

分極反転デバイスによる中赤外光源を用いた ガスモニタリング

山口 滋・佐藤 淳一・和家 功一

Trace Gas Monitoring Based on Mid-Infrared Difference Frequency Spectrometer Employing a Periodically Poled LiNbO₃ (PPLN)

Shigeru YAMAGUCHI, Jun-ichi SATO and Koichi WAKE

Performance characteristics of a fiber laser pumped, compact mid-Infrared (MIR) difference frequency spectrometer employing a periodically poled LiNbO₃ (PPLN) for trace gas monitoring is reported in this paper. Spectroscopic experiments of various gas species PPLN based difference frequency generation (DFG) are reviewed. The DFG spectrometers developed in our facility were carefully calibrated with concentrations between a few ppm and 500 ppm, and demonstrated with an excellent linearity, an r^2 coefficient better than 0.999. Moreover, a ratio between measurement deviation (σ : replicate precision) and a given gas concentration (c) was approximately $\pm 1.5\%$. The value σ/c was maintained in a long term measurement operation (~ 1000 hours). Rapid gas detection for CO₂, N₂O, CH₄, NO₂, and NH₃ with a total measurement time of less than 10 seconds was achieved interference free from absorption spectra of other gas species resulting in minimum detectable concentration at sub ppm level.

Key words: trace material detection, difference frequency generation, periodical poled LiNbO₃

大気分析や化学分析に加え、工業プロセスでの物質濃度管理、医療分野での呼気中のガス成分や同位体の検出など微量物質の濃度変化を瞬時測定する、あるいは連続的な監視を行うことは重要な課題である。このような計測・分析では、多種類の成分が混在する中からある物質を特定し、濃度 ppm (10^{-6}) からときにはサブ ppb (10^{-9}) レベルで測定を行うことが一般的である。現在用いられている技術は、化学発光や吸光度分析を基本原理とするものやクロマトグラフを利用するもので、前処理を行った試料の測定が多く、必ずしもその場の連続監視には適さない。低い濃度レベルの特定の物質を連続的かつ選択的に抽出し、より高精度・短時間で定量する技術として、これまでに数々のレーザー分光分析技術が研究されてきている。特にレーザー吸収分光法や光音響分光法といった技術は、光源や分析技術の研究が盛んに行われ、他の方法と比較して濃度校正も容易であり、かつ物質選択性も十分あるので、微量物質

分析用途に実用性が高い。分子固有の吸収遷移が存在し、かつその強度が比較的大きい「分子の指紋領域」ともよばれる中赤外線波長領域の吸収を利用するレーザー分光は、多成分の中から特定の物質を選択的に定量するには都合がよい。固有の形状や大きさを反映した物理定数をその場にて測定するので、前処理を施し主として化学反応を利用する従来の分析とは、本質的に異なる測定法といえる。

図1に、大気中の気体分析で重要かつ代表的な物質の中赤外線領域の吸収遷移線を示す。赤外線領域での分光用光源としては、従来、高出力かつレーザー遷移線を比較的多く得られる気体レーザー、 $5\mu\text{m}$ のCOレーザーや、 $9\sim 11\mu\text{m}$ の同位体CO₂レーザーを用いた研究が行われ、最近でもpptレベルの極微量のアンモニア分光研究の報告もある^{1,2)}。しかし、気体レーザー単体では、吸収線の選択性、すなわち物質選択の自由度が制限される。波長可変性による吸収線選択の自由度は、濃度定量の際に、他の物質の吸

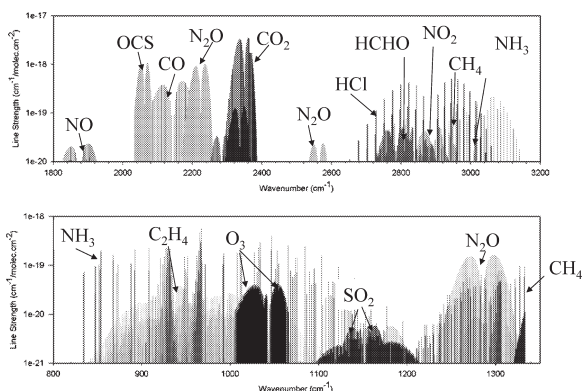


図1 中赤外線領域のガスの吸収線とそれらの線強度の様子。上段は3200~1800 cm⁻¹、下段は1350~800 cm⁻¹の領域を示す。

吸収線の干渉も避けることができるので重要である。中赤外線領域の波長可変光源としては、直接半導体レーザー材料からレーザー発振を得る方法と、非線形光学材料により波長変換をしてコヒーレントな光源を得る方法がより一般的で研究も進んでいる³⁾。前者の方法では、従来Pbベース(lead-salt, 鉛塩)半導体レーザーが⁴⁾、また、最近では5~15 μmでAl/Ga/As材料系の量子カスケードレーザーが盛んに研究され、分光応用の報告もされている^{5,6)}。しかし、連続出力での出力制御では多くの場合、これらの半導体素子を液体窒素温度で動作させる必要性があり、また、波長の制御や波長選択性の自由度といった観点で、現時点では技術的に困難が伴う。

一方、非線形結晶による差周波変換やパラメトリック変換の研究は十分進展してきており、常温での発生技術は確立されているといえる。しかし、分光分析用光源として必要な高速の波長掃引・変調や動作の安定性・信頼性には課題があった。比較的安価で低平均出力の近赤外線の半導体レーザーや半導体レーザー励起固体レーザーを、分極反転デバイス中で差周波混合により波長変換する2~5 μm領域中赤外光源は、このような課題を容易に解決でき、すぐれた分光分析用光源として応用可能である。近年、パルス差周波発生での分光研究も多く報告され⁷⁻¹⁰⁾、また、高出力3 μmパラメトリック発生光源に重点をおいてスタンドオフセンシングに特化し研究推進したわが国のガス漏洩対策プロジェクトの報告がなされているが¹¹⁾、本稿では、環境汚染の原因となる微量物質の発生源の監視や呼気分析をする用途への応用を視野に入れた、分極反転LiNbO₃(PPLN)による連続発生中赤外差周波光源を利用した吸収分光装置の特性と分光分析例について報告する。

1. 分極反転デバイスによる中赤外差周波発生と分光分析

1.1 中赤外差周波発生と励起光源(ポンプ・シグナル光源と変換効率)

差周波変換過程では、2つの異なった波長のポンプ光(λ_1)、シグナル光(λ_2)を非線形結晶中で混合して長波長のアイドラー光($\lambda_3 = (1/\lambda_1 - 1/\lambda_2)^{-1}$, 差周波光)を得る。この過程では、ポンプ光とシグナル光の線幅が狭ければ、差周波光の線幅はほぼ同等に狭く、波長の可変性は、ポンプ光がシグナル光あるいはその双方の波長を掃引することで得られる。2つの近赤外線の半導体レーザーやファイバーレーザー、固体レーザーを適当に組み合わせると、中赤外線の波長ほぼすべての領域に変換することができる。非線形結晶として波長可変性と波長選択の自由度をもたせるため、擬似位相整合の周期反転分極構造を用いると、波長制御が行いやすい。LiNbO₃, KTiOPO₄といった材料が、周期反転分極構造の非線形結晶に利用できる。材料に関する近年の研究等は、文献12に詳しくまとめられている。

ポンプレーザー/シグナルレーザーの組み合わせとしては、中赤外線のアイドラー光の空間・周波数モードの品質を維持するため、多くの場合、高出力がかつ線幅が狭い単一モードのレーザー光源が用いられている。PPLNを利用して中赤外線光発生を実証した、代表的なポンプレーザー/シグナルレーザーの組み合わせを表1¹³⁻¹⁹⁾に示す。波長可変TiAl₂O₃レーザーや回折格子による外部共振器型半導体レーザーとファブリー・ペロー型レーザー(800 nm付近)の組み合わせは、3~5 μmの広範囲の波長帯域での吸収分光に利用することができる。半導体レーザー励起YAGレーザーやYbファイバーレーザーをポンプレーザーに使用するものは、比較的短波長の2~4.2 μmの波長領域で研究されている。ポンプレーザーとして、ファイバースラッググレーティングにより波長安定化を行った940 nm, 980 nm, 1064 nmの半導体レーザーも用いることができ、最近の研究ではほとんどレーザーはファイバー結合されている。シグナルレーザーとしては、ファイバ増幅で容易に高い出力が得られること、波長を10 GHzごとに指定して入手できること、モードホップすることなく10 cm⁻¹程度の波長領域を温度・電流を制御して連続的に掃引できることなどから、ファイバー結合された光通信帯の1.3~1.5 μm DFB半導体レーザーを選択すれば、モジュールの波長を切り替えながら多種類のガスの吸収線に一致させるといった機能の拡張には都合がよい。また、ポンプ/シグナルレーザーをミラーによって空間結合するより、シングルモードファイバーで結合したほうがアイドラー光

表1 中赤外差周波光源の代表的な励起光源組合せと中赤外発生効率と出力。

	ポンプレーザー	シグナルレーザー	差周波変換効率と出力	参考文献
1	Lamp pumped Nd: YAG (1064 nm)	Ti: Al ₂ O ₃ (787, 816, 840 nm)	0.05%/W 500 μW	13)
2	Fabry-Perot LD (820 nm)	Master oscillator power amplifier LD (1013 nm)	0.017%/W 31 μW	14)
3	External cavity laser diode, ECLD (840-865 nm)	LD-pumped Nd: YAG (1064 nm)	0.031%/W 20 μW	15)
4	ECLD (814-870 nm)	Distributed Bragg reflector-LD with fiber amplifier (1083 nm)	0.088%/W 2.8 μW	16)
5	Fiber laser (1038 nm)	Distributed feed back-LD (1577 nm)	0.08%/W 2.5 μW	17)
6	Fabry-Perot LD (780 nm)	Fiber Bragg grating-LD (980 nm)	0.090%/W 0.5 μW	18)
7	Fiber Bragg grating-LD (940 nm)	ECLD (1540-1600 nm)	100%/W 400 μW	19)

のビーム品質も向上し、長い吸収光路を伝搬させる際にもビーム広がりがないという利点もある。

分光時に光信号検出でよく使用される電子冷却した中赤外線検出器、HgCdTe や InAs 検出器の能力は、 $D^* \sim 10^{11} \text{ cmHz}^{1/2}/\text{W}$ (一般的な測定で 0.2 nW 程度が検出下限) なので、S/N 比を十分に得るための分光測定には最低限 μW 程度の出力を得ることが好ましい。差周波変換出力とポンプ/シグナルレーザーの入力との関係を式 (1) に示す。変数はそれぞれ、 κ : 波数、 n : 屈折率、 C : 変換効率、 P : レーザー出力 (入力)、 L : 結晶長、 d_{eff} : 実効非線形光学係数、 $h(\mu, \xi)$: 集光パラメーターである^{20,21)}。また、 p, s, i はそれぞれポンプ光、シグナル光、アイドラ光を表している。差周波出力は、① 結晶の 2 次非線形係数、② ポンプ光・シグナル光の入力積、③ 結晶内での相互作用長の 3 つの要因に関係する。

$$P_i = CLP_p P_s = \frac{(2\omega_i d_{\text{eff}})^2}{n_p n_s n_i c^3 \pi \epsilon_0} \frac{h(\mu, \xi)}{\kappa_s^{-1} + \kappa_p^{-1}} \cdot L \cdot P_p \cdot P_s \quad (1)$$

差周波出力を向上させるには、②の要因、ポンプ・シグナル光の一方あるいは双方を増幅して高い励起レーザー入力 (1 W レベル程度) にすることが比較的容易な方法である。実際の装置では、変換効率 C は光学系の設計によるところが大きく、第 3 の要因相互作用長は結晶長のみならず式 (1) 中の集光パラメーター $h(\mu, \xi)$ にも依存する。集光パラメーターは以下の式 (2) で示される。

$$h(\mu, \xi) = \frac{1}{2 \cdot \xi} \int_0^\xi \int_{-\xi}^\xi \frac{1 + \tau_1 \cdot \tau_2}{(1 + \tau_1 \cdot \tau_2)^2 + \frac{1}{4} \left[\frac{1 - \mu}{1 + \mu} \right] + \left[\frac{1 + \mu}{1 - \mu} \right]^2 (\tau_1 - \tau_2)^2} \cdot d\tau_1 \cdot d\tau_2 \quad (2)$$

ここで、 ξ は $\xi = \frac{L \cdot \lambda}{2 \cdot \pi \cdot r^2 \cdot n}$ 、 μ はポンプ・シグナル光波数の比 $\mu = \frac{\kappa_p}{\kappa_s}$ である。また、上式で r : ビーム半径、 λ : アイドラ波長、 n : 屈折率である。式 (2) の値は、十分な設計検討を行っても ~ 0.35 程度である²²⁾。ミラーによりポンプ/シグナルの空間的結合を行う場合は、変換効率は $0.02 \sim 0.05\%/W$ ($0.2 \sim 0.5 \text{ mW}/W^2$) であるが、ファイバーによって結合して適当な集光を行うと、 $0.07\%/W$ ($0.72 \text{ mW}/W^2$) 以上が得られる。一般的には、入力積が 1000 mW^2 (たとえば、 10 mW と 100 mW) を超えれば、サブ μW レベルの差周波出力が得られる。一方、導波路型の周期反転分極結晶を設計すれば、集光パラメーターにはあまり制約されずに単純に結晶の長さで出力をほぼ決められるようになる。一般的には、導波路型の周期反転分極結晶では、伝播中の空間モードの重なりが位相整合条件を複雑にする²³⁾。しかし、ここ数年、近赤外領域のみならず中赤外線領域でリッジ導波路型の PPLN の製作技術研究が飛躍的に進展しており、この結果、変換効率は $100\%/W$ ($1000 \text{ mW}/W^2$) に達して、差周波出力向上で大きな進歩をもたらしてきている^{19,24)}。

1.2 レーザー吸収分光技術

図 2 に、直接吸収分光による濃度定量の原理をまとめて示す。測定対象となる物質に対して、被測定物質の吸収波長領域に相当するレーザー光を透過させ、吸収信号を測定する。そして、測定系の光路長、分子の吸収断面積および計測された吸収量からベールの法則を用いて分子密度を算出する。測定した吸収スペクトルは、図中の式に示すようにスペクトルデータベースから線強度 S をあらかじめ入力し、圧力に応じてライン関数 (ローレンツ、フォークト、ガウス関数) でフィッティングし吸収係数からガス濃度に換算する。吸収測定に利用するアイドラ光の波長掃

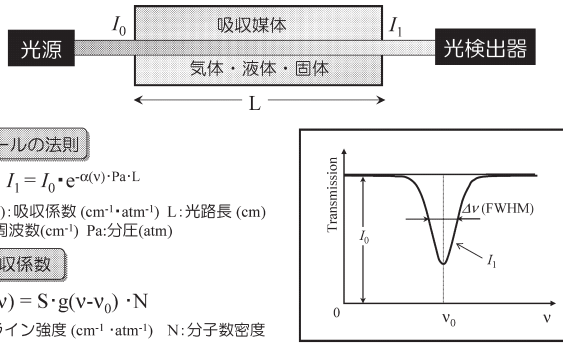


図2 ベールの法則（レーザー吸収分光）による濃度定量の原理。

引は、多くの場合、ポンプ、シグナル光源のいずれかを波長掃引して行われる。測定する吸収線の線幅や吸収測定的手法にもよるが、直接吸収線を測定する場合には、吸収線幅（半値全幅）の3倍程度掃引するのが一般的である。レーザーの波長を分子の吸収線強度の大きい波長 $2\sim 5\ \mu\text{m}$ に同調させても、ランベルト・ベールの法則を基本原理として ppb レベル以下の微量物質の濃度定量を行う場合には、吸収信号は非常に小さくなり、直接吸収分光にて検出される吸収信号は、吸収量 $(=1 - I_1/I_0)$ のピーク値にして約 $10^{-4}\sim 10^{-5}$ 程度となる。一般的に 10^{-4} 程度の吸収量であれば、数秒から数十秒の積算（平均）処理により十分検出可能である。 10^{-5} の以下の信号変化量には、1~2分程度の処理時間が必要であり、若干、実時間性を損なう。小型のガスセル内に対の高反射率ミラーを収納し、光路を多重反射させて、長い光路を形成するさまざまな方式が考案されている。代表的なものはホワイトセルとヘリオットセルであるが、比較的サンプルガス量が少なくすむ（対のミラーを含むセルの容積に相当、 $500\ \text{cm}^3$ 程度）ので多く用いられるのはヘリオットセルである^{25,26}。ヘリオ

ットセルでは、2枚の曲率をもった高い反射率の非球面ミラーを曲率半径程度離して設置する。 $30\sim 80\ \text{mm}$ 程度の直径のミラーを約 $400\sim 500\ \text{mm}$ 隔てておくと、 $10\sim 100\ \text{m}$ 程度の光路長が十分確保できる。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チパターンが均一にできるように設計されている。

2. 差周波発生装置

図3に、中赤外差周波光源とガス検出系の構成図と全景写真を示す。差周波ポンプ光源は、周波数固定の Yb ファイバーレーザーで、波長 $1038\ \text{nm}$ 、 $1064\ \text{nm}$ の2種類、最大出力 $250\ \text{mW}$ （常時は $150\ \text{mW}$ 程度で使用）、線幅は設計仕様値 $1\ \text{MHz}$ のものを使用した。ファイバーレーザーは、発振段がファイバブラッググレーティングそのものを媒質とする方式（DFB のファイバーレーザー）で、出力数 mW 、増幅段で $100\ \text{mW}$ 以上の出力が得られる。もう一方のシグナル光源は、 $1536\ \text{nm}$ 、 $1572\ \text{nm}$ 、 $1577\ \text{nm}$ の波長可変 DFB レーザーダイオードモジュール（波長可変領域 $10\ \text{cm}^{-1}$ ）で、出力 $25\ \text{mW}$ 、線幅は $2\ \text{MHz}$ を使用した。シグナル光源、DFB レーザーの温度・電流を変化させて約 $10\ \text{cm}^{-1}$ の波長掃引が可能である。ポンプ/シグナルの両光源はシングルモードの WDM ファイバーによって結合され、赤外用の対物レンズ（ $f=10\ \text{mm}$ ）により PPLN 結晶の中心に直径約 $80\ \mu\text{m}$ の大きさに集光される。それぞれの光源は、偏光状態を PPLN 結晶内において最も効率よく非線形相互作用させるため、偏光面を補正する必要がある。ファイバーレーザーとファイバー導光系は光学アラインメントの機械的特性を十分に改善できるが、通常、ファイバーを伝搬する光はファイバーの温度上昇や振動による応力により屈折率分布に変化が現れ、容易

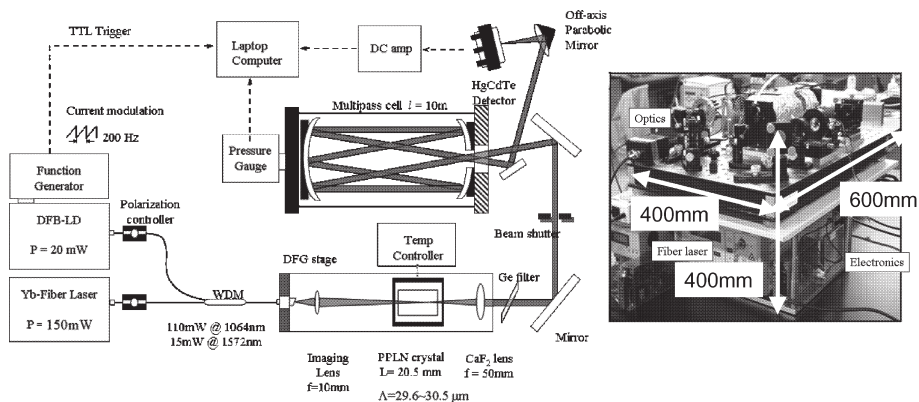


図3 PPLN を利用した中赤外差周波分光分析器の構成（左図）と写真（右図）。写真下方は励起レーザーと電子制御機器，上方が中赤外差周波発生部および分析部。

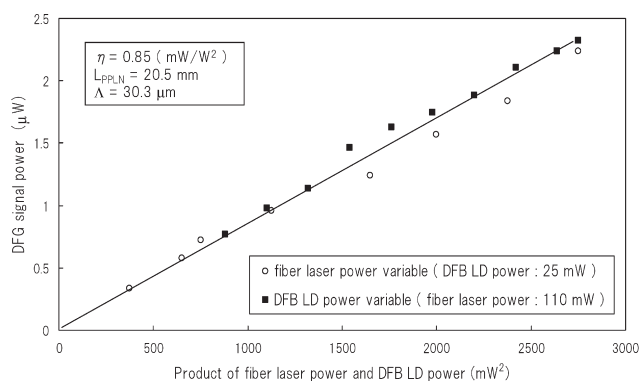


図4 励起レーザーの入力積と中赤外差周波出力の関係。

に偏光面が変化するため、差周波変換されたアイドラー光出力に影響する。偏光面の特性は振動や温度変化に敏感であり、安定した差周波動作には除振と温度制御は重要である。

本実験で使用したPPLN結晶は長さ20.5 mm、厚さ0.5 mmで、分極反転周期が29.6~30.5 μmに必要な波長選択に位相整合が対応できる。PPLN結晶の両端面はARコートされ、温度コントロールはペルチェ素子により電氣的に制御されていて、常温から90°C程度までの温度で使用する。たとえば、3.03 μmのNH₃測定では、PPLN結晶のグレーティングピリオドは30.1 μm、動作温度25°Cで実験を行った。結晶で得られたアイドラー光はCaF₂レンズ($f=50$ mm)によりコリメートされ、マルチパスセル(光路長最長36 m)およびガスセル(光路長0.1 m)に導入される。ポンプ光とシグナル光はGeフィルターにより遮光され、中赤外のアイドラー光のみ取り出される。ガスセル内から出た光は、パラボリックミラーにより高感度・高速応答の3段電子冷却のHgCdTeあるいはInAs検出器に導入され検出される。検出された信号はDCアンプにより増幅され、ラップトップコンピュータに取り込んで解析する。

3. 中赤外差周波発生光源分光分析器の特性

3.1 差周波光源の特性

図4に、ファイバーレーザー(ポンプ光)とDFB-LD(シグナル光)の出力を変化させたときの、差周波の出力を測定した例を示す。波長1572 nm DFB-LDの出力を25 mWに固定して、ファイバーレーザーの出力を変化させた場合と、波長1064 nmファイバーレーザーの出力を110 mWに固定して、DFB-LDの出力を変化させた場合との2通り測定を行った。差周波光の出力はポンプ光とシグナル光の積に比例し、ファイバーレーザー出力が110 mW、

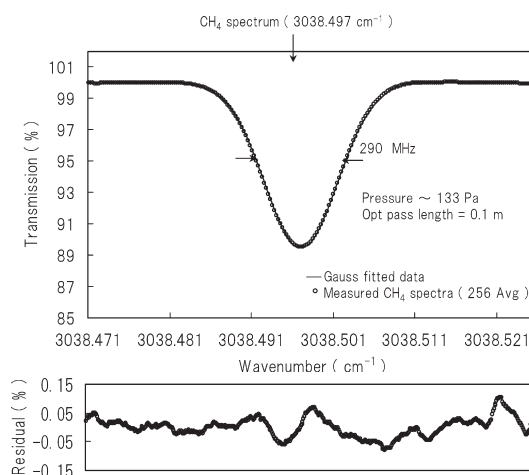


図5 CH₄ (3038.497 cm⁻¹)の吸収線測定結果。上段：吸収データとガウス関数フィッティング、下段：残差。

DFB-LDの出力が25 mW程度するとき、3.29 μmのアイドラー出力約2.4 μWで吸収分光分析には十分な出力が得られる。このとき、変換効率は0.85 mW/W²であったが、本試験装置では、ポンプレーザー/シグナルレーザーのモジュールを交換して他の波長のアイドラー光を発生させても、同様な差周波発生変換効率が確保できる。3.29 μmのCH₄v₃バンドの吸収遷移線は、線強度も 8.919×10^{-20} cm/moleculeと十分で大気中の水の吸収スペクトルをほとんど受けず、大気分析には重要な遷移線である。図5に、この吸収遷移線のスペクトル測定結果を示す。この実験では、ヘリオットセルのかわりに長さ0.1 mの減圧光学セルを挿入して、133 PaのCH₄の分光スペクトル結果とガウス関数回帰との残差を示す。残差から、測定光路約1 mに存在する大気中3%程度のH₂Oのスペクトル干渉はほとんどないことが確認できる。CH₄の吸収線のドップラー幅は、理論的に281 MHzであるので、測定値290 MHzから測定プローブ光線幅もガウス形状であることを仮定すれば、式(3)を利用して

$$\Delta\nu_{\text{DFG}} = \sqrt{(\Delta\nu_{\text{measurement}})^2 - (\Delta\nu_{\text{D}})^2} \quad (3)$$

アイドラー光線幅は約72 MHzと推定される。アイドラー光の波長中心安定性は、吸収分光装置を利用して濃度定量を行う際に重要であるが、中心波長安定性を求めるため、この吸収ピークドリフトを利用して長時間にわたり測定した結果を図6に示す。筆者らの試作装置では、4時間程度動作するとほぼ周期的に中心周波数が一定となり、±50 MHz程度の中心周波数ドリフトに収束するので、分析時に吸収遷移線近辺を1~3 GHz程度掃引して吸収測定する場合には大きな問題はない。一方、短時間での観測で

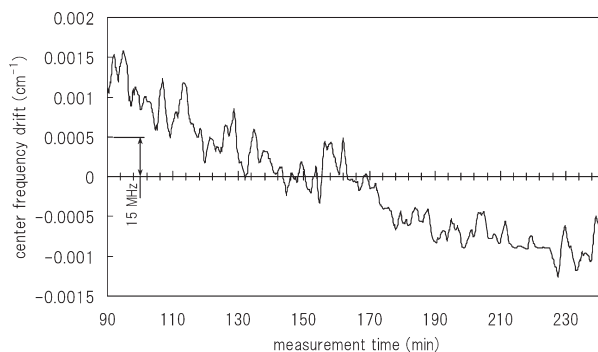


図6 装置立ち上げからの時間に対する中赤外差周波の中心周波数ドリフトの様子。

は、1分間に±15 MHz程度のドリフトは不可避で周期的にも生じることがある。DFBレーザーのみを使用したガスの吸収を測定する際にはみられない現象であるため、これはファイバーレーザーの特性に起因するものと考えられる。このような減圧気体のスペクトル分析でデータ積算処理を長く行う場合には、若干の注意が必要である。また、装置の起動時1時間内には、アイドラー光周波数は、ファイバーレーザーのブラッググレーティング発振段の温度変化に起因して±300 MHz程度ドリフトする場合がある²⁷⁾。

シグナル光源波長のDFB-LDの入力電流と動作温度を変化させると、それぞれ周波数換算で $0.02 \text{ cm}^{-1}/\text{mA}$ 、 $0.35 \text{ cm}^{-1}/\text{K}$ アイドラー光周波数が変化する。1038 nmのファイバーレーザーと1577 nmのDFB-LDを組み合わせ、アイドラー光波長を $3.028468 \sim 3.037665 \mu\text{m}$ ($3292 \sim 3302 \text{ cm}^{-1}$ 間の 10 cm^{-1})まで挿引して NH_3 のスペクトル測定した例を図7に示す。この場合、セル中に3%程度の H_2O が混在していて、 NH_3 の吸収スペクトル近傍200 MHz程度離調した周波数に H_2O 吸収スペクトルが存在しているが、光源の狭線幅を生かして NH_3 と H_2O のスペクトルの分解を十分にできることがわかる。

3.2 分光分析装置による NO_2 ガス濃度精密測定例

筆者らはこれまでに、ファイバー結合するレーザーモジュールを交換して上述以外のガス NO_2 、 N_2O 、 CO_2 等も分光し、サブppmレベル程度までの濃度定量を行っている。以下には、その一例を紹介する。

ここでは、1064 nmのファイバーレーザーをポンプ光源に1536 nmのDFB-LDをシグナル光源にして、 $3.46 \mu\text{m}$ の分光分析装置を構成した場合の測定例を挙げて述べる。 H_2O 、 CO_2 、 NO 、 NH_3 等の吸収スペクトルと干渉しない $\nu_1 + \nu_3$ コンビネーションバンド 2892.318 cm^{-1} の NO_2 吸収線を選択した²⁸⁾。乾燥窒素で希釈して校正された濃度

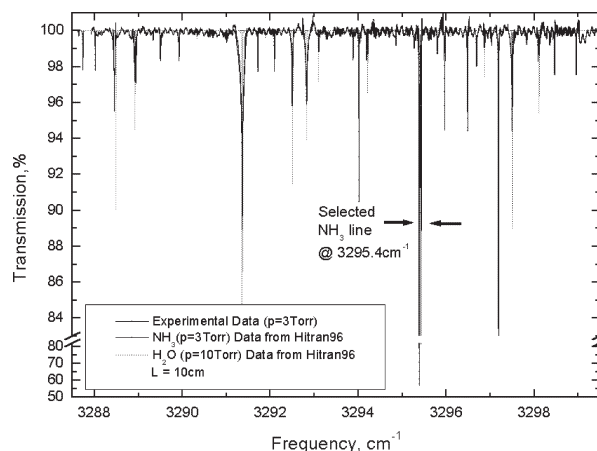


図7 中赤外差周波 10 cm^{-1} 波長掃引時の NH_3 と H_2O の吸収スペクトル測定例 ($3287 \sim 3299 \text{ cm}^{-1}$ 付近)。

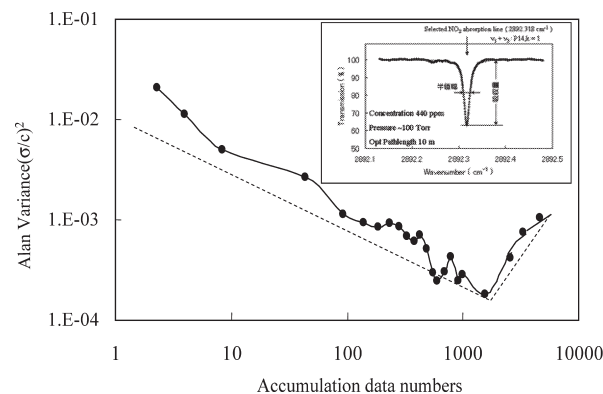


図8 繰り返し測定時の濃度指示値偏差とデータ積算回数の関係。

440 ppm の NO_2 を圧力 100 Torr で吸収測定し濃度を求め、システムを評価した。図8に、 $3.46 \mu\text{m}$ 差周波分光システムのアランバリエンスプロットを示す。横軸は吸収データ積算回数(時間に相当)で、縦軸は σ/c (偏差(σ)を測定時の濃度(c)を二乗した値)を示す。毎秒の積算回数は200回で、積算時間が0.05秒から7.5秒まで σ/c 値が減っており、7.5秒(1500データ積算)を超えたあたりから増加している。これは、積算時間の増加によりランダムノイズが除去されるので σ/c 値は減少するが、積算時間の増加に伴って光源や検出器温度制御に起因する周期的な雑音やガス排気系の周期的な圧力不安定性により徐々に σ/c 値は増加する。数ppbからサブppbを定量するには1分以上の積算を要するので、吸収信号に影響が出るこのような周期的な不安定性を極力排除する必要がある。濃度の測定偏差 σ/c 値の極小値は、この場合、積算時間7.5~10秒(積算回数1500~2000回)で約±1%となった。このときの測定スペクトルの様子を図8中のコラムに示す。

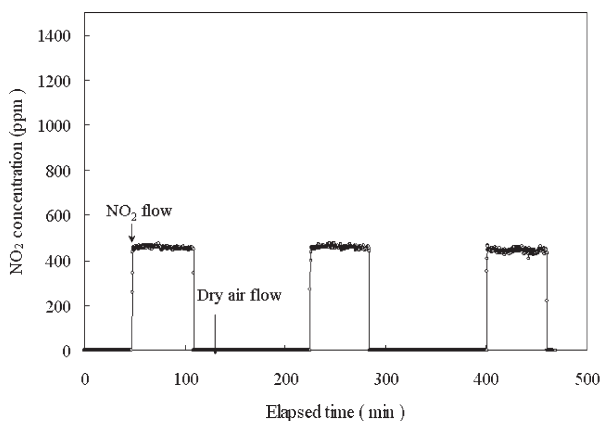


図9 NO₂の濃度連続測定試験結果(濃度440 ppm NO₂を1時間測定後,乾燥空気2時間測定を繰り返し測定)。

濃度絶対値がガスクロマトグラフのものと一致するようにライン強度を求めると, 8.9×10^{-21} cm/moleculeで, HITRAN データベースの値 9.1×10^{-21} (cm/molecule) と2%程度以内の誤差である。最適な加算平均時間後, $3.46 \mu\text{m}$ 差周波分光システムをNO₂濃度1~500 ppmの範囲であらかじめガスクロマトグラフにより校正された混合ガスを使用して校正した結果, 相関係数 r^2 値は0.999以上が得られた。また, 図9に, 72時間連続測定試験を行ったときの一部, 8時間測定の結果を示す。校正試験は440 ppmのNO₂を1時間測定後, 乾燥空気を2時間流して置換し, これらを繰り返す。測定の濃度の指示値の変化, 偏差がいずれも $\pm 1.5\%$ 以内であることを確認し, ゼロ点のドリフトはないことも確認した。

3.3 NH₃ (6510.986 cm⁻¹) NO₂ (2887.244 cm⁻¹) 吸収スペクトル同時測定への展開

Gustafssonらによって, 差周波発生と差周波発生

起光源であるポンプ光とシグナル光を利用し, 近赤外領域と中赤外領域の2つの波長領域で, 同時に3つの分子を測定する研究が報告されている²⁹⁾。シグナル光の波長領域(ここでは $1.5 \mu\text{m}$ 周辺の波長領域をいう)では, 線強度が低いもののNH₃, H₂O, CO, CO₂などの吸収線が多数存在している。また, 差周波発生後のポンプ光とシグナル光の出力は, 差周波発生以前と比較して減衰は少ない。そのため, 特に差周波発生後のシグナル光は分光用光源として十分再利用できる。3章2節で述べた装置で, 近赤外領域に存在するNH₃の吸収スペクトルと中赤外領域に存在するNO₂の吸収スペクトルを同時測定した結果を紹介する。このような測定は, 燃焼排ガスの監視としても応用が可能である³⁰⁾。

図10(a)に, シグナル光の波長を掃引したときのアイドラー光の波長に対し, その波長領域に存在するNH₃, H₂O, CO₂の吸収の様子を計算した結果を示す。下段がシグナル光に対するNH₃の吸収スペクトル, 上段がシグナル光の波長に対して得られるアイドラー光のNO₂の吸収スペクトルを示している。点線で囲った 6510.986 cm^{-1} , 2887.244 cm^{-1} が, 周波数3 GHz程度の掃引幅で比較的明確な吸収信号が得られ, また他のガスの吸収線からも干渉がない領域である。実際に実験では, PPLN結晶の周期反転極の周期は $29.8 \mu\text{m}$, 動作温度 25°C とし, 3章2節で述べた装置との差異は, シグナル光を抽出するためGe結晶板, ロングパスフィルターとInGaAs検出器を付加した点である。測定条件は, NH₃濃度100 ppm, NO₂濃度400 ppm, 温度296 K, 光路長8.5 mとした。図10(b)に, 6510.986 cm^{-1} に存在するNH₃吸収スペクトルと 2887.244 cm^{-1} に存在するNO₂吸収スペクトルを同時に

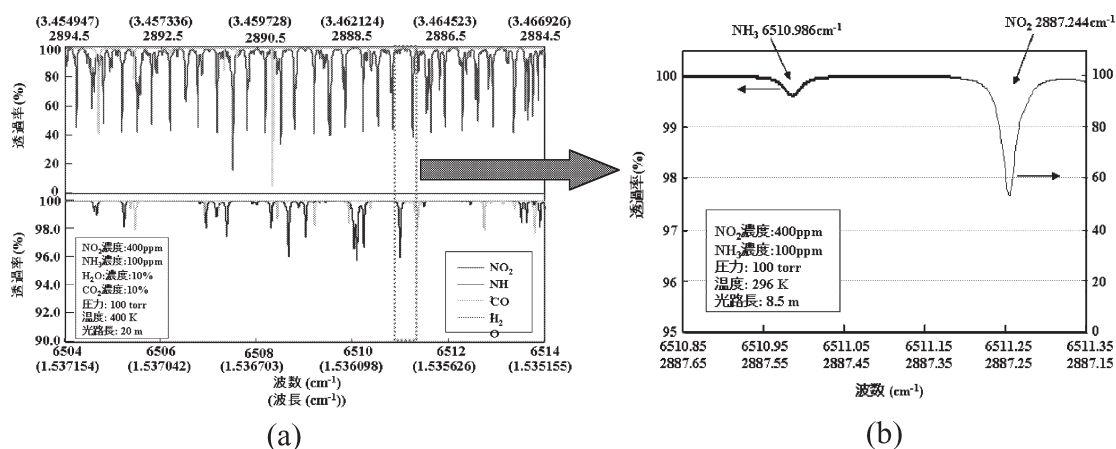


図10 中赤外差周波分光器のシグナル光 (6510 cm^{-1}) とアイドラー光 (2887 cm^{-1}) の2波長を利用したNH₃, NO₂同時吸収測定。(a) シグナル光を波長掃引したときのシグナル/アイドラー光波長領域のNH₃, NO₂の吸収スペクトル計算結果, (b) 実験結果。

分光測定した結果を示す。この図では、シグナル光源であるDFBレーザの電流のみ変化させて、近赤外線の領域3 GHzの掃引に対し得られる中赤外線周波数の2つの検出器からの出力をコンピューターで解析時に合成している。この結果からも、本分光器を用いて異なった赤外波長域にある2つの分子の吸収スペクトルを同時に分光測定できる可能性が示された。吸収信号を解析すると、吸収光路を36 mとすれば、どちらの分子もサブppmレベルの濃度を10秒以内で定量可能である。

現在市販されている小型のレーザと分極反転結晶を組み合わせて波長、出力や安定性が高い中赤外光源を試作し、数種のガスの分光分析例について述べた。この装置では、サブppmの濃度レベルを短時間(10秒以内)で精度よく定量できる。また、長時間動作でも、校正指示値の変動は少なく実用性も高い。通信帯DFB半導体レーザにより波長の切り替えや多重化、さらにレーザ変調の技術を組み合せれば、高機能な多成分分光分析器へ展開できるであろう。これまでの中赤外出力は μW レベルと、長光路セルでの吸収分光応用に限られていたが、リッジ導波路型のPPLNは出力向上に寄与し数mWレベルの出力が得られるので³¹⁾、レンジ数10m程度のスタンドオフセンシングへも適用可能で、応用展開もさらに広がりを見せている。パターン・オリエンテッドGaAs半導体材料などがより安定で安価に供給されるようになれば、中赤外線光源の波長可変領域も広がり、すぐれたレーザ分光器として利用できるようになるだろう。

文 献

- 1) S. T. Persijn, E. Santosa and F. J. M. Harren: "A versatile photo acoustic spectrometer for sensitive trace-gas analysis in the mid-infrared wavelength region (5.1-8.0 and 2.8-4.1 μm)," *Appl. Phys. B*, **75** (2002) 335-342.
- 2) M. B. Pushkarsky, M. E. Webber and C. K. N. Patel: "Ultra-sensitive ammonia detection using CO_2 -laser-based photoacoustic spectroscopy," *Appl. Phys. B*, **77** (2003) 381-385.
- 3) I. T. Sorokina and K. L. Vodopyanov (eds.): *Solid State Mid-Infrared Laser Sources* (Springer Verlag, Berlin, 2003).
- 4) H. I. Schiff, G. I. Mackay and J. Bechara: "The use of tunable diode laser absorption spectroscopy for atmospheric measurements," Chapter 5 in *Air Monitoring by Spectroscopic Techniques*, ed. M. W. Sigris (Wiley, New York, 1994).
- 5) 大谷啓太, 大野英男: "量子カスケードレーザの現状と展望", *応用物理*, **75** (2006) 207-212.
- 6) F. K. Tittel, Y. Bakhirkin, A. Kosterev and G. Wysocki, "Recent: Advances in trace gas detection using quantum and interband cascade lasers," *レーザ研究*, **34** (2006) 275-282.
- 7) S. Ehret and H. Schneider: "Generation of subpicosecond infrared pulses tunable between 5.2 μm and 18 μm at a repetition rate of 76 MHz," *Appl. Phys. B*, **66** (1998) 27-30.
- 8) N. Saito, K. Akagawa, S. Wada and H. Tashiro: "Difference-frequency generation by mixing dual-wavelength pulses emitting from an electronically tuned Ti:sapphire laser," *Appl. Phys. B*, **69** (1999) 93-97.
- 9) K. Finsterbusch, A. Bayer and H. Zacharias: "Tunable, narrow-band picosecond radiation in the mid-infrared by difference frequency mixing in GaSe and CdSe," *Appl. Phys. B*, **79** (2004) 457-462.
- 10) M. Seiter and M. W. Sigris: "Compact gas sensor using a pulsed difference-frequency laser spectrometer," *Opt. Lett.*, **24** (1999) 110-112.
- 11) 小特集 "都市ガス漏洩対策のための先端レーザセンシング技術", *レーザ研究*, **33**, 5月号 (2005).
- 12) 宮澤信太郎, 栗村直 (監修): *分極反転デバイスの基礎と応用* (オプトロニクス社, 2005).
- 13) L. Goldberg, W. K. Burns, and R. W. McElhanon: "Wide acceptance bandwidth difference frequency generation in quasi-phase-matched LiNbO_3 ," *Appl. Phys. Lett.*, **20** (1995) 1280-1282.
- 14) A. Balakrishnan, S. Sanders, S. DeMars, J. Webjorn, D. W. Nam, R. J. Lang, D. G. Mehuys, R. G. Waarts and D. F. Welch: "Broadly tunable laser-diode-based mid-infrared source with up to 31 μW of power at 4.3- μm wavelength," *Opt. Lett.*, **21** (1996) 952-954.
- 15) K. P. Petrov, R. F. Curl and F. K. Tittel: "Compact laser difference-frequency spectrometer for multicomponent trace gas detection," *Appl. Phys. B*, **66** (1998) 531-538.
- 16) D. G. Lancaster, D. Richter and F. K. Tittel: "Portable fiber-coupled diode-laser-based sensor for multiple trace gas detection," *Appl. Phys. B*, **69** (1999) 459-465.
- 17) N. Matsuoka, S. Yamaguchi, K. Nanri, T. Fujioka, D. Richter and F. Tittel: "Yb fiber laser pumped mid-IR source based on difference frequency generation and its application to ammonia detection," *Jpn. J. Appl. Phys.*, **40** (2001) 625-628.
- 18) M. Takahashi, S. Ohara, T. Tezuka, H. Ashizawa, M. Endo, S. Yamaguchi, K. Nanri and T. Fujioka: "Trace gas monitor based on difference frequency generation at 4 μm using mass-production laser diodes as pump and signal sources," *Appl. Phys. B*, **78** (2004) 229-233.
- 19) O. Tadanaga, T. Yanagawa, Y. Nishida, H. Miyazaki, K. Magarai, M. Asobe and H. Suzuki: "Widely tunable 2-micron-band difference frequency generation in direct-bonded quasi-phase-matched LiNbO_3 ridge waveguide," *Proceedings of CLEO 2005*, Paper No. CML5 (May 2005, Baltimore, MD).
- 20) T. B. Chu and M. Broyer: "Intracavity cw difference frequency generation by mixing three photons and using Gaussian laser beams," *J. Phys.*, **46** (1985) 523-533.
- 21) G. D. Boyd and D. A. Kleinmann: "Parametric interaction of focused Gaussian light beams," *J. Appl. Phys.*, **39** (1968) 3597-3639.
- 22) D. Richter and P. Weibring: "Ultra-high precision mid-IR spectrometer I: Design and analysis of an optical fiber pumped difference-frequency generation source," *Appl. Phys. B*, **82** (2006) 479-486.
- 23) M. A. Arbore and M. M. Fejer: "Singly resonant optical parametric oscillation in periodically poled lithium niobate waveguides," *Opt. Lett.*, **22** (1997) 151-153.
- 24) Y. Nishida, H. Miyazawa, M. Asobe, O. Tadanaga and H. Suzuki: "0-dB wavelength conversion using direct-bonded

- QPM-Zn : LiNbO₃ ridge waveguide," IEEE Photonics Technol. Lett., **17** (2005) 1049-1051.
- 25) D. Herriott, H. Kogelnik and R. Kompfner: "Off-axis paths in spherical mirror interferometers," Appl. Opt., **3** (1964) 523-526.
- 26) J. U. White: "Very long optical paths in air," J. Opt. Soc. Am., **66** (1976) 411-416.
- 27) H. Ashizawa, S. Ohara, S. Yamaguchi, M. Takahashi, M. Endo, K. Nanri, T. Fujioka and F. K. Tittel: "Performance characteristics of narrow linewidth fiber laser pumped mid-IR difference frequency mixing light source for methane detection," Jpn. J. Appl. Phys., **42** (2003) 1263-1267.
- 28) H. Ashizawa, S. Yamaguchi, M. Endo, S. Ohara, M. Takahashi, K. Nanri and T. Fujioka: "Development of a nitrogen dioxide gas sensor based on mid-infrared absorption spectroscopy," レーザー研究, **31** (2003) 151-155.
- 29) U. Gustafsson, J. Sandsten and S. Svanberg: "Simultaneous detection of methane, oxygen and water vapour utilizing near-infrared diode lasers in conjunction with difference-frequency generation," Appl. Phys. B, **71** (2000) 853-857.
- 30) K. Wake, T. Ono, S. Tanoue, N. Ohtani, S. Yamaguchi, M. Endo, K. Nanri, T. Morita and T. Fujioka: "Development of laser sensing device both NH₃ at 1.53 μm and NO₂ at 3.46 μm at the same instant using laser absorption spectrometry," Proc. SPIE, **5710** (2005) 63-72.
- 31) O. Tadanaga, Y. Nishida, T. Yanagawa, H. Miyazawa, K. Magari, T. Umeki, K. Yoshino, M. Asobe and H. Suzuki: "Diode-laser based 3 mW DFG at 3.4 μm from wavelength conversion module using direct-bonded QPM-LN ridge waveguide," Electron. Lett., **42** (2006) 988-989.

(2007年1月26日受理)