

共振器増強ラマン分光法による高感度ガス分析技術の開発

市川 祐嗣¹, 朝日 一平¹, 椎名 達雄², 山口 滋³

¹ 四国総合研究所 (〒761-0113 香川県高松市屋島西町 2109-8)

² 千葉大学 (〒263-8522 千葉県千葉市稲毛区弥生町 1-33)

³ 東海大学 (〒259-1292 神奈川県平塚市北金目 4-1-1)

Development of a Trace Gas Analysis Technique by Cavity Enhanced Raman Spectroscopy

Yuji ICHIKAWA¹, Ippei ASAH¹, Tatsuo SHIINA², Shigeru YAMAGUCHI³

¹ Shikoku Research Institute, 2109-8 Yashima Nishi Machi, Takamatsu, Kagawa 761-0192

² Chiba University, 1-33 Yayoi, Inage, Chiba, Chiba 263-8522

³ Department of Physics, School of Science Tokai University, 4-1-1 Kitakaname, Hiratsuka-shi, Kanagawa 259-1292

Abstract: A novel gas analysis technique by cavity enhanced Raman spectroscopy has been developed. We used a Fabry-Pérot power-buildup cavity (PBC) and an antireflection-coated laser diode (AR-LD, center wavelength: 416 nm). The AR-LD can be frequency locked by optical feedback from the PBC and an intra-cavity power exceeding 100 W was demonstrated. We use the PBC as a light source for Raman spectroscopic analysis of trace gases. In an implementation of the technique hydrogen 0.75 ppm and oxygen 1.4 ppm were detected in 1 min. We are developing this technique for a portable gas sensor.

Key Words: PBC, AR-LD, Blue, Raman, gas

1. はじめに

ラマン分光法は、分子の振動回転状態を観測する強力な分析手法であり、ラマンライダーによる大気中水蒸気量の観測から、顕微鏡による生体試料のイメージングまで、幅広い分野におけるセンシング技術として活用されている。しかしながら、ラマン散乱の散乱断面積の小ささ ($\sim 10^{-29} \text{ cm}^2/\text{molecule}$) から、一般には液体や固体を対象とした計測に用いられることが多く、ppm オーダーの微量ガス分析に適用するには困難がある。

一方で近年、レーザーを用いた高感度ガス計測技術として、高フィネスの光共振器を利用した共振器内分光法がさかんに研究されている¹⁾。本研究では、ファブリ・ペロー型共振器 (PBC: Power build-up cavity) を、出射端面に反射防止コートをした青色レーザーダイオード (AR-LD) によって励振し、LD 出力の 1000 倍を超える強力な定在波が生成可能であることを確かめるとともに、この定在波を励起光源とする共振器内ラマン分光法によって、数十秒程度の計測で ppm オーダーのガス分析が可能であることを実証した。本技術により、これまでになく小型高感度のガス分析計が実現する可能性があると考えており、現在、実用化に向けた検討を行っている。

2. 光源の構成と動作原理

本研究で開発した PBC の構成を Fig.1 に示す。

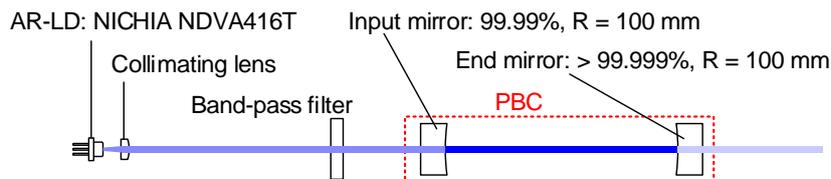


Fig.1. Configuration of the PBC.

Fig.1 に示した極めてシンプルな構成によって PBC 内の光強度がビルドアップ可能であることは、1990 年代に King らによって初めて見出され、赤色領域の半導体レーザーを使った開発が行われた²⁾。その後、東海大学において同様の研究開発が行われていた³⁾が、ラマン分光計測に有利な青色領域での実施例は本研究が初めてである。

共振器の内部に光を蓄積し、感度の高い計測を行うためには、レーザーの発振周波数を共振器の共振周波数に同調させる必要があるが、これは一般的には注入電流の変調もしくはピエゾ素子等による共振器長の制御によってなされる。Fig.1 の構成では、これらの変調や制御を行うことなく、AR コートによって単体での発振を抑制された LD チップが、ファブリ・ペロー型外部共振器 (PBC) からの光フィードバックによって、PBC の共振周波数に受動的にロックされる。PBC からの光フィードバックは、入射ミラーでの直接反射と、PBC 内でビルドアップされた光が入射ミラーから漏れ出してくる透過光の重ね合わせとなる。この 2 つの光ビームの空間プロファイルが完全に同一であれば、互いに打ち消し合って光フィードバックは作用しないが、わずかに異なる空間プロファイルをもって LD 出射端面に帰還する場合には、LD 端面が空間フィルターとして作用し、相互に強め合った光のみが LD の活性層にフィードバックされるように調整することができる。この時、LD は PBC の共振周波数に受動ロックされて発振し、PBC 内部には高強度の定在波が生成される。本研究では、入射ミラーに透過率 100 ppm、終端ミラーに透過率 10 ppm の高反射ミラーを使用し、駆動電流 60 mA、出力 30 mW の AR-LD から、PBC 内に最大で 100 W を超える強度の定在波を生成可能であることを確かめている。PBC 内の光強度は、終端ミラーから透過してくるビームのパワーをパワーメーターで測定することにより推定している。

3. 横モード及び縦モードの制御

PBC の内部に励振される定在波の横モードは、2 つのミラーのアライメントを調整することによって変化させられる。Fig.2 に、終端ミラーを透過して漏れ出してくる PBC 内部のビームの横モードの例を示す。ラマン分光計測を行う際には、できる限り最低次の TEM₀₀ モードに調整してから行うようにしている。



Fig.2. Transverse modes of the PBC.

縦モードすなわち波長の制御に関しては、PBC からの光フィードバックのみでは、発振波長が 1 nm を超える領域にわたる場合があり、かつ時間的な変動もあるため、LD と PBC の間に狭帯域のバンドパスフィルターを挿入することで、ラマン分光計測に必要な波長の安定化を図っている。透過帯域 0.5 nm (FWHM) のフィルターを使用した場合の縦モード測定結果を Fig.3 に示す。

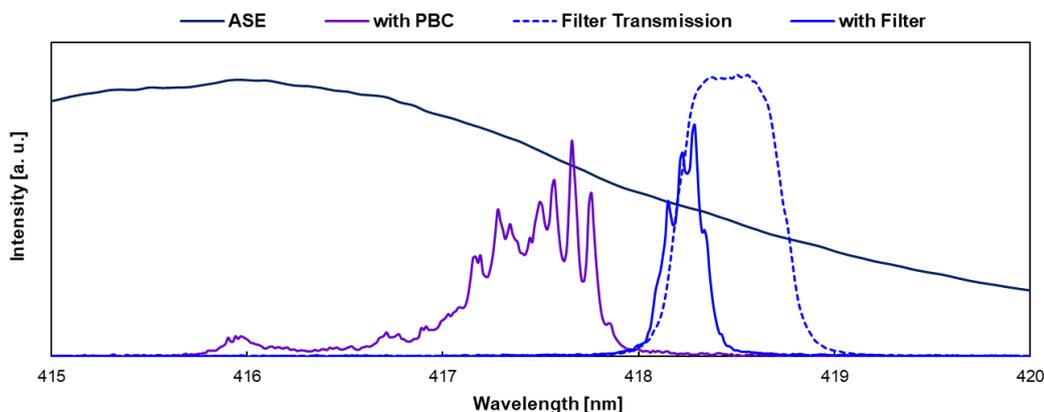


Fig.3. Longitudinal modes of the PBC.

4. ラマン分光によるガス分析能力評価試験

Fig.1 に示した構成をもとに、PBC の部分を、気密を保ってガスを導入可能なガスセル構造とした装置を製作し、標準ガスを用いたガス分析能力の評価試験を行った。ICCD を検出器とするマルチチャンネル分光器により計測した水素及び酸素のラマンスペクトルを Fig.4 に示す。各スペクトルの計測時間は 1 分、 3σ 法で評価した検出限界は、水素 0.75 ppm、酸素 1.4 ppm であった。

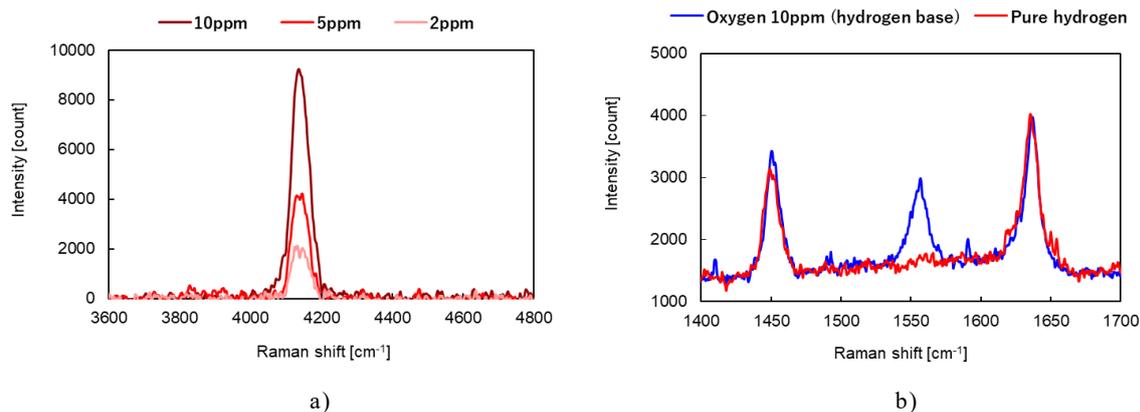


Fig.4. Measured Raman spectra
a) Hydrogen (2, 5, 10 ppm, argon base), b) Oxygen (10 ppm, hydrogen base).

5. 実用化に向けた取り組みと今後の展開

これまでに、本技術を計測原理とする可搬型プロトタイプ分析装置を製作し、ガス分析性能の評価を行った。現段階では、アライメントの微調整なしでは PBC の光強度が数時間程度で低下するケースが多いため、実用化に向けて、長時間安定的に動作させる方法について検討を行っている。本技術は、バッテリー駆動も可能な小型ガス分析計として実用化できる可能性があると考えており、今後も継続して開発を行っていく予定である。

謝 辞

この成果は、国立研究開発法人新エネルギー・産業技術総合開発機構（NEDO）の委託業務（JPNP18011）の結果得られたものです。

参考文献

- 1) G. Gagliardi, H. Look: *Cavity-Enhanced Spectroscopy and Sensing* (Springer Series in Optical Sciences 179, 2014)
- 2) David A. King: *Optics Letters* **23**(10) (1998) 774.
- 3) Sato et al.: *Jpn. J. Appl. Phys.* **47** (2008) 6478.