

# 14. 大気汚染気体の高感度測定

Detection of low level Infrared absorption in atmospheric pollutants  
後藤 顕也・ケネス・M・イーブソン・ポール・D・ゴールドマン

Kenya Goto・Kenneth M Evenson・Paul D Goldman  
東芝総研 米国商務省 NBS 米国商務省 NOAA (ERL)

Toshiba R&D Center, National Bureau of Standards, Nat. Oceanic & Atmospheric Adm.  
Tokyo Shibaura Electric Co., Ltd., U.S. Dept. of Commerce (Environmental Research Labs.)

大気汚染ガスを高感度で検出するためのレーザー応用技術として最近注目されつつあるのはレーザー磁気共鳴分光 (Laser Magnetic Resonance Spectroscopy, 略して LMR) と光音響共鳴器による低レベル赤外線吸収 (Photoacoustic Spectroscopy) とによる方法である。前者は既知のレーザー発振周波数に NO, NO<sub>2</sub>, O<sub>2</sub>, SO<sub>2</sub>, CO, CO<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub> など大気汚染ガスの吸収線の周波数を合わせるためにレーザー共振器内の光路に設置したガスセルに磁界や電界などの外部場を与えることにより生じる試料ガス分子の赤外線吸収線のゼーマン遷移やシュタルクシフトを利用して、磁界や電界の強さに応じて周波数シフトされる気体の吸収線の周波数がそのガスセル中で何回も往復通過しているレーザー発振線の周波数に一致したときにレーザーの鋭い共鳴吸収が起る。この共鳴吸収はレーザー共振器内で行なわれるので、①もともとレーザーパワーが強い。②わずかな吸収が生じてもレーザーの利得に反比例してレーザーの出力が減り、レーザーの出力を観測することにより、0.1 ppm 程度の微量ガスでも高感度検出ができることが大きな特徴である。今後、測定が要請されるいろいろな炭化水素化合物の吸収線に合った新規なレーザーの開発が必要である。これに対して後者の方法は Spin-Flip Raman Laser などの赤外域での tunable レーザーを光源に用いるのでレーザーの開発自身にはあまり問題は無いが通常の方法では ppm 以下の低濃度ガスの高感度検出は不可能である。しかし、ここで述べる photoacoustic Resonator (あるいは Opto-acoustical resonator) の技術が必要となる。これは音響的に特定のモードの特定の周波数だけが共鳴する音響共振器内部に試料ガスを閉じ込めてこれに入射させるレーザーの周波数をその試料ガスの吸収線に、たいて一致させる方法である。レーザー光のパワー密度が普通の光源に比較して飛躍的に大きいことを利用する。すなわち試料ガスは大量の赤外線レーザーの共鳴吸収により温度上昇するがこれが気体の波則により自分自身の圧力上昇となる。レーザー光をあらかじめこの音響共振セルの特定の共鳴周波数で chopping しておけば、音響共振器内部にも同じ周波数で気体の圧力変化——つまり音響波が発生する。この音響波の周波数はこの光音響共振器の特定方向の特定モードのみ共鳴するように設計されてあれば共振器の Q 値倍だけ増強されて一着圧力の高い方向に設置したマイクフォーンと Lock-in amp とで感度高く検出できる。

## I. レーザー磁気共鳴吸収 (LMR) による方法

レーザーの波長を固定する代わりに対象ガス分子に外場を印加することにより対象ガスの吸収線を tuning してレーザー周波数に合わせようとする技術である。光音響共鳴の方法では音響共振器の Q 値倍だけ音響波を増強して感度の向上を得るのに対してこの LMR の方法は磁気共鳴吸収をレーザー共振器内で行なわれるのでレーザー共振器の Q 値倍だけレーザー出力の変化が増強され、測定感度の向上を行なっている。光音響共振器の方法は CW 出力が 1W 級のレーザーが必要であるのに対して LMR の方法は μm 級のレーザーでも微量ガスを検出できることは長所であるが磁石が必要など等々装置が大形になり欠点もある。LMR による分光分析を示す模式図を図 1 に示す。レーザーは反射鏡 C と D との間で単一軸モード (単一周波数) で発振する。図からわかるようにこのレーザー共振器は誘電体膜 (ポリエチレン・セラニラップ等) でできた円筒形ビームスプリッターを境に左右 2 つの部分に分けられる。左の部分

試料ガスセル部であり右側の部分はレーザー活性物質。つまり直流放電部である。以下が、このビーム・スプリッターは①吸収セル部とレーザー放電部との間の真空シールの働き。②赤外検出器A (Golay Cell) と赤外検出器B (lig. He 冷却の Si-Bolometer) とへレーザー出力をわだかまにくり出すための Coupler の役目。③レーザー出力が直線偏波になるためのホラライザーの役目。この3つの働きを1つにしている。レーザー共振器内での挿入損失を最少に抑えるためにレーザーの軸に対してこのビーム・スプリッターがブリュースタ角をなすように設置し、かつこの角度が微調できるような構成にした。レーザー共振器内での直線偏波の向きが印加する磁場の向きに平行にしたり直交させたりできる。赤外検出器Aはレーザー共振器の単一周波数の波長選択モニターならびに出力モニターとして使用する。レーザーの波長選択はレーザー共振器の一部のミラー(図1ではC)を  $1\mu\text{m}$  まで微調できるマイクロメーターヘッドに連動させて行なう。赤外検出器Bは分光分析の際の  $270\text{ Hz}$  に変調された吸収信号を低雑音で検出し、Lock-in Amp への入力信号とするものである。両検出器へのレーザーのパワーレベルは通常、 $1\sim 10\mu\text{W}$  である。用いた電磁石は直径  $15\text{ cm}$  である。これに  $5.5\text{ cm}$  中のポールピースをつけて極間間隔を約  $5\text{ cm}$  にして実験を行なう。最大磁場は  $23.5\text{ kG}$  である。変調用コイルには  $60\text{ Hz}$  の交流周波数や誘導周波数を避けるために  $270\text{ Hz}$  の交流電流を流し  $\pm 100\text{ Gauss}$  を付加させた。

本方式によつて、これまで検出できなかった微量ガスの種類は  $\text{O}_2$ ,  $\text{NO}$ ,  $\text{NO}_2$ ,  $\text{OH}$ ,  $\text{CH}$ ,  $\text{H}_2\text{O}$  および  $\text{HCO}$  等である。図1の場合には  $\text{H}_2\text{O}$  あるいは  $\text{D}_2\text{O}$  の直流放電による例である。 $\text{H}_2\text{O}$  の場合には  $72, 84, 108\mu\text{m}$  の共振線を用いた。 $\text{H}_2\text{O}$  の場合には  $78, 79, 119\mu\text{m}$  共振線を用いた。図2に  $79\mu\text{m}$  レーザを用いてとった  $\text{H}_2\text{O}$  ガスの LMR 分光分析データを示す。この実験ではレーザー光の電界が DC 磁界に平行に偏波しているように構成した。試料ガスを非常に希薄にして、 $270\text{ Hz}$  変調度を低くして飽和吸収過程 (すなわち Lamb's dip) を観測することによりスペクトルの分解能を高めることができる。 $\text{H}_2\text{O}$  線のはっきりした超微細構造がガス圧約  $0.1\text{ Torr}$  で観測できた。

吸収が起るいわゆる活性化領域の体積は約  $2\text{ cm}^3$  である。図示していないが、この吸収セル中にパラマグネティックなガス分子を流してやるための流管があり、このガス流管とレーザー・ビームと切一磁界とがお互いに直交するように構成されている。このガス流管は化学屋が LMR を利用して活性反応の様子 (free-radical reaction kinetics) を調べるための flow reaction system とともに実験し易く作っている。

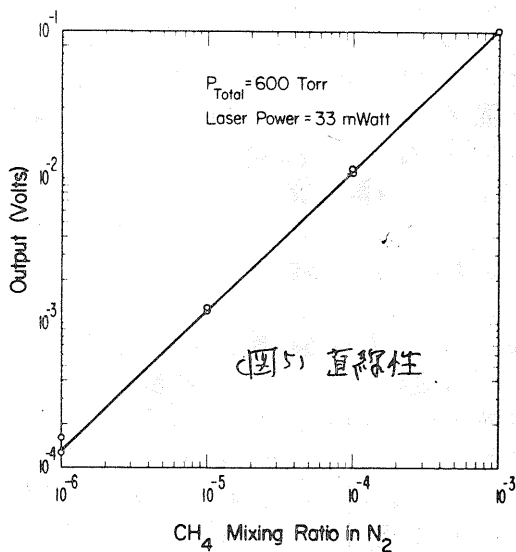
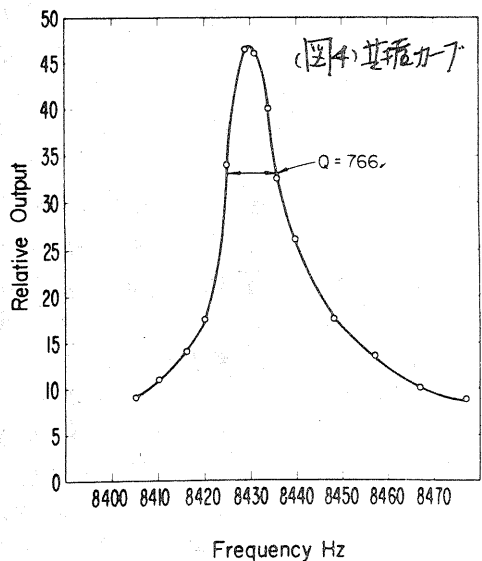
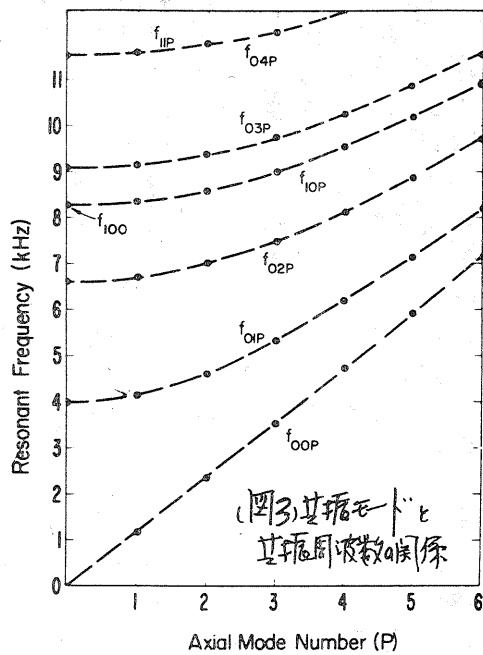
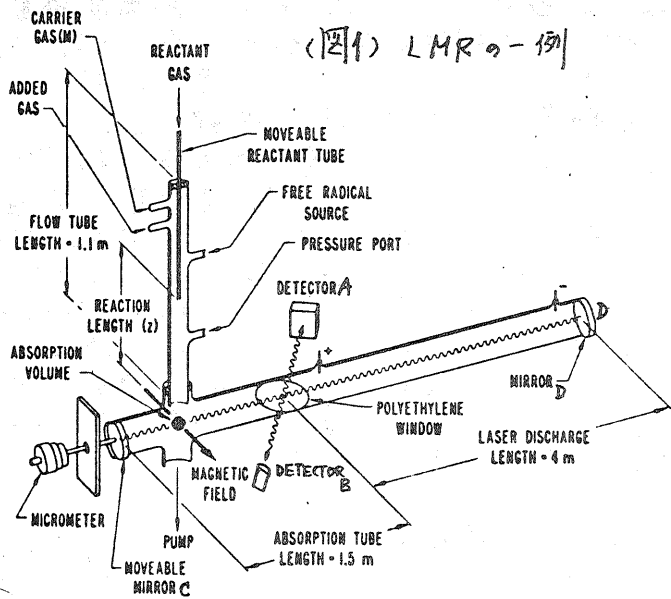
## II. 光音響共振系と Spin-Flip Raman Laser とによる方法

本方法はレーザーのもつ性質のうち単色性 (線幅が狭い) と大出力性とを利用している。あらかじめ調べておいた試料ガスの吸収線に波長の合っている特定のレーザー光や Spin-Flip Raman レーザや tunable IR レーザを光源として、分析しようとする試料ガスを前述した Photoacoustic Resonator 内部に満し、これらの大出力レーザー光 ( $100\text{ mW}\sim 1\text{ W}$  程度) を照射させて光音響共振器の内部で赤外共鳴吸収をおこなわせる。

ほとんどの気体分子は近赤外の波長領域中にそれぞれの分子固有の振動-回転のスペクトルを示すので赤外吸収スペクトルを調べることによる成分分析やガス濃度測定が従来から広く行われていたが分子の振動吸収断面積が小形の吸収セルで微量濃度が検出できるほど大きくはないうので吸収セルを十分に長くする必要があった。ところがここで述べる光音響共振器兼ガスセルでは  $10\text{ cm} \times 20\text{ cm}$  長さの円筒空洞で充分である。内部の試料ガスは高出力レーザー光を吸収して温度上昇するが閉じ込められた共振器中であるため必然的に試料気体自身の気圧の上昇となる。入射レーザー光をあらかじめこの光音響共振器の共振周波数で ON-OFF 変調 (振幅変調) しておけば気圧の変化も周波数で観測される。これはとりもなす試料の photoacoustic resonator 中に周波数  $f$  の音

響波が発生したことを意味する。CavityのQが大きくなるように円筒共振器を設計しておけば、この特定音響波モードによる円筒空洞の特定の壁に印加される音圧もそのQ値の大きさに比例して大きくなるので、その位置に高感度マイクロフォンを設置して発生した音響波を効率よく電気信号に変換する。レーザの発調信号をReference信号とするLock-in ampでこの電気信号を位相検出すれば10ppbオーダで気体の濃度を検出できる。図3に本円筒共振器の共振モードと共振周波数の関係を、図4に本共振器の共振曲線を、図5に本方法による検出電力とガス濃度の直線性の一例を示す。あらかじめわかっているレーザ共振波長と試料ガスの吸収線の例としてCH<sub>4</sub>ガスに対しては3.39 $\mu$ m He-Neレーザ(30mW)を、NOガスに対しては5.3 $\mu$ m COレーザ(1W)線を用いたが、測定の対象となるほとんどの気体は波長2~20 $\mu$ mに吸収があるのでこの領域内で波長がTuningできる赤外同調レーザがあれば従来技術に比較して格段に高感度を赤外分光吸収測定が手軽に行なえるはずである。

寸法3×4×8mmで担体濃度 $0.5 \times 10^{14}$ のInSb結晶を2.1°Kに冷却し、出力1Wの5.3 $\mu$ m COレーザ光を結晶内でfocusする33にへ射させた。こうして励起された磁場中のInSbのランダウレベルから磁場の強さにしたがって波長が変わる誘導ラマン散乱が得られた。(入射光が弱ければ単なる散乱光が得られただけであるがLandau levelを占める伝導電子のスピンの状態がflipするよう強い励起光が入射した場合にRaman散乱が起こる。さらに入射光強度があるthresholdを超えるとInduced Raman Processが起こって散乱光が急激に増え指向性が鋭くパルス幅が狭くなる。いわゆるスピン-フリーフ・ラマンレーザが共振する。) この誘導ラマン散乱は通常のレーザ共振に必要な負温度状態を必要としない。磁場の強さによって変わるLandau level間のエネルギー差の変化により、得られるラマンレーザの波長が変わる。InSbの禁制帯幅は5.3 $\mu$ m帯のCOレーザの光子エネルギーとかがかなり近いため共鳴効果によりラマン散乱断面積が他の場合と比較して3桁ほど大きい。その結果、本実験のようにCW出力200mWという同調レーザが比較的容易に実現できる。しかし、結晶に印加する磁界の強さに限界があるので現在ではあまり広範囲に波長を変えようとするのは難しい。実験ではCOレーザの一本のブランチのドップラー幅内で連続的に波長を変えてみた。都合のよいことに5.3 $\mu$ m COレーザは約30本のブランチでレーザ共振を起すので各ブランチ間の周波数差(約4cm<sup>-1</sup>)だけを連続的にshiftできれば次の段階でCOレーザに内蔵する回折格子とPZTとに印加する電圧の調整をしてやることにより次のブランチのレーザ共振線に後へ移させることができた。こうすれば超伝導磁石を利用しなくても結果的にはかなり広範囲に亘ってtuningできた。実験では0~3kOe(0~3k Gauss)の電磁石を自動的にスweepさせながら一つのブランチから次のブランチまで連続的にラマンレーザの共振周波数を変えることができた。Tunabilityは70MHz/1 Gaussであった。ブランチ全体としては約130cm<sup>-1</sup>の幅があるので結果的には0~3kOeの磁場の繰返し掃引により5.3 $\mu$ mと0.6 $\mu$ mの範囲で周波数が可変できたことに注意。2次のストークス線を考慮すると、この範囲に存在する効率は悪くphotoacoustical resonatorには適さないが対象からはずらした。対象ガスの一例としてNOガスでは1881cm<sup>-1</sup>に吸収線がありCOレーザには1884.34cm<sup>-1</sup>に共振線の一つがあるのでCOレーザの回折格子をtuneさせて1884.34cm<sup>-1</sup>のレーザ線だけを共振させSFRレーザのPumping光としてInSbに印加する磁界の強さを掃引(0~5kG)して図6に示すようにみごとくきれいな吸収スペクトルがとれた。その他SO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>Oの吸収の微細構造を調べることもできた。また、SO<sub>2</sub>ガスの吸収線はCOレーザの1880.33cm<sup>-1</sup>線とほぼ一致することから、このSFRレーザがなくてもCOレーザだけでSO<sub>2</sub>とNOをphotoacoustical resonatorと組合せ、高感度検出できることも実証された。今後は水蒸気等の干渉の少ないようなPを貯蔵のレーザ共振線の中から見つかる作業が必要である。



(图2) LMR 分光分析データ

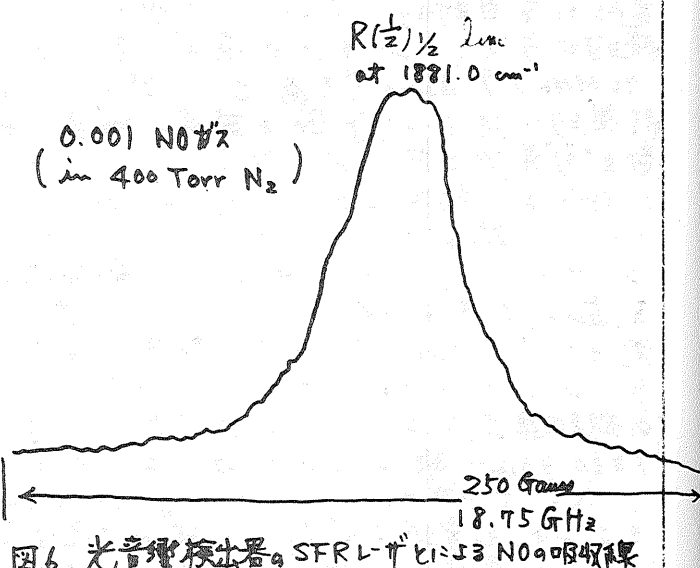
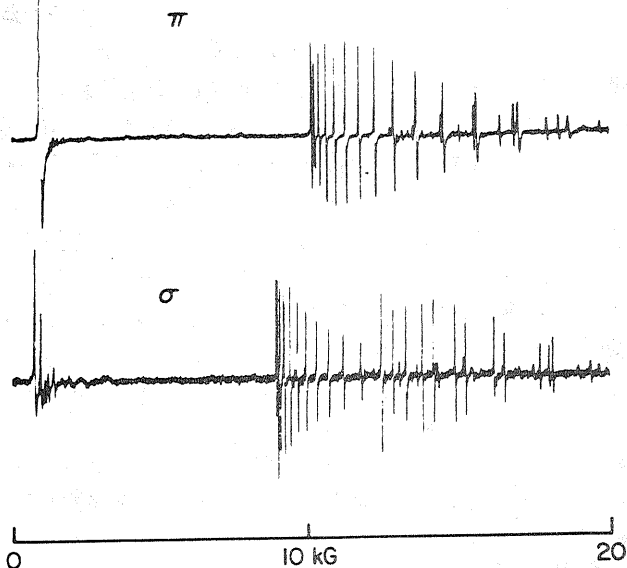


图6 光音谱输出器 SFRL-π<sup>1</sup> 18.75 GHz NO<sub>2</sub> 吸收峰