

キャビティリングダウン分光法

橋口 幸治

1 レーザー吸収分光法の高感度化、高精度化を目指して

レーザーを用いた測定技術は様々な分野で重要な役割を果たしてきている。本節ではレーザー吸収分光法について簡単に紹介した後、高感度化・高精度化に向けた取り組みについて紹介する。

まず、試料となるガスを長さ L のサンプルセルに入れて分析する場合を考える (図1参照)。基底状態にある分子に、その分子に特有の周波数の光を照射すると、分子はその光を吸収して励起状態へと遷移する。ここで、周波数 ν の光をサンプルセルに透過させた場合、セルを透過後の光強度 $I_{out}(\nu)$ は、ランベルト・ベールの法則から、セルに入射する前の光強度 $I_{in}(\nu)$ を用いて以下のように表される。

$$I_{out}(\nu) = I_{in}(\nu) \exp[-\alpha(\nu)L] \dots\dots\dots(1)$$

ここで、 $\alpha(\nu)$ は吸収係数で、試料の吸収断面積 $\sigma(\nu)$ 、試料の数密度 n と以下の関係にある。

$$\alpha(\nu) = \sigma(\nu)n \dots\dots\dots(2)$$

式(1)、(2)から

$$I_{out}(\nu) = I_{in}(\nu) \exp[-\sigma(\nu)nL] \dots\dots\dots(3)$$

となり、この式から、 $\sigma(\nu)$ と L が既知であれば、 $I_{in}(\nu)$ 、 $I_{out}(\nu)$ を用いて試料の数密度 n を求めることができることがわかる。このように、光の吸収量を測定して試料を分析する方法は吸収分光法と呼ばれ、特に光源としてレーザーを用いた場合にはレーザー吸収分光法と呼ばれる。

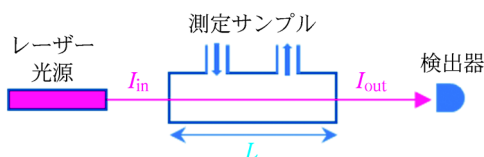


図1 レーザー吸収分光法

Cavity Ring-down Spectroscopy.

ここからはレーザー吸収分光法の高感度化・高精度化に向けた取り組みについて紹介する。レーザー吸収分光法を用いて微量な成分の検出や、高精度な分析を行うためには、レーザーの強い光の中から、吸収によって生じるとごく僅かな光強度の変化を検出する必要がある。そのため、光の吸収量を増加させることができれば、測定の感度を上げることができる。ここで、式(1)を見ると分かるように、 L が長くなるほど光の吸収量は増加する。 L は試料と光が作用する長さ (光路長) であり、普通のサンプルセルの場合にはセルの長さそのものである。セルの長さを長くすることで測定の感度を上げることができる。ただし、セルの長さにも限界があるため、限られた大きさの中でなるべく光路長を長くする方法を考える必要がある。

光路長を長くする方法の一つとして、多重反射セルが挙げられる。多重反射セルは、セルの中にミラーをいくつか配置し、光を何度も反射させることで光路長を長くする方法である。多重反射セルでは、用いるミラーの数を増やしたりミラーの大きさを大きくしたりすることで、反射回数を増やし、光路長を長くすることができる。しかしながら、配置できるミラーの数や大きさにも限りがあるため、光路長を長くするにしても限界がある。

光路長を長くする他の方法として、共振器 (Cavity) が挙げられる。共振器は、高反射率のミラーを向かい合わせたものである (図2の点線枠内参照)。レーザー光を共振器に入射し、光を共振器内部に閉じ込め、同じ光路を何度も往復させることで、測定に有効な光路長 (有効光路長) を長くすることができる。共振器の長さを L 、ミラーの反射率を $R(\nu)$ とすると、共振器を使用したときの有効光路長 $L_{eff}(\nu)$ は以下のように表される¹⁾。

$$L_{eff}(\nu) = \frac{L}{1 - R(\nu)} \dots\dots\dots(4)$$

この式から、使用するミラーの反射率を高くするほど、有効光路長を長くできることがわかる。例えば、 $L=1$ m、 $R(\nu)=0.9999$ の場合には $L_{eff}(\nu)=1$ km となり、有効光路長は飛躍的に長くなる。このような共振器で用いられる高反射率なミラーとしては、主に誘電体多層膜を

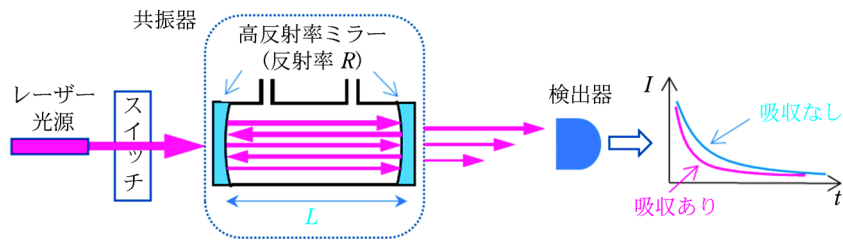


図2 CRDSの概要

用いたミラー（屈折率の異なる誘電体膜を多数重ねることで、設定した波長近辺においてのみ反射率を飛躍的に上げることが可能なミラー）がある。

これまでに、共振器を用いた吸収分光法は多数開発されている。例としては Integrated Cavity Output Spectroscopy (ICOS) や Cavity Enhanced Absorption Spectroscopy (CEAS) などが挙げられ、共振器を用いることで感度向上に成功している。一方、これらの手法では、共振器を透過してきた光強度の変化を直接測定して光の吸収量を求めるため、レーザーの光強度自体が揺らいでしまった場合には、測定に影響が生じてしまう。このレーザーの光強度揺らぎの影響に対処できる測定手法として、キャビティリングダウン分光法 (Cavity Ring-Down Spectroscopy (CRDS)) が挙げられる。

2 キャビティリングダウン分光法 (CRDS)

CRDS は、共振器を用いて高感度化した吸収分光法の一つである。共振器を用いた他の手法と異なり、光強度の変化を直接測定するのではなく、リングダウン時間と呼ばれる光の減衰の時定数の変化を測定することで、光の吸収量を求めることができる手法である。リングダウン時間の変化を測定に用いるため、レーザーの光強度揺らぎの影響を受けずに測定することができる。

CRDS では、まずは試料となるガスの入った共振器にレーザー光を入射し、光が共振器内に十分蓄えられた状態にする。その後、スイッチを用いてレーザーの入射を遮断する。遮断後に共振器から漏れ出てくる光の減衰の様子を記録し、そのデータを用いてリングダウン時間を取得する。リングダウン時間の変化の様子から吸収量の測定を行う。

ここからは CRDS の測定原理について紹介する (図2 参照)。まず、共振器内に試料が含まれず、光の吸収がない場合を考える。レーザー遮断後に共振器から漏れ出てくる光の強度の時間変化 (減衰曲線) はミラーの反射率 $R(\nu)$ 、共振器の長さ L を用いて以下のように表される。

$$I(t) = I_0 \exp \left[-\{1 - R(\nu)\} \frac{ct}{L} \right] \dots \dots \dots (5)$$

ここで t は時間、 I_0 は $t=0$ における光強度、 c は光速で

ある。この減衰曲線において、強度が $1/e$ になるまでにかかる時間はリングダウン時間と呼ばれ、この時のリングダウン時間を $\tau_0(\nu)$ とすると、

$$\tau_0(\nu) = \frac{L}{c\{1 - R(\nu)\}} \dots \dots \dots (6)$$

となる。

次に、共振器内に試料が含まれ、光の吸収が起こった場合を考える。この時の減衰曲線は、試料の吸収係数 $\alpha(\nu)$ を用いて以下のように表される。

$$I(t) = I_0 \exp \left[-\{1 - R(\nu)\} \frac{ct}{L} - \alpha(\nu)ct \right] \dots (7)$$

この時のリングダウン時間を $\tau(\nu)$ とすると、

$$\tau(\nu) = \frac{L}{c[\{1 - R(\nu)\} + \alpha(\nu)L]} \dots \dots \dots (8)$$

となる。

式(6)、(8)から、吸収係数 $\alpha(\nu)$ は以下のように求められる。

$$\alpha(\nu) = \frac{1}{c} \left[\frac{1}{\tau(\nu)} - \frac{1}{\tau_0(\nu)} \right] \dots \dots \dots (9)$$

さらに、式(2)、(9)から、試料の数密度 n は

$$n = \frac{1}{c\sigma(\nu)} \left[\frac{1}{\tau(\nu)} - \frac{1}{\tau_0(\nu)} \right] \dots \dots \dots (10)$$

となる。この式からわかるように、試料の吸収断面積が既知の場合には、 $\tau(\nu)$ と $\tau_0(\nu)$ の測定だけで試料の数密度を測定することができる。また、式(10)にはレーザー強度が含まれていないため、レーザー強度のゆらぎの影響を受けずに測定することができる。さらには、式(10)には L が含まれていないため、共振器の長さの情報がなくとも正確な測定が可能である。

これまで述べたように、CRDS で必要となるものはレーザー、レーザーを遮断するスイッチ、共振器、光検出器である (図2 参照)。レーザーは試料に合った周波数 (波長) のものが必要である。そのレーザーを高速に遮断するためのスイッチも必要になるが、リングダウン時間を正確に測定するためには、リングダウン時間より

表1 共振器の筒に用いる材料の例

	アルミ	ステンレス	インバー
堅牢性	×	○	○
加工のしやすさ	○	△	×
温度の影響 (熱膨張率)	× (大)	× (大)	○ (小)
内面処理	○	○	△

十分速く遮断できるスイッチが必要である。スイッチとしては、音響光学変調器 (Acousto-Optic Modulator (AOM)) を用いる方法や、レーザーの駆動電流を切る方法がある。光検出器もリングダウン時間測定に十分な速さで反応するものが必要である。共振器は主に高反射率ミラーと筒、ミラーを筒に固定する部品 (ミラーマウント) でできている。共振器はサンプルセルの役割も果たすため、共振器内に試料を封入できるようにする。ミラーで光を何度も反射させるため、ミラーの向きが光路に正確に合った (アライメントされた) 状態でミラーを固定する必要がある。そのため、共振器に用いる筒は堅牢なものである必要がある。表1に共振器の筒に用いられる材料として一般的なものを挙げている。堅牢である方が好ましいが、その分、加工が難しくなる問題がある。また、周囲の温度変化による形状変化の少ない (熱膨張率の低い) 材料が望ましい。測定対象によっては筒の内部での吸着により測定結果に影響が出る場合もあるため、その場合には内面処理が可能な部材を選ぶ必要がある。

3 CRDSの特徴

CRDSはすでに市販されているものもあり、大気観測をはじめとしたさまざまなガス分析で使用され始めている。CRDSでは測定周波数を選択することで測定対象を変えることができ、CO₂やCH₄、CO、N₂O、H₂Oなどを測定可能なものがすでに市販されている。これまでに大気観測分野では、ガスクロマトグラフ (GC) (水素炎イオン化検出器 (FID) や熱伝導度検出器 (TCD) などを使用) や非分散型赤外分光計 (NDIR) などを使用されてきたが、CRDSはそれらの測定装置と比べ、測定結果に直線性があるという特徴がある。これはCRDSの測定が式(10)のような単純な式で表すことができ、不確かさを生じる部分が少ないことによる。そのため、CRDSは他の測定装置と比較して、校正点や校正頻度を少なくしても、高精度な測定が可能である。CRDSではガスをそのまま直接測定することが可能である。また近年では可搬性も上がってきている。CRDSは同位体の違いを測定できるため、同位体比分析計としても使用され始めている。

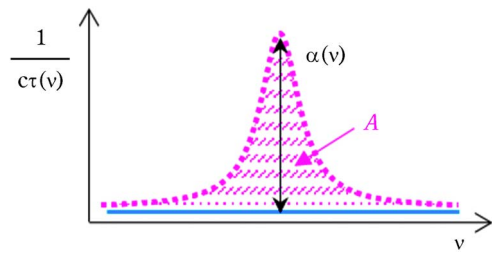


図3 吸収スペクトル測定

4 CRDSを用いた吸収スペクトル測定

ここからはCRDSを用いた測定についてさらに詳しくみていく。

CRDSを用いて試料の数密度を求めるためには、式(10)より、ある周波数における吸収のある場合と無い場合のリングダウン時間の情報が必要となるが、条件によっては吸収の無い状態での測定が困難な場合がある。例えば、共振器内から試料を完全に除去することが困難な場合、吸収の無い状態でのリングダウン時間を測定するのは難しい。

吸収の無い状態での測定を行うことなく数密度を求める方法としては、CRDSを用いて試料の吸収スペクトルを測定する方法が挙げられる。試料のある状態のままレーザーの周波数を変えながら測定を進め、様々な周波数におけるリングダウン時間 $\tau(\nu)$ を取得することで、試料の吸収スペクトルを取得することができる。得られたスペクトルを解析し、スペクトルのベースラインを求めることができれば、試料の無い状態でのリングダウン時間 $\tau_0(\nu)$ の測定は行わなくても試料の数密度を求めることができる。

図3は吸収スペクトルの例である。グラフの縦軸としては式(9)より $\tau(\nu)$ の逆数、とりわけ $1/c\tau(\nu)$ を用いられることが多い。試料のある状態のままリングダウン時間をレーザーの周波数を変えながら測定することで、図の赤い点群を得ることができる。それによって得られた吸収スペクトルを解析し、図の青線に当たるベースラインを求めることができれば、吸収の無い状態の測定を行わなくても、式(9)の計算を行うことができる。

吸収スペクトルを測定することができれば、吸収線の面積を求めることもできる。(図3の斜線部分) ここで、測定で得られた吸収線の面積を A とする。

$$A = \int \alpha(\nu) d\nu = \int \frac{1}{c} \left[\frac{1}{\tau(\nu)} - \frac{1}{\tau_0(\nu)} \right] d\nu \dots (11)$$

この時、数密度 n は、吸収線の強度を表す指標である線強度 $S(T)$ を用いて以下のように表される。

$$n = \frac{A}{S(T)} \dots (12)$$

ここで T は試料の温度である。 $S(T)$ は各分子分光データベースに記載の値から求めることができる。(例えば HITRAN データベースには $T=296\text{ K}$ での線強度の値が記載されている。) その値と吸収線の面積を用いることで、数密度を求めることができる。

5 CRDS の高感度化に向けた取り組み

CRDS 測定の感度を上げるためには、式(4)より、共振器に用いるミラーの反射率を高くすることが必須である。しかしながら、ミラーの反射率が高いほど、共振器に光を透過させるのが難しいという問題がある。本節では、CRDS の高感度化における課題や、解決に向けた取り組みを紹介する。

まずは共振器の共振条件について紹介する。共振器に光をうまく透過させる(光を共振器内にうまく閉じ込める)ためには、共振器に入射する光と共振器内を1往復してきた光が強め合う(光が共振する)必要がある。この条件は共振条件と呼ばれている。以下、簡単のために、共振器内の媒質の屈折率を1とし、共振器内で光吸収が無い場合を考える。共振条件は、共振器の長さ L の2倍がレーザーの波長 λ の整数倍になることであり、 q を整数として以下のように表される。

$$2L = q\lambda \dots\dots\dots(13)$$

ここで、レーザーの波長 λ とレーザーの周波数 ν の関係は光速 c を用いて

$$\lambda = \frac{c}{\nu} \dots\dots\dots(14)$$

と表せるため、式(13)、(14)より、共振条件は

$$\nu = \frac{qc}{2L} \dots\dots\dots(15)$$

と表される。この条件を満たす ν は複数存在し、それぞれ共振器の固有モードと呼ばれる。固有モードの周波数は飛び飛びの値を持ち、その周波数の間隔は自由スペクトル領域(Free spectral range (FSR))と呼ばれている。その周波数を ν_{FSR} とすると、

$$\nu_{\text{FSR}} = \frac{c}{2L} \dots\dots\dots(16)$$

と表される。レーザー光を共振器に透過させるためには、レーザーの周波数を共振器の固有モードのひとつに合わせる必要がある。

共振条件についてもう少し詳細に見てみる。反射率 R のミラー2枚を用いた共振器を考えると、入射光強度 I_{in} と透過光強度 I_{out} の比は次の関係式で表される²⁾。

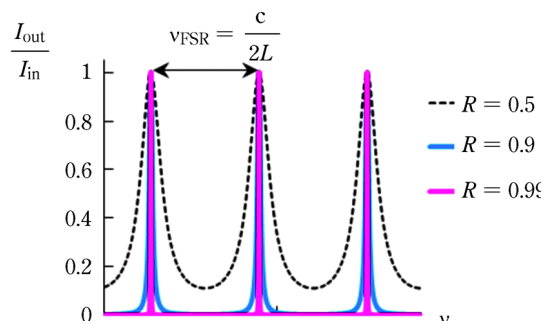


図4 共振器の透過光強度

$$\frac{I_{\text{out}}}{I_{\text{in}}} = \frac{(1 - R)^2}{(1 - R)^2 + 4R \sin^2(\delta/2)} \dots\dots\dots(17)$$

ここで δ は入射光と共振器内を1往復してきた光との位相差で、

$$\delta = 4\pi L \frac{\nu}{c} \dots\dots\dots(18)$$

となる。この透過率をいくつかの反射率でプロットしたものが図4である。図4から共振条件を満たす周波数が飛び飛びの値を持つことがわかる。その周波数の間隔が ν_{FSR} である。また、ミラーの反射率が高くなるほどピーク部分の周波数の幅が狭くなり、共振条件から僅かに外れただけで、光がほとんど透過しなくなることがわかる。反射率の高いミラーを用いた共振器を使用するためには、レーザー周波数をうまく制御して測定を行う必要がある。そのための方法の例として、ここでは二つ紹介する。

(a) レーザー周波数を変化させながら測定を進める方法 (Frequency-matched CRDS)³⁾

共振器の一つの固有モード近辺において、レーザー周波数を ν_{FSR} 以上変化させ、レーザー周波数が固有モードを必ず通過するようにさせる。その時、レーザー光が共振器に入って共振器内に光が十分溜まれば、その後レーザーを遮断することでCRDS測定を進めることができる。

共振器内に光が溜まったかどうかは、共振器を透過してきた光の強度を検出器でモニターして確認する。その値がある閾値しきいを越えたときに、レーザー光を遮断し、リングダウン時間の測定を行う。一つの固有モードでの測定が終了した後、次に測定する固有モード付近にレーザー周波数を変えて同様に測定を行う。これを繰り返すことによって吸収スペクトルを得ることができる(図5参照)。

(b) Pound-Drever-Hall (PDH) 法を用いる方法

レーザーの周波数が共振器の共振条件に合うとき、レーザー光は共振器に効率よく入る。この時、レーザー光を入射する側の共振器ミラーで最初に外側に反射され

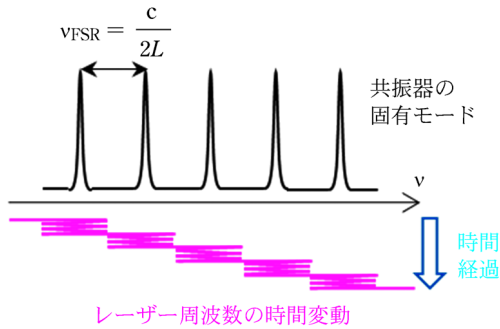


図5 Frequency-matched CRDSの概要

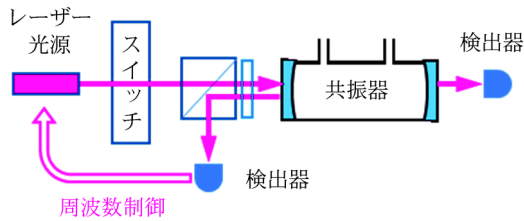


図6 PDH法を用いたCRDS

る光の強度は弱くなる。つまり、この反射光の強度が最も弱くなるようにレーザー周波数を制御することができれば、レーザーを共振器に最も効率よく入射させることができる。それを可能にするのが Pound-Drever-Hall (PDH) 法である。入射側のミラーで最初に反射された光を、レーザー入射側の検出器で検出する。その信号を用いてレーザーの周波数を制御することで、レーザー光を効率よく共振器に入射させることができる (図6参照)。

PDH法を用いた手法は Frequency-matched CRDS よりも非常に効率よくレーザー光を共振器に入射することができるが、使用する際には複雑な装置が必要である。PDH法を行うためには、反射した光を検出して、共振条件からどれ程ずれているかの信号 (エラー信号) を得る必要があるが、その信号を得るためにはレーザー周波数を高速に変動 (変調) させ、その変調に同期した信号を得る機構を準備する必要がある。また、CRDS測定を行う際には、レーザー光を一度遮断する必要があるが、その時にはエラー信号が得られず、レーザー周波数の制御が一度遮断されてしまう。そのため、測定再開時に再度制御しなおす機構も必要になる。

6 CRDSを用いた測定装置開発の紹介

最後に、CRDSを用いた測定装置開発の事例として、筆者らが開発した微量水分測定用のCRDS測定装置について紹介する。ここで微量水分とは、極めて湿度の低い状態で、ガス中に含まれる水分量が極めて少ない状態を表している。近年の半導体産業等の高度化により、微量水分を精確に測定、管理する需要が高まっており、この微量水分を精確に測定するためのCRDS測定

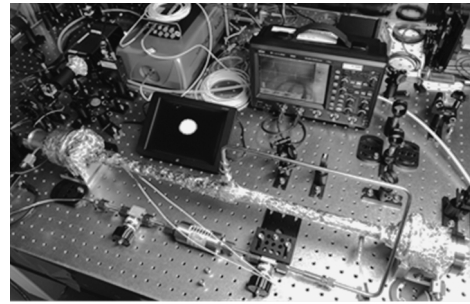


図7 CRDS測定装置の写真

装置の開発を進めている。

図7は開発した測定装置の写真である。中央に写っているのが共振器の筒の部分 (長さ約70 cm) で、左右に高反射率ミラーが設置されている。共振器の中央から測定対象となるガス (微量水分の含まれた窒素ガス) を導入できるようにしてある。水は吸着・脱離の性質が強いため、共振器に用いる筒はステンレス管を内面処理したものを使用している。また、外気の温度変化の影響を抑えるため、共振器の温度は一定になるように制御されている。

測定に使用しているレーザーは、水の吸収線のある近赤外領域 (波長 1392.5 nm, 波数 7181 cm^{-1} の領域) のレーザーで、図7の共振器の右から照射し、左へと透過するようにしてある。(使用したレーザーの種類は分布帰還型 (Distributed Feedback (DFB)) レーザーで、レーザー素子の温度と駆動電流によって周波数を調整できるレーザーである。) 共振器を透過してきた光を検出器であるフォトダイオードで検出し、リングダウン時間測定を行う。リングダウン時間測定時に入射するレーザー光を遮断するためのスイッチとしては、AOMを用いている。AOMに入力する電圧を切断することで、レーザーを瞬時に切断できるようにしてある。

図8は図7の装置を用いてリングダウン時間測定を行った結果である。レーザーの周波数を水の吸収線から少し外して測定してある。この図から求まるリングダウン時間は $108 \mu\text{s}$ である。 $\tau_0 = 108 \mu\text{s}$, $L = 70 \text{ cm}$ として式(6)を用いることで、この時のミラーの反射率 R はおよそ 99.9978 % であると計算できる。さらに式(4)から、有効光路長は約 25 km にまで長くできていることがわかる。

5節で述べたように、ミラーの反射率が高くなるとレーザー光を共振器に透過させることが難しくなる。そこで筆者らは、測定に用いるレーザーの一部を波長計に入れて波長 (周波数、波数) を測定し、その値を用いて、レーザーの周波数を共振条件を満たすように制御してCRDS測定を進める手法を開発した (波長計制御型CRDS⁴⁾, 図9参照)。この手法は複雑な制御機構を必要とせず、比較的容易に高反射率ミラーを用いた測定が可能である。レーザー光の遮断時も継続した制御が可能

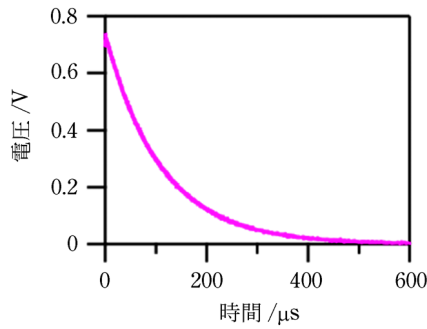


図8 リングダウン時間測定

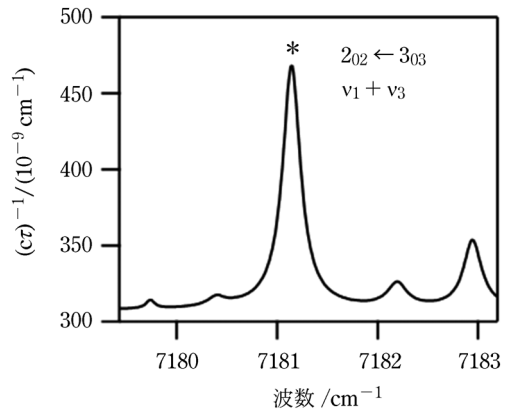


図10 測定した水の吸収スペクトル

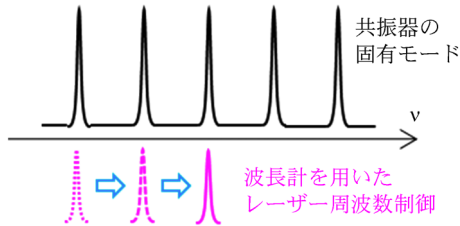


図9 波長計制御型CRDSの概要

である。

ここで、測定中に共振器の長さが少しでも変化してしまうと、式(15)より共振条件も変化してしまう。そのため、本装置では、共振器の長さが常に一定になるように制御している。(共振器ミラーの片側に圧電素子を設置し、共振器の長さを制御できるようにしてある。波長の安定なレーザー(HeNeレーザー)を長さの参照として、共振器の長さが一定になるように制御している。共振器の長さを固定してCRDS測定を行う手法はFrequency-stabilized CRDS⁵⁾とも呼ばれている。)

図10は開発した装置を用いて、レーザーの周波数を変えながらリングダウン時間測定を行った結果である。測定したレーザー周波数の間隔は $\nu_{FSR}=214$ MHzであり、図10の測定範囲においては540点の測定を行っている。これにより、微量水分の吸収スペクトルを取得することができた。今回の測定対象の吸収線は中央の米印の吸収線であるが、この領域には水の吸収線が数多くあるため、他の小さな吸収線もいくつか測定できている。このスペクトルを解析し、吸収線の面積を求めた。中央の吸収線の線強度は $S(T=296\text{ K})=1.5 \times 10^{-20} \text{ cm}^6$ であり、式(12)から、この値と面積を用いて、水の数密度を求めることができる。

微量水分の水分量を表す際には、ガス中の水分子の割合を表す、モル分率(mol/mol)を用いることが多く、モル分率 x_w と数密度 n の関係は

$$x_w = \frac{k_B T}{P} n = \frac{A k_B T}{S(T) P} \dots\dots\dots (18)$$

のように表される⁷⁾。ここで、 k_B はボルツマン定数、 T

は温度、 P はガスの全圧である。これを用いて図10の結果を計算すると $x_w=1.48 \times 10^{-7} \text{ mol/mol}$ (148 ppb)となる。これは今回測定に用いたガスの標準値と不確かさの範囲内で一致しており、微量水分をうまく測定できていることがわかった。

CRDS測定の感度は、図10の解析を行った際のフィッティング残差から計算される。今回の結果から計算される感度はpmol/mol (ppt)レベルとなり、これは微量水分測定の感度として世界最高レベルにある。このように、CRDSを用いることで、微量な成分を高感度に測定することが可能である。

文 献

- 1) D. S. Bare, J. B. Paul, M. Gupta, A. O'Keefe : *Appl. Phys. B*, **75**, 261 (2002).
- 2) 多田邦雄, 神谷武志監訳: “光エレクトロニクス基礎編”, p. 135 (2000), (丸善株式会社); {Amnon Yariv: “Optical Electronics in Modern Communications 5th edition”, (1997), (Oxford University Press, Inc., New York)}.
- 3) K. J. Schulz, W. R. Simpson : *Chem. Phys. Lett.*, **297**, 523 (1998).
- 4) K. Hashiguchi, D. Lisak, A. Cygan, R. Ciuryło, H. Abe : *Sens. Actuators A*, **241**, 152 (2016).
- 5) J. T. Hodges, H. P. Layer, W. W. Miller, G. E. Scace : *Rev. Sci. Instrum.*, **75**, 849 (2004).
- 6) D. Lisak, J. T. Hodges, R. Ciuryło : *Phys. Rev. A*, **73**, 012507 (2006).
- 7) H. Abe, K. M. T. Yamada : *Sens. Actuators A*, **165**, 230 (2011).



橋口幸治 (Koji HASHIGUCHI)
 産業技術総合研究所計量標準総合センター
 物質計測標準研究部門ガス・湿度標準研究
 グループ (〒305-8563 茨城県つくば市梅
 園1-1-1 中央第3)。東京大学大学院工
 学系研究科物理学専攻博士課程修了。博
 士(工学)。《現在の研究テーマ》ガス中
 微量水分の高感度高精度スペクトル測定技
 術の開発。《趣味》写真、映画鑑賞。
 E-mail : koji.hashiguchi@aist.go.jp