射した光が干渉することによって、反射光を打ち消すことが可能となる。これを無反射コート(AR(Anti - Reflection)コート)と呼ぶ。誘電体膜の屈折率や厚みの制御に限界があるため、反射率を厳密に 0 とすることは困難である。この無反射膜の応用として、本研究で用いたような AR コートした半導体レーザー(AR - DL)がある。半導体レーザーに AR を施すことによってレーザー共振が困

難となり、半導体からは広帯域な光が放出される。

BPFはこの誘電体膜の特性を利用して作成される。HPFとLPFの組み合わせによってBPFを制作することは可能であるが、フィルタの厚みが増すことにより厚みの影響が出てしまい、実用的ではない。特に狭帯域なBPFの場合、上記のように誘電体膜を単純に積層するだけでは製作が困難となる。そのため、BPF製作にあたっては、図5-7のように誘電体多層膜間にスペーサ層を設け、多層膜でFabry-Perot干渉計を構築する。一般的なFabry-Perot干渉計の理論が適用可能で、フィルタの帯域は以下のように計算可能である。

$$F = \frac{4R}{(1-R)^2} \approx \frac{4}{T^2} \quad 5-1$$

および、

$$\frac{\lambda_0}{\Delta\lambda_h} = \frac{m\pi F^2}{2} \approx \frac{m\pi}{T} \quad 5-2$$

となる。ここで、 R は反射率、 λ_0 は透過中心波長、 λ_h は透過帯域の半値幅、 m は干渉計の次数である。この式を基に誘電体膜の屈折率や厚み、積層構成等を調整して狭帯域BPFが製作される。

さらに、このFabry-Perot型のBPFは光の入射角と透過特性に相関がみられる^{14,15)}。斜入射した際の位相厚さは n を屈折率として $\delta = 2nd\cos\theta/\lambda$ で与えられる。この式から、膜厚は入射角の変化に伴い薄くなるため、フィルタの透過帯域は短波長側へ移動する。BPF多層膜内の空洞層の屈折率が n^* である理想的なFabry-Perotフィルタで入射角もしくは波長に無関係に0または π の一定の位相シフトを持たば、 m 次のピーク波長の位置は

$$\frac{2\pi n^* d \cos\theta}{\lambda_a} = \frac{2\pi n^* d}{\lambda_v} \frac{\lambda_v}{\lambda_a} \cos\theta = m\pi \quad 5-3$$

で表される、ここで、 λ_a は斜入射時のピーク波長、 λ_v は垂直入射時のピーク波長である。 (λ_v/λ_a) を g で置き換えると $1 + \Delta g$ と書くことが可能であるため、式

5-3 は、下記のように書ける。

$$\Delta g = \frac{1}{\cos\theta} - 1 \quad 5-4$$

入射角が空気中で θ_0 であれば、

$$\theta = \arcsin(\sin\theta_0/n^*) \quad 5-5$$

となり、 Δg は θ_0 と n^* で与えられる。

このような角度効果を用いて、本研究では利用フィルタの仕様範囲内において任意の波長を取り出し共振させることを可能としている。



図 5-11 代表的な BPF の誘電体多層膜構造モデル

5.2.3 制御結果

バンドパスフィルタと波長可変モジュールを用いて透過波長可変可能性について調査を行った。BPF 使用前の光源スペクトルを図 5-12 に、BPF 使用時のスペクトルを図 5-13 に示す。さらに、BPF を 2 枚用いた際の狭帯域化の結果と、図 5-14 に共振器を構成し共振させたときのスペクトル測定結果及びまとめたものを表 5-3 に示す。

本試験による測定の結果、今回用いた BPF は 1640nm から 1682nm まで透過可能波長を変化可能であることが確認できた。また、狭帯域化させたスペクトルの半値半幅(FWHM)は、フィルタ 1 枚時 0.86nm、フィルタ 2 枚時 0.65nm となり、共振器を構成すると 0.19nm まで狭帯域化可能なことがわかった。

特に BPF に共振器を組み合わせた際には、出力が 10^4 程度増強することも確認できた。

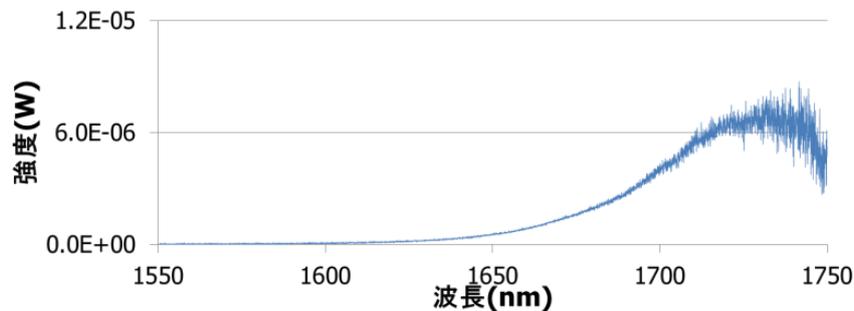


図 5-12 本研究に用いた光源の ASE 発光スペクトル

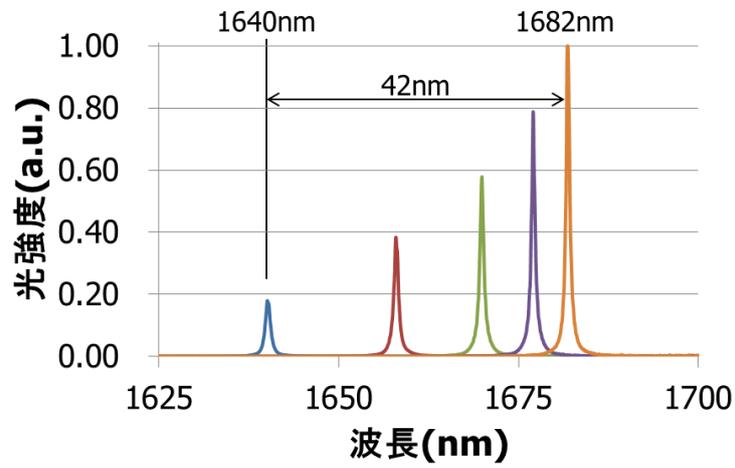


図 5-13 BPF 透過後スペクトル測定結果

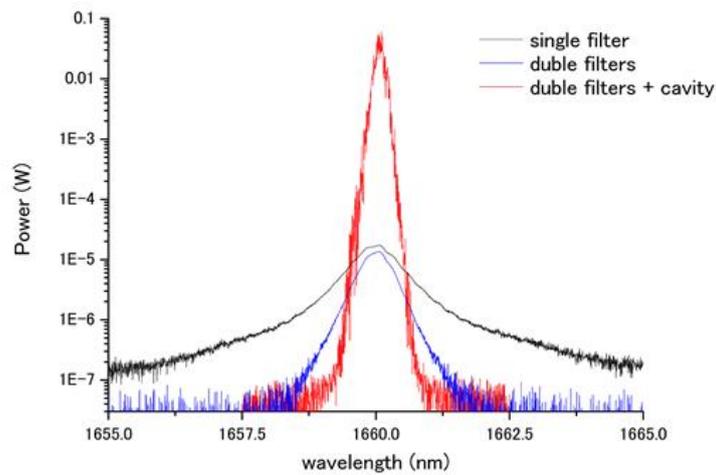


図 5-14 BPF 利用スペクトル狭帯化実験結果

表 5-3 BPF 測定試験

Filter setup	Center wavelength (nm)	Power on the spectrum analyzer (W)	FWHM (nm)
Single filter	1659.994	1.7×10^{-5}	0.856
Double filters	1660.006	1.3×10^{-5}	0.655
Double filters with cavity	1660.075	5.1×10^{-2}	0.186

5.3 PBF を適用した PLEC によるメタン計測

5.3.1 BPF 適用 PLEC の装置構成

図 5-15 に装置構成を示す。光源には 1600nm 帯の AR-DL(光伸光学、LD1672 module)を用いたモジュールには偏波保持シングルモードファイバーが接続されている。モジュール後段に BPF モジュール(光伸光学、TFM-1550-S-FA) が接続されている。モジュール内には狭帯域 BPF(光伸光学、FC-1680B-1-1)が備えられている。光源と BPF の仕様を表 5-4 に示す。フィードバック光は外部共振器から反射され AR-DL に結合する。波長選択は BPF と光源光の入射角を変化させて行う。さらに、BPF モジュールには 2 枚のフィルタを備えることができフィルタの透過波長を調整することによってより狭帯域化することが可能である。BPF を透過した光は外部共振器に入射する。外部共振器は 1 対の高反射誘電体多層膜ミラー(CRD Optics, BPF 側ミラー反射率 99.99%, 射出側反射率; 99.995%)で構成されている。外部共振器長は 31cm で実効光路長は 3100m とした。外部共振器から漏れ出した光は InGaAs 検出器(Thorlabs, PDA 10CS-EC)を用いて検出した。AR-DL に 500 Hz、50% デューティサイクルの変調をファンクションジェネレータ (NF, DF1906)を用いて印加した。検出した信号は 16 ビットデジタルオシロスコープ (Teledyne - LeCroy, HDO 4022)を用いて取得し PC にて解析を行った。

PLEC では外部共振器内部に測定対象ガスを導入しその際の強度減衰から濃度測定を行う。そのため、共振器ミラー間に中空セルを配置し、ガスを中空セルに導入し測定を行った。測定対象ガスはメタン、窒素の標準ガス及び大気を混合して作成した。大気は標準ガスがないため、メタンを混合する際には、エアポンプ(As - one、NUP - 1)から大気を所定流量で吐出させたものとメタンを混合させて作成した。

試験では上記の調整方法で 11ppm から 0.4ppm までの測定対象ガスを導入したが、任意濃度のガスを作成する際には各ガスの流量比を変化させて行った。各ガスの流路には流量計(Pisco、VUS シリーズ)が備えられており、流路に流れるガス流量を測定し調整した。

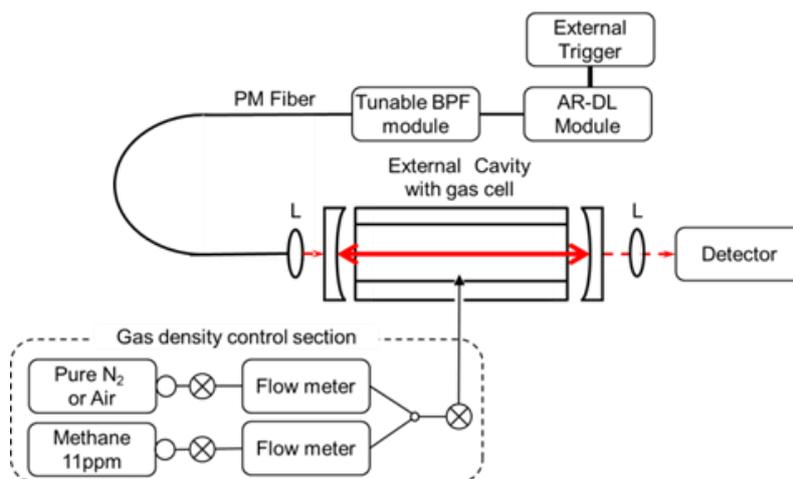


図 5-15 PLEC-BPF 試験装置構成

表 5-4 PLEC-BPF 構成装置仕様

Light source specifications

Property	Value
Output wavelength region	1550–1800 nm
Output power level	< +0 dBm
AR coat wavelength	1650 nm
Fiber category	Polarization Maintained (PM)

Narrow BPF with filter rotation module specifications

Property	Value
Variable wavelength region	1660–1680 nm
Transmittance loss	≤1 dB
FWHM @ single filter	1 ± 0.2 nm

5.3.2 メタン測定条件

本試験では前述のように、1nm 以下の範囲で離調して存在し、かつ水分の吸収スペクトルが存在するスペクトル、存在しないスペクトルを検出・測定することにより、BPF を適用した PLEC が 1nm の範囲で共振波長制御が可能なことを確認する。

共振させる波長は、図 5-16 を参考に、上記条件に沿う波長域を選択した。この条件を表 5-5 に示す。共振中心波長を $\lambda_1 = 1665.76\text{nm}$ 及び $\lambda_2 = 1665.96\text{nm}$ に設定した。同波長域であれば、水分の吸収の有無、1nm 以下のメタン吸収スペクトルの離調を評価することができる。

実験において水分の有無の設定は、メタン希釈媒質を窒素あるいは大気を切り替えることによって実施した。 λ_2 においてメタン等の吸収スペクトル中心波長と目標中心波長が異なるのは、1666.5nm 付近に存在する水分の強い吸収スペクトルの影響を避けるため、やや、短波長側を目標とした。

表 5-5 PLEC-BPF 試験条件

目標中心波長(nm)	メタン吸収中心波長(nm)	メタン+水分吸収中心波長(nm)	メタン希釈媒質	備考
$\lambda_1 = 1665.76$	1665.759	1665.765	雰囲気	水分吸収存在
			窒素	
$\lambda_2 = 1665.95$	1665.961	1665.961	雰囲気	水分吸収存在なし
			窒素	

5.3.3 BPF 適用 PLEC による共振波長制御結果

図 5-16 に、5.3.3 で設定した波長域に存在するメタン及び水分の吸収スペクトルを示す。さらに、本試験では確認した共振スペクトルも図示している。

測定した共振スペクトルはスペクトラムアナライザで測定したものをローレンツ関数でフィッティングしている。

試験で確認した共振スペクトルのスペクトル特性を表 5-6 に表す。目標中心波長 $\lambda_1 = 1665.75\text{nm}$ 、 $\lambda_2 = 1665.95\text{nm}$ に対し 1665.76nm 、 1665.96nm という値で共振することを確認した。それぞれ目標の中心波長に対し、 0.01nm の範囲で共振可能なことがわかった。ただし、光スペクトルアナライザの分解能が 0.05nm であるため、この範囲で一致していると考えることが妥当と思われる。しかしながら、この分解能であったとしても約 0.20nm の差で共振波長を制御できることが確認できた。

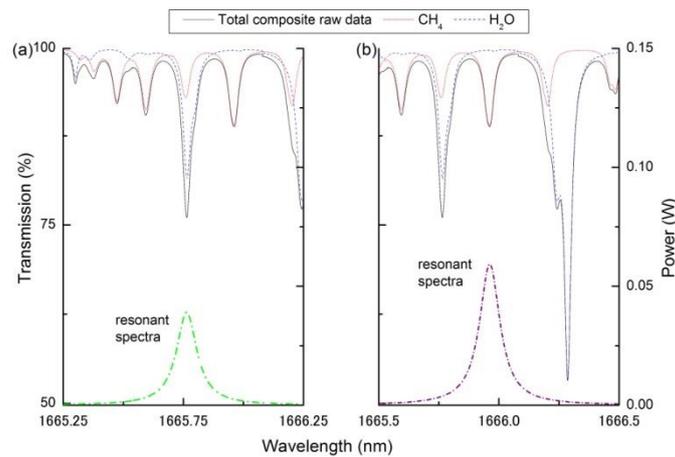


図 5-16 試験で用いた共振スペクトル及び同領域に存在する吸収スペクトル

表 5-6 PLEC-BPF 外部共振器の選択波長と光パワー

目標中心波長(nm)	測定中心波長(nm)	FWHM(nm)	光パワー(W)
$\lambda_1 = 1665.75$	$\lambda_1 = 1665.76$	0.103	0.039
$\lambda_2 = 1665.95$	$\lambda_2 = 1665.96$	0.103	0.059

5.3.4 メタン濃度測定による BPF 適用 PLEC 共振波長制御確認試験

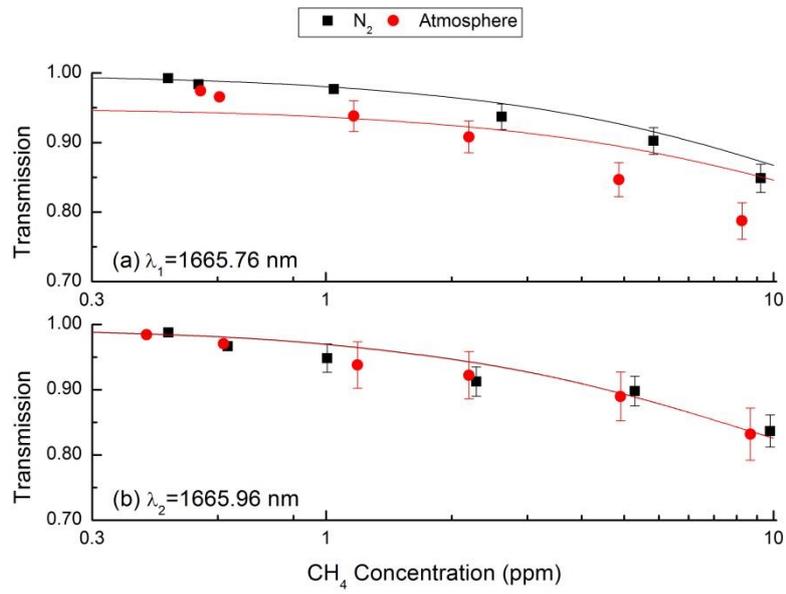
前項に確認した共振波長を用いて表 5-5 で設定した試験条件で測定を行った。

測定の結果を図 5-17 に示す。黒及び赤のプロットはそれぞれ窒素希釈及び雰
囲気希釈によるメタンガス濃度を測定した結果の中央値である。また測定結果
に付したエラーバーは、標準偏差を基に算出している。黒及び赤の実線はそれ
ぞれ CEAS での吸収係数の算定式 3-63 から $L = 31 \text{ cm}$ 、 $R = 0.9998$ として求めた
近似曲線である。

本試験の結果、 $\lambda_1 = 1665.75 \text{ nm}$ で雰囲気希釈した測定以外の測定結果は理論曲
線と良い一致をすることが確認できた。この試験結果から、水分の存在する波
長域とそうでない波長域の測定結果を比べると、水分が存在する波長域で実施
した試験で明らか水分による吸収の影響が表れている事が確認できた。

これに加え、算出した理論曲線から各測定における共振器長あたりの吸収係
数を導き出し、 $\lambda_1 = 1665.75 \text{ nm}$ で窒素希釈の場合 $9.1 \times 10^{-7} \text{ cm}^{-1}$ 、雰囲気希釈の場
合は $1.6 \times 10^{-6} \text{ cm}^{-1}$ であった。 $\lambda_2 = 1666.00 \text{ nm}$ における測定の場合、希釈媒質に関
わらず $1.0 \times 10^{-6} \text{ cm}^{-1}$ の値であった。

$\lambda_1 = 1665.75 \text{ nm}$ で雰囲気希釈した測定結果の近似曲線と理論的曲線の差は吸収
スペクトルと PLEC の共振スペクトルの畳み込みによって説明することができ
る。畳み込みによる測定結果に対する検討は 5.4 項で考察をする。



(a) λ_1 の波長における測定結果 (b) λ_2 の波長における測定結果

図 5-17 メタンガス測定試験結果及び理論曲線

5.4 BPF 適用 PLEC によるメタン濃度測定結果に関する考察

5.4.1 吸収・共振スペクトルの畳み込みによる測定結果に対する影響

図 5-17 において、 $\lambda_1=1665.75\text{nm}$ で雰囲気希釈した測定結果は、他条件の測定結果と異なり、理論曲線と外れていることが確認された。この測定結果と理論曲線の乖離要因が、吸収スペクトルと共振スペクトルの畳み込みに起因すると考え、吸収スペクトルと PLEC 共振スペクトルの畳み込みについて詳細に検討を行った。畳み込みについては付録あるいは参考文献 1、2 に詳しい。

本試験結果で畳み込みを検討するのは、対象の吸収スペクトルと PLEC 共振スペクトルの線幅に明らかな差が生じているためである。

今回使用した光源の FWHM は 5.1.1 で示したように $0.1\text{nm}(11\text{GHz})$ である。これに対して測定対象とした、 $\lambda_1=1665.75\text{nm}$ で雰囲気希釈した吸収スペクトルは、メタンと水分の吸収スペクトルが重畳しているスペクトルであり、FWHM は HITRAN データベースから、 $0.063\text{nm}(6.8\text{GHz})$ であることがわかる。

したがって、本試験で測定した結果は、この 2 つのスペクトルの畳み込みによって出力されたこととなる。

畳み込みの算出は、 $x(\nu)$ を畳み込まれたスペクトル形状関数、 $x(\nu)$ を吸収のスペクトルの形状関数、 $\delta(\nu - \nu)$ を共振スペクトルの形状関数とすると、次式のようになる。

$$x(\nu) = \int_{-\infty}^{\infty} x(\nu)\delta(\nu - \nu)d\tau \quad 5-6$$

この畳み込みの式を用いて、共振スペクトルの線幅を変化させ、畳み込まれたスペクトル形状を求めることができる。図 5-18(a)に FWHM 6.8GHz の吸収スペクトルを模擬したローレンツ形状を、図 5-18(b)に FWHM を 0.1GHz , 6.8GHz , 19.28GHz , 30.0GHz としたときの共振スペクトルを模擬したローレンツ形状を示

す。FWHM が広がることによってスペクトルの裾野も広がることになる。

この 2 種類の形状関数を用いて畳み込まれたスペクトル形状を求める。

畳み込みの結果が図 5-19 である。畳み込みでは、0.5GHz, 1.0GHz, 6.8GHz, 10.0GHz, 19.28GHz, 30.0GHz の FWHM を持つスペクトルを算出に用いた。図からも分かる通り、共振スペクトル形状が広がるほど畳み込まれたスペクトル形状も幅広くなり最大強度も低下していることがわかる。

実際に検出器で検出される強度は、この畳み込まれたスペクトルの積分値である。そこで、図 5-19 で求めたスペクトルの面積値を、最も線幅が狭い 0.5GHz を 1 として比較した結果が図 5-20 である。横軸は共振スペクトルの FWHM である。今回の使用した共振スペクトル線幅と同値の結果を図中赤丸で示した。

この結果から、今回試験で測定した畳み込まれたスペクトルは、0.5GHz の線幅を持つ共振スペクトルを用いた時と比べ 40%程度面積しか持たないことがわかる。したがって、これら畳み込みの検証の結果、試験によって得られた出力は狭線幅な光源を用いた時に比べ 40%程度吸収値が低下して測定されていたと考えられる。

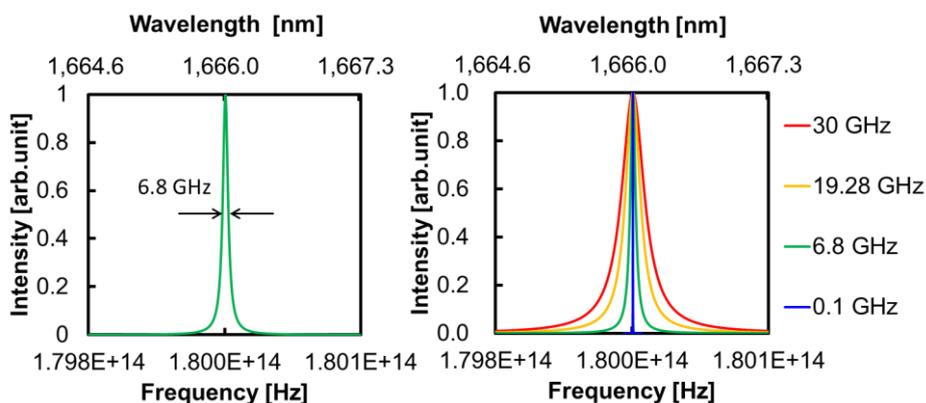
このことを明らかとするため、HITRAN データベースで算出される各濃度の吸収量と算出された吸収量を掛けた値、そして本試験で得た出力を図 5-21 に示す。ただし図 5-21 における計算は、 $\lambda_1 = 1665.75\text{nm}$ においてメタンを大気で希釈した場合に算出された吸収量(40%)ではなく、水分の吸収スペクトルによる吸収スペクトルの拡がりの影響を排除して簡単にするため、メタンを窒素で希釈した場合の吸収量(32%)を用いて算出している。

HITRAN による吸収率の算出は前項で詳述した試験条件と同様の、光路長、濃度、スペクトルを用いている。

図からも分かる通り、畳み込みによる出力の減少を加味しない場合、実験結

果と HITRAN による吸収量に大きく差異が生じている。しかしながら、畳み込みを考慮して 32%とした HITRAN シミュレーションは実験結果とほぼ同様の吸収量を示すことがわかる。

これらのことから、試験によって得られた近似曲線で得た共振器内の吸収損失と理論的な吸収損失が乖離していたのは、測定によるばらつきではなく、外部共振器の共振スペクトルが広がって吸収スペクトルの畳み込みによる影響であることが確認できた。



(a)吸収スペクトルを模擬形状関数 (b)共振スペクトルを模擬形状関数

図 5-18 畳み込み算出に用いたスペクトル形状

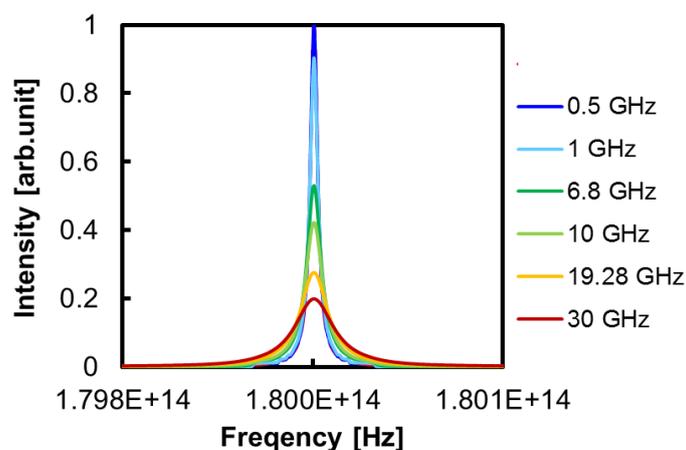


図 5-19 畳み込みによって算出したスペクトル形状

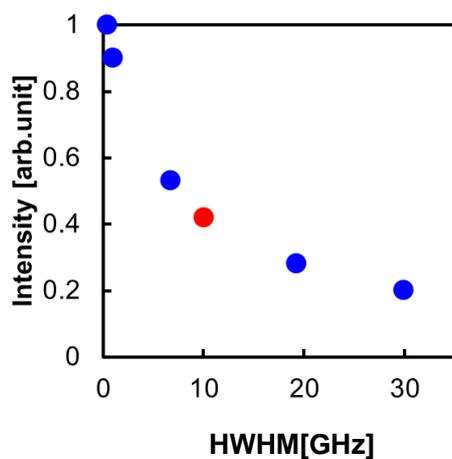


図 5-20 畳み込みによって算出したスペクトル形状の面積値の比較

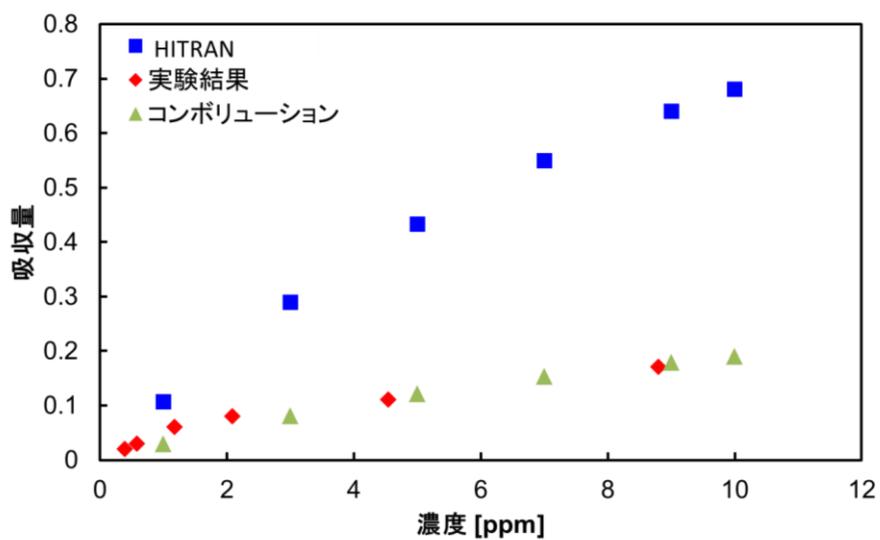


図 5-21 HITRAN による吸収率とこれに畳み込みによる影響を加味した吸収量と実験から得られた吸収量の比較

5.4.2 PLEC の測定感度と濃度換算値の精度に関する検討

これまで述べてきた実験結果から、ガスの吸収スペクトル測定に見合う分解能と波長可変性を有した PLEC を実現できたといえる。PLEC は基本的に高フィネスの Fabry-Perot 共振器を利用しているが、その内部光強度と吸収損失の関係から測定可能濃度領域や測定のダイナミックレンジがにおいて最も重要な検討項目として挙げられる。これらは、想定されるシステムの使用環境等を考慮して設計する必要がある。

3 章で述べた CEAS での吸収係数の算定式 3-63 から横軸濃度、縦軸を透過率とする感度曲線を得ることができる。

$$\frac{I_0}{I} \approx \exp(+\alpha d) \left(1 - \frac{\alpha d}{\ln R}\right) \quad 5-7$$

これは吸収係数 α 、共振器長 d 、ミラー反射率 R によって決定される。図 5-22 及び図 5-23 に、1ppm 時に 1×10^{-6} となる α 、 $d = 30\text{cm}$ 、 $R = 0.999$ として作図したものを示す。図からもわかるとおり、CEAS あるいはこれを利用する PLEC の感度は濃度に対して線形ではないことがわかる。さらに、図 5-23 からもわかるとおり、低濃度になるにつれて傾きが大きくなっている。すなわち、低濃度であればあるほど、わずかな透過率変化でわずかな濃度を測定できることを表している。しかしながらこのことは、強度変動、検出器雑音等のノイズが重畳すると測定値に対して大きな影響を及ぼす。

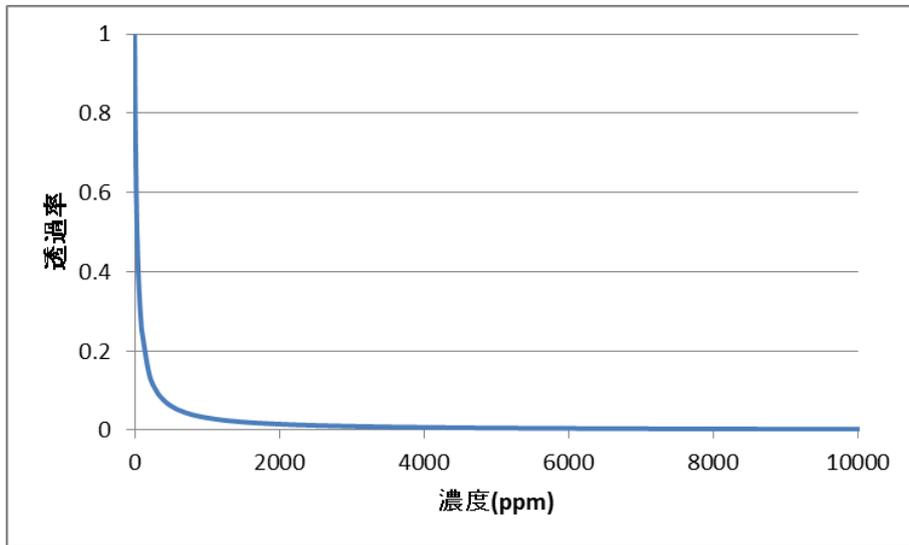


圖 5-22 CEAS 法感度曲線例(lin)

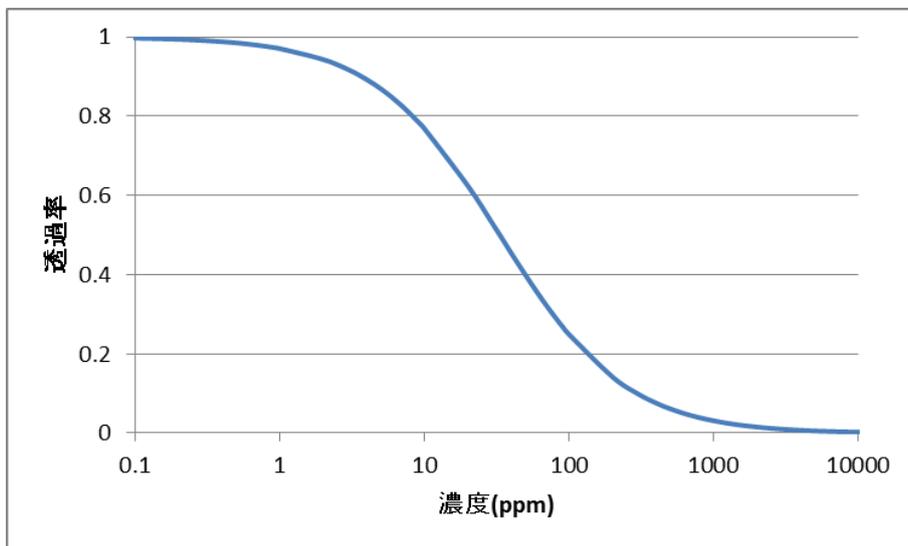


圖 5-23 CEAS 法感度曲線例(log)

実際にはこれに外乱の影響が重畳する。本研究で構築した装置では 0.5% 程度の強度変動が観測される。したがって、各濃度で測定される透過率は±0.5%の不確かさを持つことになる。

この不確かさは、図 5-19 に示すように不確かさ含んだシステムで測定される濃度に影響を与える。システムで測定される透過率の 0.5%不確からしさを、 $\pm\sigma_{0.5}$ とすると、0.5%不確からしさを含んだシステムで測定される濃度は $\mp\sigma_{ppm,0.5}$ となる。

また、感度曲線は線形ではないため、図 5-24 の通り $-\sigma_{ppm,0.5}$ と $+\sigma_{ppm,0.5}$ の絶対値は同値をとらない。この $\sigma_{ppm,0.5}$ が不確からしさを含んだシステムの検出限界値を決定する。

一方で、 $\sigma_{ppm,0.5}$ が測定すべき濃度(真の濃度: N_f)に対してどの程度幅を持っているかを算出するためには、 $\pm\sigma_{ppm,0.5}$ の絶対値の和

$$\Sigma = |-\sigma_{ppm,0.5}| + |+\sigma_{ppm,0.5}| \quad 5-8$$

を N_f で除することでその割合を求めることができる。これらの定義を表 5-7 にまとめて示す。

上述した $-\sigma_{ppm,0.5}$ と $+\sigma_{ppm,0.5}$ 及び Σ と Σ/N_f を表 5-8 に示す。例えば 0.5%の不確からしさを持つシステムで 1ppm の対象を測定した場合、測定される濃度($\sigma_{ppm,0.5}$)は 1.022ppm から 0.987ppm の範囲となる。そして、不確からしさの幅($|\sigma_{ppm,0.5}|$)は 0.043ppm であるから、これを 1ppm で除すると 0.0433(4.33%)が得られ、1ppm を測定しようとする、測定値は 4.33%の不確かさをもつことを意味することとなる。

図 5-25 に表 5-8 の値をプロットした。図から、 $\pm\sigma_{0.5}$ で生じる強度変動に対する各濃度における誤差の絶対値 $|\sigma_{ppm,0.5}|$ は 0ppm 近くから 1ppm 程度までは傾き

は緩やかであるが、1ppm から 100ppm にかけて大きく増加する。さらに濃度が増加すると 10000ppm を超える点から漸近傾向となる。

一方で、同領域における Σ/N_f は、0ppm 近くで最も大きく、100%を超える割合となっている。ここから濃度が増加するにつれ、割合は小さくなり 100ppm 程度で 1%程度に収まる。さらに濃度が高くなると、この割合はさらに縮小していく。

CEAS の測定限界値(ppm)は $\sigma_{ppm,0.5}$ で決定される。100ppm 付近の測定濃度は、光源の出力変動など装置の特性上 34%以上の不確かさを持つ。測定濃度に 5%未満の不確かさを得るためには、1ppm~1%の濃度であることがわかる。

この計算結果から、システムから受ける不確からしさは低濃度になるほど顕著に影響を及ぼすことがわかる。これらのことから、目的とする高感度の測定が可能であるが、最小検出感度、測定のダイナミックレンジ、誤差に対して、図 5-25 のような性能を示す図から各パラメータの値を調整して設計することが可能となる。

例えば図 5-26 のように、外部共振器の反射率を変化させることによって、濃度に対する CEAS 透過率の近似曲線から導かれる透過率の変化(実線)とバラツキの割合(破線)を見積もることが可能となる。ここで $\alpha = 1 \times 10^{-6} \text{cm}^{-1}$ 、 $d = 31 \text{cm}$ として計算した。表 5-9 には図 5-26 で計算に用いた反射率のときの実効光路長を示す。

各反射率から求められる近似曲線を比較すると、反射率を変化させても測定のダイナミックレンジは変化しないことがわかる。測定濃度のバラツキも同様の変化を示している。したがって CEAS による濃度測定をする際には、外部共振器で決定されるダイナミックレンジを考慮してシステムを設計する必要がある。

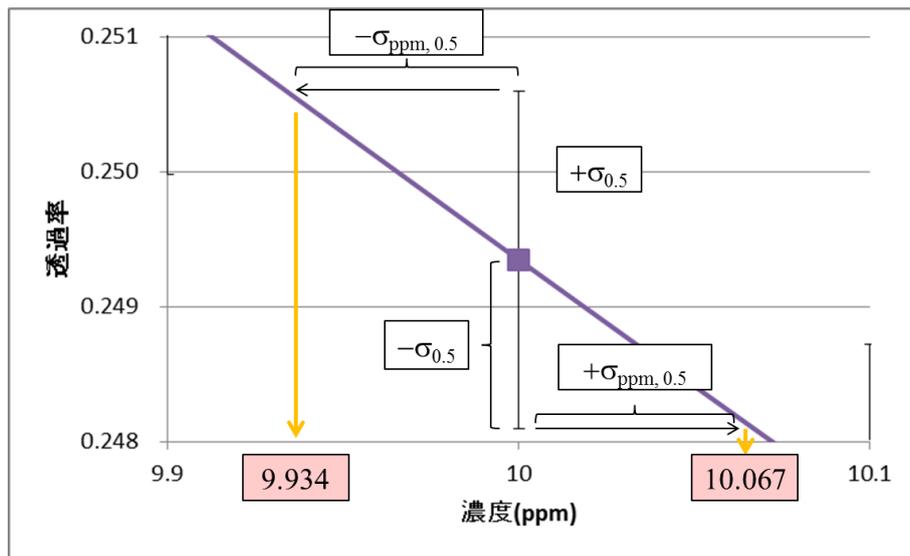


図 5-24 0.5%の強度不確からしさによる測定濃度誤差

表 5-7 本項で定義した不確からしさに関する代数

	定義
$\sigma_{0.5}$	0.5%不確からしさ
$\pm\sigma_{\text{ppm},0.5}$ (ppm)	$\sigma_{0.5}$ による濃度
Σ (ppm)	$\pm\sigma_{\text{ppm},0.5}$ の絶対値の和
Σ/N_f (%)	Σ を真の測定濃度(N_f)で除したもの

表 5-8 各濃度における 0.5%不確からしさを求めた測定濃度の不確からしさを

	濃度(ppm)							
	0.01	0.1	1	10	100	1000	10000	100000
$-\sigma_{ppm,0.5}$ (ppm)	-	0.1172	1.022	10.07	100.50	1003.87	10012.5	100016.00
$+\sigma_{ppm,0.5}$ (ppm)	0.027	0.0829	0.978	9.93	99.50	996.16	9987.5	99984.00
$ \sigma_{ppm,0.5} $ (ppm)	0.027	0.0343	0.043	0.13	1.00	7.71	25	32.00
$ \sigma_{ppm,0.5} / N_f(\%)$	268	34.3	4.33	1.33	1.00	0.77	0.25	0.03

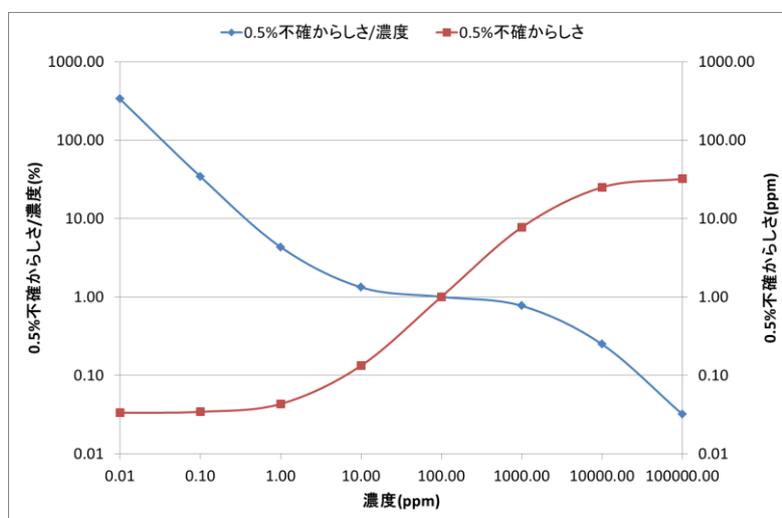


図 5-25 0.5%不確からしさを求めた濃度

及び不確からしさを濃度で割った値

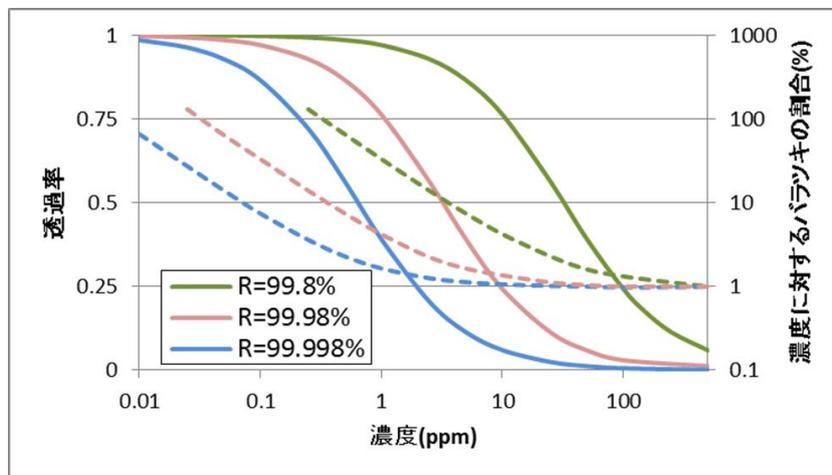


図 5-26 外部共振器反射率を変化させた際の透過率(実線)及び測定される値のバラツキ(破線)

表 5-9 図 5-26 における外部共振器反射率におけるの実効光路長

反射率(%)	実効光路長(km)
99.8	0.31
99.98	3.1
99.9998	31

5.5 5章のまとめ

本章では、1.5 μm 帯半導体光源と外部共振器を組み合わせ、さらに波長可変性をもつ BPF モジュールを適用しメタン測定を行った。

BPF モジュールと AR コートした光源を組み合わせ、BPF の光透過角度を変化させて共振可能波長域を評価した所、1640nm から 1682nm までの 42nm の範囲で波長を選択できることが確認できた。

さらに BPF を適用したシステムの共振スペクトル線幅をスペクトルアナライザで測定した所、BPF1 枚で 0.856nm(93.1GHz)、BPF2 枚で 0.655nm(71.3GHz)、BPF2 枚と外部共振器を組み合わせると 0.186nm(20.2GHz)という狭い帯域を持つスペクトルが得られた。

これらのスペクトル特性を持つシステムを用いて、多ガス検出(他成分の吸収スペクトルを分離して測定すること)可能かどうか分光試験を実施した。

試験では 2 波長を BPF により波長を選択してさせて波長可変性を評価するとともに、各波長において、メタンと水分を混合させた条件で行った。選択的に共振させた 2 波長は、メタンのみの吸収スペクトルが存在する波長と、メタンと水分の吸収スペクトルが重複する波長である。これらスペクトルは中心波長で 0.25nm 異なって隣接している。それぞれのスペクトルを利用してメタン計測を行い、メタンガスの希釈媒質を窒素および大気とすることで、本研究で構築したシステムが他ガス(本研究では水蒸気)からの干渉が生じていないスペクトルを任意に選択可能なことを示すことが可能となる。

BPF 角度を変化させて対象となる吸収スペクトルに同調するように共振スペクトル中心波長を調整した結果、測定対象スペクトル中心波長に対し 0.01nm 単位のずれで共振でき、2 波長の間隔は 0.26nm であった。また、共振させたスペクトルの FWHM は 0.20nm(23.8GHz)~0.22nm(21.7GHz)と 20GHz を少し超える程

度であった。測定対象の大気圧下での吸収スペクトルの FWHM が 0.05nm(5GHz) 程度であることから、共振スペクトルは 4 倍程度線幅が広いと考えられる。

これらの共振スペクトルを用いてメタン濃度測定を実施した。HITRAN による解析の結果、測定対象としたメタン吸収スペクトルの 1 つは水分吸収スペクトルの影響が強く現れ、もう一つはほとんど干渉の影響が現れないことがわかっている。試験では、窒素希釈されたメタンの標準ガスを、窒素あるいは大気で希釈して、メタン濃度を変化させた。

試験の結果、干渉の影響が現れるスペクトルの波長での測定では、希釈媒質の違いによって吸収測定結果に差異が生じた。具体的には大気希釈したメタンの測定では窒素希釈時と比べて吸収が多くなっていた。この差異は水分の吸収による影響であると考えられる。一方で、干渉の影響が現れないスペクトルの波長における測定では、希釈媒質に関わらず、ほぼ同一の測定結果となった。

これらのことから、本研究で構築した BPF を利用した PLEC システムは、0.26nm 離れた吸収スペクトルを容易に波長同調して、安定に制御して共振させる事が可能であることを示した。水分を含む大気で希釈したメタンの濃度測定を実施した結果、水分の影響を回避して測定できることが確認できた。

本性能を持っていれば、多成分測定において、構成成分同士の干渉を回避して測定可能となる。干渉が生じていても畳み込みを考慮すれば濃度測定可能な場合もあるが、干渉成分スペクトルの吸収特性把握及びプログラミングを利用した解析システムとデータベースの構築が必須となる。

ただし、システムのダイナミックレンジは、遥かに広いとは言えず。CEAS 法では感度が濃度に対して非線形なことから、システムに 0.5% 程度のばらつきが重畳するとダイナミックレンジは 3~4 ケタ程度の範囲となる。このダイナミックレンジは反射率、ミラー間距離等を変化させても同様の値をとる。

第5章 参考文献

- 1) L. Pauling, A. B. Robinson, R. Teranishi, and P. Cary, Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A. **68**, 2374 (1971).
- 2) B. O. Jansson and B. T. Larsson, J. Lab. Clin. Med. **74**, 961 (1969).
- 3) W. Cao and Y. Duan, Clin. Chem. **52**, 800 (2006).
- 4) S. A. Kharitonov, D. Yates, R. A. Robbins, P. J. Barnes, R. Logan-Sinclair, and E. A. Shinebourne, Lancet **343**, 133 (1994).
- 5) R. P. H. Logan, S. Dill, F. E. Bauer, M. M. Walker, A. M. Hirschl, P. A. Gummett, D. Good, and S. Mossi, Curr. Sci. **3**, 915 (1991).
- 6) M. R. McCurdy, Y. Bakhirkin, G. Wysocki, R. Lewicki, and F. K. Tittel, J. Breath Res. **1**, R1 (2007).
- 7) C. Wang and P. Sahay, Sensors **9**, 8230 (2009).
- 8) M. J. Henderson, B. A. Karger, and G. A. Wrenshall, Diabetes **1**, 189 (1952).
- 9) H. Angus Macleod, Macleod: 光学薄膜原論, アドコム・メディア (2013).
- 10) 李 正中, アルバック, 光学薄膜と成膜技術, アグネ技術センター (2002)
- 11) R. Someya, T. Imamura, T. Okamoto, N. Toyoshima, M. Asobe, K. Tei, and S. Yamaguchi, CLEO-EUROPE 2015, CH-P.29, Munich, Germany (2015).
- 11) C. Dufour, and A. Herpin, Opt. Acta **1**, 1 (1954).
- 12) P. H. Lissberger, J. Opt. Soc. Am. **54**, 121 (1959).
- 13) P. H. Lissberger, and W. L. Wilcock, J. Opt. Soc. Am. **49**, 126 (1959).
- 14) C. R. Pidgeon, and S. D. Smith, J. Opt. Soc. Am. **54**, 1459 (1964)
- 15) R. Someya, T. Imamura, T. Okamoto, H. Hatano, N. Toyoshima, K. Tei, and S. Yamaguchi, Japanese J. Appl. Phys. **55**, 032401 (2016)

第6章

まとめと今後の展望

本研究では、これまで可視光領域で研究が進められてきた外部ロック型外部共振器(Passibly Lock External Cavity : PLEC)について、近赤外領域である 1.5 μ m 帯に適用し、高感度化を計った。特に、従来の PLEC が持つ課題の一つである共振波長の制御について検証した。

通常の PLEC は、光源のもつ数 10nm オーダーのゲイン領域と、外部共振器を構成する高反射ミラーの持つ数 nm の反射帯域を波長領域で一致させることによって共振する。また、PLEC の外部共振器が共振周波数の基準であり、外部共振器によって選択された周波数情報が光源にフィードバックされることによって共振する。この共振システムは、一般的な外部共振器を利用した共振システムに比べて容易に安定共振させることが可能である。一方で、広帯域なゲイン領域を持つが故に、外部共振器内の利得バランスが崩れると、所望の波長領域の共振が妨げられてしまうという不安定な要素を含んでいた。

そこで、この課題解決のために、ファイバーブラッググレーティング(FBG)及びバンドパスフィルタ(BPF)を波長制御素子として PLEC に適用した。加えて、波長制御素子を適用することで光源の持つ幅広い利得領域を活かし、対象の制限なく測定可能であるか実験を通じて検証した。

PLEC は共振器内損失変化に敏感に反応しその共振波長中心が揺らいでしまう可能性がある。システムに対して適当な濃度である対象を測定する場合には、共振波長の揺らぎは無視できる程度であり、これまでの研究では大きく影響を及ぼすことはなかった。しかし、システムの最適な測定濃度に対して数桁高い濃度の物質を測定しようとする、濃度が高いために対象の光吸収が過大となり、損失とみなされるため過大な吸収は外部共振器内の利得バランスを崩してしまう。その結果、共振波長は、目的の波長とは異なる外部共振器内で最も利得が高い波長となってしまう。濃度の変動によって、それまで測定に利用して

いた波長とは異なる波長で共振するために影響を及ぼしてしまう。

そこで、特定の波長域のみ反射する FBG 素子を PLEC に適用し、複合共振器を構成することで、PLEC の共振可能な波長帯域を制限し、光源のもつ利得領域、外部共振器のもつ帯域そして FBG の反射帯域の組み合わせによって決定される波長で共振させることが可能であるか検証し、実際に FBG を PLEC に適用させた装置を構築し、アセチレンの濃度測定を通じて 4 桁近い測定ダイナミックレンジを PLEC に具備させることが可能となった。

FBG を具備させることによって波長の制御及び測定ダイナミックレンジの拡大を実現することができたが、FBG のもつ帯域幅は数 nm と非常に限定的なため、測定対象に合わせた FBG を用いて装置を構築する必要がある。そのため、本来 PLEC 光源のが持つ広い利得領域を十分に活用することができなくなるという課題が生じた。

そこで、この課題を解決すべく、誘電体膜による通信用狭帯域 BPF に着目し適用を検討した。

BPF は FBG と異なり空間的な結合が必要となるが、入射角度を変化させることによって、見かけ上のフィルタ厚を変化させ、BPF の透過中心波長を変化させることが可能となる。さらに近年ではフィルタの透過特性、特に透過率及び透過帯域帯域制御技術が緻密化しているため、極高透過率、狭帯域が実現されるようになってきている。この特性を利用できれば LD の持つ利得帯域や PLEC システムの利点を十分に発揮可能となる。

本研究で使用した BPF において、光の入射角度変化による波長変化可能幅が 42nm 程度となることがわかった。また、2 枚の BPF 及び PLEC を組み合わせる事によって、PLEC が共振するスペクトルの半値半幅(FWHM)を 0.2nm(20.3GHz)まで狭帯域化できることを確認した。

さらに、波長選択性を評価するため、わずか 0.25nm しか離調していない 2 つの隣り合うメタンの吸収スペクトルの測定を行った。さらにこの 2 つのスペクトルの一方には水の吸収スペクトルが同調している。測定では、水の吸収スペクトルの干渉に関する影響の有無も評価した。

本試験を実施することによって、BPF 適用 PLEC の狭線幅、高波長分解能だけでなく、測定対象吸収スペクトルに対する他ガスからの干渉が回避可能であることを確認することができる。試験によって、1ppm を下回る濃度のメタンガス及び大気中の水蒸気の測定を行い、大気圧下で水蒸気の吸収スペクトルを回避しながらメタンの吸収スペクトルを十分に捉えることが可能であることを示した。

さらに、この試験中で吸収スペクトルと共振スペクトルのコンボリューションから、スペクトル同士の干渉について基礎的な立場から評価を行った。

本研究で評価した結果及び成果によって、簡易に共振波長を変化可能かつ高波長分解でをもつ超長光路な吸収分光システムを構築することができた。このことから、これまで測定対象に合わせて装置を構築していた従来の分光装置と一線を画す、対象を選ばず、同時に数種の対象を測定可能な分光装置が実現可能となった。このことから本研究で開発したレーザー分光分析装置は様々な測定を実現することが可能となり、人体の呼気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。

論文等公表に関する実績

1. 本論文に関わる公刊論文・国際学会論文集・国内学会発表の実績

論文誌公表

- 1) R. Someya, T. Imamura, T. Okamoto, H. Hatano, N. Toyoshima, K. Tei, and S. Yamaguchi, “Performance Characteristics of a Passively-Locked Cavity Enhanced Absorption Spectrometer with Wideband-Tunable Multi-Mode Near-Infrared Light Source”, Japanese Journal of Applied Physics 55 (2016) 032401 (6pp) <http://dx.doi.org/10.7567/JJAP.55.032401>.

論文集(国際学会)

- 1) R. Someya, T. Imamura, T. Okamoto, N. Toyoshima, M. Asobe, K. Tei, and S. Yamaguchi, “Laser Absorption Trace Gas Monitor with a Tunable High Finesse External Cavity for Clinical Breath Analysis” Proceedings Article, CLEO-EUROPE 2015, CH-P.29, Munich, Germany June (2015).
- 2) R. Someya, T. Imamura, Y. Imai, K. Tei, and S. Yamaguchi, “A Study of Trace Gas Detection Based on Cavity Enhanced Absorption Spectroscopy (CEAS) for Power Transformer Diagnosis”, Proceedings Article, MJIT-JUC Joint International Symposium 2013 PS-45 Hiratuka, Japan November (2013)
- 3) R. Someya, T. Imamura, Y. Kanazawa, H. Hatano, H. Takahashi, K. Tei, and S. Yamaguchi, “A Study of Trace Gas Detection Based on Cavity Enhanced Absorption Spectroscopy (CEAS) for Power Transformer Diagnosis”, Proceedings Article, The 10th Conference on Lasers and Electro-Optics, Pacific Rim (CLEO-PR 2013) THF3-3 Kyoto, Japan July (2013)

国内学会発表（講演予稿・論文集）

- 1) 染谷 竜太, 今村 武, 幡野 浩, 岡本 徹志, 山口 滋, “広帯域レーザー光源と狭帯域フィルタを用いた外部共振器型呼気検知用微量ガスセンサの開発”, 11a I 04, レーザー学会学術講演会第 35 回年次大会(2015)
- 2) 今村 武, 染谷 竜太, 山田 慎, 山口 滋, “油入変圧器劣化診断用レーザーセンサー技術の開発”, 平成 24 年 電気学会 基礎・材料共通部門部門大会(2012)
- 3) 高橋 肇, 上場 康弘, 鄭 和翊, 山口 滋, 染谷 竜太, 今村 武, 山田 慎, “油中アセチレンガス検出のためのレーザーセンサー技術の研究開発”, レーザー学会学術講演会第 32 回年次大会 (2012)
- 4) 染谷 竜太, 今村 武, 山田 慎, 山口 滋, “油入変圧器劣化診断用レーザーセンサー技術の開発”, 平成 23 年電気学会 電力・エネルギー部門大会(2011)
- 5) 染谷 竜太, 今村 武, 山田 慎, 山口 滋, “キャビティリングダウン分光を用いた油中ガス分析装置の検討”, 平成 23 年 電気学会 全国大会(2011)
- 6) 今村 武, 染谷 竜太, 平井 匡平, 菊川 学, 山口 滋, “半導体レーザーを用いた近赤外分光法による油中ガス成分の検出”, 日本分析化学会 第 59 年会 (2010)

2. その他の実績

- 1) 稲数 幸祐, 小布施 大志, 岡田 桂祐, 石川 綾乃, 許 倩南, 染谷 竜太, “ア
ミューズメントマシンとゲームセンター” 電気学会誌 136(7):438-441 ·
January 2016 DOI: 10.1541/ieejjournal.136.438
- 2) K. Maeda, S. Kuwabara, R. Yamashita, R. Someya, K. Tei, and S. Yamaguchi,
“Sensitive oxygen detection using second harmonic generation of a
telecommunication band semiconductor laser”, Proceedings Article, 11th
Conference on Lasers and Electro-Optics Pacific Rim (CLEO-PR) (August 2015
Busan Korea) DOI: 10.1109/CLEOPR.2015.7376433
- 3) M. Asobe, Y. Takemiya, S. Rin, Y. Matsuya, T. Aoki, A. Katoh, R. Someya, A.
Tokura, H. Takenouchi, and S. Yamaguchi “Real time detection of formaldehyde
using PPLN based mid-infrared laser for study of sick house syndrome”, JTU5A,
Technical Digest, Conference on lasers and electro optics CLEO2015 (2015)
- 4) 稲数 幸祐, 高橋 亮輔, 小布施 大志, 矢崎 雄馬, 竹原 純平, 染谷 竜太, “量
子コンピュータ”, 電気学会誌 135(12):843-846 · January 2015, DOI:
10.1541/ieejjournal.135.843
- 5) T. Nishimoto, Y. Kato, R. Someya, J. Sato, T. Nakamura, S. Yamaguchi, K. Nanri,
and T. Fujioka, “A Compact, Cylindrical Multi-pass Cell for Sensitive Detection of
Gas Absorption” レーザー研究 Vol. 36(2008) No. APLS pp.1276-1278 (The
Review of Laser Engineering Supplemental Volume 2008)

謝辞

本研究は、東海大学大学院 総合理工学研究科 総合理工学専攻において、同教授 山口滋博士の指導の下行ったものです。

本論文の作成に当たり、東海大学理学部物理学科教授 鄭和翊博士、東海大学理学部化学科 大場武教授、東海大学工学部電気電子学科 遊部雅生教授、東海大学工学部航空宇宙学科 堀澤秀之教授ならびに東海大学理学部物理学科教授 山口滋博士には、本論文を審査していただくともに、示唆に富む意見を頂きました。ここに深く感謝の意を表します。

また、株式会社東芝 電力・社会システム技術開発センター 高機能・絶縁材料開発部の皆様には陰ながらご援助頂き心より感謝いたします。特に平野嘉彦部長、幡野浩主幹、岡本徹志グループ長ならびに今村武主務には博士課程進学を快く受け入れて頂き、応援して頂き感謝に堪えません。さらに株式会社東芝 ヘルスケア社 豊嶋直穂子参事には本研究に関連するご援助を頂き大変感謝しております。

実験の実施に関しては山口・鄭研究室メンバーの協力を頂きました。特に進学前より様々な測定をしてくださった高橋肇さん、博士課程進学後の研究室修士同期として昼夜問わず議論や試験を援助頂いた伊藤瑠美さん、小池駿輝さん、そして、論文をまとめるにあたり多大なる援助を頂いた前田和夫さん、山下隆太郎さん、近藤瞭さん、皆様への感謝の念に堪えません。

最後に、進学という我儘を、何も言わずに送り出し見守ってくれた妻の詩織と、無事に生まれてきてくれた娘 結花に心よりの謝意を表し、結びとしたいと思います。