

気体のレーザー分光分析技術 に関する研究

杉山 直
2012 年 2 月

早稲田大学審査学位論文（博士）

気体のレーザー分光分析技術に関する研究

杉山 直

早稲田大学大学院情報生産システム研究科

2012 年 2 月

目 次

第 1 章 研究の概要	1
1.2 主な研究項目	5
第 2 章 近赤外領域の吸収スペクトル	7
2.1 概要	7
2.2 吸収スペクトルの特性	9
2.2.1 ランベルト・ベールの法則	9
2.2.2 分子運動	10
2.2.3 赤外吸収の選択律	13
2.2.4 吸収スペクトルの形状	15
2.2.5 雑音	22
2.3 吸収スペクトルの選択	26
2.3.1 概要	26
2.3.2 測定波長域	27
2.4 吸収スペクトルの分離	28
参考文献 (第 2 章)	30
第 3 章 差周波発生と吸収スペクトルの測定	31
3.1 概要	31
3.2 疑似位相整合	31
3.3 差周波発生	36
3.4 差周波発生の実験結果と理論値の比較	39
3.5 2~10 ミクロン帯への適応の検討	41
3.6 スペクトル形状の圧力依存性	43
参考文献 (第 3 章)	47

第4章 標準ガス発生装置とマルチパスセル	49
4.1 概要	49
4.2 標準ガス発生装置	49
4.3 マルチパスセル	51
4.3.1 共振器の安定条件	51
4.3.2 マルチパスセルの解析	52
4.3.3 マルチパスセルの動作	55
参考文献 (第4章)	57
第5章 近赤外領域でのレーザー分光	59
5.1 概要	59
5.2 実験構成	59
5.3 実験結果	60
5.4 大気中での吸収分光測定への適用	63
5.5 1.5 ミクロン帯での測定	65
5.6 プロトタイプモデル	66
参考文献 (第5章)	68
第6章 フォトニックバンドギャップファイバーとイオンビーム加工	71
6.1 概要	71
6.2 フォトニック結晶	73
6.3 フォトニック結晶ファイバー	76
6.4 イオンビームによる加工	78
参考文献 (第6章)	82
第7章 フォトニックバンドギャップファイバーを用いたレーザー分光	85
7.1 概要	85
7.2 フォトニックファイバーセル	86
7.3 微小流量用標準ガス発生装置	88

7.4 フォトニックファイバーセルを用いたレーザー分光	91
7.4.1 実験構成	91
7.4.2 実験結果	95
7.4.3 測定感度	97
7.5 プロトタイプモデル	99
参考文献 (第7章)	101
 第8章 結論	 103
8.1 主な研究成果	103
8.2 想定される応用分野	104
8.3 今後の展望	105
8.4 FTIR との比較	108
参考文献 (第8章)	109
 発表論文	 111
学術誌原著論文	111
学会発表	112
書籍	116
特許	116
研究助成	117
 謝 辞	 119

第 1 章 研究の概要

1.1 背景

半導体製造、石油プラントや発電施設などの分野ではプロセスを所望の条件に維持し、高機能の製品を安定して生産していく必要がある。環境化学物質のモニタリング、ライフサイエンス、医療分野などでは測定条件に影響されない安定な分析技術が必要とされる。これらの実現には実験室で使用されている分析技術をラインの計測機器として利用できる分析技術や装置の開発が必要である。

波長可変レーザーを用いて気体の吸収スペクトルを測定するレーザー分光分析技術は、原理的には極めて優れた分析手法であり、レーザーの発明とほぼ同時期からその有用性が指摘されてきた。しかし、現在でも、最先端の生産設備、環境計測、医療装置などの分野で実用に耐えうる装置はほとんど存在していない。その主な理由は、レーザー分光分析技術を in-situ^(*) で実現するために必要な波長可変レーザーやガスセルなどの適切なハードウェアが存在しなかったためである。

(*) in-situ (インサイチュ) はラテン語で「本来の場所にて」という意味で、現在は「その場」という意味で用いられる。

第1章 研究の概要

レーザー分光法では、波長可変レーザーを使用しその出力光をガスに入射しその出力を検出器で受光する。波長可変レーザーの波長とセル内のガスの吸収波長が合致した波長ではレーザー光が吸収され、その吸収量を検出することでガスの濃度を測定することができる。レーザー光は白色光源と比較し単位スペクトル当たりの光パワーが一般的には 10^3 倍以上大きく、S/N は光パワーの平方に比例するため、ノイズが少なく、気体の吸収スペクトルのように線幅の狭い場合でも、高感度の測定が可能である。

本研究の目的は、レーザー分光法を実験室から in-situ へ適応させるための装置を実現することである。本論文はこれらの研究結果をまとめたもので、論文は8章から構成されている。以下、第2章以降について概説する。

第2章「近赤外領域の吸収スペクトル」

本章では、近赤外域での気体の吸収スペクトルについて、スペクトルの形状、測定時に発生する雑音などについて記した。また、低濃度のアンモニアガスを大気中で測定する際に、他の成分の影響が少ない測定波長域の選定とその分離方法を記した。特に、特定の吸収スペクトルを他のスペクトルと分離を実現するためには、スペクトルの圧力広がりやを低減することが有用であることをシミュレーション等により示した。

第3章「差周波発生と吸収スペクトルの測定」

本章では、非線形材料である PPLN(Periodically Poled Lithium Niobate) の設計と実験結果について記した。波長可変レーザーは、2つのレーザーと波長変換結晶で構成され、PPLN を用いた疑似位相整合 (QPM, Quasi Phase Matching) による差周波発生 (DFG, Differential Frequency Generation) を行う構成とした。従来、波長変換を行うには非線形結晶が必要であり、ニオブ酸リチウム等バルクの非線形結晶が用いられてきたが、本研究では、非線形効果の効率が従来の結晶に比べて1桁以上高い QPM を用いた素子を用いた。その結果、装置全体の小型化、低コスト化も期待できる。PPLN により2つのレーザー光の差周波を発生させ、波長 $1.9\mu\text{m}$ 帯で波長走査幅 200nm の波長可変レーザーを実現した。また、将来必要と考えられる中赤外、波長 2 から $10\mu\text{m}$ 帯での波長可変レーザーに関しての基本的な設計について記した。

また、この波長可変レーザーを用いて、アンモニアガスの圧力とスペクトル形状について、実測とシミュレーション結果を比較し、それらが一致していることから、波長可変レーザーが吸収スペクトルの測定に影響を与えていないことを実験的に確認した。

第4章「標準ガス発生装置とマルチパスセル」

本章では、近赤外域でのレーザー分光分析に使用する「標準ガス発生装置」と「マルチパスセル」について、その構成と特性について記した。

分光スペクトルの分析精度の定量化や装置の校正などを行うためには、濃度が正確に制御されたガスが必要である。そのために、標準濃度のガスを生成する装置を製作した。生成されるガスの濃度は国家標準にトレーサブルである。今回試作したアンモニアの ppb レベルの標準ガスでは希釈ガスに ppb レベル以下のガスが必用なため液体窒素からアンモニアを完全分離した希釈ガスを使用した。マルチパスセルは、凹面鏡を対向して配置したガスセルで、凹面鏡の間を光が多往復することで通常の数 10 倍以上の長い光路長、つまり高い測定感度を得ることができる。一定の体積のガスセルで光路長を長くするには、ガスセル内部で光を多重に往復させる方法が簡便である。このようなガスセルをマルチパスセルと呼ぶ。光学的に安定なガスセルを実現する条件を求めた。

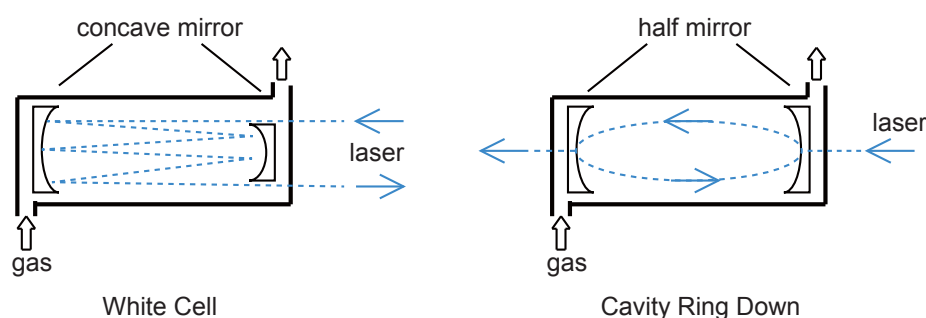


図 1.1 ガスセルの構成例

第5章「近赤外領域でのレーザー分光」

本章では、標準ガス発生装置とマルチパスセルを用い、近赤外域での分光分析を行った。測定波長域は第2章で検討した結果を用い、波長可変レーザーは第4章に記した PPLN による差周波発生を使用したレーザーを用いた。受光素子は、新たに開発した近赤外域まで高感度な量子井戸型光検出器を使用した。その結果、ほぼ量子限界に近い測定感度でアンモニアガスの測定を行うことができた。これらの成果を実証するためにプロトタイプモデルを製作した。また、汎用のレーザー単独で波長 1.5 μm 帯での測定可能性についても実験を行った。

第1章 研究の概要

第6章「フォトニックバンドギャップファイバーとイオンビーム加工」

本章では、フォトニックバンドギャップファイバーの概要とイオンビームを用いた端面の加工法について記した。フォトニックバンドギャップファイバーは中空の穴があるため、機械的な研磨を行うと、研磨した屑がコア部分に入り込んでしまう。この研磨屑を取り除くのは非常に困難である。そこで、研磨以外の方法による端面の加工法が必要となり、イオンビームによる加工を試みた。レーザー顕微鏡による評価では、コア部分はほぼ平坦で周辺部の端で $2\mu\text{m}$ 程度の盛り上がりが見られる。レーザー光は中央コアに集中するので、実用上問題のない平坦度が得られた。

第7章「フォトニックバンドギャップファイバーを用いたレーザー分光」

マルチパスセルは、きわめて高感度かつ再現性が高い測定をすることができる。しかし、微量のガスの測定や、たとえば、航空機へ搭載するために装置全体を 20kg 以下にしたいという要求に対しては適応できない。そこで、これらに対応するために、コア部が中空であるフォトニックバンドギャップファイバーをガスセルとして用いることで、従来のおよそ 10 万分の 1 の体積のガスであっても高感度に測定できる実用的な計測装置を開発した。被測定ガスが微量であるという特長を生かしながらガスの置換にも対応できる汎用性のあるガスセル構造とし、産業上の応用範囲の広いアンモニアガスについて、量子限界に近い測定感度を得ることができた。また、微小流量に対応した標準ガス発生装置を製作し、濃度が制御された状態で分光スペクトルの分析が行えるようにした。また、光学系のプロトタイプモデルと微量ガスのサンプリング装置を開発した。

第8章「結論」

本章では、本研究で得られた成果を総括し概説した。本研究の主な成果は、従来 30 分ほどの測定時間を要したガスの測定について、ほぼリアルタイムで ppb レベルの感度での測定を実現し、フォトニックバンドギャップファイバーを用い、体積が、 $8\times 10^{-5}\text{ml}$ と極めて微量な気体の in-situ 計測を実証し、さらに、これらを可搬性のある装置として実証したことである。主な研究成果を従来例と比較し一覧にまとめた。最後に発表論文などをまとめた。

1.2 主な研究項目

本研究はレーザー分光分析という古典的な手法に現代のデバイスを適応させることで in-situ 計測の実現性を与えたものである。本研究により、装置の利便性、信頼性が高まり、生産プロセスなどの分野で、歩留まりの向上、生産時間やコストの低減に寄与し、環境計測、医療、ライフサイエンスなどの分野で広く社会に貢献できることを期待するものである。

主な研究項目は以下の通りである。

- (1) PPLN による差周波発生をもちいた近赤外域の波長可変レーザーの研究
- (2) 大気中でアンモニアの測定に適した吸収線の選択
- (3) 標準ガス発生装置の開発
- (4) マルチパスセルの開発
- (5) 近赤外域でのレーザー分光
- (6) フォトニックバンドギャップファイバーのイオンビームによる加工
- (7) フォトニックバンドギャップファイバーを用いたレーザー分光
- (8) プロトタイプモデルの製作

第1章 研究の概要

第2章 近赤外領域の吸収スペクトル

2.1 概要

本章では、近赤外域での気体の吸収スペクトルについて、スペクトルの形状、測定時に発生する雑音などについて記した。また、低濃度のアンモニアガスを大気中で測定する際に、他の成分の影響が少ない測定波長域の選定とその分離方法を記した。特に、特定の吸収スペクトルを他のスペクトルと分離を実現するためには、スペクトルの圧力広がり低減することが有用であることをシミュレーション等により示した。

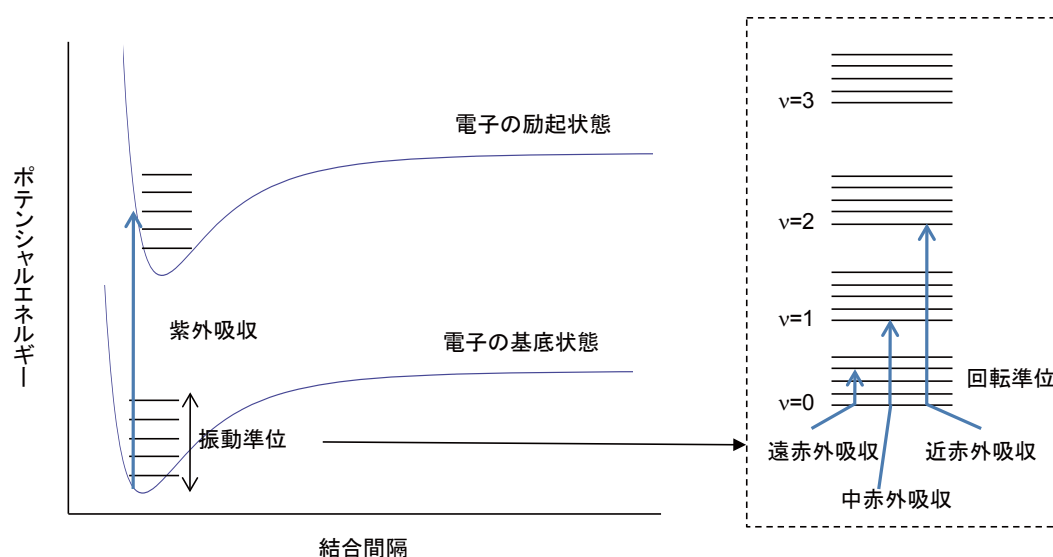


図 2.1 分子のエネルギー準位と吸収バンド

第2章 近赤外領域の吸収スペクトル

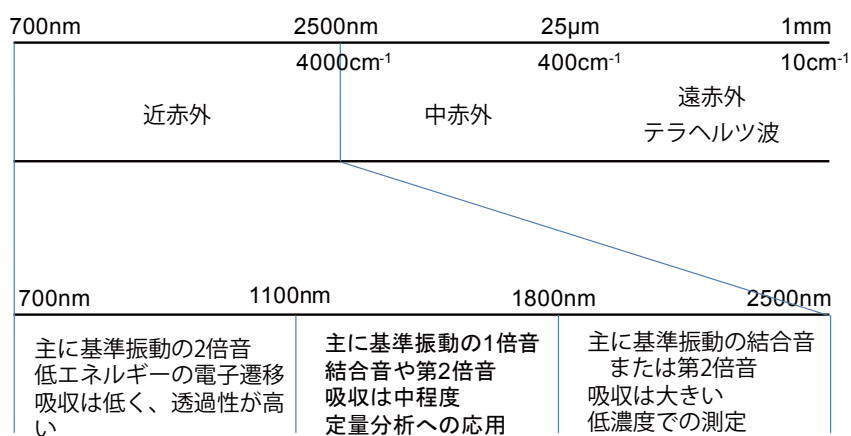


図 2.2 赤外光の分類

赤外分光の特長は、物質の状態分析が可能であり、in-situ（その場）測定に優れていることである。

測定対象とする物質に関して、赤外領域の光の吸収や発光を赤外光の波数の関数として計測すると、赤外スペクトルを得ることができる。赤外スペクトルには多くの場合、分子振動の倍音や結合音のスペクトルが観測される。振動スペクトルは物質固有の情報であり、物質の同定に優れている。また、物質の存在状態、気体、液体、固体、溶液などの状態が異なると同じ物質でも異なるスペクトルを与える。さらに物質の分子構造、感応基、幾何異性、水素結合、化学結合の状態、周囲の環境などや、固体構造に関する知見を与える。赤外スペクトルを用いて、物質の構造やダイナミックスの研究を行う実験法が赤外分光法である。レーザー分光法やフーリエ分光法などの発展に伴い高感度・高精度測定が可能となり、赤外分光法は研究開発における機器分析法の一つとして欠かせないものとなっている^(2.1 2.2 2.3 2.4)。

光は電磁波であり、その波長 λ 、振動数 ν と速度 c に関して、以下の関係が成り立つ。

$$c = \lambda \nu \quad (2.1)$$

波長が約 0.7 μm から 1 mm くらいまでの領域を一般に赤外と呼ぶが、さらに細かく分類して、波長 0.7 ~ 2.5 μm の領域を近赤外、2.5 ~ 25 μm の領域を中赤外、25 μm 以上の領域を遠赤外と呼ぶことが多い。最近では、テラヘルツ分光法の発展とともに波長 30 μm ~ 1mm の領域をテラヘルツ光と呼ぶ。

赤外分光では、波長や振動数の代わりに以下の式

$$\tilde{\nu} = \frac{1}{\lambda} \quad (2.2)$$

で定義される波数を使用する場合が多い。波数の単位は cm^{-1} を使用する。波数は 1cm の長さに含まれる光の波の数である。光は波動であると同時に粒子としての性質を示すため、量子論では光を光子 (photon) と呼ぶ。光子のエネルギー E は

$$E = h\nu = \frac{hc}{\lambda} = hc\tilde{\nu} \quad (2.3)$$

で与えられる。ここで、 h はプランク定数 (Planck constant) である。プランク定数の単位は、 $\text{J}\cdot\text{s}$ であり振動数の単位が s^{-1} であるから、光子のエネルギーの単位は J である。波数にプランク定数と光の速度を掛けるとエネルギーになるため、エネルギーと対応をとる場合には都合が良い (たとえば、 1000 cm^{-1} は、 $1.986\times 10^{-20}\text{ J}$ に相当する)。しかし、本論文では、電子工学の分野では波長や周波数が広く使われることを考慮して、波長を主に用いることとした。

2.2 吸収スペクトルの特性

2.2.1 ランベルト・ベールの法則

物質に赤外光を入射したとき、その光のエネルギーの一部が物質に吸収される。この現象を赤外吸収と呼ぶ。ある波長 λ で、強度 $I_0(\lambda)$ の光を試料に入射しその透過強度

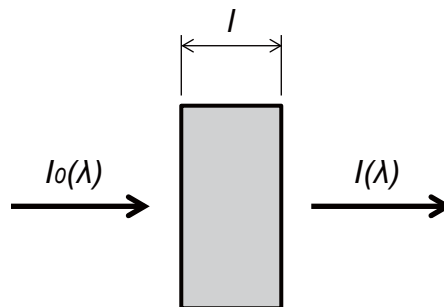


図 2.3 入射光と透過光

第2章 近赤外領域の吸収スペクトル

が $I(\lambda)$ である場合、透過率 (transmittance) $T(\lambda)$ は、以下の式で定義される。

$$T(\lambda) = \frac{I(\lambda)}{I_0(\lambda)} \quad (2.4)$$

また、吸光度 (absorbance) $A(\lambda)$ は以式で定義される。

$$A(\lambda) = -\log T(\lambda) = \log \frac{I_0(\lambda)}{I(\lambda)} \quad (2.5)$$

赤外光の波長に対して透過率や吸光度をプロットしたグラフを赤外吸収スペクトルと呼ぶ。測定対象のモル濃度 (molar concentration) を D (単位: mol L^{-1})、試料の厚さを l (cm)、モル吸光係数 (molar absorption coefficient) を $\varepsilon(\lambda)$ (単位: $\text{L mol}^{-1} \text{cm}^{-1}$) とすると

$$A(\lambda) = \varepsilon(\lambda) D l \quad (2.6)$$

が成り立つ。これはランベルト・ベールの法則 (Lambert-Beer's law) と呼ばれ定量分析の基礎となる。透過率 $T(\lambda)$ 、吸光度 $A(\lambda)$ を他のパラメータで表すと以下の通りである。

$$\begin{aligned} T(\lambda) &= \frac{I(\lambda)}{I_0(\lambda)} = 10^{-A(\lambda)} = 10^{-\varepsilon(\lambda) D l} \\ &= e^{-\ln 10 \cdot \varepsilon(\lambda) D l} = e^{-n \sigma(\lambda) l} = e^{-\alpha(\lambda) l} \end{aligned} \quad (2.7)$$

ここで、 ε はモル吸光係数 (cm Mol^{-1})、 D はモル濃度 ($\text{Mol or mol dm}^{-3}$)、 n は数密度 (cm^{-3})、 σ は吸収断面積 (cm^2)、 α は吸収係数 (cm^{-1}) である (または、吸光係数 (absorption coefficient))。

分子の振動エネルギー準位は離散的な値をとり、吸収される赤外光の振動数とエネルギー準位の間には次の関係がなりたつ

$$hc\tilde{\nu} = E_j - E_i \quad (2.8)$$

2.2.2 分子運動

分子の運動には電子と原子核の運動があり、原子核の運動には、並進、回転、振動の3種がある。N原子分子の場合、それぞれの原子に3つの運動の自由度があるため、

2.2 吸収スペクトルの特性

その運動の自由度は $3N$ である。そのうち並進運動は 3、回転運動は非直線分子が 3、直線分子が 2 である。したがって、振動運動の自由度は、非直線分子が $3N - 6$ 、直線分子が $3N - 5$ である。

2 原子分子については、調和振動子近似を用いて近似する。2 つの原子がバネで結合されていると見立て、その質量を m_1, m_2 、バネ定数を k とすると、フックの法則からその振動数 ν は、

$$\nu = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{k}{\mu}} \quad (2.9)$$

ここで、
$$\mu = \frac{m_1 m_2}{m_1 + m_2}$$

で与えられる。この振動は伸縮振動である。2 原子分子の振動を量子力学に従って計算すると次式のとおり離散的な値をとることが知られている。

$$E_\nu = h\nu \left(\nu + \frac{1}{2} \right), \quad (\nu = 0, 1, 2 \dots) \quad (2.10)$$

ここで ν は量子数である。 $\nu=0$ の場合を基底状態と呼ぶ。

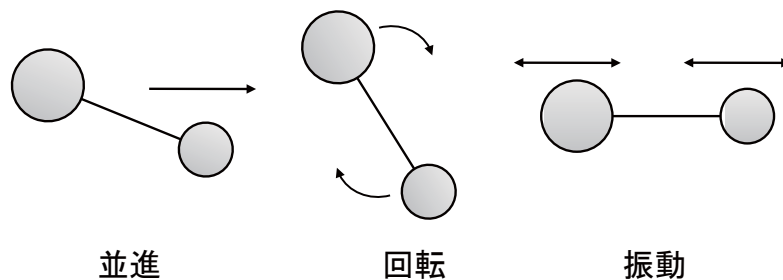


図 2.4 分子運動

調和振動ポテンシャルは低いエネルギー（小さい量子数）の準位においてはよい近似である。しかし、実際の分子のポテンシャルは、原子間距離が小さくなる方向には原子間の排斥力により 2 乗の関数よりもさらに急激に上昇し、原子間距離が大きくな

第2章 近赤外領域の吸収スペクトル

る方向では緩やかであり、無限遠の極限においてはお互いに力を及ぼしあわなくなる。つまり、実際の分子では原子間の力は完全にフックの法則には従わない。実際の振動準位は、量子数が増えるにつれて準位間隔が狭くなっていき、遠距離の極限以上のエネルギー以上では量子化されない連続なエネルギー帯となっている。また、実際には振動量子数の変位となる遷移も起こりうる。これを非調和性と呼ぶ。

絶対零度ではすべての分子は基底状態にあるが、温度 T では、ボルツマン分布に従い、エネルギー E_i 、 E_j の状態に存在する分子数 N_i 、 N_j について、以下の式が成り立つ。

$$\frac{N_j}{N_i} = \exp\left(-\frac{E_j - E_i}{k_B T}\right) \quad (2.11)$$

ここで k_B はボルツマン定数 (Boltzmann constant) である。赤外域では、室温でほとんどの分子が基底状態にある。

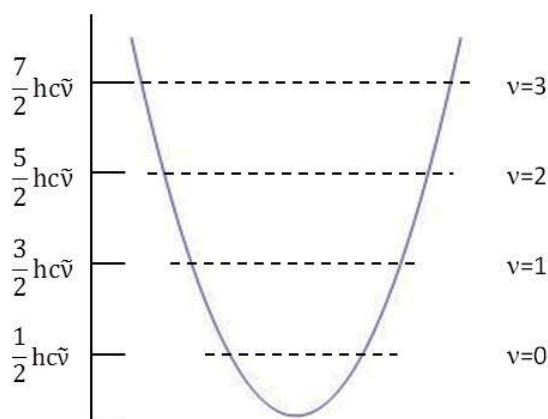


図 2.5 調和振動子のエネルギー準位

一般に、多原子分子の振動は基準振動の重ね合わせで表される。基準振動とは分子を構成する原子がすべて同じ振動数を持つ振動である。

また、基準座標とは、振動のエネルギー固有値を与える変位の座標である。基準座標は一般的な原子核の運動の座標（平衡位置からの変位の座標）を一次変換することにより得られる。たとえば、水分子 H_2O （振動の自由度は $3 \times 3 - 6 = 3$ 個）の基準座標は、二つの O-H の核間距離がともに伸びたり縮んだりする対称伸縮振動 (ν_1)、H-O-H のなす角が変わる変角振動 (ν_2)、二つの O-H の核間距離が一方は伸び一方は縮むとい

う非対称伸縮振動 (v3) の 3 つがある。基準座標を求める方法としては、分子内部座標から基準座標を求める GF 行列法などが知られている。

基準振動の振動数は孤立した分子の場合はその分子の質量や構造などに依存する。個体や液体の場合はさらに分子間力の影響も受ける。すなわち、基準振動は分子の構造や環境に関する情報を含んでいる。

2.2.3 赤外吸収の選択律

分子が赤外光を吸収することを量子論では、分子の電気双極子モーメントと光の電場が相互作用して式 (2.8) の振動条件を満たす光を吸収する、と言い換えることができる。このとき以下の関係が導かれる^(2-1,2-4)。

$$\int \varepsilon(\nu) d\tilde{\nu} = \frac{2\pi^2 N_A \tilde{\nu}}{ln 10 \varepsilon_0 h c} \left| \left(\int \psi_f \mu \psi_i d\tau \right) \cdot e \right|^2 \quad (2.12)$$

ここで N_A はアボガドロ数、 ε_0 は真空の誘電率、 μ は電気双極子モーメント、 e は電場の単位ベクトル、 $d\tau$ は体積要素である。また、 $\int \psi_f \mu \psi_i d\tau$ は遷移モーメント（ベクトル）である。ところで、 μ は基底状態の双極子モーメントであり分子振動で変化するため基準座標 Q の関数である。 μ を展開する。

$$\mu = \mu_0 + \left(\frac{\delta\mu}{\delta Q} \right)_0 Q + \dots \quad (2.13)$$

ここで μ_0 は平衡構造での電気双極子モーメント、添え字 0 は平衡核配置の値であることを示す。 Q は微小変位で値は小さいので右辺第 2 項までを考えると、次式となる。

$$\int \psi_f \mu \psi_i d\tau = \mu_0 \int \psi_f \psi_i d\tau + \left(\frac{\delta\mu}{\delta Q} \right)_0 \int \psi_f Q \psi_i d\tau \quad (2.14)$$

ここで分子振動が調和振動であると仮定する。 ψ_i, ψ_j は直交するので右辺一項はゼロ、第 2 項は、

$$f = i \pm 1 \quad (2.15)$$

の場合のみ 0 でなく、隣接する順位間の遷移が許されることが導かれる。これは赤外

第2章 近赤外領域の吸収スペクトル

吸収の選択律の一つである。また、調和振動では、

$$\int \psi_{i+1} Q \psi_i d\tau = \sqrt{\frac{h}{8\pi^2 c \tilde{\nu}}} \sqrt{i+1} \quad (2.16)$$

であるため、(2.16) 式は、基底状態から第一の励起状態への遷移に対して、

$$\int \varepsilon(\tilde{\nu}) d\tilde{\nu} = \frac{N_A}{4 \ln 10 \varepsilon_0 C^2} \left| \left(\frac{\delta \mu}{\delta Q} \right)_0 \cdot e \right|^2 \quad (2.17)$$

となる。これは、赤外強度は双極子微分ベクトルと電場方向の単位ベクトルの内積の2乗の赤外吸収の大きさが比例することを示している。

ここで、測定対象が気体など無配向である場合には、係数 1/3 が出て

$$\int \varepsilon(\tilde{\nu}) d\tilde{\nu} = \frac{N_A}{12 \ln 10 \varepsilon_0 C^2} \left| \left(\frac{\delta \mu}{\delta Q} \right)_0 \right|^2 \quad (2.18)$$

となる。(2.17)、(2.18) 式から電気双極子モーメントの一次微分 (遷移モーメントまたは双極子微分) の平衡構造での値が零でないとき、赤外吸収強度が零でなくなる。つまり赤外吸収が観測されるには、

$$\left(\frac{\delta \mu}{\delta Q} \right)_0 \neq 0 \quad (2.19)$$

が必要であり、この振動を赤外活性と呼ぶ。

以上から赤外吸収スペクトルの選択律は次のようにまとめられる。

- (1) 電気双極子モーメントが変化するような振動の基本音が赤外吸収スペクトルに観測される。
- (2) 偏光赤外吸収の強度は、赤外バンドの双極子微分ベクトルと赤外光電場ベクトルの2乗に比例する。

実測のスペクトルでは選択律だけでは説明できない振動が測定されるが、これは、調和振動近似が実際には成り立っていないこと、(2.13) 式で Q^2 以上の高次項の影響があるためと考えられる。

2.2 吸収スペクトルの特性

図 2.6 に CO_2 分子の赤外活性の有無を図示する。なお、原子数が多い場合は、群論を用いて赤外活性な振動を見つけることができる⁽²⁻⁵⁾

上記のとおり、赤外吸収は分子振動に伴って双極子モーメントが変化する場合に生じるが、ラマン散乱は分子の振動により分極率が変化する場合に観測される。一酸化炭素 (CO) や塩化水素 (HCl) などの振動は、赤外分光法でもラマン分光法でも観測されるが、水素分子 (H_2) や窒素分子 (N_2) などの等核二原子分子では、振動が起こっても双極子モーメントは変化しないため赤外吸収は示さないが、分極率は変化するのでラマン散乱は観測される。

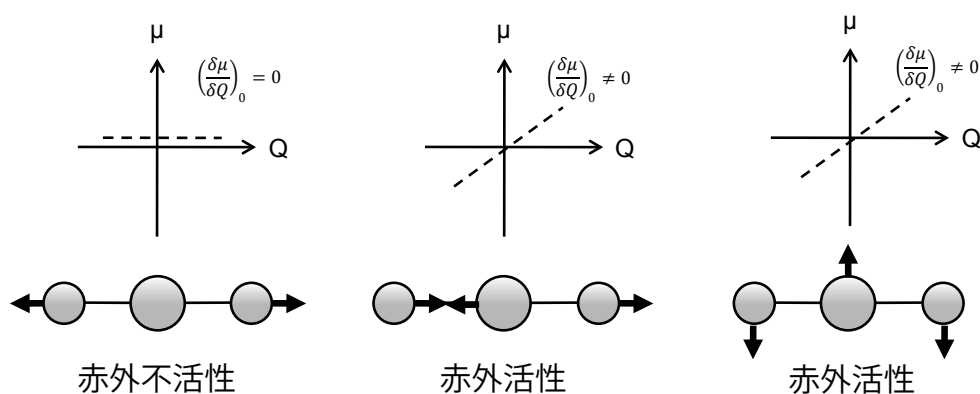


図 2.6 CO_2 分子の振動による電気双極子モーメントの変化

2.2.4 吸収スペクトルの形状

吸収スペクトルの線幅を決める要因は、均一幅と不均一幅にわけることができる。均一幅の一つは、不確定性原理に由来する寿命幅である。これは分子のエネルギー準位によるものであり、そのスペクトル幅にはばらつきがない。均一幅には、このほかに、圧力幅（衝突幅）、飽和幅がある。一方、不均一幅とは分子一個一個が吸収するエネルギーがわずかに異なる場合であり、これにはドップラー幅がある。これは、気体分子がそれぞれ異なる方向へ運動しているため、ドップラー効果によりスペクトルが不均一に広がるものである。

第2章 近赤外領域の吸収スペクトル

A: 寿命幅

量子論の基本原理解である不確定性原理によると、位置と運動量の不確定性の積はプランク定数より小さくならないため、

$$\Delta x \Delta p_x \geq \frac{h}{4\pi} \quad (2.20)$$

となる。これを座標変換すると、

$$\Delta E \Delta t \geq \frac{h}{4\pi} \quad (2.21)$$

となる。これは、エネルギーと時間の不確定性を表しており、励起準位のもつ有限の寿命 Δt とスペクトル線幅 ΔE は、この不確定性で支配されている。つまり、寿命が短い準位ではスペクトル線幅が大きくなりエネルギーが正確には決められない。

このときのスペクトルの形状を求めるために、励起状態から下位準位への時間変化を考えると、

$$I(t) = I_0(\tau) \exp\left(-\frac{t}{\tau}\right) \quad (2.22)$$

となる。ここで、 $\tau = \frac{1}{k}$ は寿命であり、励起状態の分子数が $1/e$ に減衰する時間で

ある。これをフーリエ変換すると、

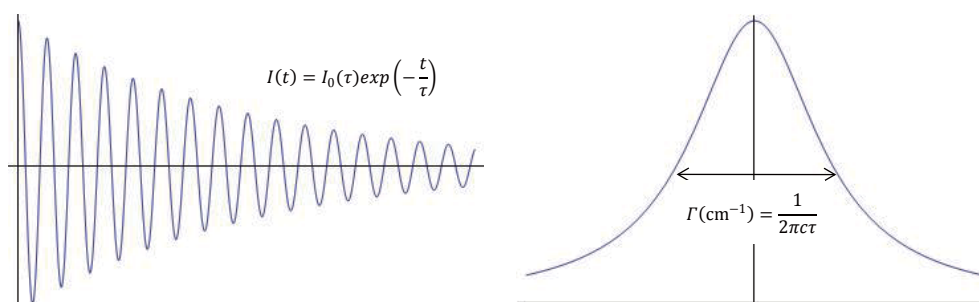


図 2.7 減衰振動とそのスペクトル

$$I^L(\nu) = L(\nu) = \frac{1}{\pi} \frac{\frac{\Gamma}{2}}{(\nu - \nu_0)^2 + \left(\frac{\Gamma}{2}\right)^2} \quad (2.23)$$

となる。これは、ローレンツ型のスペクトル形状であり、光の周波数 ν はスペクトルの中心 ν_0 から $\Gamma/2$ はなれたところで $1/2$ となる。 Γ は半値全幅 (FWHM) であり、

$$\Gamma(\text{cm}^{-1}) = \frac{1}{2\pi c\tau} \quad (2.24)$$

で与えられる。これを寿命幅 (Natural Linewidth) と呼ぶ。このようにローレンツ型の線形を示すスペクトル線の半値全幅を測れば、そのエネルギー順位の寿命を決定することができる。

B: ドップラー幅

気体分子は温度に依存する運動エネルギーをもち、3次元のあらゆる方向に並進運動している。それぞれの分子の速度は異なるが、全体としての速度分布は、

$$N(\nu) = C\nu^2 \exp\left(-\frac{m\nu^2}{2k_B T}\right) \quad (2.25)$$

で与えられる。これをマックスウェル・ボルツマン分布と呼ぶ。ここで、 C は規格化定数、 ν^2 は速度 ν の分子の方向を含めた割合を表す。最後の項は熱平衡分布を表すボルツマン因子である。光の進行方向に向かって速度 ν の分子が光を吸収する際のドップラー効果は、通常のドップラー効果と同様に、

$$\nu = \nu_0 \left(1 - \frac{\nu}{c}\right) \quad (2.26)$$

となる。ここで c は光の速度、これをマックスウェル・ボルツマン分布の式 (2.25) に代入すると、

$$I^G(\nu) = G(\nu) = \frac{\sqrt{\frac{\ln 2}{\pi}}}{\frac{\Delta}{2}} \exp\left(-\frac{(\nu - \nu_0)^2 \ln 2}{\left(\frac{\Delta}{2}\right)^2}\right) \quad (2.27)$$

第2章 近赤外領域の吸収スペクトル

となる。これはガウス関数であり、スペクトルはガウス型の形状になる。スペクトル線の低周波側は光と反対方向に進む分子の吸収になる。これは、光の周波数 ν がスペクトルのピークから ν_0 から $\Delta/2$ ずれたところで $1/2$ となる。その半値全幅はドップラー幅と呼ばれ、

$$\Delta(\text{cm}^{-1}) = 2\sqrt{\ln 2 \left(\frac{\nu_0}{c^2}\right)} \sqrt{\frac{2k_B T}{M}} \quad (2.28)$$

となる。ここで M は分子の質量である。

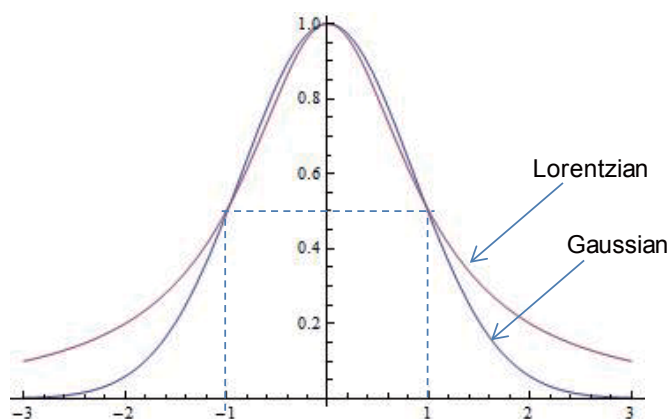


図 2.8 ローレンツ型とガウス型の比較

C: 衝突幅（圧力幅）

あるエネルギー準位に励起された分子は、その準位に固有の寿命で緩和してゆく。しかし、その寿命の間に他の分子と衝突すると、相互作用により、無輻射遷移やエネルギー移動が起こり状態が変化してしまう。これは、励起分子が無輻射遷移したことと同じであり、スペクトル線に幅を加えることになる。分子同士の衝突の頻度は圧力に比例するので、これを圧力幅という。この線形はローレンツ型になり、半値全幅は

平均衝突時間を τ_c とすると、 $\Gamma_c(\text{cm}^{-1}) = \frac{1}{(2\pi c \tau_c)}$ で与えられる。

分子を半径 r の球と仮定すると、一つの分子の平均衝突回数は、単位時間あたり、

$$Z(s^{-1}) = 4\sqrt{2}\pi r^2 n \sqrt{\frac{8k_B T}{\pi M}} \quad (2.29)$$

となる。ここで、 M は質量、 n は気体分子の密度（圧力に比例）である。実際の数値を代入すると、

$$Z = 17.8r^2 n \sqrt{\frac{2.55RT}{M}} \quad (2.30)$$

となるが、たとえば、 $r=0.1\text{nm}$ 、分子量 100、圧力 0.75Torr、 $T=300\text{K}$ の場合、 $Z = 1 \times 10^9 \text{s}^{-1}$ 、つまり平均衝突回数は 1ns となる。この条件では、寿命幅より大きい圧力幅 (160MHz) がでてしまう。これはドップラーフリー分光でも同様である。衝突幅の影響を小さくするには、気体の圧力を小さくする必要がある。

D: 吸収の飽和

光の強度が大きくなり励起分子の割合が大きくなると、飽和によって吸収量が吸収確率に比例しなくなり、吸収によるひかりの減衰が相対的に小さくなる。均一広がりをもつローレンツ型のスペクトルを考えると、飽和の程度は、飽和パラメータ

$$S = \frac{B_{12}\rho}{A_{12}} \quad (2.31)$$

であらわされる。ここで A_{12} 、 B_{12} はアインシュタイン係数である。アインシュタイン係数は周波数に依存し、スペクトルの中心 ν_0 で最大になる。そのため飽和も最大になるので、光の強度が大きくなるにつれ、スペクトルの中心がつぶれた形になり、線幅は光の強度とともに大きくなる。そのときの線形はローレンツ型になり、

$$I_S^l(\nu) = \frac{1}{\pi} \frac{\frac{\Gamma_S}{2}}{(\nu - \nu_0)^2 + \left(\frac{\Gamma_S}{2}\right)^2} \quad (2.32)$$

で表わされる。このときの半値全幅は、分子の寿命幅を Γ とすると、

$$\Gamma_S = \Gamma \sqrt{1+S} \quad (2.33)$$

で与えられる。これを飽和幅という。

一般に、分光測定においては分解能と光強度は相反する場合が多い。信号強度を大きくするためには、レーザー強度を大きくする必要があるが、それによってスペクトル幅が大きくなり分解能が低下する。そこで、測定感度の許す範囲内で圧力と光強度を小さくして測定する必要がある。

E: スペクトル形状

実際の個々の分子のスペクトルの形状は、均一広がりであるローレンツ型であるが、ドップラー幅によるガウシアン型の不均一広がりが重なる。したがって、それぞれの効果が互いに独立だとすれば、全体としてのスペクトル形状はそれらのコンボリューション（畳み込み）であらわされる。たとえば、寿命幅とドップラー幅のコンボリューションは、

$$I^V(\nu) = V(\nu) = C \int_0^\infty \left[\exp \left\{ -\frac{(\nu - \nu_0)^2 \ln 2}{\left(\frac{\Delta}{2}\right)^2} \right\} / \left\{ (\nu - \nu_0)^2 + \left(\frac{\Gamma}{2}\right)^2 \right\} \right] d\nu \quad (2.34)$$

で表される。このような、ローレンツ分布（コーシー分布）とガウス分布（正規分布）のコンボリューションは、一般に **voigt** 関数（フォークト関数）と呼ばれる。この積分は解析的な関数にはならないため、実際には数値計算による解析が行われる場合が多い。

F: 衝突によるスペクトル形状の変化

異なる2種類の気体分子が衝突する際のスペクトル形状の変化について記す。

エネルギーレベル E_i と E_j にを持つ分子 A に分子距離 R 離れて存在する分子 B が衝突することで、（引きつけあう場合と反発する場合がある）そのエネルギーレベルが変化する場合に、スペクトルのブロードニングが生じる。この様子を図 2.9 に模式的に示す。

分子 A と B の衝突が弾性衝突である場合、その強度は変化せず位相（周波数）が衝突の間変化する。弾性衝突による周波数のシフト量を $\Delta\omega$ とするとそのローレンツ形状は以下の式であらわされる。

$$I(\omega) = \frac{C^*}{(\omega - \omega_0 - \Delta\omega_0)^2 + \left(\frac{\gamma}{2}\right)^2} \quad (3.35)$$

ここで、周波数のシフト量は、

$$\Delta\omega = N_B \cdot \bar{v} \cdot \sigma_S \quad (3.36)$$

また、スペクトルの広がり（ブロードニング）は、

$$\gamma = \gamma_n + N_B \cdot \bar{v} \cdot \sigma_b \quad (3.37)$$

で与えられる。これらの値は HITRAN データベース^(2.12)などに記載されている。

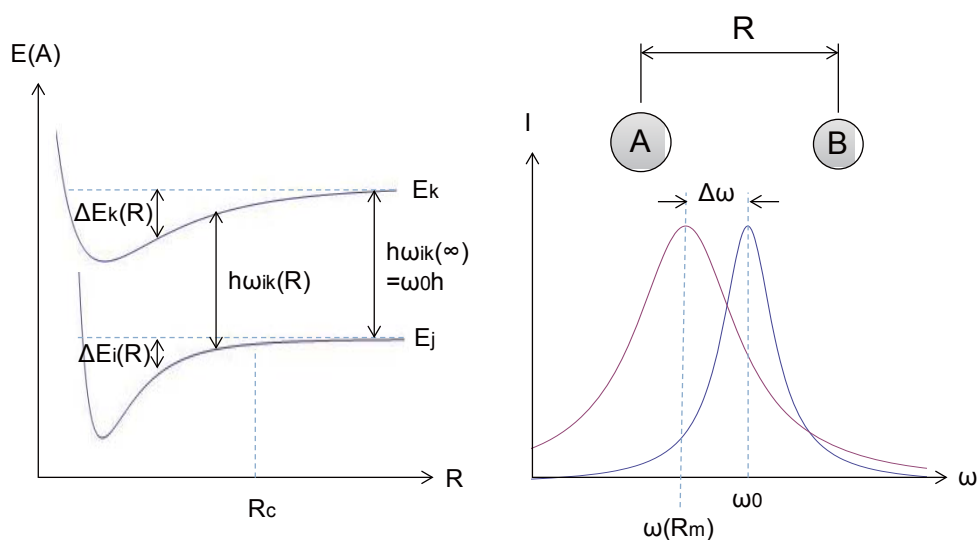


図 2.9 分子の衝突によるスペクトル広がり

E 項では、線幅を決める要因がすべて独立であると仮定していた。多くの場合はそれが当てはまるが、線幅の広がりを与える効果は、必ずしも互いに独立である理由はない。例えば、衝突効果とドップラーシフトがコヒーレントに作用し、ある条件の下では衝突による「狭窄」をもたらすことがある。このことはディッケ効果 (Dicke narrowing) として知られている^(2.1)。

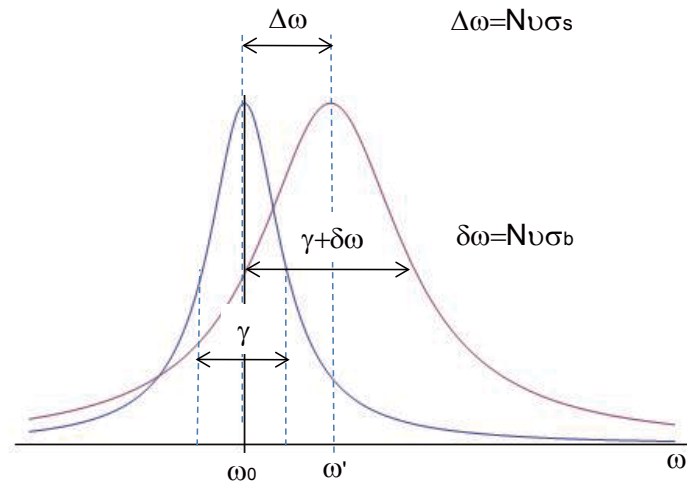


図 2.10 分子の衝突によるスペクトル広がりとしフト

2.2.5 雑音

吸収スペクトルの測定において、吸収信号に対する雑音の割合 (S/N) は、測定感度や測定時間を決定する要因となる。ここでは、本章以降で記述する信号に含まれる雑音についてまとめる。ショット雑音と熱雑音はともに量子雑音であり両者を統一して説明する場合もあるが、ここでは実験結果との比較に都合がよいため、それぞれ別々に記す。下図に主な雑音とその観測箇所を示す。なお、これは発生場所とは必ずしも一致しない。

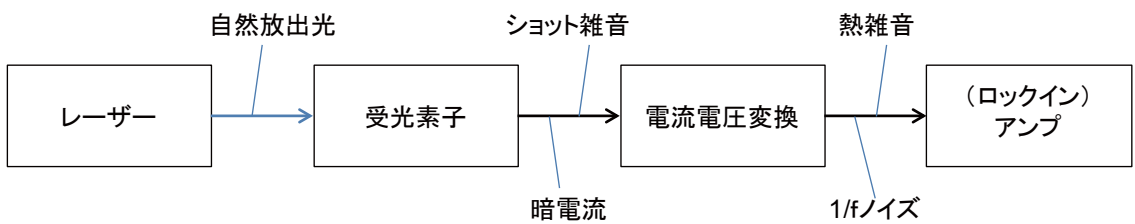


図 2.11 レーザー分光の測定系における主な雑音

A: ショット雑音

ショット雑音 (Shot noise) は量子雑音である。受光素子に流れる電流のランダムな揺らぎ、あるいは、不確定性理論による光子数のゆらぎから説明される。ポアソン分布に従うランダムな時刻 t に発生する事象 $f(t)$ について、このスペクトル密度関数は次式で与えられることが知られている^(2.6)。

$$S_i(\nu) = 8\pi\bar{N}|F(2\pi\nu)|^2 \quad (2.38)$$

ここで、 $F(\omega)$ は $f(t)$ のフーリエ変換、 \bar{N} は事象の平均発生率である。この式はカーソンの定理と呼ばれる。この式を用いて、時間平均電流 I_0 が流れる受光素子に発生するショット雑音 (電流) を求めると次式となる。

$$\overline{i_N^2}(\nu) = 2e\bar{I}_0\Delta\nu \quad (2.39)$$

ここで、 e は単位電荷、 $\Delta\nu$ は周波数帯域幅である。ショット雑音は白色ノイズであり周波数特性を持たず、その強度は周波数帯域幅の平方に比例する。

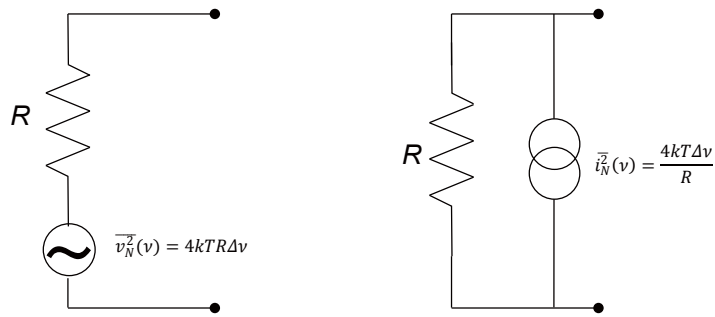


図 2.12 電圧源と電流源を用いた抵抗の雑音等価回路

B: 熱雑音

ジョンソン雑音 (Johnson noise) またはナイキスト雑音 (Nyquist noise) とも呼ばれる熱雑音は、抵抗素子に発生する雑音で、荷電キャリアの熱運動によって生じる。抵抗素子全体では電氣的に中性だが、局所的にキャリアのランダムな熱運動が発生して、電圧の揺らぎとなる。これが熱雑音である。熱雑音の電力 P は周波数帯域 $\Delta\nu$ に対して次式で与えられる。

第2章 近赤外領域の吸収スペクトル

$$P = \frac{h\nu\Delta\nu}{e^{\frac{h\nu}{kT}} - 1} \cong kT\Delta\nu \quad (2.40)$$

K はボルツマン定数である。ここで、 $kT \gg h\nu$ を用いた。熱雑音が電圧源となる場合と電流源になる場合の等価回路を図 1.12 示す。それぞれの場合の雑音は次式で与えられる。

$$\overline{v_N^2}(\nu) = \frac{4h\nu R\Delta\nu}{e^{\frac{h\nu}{kT}} - 1} \cong 4kTR\Delta\nu \quad (2.41)$$

$$\overline{i_N^2}(\nu) = \frac{4h\nu\Delta\nu}{R\left(e^{\frac{h\nu}{kT}} - 1\right)} \cong \frac{4kT\Delta\nu}{R} \quad (2.42)$$

C: 自然放出光

レーザー光は誘導放出の効果によりコヒーレントに増幅されるが、同時に自然放出による雑音が混ざる。この自然放出光は誘導放出光とほぼ同じ方向に伝搬するので、分離することは難しい。一般に、レーザーのスペクトル線幅は、シャロー・タウンズ (Schawlow-Townes) の公式として次式で表される。

$$\Delta\nu = \frac{2\pi h\nu_0 \left(\Delta\nu_{\frac{1}{2}}\right)^2}{P} \left(\frac{N_2}{N_2 - N_1}\right) \quad (2.43)$$

ここで、 $\Delta\nu_{\frac{1}{2}}$ は、レーザーの共振器としての半値全幅、 N_1, N_2 はそれぞれ準位 1, 2 の

占有分子数である。この式は自然放出光のによるゆらぎを考慮しておらず、実際には上式よりもスペクトル線幅は大きくなる。自然放出光はレーザーのスペクトル線幅を増大させる。一般にレーザーを発振閾値より充分上位で使用する場合、誘導放出光は自然放出光よりもはるかに大きい。そのため自然放出光自体は雑音としては無視できる程度である場合が多い。

D: その他の雑音

実際の測定に当たって大きな影響があるのが、機械的な振動や大気のゆらぎ、半導体素子の電圧性雑音などに起因する $1/f$ ノイズである。 $1/f$ ノイズの原因は十分に解明されてはいないが^(2.8, 2.11)、その強度分布はおおよそ次式で与えられる。

$$\overline{V^2} = a \left(1 + \left(\frac{f}{f_0} \right)^{-1} \right) \quad (2.44)$$

周波数が低いほど強度が大きいという特性を持つので、バンドパスフィルターやロッキングアンプなどで低周波を除去し、その影響を除去するのが一般的である。

また、受光素子の暗電流も熱雑音の一種として観測される。この影響を除去するために受光素子を冷却する場合もある。

そのほか、増幅器の雑音も考慮する必要がある。増幅器への入力信号を P_S 、増幅器の雑音電力を P_N とすると、増幅器の出力電力の信号と雑音は、それぞれ次式で与えられる。

$$P_S^{out} = G P_S \quad (2.45)$$

$$P_N^{out} = G (P_N + P_{eq}) \quad (2.46)$$

ここで、 P_{eq} は入力換算雑音で増幅器で加わる雑音を入力側の信号強度に換算したものである。増幅器の仕様では単位周波数当りの P_{eq} を NEP (Noise Equivalent Power, 入力換算ノイズ電力) として記載されるのが一般的である^(1,12)。この雑音は熱雑音であるので式 (2.37) から、雑音の電圧は帯域の平方に比例する。したがって、NEP の単位は

$\frac{W}{\sqrt{Hz}}$ である。また、増幅器の仕様として一般的な NF (Noise Figure, 雑音指数) は、次式で表わされる。

$$NF = \frac{\frac{P_S}{P_N}}{\frac{P_S^{out}}{P_N^{out}}} = 1 + \frac{P_{eq}}{P_N} \quad (2.47)$$

これは、増幅器で雑音を加えられ、S/N が $1/NF$ になることを意味している。

2.3 吸収スペクトルの選択

2.3.1 概要

一般に、近赤外領域でのスペクトル解析では、測定されたバンドを特定成分の特定の振動モードに帰属してその結果から試料の定性的あるいは定量的な情報を得ることは容易ではない。そのため多くの場合、ケモメトリックス (chemometrics) と呼ばれる手法を用いて近赤外のスペクトル解析が行われる^(2,1)。ケモメトリックスは多変量解析の手法の一種であり、複数の吸収スペクトルを総合的に判断して成分分析が可能であるが、ある程度以上複雑なスペクトルについては定量性が期待できない場合がある。

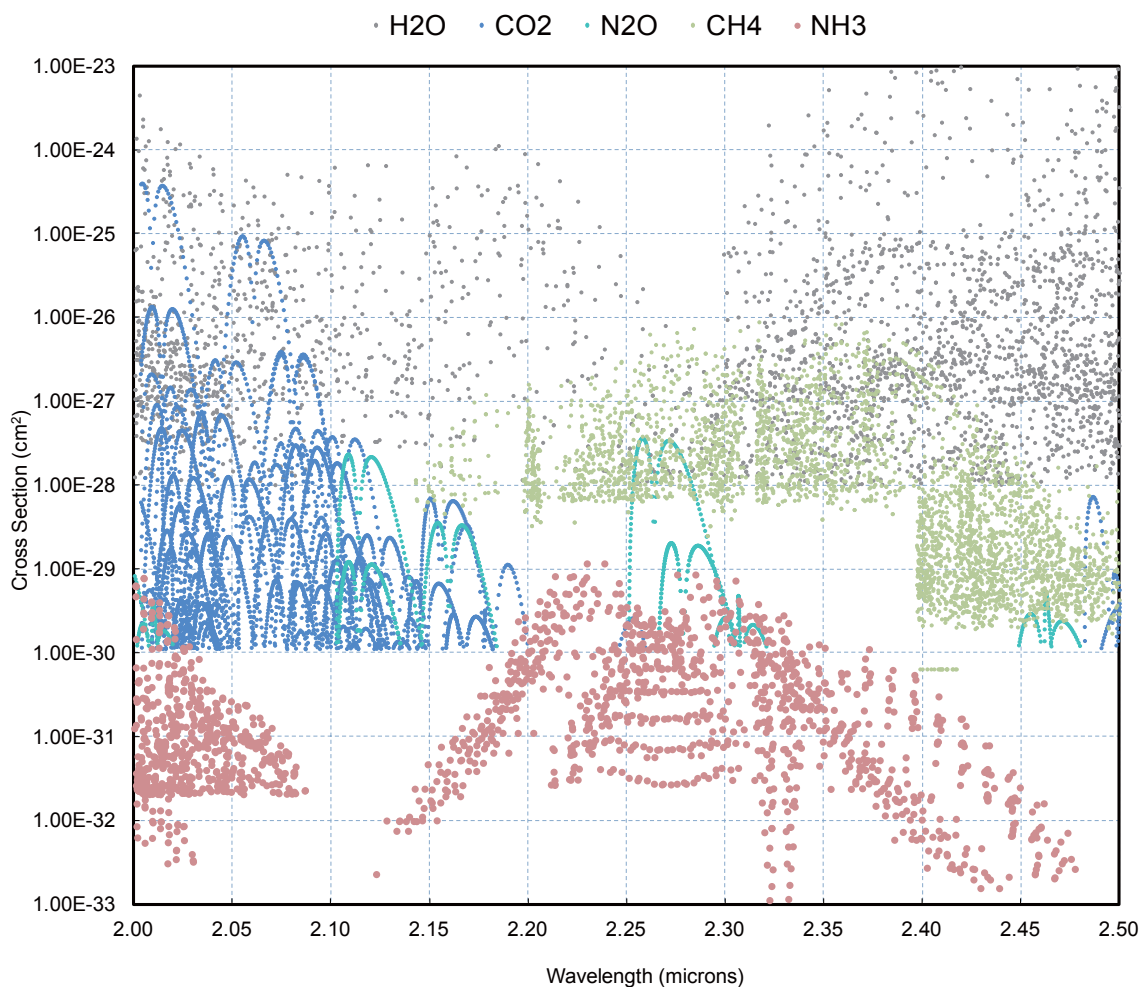


図 2.13 アンモニアが 1ppb の濃度で存在する大気の吸収分光特性

本研究の目的は定量分析であり、アンモニアという分子量の小さい分子であることを考慮すると、単独の吸収スペクトルを測定できる場合が、最も正確な定量性を与えると考えられる。そこで、ケモメトリックスを適応せずに単独のスペクトルによる定量分析を行うことを目標とした。

2.3.2 測定波長域

差周波発生を用いた波長可変光源を吸収スペクトルの分光分析へ応用する場合、他の吸収スペクトルの影響を受けずに、単独の吸収スペクトルの測定が可能な測定波長域の検討を行った。目標として、大気中のアンモニアの濃度を 1ppb の感度で測定する場合を想定し、アンモニアが他の大気成分に影響されずに測定できる波長域を検討した。HITRAN データベース^(2,12)を用いて波長 2.0 μm から 2.5 μm をグラフ化した結果を図 2.13 に示す。見やすくするために、吸収のピークを点で示し吸収線の線幅は省略している。大気濃度の組成条件は以下の値とした。

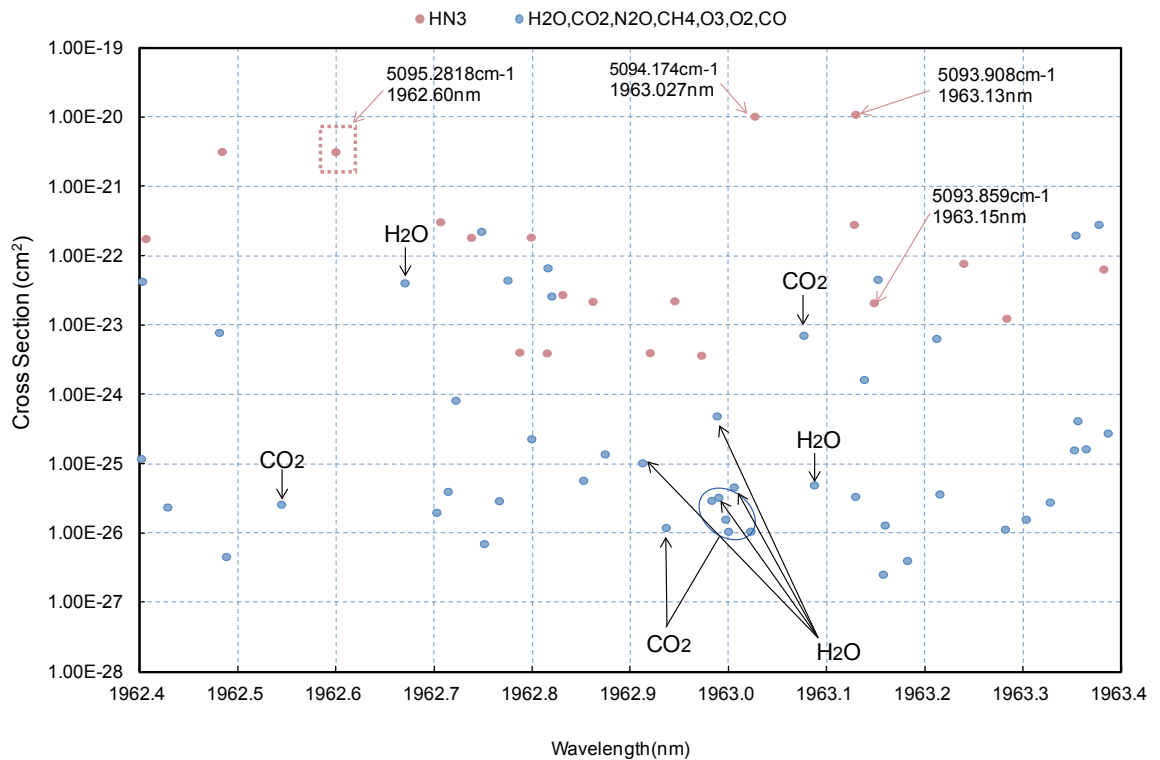


図 2.14 アンモニアが分離可能な波長域の例

第2章 近赤外領域の吸収スペクトル

水蒸気：湿度 10%， CO_2 ：330ppm， N_2O ：0.3ppm， CH_4 ：1.6ppm

測定対象であるアンモニアは 1ppb の濃度で存在すると仮定した。横軸は波長 (μm)、縦軸は吸収断面積×濃度 で吸光度に比例する。

このグラフでは波長範囲が広いため、アンモニアが他の大気成分に影響されずに測定できる波長域を見極めにくい、波長軸を拡大して詳細に調べると、波長 1963nm 近傍や 2212 - 2214 nm などに比較的影響の少ない窓のあることがわかった。1963nm 付近の吸収分布を図 2.14 に示す。図中に□で囲った 1962.60nm が吸収断面積が大きく測定に適していることがわかる。

2.4 吸収スペクトルの分離

前章では吸収スペクトルの広がりを見捨てたが、実際のスペクトルには有限の幅、つまりスペクトル広がりがある。このスペクトル広がりを考慮すると、圧力広がりの影響が最も顕著であることがわかる。圧力が 0.1MPa ($\approx 1\text{atm}$)^(*) 付近では、気体の圧力広がりが大きいため、アンモニア以外の成分の吸収スペクトルがアンモニアの吸収スペクトルを覆ってしまう場合がある。図 2.15 に圧力を 0.1MPa から 0.001MPa (1 から 0.01atm) まで変化させた場合の吸収スペクトルのシミュレーション結果を示す。

アンモニアの濃度は 1ppm、温度は 300K である。他の成分は、図 2.2 と同様に大気の一般的な組成、 CO_2 ：330ppm， N_2O ：0.3ppm， CH_4 ：1.6ppm とした。ただし、水蒸気は湿度 10% と半導体プロセスでのクリーンルーム環境を想定して低く設定している。横軸は波長で章の実測値と同じ範囲である。縦軸は吸収量で対数表示である（吸光度）。0.1MPa では、アンモニアの吸収は H_2O の吸収スペクトルによって覆われてしまうが、0.01MPa では H_2O と CO_2 とは分離されて測定が可能になることがわかる。スペクトル形状は Voigt 広がりを仮定している。

シミュレーションのソフトウェアには、HITRAN PC^(2,13) を使用した。

吸収スペクトルは圧力が低下するほどその圧力広がりが減少してピークが鋭くなるため、圧力が 1 / 10 になっても吸収のピークは約 1 / 2 程度にしか減少していないことがわかる。

実験では窒素中のアンモニアを測定したが、その場合には、必ずしも減圧する必要はないが、実際の大気中での測定の際には減圧する必要がある。

(*) 0.1MPa=0.9869 atm \approx 1.0atm

2.4 吸収スペクトルの分離

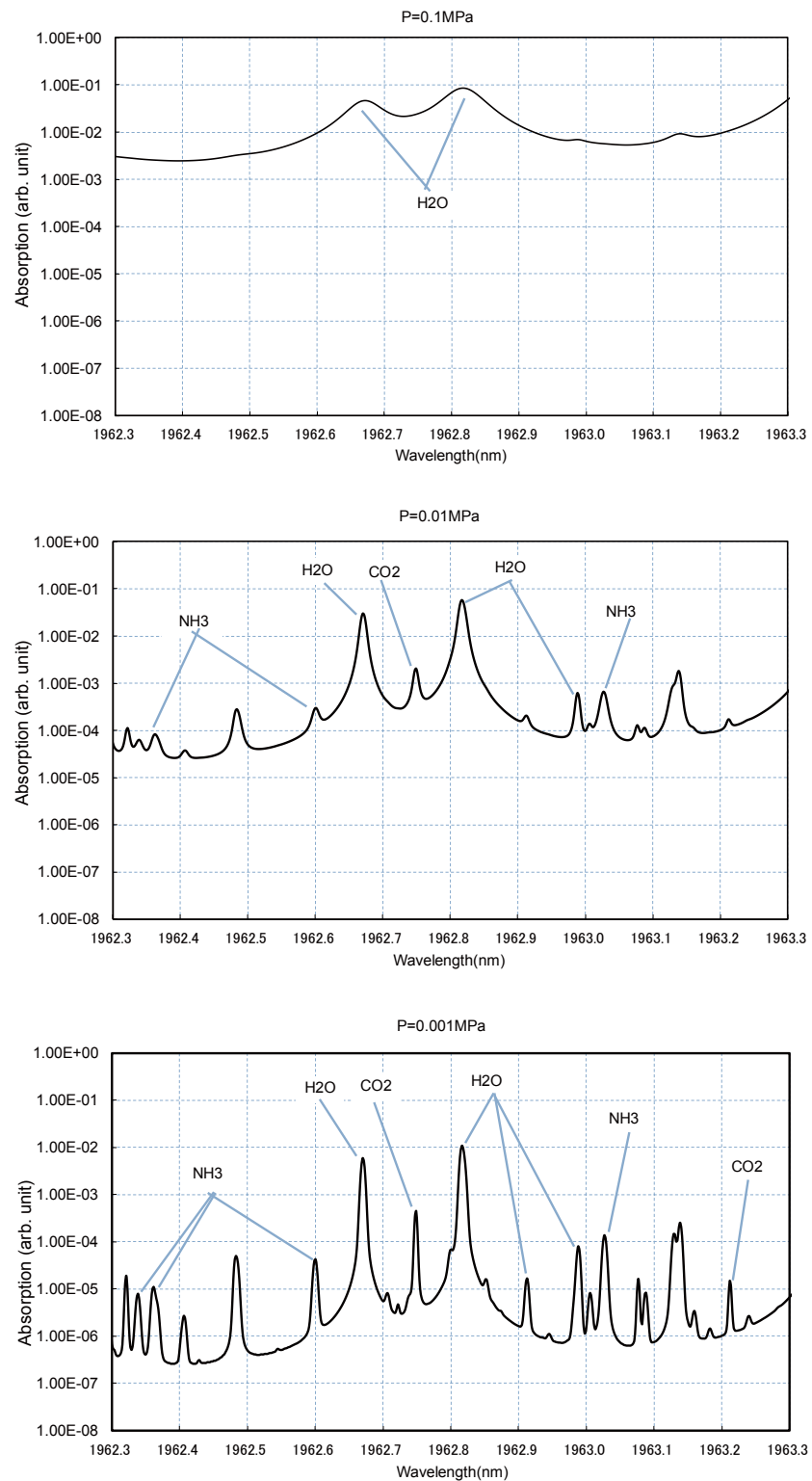


図 2.15 アンモニアが 1ppm 存在する大気の吸収スペクトル
シュミレーション条件: 二酸化炭素: 0.1%、アンモニア: 1ppm、水: 1%
上から圧力 0.1MPa (約 1atm)、0.01MPa、0.001MPa、温度 300K

参考文献（第 2 章）

- (2.1) W.Demtroder, "Laser Spectroscopy Basic Principles", 4th Edition, Springer, 2008
- (2.2) W.Demtroder, "Laser Spectroscopy Experimental Techniques", 4th Edition, Springer, 2008
- (2.3) 日本分光学会, "分光測定の基本", 講談社, 2009
- (2.4) 日本分光学会, "赤外・ラマン分光法", 講談社, 2009
- (2.5) 日本分光学会, "可視・紫外分光法", 講談社, 2009
- (2.6) Amnon Yariv, "Optical Electronics in Modern Communications", 5th Edition, Oxford, 1997
- (2.7) Anthony E.Siegman, "LASERS", University Science Books California, 1986
- (2.8) 日野幹雄, "スペクトル解析", 朝倉書店, 1977
- (2.9) M.D.Levenson and S.S.Kano, "Introduction to Nonlinear Laser Spectroscopy", Revised Edition, Academic Press, 1988 (邦訳: 非線形レーザー分光学、オーム社 1988)
- (2.10) 櫛田孝司, "量子光学", 朝倉書店, 1981
- (2.11) 日本化学会, "実験化学講座 9 物質の構造 分光 (上)", 丸善, 2005
- (2.12) HITRAN database, <http://www.cfa.harvard.edu/HITRAN>
- (2.13) HITRAN PC, <http://www.cas.usf.edu/lidarlab/index.htm>

第 3 章 差周波発生と吸収スペクトルの測定

3.1 概要

本章では、非線形材料である PPLN(Periodically Poled Lithium Niobate) の設計と実験結果について記した。波長可変レーザーは、2つのレーザーと波長変換結晶で構成され、PPLN を用いた疑似位相整合 (QPM, Quasi Phase Matching) による差周波発生 (DFG, Differential Frequency Generation) を行う構成とした。従来、波長変換を行うには非線形結晶が必要であり、ニオブ酸リチウム等バルクの非線形結晶が用いられてきたが、本研究では、非線形効果の効率が従来の結晶に比べて 1 桁以上高い QPM を用いた素子を用いた。その結果、装置全体の小型化、低コスト化も期待できる。PPLN により 2つのレーザー光の差周波を発生させ、波長 1.9 μm 帯で波長走査幅 200nm の波長可変レーザーを実現した。また、将来必要と考えられる中赤外、波長 2 から 10 μm 帯での波長可変レーザーに関しての基本的な設計について記した。

また、この波長可変レーザーを用いて、アンモニアガスの圧力とスペクトル形状について、実測とシミュレーション結果を比較し、それらが一致していることから、波長可変レーザーが吸収スペクトルの測定に影響を与えていないことを実験的に確認した。^(3.9-317)。

3.2 疑似位相整合

一般に PPLN などの非線形媒質の中での波長（周波数）変換とは、3つの異なる波長の光の変換関係を表している。真空中での 3つの光の波長をそれぞれ、 $\lambda_1, \lambda_2, \lambda_3$ とし、

第3章 差周波数発生と吸収スペクトルの測定

$\lambda_1 > \lambda_2$, $\lambda_2 > \lambda_3$ とすると、それぞれを、アイドラー (Idler) 光、シグナル (Signal) 光、励起 (Pump) 光と呼ぶ。この時エネルギー保存の式、

$$\frac{1}{\lambda_1} + \frac{1}{\lambda_2} = \frac{1}{\lambda_3} \quad (3.1)$$

が成り立つ。ここで、入射光と出力光の関係によって以下の4通りの非線形過程が存在する。

過程	入力光	出力光
光パラメトリック発振 (OPO)	λ_3	λ_1, λ_2
差周波発生 (DFG)	λ_2, λ_3	λ_1
和周波発生 (SFG)	λ_1, λ_2	λ_3
2次高調波発生 (SHG)	$\lambda_1 = \lambda_2$	λ_3

表 3.1 PPLN の疑似位相整合により得られる非線形過程の一覧

PPLN の構造を図 3.1 に示す。3つの波長の光は結晶の X 軸方向に進み、それらの偏波面は Z 軸に平行（異常光）である。波長変換効率を最大にするには、光が PPLN 内部を伝搬する間、うまく位相整合するように設計する必要がある。そのための重要なパラメータがコヒーレント長である。Z 偏波の光に対する値は、次式で与えられる。

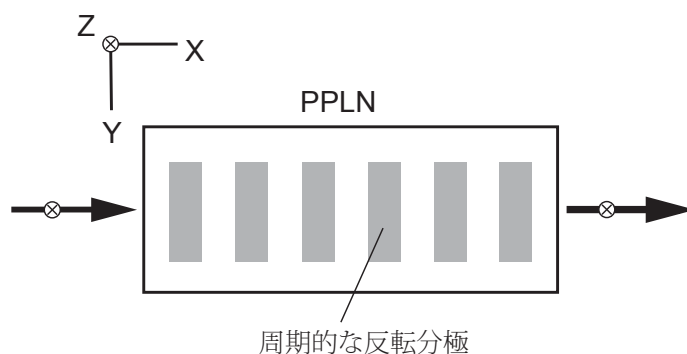


図 3.1 PPLN の構造

$$L_c = \frac{1}{2 \left(\frac{n_3}{\lambda_3} - \frac{n_2}{\lambda_2} - \frac{n_1}{\lambda_1} \right)} \quad (3.2)$$

ここで、 n_i ($i=1,2,3$) は波長 λ_i に対応する（異常光の）屈折率を表している。通常の疑似位相整合 (QPM) ではこのコヒーレンス長ごとに結晶の方位を 180 度反転させるため、PPLN の分極の反転周期 L_c はコヒーレンス長の 2 倍になる。これを 1 次の疑似位相整合と呼ぶ。回折格子と同様の推測から、より高次の疑似位相整合も可能であるが変換効率が低下する。

1 次の疑似位相整合において、位相不整合 Δk は次式で与えられる。

$$\Delta k = 2\pi \left(\frac{n_3}{\lambda_3} - \frac{n_2}{\lambda_2} - \frac{n_1}{\lambda_1} - \frac{1}{\Lambda} \right) \quad (3.3)$$

疑似位相整合の周期が Λ の場合には、位相不整合は 0 で変換効率は最大となる。一般

的に変換効率は PPLN 結晶の長さを L とすると、 $\frac{\sin^2 \left(\frac{\Delta k L}{2} \right)}{\left(\frac{\Delta k L}{2} \right)^2}$ に比例する。

PPLN の特長はその大きな非線形定数を利用できることにあるが、変換効率は以下のような理想的な条件が満たされている場合、式 (3.4) で与えられる。

- (1) 入射光が単一縦モードである。
- (2) 入射光のプロファイルがガウシアン形である。
- (3) 入射光は非線形効果によって減少しない。
- (4) 共焦点光学系である。
- (5) PPLN が理想的なドメイン構造をしている。

$$\eta_{nor} = \frac{2\omega_{1h}^3 d_{eff}^2 h(0, \xi)}{\pi n_{1k} n_{2k} \epsilon_0 c^4} \quad (3.4)$$

第3章 差周波数発生と吸収スペクトルの測定

ここで、 ω_{1h} は基本波の周波数、 d_{eff} は非線形定数、 h は Boyd-Kleinman 定数^(3.9)、 n_{1h}, n_{2h} は基本波と2次高調波の屈折率、 ϵ_0 は真空の誘電率、 c は光の速度である。共焦点 ($\xi=1$) では Boyd-Kleinman 定数の値は 0.776 になる。2次高調波の強度は、

$$P_{2h} = \eta_{nor} P^2 L \quad (3.5)$$

で与えられる。ここで、 P_{1h} は基本波の強度である。理想的な PPLN では非線形定数は次式で与えられる。

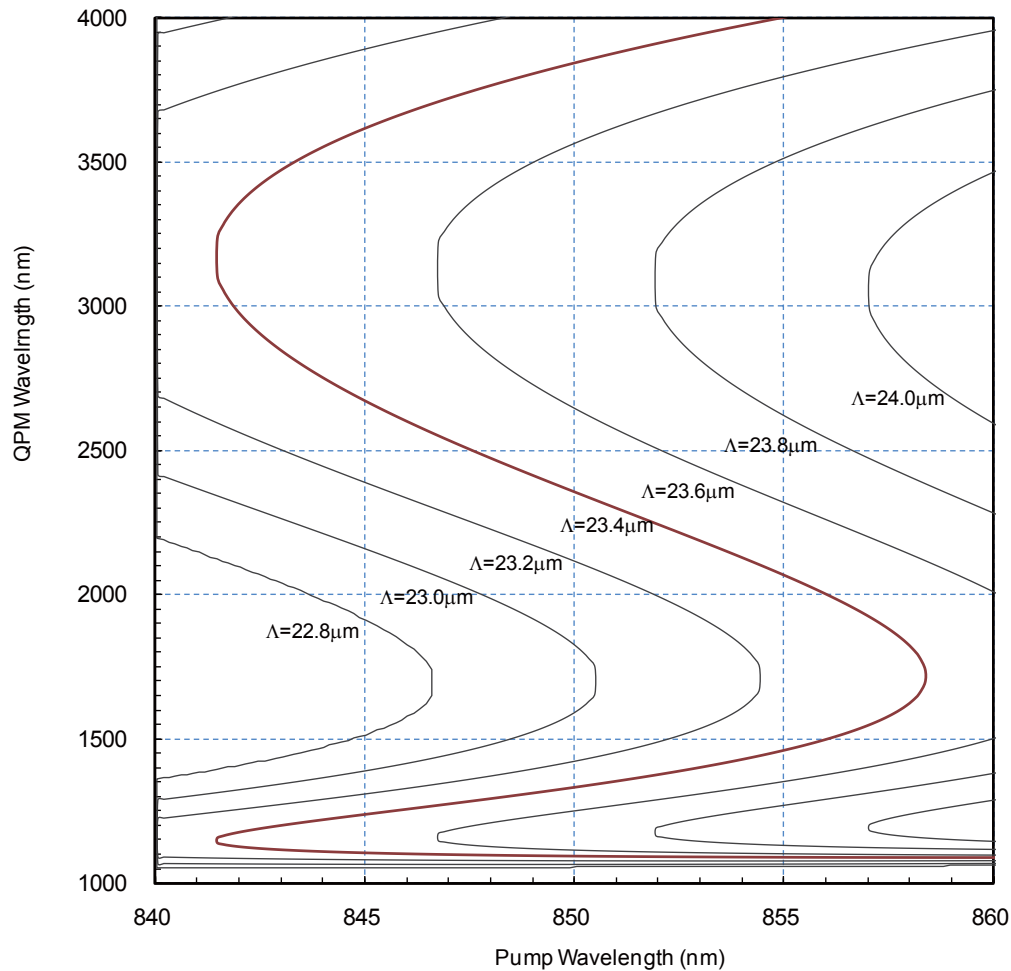


図 3.2 PPLN の疑似位相整合曲線

左から分極周期は、22.8,23.0,23.2,23.4,23.6,23.8,24.0 μm 、温度：300K

$$d_{eff} = \frac{2}{\pi} d_3 \quad (3.6)$$

d_{33} の値は議論されているが、多くの場合 $d_{33}=27\text{pm/V}$ が採用されている (YAG レーザーの 2 倍波に対して)。この理想条件での変換効率は $2.4\%/W\text{ cm}$ となる。しかし、実際の実験では上に示したような理想条件ではないので変換効率は低下し、たとえば 1.6% 程度となる。

2.3 章に記した通り、アンモニアの吸収スペクトルについて定量分析を行うのに有効な波長の一つとして 1960nm 付近がある。差周波発生を用いてこの波長域の光を発生させる条件を求めた。使用する 2 台のレーザーの一方を波長 1550nm 近傍の汎用性の高いレーザーを使用することとすると、式 (3.1) から励起レーザーの波長はおよそ $850\text{-}858\text{nm}$ となる。このとき $\Lambda=23.4\mu\text{m}$ 付近で疑似位相整合の条件が満たされることがわかる。この波長範囲での疑似位相整合の計算結果を図 3.2 示す。分極周期 $23.4\mu\text{m}$ を中心として、反転周期を $0.2\mu\text{m}$ ずつ変化させた 7 通りの分極周期についての計算結果である。PPLN の温度は 300K とした。計算にはソフトウェア SNLO^(3,4) を使用している。また、実際に試作した基板の外観写真を図 3.3 に示す。

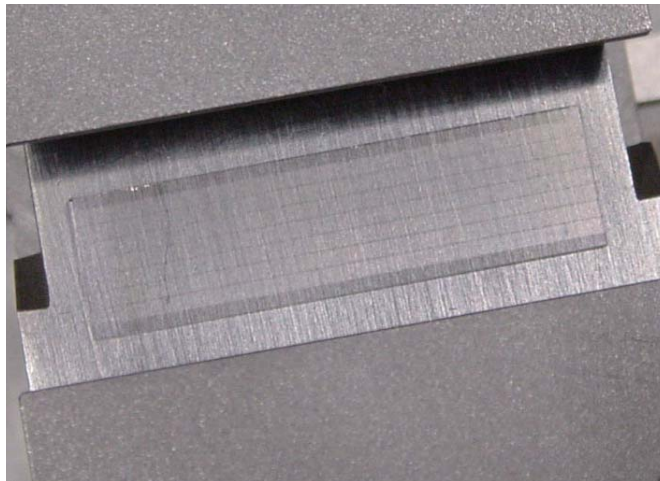


図 3.3 反転分極周期が異なる 7 種の PPLN を埋め込んだニオブ酸リチウム基板
外形寸法 $20\text{mm}\times 5\text{mm}$

3.3 差周波発生

差周波発生 (DFG) における PPLN とレーザーの配置の関係を図 3.4 に示す。2つの波長の異なるレーザー光 (λ_1, λ_2) を同軸に PPLN に入射させると、PPLN 内部で疑似位相整合により、波長 (λ_3) の光が発生する。3つの波長の光は結晶の X 軸方向に進み、

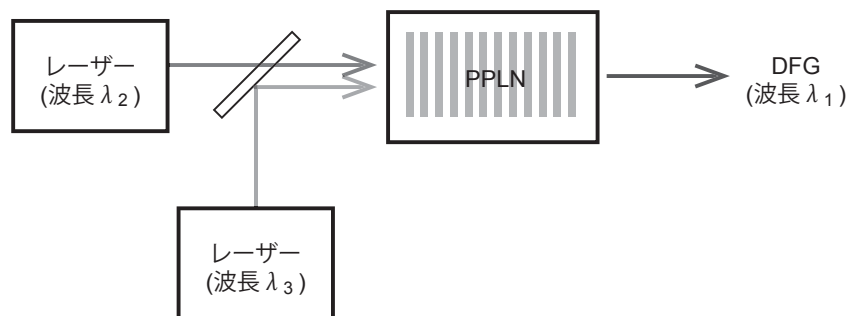


図 3.4 DFG の構成

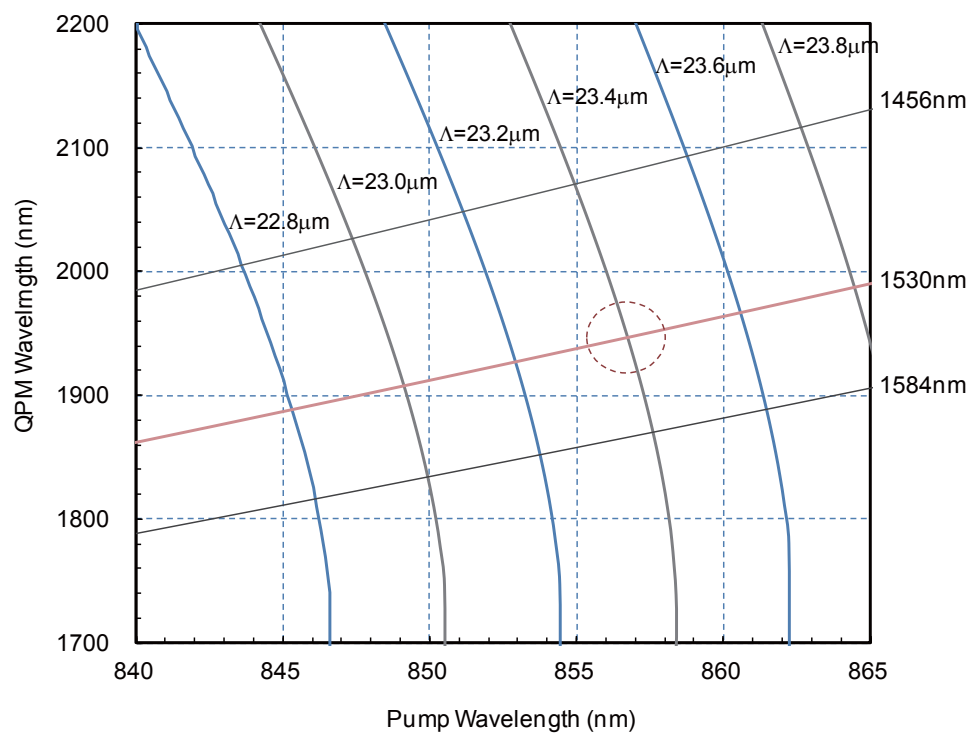


図 3.5 DFG の疑似位相整合曲線

それらの偏波面はZ軸に平行（異常光）である。図 3.5 に DFG における疑似位相整合 (QPM) の計算結果を示す。縦軸が DFG により発生する光の波長、横軸は励起光の短波長側の波長を表している。図中のパラメータ 1456,1530,1584nm で示したラインは、それぞれ励起波長の波長を表す。また、縦方向の曲線は、疑似位相整合 (QPM) が成立するラインを表しており、それぞれが、PPLN の分極周期の違いに対応している。分極周期は図中に μm 単位で示している。1960nm 付近での疑似位相整合には、 $\Lambda=23.4\mu\text{m}$ が適していることがわかる。

図 3.6 に実験構成図を示す。また光学系部分の写真を図 3.7 に示す。PPLN を励起するために 2 つの半導体レーザーがある。一つは（図中左下）、波長 $850\pm 5\text{nm}$ で発振する外部共振器型の半導体レーザーに半導体増幅器を組み合わせたもので、最大出力は 500mW、スペクトル線幅は 5MHz である。もう一つの半導体レーザー（図中左上）は波長 1460 ~ 1580nm の外部共振器型レーザーで、最大出力は 10mW、スペクトル線幅は 100kHz である。これら 2 つの半導体レーザーの出力をそれぞれ偏波保持ファイバーに入射させ、WDM カプラーにて一本のファイバーに結合させている。第一のレーザーの光ファイバへの結合後、PPLN 直前での光パワーは最大約 0.1mW である。これはアイソレータなどの光学素子での損失を含んだ値である。第 2 のレーザーの PPLN 直前での光パワーは 6 ~ 0.6mW である。これは WDM カプラーの波長依存性により変化する。この WDM カプラーからの出射光をコリメートレンズにて平行光として

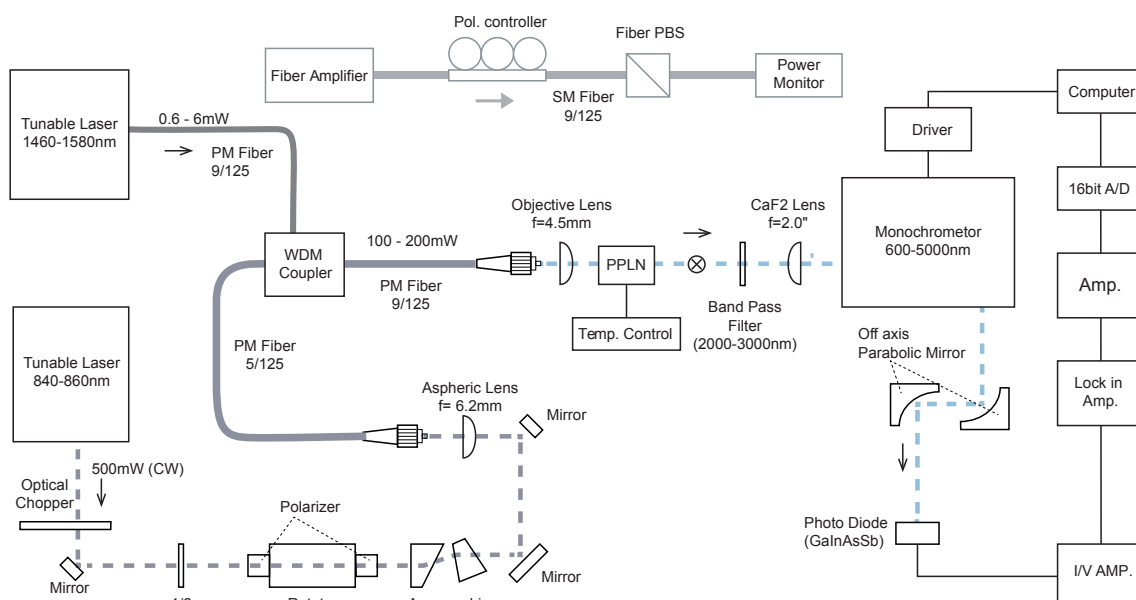


図 3.6 DFG の実験構成

第3章 差周波数発生と吸収スペクトルの測定

PPLNに入射させている。PPLNで発生した差周波光 (DFG) は、分光器で分光後、2枚の軸はずし放物面鏡で GaInAsSb 系のフォトディテクタ上に集光して検出している。S/N 向上のために同期検波を行っている。図 2.11 に PPLN 部分の拡大写真を示す。実験では DFG の変換効率の再現性を確保するため、PPLN は 27℃ に温度制御されている。(図 3.6 中の光ファイバアンプはレーザー光を増幅する場合にのみ使用した。)

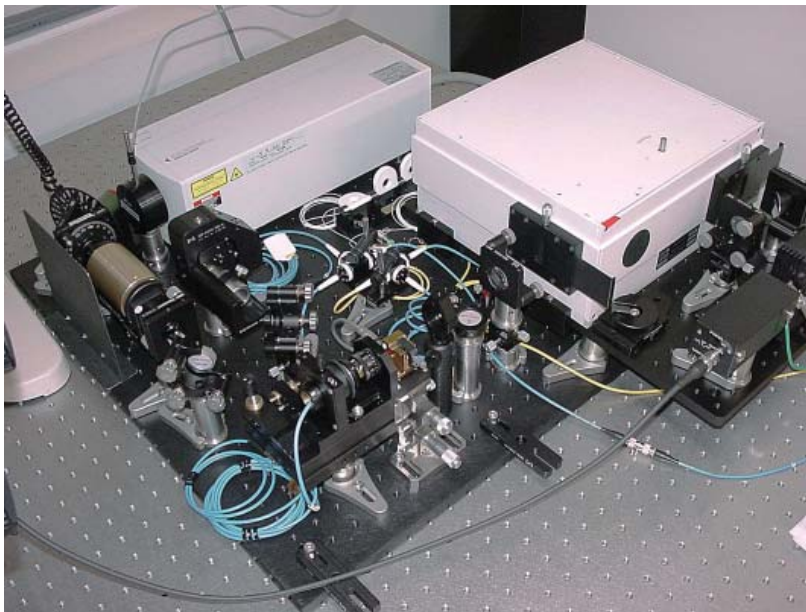


図 3.7 DFG 光学系の外観写真

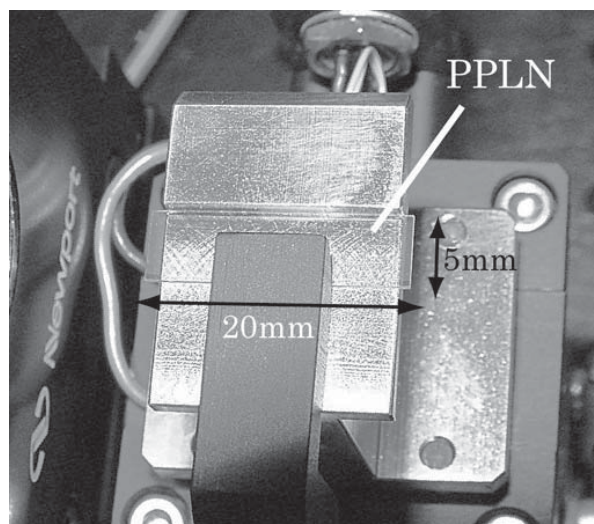


図 3.8 PPLN 部分の外観写真

3.4 差周波発生の実験結果と理論値の比較

前章の実験装置を用いて、波長 1900nm 付近での連続的な波長掃引を行った。実験結果を図 3.9 に示す。横軸が波長、縦軸は光強度（任意目盛）を表している。見やすくするために、連続掃引のうちの 5 波長を表示し、それぞれ縦方向の位置をずらして表示している。波長 1860nm から 2060nm までの連続的な波長掃引を実現することができた。各波長での 2 つの励起レーザーの波長の組み合わせを図中に示している。なお、測定に使用した分光器の波長分解能が約 4nm と大きいため図では各スペクトルに幅があるように見えるが、実際のスペクトル線幅は、5MHz(0.07pm) と細く、ガスの吸収スペクトルの広がりに対して十分に小さいので測定にあたっては問題はない。なお、PPLN での DFG の変換効率は、およそ 0.02%/W cm である。図 2.13 に実験結果と理論値との比較を示す。図中の ● 印が実測値、他は計算値である。実験に使用した PPLN の分極周期は 23.4 μ m（設計値）であるが、これを 23.34 μ m とすると理論値と一致する。これは、十分に良い精度で理論値と一致していると考えられる。

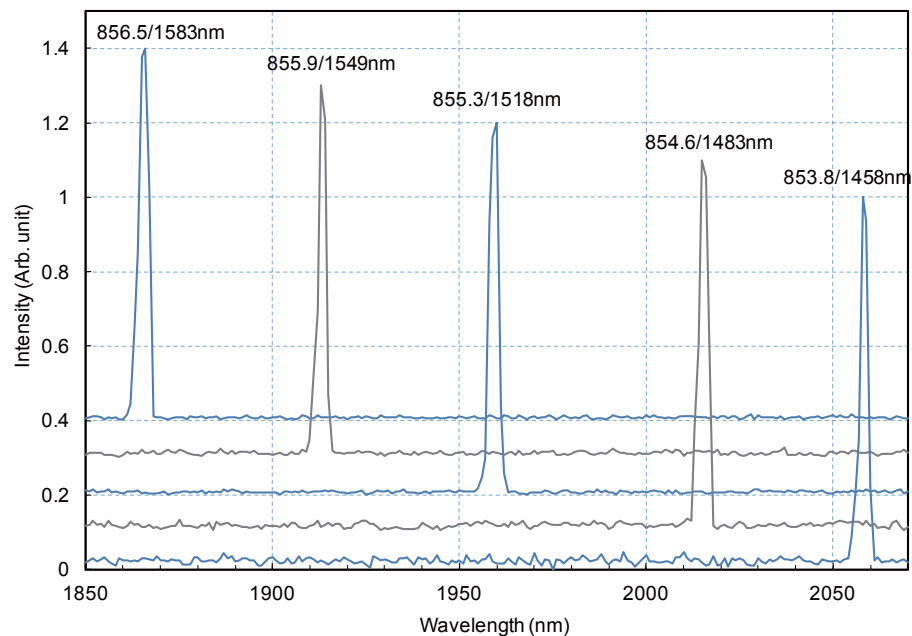


図 3.9 PPLN での波長走引の例

第3章 差周波数発生と吸収スペクトルの測定

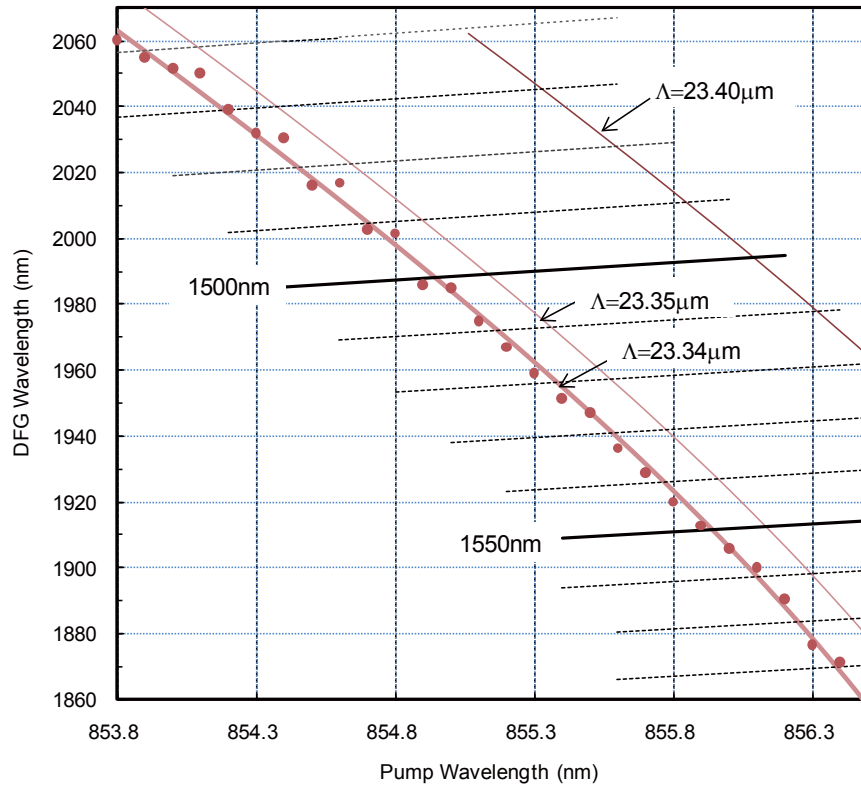


図 3.10 PPLN の位相整合 理論値と実験値の比較

次に、QPM の理論値から波長がずれた場合について実験を行った。式 (3.3) に示した通り QPM の条件からある程度波長がずれても DFG は動作して差周波光が発生する。この実験結果を図 3.11 に示す。第 1 のレーザー(短波長側)の波長を固定し、第 2 のレーザーの波長を変化させた。この結果から約 10nm ほどの許容範囲があることがわかる。これは、実際にガスの吸収測定を行う際には、片方のレーザーの波長は固定したままで良いことを意味しており、実用上重要な特性と考えられる。

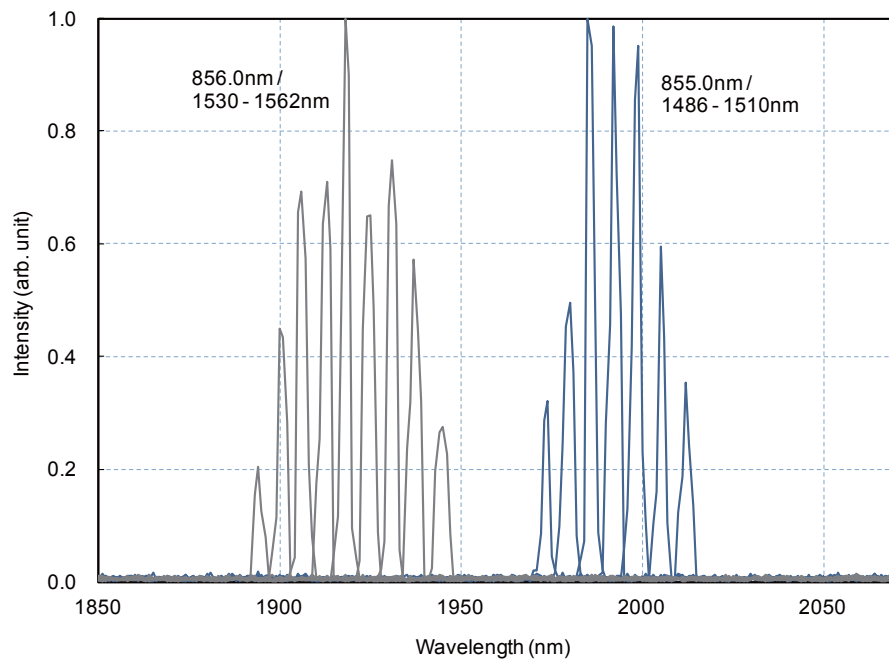


図 3.11 PPLN の位相整合範囲

3.5 2~10 ミクロン帯への適応の検討

実験では波長 1900nm 付近での波長可変レーザーを用いて分光実験を実証したが、PPLN で原理的に発生可能な波長範囲は、2000 ~ 5000nm である（ニオブ酸リチウム基板の透過範囲）。赤外域で多くの種類のガス吸収に対応するには、波長 2000 ~ 5000nm の波長可変レーザーをが実現できるのが望ましい。そのためには DFG で用いている 2つのレーザーの波長を所望の波長の DFG となるように組み合わせる必要がある。図 3.12 にこの組み合わせの例を示す。レーザーは一般的に入手可能なものを選んでいる。第一のレーザーとして、波長 1550, 1300, 1064nm の 3 種を選択した場合、波長 780 ~ 900nm の半導体レーザーとの組み合わせで波長 2000 ~ 5000nm の波長可変レーザーを実現できる。図中の曲線は PPLN の分極周期を表している。

第3章 差周波数発生と吸収スペクトルの測定

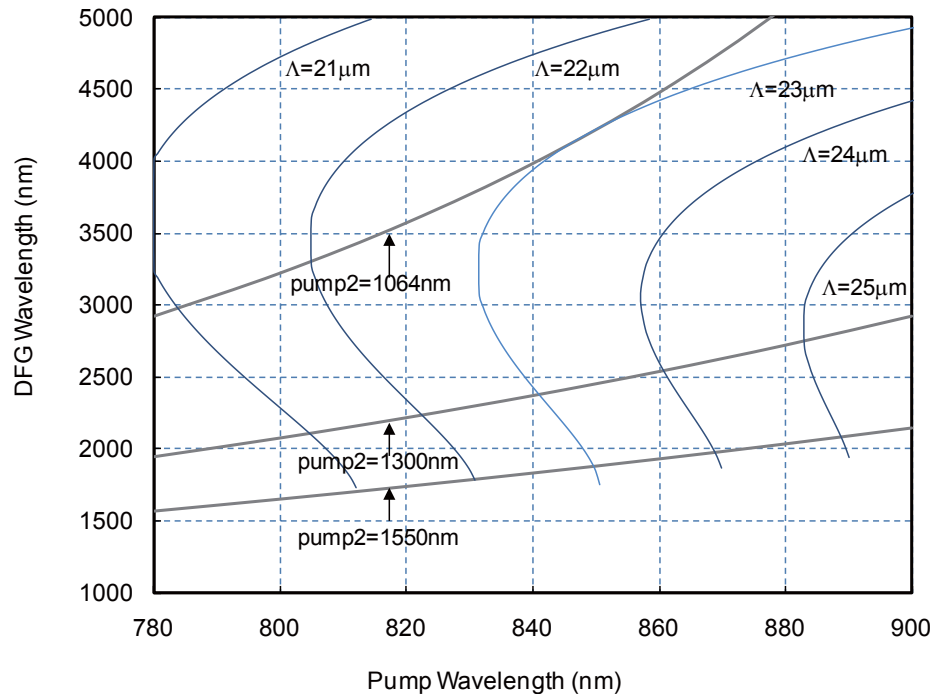


図 3.12 波長 2 ～ 5 ミクロン帯の波長可変レーザーの検討

また、同様にして、5000 ～ 10000nm の波長可変レーザーの構成を検討した。この波長域では PPLN は不透明で用いることができず、KTP, LBO, BBO, AgGaS₂, AgGaSe₂ などの単結晶材料を非線形媒質として用いることとなる。計算結果を図 3.13 に示す。縦軸が DFG によって発生する光の波長、横軸が励起光の波長を表す。もう一方の励起光は波長が固定で 1550nm としている。つまり、波長 1180 ～ 1340nm と波長 1550nm のレーザーの DFG により波長 5000 ～ 10000nm の波長可変レーザーが実現できることがわかる。

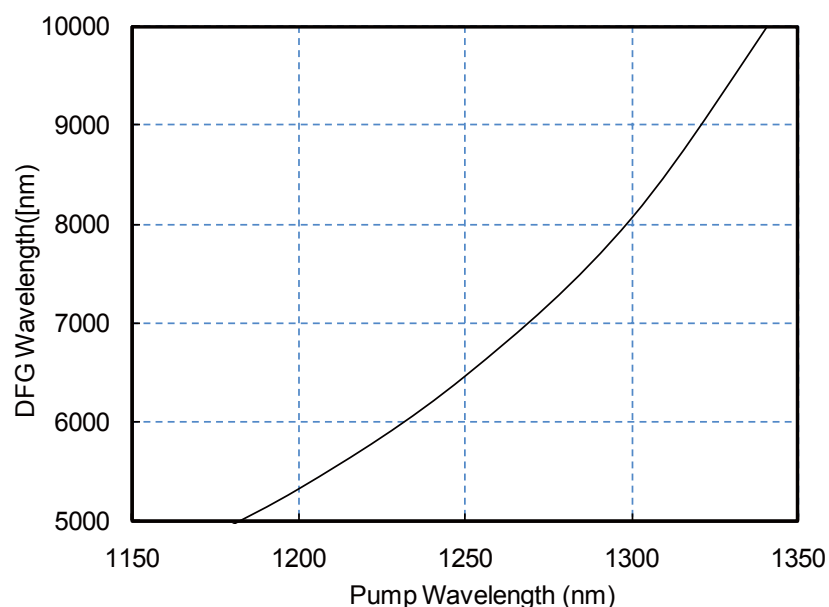


図 3.13 波長 5 ～ 10 ミクロン帯の波長可変レーザーの検討

3.6 スペクトル形状の圧力依存性

差周波発生光源がガスのレーザー分光（吸収分光）に対応できることを確認するために、封じ切り型の固定ガスセルを用いて、アンモニアガスの吸収分光測定実験を行った。使用したガスセルの外観写真を図 3.14 に示す。ガスセルは光路長 20cm の石英ガラス製のセルにアンモニアのみを封じ込めたもので、濃度を圧力により変化させた 6 種類 (10%, 1%, 1000ppm, 100ppm, 10ppm, 1ppm) のセルを用意した。測定波長はアンモニアの強い吸収がある 1963nm 付近に設定した。吸収線のドップラー広がりを除去するために、セル内で光を往復させる構成とした。実験の構成を図 3.15 に示す。波長可変レーザー部分は第 2 章と同様である。ガスセル周辺の光学系の写真を図 3.16 に示す。受光素子は波長 2.7 μ m 帯の量子型赤外検出を使用した。レーザー光の強度ノイズをう

第3章 差周波数発生と吸収スペクトルの測定



図 3.14 固定ガスセルの外観写真

ち消すため2つの赤外検出器を用いて差動検出を行い、信号検出にはロックイン検出を用いている。等価雑音帯域幅は約 1Hz、同期周波数は 1 ～ 2kHz である。

上記の実験装置を用いてガスの吸収分光実験を行った^(3.18-3.26)。測定結果を図 3.17 に示す。ガス濃度(分圧)は、10%、1%、1000ppm と 100ppm であり、左がシミュレーション結果、右が実測値である。横軸が波長、縦軸(リニア)は吸収量で任意目盛である。波長 1962.3nm から 1963.2nm の 1nm の範囲を走査した。この中に比較的吸収の強い吸収線が 4 本含まれている。(100ppm の測定ではそのうちの 1 本だけ測定している。)実測値とシミュレーション結果は比較的良く一致している。また、波長可変レーザーが吸収スペクトルに比べて充分狭いスペクトル線幅を有していることを実験的に確認した。

3.6 スペクトル形状の圧力依存性

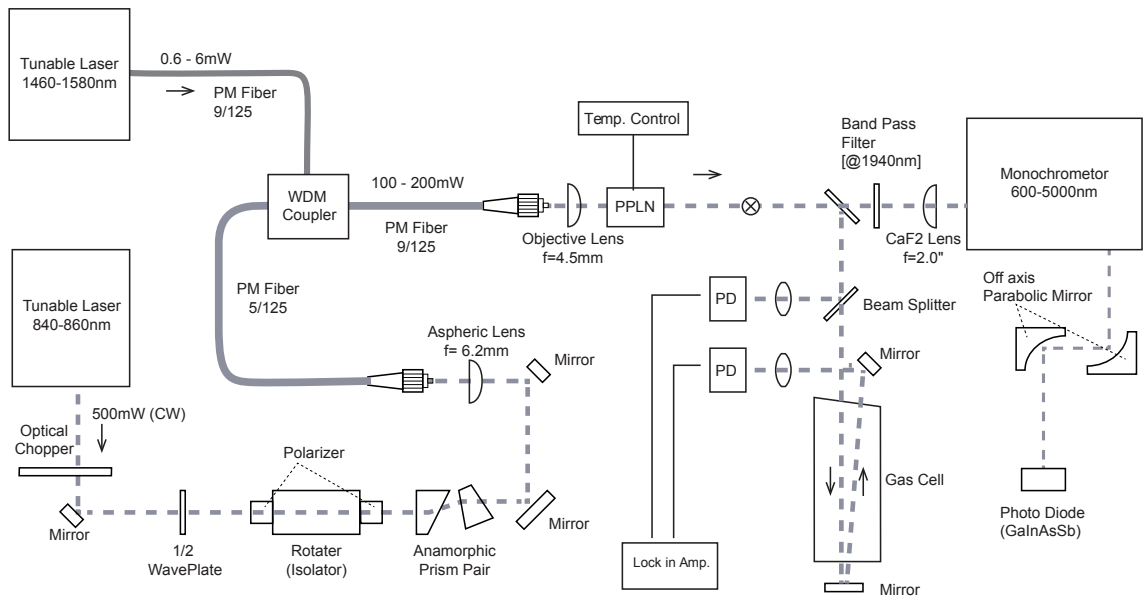


図 3.15 固定ガスセル測定系の構成図

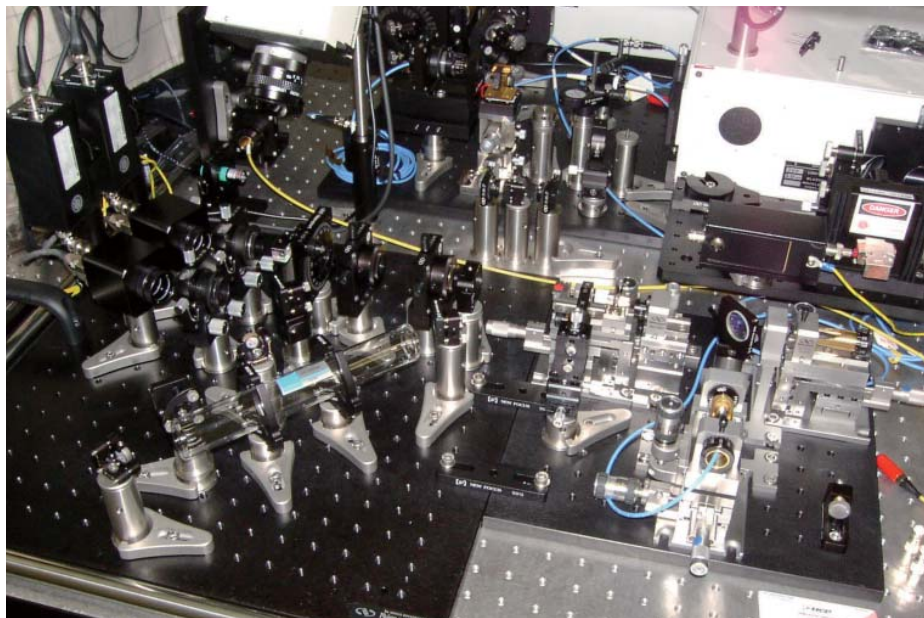


図 3.16 固定ガスセル測定系の外観写真

第3章 差周波数発生と吸収スペクトルの測定

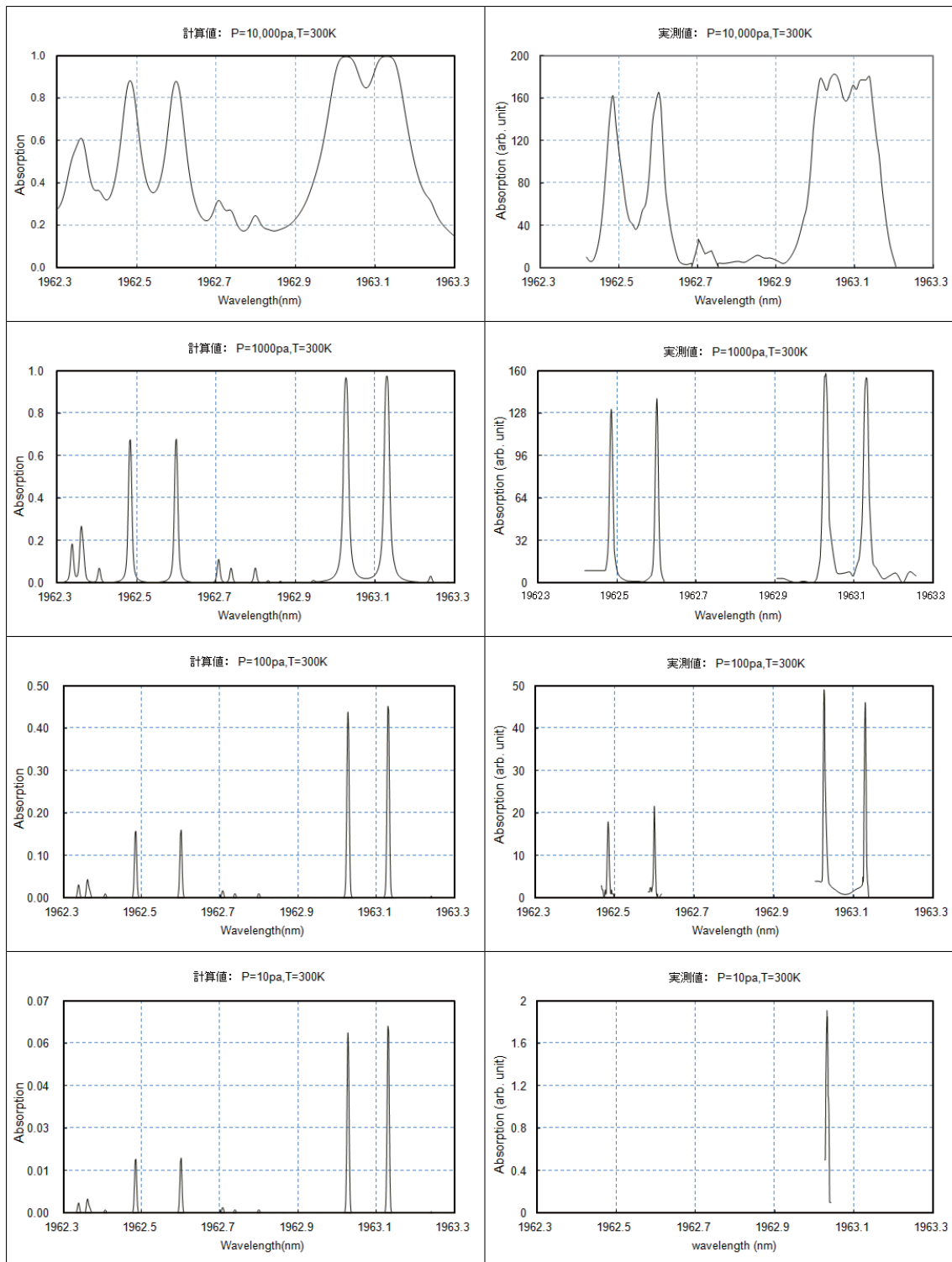


図 3.17 固定ガスセル測定系の計算値と実測値の比較

左列：計算値，右列：実測値

圧力は 1 気圧に対して上から 10%, 1%, 1000ppm, 100ppm, 温度 300K

参考文献 (第 3 章)

- (3.1) 日本分光学会, 赤外・ラマン分光法, 講談社, 2009
- (3.2) HITRAN database, <http://www.cfa.harvard.edu/HITRAN/>
- (3.3) HITRAN PC, <http://www.cas.usf.edu/lidarlab/index.htm>
- (3.4) SNLO, <http://www.as-photonics.com/SNLO.html>
- (3.5) Amnon Yariv, "Optical Electronics in Modern Communications", 5th Edition, Oxford, 1997
- (3.6) Anthony E. Siegman, "LASERS", University Science Books California, 1986
- (3.7) Mathematica, <http://www.wolfram.com/>
- (3.8) M. Fujimura, T. Suhara, and H. Nishihara, "LiNbO₃ optical waveguide based wavelength conversion device having periodically inverted polarization structure", Laser Research, 26, 230, 1998
- (3.9) 藤村昌寿, 栖原敏明, 西原浩, "LiNbO₃ 周期分極反転構造を有する導波型光波長変換素子", レーザー研究, 26, 230 (1998)
- (3.10) E. J. Lim, M. M. Fejer, R. L. Byer and W. J. Kozlovsky; Electron. Lett. ,25, 731 ,1989
- (3.11) M. A. Arbone and M. M. Fejer," Singly resonant optical parametric oscillation in periodically poled lithium niobate waveguides", Opt. Lett., 22, 151 ,1997
- (3.12) M. L. Bortz, M. A. Arbore and Fejer, Opt. Lett. 20, 49 ,1995
- (3.13) G. D. Byyd and D. A. Kleinman, "Parametric Interaction of Focused Gaussian Light Beams", Journal of Applied Physics, 39, 8, pp3597, 1968
- (3.14) M. M. Fejer, "Nonlinear Optical Frequency Conversion", Physics Today, pp.25, May 1994.
- (3.15) G. J. Dixon, "Periodically Poled Lithium Niobate Shines in the IR", Laser Focus World, pp.105, May 1997
- (3.16) Thomas Topfer, Konstatin P. Petrov, Yasuharu Mine, Dieter Jundt, Robert F. Curl and Frank K. Tittel, "Room-temperature mid-infrared laser sensor for trace gas detection", Appl. Opt., 36.30, pp.8042, 1997
- (3.17) K. P. Petrov, A. T. Ryan, T. L. Patterson, L. Huang, S. J. Field, D. J. Bamford, "Mid-infrared spectroscopic detection of trace gases using guided-wave difference-frequency generation", Appl. Phys. B 67, pp.357, 1998

第3章 差周波数発生と吸収スペクトルの測定

(3.18) Tadashi Sugiyama, Toshitsugu Ueda, "In-situ Measurement for Gas Concentrations using Tunable Lasers", IEEJ Trans. Transactions on Sensors and Micromachines, Vol.126, No.8, pp.464-478, 2006

(3.19) T. Sugiyama and T. Ueda: "In-situ Measurement for the Gas Concentrations Using Tunable Lasers", Proc. of Technical Meeting on Sensors and Micromachines, CHS-03-56, pp.1-4, 2003

(3.20) T. Sugiyama, M. Wada, S. Nakajima and T. Ueda : "High sensitivity In-situ Gas Measurement", Proc. of 4th Workshop on Advanced Photon Processing and Measurement Technologies, pp.63-66, 2001

(3.21) 杉山 直, 植田敏嗣 ; "波長可変レーザーを用いた近赤外域での気体の分光計測", 第1回赤外放射の応用関連学会等年会, IR-04-09, 2004

(3.22) 杉山直, 植田敏嗣 "波長可変レーザーを用いた気体の高感度分光", 平成15年度電気学会センサ・マイクロマシン準部門総合研究会ケミカルセンサ研究会, 2003

(3.23) T. Sugiyama and T. Ueda: "In-situ Measurement for the Gas Concentrations Using Tunable Lasers", Proc. of Technical Meeting on Sensors and Micromachines, CHS-03-56, pp.1-4, 2003

(3.24) Tadashi Sugiyama, Toshitsugu Ueda, "In-situ Measurement for Gas Concentrations using Tunable Lasers", Proceedings of The 20th sensor symposium, B1-5, 2003

(3.25) T. Ueda and Y. Okamoto : "In Situ Status Measurement Technology", Proc. of 1st Symposium on Advanced Photon Processing and Measurement Technologies, pp.25-28 (1998)

(3.26) T. Sugiyama, M. Wada, S. Nakajima and T. Ueda : "High sensitivity In-situ Gas Measurement", Proc. of 4th Workshop on Advanced Photon Processing and Measurement Technologies, pp.63-66 (2001)

第4章 標準ガス発生装置とマルチパスセル

4.1 概要

本章では、近赤外域でのレーザー分光分析に使用する「標準ガス発生装置」と「マルチパスセル」について、その構成と特性について記した。

分光スペクトルの分析精度の定量化や装置の校正などを行うためには、濃度が正確に制御されたガスが必要である。そのために、標準濃度のガスを生成する装置を製作した。生成されるガスの濃度は国家標準にトレーサブルである。今回試作したアンモニアの ppb レベルの標準ガスでは希釈ガスに ppb レベル以下のガスが必用なため液体窒素からアンモニアを完全分離した希釈ガスを使用した。マルチパスセルは、凹面鏡を対向して配置したガスセルで、凹面鏡の間を光が多往復することで通常の数 10 倍以上の長い光路長、つまり高い測定感度を得ることができる。一定の体積のガスセルで光路長を長くするには、ガスセル内部で光を多重に往復させる方法が簡便である。このようなガスセルをマルチパスセルと呼ぶ。光学的に安定なガスセルを実現する条件を求めた。

4.2 標準ガス発生装置

標準ガス発生装置は、任意の 2 種類の混合ガスを生成することが可能で、生成されるガスの濃度は国家標準にトレーサブルである。構成を図 4.1 に、外観写真を図 4.2 示す。主要な構成要素は 6 台のマスフローコントローラと関連部品（圧力計、電磁バ

第 4 章 標準ガス発生装置とマルチパスセル

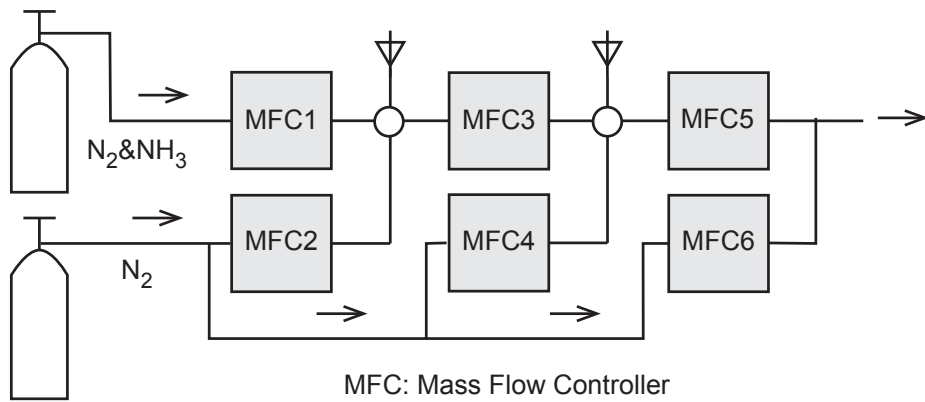


図 4.1 標準ガス発生装置の構成



図 4.2 標準ガス発生装置の外観 (左) と混合部 (右)

ルブなど）から構成され、その内部配管には電解研磨ステンレス管を使用している。これは配管内部へのガスの吸着などの影響を最小限にするためである。ガスボンベから標準濃度ガス A と希釈ガス B を供給し、3 段階のガスの混合を行う。3 段階とすることで、混合比率が高い場合のガスの消費量を低減させることができる。各段階で一部のガスは調圧バルブから外部に放出する。各段階でのガスの混合比はマスフローコントローラーの流量で制御される。図中のマスフローコントローラ MFC1 から MFC6 で制御される流量をそれぞれ、 $r_1 \cdots r_6$ とすると、全体の希釈率 r は次式で与えられる。

$$r = \frac{r_1}{r_1 + r_2} \cdot \frac{r_3}{r_3 + r_4} \cdot \frac{r_5}{r_5 + r_6} \quad (4.1)$$

希釈率に対してガスの消費量が最小になる条件は、

$$\frac{r_1}{r_1 + r_2} = \frac{r_3}{r_3 + r_4} = \frac{r_5}{r_5 + r_6} \quad (4.2)$$

すなわち、

$$r_1 = r_3 = r_5, \quad r_2 = r_4 = r_6 \quad (4.3)$$

である。

4.3 マルチパスセル

マルチパスセルは、凹面鏡を対向して配置したガスセルで、凹面鏡の間を光が多往復することで、長い光路長を得ることができる。吸収分光では 2 章のランベルト・ベールの法則からわかるとおり、吸光度の大きさは光路長に比例する。限られた体積のガスセルで光路長を長くするには、ガスセル内部で光を多重に往復させる方法が簡便である。このようなガスセルをマルチパスセル（またはホワイトセル）と呼ぶ。このセルの構成は、凹面鏡を向かい合わせに配置する共焦点光学系とほぼ同様に理解できる。

4.3.1 共振器の安定条件

曲率半径 R_1, R_2 の 2 枚の凹面鏡が距離 L で対向するように配置した光共振器について、その安定条件は次式で与えられることが知られている^(4.5, 4.6)。

$$0 \leq g_1 \times g_2 = \left(1 - \frac{L}{R_1}\right) \left(1 - \frac{L}{R_2}\right) \leq 1 \quad (4.4)$$

これを図 4.3 に図示する。横軸、縦軸はそれぞれ、 $1 - \frac{L}{R_1}$ 、 $1 - \frac{L}{R_2}$ であり、図中

の斜線部が安定領域となる。 $L=R$ 、つまり共焦点配置は図の原点に対応するが、ここは不安定領域と安定領域の境界上であり、鏡の位置や曲率半径の変動により容易に不安定領域に入ってしまう。そのため実際の配置では L の値を R より少しずらし安定領域に入るように設定する。マルチパスセルの動作もこの共振器と同様に考えることができることを以下に示す。

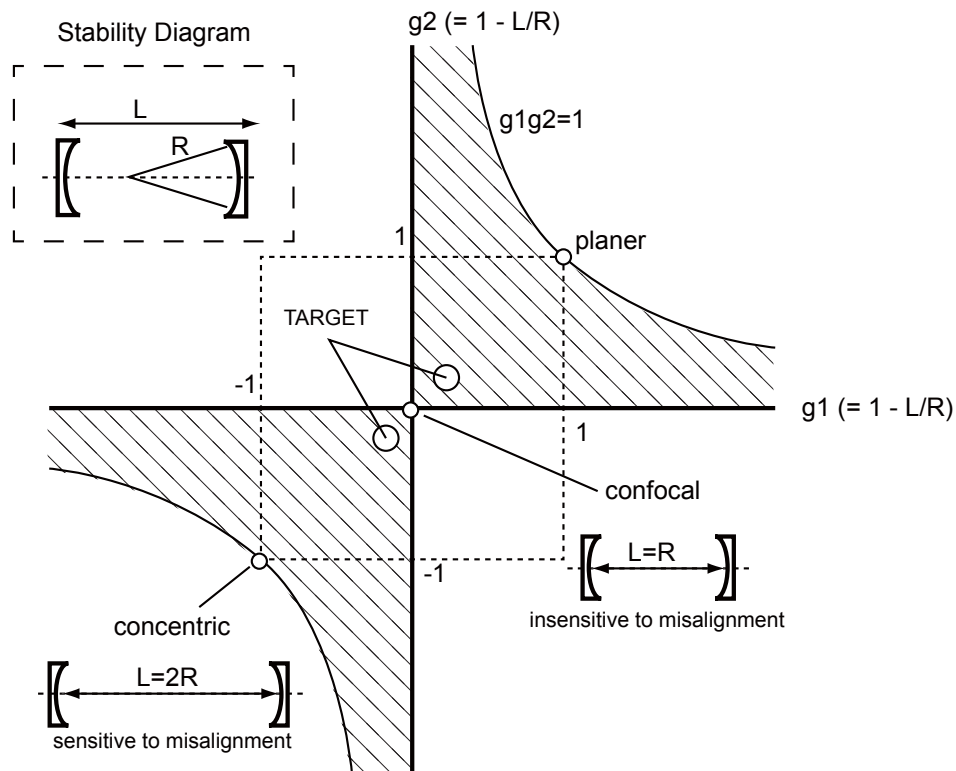


図 4.3 光共振器の安定条件

4.3.2 マルチパスセルの解析

マルチパスセルの安定性について、光線マトリックスを用いた解析を示す。凹面鏡

の光線マトリックスを $M = \begin{bmatrix} A & B \\ C & D \end{bmatrix}$ で表す。 M を複数回往復しても光線が安定に往復できる条件を求める。

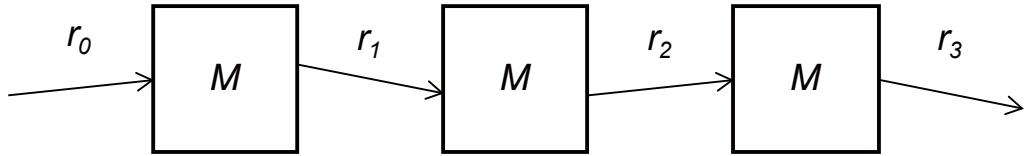


図 4.4 マルチパスセルの解析モデル

A: 固有値と固有光線ベクトル

n 回反射した光線ベクトルを r_n と書くと、 r_{n+1} は、

$$r_{n+1} = Mr_n = M^{n+1}r_0 \quad (4.5)$$

となる。ここで、 r_0 はマルチパスセルへの入射光の光線ベクトルである。 M の固有ベクトルを r 、固有値を λ とすると (λ は波長とは関係はない)、

$$Mr = \lambda r \quad (4.6)$$

である。これを変形すると次式になる。

$$[M - \lambda I]r = 0 \quad \text{or} \quad \begin{bmatrix} A - \lambda & B \\ C & D - \lambda \end{bmatrix} \begin{bmatrix} r \\ r' \end{bmatrix} = 0 \quad (4.7)$$

ここで I は単位ベクトルである。この方程式が解を持つのは、

$$\begin{vmatrix} A - \lambda & B \\ C & D - \lambda \end{vmatrix} \equiv \lambda^2 - (A + D)\lambda + 1 = 0 \quad (4.8)$$

の場合に限る。ここで、 $AD - BC = 1$ であることを利用している。次に、“ m パラメータ”として、以下の通りに定義しておく都合がよい。

$$m \equiv \frac{A + D}{2} \quad (4.9)$$

m を用いると、光線マトリックスの2つの固有値は、

$$\lambda_a, \lambda_b = m \pm \sqrt{m^2 - 1} \quad (4.10)$$

と書くことができる。ここで、 $\lambda_a \cdot \lambda_b = 1$ である。したがって、これらに対応して2つの固有光線ベクトル r_a 、 r_b が存在し、

$$Mr_a = \lambda_a r_a, \quad Mr_b = \lambda_b r_b \quad (4.11)$$

を満たす。2つの固有光線ベクトルは直交基底をなすので、マルチパスセルへの最初の入射光 r_0 を以下のように書くことができる。

$$r_0 = c_a r_a + c_b r_b \quad (4.12)$$

ここで、 c_a 、 c_b は一意に決まる定数である。したがって、 n 回目の反射光は、

$$\begin{aligned} r_n &= M^n r_0 = M^n \times (c_a r_a + c_b r_b) \\ &= c_a \times \lambda_a^n r_a + c_b \times \lambda_b^n r_b \end{aligned} \quad (4.13)$$

で与えられる。

B: 繰返し光学系の安定条件

光線マトリックスの一周期については、

$$-1 \leq m \leq 1 \quad \text{or} \quad m^2 \equiv \left(\frac{A + D}{2} \right)^2 \leq 1 \quad (4.14)$$

である。このとき m パラメータは角度 θ を用いて、

$$m \equiv \left(\frac{A + D}{2} \right) \equiv \cos \theta \quad (4.15)$$

と書くことができる。これを用いると、この光学系の固有値は、

$$\lambda_a, \lambda_b = m \pm i\sqrt{m^2 - 1} = \cos \theta \pm i \sin \theta = e^{\pm i\theta} \quad (4.16)$$

と複素数で表わすことができ、その大きさ（絶対値）は1である。したがって、 n 番

目の光線は一般に、

$$r_n = c_a r_a \times e^{in\theta} + c_b r_b \times e^{-in\theta} = r_0 \cos \theta_n + s_0 \sin \theta_n \quad (4.17)$$

と表わすことができる。ここで、 $r_0 \equiv c_a r_a + c_b r_b$ は、入射光のベクトル表現

であり、 $s_0 \equiv j(c_a r_a - c_b r_b)$ は、入射光の”傾きベクトル”である。これから、
繰返し光学系では、

$$|m| \leq 1 \quad (4.18)$$

が安定した光学系の条件である。この様子を図 4.5 に示す。

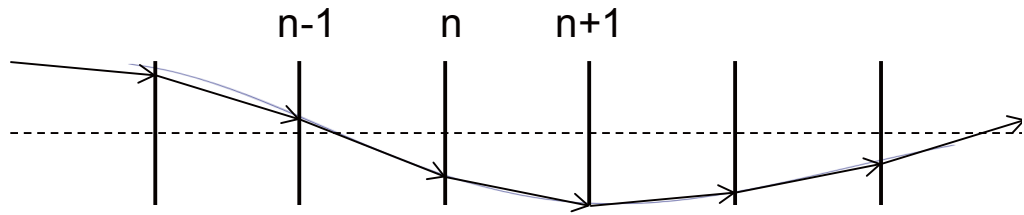


図 4.5 安定な繰返し光学系の光線

4.3.3 マルチパスセルの動作

マルチパスセルの動作を図 4.6 に示す。凹面鏡の一点から入射した光は凹面鏡の間を往復しながらリサージュ図形のように円または楕円の軌跡をとりながら凹面鏡の間を往復する。楕円の大きさや繰返し回数は入射光の方向によって決まる。

この様子を光線追跡計算した例を図 4.7 に示す。凹面鏡の直径 50mm、曲率半径 $R=300\text{mm}$ 、距離 $L=280\text{mm}$ で L は曲率半径 R よりやや小さく設定し、共焦点からずらして安定領域に設定している。左図は光線追跡の図示、右図は凹面鏡を内側から見た光線のスポットダイアグラムである。繰返し往復していることが分かる。計算には、数式の計算ソフトウェアである Mathematica^(4.7) を使用した。

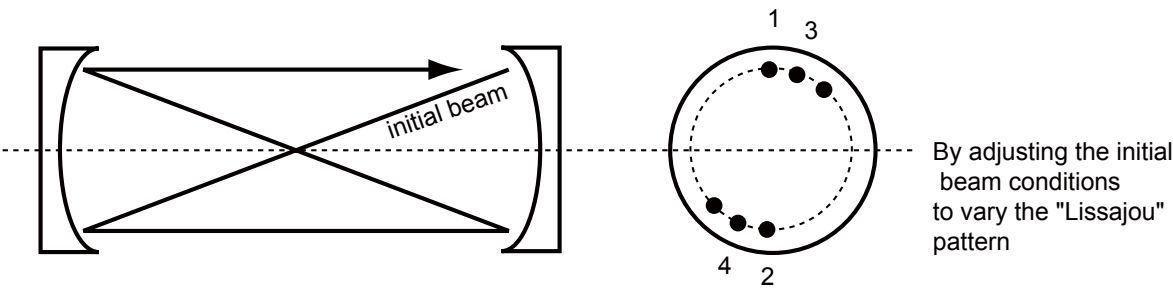


図 4.6 マルチパスセルの動作



図 4.7 マルチパスセルの光線追跡例

参考文献 (第 4 章)

- (4.1) 日本分光学会, 赤外・ラマン分光法, 講談社, 2009
- (4.2) HITRAN database, <http://www.cfa.harvard.edu/HITRAN/>
- (4.3) HITRAN PC, <http://www.cas.usf.edu/lidarlab/index.htm>
- (4.4) SNLO, <http://www.as-photonics.com/SNLO.html>
- (4.5) Amnon Yariv, "Optical Electronics in Modern Communications", 5th Edition, Oxford, 1997
- (4.6) Anthony E.Siegman, "LASERS", University Science Books California, 1986
- (4.7) Mathematica, <http://www.wolfram.com/>

第 4 章 標準ガス発生装置とマルチパスセル

第 5 章 近赤外領域でのレーザー分光

5.1 概要

本章では、標準ガス発生装置とマルチパスセルを用い、近赤外域での分光分析を行った。測定波長域は第 2 章で検討した結果を用い、波長可変レーザーは第 4 章に記した PPLN による差周波発生を使用したレーザーを用いた。受光素子は、新たに開発した近赤外域まで高感度な量子井戸型光検出器を使用した。その結果、ほぼ量子限界に近い測定感度でアンモニアガスの測定を行うことができた。これらの成果を実証するためにプロトタイプモデルを製作した。また、汎用のレーザー単独で波長 1.5 μm 帯での測定可能性についても実験を行った。

5.2 実験構成

実験の基本的な構成を図 5.1 に示す。被測定ガスとして窒素で希釈されたアンモニアガスを用いた。アンモニアと窒素の混合ガスを用いた理由は、窒素は赤外不活性であるためにアンモニアと窒素の吸収線が重ならないことと、濃度が国家標準に準拠する混合ガスが入手しやすいためである。標準ガス発生装置を用いて、窒素中のアンモニア濃度が 20ppm の標準ガスを純粋な窒素ガスと混合し、アンモニアと窒素の混合ガスを発生させている。発生した混合ガスは、測定用のマルチパスセルへ導入するが、測定中は常に通気したままの状態です約 0.01kPa(0.1 気圧)に減圧している。通気状態で測定する理由は、配管内部へのガスの吸着によるガス濃度の変動を避けるためであ

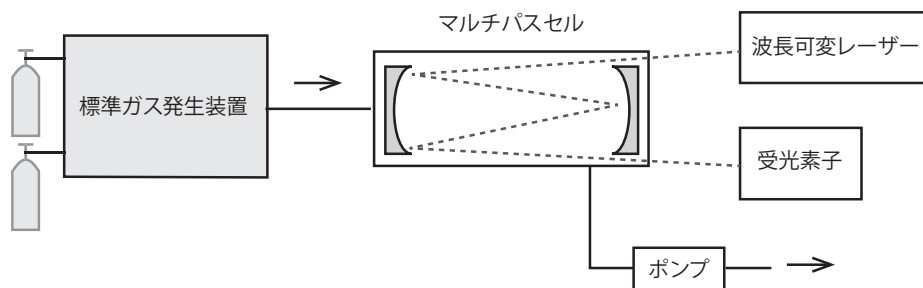


図 5.1 標準ガス発生装置を用いたレーザー分光の実験構成

る。

PPLN を励起するために 2 つの半導体レーザーがある。波長はそれぞれ 855.4nm、1516.0nm で発振する外部共振器型の半導体レーザーで、スペクトル線幅はそれぞれ約 5MHz、100kHz である。これら 2 つの半導体レーザーの出力をダイクロミックミラーで合波し同軸光として PPLN へ入射させている。なお PPLN には温度制御を行っていない。これは PPLN の変換効率の温度依存性が小さいためであり、実用上、重要な特性と考えられる。PPLN で発生した差周波光 (DFG) は 2 分割され、一方はレファレンス光として受光素子に入射し、もう一方は、ガスセル内を往復したのち受光素子に入射する。図 2.23 に光学系周辺の写真を、図 2.24 にガスセルの写真を示す。ガスセルはミラー間隔 50cm、光の往復回数は 20 回であり、全体の光路長は 20m である。受光素子は、波長 $2.7\mu\text{m}$ 帯の量子型赤外検出器^(5.18-5.27)を使用した。レーザー光の強度ノイズをうち消すため 2 つの検出器の差動出力をロックイン検出している。ロックイン検出の主な条件は、等価雑音帯域幅約 1Hz、同期周波数 1 ~ 2kHz である。この値は信号の FFT アナライザの測定結果から求めている。

5.3 実験結果

上記の実験装置を用いてガス吸収分光の実験を行うにあたり、標準ガス発生装置を用いて濃度約 10ppb のアンモニアガスを発生させた。ガス生成の条件は、以下のとおりである。

窒素に対してアンモニア濃度が 20ppm の標準ガス A と純窒素 B の 2 種のガスを使用した。A の濃度は国家標準にトレーサブルである。B を用いて A を希釈してアンモ

ニア濃度 10ppb とするには、(5.1) 式の希釈率 $r=1/2000$ となる。ガスの消費量を最小とするには、(5.2) 式の条件から各段の希釈率は、

$$\frac{r_1}{r_1 + r_2} = \frac{r_3}{r_3 + r_4} = \frac{r_5}{r_5 + r_6} \doteq \frac{1}{12.6} \quad (5.1)$$

となる。これから、各マスフローコントローラの流量比は、

$$\frac{r_1}{r_2} = \frac{r_3}{r_4} = \frac{r_5}{r_6} \doteq \frac{1}{11.6} = \frac{5}{58} \quad (5.2)$$

となるので、各マスフローコントローラの流量を、

$$r_1 = r_3 = r_5 = 5 \text{ SCCM} \quad (5.3)$$

$$r_2 = r_4 = r_6 = 58 \text{ SCCM} \quad (5.4)$$

に設定した。ここで、SCCM は流量 (cc/min) を表わす。(SCCM : Standard CC per Minute)

この条件で生成したガスの吸収スペクトルを測定した。測定結果を図 5.5 に示す。横軸が波長 (nm)、縦軸が吸収量 (任意目盛) である。スペクトルに現れている“うねり”は光学系における干渉や散乱などに依るものであると考えられる。測定された信号の S/N 比から求められる検出感度については 7 章に示す。

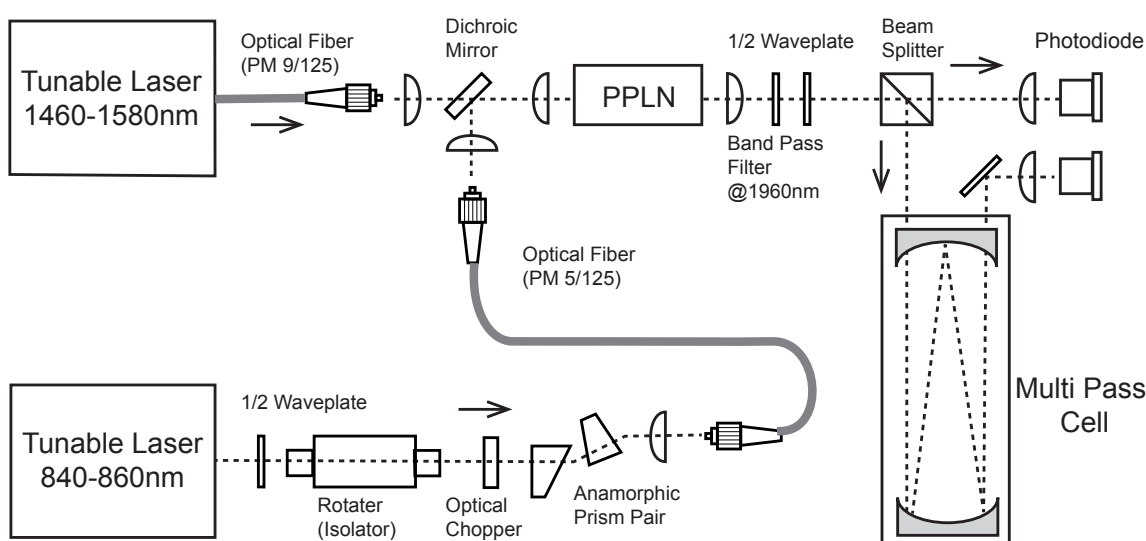


図 5.2 光学系の構成

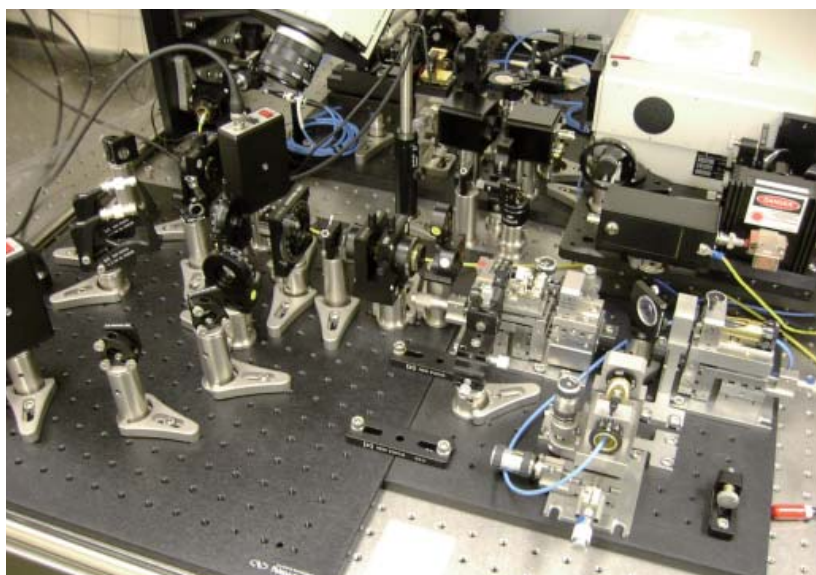


図 5.3 光学系の外観写真

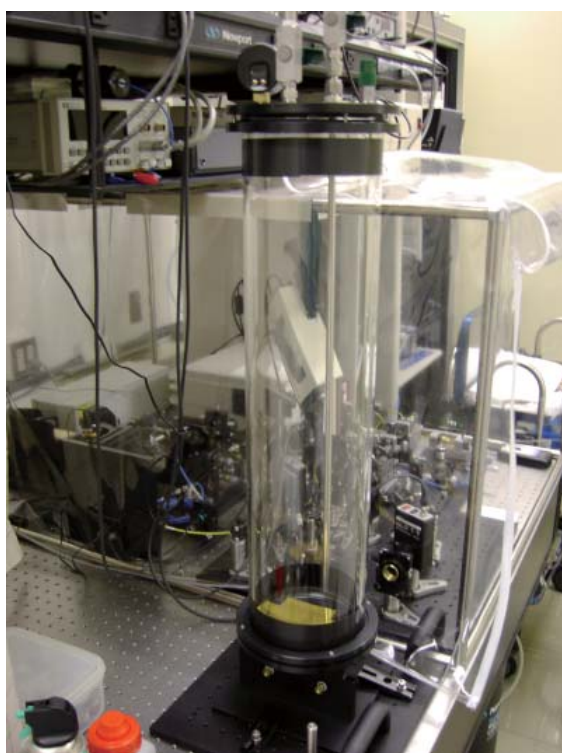


図 5.4 マルチパスセルの外観写真

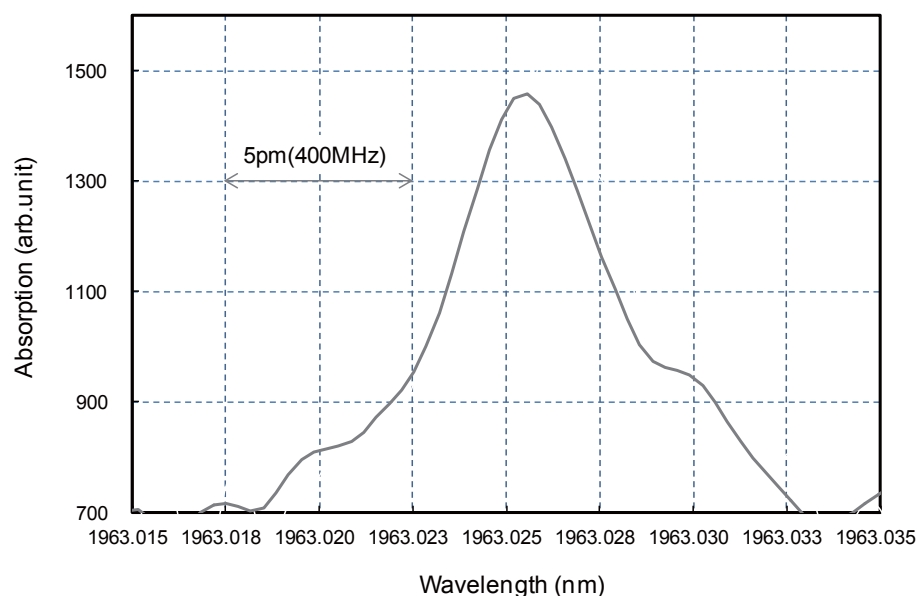


図 5.5 濃度約 10ppb でのアンモニアの吸収スペクトルの測定例
 窒素雰囲気中のアンモニアを測定、圧力 0.008MPa(0.08atm), 温度 300K
 同期検出時の等価雑音帯域幅 1Hz, 加算平均 8 回

5.4 大気中での吸収分光測定への適用

In-situ でアンモニアガスの吸収分光測定を行う場合、水や二酸化炭素など、大気中に含まれる成分による影響を考慮する必要がある。そこで、実際に実験室内の大気を測定しシミュレーション結果と比較した。その結果を図 5.6 に示す。シミュレーションで仮定した各成分の濃度は、

二酸化炭素：0.1%、アンモニア：1ppm、水：1%

である。実測の結果では、二酸化炭素：0.3%、アンモニア：1ppm と測定された。なお、水はオーバーレンジのため濃度は同定していない。実測では光学系の干渉のためにベースラインが揺らぎなどの雑音が含まれているが、ほぼシミュレーションと一致する結果が得られた。水などによる大きな吸収線があってもアンモニアが分離して測定できる事が分かる。

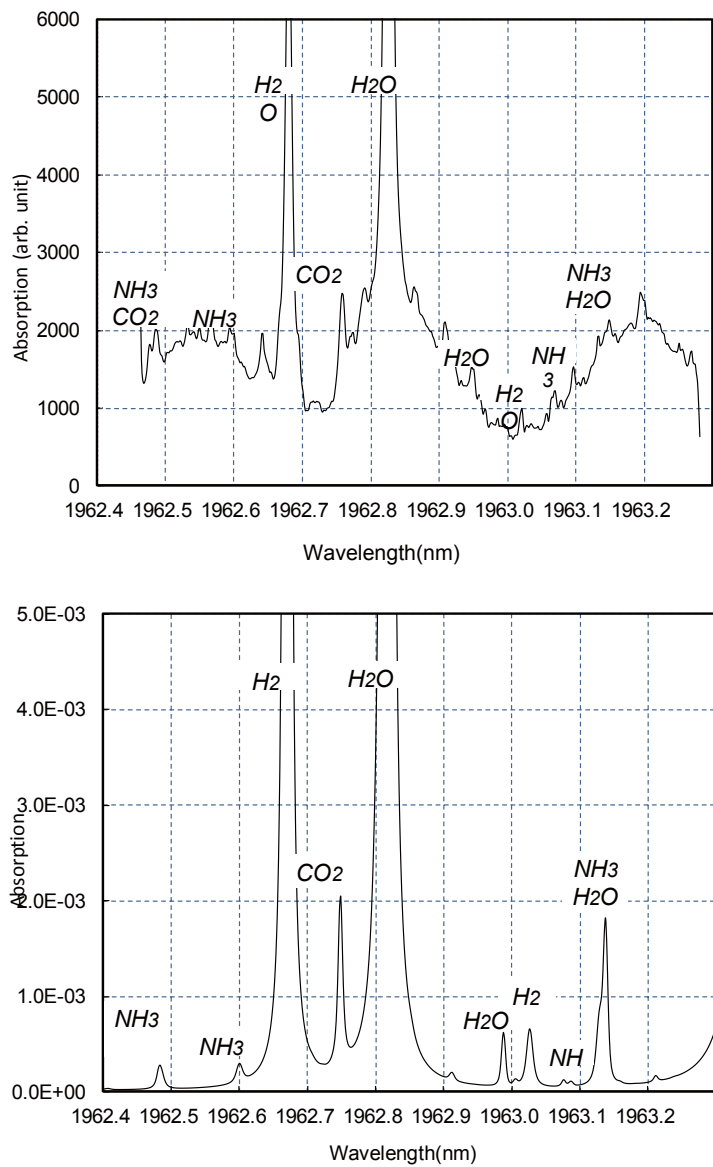


図 5.6 大気の吸収分光測定

上：実測結果、下：計算値

圧力 0.01MPa、温度 300K、ガスセルの光路長 20m

5.5 1.5 ミクロン帯での測定

大気中のアンモニアの測定に適する波長の一つとして 1960nm 近傍が望ましいことを 2 章に示したが、光通信分野で使用される波長 1500nm 帯の波長可変レーザーが使用できれば、ハードウェアの簡便性で有効であり、実用性の向上が期待できる。図 6.7 に 1500nm 近傍における HITRAN データベースのアンモニアの吸収線を示す。多くの吸収線があるが、吸収断面積の大きい 1496.7nm を選定し測定を行った。1960nm 近

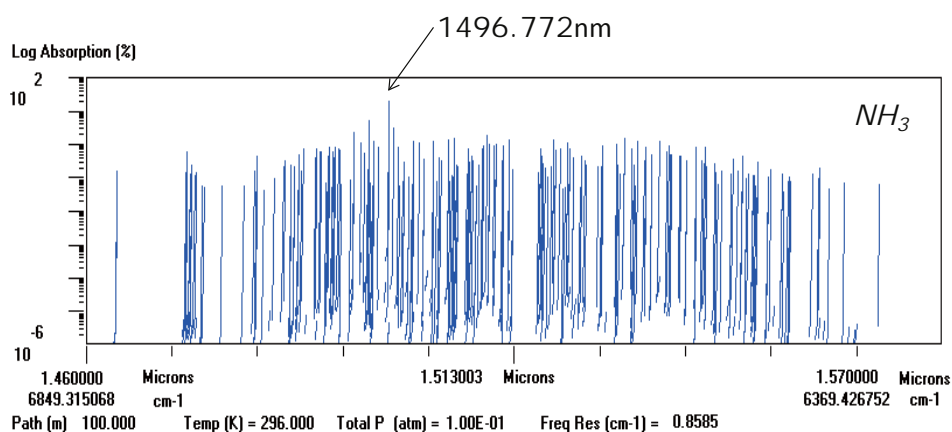


図 5.7 波長 1500nm 近傍のアンモニアの吸収線

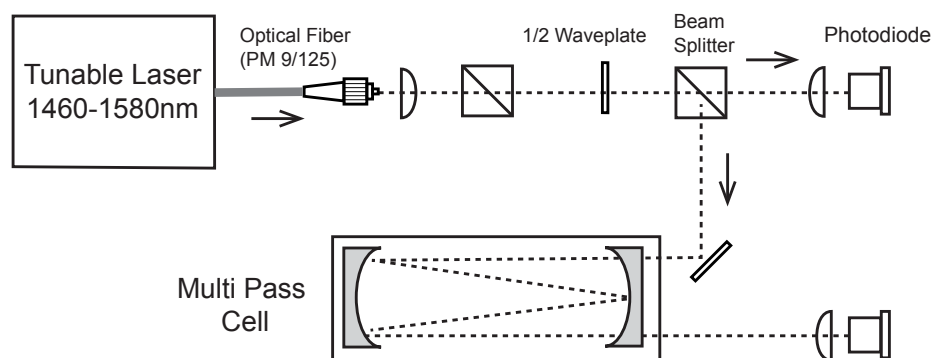


図 5.8 測定系の構成図

第 5 章 近赤外領域でのレーザー分光

傍の吸収比べて吸収断面積が小さいため、高感度の測定が必要な場合は 1960nm 帯が適しているが、1496nm 帯は測定条件が厳しくない場合に適していると考えられる。図 6.9 に測定結果を示す。被測定ガスの濃度は約 1ppb である。縦軸は吸収量でアンモニア濃度で一目盛が約 0.3ppb に相当する。なお、測定にはマルチパスセルを使用した。図中の青線は Voigt 関数による近似曲線である。ややノイズで揺らいでいる部分もあるが比較的良く一致していると考えられる。

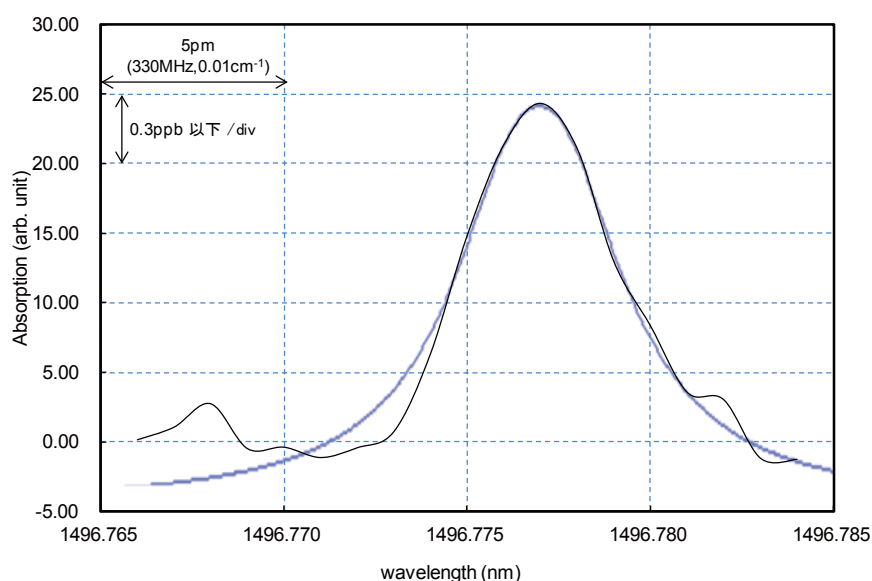


図 5.9 アンモニアの吸収スペクトルの測定結果

5.6 プロトタイプモデル

in-situ での測定を行うことを想定し一体型の光学系を試作した。ガスセルとレーザーは外付けである。図 5.10 に外観写真を示す。写真はデモンストレーションのため、上部カバーを透明アクリル板としている。光学系全体は窒素パージすることができ、大

5.6 プロトタイプモデル

気の吸収が測定結果に影響しないよう考慮している。外形寸法は、約 600x250x120 であり、図 5.3 の実験構成と比較して小型にまとめることができた。

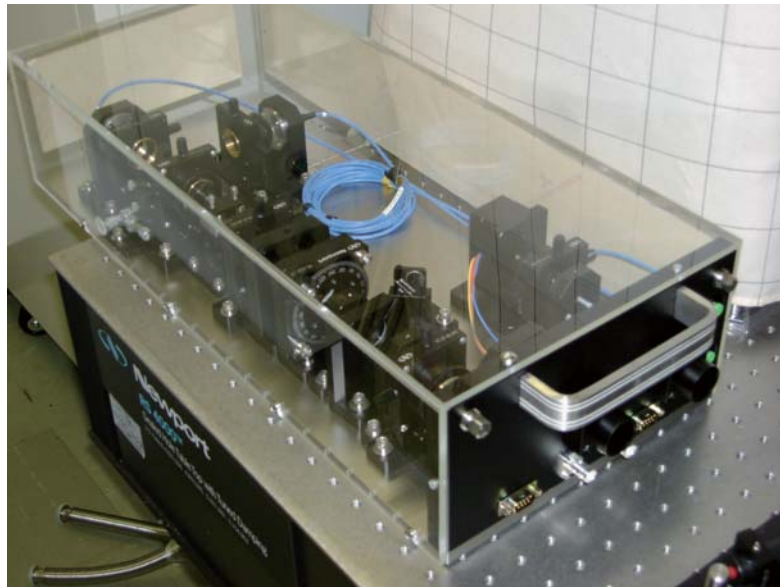


図 5.10 プロトタイプの外観写真

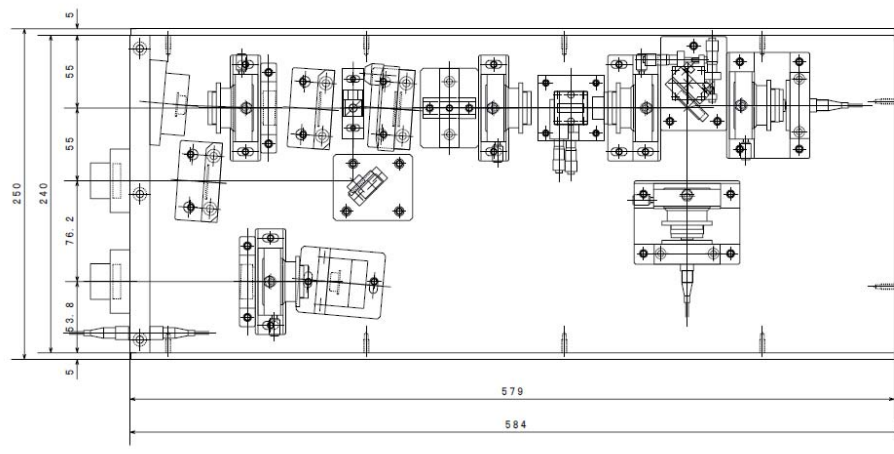


図 5.11 プロトタイプの構成図

参考文献 (第 5 章)

- (5.1) HITRAN database, <http://www.cfa.harvard.edu/HITRAN/>
- (5.2) HITRAN PC, <http://www.cas.usf.edu/lidarlab/index.htm>
- (5.3) Amnon Yariv, "Optical Electronics in Modern Communications", 5th Edition, Oxford, 1997
- (5.4) Anthony E.Siegman, "LASERS", University Science Books California, 1986
- (5.5) Mathematica, <http://www.wolfram.com/>
- (5.6) Thomas Topfer, Konstatin P. Petrov, Yasuharu Mine, Dieter Jundt, Robert F. Curl and Frank K. Tittel, "Room-temperature mid-infrared laser sensor for trace gas detection", Appl. Opt., 36.30, pp.8042, 1997
- (5.7) K. P. Petrov, A. T. Ryan, T. L. Patterson, L. Huang, S. J. Field, D. J. Bamford, "Mid-infrared spectroscopic detection of trace gases using guided-wave difference-frequency generation", Appl. Phys. B 67, pp.357, 1998
- (5.8) Tadashi Sugiyama, Toshitsugu Ueda, "In-situ Measurement for Gas Concentrations using Tunable Lasers", Proceedings of The 20th sensor symposium, B1-5, 2003
- (5.9) Tadashi Sugiyama, Toshitsugu Ueda, "In-situ Measurement for Gas Concentrations using Tunable Lasers", IEEJ Trans. Transactions on Sensors and Micromachines, Vol.126, No.8, pp.464-478, 2006
- (5.10) T. Sugiyama and T. Ueda: "In-situ Measurement for the Gas Concentrations Using Tunable Lasers", Proc. of Technical Meeting on Sensors and Micromachines, CHS-03-56, pp.1-4, 2003
- (5.11) T. Sugiyama, M. Wada, S. Nakajima and T. Ueda : "High sensitivity In-situ Gas Measurement", Proc. of 4th Workshop on Advanced Photon Processing and Measurement Technologies, pp.63-66, 2001
- (5.12) 杉山 直, 植田敏嗣; "波長可変レーザーを用いた近赤外域での気体の分光計測", 第 1 回赤外放射の応用関連学会等年会, IR-04-09, 2004
- (5.13) 杉山直, 植田敏嗣 "波長可変レーザーを用いた気体の高感度分光", 平成 15 年度電気学会センサ・マイクロマシン部門総合研究会ケミカルセンサ研究会, 2003
- (5.14) T. Sugiyama and T. Ueda: "In-situ Measurement for the Gas Concentrations Using Tunable Lasers", Proc. of Technical Meeting on Sensors and Micromachines,

CHS-03-56, pp.1-4 ,2003

(5.15) Tadashi Sugiyama, Toshitsugu Ueda, "In-situ Measurement for Gas Concentrations using Tunable Lasers", Proceedings of the 20TH Sensor Symposium, B1-5, July 2003

(5.16) T.Ueda and Y. Okamoto : "In Situ Status Measurement Technology", Proc. of 1st Symposium on Advanced Photon Processing and MeasurementTechnologies, pp.25-28, 1998

(5.17) T. Sugiyama, M. Wada, S. Nakajima and T. Ueda : "High sensitivity In-situ Gas Measurement", Proc. of 4th Workshop on Advanced Photon Processing and Measurement Technologies, pp.63-66, 2001

第6章 フォトニックバンドギャップファイバーとイオンビーム加工

6.1 概要

本章では、フォトニックバンドギャップファイバーの概要とイオンビームを用いた端面の加工法について記した。フォトニックバンドギャップファイバーは中空の穴があるため、機械的な研磨を行うと、研磨した屑がコア部分に入り込んでしまう。この研磨屑を取り除くのは非常に困難である。そこで、研磨以外の方法による端面の加工法が必要となり、イオンビームによる加工を試みた。レーザー顕微鏡による評価



図 6.1 フォトニックバンドギャップファイバーの断面例

第6章 フォトニックバンドギャップファイバーとイオンビーム加工

では、コア部分はほぼ平坦で周辺部の端で $2\ \mu\text{m}$ 程度の盛り上がりが見られる。レーザー光は中央コアに集中するので、実用上問題のない平坦度が得られた。

光ファイバーや光導波路などは、中央部分のコアと周辺部分のクラッドとの間に屈折率の違いを設けることで、光をコアの中に閉じ込めて導波させている。光を閉じ込める原理は全反射（Total Internal Reflection）であるが、これとは別の原理、フォトニックバンドギャップ（Photonic Band Gap）によって同様に光を閉じ込めて制御することが提案されたのは 1993 年である^(6.1-6.4)。

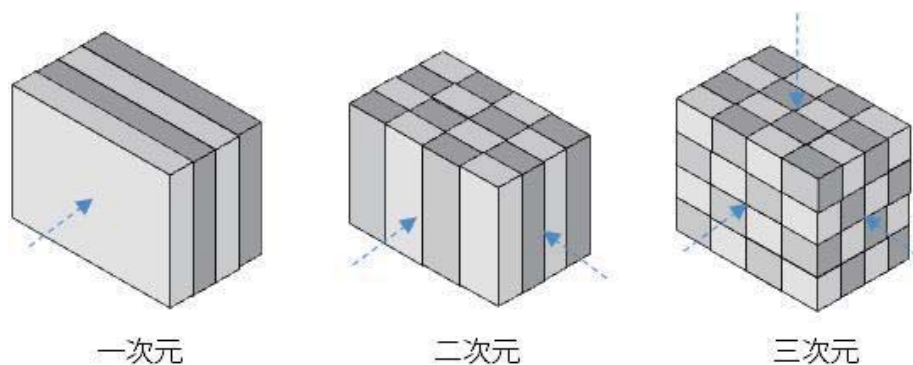


図 6.2 フォトニック結晶の周期構造

光の波長と同程度の周期で屈折率変化がある材料の中へは、特定の波長の光は反射されるが、異なる波長の光は通過できることを利用している。これは、半導体で規則的に並んだ原子が周期的ポテンシャル場を形成し、（電子が存在できるバンドと存在できないバンドが生まれて、）いわゆるエネルギーバンドギャップを作ることと類似している。そのため、このような構造を持つ材料をフォトニックバンド結晶と呼ぶ。同様の効果は自然現象にも見られ、たとえば、蝶の羽の鱗粉の干渉色なども類似の例である。

フォトニック結晶を光ファイバーに適応させることは、1995 年、ガラス中にハニカム状に小穴を配列させた構造でフォトニックバンドが存在することが理論的に示され^(6.8-6.9)、1996 年に実際に光ファイバーが発表された^(6.10)。

6.2 フォトニック結晶

フォトニック結晶は光の波長程度の周期構造を有している。その中では特定の波長の光が存在できないフォトニックバンドギャップ(Photonic Band Gap :PBG)が現れる。これは 1987 年に提唱された概念である^(6.1)。周期構造は一次元周期構造から三次元周期構造までが考えられるが、このフォトニックバンドギャップの起源は固体結晶中の電子に対するバンドギャップ、つまり特定のエネルギーの電子の存在が許されないバンドギャップと同様に説明することができる。

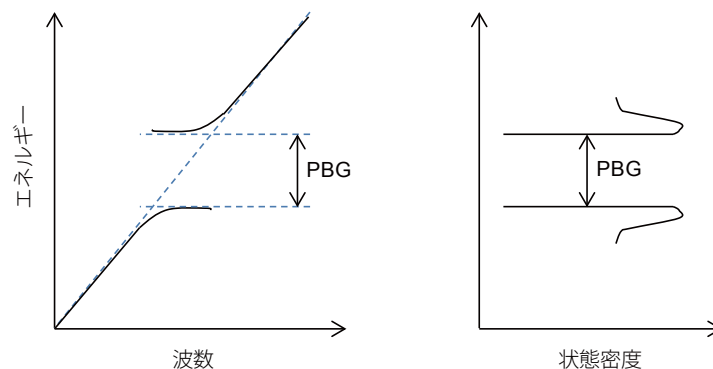


図 6.3 フォトニック結晶中のエネルギーと波数ベクトルの分散関係
と状態密度の模式図

固体中で原子が規則的に配列している場合、電子に対するバンドギャップ（禁止帯）が現れるのは、電子を波動とした場合のド・ブロイ波長が原子間隔程度の大きさであるためである。 $\lambda = 2a$ の場合、光はブラッグ (Bragg) 反射により反射されるが、反射した波もまた反射するため、波は前後どちらにも進むことができなくなる。三次元の場合は、 x, y, z のいずれの方向にも波は進むことができず、波として存在することができない。その結果がバンドギャップ（禁止帯）をもたらしていると解釈される。

一次元構造の場合は、誘電体多層膜フィルターや反射ミラーとして使われるものなどがある。

物質の屈折率が n 、真空中での光の波長が λ の場合、この物質が周期構造を持ち、その周期が a の場合、ブラッグ反射の条件は、

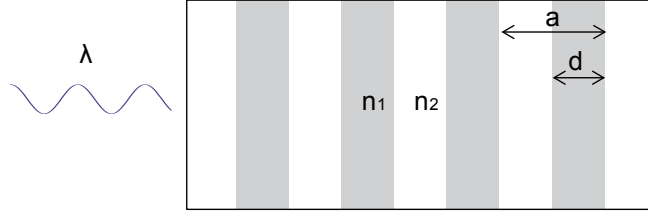


図 6.4 屈折率 n_1, n_2 の一次元周期構造

$$m \frac{\lambda}{n} = 2a \quad (6.1)$$

となり、波数 k が、

$$k = \frac{2\pi}{(\lambda/n)} = \frac{m\pi}{a} \quad (6.2)$$

のときにブラッグ反射を起こす。つまりこのような波数の波は物質中には存在できず、フォトニックバンドギャップが形成される。

図 6.4 に示すように、屈折率が n_1 と n_2 の 2 種類の材料からなる周期構造の場合、周期構造の平均屈折率 n_{av} を以下の通りに定義する。

$$n_{av} = \sqrt{n_2^2 + (n_1^2 + n_2^2)f} \quad (6.3)$$

ここで、 $f = d/a$ である。このとき、ブラッグ反射の条件は、 m を整数として、次式で表される。

$$m \frac{\lambda}{n_{av}} = 2a \quad (6.4)$$

$$k = \frac{2\pi}{(\lambda/n_{av})} = \frac{m\pi}{a} \quad (6.5)$$

この場合、斜め方向に進行する光に対してはフォトニックバンドギャップは現れない。同様に二次元、三次元の場合でも、面に対して斜め方向に進行する光に対してはフォトニックバンドギャップは現れない。

一次元の場合は式 (6.1)、(6.2) が満たされればフォトニックバンドギャップが現れるが、二次元、三次元の場合には、屈折率について次の条件が満たされる必要がある。

$$\frac{n_1}{n_2} > M \quad (6.6)$$

ここで M はフォトニック結晶の構造などに依存するパラメータで、たとえば、 $M=2.0$ 程度である（空気中で互いに隣接する球体がダイヤモンド構造を有する場合）。また、ブラッグ反射だけでなく、ミー (Mie) 散乱が共鳴的に生じる場合は、占有率、つまり、周期 a と長さ d の比 d/a にも条件が生じることが知られている^(6.1)。

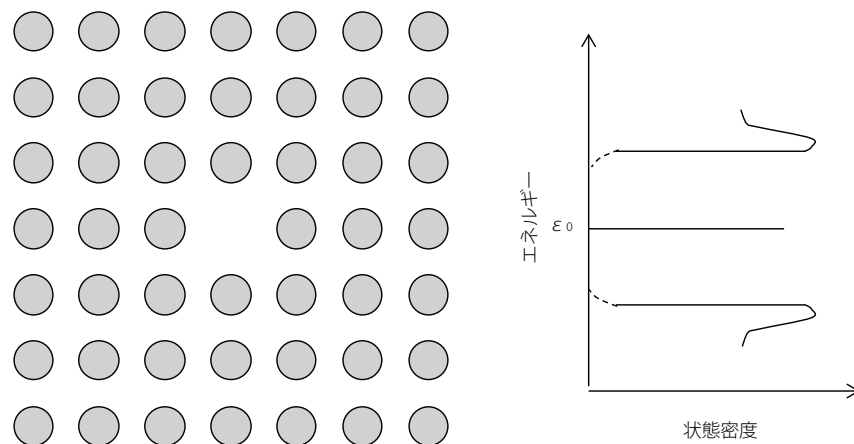


図 6.5 欠陥のあるフォトニック結晶とその状態密度

周期構造のあるフォトニック結晶に欠陥がある場合、固体結晶に欠陥がある電子に対するバンド構造の変化と同様のことが生じる。電子の場合はバンド端がぼやけ禁止帯中に伝導体や価電子帯などの許容状態が裾を引くようになり、本来禁止されたエネルギー領域に電子の存在が可能な局所状態が現れる。このような、固体結晶の欠陥が不純物順位による局在をもたらすのと同様な効果が光に対しても現れる。

図 6.5 に示すように、フォトニック結晶に欠陥がある場合、バンド端ががフォトニックバンドギャップに裾を引き、バンド端やバンド内に局在状態が出現する。つまり、

光が局在状態にトラップされることになる。これは、光が局在して特定の場所に留まることを意味している。この状態が観測できるには、光の吸収が少ないことが必要である。これは、電子が通常は消滅しないのとは対照的である。

6.3 フォトニック結晶ファイバー

フォトニック結晶ファイバー (PCF : Photonic Crystal Fiber) はその構造から2種類に大別することができる。その種類とおもな特性を図6.6に示す。1つはコアにガラスを用い、クラッド部に周期的な空孔を設ける構造であるので、屈折率導波型フォトニック結晶ファイバー、または空孔がたくさんあることからホーリーファイバー (Holey Fiber) とも呼ばれている。PCFはクラッドの実効屈折率を空孔 ($n=1$) とガラスの屈折率の比率により変化させ、ガラスコアより屈折率を下げてコアに光を閉じ込めるもので、光の閉じ込めはの原理は通常の光ファイバーと同様である。相違点としては、通常のファイバーではコアとクラッドの屈折率の差が小さい(約0.2%)のに対して、フォトニック結晶ファイバーでは屈折率の差が数%以上で、光を閉じ込める効果が大いのが特徴である。このため、図に示す特徴のほか構造分散が大きくファイバーの零分散波長を大きく変化させることが可能である。(構造分散とは、光の伝搬速度の波長

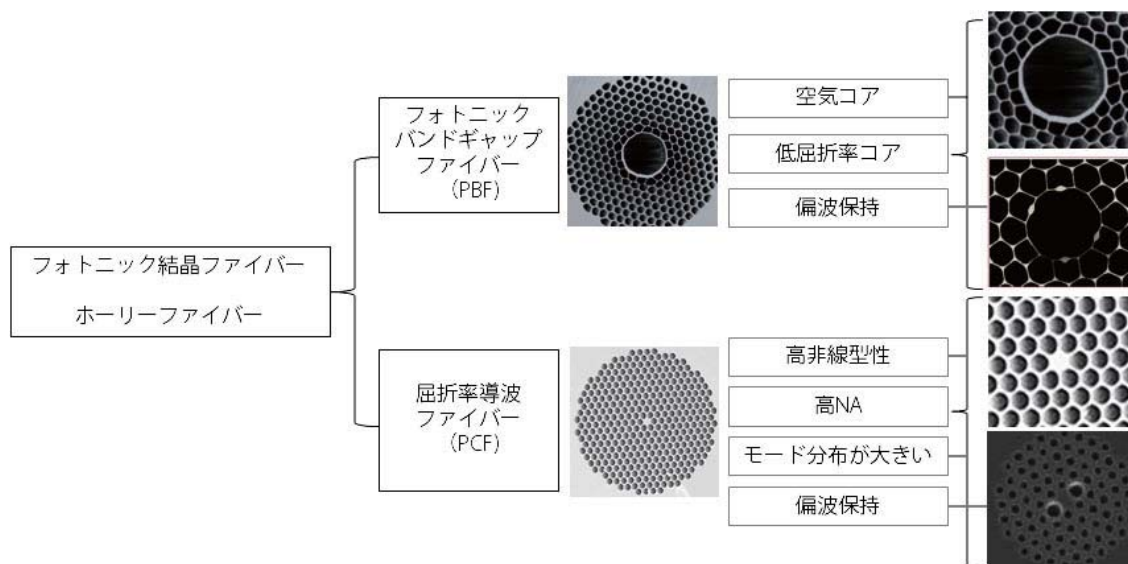


図6.6 フォトニック結晶ファイバーの主な種類と特性

依性について、材料に依存する要因でなくファイバーの構造に依存する分散を表わしている。) このため光パルスの圧縮などにも応用させている。

もう一つのフォトニック結晶ファイバーは、コアとクラッド間の全反射を利用しない 2 次元のブラッグ反射構造を持つファイバーである。これはフォトニックバンドギャップファイバーと呼ばれている。

A: フォトニックバンドギャップファイバー (PBF) の原理

一般に完全な 2 次元構造での光の閉じ込めには屈折率比が必要であり、その値はある程度の大きさが必要であることが知られている^(6.7)。石英と空気の組み合わせではその屈折率比が小さく、完全な横方向への光の閉じ込めは難しい。しかし、斜め方向の光に対してはその波数 k が $(0,0,b)$ の形で xy 面には光を閉じ込めながら z 方向に伝搬するモードが存在することが示され^(6.8)、これが、石英 / 空気で実現できるかが解析された^(6.9)。その結果 $\beta \neq 0$ のある周波数でバンドギャップが形成されることを見だし、石英での PBG の可能性を指摘した。この場合には完全な 2 次元での光の閉じ込めは無理であるが、ある β の範囲でバンドギャップが開く。このバンドギャップ内に "欠陥" を製作し、バンドギャップとは本来関係のない横モードを局在化して z 方向に伝搬できれば、横方向にはバンドギャップ効果により光が常にブラッグ反射されてコア内部に閉じ込められながら、 z 方向には減衰のない伝搬が可能になる。つまり、バンドギャップ内に伝搬モードの分散曲線が存在すれば PBF が実現できることになる。特に空気コアの場合には、そのエネルギーの大部分が空気中に局在するため、従来にないファイバー伝送が可能になる。

B: フォトニックバンドギャップファイバーの特性

フォトニックバンドギャップファイバー (PBF) の特徴は、空孔部に光を閉じ込めることができることであり、損失が石英に比べて低い空孔を光が伝搬するため、従来のファイバーでは実現できない低損失を実現できる可能性がある。しかし、実際に製作されたファイバーでは、理論的に予想される損失値よりも大きな値を持つ。この理由として、孔の形状がファイバーの長手方向に変化しているためと考えられている。これを考慮してファイバーの長手方向での構造揺らぎを低減させ、かつ中心部の空孔を大きくすることで低損失化を実現した例^(6.12)があり、波長 1550nm で損失 1.72dB/km が報告されている。空孔部に光が閉じ込められるため、赤外吸収による損失が通常の光ファイバーに比べて小さいことを考慮すると、波長 1950nm で損失 0.95dB/km と推

第6章 フォトニックバンドギャップファイバーとイオンビーム加工

定されている。さらに、レーリー散乱損失が通常のファイバーと同等にできれば、波長 1800nm で損失 0.1dB/km と推定されている。この光ファイバーでは、中央の空孔を大きくしたことで、フォトニックバンドギャップが従来のものより狭くなってしまっている。この原因として表面波の存在が指摘されている。図 7.13 (7 章) にも表面波と思われる部分が観測されている。表面波は空孔の境界部分に光が局在するもので、モード結合により、基本モードが損失の大きい高次の表面波モードに変換され損失が大きくなるものと考えられている。これを避けるためにはコア部分も空孔の大きさを孔間隔の 1.6 から 2.2 倍にすると良いとされている^(6.13)。これにより、PBF が単一モードとなり、モード変換による損失増加が減少する可能性がある。ただし、中心の空孔の大きさを小さくすると光の閉じ込めが弱くなり、孔界面の面荒さによる散乱が大きくなる、などの課題がある。

6.4 イオンビームによる加工

光ファイバーの端面の加工には機械的な研磨が用いられる場合が多い。しかし、フォトニックバンドギャップファイバーは中空の穴があるため、機械的な研磨を行うと、研磨した屑が図 6.7 のようにコア部分に入り込んでしまう。この研磨屑を取り除くのは非常に困難である。そこで、研磨以外の方法による端面の加工法が必要となり、イオンビームによる加工を試みた。加工に使用した装置の外観を図 6.8 に示す。容易に移動できる程度の小型な装置である（日本電子 SM-09010）。アルゴンイオンを試料に照射することで試料を研磨するが、イオンビームは収束せず平行に流れるため平面加工専用である。この装置は電子顕微鏡のサンプルを製作することを前提に設計されているため、フォトニックバンドギャップファイバーを加工するために専用の治具を製作した。チャンバー部と専用加工治具の写真を図 7.9 に示す。

加工結果の例を図 6.10 に示す。レーザー顕微鏡による評価では、コア部分はほぼ平坦で周辺部の端で 2 ミクロン程度の盛り上がりが見られる。レーザー光は中央コアに集中するので、実用上、問題のない平坦度が得られている。加工に要する時間は 1~2 時間である。

6.4 イオンビームによる加工

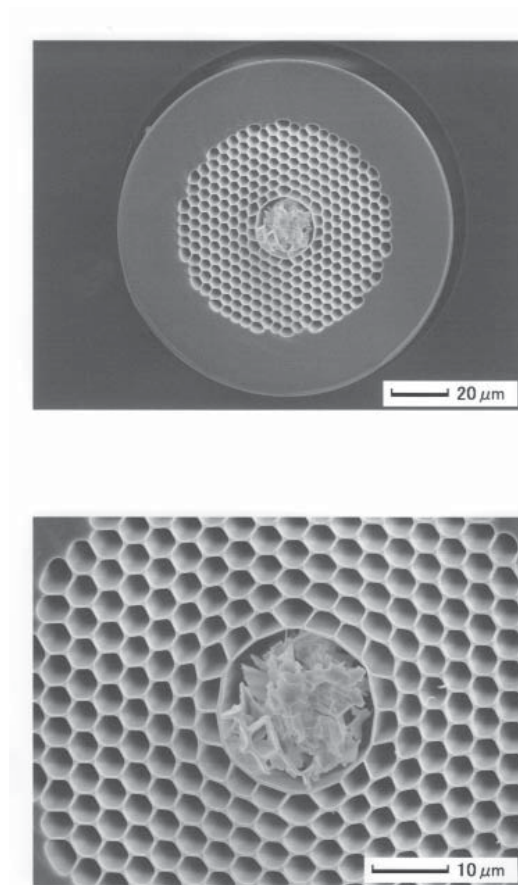


図 6.7 フォトニックバンドギャップファイバーを通常の研磨加工した結果



図 6.8 イオンビーム加工装置の外観

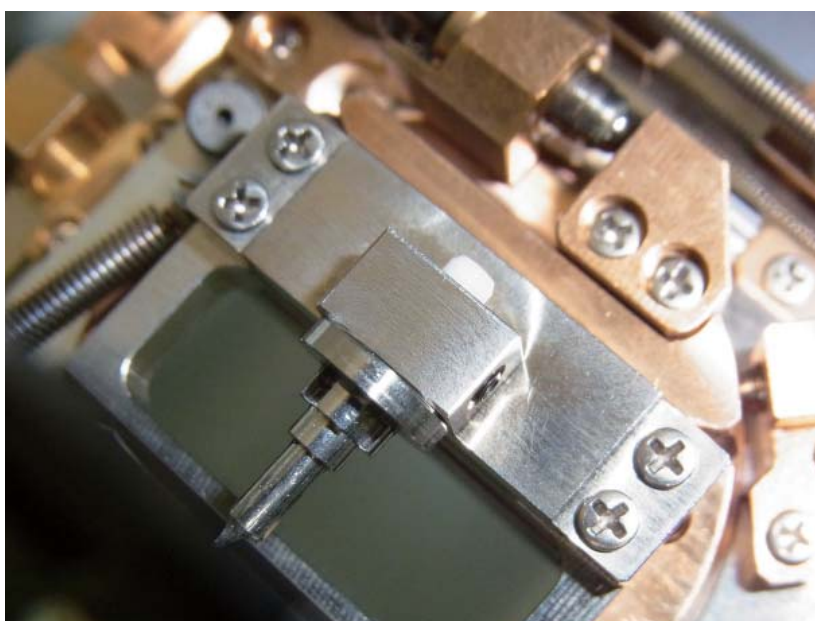
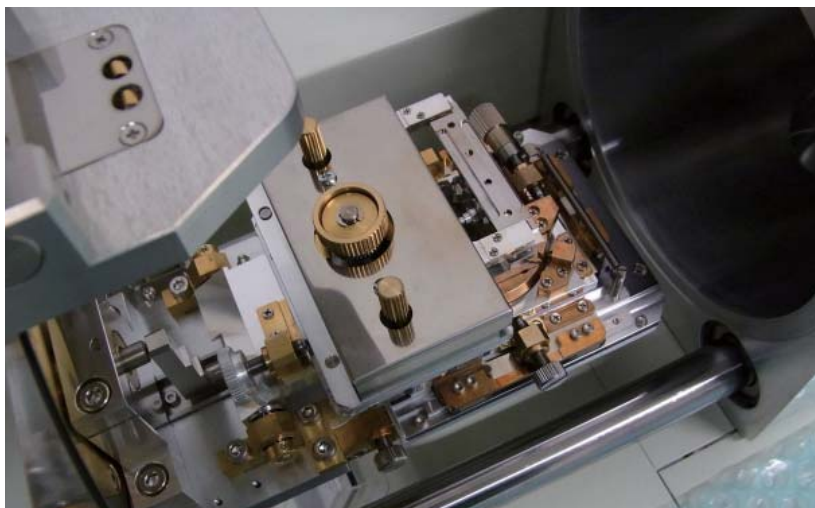


図 6.9 イオンビーム加工装置のチャンバー（上）とファイバー用冶具（下）

6.4 イオンビームによる加工

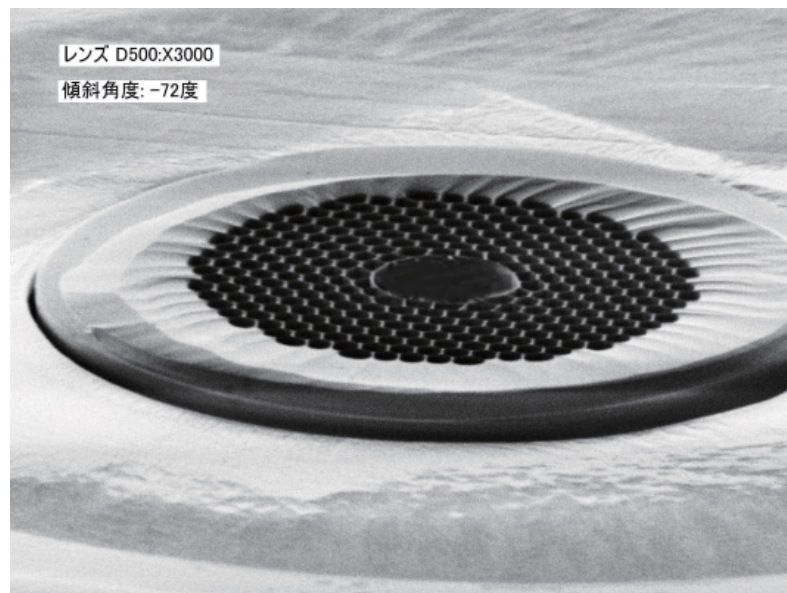
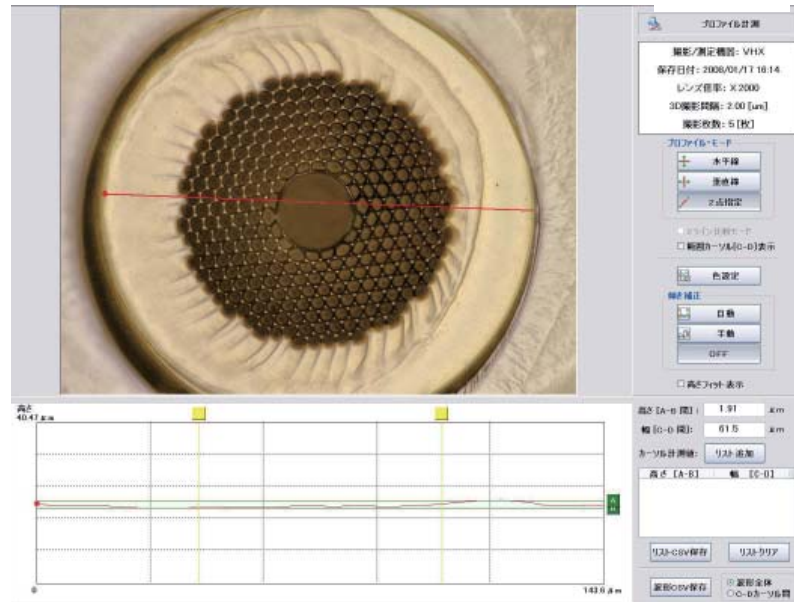


図 6.10 イオンビーム加工の例
上図：レーザー顕微鏡による観測例
下図：電子顕微鏡による測定例

参考文献 (第6章)

- (6.1) 吉野勝美、武田寛之、フォトニック結晶の基礎と応用、コロナ社、2004
- (6.2) 特集 " ホーリーファイバーの新しい展開 ", O PLUS E 誌 , 2005 年 9 月
- (6.3) 特集 " フォトニック結晶 ", O PLUS E 誌 , 2003 年 2 月
- (6.4) 植田敏嗣 "MEMS デバイス総論 "、サイエンス&テクノロジー、2009
- (6.5) Ontar corporation, (<http://www.ontar.com>)
- (6.6) E.Yablonovitch, "Photonic band-gap structures", J. Opt. Soc. Am. B, 10, 1993, p.283-295.
- (6.7) P.R.Villeneuve and M.Piche,"Photonic band-gaps in 2-dimensional square and hexagonal lattices", Phys. Rev. B, vol.46, no.8, pp.4969-4972, 1992
- (6.8) A.A.Maradudin and A.R.McGurn, "Out of plane propagation of electromagnetic waves in two-dimensional periodic dielectric medium", J.Modern Opt., Vol41, No.2, pp.275-284, 1994
- (6.9) T.A.Birks, P.J.Roberts, P.St.J.Russel, D.M.Atkin and T.J.Shepherd, "Full 2-D photonic bandgaps in silica/air structures", Electron. Lett., Vol.31, No.22, pp1941-1943, 1995
- (6.10) J.C.Knight, T.A.Birks, P.St.J.Russell, D.M.Atkin, "Pure silica single-mode fiber with hexagonal photonic crystal cladding", postdeadline paper PD3 at OFC 1996
- (6.11) A.A.Maaradudin and A.R.McGurn,"Out of plane propagation of electromagnetic waves in a two-dimensional periodic dielectric medium",J.Modern Opt,Vol.41, No.2,pp275-284,1994
- (6.12) B.J.Mangan, L.arr, A.Langford, P.J.Roberts, D.P.Williams F.Conny, M.Lawman, M.Manson, S.Coupland, P.Flea and H.Sabert, "Opticl Fiber Communication Conference, OFC2005", PD24, 2005
- (6.13) H.K.Kim, J.Shin, S.Fan, M.J.F. Digonnet, G.S. Kino, "", IEEE J. Quantum Electron., pp.40, 553, 2004
- (6.14) P.J.Roberts, F.Couny, H.Sabert, B.J.Mangan, D.P.Williams, L.Farr, M.W.Mason , A.Tomlinson, T.A.Birks, J.C.Knight and P.St.J.Russell, "Ultimate low loss of hollow-core photonic crystal fibers", OPTICS EXPRESS, Vol13, No.1, pp236, 2005
- (6.15) 杉山 直、植田敏嗣、Joanna Pawlat, “ フォトニックバンドギャップファイバーを用いた微量気体のレーザー分光 ”, IEEJ Transactions on Sensors and Micromachines,

Vol.129, No.6, pp189-193, 2009

(6.16) Joanna Pawlat, Tadashi Sugiyama, Xuefeng Li, Takahiro Matsuo, Satoshi Ikezawa, Toshitsugu Ueda "Low Concentration Gas Measurement Using Photonic Bandgap Fiber Cell Sensor", IEEJ Trans. SM vol.128, No.5, pp.198-202, 2008

(6.17) Joanna Pawlat, Xuefeng Li, Takahiro Matsuo¹, Tadashi Sugiyama and Toshitsugu Ueda, "PBG Fiber Low Concentration Gas Sensor", Solid State Phenomena Vol. 144 , pp163-168, 2009

(6.18) Joanna Pawlat, Xuefeng Li, Tadashi Sugiyama, Takahiro Matsuo, Yuriy Zimin, Toshitsugu Ueda, "High- Precision Gas Sensor Based on Photonic Bandgap Fiber Cell", Solid State Phenomena Vols. 147-149 pp131-136, 2009

第7章 フォトニックバンドギャップファイバーを用いたレーザー分光

7.1 概要

マルチパスセルは、きわめて高感度かつ再現性が高い測定をすることができる。しかし、微量のガスの測定や、たとえば、航空機へ搭載するために装置全体を 20kg 以下にしたいという要求に対しては適応できない。本章では、これらに対応するために、コア部が中空であるフォトニックバンドギャップファイバーをガスセルとして用いることで、従来のおよそ 10 万分の 1 の体積のガスであっても高感度に測定できる実用的な計測装置について記した。凹面鏡などの古典的な光学部品で構成されるガスセルをフォトニックバンドギャップファイバーに置き換えることで、被測定ガスが微量であるという特長を生かしながらガスの置換にも対応できる汎用性のあるガスセル構造とし、産業上の応用範囲の広いアンモニアガスについて、量子限界に近い測定感度を得ることができた。また、微小流量に対応した標準ガス発生装置を製作し、濃度が制御された状態で分光スペクトルの分析が行えるようにした。また、光学系のプロトタイプモデルと微量ガスのサンプリング装置を開発した。

7.2 フォトニックファイバーセル

フォトニックバンドギャップファイバーは、中空のコアを持つ光ファイバーである。その断面写真の例を図 7.1 に示す。中空のコアの周辺にハニカム構造の空孔があり、光は中央の中空コア周辺に閉じ込められてファイバーの長手方向に伝搬する。通常の光ファイバーとは逆に屈折率の低い中空コア周辺部分に光が閉じ込められるという特徴を持つ。ここでは、フォトニックバンドギャップファイバーをガスセルとして使用する方法について述べる。

なお、この本論文ではこのようなガスセルを「フォトニックファイバーセル」と略称することとする。

フォトニックファイバーセルは、フォトニックバンドギャップファイバーの中空コア部分に被測定ガスを導入し、同時にレーザー光もこの中空コア部分を伝播させながら、分光測定を行うことができる構造となっている。

図 7.2 にフォトニックファイバーセルの構成図を、図 7.3 にその外観写真を示す。フォトニックファイバーは、中央に中空のコア（直径は 10 または 20 ミクロンの 2 種

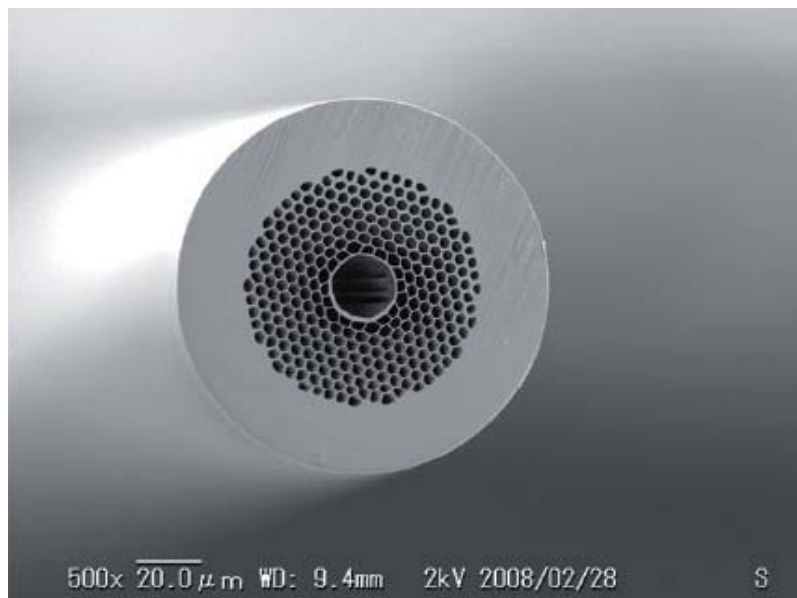


図 7.1 フォトニックバンドギャップファイバーの断面写真

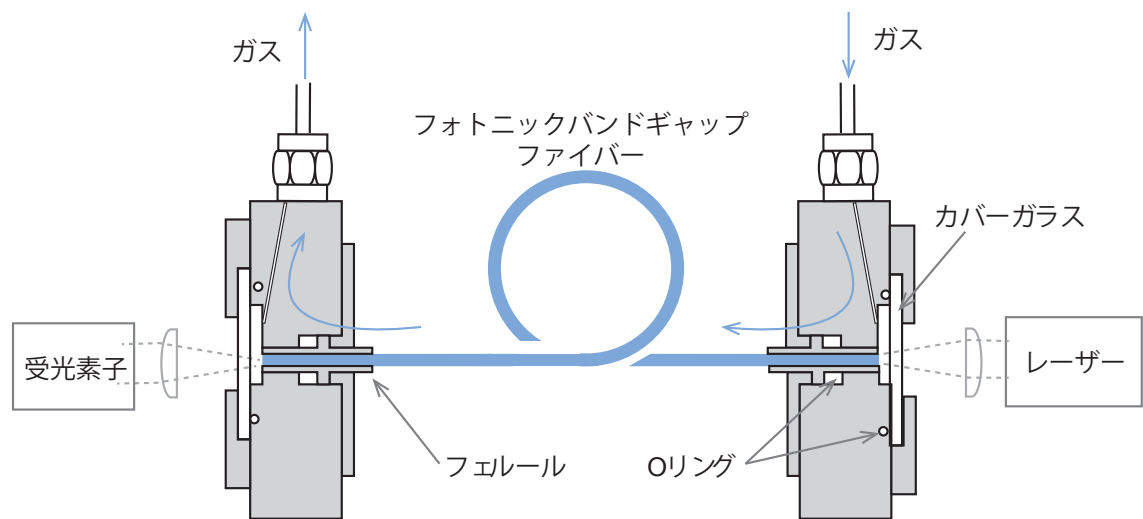


図 7.2 フォトニックファイバーセルの構成図



図 7.3 フォトニックファイバーセルの外観

(左) レーザー光の入射面、(右) フェルールを分離したところ

類を使用) があり、その周囲に空孔を設けた構造になっている。この空孔が光をコア内に閉じこめる特性を持っている。使用したフォトニックバンドギャップファイバーは両端面を平坦に研磨した後に標準の FC 型コネクタ用のジルコニア製フェルールに接着固定している。フェルールは 2 個の O リングにより気密性を保つ構造となっている。(ファイバー端面の加工法については 6 章に記す。)

第7章 フォトニックバンドギャップファイバーを用いたレーザー分光

被測定ガスは、フェルールと前面のカバーガラスの間からフォトニックバンドギャップファイバーの中央コアに導入される。この際、コア周辺の小孔は直径が1ミクロン程度であるため、ほとんど内部にはガスは進入せず、大分のガスはコアへ導入される。フォトニックファイバーセルはガスの腐食性と線膨張係数を考慮してステンレス製とした。ただし、フェルールはジルコニア製、フェルールの固定部分はアルミニウム製である。

また、フォトニックファイバー内でのガスの流速は、コア径10ミクロン、ファイバー長1m、圧力差1気圧の場合、およそ30cm/sのオーダーになる^(7.5)。

7.3 微小流量用標準ガス発生装置

5章に記した標準ガス発生装置と同様に、フォトニックファイバーセルを用いた分析において、アンモニアガスの吸収分光測定を行い特性を評価するためには、濃度が正確に制御されたガスが必要である。そのため、以下に示すような標準ガスの発生装置を試作した。5章で使用した標準ガス発生装置との主な違いは、小流量で安定した

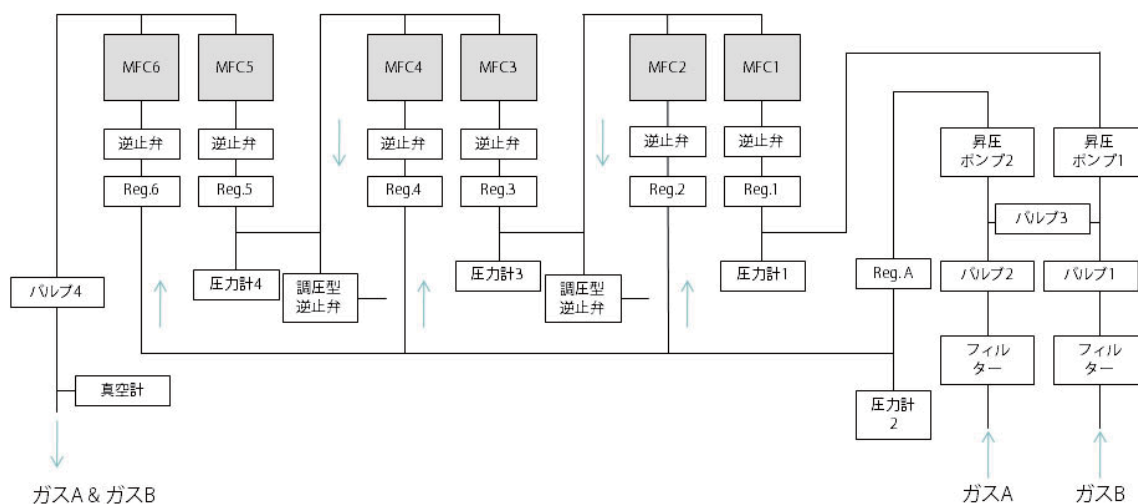


図 7.4 微小流量用 標準ガス発生装置の構成
MFC: マスフローコントローラ、Reg.: レギュレータ

7.3 微小流量用標準ガス発生装置

ガスの混合を行うために、小径の配管を使用したこと、および、ガス流量の安定化を計るためにレギュレータなどを設けたことである。配管内壁へのガスの吸着を少なくするために配管には内部が石英コーティングされたチューブを使用している(図7.6)。装置の構成を図7.4に、外観写真を図7.5に示す。被測定ガスとして窒素で希釈されたアンモニアガスを用いた。窒素を用いた理由は、不純物の少ない窒素とアンモニアの標準濃度ガス(国家標準にトレーサブル)が入手しやすいためであること、および

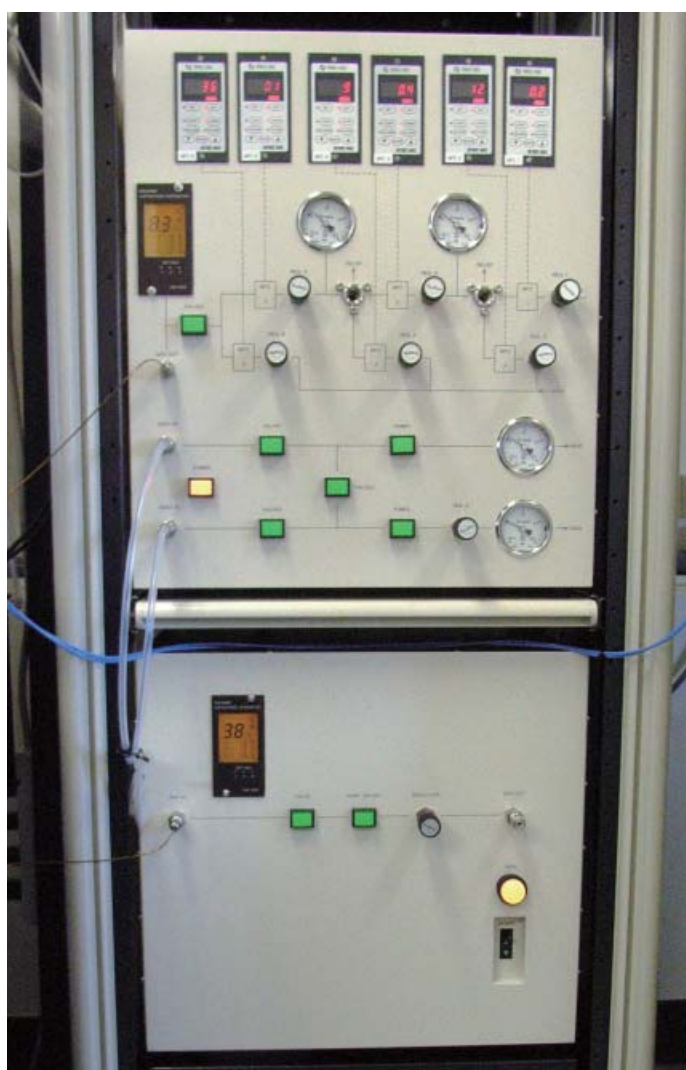


図 7.5 微小流量用標準ガス発生装置の外観

第7章 フォトニックバンドギャップファイバーを用いたレーザー分光

窒素が赤外不活性であるためアンモニアの吸収線に影響を与えないためである。

装置の動作は、窒素中にアンモニアを 20ppm 含む標準ガスを純粋な窒素ガスで3段階に分けて希釈する。3段階に分けるのは希釈率を上げた際に一方のガスの消費量だけが増えてしまうのを避けるためである。なお、各段の希釈率をすべて同じ値に設定するとガスの消費量は最小となる。希釈率の設定はマスフローコントローラーで行っている（図中で MFC と略記）。マスフローコントローラーの制御精度は 1 % であるため（メーカーの仕様値による）、発生するガスの濃度は精度 1 % である。なお、発生するガスの濃度については 5 章と同様に国家標準にトレーサブルである（産業技術総合研究所による）。

発生した混合ガスは、測定用のフォトニックファイバーセルへ導かれるが、測定中は常に通気したままの状態ですべての気圧に減圧している。通気した状態で測定する理由は、吸着などでガスの濃度の変化が生じないようにするためである。



図 7.6 配管の断面写真

外径：約 1.6mm、内径：約 0.25mm

7.4 フォトニックファイバーセルを用いたレーザー分光

7.4.1 実験構成

フォトニックファイバーセルには微小流量用標準ガス発生装置から標準濃度のガスを供給し、ガスの出口側を真空ポンプで減圧することでガスをフォトニックファイバー内部へ導入すると同時にファイバー内部の減圧を行う。減圧は吸収スペクトルの圧力広がりを減少させ、複数の吸収スペクトル同士のピークを明確に分離するために必要であり、2章と同様の理由である。

測定装置全体の構成と光学系の外観写真をそれぞれ図 7.7 と図 7.8 に示す。光学系全体は寸法が 600mm×300mm で内部がハニカム構造をもつステンレス製のブレードボード上に設置している。受光素子は InGaAs のフォトダイオードで、その電源にはノイズが少ないバッテリーを使用している。

波長可変レーザーは波長 1.5 ミクロン帯の通信で使用される汎用品を使用している。レーザー光は偏波保持ファイバーを経由してコリメーターレンズにより平行光となり、光アイソレーター（アイソレーション比 60dB）を通過する。偏波保持ファイバーの出射光は完全な直線偏光ではないが、アイソレーターの出射光は直線偏光となる。そのため、偏光子（偏光ビームスプリッター）の分岐比は波長板（1/2 波長）の回転角度のみに依存する。偏光子で 2 分岐した光の一方は参照光となり、他方の光はフォトニックファイバーセルを通過して信号光となる。参照光と信号光はそれぞれ受光素子後段の電流 - 電圧変換回路（図 7.7 では省略）により電圧信号となり、ロックインアンプで差動検出される。

測定波長 λ の関数として、参照光の強度を $Ref(\lambda)$ 、信号光の強度を $Sig(\lambda)$ 、と表すと 2 台のロックインアンプにより、信号 $S_m(\lambda)$

$$S_m(\lambda) = \frac{Sig(\lambda) - Ref(\lambda)}{Ref(\lambda)} \quad (7.1)$$

を波長毎に測定、演算して吸収スペクトルを測定する。ここで、 $Sig(\lambda) - Ref(\lambda)$ は、主にレーザー光の強度雑音と機械的な振動などに起因する雑音を除去している。これを $Ref(\lambda)$ で正規化するが、式 (7.1) で表わされる演算はコンピュータではなく電子回路で行っている。そのためデジタル信号処理よりもダイナミックレンジの制限を受けにく、特に $Ref(\lambda)=0$ 付近での精度が向上するという利点がある。

第7章 フォトニックバンドギャップファイバーを用いたレーザー分光

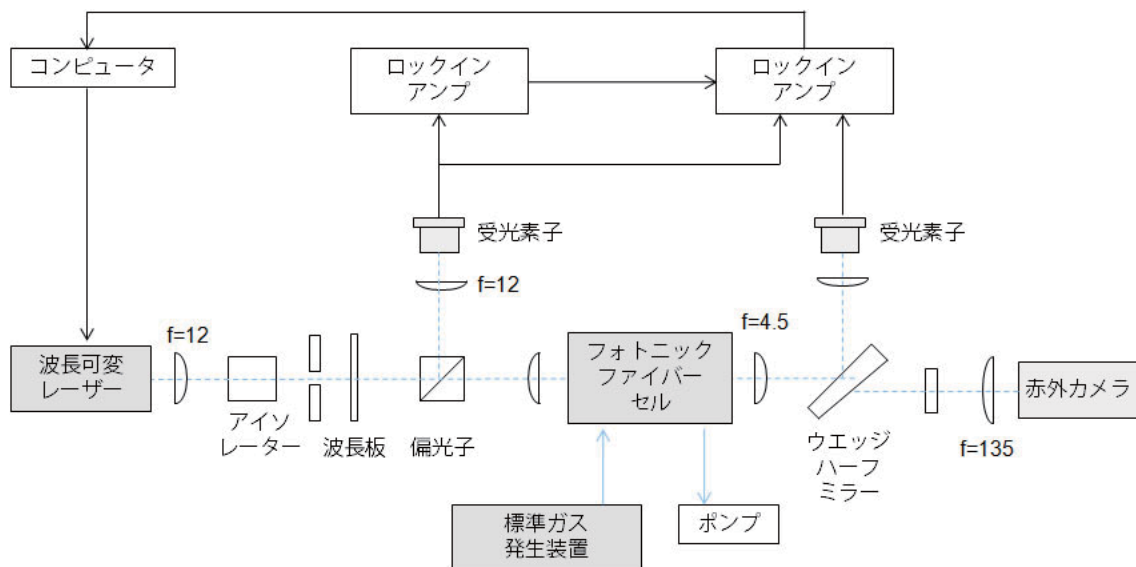


図 7.7 測定装置の構成図

赤外カメラはフォトニックファイバーの出射面のニアフィールドパターンを測定するために設置している。その測定結果は図 7.13 に示す。

装置全体は GPIB 経由でコンピュータにより制御している。コンピュータは、波長を変化させながら信号を読み込む動作を行う。制御ソフトは VisualBasic (マイクロソフト社製品) で記述した。図 7.9 に制御画面を示す。

測定装置全体の外観写真を図 7.10 に示す。フォトニックファイバーセルへのガスの導入と排出には石英ライニング管（商品名：シリコスチールチューブ）を使用している。これは、ガスの配管内部への吸着を出来る限り少なくして正確な濃度測定を行うためである。図 7.6 に石英ライニング管の断面写真を示す。外径は約 1.6mm、内径は約 0.25mm である。

また、測定精度に影響を与える要因としては、フォトニックファイバー内部での散乱、導波モードの影響、受光素子などの光学部品内部での反射や損失などがある。

7.4 フォトニックファイバーセルを用いたレーザー分光



図 7.8 測定装置全体の外観写真

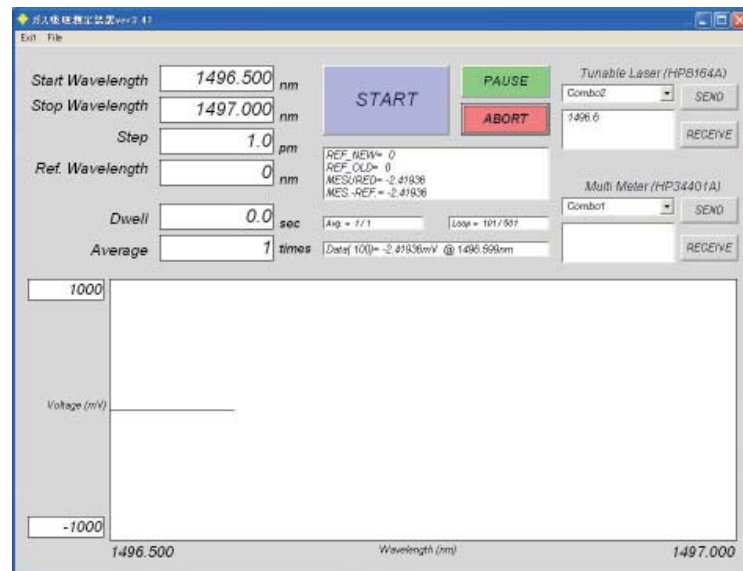


図 7.9 コンピュータ上の制御画面

第7章 フォトニックバンドギャップファイバーを用いたレーザー分光

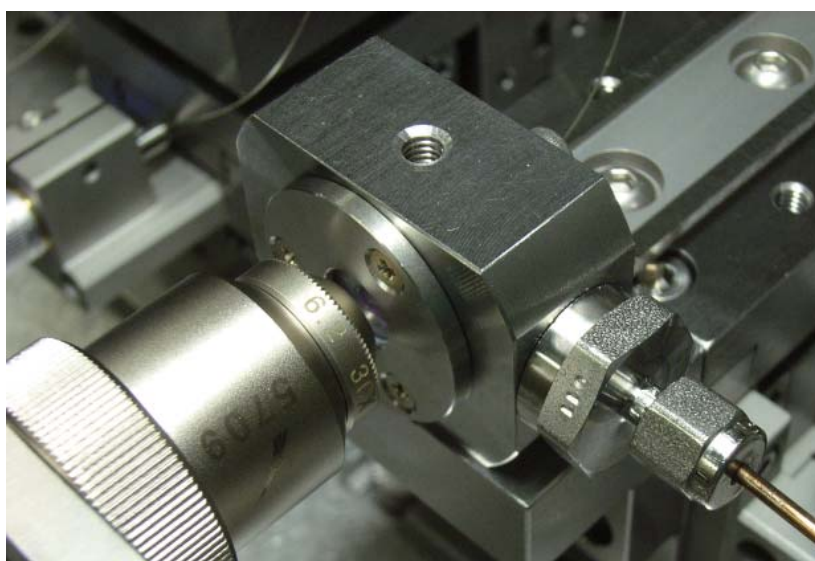
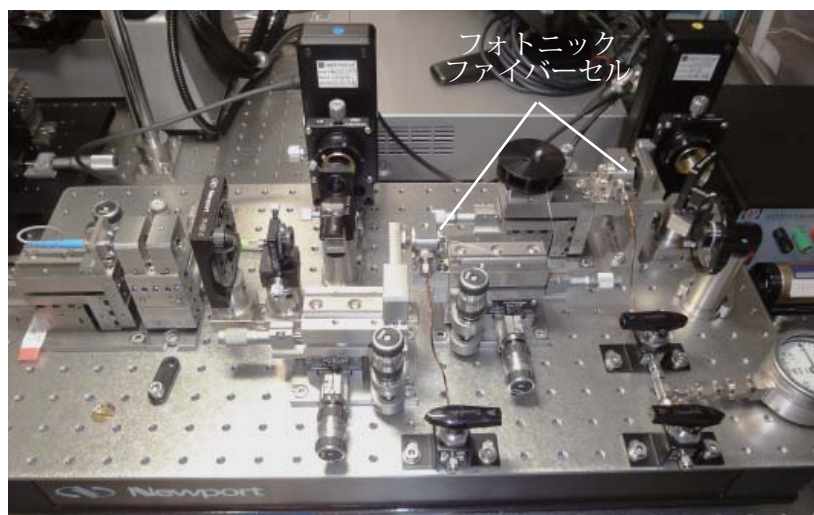


図 7.10 光学系の外観写真

(上) 光学系全体、(下) フォトニックファイバーセルと対物レンズ部分

7.4.2 実験結果

上記の測定装置を用い、図7.11にアンモニアの吸収スペクトルの測定例を示す。また、その際の信号の周波数特性を図7.12に示す。ファイバー長は1mで被測定ガスの体積は 8×10^{-5} mlと極めて微量である。ガス濃度は約10ppm、温度は300Kである。このときの信号のダイナミックレンジ (S/N) の実測値をFFTアナライザで求めると、約 2.0×10^4 (測定時間約1秒の場合) であることから測定上の最小測定感度 (分解能) は、ファイバー長あたり約0.5 ppb/m(1秒)である。ファイバー内を導波する光のモードの関係やファイバー端面の反射の影響などで波形がやや歪んでいるが、これらはノイズの要因となっている。(これらは、ガス濃度がより低い場合には測定結果に影響を与える可能性があるため、その解決は、今後の検討課題としたい。) また、図7.13にフォトニックバンドギャップファイバー出射面のNFPの写真を示す。わずかに表面波モードが観測される場合がある。

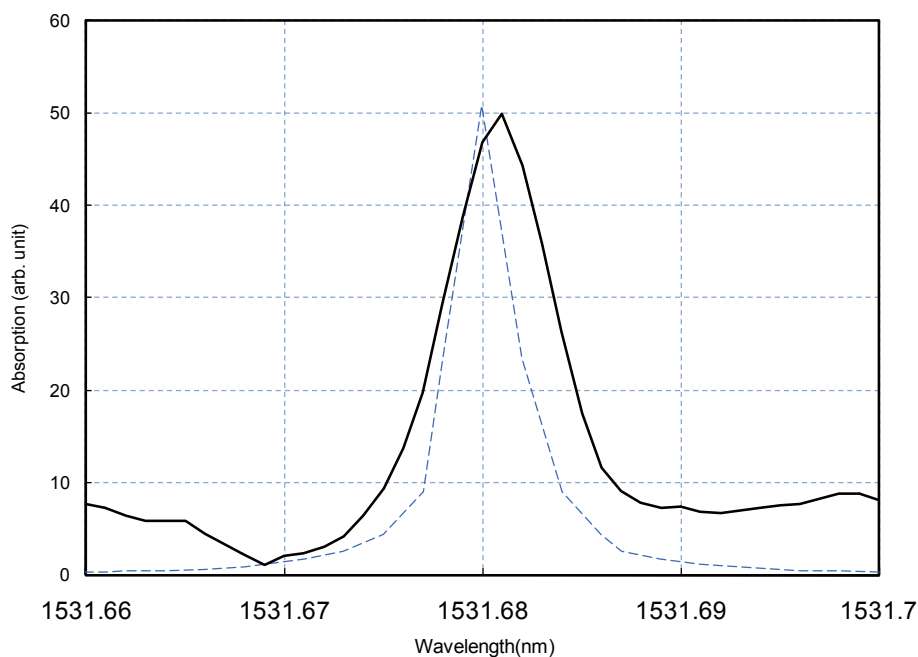


図 7.11 NH_3 の吸収スペクトルの測定例

破線は計算値

第7章 フォトニックバンドギャップファイバーを用いたレーザー分光

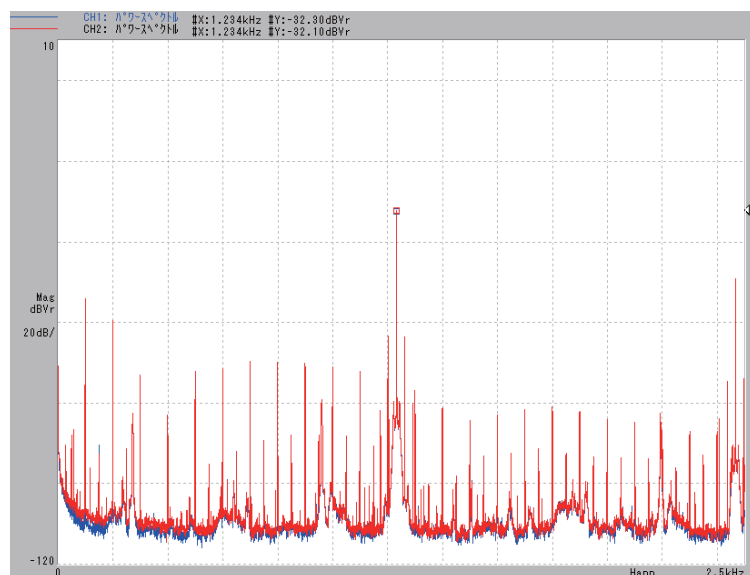


図 7.12 測定信号の周波数特性
FFT アナライザで測定



図 7.13 フォトニックバンドギャップファイバー出射面の NFP
赤外カメラで撮影

実用的な測定感度は、振動などの外乱（1/f ノイズ）の影響を考慮して、最小感度は 1ppb/m/sec 程度であると考えられる。なお、最小測定感度はファイバー長と測定時間に依存して変化する。

7.4.3 測定感度

測定条件が十分に安定に設計されている場合、信号の S/N は信号に対する熱雑音とショットノイズの和で決定される。この測定系では、レーザー光の強度が十分に大きくショットノイズが支配的になるように設定するのが望ましい。ショットノイズ（電流）と熱雑音（電圧）の理論式はそれぞれ、式 (2.40), (2.42) で与えられる。それぞれを電流値に換算して、

$$(I_{shot})^2 = \bar{i}_N^2(\nu) = 2e\bar{I}_0\Delta\nu \quad (7.2)$$

$$(I_{Johnson})^2 = \bar{i}_N^2(\nu) = \frac{4kTR\Delta\nu}{R} \quad (7.3)$$

と書くこととする。ここで、 I_0 は受光素子に流れる平均電流、 T は温度、 $\Delta\nu$ は測定時の等価雑音帯域幅 (Hz)、 R はフォトカレントが流れる直列抵抗の値である（単位電荷 $e=1.6 \times 10^{-19}$ C, ボルツマン定数 $k=1.38 \times 10^{-23}$ ）。ここで、測定条件は、 $I_0=1mA$, $T=300K$, $\Delta\nu=1Hz$, $R=10\Omega$ である。受光素子に流れる電流の S/N を求めると、

$$\begin{aligned} \left(\frac{S}{N}\right)_m &= \frac{I_0 \cdot R}{I_{Shot} \cdot R + V_{Johnson}} = \frac{(I_0)^2}{(I_{Shot})^2 + (I_{Johnson})^2} \\ &= 5.0 \times 10^{14} \end{aligned} \quad (7.4)$$

となる。また、ランバートベールの法則から、透過率 T 、吸光度 A について、

$$A(\lambda) = -\log T(\lambda) = \log \frac{I_0(\lambda)}{I(\lambda)} = \varepsilon(\lambda)Dl \quad (7.5)$$

が成り立つ。HITRAN データベースによる波長 1531.7nm でのアンモニアの吸収断面積を元に吸収率を計算すると図 7.14 の右側のピークの通りとなる。アンモニアの濃度は 1000ppm、光路長は 1m である。計算のパラメータは圧力で 0.01, 0.005, 0.001 Mpa (1,

第7章 フォトニックバンドギャップファイバーを用いたレーザー分光

0.5, 0.1 気圧) である。0.01MPa での計算値および実測値はほぼ一致することから、アンモニア濃度を D_m (ppm)、光路長を L_m (m) とすると、

$$A_m(\lambda) = \log \frac{I_0(\lambda)}{I_m(\lambda)} = \varepsilon_m(\lambda) D_m l_m \quad (7.6)$$

で与えられ、上記の単位で、

$$\varepsilon_m \doteq 4.6 \times 10^{-5} \quad (7.7)$$

である。

S/N の実測値は等価雑音帯域幅が 1Hz である。上式から $D_m L_m$ の最小値を求めると、約 4×10^{-7} となり量子限界に近い測定感度を得られていることがわかる。

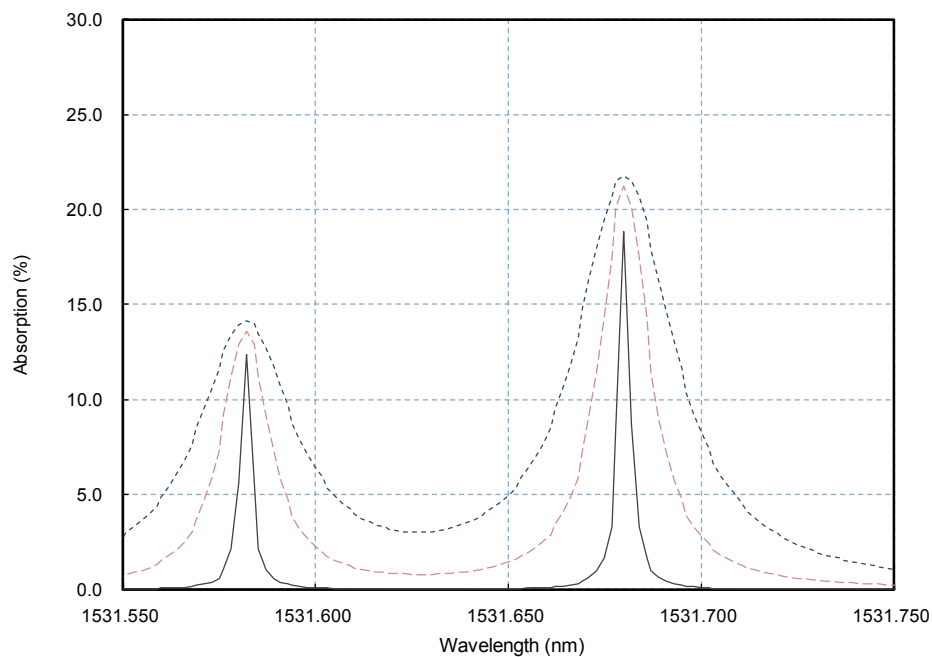


図 7.14 アンモニアの吸収スペクトルの計算結果

7.5 プロトタイプモデル

光学系および微小体積のガスのサンプリング装置のプロトタイプモデルを試作した。光学系の外観写真とその構成図を図 7.15、図 7.16 に示す。外形寸法は 285x170x55 でフォトニックファイバーセルを使用しているため、2 章のプロトタイプモデルに比べ大幅に小型化されている。航空機への搭載ではおおよそ 20kg 以下が要求されるが、そのような要求にも耐えうると考えられる。

微小体積ガスのサンプリング装置のプロトタイプモデルの外観写真と構造を図 7.17、図 7.18 に示す。石英ライニング管（内径 0.25mm）をガスのサンプリング用に使用している。管を減圧した後にバルブを開けてガスを導入する。その後反対側のバルブを開けてフォトニックファイバーセルへガスを排出する。

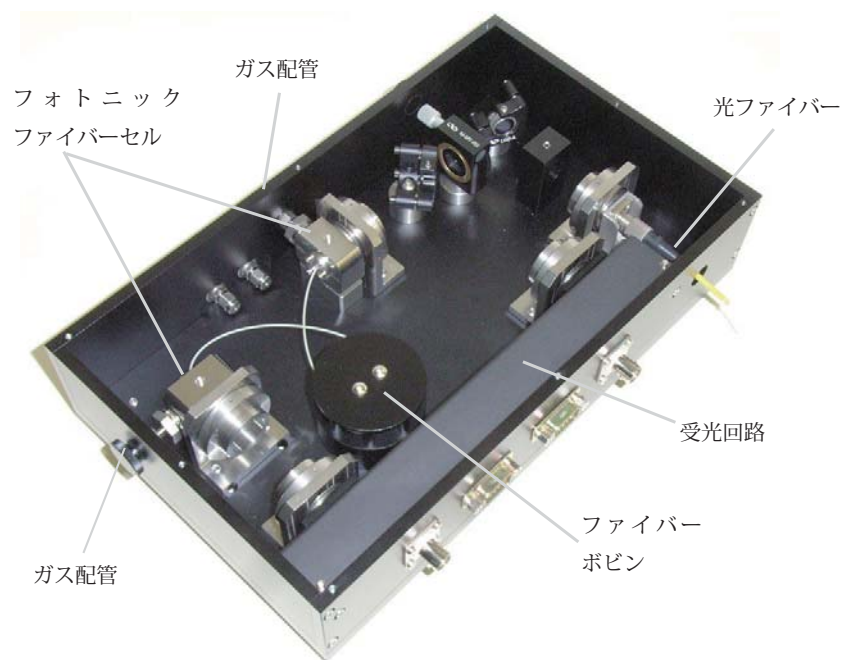


図 7.15 光学系（プロトタイプ）の外観写真

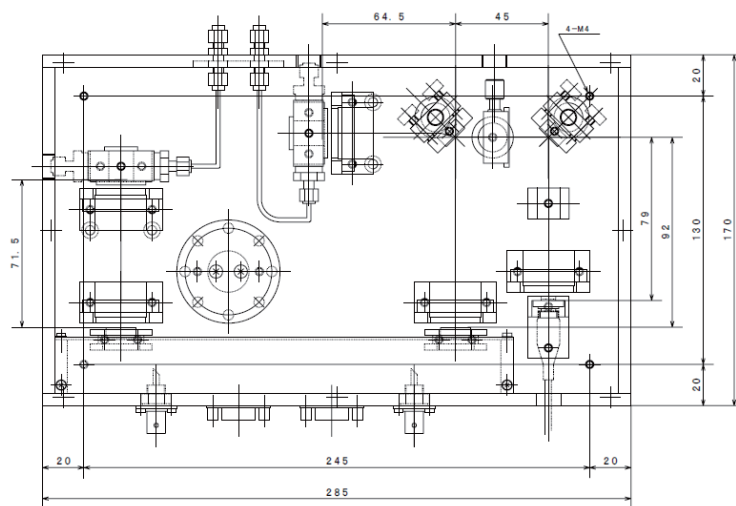


図 7.16. 光学系（プロトタイプ）の構成

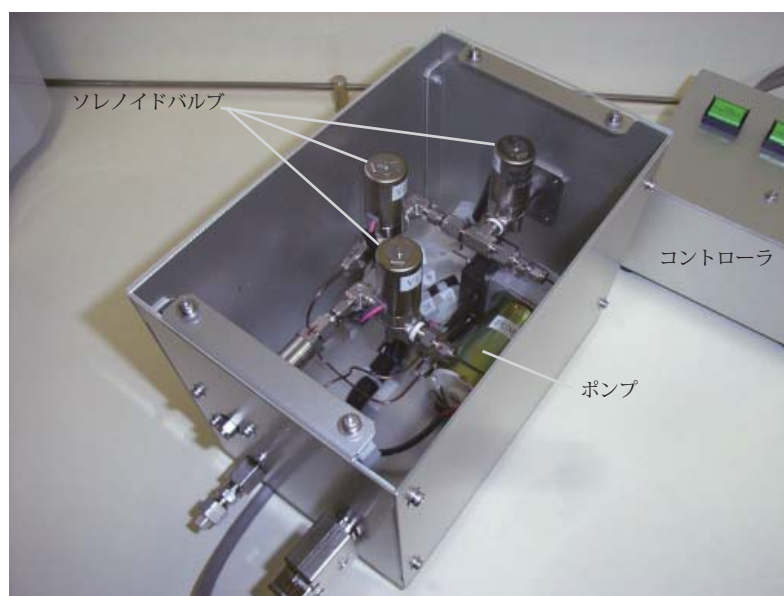


図 7.17 ガスサンプリング装置（プロトタイプ）の外観写真

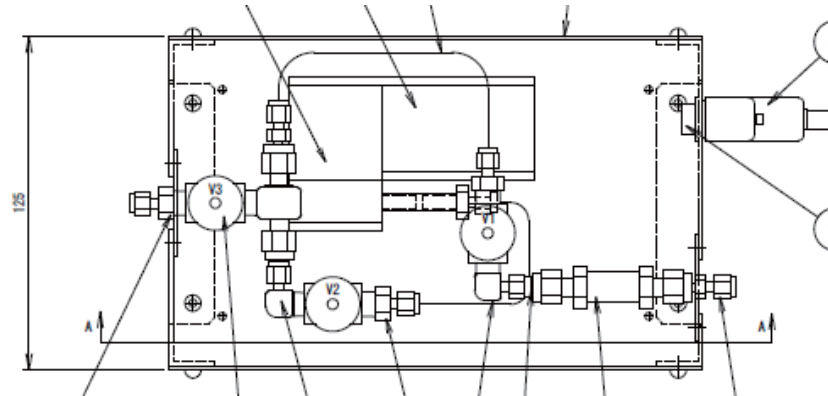


図 7.18 ガスサンプリング装置（プロトタイプ）の構成

参考文献 (第 7 章)

- (7.1) 植田敏嗣 "MEMS デバイス総論"、サイエンス&テクノロジー、2009
- (7.2) 杉山 直, 植田敏嗣, Joanna Pawlat, " フォトニックバンドギャップファイバーを用いた微量気体のレーザー分光 ", IEEJ Transactions on Sensors and Micromachines, Vol.129, No.6, pp189-193, 2009
- (7.3) Joanna Pawlat,Tadashi Sugiyama,Xuefeng Li,Takahiro Matsuo,Satoshi Ikezawa,Toshitsugu Ueda "Low Concentration Gas Measurement Using Photonic Bandgap Fiber Cell Sensor", IEEJ Trans. SM vol.128,No.5, pp.198-202, 2008
- (7.4) Joanna Pawlat, Xuefeng Li, Takahiro Matsuo¹, Tadashi Sugiyama and Toshitsugu Ueda, "PBG Fiber Low Concentration Gas Sensor", Solid State Phenomena Vol. 144 , pp163-168, 2009
- (7.5) Joanna Pawlat, Xuefeng Li, Tadashi Sugiyama, Takahiro Matsuo, Yuriy Zimin,

第7章 フォトニックバンドギャップファイバーを用いたレーザー分光

Toshitsugu Ueda, "High- Precision Gas Sensor Based on Photonic Bandgap Fiber Cell", Solid State Phenomena Vols. 147-149 pp131-136, 2009

(7.6) Ontar corporation, (<http://www.ontar.com>)

第8章 結論

8.1 主な研究成果

本研究はレーザー分光分析という古典的な手法に現代のデバイスを適応させることで in-situ 計測の実現性を与えたものである。

本研究の主な成果は、従来イオンクロマトグラフで 30 分ほどの測定時間を要したガスの測定について ppb レベルの感度でリアルタイムでの測定を実現し、フォトニックバンドギャップファイバーを用いて、従来は測定できなかった体積が 8×10^{-5} ml と微量な気体の in-situ 計測を実証し、さらに、これらを可搬性のある装置として実証したことである。

主な研究成果を従来例と比較して以下に示す。

	本研究	従来例
測定時間 ⁽¹⁾	8 秒	30 分
波長分解能 ⁽²⁾	0.1pm	34pm
被測定ガスの体積 ⁽³⁾	8×10^{-5} ml	0.017ml
in-situ 使用 ⁽⁴⁾	可搬性あり	据置

(1) イオンクロマトグラフとの比較、NH₃ ガス、濃度 10ppb の場合

(2) FTIR (フーリエ変換分光器, Fourier Transform Infrared Spectrometer) との比較、8.4 章に従来例を示す

(3) 分光光度計用セルとの比較、フォトニックバンドギャップファイバー長 1m の場合

(4) イオンクロマトグラフ、FTIR との比較

第8章 結論

本研究により、装置の利便性、信頼性が高まり、生産プロセスなどの分野で、歩留まりの向上、生産時間やコストの低減に寄与し、環境計測、医療、ライフサイエンスなどの分野で広く社会に貢献できることを期待するものである。

主な研究項目は以下の通りである。

- (1) PPLN による差周波発生をもちいた近赤外域の波長可変レーザーの開発を行い、波長 1900nm 帯で走査幅 200nm を得た。
- (2) 大気中でアンモニアの測定に適した吸収線を選択した。
- (3) 国家標準にトレーサブルな濃度のガスを生成できる、標準ガス発生装置を製作した（流量の異なる 2 種を製作）。
- (4) マルチパスセルを設計、製作した。
- (5) 波長可変光源、マルチパスセルなどを用い、アンモニアガスについて量子限界に近い測定感度を得た。
- (6) フォトニックバンドヤップファイバーの端面をイオンビームを用いて加工し良好な結果を得た。
- (7) 微量な気体を測定環境に依存せず安定に分析することを目標として、フォトニックバンドヤップファイバーを用いた分析法を考案し、体積が 8×10^{-5} ml ときわめて微量な気体の吸収スペクトルの測定を行った。
- (8) プロトタイプモデルを作製し、実用的な形状になることを示した。

8.2 想定される応用分野

(1) 半導体プロセス（イオンクロマトグラフの置換）

クリーンルーム内の NH_3 ガス濃度が露光プロセスの歩留まりを左右する。従来のイオンクロマト方式では測定時間が 30 分以上と長いが、本装置ではこれらが解消され、ほぼリアルタイムでの制御が可能になる。

(2) ライフサイエンス、環境

被測定ガスの体積が $1 \times 10^{-5} \sim 1 \times 10^{-3}$ ml と少なく、細胞一つ程度でもの体積の測定が可能であることから、環境計測をはじめ、生体や医療分野など微量なサンプルしか得られない分野での適応の可能性がある。フォトニックファイバーセルの場合は「使い捨て」使用することもできる。これはセルの洗浄が省けると同時に、ファイバーで

あるためにコネクタの抜き差しのみで交換でき、光学系の再アライメントが不要である。

(3) 環境計測（大気中の NH_3 とその 2 次生成粒子の計測の例）

大気中の NH_3 ガスは大気環境の規制物質ではないが、大気 SPM の 30% を閉める 2 次生成粒子 (NH_4NO_3 , NH_4Cl , $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$) を形成する唯一の陽イオン核である。大気中には NH_3 ガスと粒子（反応した 2 次生成粒子）が共存しこの比率は季節によって変わる。冬は粒子、夏はガスとして存在すると言われているが、この比率の変化が情報として得られる可能性がある。

8.3 今後の展望

(1) 中赤外からテラヘルツ領域への適応

量子カスケードレーザーが実用化され、波長 3-12 ミクロン帯の波長可変レーザーがレーザー分光に使用できるようになり、テラヘルツ帯の量子カスケードレーザーの研究も進展している。この波長帯は気体の基本振動による吸収があり、比較的分子量の大きな気体でも分析がしやすいという利点があると同時に、吸収断面積が大きいことから高感度測定が可能である。さらに、この波長帯でのフォトニックギャップファイバーが実現できれば、測定感度、ガス流速の高速化も期待される。

(2) 吸収スペクトルとフォトニックバンドギャップファイバーに関する研究例

本研究ではアンモニアの測定を目的としたが、近赤外域で測定可能な気体の吸収スペクトルの計算例を示す。吸収断面積に関するデータは、HITRAN データベースを使用した。また、フォトニックバンドギャップファイバーを用いたガス計測については、近年複数の研究例があり非線形光学などへの適応も検討されているが、これらは本章の参考文献にまとめる。

第8章 結論

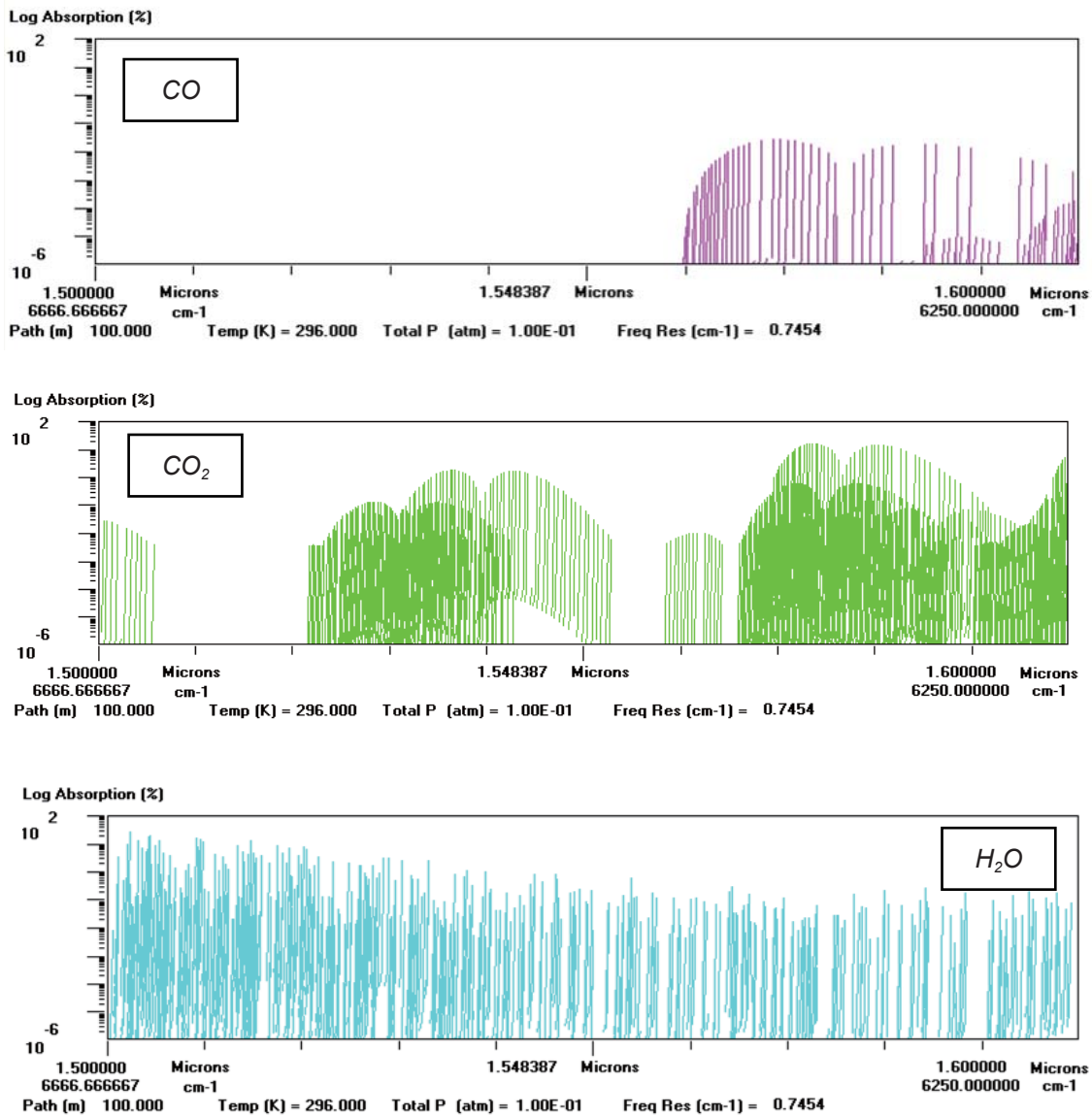
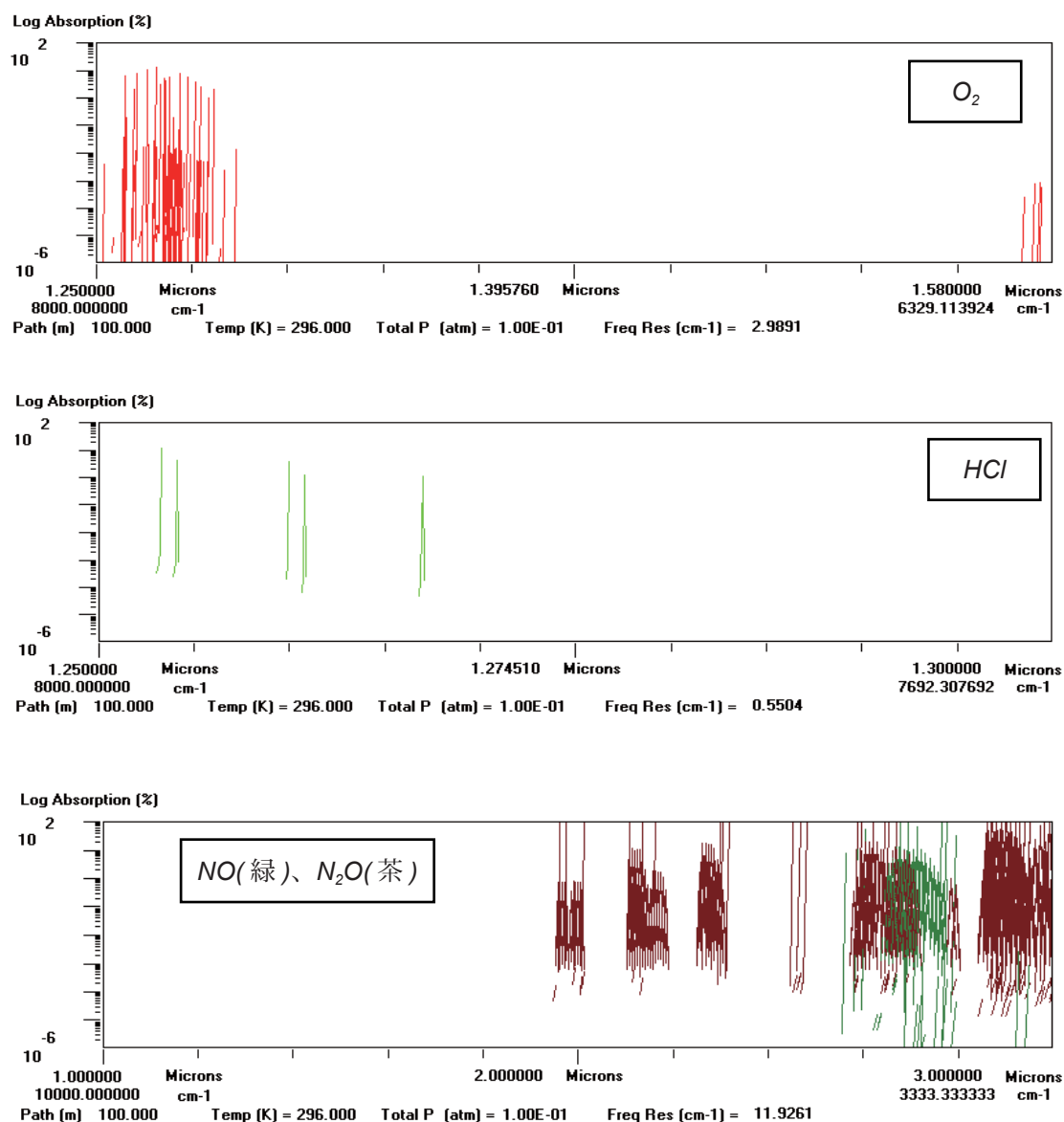


図 8.1-1 CO,CO₂の吸収スペクトル (計算値)

CO は、1.6 ミクロン付近に CO₂ は 1.5 から 1.6 ミクロン帯にかけて吸収線が存在する。

図 8.1-2 H_2O , O_2 , HCl , NO , N_2O の吸収スペクトル (計算値)

H_2O は強い吸収が広い波長範囲にあるため、大気中の計測では、他の成分の測定を妨げる原因となる場合がある。

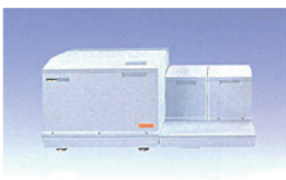
8.4 FTIR との比較

レーザー分光法を従来の分光器である FTIR（フーリエ変換分光器 ,Fourier Transform Infrared Spectrometer）と波長分解能を比較する。現在製品化されているフーリエ分光器の波長分解能はおよそ、 0.15cm^{-1} で、これを波長単位で表現すると、波長 1.5 ミクロンで 34pm に相当する（下図にパーキンエルマー社の製品例を示す）。

一方、レーザー分光では 0.1pm 以下の分解能があり、しかも測定感度の点では、単位スペクトルあたりの光量が大きいため高感度であるという特長がある。

▶ Spectrum GX フーリエ変換赤外分光分析装置

リサーチグレードの高性能と多機能を実現した独自のコンセプトのFT-IRです。ニーズに合わせて、いつでも拡張・グレードアップが可能です。



- ・4個の独立した光学ポートを持ち、1台の干渉計に通常の試料室の他、FT-ラマン/赤外顕微鏡/GC/LC/GPC/TGAなど、最高4種類のアクセサリを常設した多目的なシステム構築が可能です。
- ・安定な干渉計。乾燥密閉された電磁駆動方式の干渉計は、ゆらぎ、ずれ等を解消し、真の安定性を実現。駆動空気等の付帯設備は不要です。
- ・リサーチグレードの基本性能。各種多数のビームスプリッター、光源、検出器、フィルター、偏光子などを選択装着でき、ソフトウェアにより自動最適化します。

■仕様

波数範囲	15000~30 cm^{-1} (光源、検出器等の選択組合せによる)
SN比	36000/1 (p-p) (1分間)
最高分解能	0.15 cm^{-1} ~ (デジタル分解能0.001 cm^{-1})
サイズ/重量	910(幅) × 460(高さ) × 630(奥行) mm, 80kg ~ (システムによりサイズが異なります)

図 8.2 FTIR との比較
パーキンエルマー社の HP より引用

参考文献 (第 8 章)

- (8.1) T. Ritari, J. Tuominen, H. Ludvigsen, J. Petersen, T. Sorensen, T. Hansen, and H. Simonsen, "Gas sensing using air-guiding photonic bandgap fibers," *Opt. Express* 12, 4080-4087, 2004
- (8.2) J. Henningsen, J. Hald, and J. C. Peterson, "Saturated absorption in acetylene and hydrogen cyanide in hollow-core photonic bandgap fibers," *Opt. Express* 13, 10475-10482, 2005
- (8.3) F. Benabid, P. Light, F. Couny, and P. Russell, "Electromagnetically-induced transparency grid in acetylene-filled hollow-core PCF," *Opt. Express* 13, 5694-5703, 2005
- (8.4) P. S. Light, F. Couny, and F. Benabid, "Low optical insertion-loss and vacuum-pressure all-fiber acetylene cell based on hollow-core photonic crystal fiber," *Opt. Lett.* 31, 2538-2540, 2006
- (8.5) S. Ghosh, A. R. Bhagwat, C. K. Renshaw, S. Goh, A. L. Gaeta, and B. J. Kirby, "Low-light level optical interactions with rubidium vapor in a photonic band-gap fiber," *Phys. Rev. Lett.* 97, 023603, 2006
- (8.6) Michael O.Buric, Kevin P.Chen, Joel Falk and Steven D.Woodruff, "Enhanced spontaneous Raman scattering and gas composition analysis using a photonic crystal fiber", *Applied Optics*, vol.47, No.23, 4255, 2008
- (8.7) F.Couny et al, "Subwatt Threshold cw Raman Fiber-Gas Laser Based on H₂-Filled Hollow-Core Photonic Crystal Fiber", *Phys. Rev. Lett.* 99 143903, 2007
- (8.8) 永原哲彦、井原和紀、外田鉄平、今坂藤太郎、"空洞フォトニックバンドギャップファイバーを用いたラマンセルの製作と超短パルス光への応用"、分子科学会 分子構造総合討論会 2005、1P128, 2005
- (8.9) Fetah.Benabid, Francois Couny, Phillip S.Light, Peter Roberts, "微弱光レベルでも高い非線形性が選られる中空コア PCF"、*Laser Focus World Japan*, 2008.11, p40-42
- (8.10) 藤田盛行、田中正俊、山取真也、鈴木聡人、小柳茂樹、山本哲也、"フォトニック結晶ファイバ (1) ー光学特性ー"、三菱電線工業時報、2002 年 7 月、p1-9
- (8.11) Bing Yao, 大藁和正、黒沢芳宣、熊谷智宣、滑川嘉一、立蔵正男、"ホーリーファイバの実用化検討"、日立電線 No.24,p1-6, 2005

第 8 章 結論

(8.12) F. Benabid, G. Bouwmans, J.C. Knight et al., “Ultra-high efficiency laser wavelength conversion in gasfilled hollow core photonic crystal fiber by pure stimulated rotational Raman scattering in molecular hydrogen,” Phys. Rev. Lett. 93, 123903, 2004

(8.13) J. Henningsen, J. Hald, and J. C. Peterson, “Saturated absorption in acetylene and hydrogen cyanide in hollow-core photonic bandgap fibers,” Opt. Express 13, 10475-10482, 2005

発表論文

学術誌原著論文

- (1) Joanna Pawlat, Xue Feng Li, Tadashi Sugiyama, Takahiro Matsuo, Yuri Zimin, Toshitsugu Ueda "Sensing of Carbon Dioxide and Hydrocarbons Using Photonic Bandgap Fiber", Solid State Phenomena (Volume 165), Mechatronic Systems and Materials: Materials Production Technologies, pp. 316-320, July, 2010
- (2) 杉山 直, 植田敏嗣, Joanna Pawlat, " フォトニックバンドギャップファイバーを用いた微量気体のレーザー分光 ", IEEJ Transactions on Sensors and Micromachines, Vol.129, No.6, pp189-193, 2009
- (3) Joanna PAWLAT, Xuefeng LI, Tadashi SUGIYAMA, Takahiro MATSUO, Yura ZIMIN Toshitsugu UEDA "Gas sensor based on microstructured optic fiber", PRZEGLAD ELEKTROTECHNICZNY, pp.115-117, 2009
- (4) Joanna Pawlat, Xue Feng Li, Takahiro Matsuo, Tadashi Sugiyama and Toshitsugu Ueda, "PBG Fiber Low Concentration Gas Sensor", Solid State Phenomena, Vol.144, Mechatronic Systems and Materials III, pp163-168, 2009
- (5) Joanna Pawlat, Xue Feng Li, Takahiro Matsuo, Tadashi Sugiyama, Yuri Zimin and Toshitsugu Ueda, "High-Precision Gas Sensor Based on Photonic Bandgap Fiber Cell", Solid State Phenomena, Vol.147-149, Mechatronic Systems and Materials III, pp131-136, January, 2009
- (6) Joanna Pawlat, Tadashi Sugiyama, Xuefeng Li, Takahiro Matsuo, Satoshi Ikezawa and Toshitsugu Ueda, "Low Concentration Gas Measurement Using Photonic Bandgap

発表論文

Fiber Cell Sensor", IEEEJ Transactions on Sensors and Micromachines, Vol.128, No.5, pp198-202, 2008

(7) Joanna Pawlat, Xue Feng Li, Takahiro Matsuo, Tadashi Sugiyama and Toshitsugu Ueda, "PBG Fiber Low Concentration Gas Sensor", Solid State Phenomena, Vol.144, Mechatronic Systems and Materials II, pp163-168, 2008

(8) J. Pawlat, T. Sugiyama, T. Matsuo, T. Ueda "Photonic bandgap fiber for a sensing device", IEEEJ Transactions on Sensors and Micromachines [E] Vol.127(3), pp.160-164 , 2007

(9) Tadashi Sugiyama, Toshitsugu Ueda, "In-situ Measurement for Gas Concentrations using Tunable Lasers", IEEEJ Trans. Transactions on Sensors and Micromachines, Vol.126,No.8, pp.464-478, 2006

(10) Pawlat Joanna, Matsuo Takahiro, Sugiyama Tadashi, Ueda Toshitsugu, "Measurement of Low Gas Concentration Using Photonic Bandgap Fiber" Journal of Advanced Oxidation Technologies, Vol.9(2), pp.150-155, 2006

学会発表

(1) Joanna Pawlat, Xuefeng Li, Tadashi Sugiyama, Takahiro Matsuo, Yuri Zimin, Toshitsugu Ueda, "Sensing of carbon dioxide and hydrocarbons using photonic bandgap fiber", The 5th International Conference Mechatronic Systems and Materials (MSM 2009) 22-25 October 2009, Vilnius, Lithuania

(2) Joanna Pawlat, Tadashi Sugiyama, Xuefeng Li, Takahiro Matsuo and Toshitsugu Ueda, "A low-concentration gas sensor based on the photonic bandgap fiber cell", SPIE, Newsroom, Industrial Sensing and Measurement, 10.1117/2.1200801.0979 , 2008

(3) Pawlat Joanna, Li Xuefeng, Matsuo Takahiro, Sugiyama Tadashi, Ueda Toshitsugu, "Gas sensor based on PBG fiber: possibilities and limitations", Proceedings of SPIE -- Volume 7004, International Conference on Optical Fibre Sensors(14th-18th April 2008 in Perth, Western Australia), David D. Sampson, Editor, 70044R, May16, 2008.

(4) Joanna Pawlat, Xuefeng Li, Tadashi Sugiyama, Takahiro Matsuo, Yuri Zimin, Toshitsugu Ueda, "Gas sensor based on microstructured optic fiber", pp.61-62, 6th

International Conference ELMECO-6 - electromagnetic devices and processes in environment protection : joint with 9th seminar applications of superconductors AoS-9, Naleczow, Poland, June 24-27 2008

(5) Joanna Pawlat, Tadashi Sugiyama, Xuefeng Li, Takahiro Matsuo, Yura Zimin and Toshitsugu Ueda "Photonic Bandgap Fiber Cell Sensor for Ammonia Gas Measurement", pp.357-360, Proceedings of the 25th Sensor Symposium on Sensors, Micromachines and Applied System, pp.357-360, October 22-24, 2008, Okinawa, Japan

(6) Joanna Pawlat, Tadashi Sugiyama, Xuefeng Li, Yury Zimin, Takahiro Matsuo and Toshitsugu Ueda, "Microstructured Optic Fiber Cell Sensor For Low Concentration Gas Measurement", The 7th IEEE Conference on Sensors, Proceedings, pp.922-925, Lecce, Italy, October 26-30, 2008

(7) Joanna Pawlat, Tadashi Sugiyama, Xuefeng Li, Takahiro Matsuo, Satoshi Ikezawa and Toshitsugu Ueda, "Low Concentration Gas Measurement Using Photonic Bandgap Fiber Cell Sensor", Proceedings of The 24th Sensor Symposium, Micromachine and Applied Systems, pp.296 - 299, Towerhall Funabori, Tokyo, October 16-17, 2007

(8) J. Pawlat, T. Matsuo, T. Sugiyama, T. Ueda, "Possibility of Gas Concentration Measurement Using Photonic Crystal Fiber, Przegląd Elektrotechniczny (Poland) Vol. 5, pp. 31-35, 2007

(9) Joanna Pawlat, Takahiro Matsuo, Tadashi Sugiyama and Toshitsugu Ueda, "Photonic Bandgap Fiber for a Sensing Device", Proceedings of The 23rd Sensor Symposium, Micromachine and Applied Systems, pp.329 - 333 (2006), Sunport Takamatsu, Kagawa, October 5-6, 2006

(10) Joanna Pawlat, Takahiro Matsuo, Tadashi Sugiyama and Toshitsugu Ueda, "Sensing of Gas Concentration Using Photonic Bandgap Fiber", The 5th IEEE Conference on Sensors, Proceedings, pp.216-219, 2006, Daegu Exhibition and Convention Center, Daegu, Korea, October 22-25

(11) Joanna Pawlat, Takahiro Matsuo, Tadashi Sugiyama, Toshitsugu Ueda, "Application of Photonic Bandgap Fiber in Gas Concentration Measurement", The 32nd Annual Conference of the IEEE Industrial Electronics Society Conservatoire National des Arts and Metiers - Paris - FRANCE - November 7-10, pp.2911-2914, 2006

(12) 植田敏嗣, 杉山 直, " ナノ構造を有するフォトニックファイバーセルを用いた大気

発表論文

の微量、高感度、実時間モニタリング技術の開発”, 環境保全研究会ダイジェスト集, pp.161-166, 環境省, 2005

(13) Joanna Pawlat, Tadashi Sugiyama, Toshitsugu Ueda, “The measurement of ppb gas concentration using photonic crystal fiber”, ELMECO-5, Naleczow (Poland), 2005

(14) Joanna Pawlat, Tadashi Sugiyama and Toshitsugu Ueda, "In-situ Measurement of ppb Concentration of Gas", 22nd Symposium on Sensors, Micromachine and Applied Systems, pp279-284, 2005

(15) 杉山 直, 植田敏嗣; "波長可変レーザーを用いた近赤外域での気体の分光計測", 第1回赤外放射の応用関連学会等年会, IR-04-09, 2004

(16) Tadashi Sugiyama, Toshitsugu Ueda, “In-situ Measurement for the Gas Concentrations Using Tunable Lasers, 波長可変レーザーを用いた気体の高感度分光”, The Papers of Technical Meeting on Chemical Sensor, IEE Japan, CHS-03-56, pp.1-4, 2003, 平成15年度電気学会センサ・マイクロマシン準部門総合研究会ケミカルセンサ研究会

(17) Tadashi Sugiyama, Toshitsugu Ueda, “In-situ Measurement for Gas Concentrations using Tunable Lasers”, Proceedings of the 20TH Sensor Symposium, B1-5, pp.91-96, 2003

(18) 植田敏嗣, 杉山 直, 若松宗明, 和田守夫, "ppb ガス計測とナノ粒子計測技術の研究開発", フォトン計測加工技術プロジェクト成果報告会講演集, pp.65-84, 2002

(19) Tadashi Sugiyama, Toshitsugu Ueda, Morio Wada and Shinichi Nakajima, "In-situ Spectroscopic Measurement of Gas Using Tunable Lasers and InGaAs Photocircuits", Proceedings of the 18TH Sensor Symposium, B1-6, pp.105-108, 2001

(20) Toshitsugu Ueda, V.E.Yashin, S.A.Chizhov, K.Lavrentev, Alexander Andreev, Muneaki Wakamatsu, Hisanori Hayashi, Tadashi Sugiyama, "Laser with SBS Pulse Compression for LIBS", Proceedings of the 18TH Sensor Symposium, A4-5, pp319-324, 2001

(21) Toshitsugu Ueda, Muneaki Wakamatsu, Hisanori Hayashi, Tadashi Sugiyama, A.Andreev, "Particle elements and Size Measurement Using LIB", Proceedings of the 18TH Sensor Symposium, A4-6, pp313-318, 2001

(22) Toshitsugu Ueda, Muneaki Wakamatsu, L.G.Zimne, Hisanori Hayashi, Tadashi Sugiyama, A.Andreev, "Development of In-situ Nano-Particle Measurement, In-situ ナノ粒子計測の技術開発", Proceedings of The 5th symposium Advanced Photon

Proceeding and Measurement Technology, pp99-102, 2001

(23) Tadashi Sugiyama, Toshitsugu Ueda, Morio Wada, Shinichi Nakajima, Toshimasa Umezawa, "High-Sensitive Measurement Technology for IR Spectroscopy, 高感度ガス濃度計測の技術開発", Proceedings of The 5th symposium Advanced Photon Proceeding and Measurement Technology, pp.103-106, 2001

(24) 杉山 直, 和田守夫, 中島眞一, 植田敏嗣, "気体の超高感度 In-situ 計測", 第4回「フォトン計測・加工技術」ワークショップ, pp.63-66, 2001

(25) 植田敏嗣, 若松宗明, 杉山 直, "LIBS によるナノ粒子計測 - システムの構築と NaCl ナノ粒子の LIBS 測定結果 -", 第4回「フォトン計測・加工技術」ワークショップ, pp.59-62, 2001

(26) 杉山 直, 植田敏嗣, 和田守夫, 中島眞一, "波長可変レーザーと高感度 InGaAs 光検出器による in-situ ガス濃度計測 / Spectroscopic detection of Gas using diode pumped difference frequency generation and InGaAs photodiodes", レーザー学会第 290 回研究会, RTM-01-31, pp.6-9, 2001

(27) 杉山 直, 植田敏嗣, 和田守夫, 中島眞一, "可変波長レーザーを用いた気体の in-situ 計測", SICE 計測自動制御学会学術講演会, 303A-6, 2001

(28) 植田敏嗣, 若松宗明, 林 尚典, 杉山 直, A.A.Andreev, "レーザーブレイクダウン分光による微粒子成分・粒径計測", SICE 計測自動制御学会学術講演会, 102D-6, 2001

(28) 杉山 直, 植田敏嗣, 林 尚典, "PPLN を用いた気体の吸収分光用可変レーザー", SICE 計測自動制御学会学術講演会, 101D-6, 2000

(29) 植田敏嗣, 林 尚典, 若松宗明, 杉山 直, Alexander Andreev, "レーザーブレイクダウン (LIBS) による微粒子計測", 計測自動制御学会学術講演会, 101A-5, 2000

(30) 植田敏嗣, 若松宗明, 杉山 直, "レーザーブレイクダウン用高ピークパワーパルスレーザー", レーザー学会 277 回研究会, 2000

(31) 植田敏嗣, 杉山 直, 和田守夫, 中島眞一, 梅沢俊匡, 荒木昌二郎, 工藤貴裕, "「高感度分光計測技術」の成果", 第4回フォトン計測・加工技術シンポジウム, pp.34-27, 2000

(32) 植田敏嗣, 若松宗明, 林 尚典, 杉山 直, "LIB 用パルスレーザー光源の開発", 第4回フォトン計測・加工技術シンポジウム, pp.38-41, 2000

(33) 杉山 直, 和田守夫, 中島眞一, 梅沢俊匡, 荒木昌二郎, 工藤貴裕, 植田敏嗣, "ガスの濃度・成分計測技術の研究開発", 第3回フォトン計測・加工技術ワークショップ, pp.27-30, 2000

発表論文

- (34) 植田敏嗣, 若松宗明, A.A.Andreev, 林 尚典, 杉山 直, “微粒子成分・粒系計測の研究開発”, 第3回フォトン計測・加工技術ワークショップ, pp.31-34, 2000
- (35) Morio Wada, Tadashi Sugiyama, Toshitsugu Ueda, Toshimasa Umezawa, Shinnichi Nakajima, Shoujirou Araki and Takahiro Kudou, "High-Sensitive Measurement Technology for IR Spectroscopy", The 3rd Symposium on Advanced Photon Processing and Measurement Technologies, pp.150-153, 1999
- (36) Toshitsugu Ueda, Hironori Hayashi, Alexander A.Andreev, Muneaki Wakamatsu, Hiroyuki Kudou, Tadashi Sugiyama, "Particle elements and Diameter Measurement technology", The 3rd Symposium on Advanced Photon Processing and Measurement Technologies, pp.142-145, 1999
- (37) 植田敏嗣, 林 尚典, 友定伸浩, 杉山 直, "レーザーブレイクダウン校正装置の試作", 第2回フォトン計測・加工技術ワークショップ, pp.71-74, 1999
- (38) 植田敏嗣, 林 尚典, Ming xiang Cai, 杉山 直, “レーザーブレイクダウン (LBD) による微粒子計測 - LBD の予備実験と光源の検討結果 -”, 第1回フォトン計測・加工技術ワークショップ, pp.29-36, 1998
- (39) 和田守夫, 植田敏嗣, 杉山 直, 中島眞一, 梅沢俊匡, 浦井恭子, 荒木昌二郎, 工藤貴裕, “ガス濃度計測用量子井戸型赤外検出器 - 装置導入と第一試作結果 -”, 第1回フォトン計測・加工技術ワークショップ, pp.37-40, 1998

書籍

植田敏嗣 監修, "MEMS デバイス総論", 第6章 第2節、サイエンス & テクノロジー, 2009

特許

植田敏嗣、杉山 直、「分光分析装置及び分光分析方法」、特許出願 2004-312021, 特許公開 2006-125919

研究助成

- (1) 経済産業省「フォトン計測加工技術、in-situ 状態計測技術」、1997-2002
- (2) 環境省「環境技術等開発推進費、ナノ構造を有するフォトニックファイバーセルを用いた大気の微量、高感度、実時間モニタリング技術の開発」、2004-2006

謝 辞

本研究を遂行するにあたり、多くの方々からのご指導、ご協力、ご討論をいただきました。ここに、感謝の意を表させていただきます。

早稲田大学 植田敏嗣教授は、指導教官としてご指導いただくと同時に、本研究の開始以前から、研究のすべてにわたり多大なご指導をいただきました。

早稲田大学 犬島 浩教授、早稲田大学 立野繁之准教授は、副査としてご指導をいただくとともに本論文についてご多くのご指導をいただきました。

Joanna Pawlat 博士 (元早稲田大学)、李雪峰博士 (早稲田大学) は、分光分析全般について、ご討論ご協力をいただきました。

若松宗明氏 (横河電機) は、実験に際してご協力をいただきました。浅香孝雄氏 (元横河電機)、為谷素也氏 (横河電機) は、本研究の推進にご尽力いただきました。

澤田嗣郎名誉教授 (東京大学)、八木隆志教授 (東海大学)、永井聰博士 (元産業技術総合研究所)、小島勇夫博士 (元産業技術総合研究所) は、計測技術全般についてご助言をいただきました。

本研究の実施にあたっては、以下の研究助成を受けました。

経済産業省「フォトン計測加工技術、in-situ 状態計測技術」

環境省「環境技術等開発推進費、ナノ構造を有するフォトニックファイバーセルを用いた大気の微量、高感度、実時間モニタリング技術の開発」