

第1章 序論	3
1. はじめに.....	3
2. 光と物質.....	4
2.1. 光とは.....	4
2.2. スペクトル.....	5
第2章 レーザー	7
1. 概要.....	7
2. 原理.....	7
3. レーザー光の基本性質.....	8
3.1. 指向性.....	8
3.2. コヒーレント性.....	8
3.3. 単色性.....	9
3.4. エネルギー集中性.....	10
3.5. 制御性.....	10
4. 半導体レーザー.....	11
4.1. 基本構造.....	11
5. 半導体レーザーの種類.....	12
5.1. ファブリ・ペローダイオードレーザー (FP-LD : Fabry Perot Laser Diode).....	12
5.2. 分布帰還型レーザー (DFB-LD : Distributed Feedback Laser Diode).....	13
5.3. 外部共振器型ダイオードレーザー (EC-LD : External Cavity Laser Diode).....	14
第3章 理論	15
1. レーザー吸収分光法.....	15
1.1. レーザー吸収分光法を用いた気体検出技術の特長.....	15
1.2. 気体検出の基本原理.....	15
1.3. 測定ガス.....	18
2. 波長変調分光法.....	20
2.1. 波長変調分光法の概要.....	20
2.2. 電流波長を用いた変調分光法.....	21
3. 第二高調波光.....	22
3.1. 概要.....	22
3.2. 原理.....	22
3.3. 位相整合.....	23
3.4. 擬似位相整合.....	24
3.5. 周期的分極反転ニオブ酸リチウム(PPLN: Periodically Poled Lithium Niobate).....	25
第4章 実験	27
1. 実験装置.....	27

1.1. 実験機器.....	27
1.2. 実験構成.....	28
2. 吸収スペクトルの測定.....	29
2.1. 酸素の吸収スペクトル.....	29
2.2. アセチレンの吸収スペクトル.....	29
2.3. 酸素とアセチレンの同時測定.....	29
3. 変調振幅を変化させたときの吸収スペクトル.....	32
4. 変調振幅と吸収信号強度.....	32
5. 測定限界の推定.....	34
第5章 まとめ及び考察.....	36
第6章 謝辞.....	37
参考文献.....	38

第1章 序論

1. はじめに

ガス漏洩によるガス爆発事故の報告は後を絶たない。近年では2014年に台湾でプロピレンガスの漏洩によるガス爆発事故、2015年に青森県にある六郷小学校の調理室でプロパンガスの漏洩によるガス爆発事故が起きた。このようなガス爆発事故を防ぐためにはガスのモニタリングは欠かせない。ガスのモニタリング手法のひとつとしてレーザー吸収分光法があげられる。レーザー吸収分光法はガス分子のエネルギー遷移による固有の光吸収スペクトルを測定する方式で、リアルタイム計測、非接触計測、遠隔計測が可能といった特長がある。しかし、この手法に用いられている光源である狭帯域波長可変レーザーはその波長掃引幅が小さく同時に複数のガス種の吸収を測定することができない。そこで、複数の光源による構成が考えられるが、それぞれの光源の電流と温度を個別に制御する必要があり信頼性やメンテナンス性に課題が残る。近年、導波路型の非線形光学素子による波長変換技術の研究開発が進み、半導体レーザーの低出力光でも高い変換効率で複数の波長を生成できるようになった。非線形光学素子は受動的な素子のため適切な条件で動作させれば寿命がなく温度以外の制御も不要である。

本研究では1520nm帯のレーザー光を、波長変換素子を用いることによって760nm帯に変換し、単一の半導体レーザーで酸素とアセチレンを同時に計測するシステムを構築する。特に、光源波長にあったガスの吸収線を選択し、吸収スペクトルを測定するときの変調条件について検討を行う。また、構築したシステムでの酸素、アセチレンの検出限界を推定する。

2. 光と物質

2.1. 光とは

光とは基本的には、人間の目を刺激して明るさを感じさせるものである。17 世紀には、光は微小な粒子の流れであるとするニュートンの粒子説と、光は真空中を伝わる波であるとするホイヘンスの波動説との間で大論争があった。しかし、19 世紀になるとヤングやフレネルの実験によって、光の回折や干渉の現象が発見され、光も波の一種であることがほぼ確立された。

さらに 19 世紀中ごろにはマクスウェルによって、光は横波である電磁波の一種であることも明らかになった。電磁波を波長ないしは周波数で区分したものを図 1 に示す。特に目に見える電磁波を可視光といい、単に光というときは可視光を意味する。可視光の中で最も波長が長い赤色の光の波長は 770nm 程度で、赤、橙、黄、緑、青、紫と波長が短くなり、最も波長の短い紫色の光が 380nm 程度である。太陽光のように全ての可視光を含む光を白色光といい、一つの波長を持つ光を単色光という。光は、水面を伝わる波や音波などと異なり、真空中でも伝わる。なお、光の波長の国際単位 (SI) は、 10^{-9}m を表す nm (ナノメートル) である。

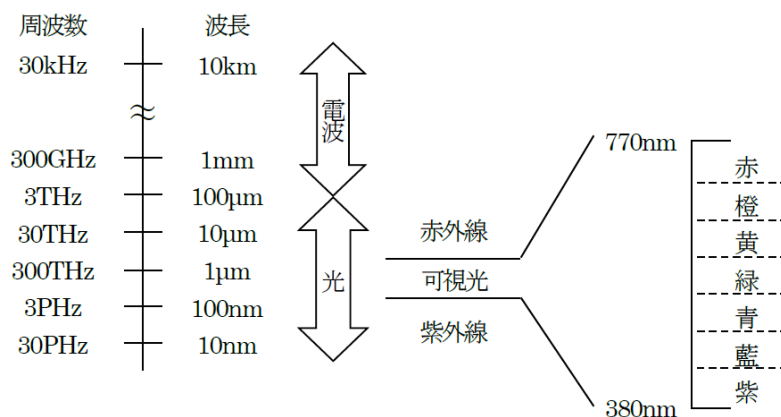


図1 光の波長と周波数[1]

2.2. スペクトル

図1のように赤、橙、黄、緑、青、藍、紫と波長の順に並んだ色の帯をスペクトルという。

白熱電灯の光は高温のタングステンから出る光であり、このスペクトルは赤から紫までの光が連続的に分布している。このようなスペクトルを連続スペクトルという。一般に、高温の物体から出る光のスペクトルは連続スペクトルになる。また、水銀やナトリウムから出る光のスペクトルは細い形状のものがとびとびに分布している。このようなスペクトルを線スペクトルという。線スペクトルは、気体のそれぞれの原子や分子に特有である。太陽光のスペクトルは、連続スペクトルであるが、その中に多数の暗線が混じっている。この暗線をフラウンホーファー線という。これは太陽の表面から出た連続スペクトルをもつ光の中で特定の波長の光が、太陽の周りの原子や地球の周りの大気中の分子によって吸収されたことを示す。このような暗線を含むスペクトルを吸収スペクトルという。

2.3 分光法

分光法とは、物質の（反射、散乱、吸収、透過、蛍光）スペクトルを得て、その物質の特性（構造、濃度、組成など）を知る方法のことである。また、その学問のことを分光学という。

図2に光と物質の関係を示す。光を物質に当てると、反射、散乱、吸収、透過が起こる。

反射とは、光が物質との境界面で跳ね返ることをいう。散乱とは、光が物質に当たり元の方向から反れることをいう。吸収とは、光が物質を通過するときにエネルギーが物質にとらえられる現象のことをいう。透過とは、光が物質の内部を通り抜けることをいう。

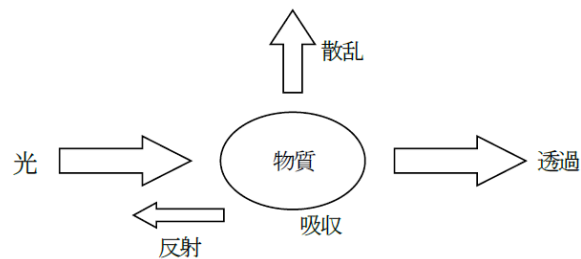


図2 光と物質の関係

第2章 レーザー

1. 概要

レーザーはトランジスタとならび、19世紀最大の発明と考えられている。レーザーは人類が築きあげてきた科学技術によって発明された光源であり、太陽、フラッシュランプ、電灯などのような白色光、熱放射光の光源とは全く異なる特性を示し、理想に近い光の発振器（正帰還を施した光の増幅器）といえる。すなわち、発生する波長は非常に短い、トランジスタや集積回路により構成される通常の電子回路の発振器と同等の、正弦状に振動する電磁波の発生源である。

2. 原理

レーザー媒質中に安定状態（基底状態）で存在する原子が、光などの外部からのエネルギーを吸収すると電子がいったん外側の軌道に飛び（励起状態）、一定時間後に光を放出して再び基底状態に戻る。放出される光の波長はレーザー媒質に含まれる原子の種類により異なる。

レーザー媒質に対する強力なエネルギー供給で励起状態の原子数が増え、基底状態の原子数を上回った状態を“反転分布状態”という。この状態で外から同じ周波数の光を送ると、励起状態の原子から光が放出される。これが他の励起状態の原子へ連鎖反応を起こし、同一方向に向けて光を放出する。それによってより強い光が得られる。

3. レーザー光の基本性質

レーザーの持つ光増幅機能は、レーザー媒質による誘導放出の過程に起因するが、この過程のためにレーザー光は普通の光にはない次のような顕著な性質を持っている。

3.1. 指向性

レーザーでは共振器の軸方向に往復する光だけが増幅され発振する。したがって、レーザーの出力光はその軸方向にだけ進むビームになっている。しかし、レーザー光に対しても波動一般の性質として回折現象があるので、レーザー光のビームもある程度広がりながら進む。

3.2. コヒーレント性

2つの光を重ね合わせると干渉が起こることはよく知られているが、レーザー光はこの干渉性が非常に高い。これは位相のそろった光波がレーザーから出た後、長い距離、長い時間にわたって保たれているからである。一般に波動現象において位相の間に相関があることはコヒーレント (coherent) であると呼ばれ、またその度合いをコヒーレンス (coherence) と称している。

コヒーレンスの概念は通常、次の2つである。

<時間的コヒーレンス>

時間的に異なる2つの波の間の相関性を表す。通信に使われている電波は電子回路の発

振器から出る電磁波であるが、これを用いて位相変調、ヘテロダイン検波などを行うには電磁波の時間的コヒーレンスが重要である。光通信でも位相変調、ヘテロダイン検波が使われる場合があるが、この場合にはレーザー光の時間的コヒーレンスが不可欠である。

<空間的コヒーレンス>

空間的に異なる二点間の波の相関性を表す。光情報処理などに使われている立体写真技術であるホログラフィー (holography) をはじめ、干渉や回折などの波動光学現象には空間的コヒーレンスが重要である。

なお、上記の二種類のコヒーレンスの間には原理的な関連はほとんどない。

このほか、レーザー光の偏光特性や振幅の揺らぎ、特にレーザー光の強度の揺らぎ、レーザー光子の統計的性質なども通常の光とは著しく異なっている。

3.3. 単色性

この特性は単一周波数の線スペクトルにどの程度近いのか、すなわち周波数軸上でのスペクトルの純度を表すもので、時間的コヒーレンスに直接関連している。単色性はレーザー光の発振スペクトル幅などで表す。レーザーの発振周波数は主として共振器の共振周波数によって決まるので、共振器の共振周波数が変動すると、その変動量と同等の発振周波数変動がある。共振器の共振周波数の変動に対する大きな寄与は熱的、機械的な要因によるものである。

これらの要因を注意深く除去し、かつ単一モードの発振を実現しても、レーザーの原理に基づく量子的揺らぎが単色性を制限し、レーザー光の発振スペクトル幅の広がり of 基本的要因となる。この要因によるスペクトル幅は気体レーザーでは 1Hz 以下、半導体レーザーでは数百 kHz 程度である。いずれにしても波長 $1\mu\text{m}$ の光の周波数は 300THz なので、これらのスペクトル幅の値は光周波数の 10^9 程度以下であり、このことからレーザー光の単色性、スペクトル純度が高いことがわかる。

3.4. エネルギー集中性

レーザー光の平均パワーは従来からある光源と比較して決して高くはない。なぜならレーザー発振の効率が一般に低いからである。しかし、レーザー光のパワーは時間的、空間的、スペクトル的に狭い領域に集中しているので、きわめて高いエネルギー密度、すなわち高い光の強度を実現する。

3.5. 制御性

レーザーでは出力光を人工的に制御して、従来の電波技術と同様に振幅変調、位相変調、周波数変調、パルス変調などが行える。さらに偏光特性、指向性を制御することも可能である。このような人工的な制御が可能であることはレーザー固有の特性であり、従来からある光源は全く備えていないものである。この特性のために、レーザーは人工の光として各種の応用に使われている。[2]

4. 半導体レーザー

4.1. 基本構造

図 3(a)に基本構造を示す。p 型と n 型半導体を中央部で接合させたダイオード型サンドイッチ構造をもち、この p-n 接合層が発光層に対応する。この発光層のことを活性層と呼び、活性層を挟む両側の層をクラッド層と呼ぶ。

レーザー光は p 側のストライプ電極にそって活性層中にできるストライプ状の反転分布領域に導かれながら、半導体結晶中を進行/増幅し、結晶境界の端面にできている平行な鏡面で反射を繰り返し発振/生成されることになる。そして、レーザー光線はこの両端面から前方と後方の 2 方向へと空気中に出射される。p-n 接合領域で何が起きているのか、以下に詳しく記す。

4.1.1. 反転分布

図 3(b)に半導体 p-n 接合のエネルギーバンド図を示す。n 型領域の伝導帯には電子が、p 型領域の価電子帯にはホールが数多く存在している。ここで、順方向のバイアスをかけると、エネルギーバンドは平らになっていき、n 側から多量の電子が p 側へ、p 側から多量のホールが n 側へ注入され、ちょうど p-n 接合領域に多量の電子とホールが集まる。

この領域では伝導帯の電子数が非常に多く、価電子帯ではホールが多い、つまり電子が少ない状況が実現され、反転分布条件が満たされることになる。そのため、この p-n 接合のある活性層域で一気に誘導放出を起こし光の増幅作用を始める。

4.1.2. 光フィードバック

半導体では結晶が持つ「へき開」作用によって光フィードバックを実現している。へき開(cleave)とは、結晶の一部に傷をつけ結晶面にそって割ることのできる性質であるが、このへき開面は常に結晶面にそって平行にできるため、これを鏡として用いると自然にファブリ・ペロー共振器が形成される。他のレーザーのように、外部に鏡を設置して、その平行位置を調整したり光学軸合わせをしたりする必要がないため、信頼性がよくメンテナンス不要である。

反転分布と光フィードバックを実現することで半導体がレーザー動作を可能としている。

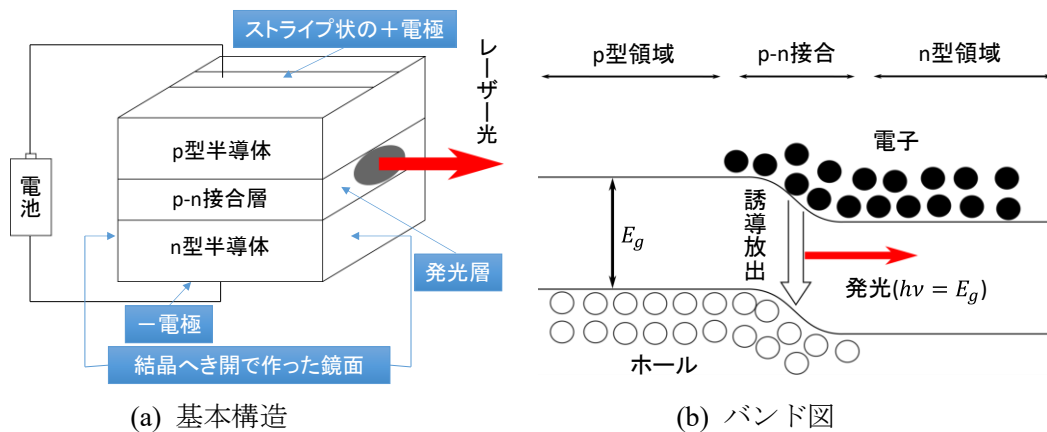


図3 半導体レーザーの構造[3]

5. 半導体レーザーの種類

5.1. ファブリ・ペローダイオードレーザー (FP-LD : Fabry Perot Laser Diode)

レーザー発振が最も簡単な共振器構造がファブリ・ペロー共振器である。高反射率の鏡を

2枚対向させ、フィードバックをこれらの鏡で行わせてレーザー発振を起こす。しかし、この場合には共振モードとして多くの縦モードが存在することになり、モード間の競合や温度などによる屈折率の変化でモードの跳びが起こり、発振波長が不連続になってしまう。また、欠点として、高速パルスで直接変調すると発振縦モードが跳躍したり、あるいはその数が増加したりして、光ファイバ伝送の質を低下させてしまうことがある。そのため、FP-LDを用いる場合は、モノクロメータやエタロンなどを用いて単一波長の選択を行うとともに、測定に必要な波長と半導体レーザーが発振可能な波長域とを一致させる必要がある。

5.2. 分布帰還型レーザー (DFB-LD : Distributed Feedback Laser Diode)

図4にDFB-LDの概念図を示す。DFB-LDは、単一発振波長を連続的に掃引可能な半導体レーザーである。レーザーダイオード素子の内部に微細な回折格子を設けることにより特定の波長の光のみを反射させることができ、単一発振モードの条件も揃いやすいため、分光法の応用に適している。また、吸収線幅と比べるとレーザー光のスペクトル幅(約10MHz)は約2~3桁狭く、吸収スペクトルを高分解能、高精度で測定できる。しかし、各波長で違う分布帰還型レーザーを必要とする。DFB-LDは、本研究で使用するレーザーである。

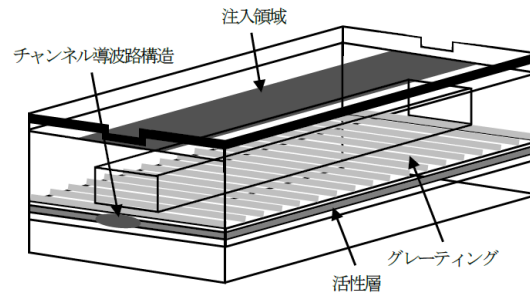


図4 DFB-LDの概念図[4]

5.3. 外部共振器型ダイオードレーザー (EC-LD : External Cavity Laser Diode)

図5にEC-LDの構成を示す。EC-LDは、半導体レーザーと回折格子によって構成される小型の波長可変光源である。一般的なダイオードレーザーはマルチモードで発振しているが、複雑なレーザーシステムを用いることで単一モードにすることができる。実用的なレーザー分光法の応用のため、モードホップ無しでの単一モードの連続的な調整が必要となる。

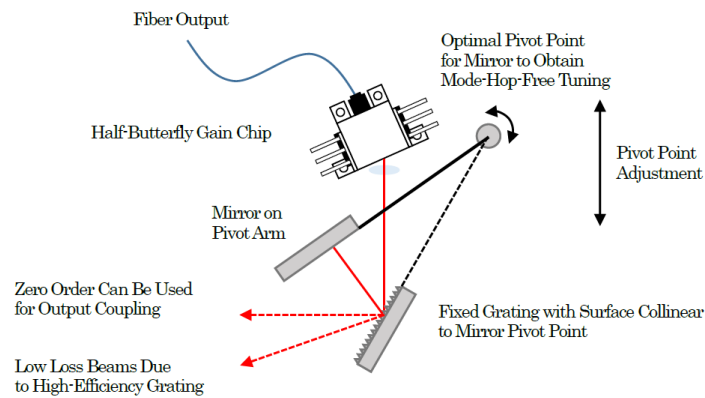


図5 リットマン型外部共振器型半導体レーザー構成[5]

第3章 理論

1. レーザー吸収分光法

1.1. レーザー吸収分光法を用いた気体検出技術の特長

気体検出技術としてのレーザー吸収分光法（LAS: Laser Absorption Spectroscopy）は、(1)高感度である、(2)高速応答である、(3)分子種選択性に優れる、(4)同位体分析が可能である、(5)遠隔（非接触）検出可能である、などの特長を有している。なかでも、単一モード発振する波長可変半導体レーザー（TDL: Tunable Diode Laser）を光源とする LAS は、波長可変半導体レーザー吸収分光法（TDLAS: Tunable Diode Laser Absorption Spectroscopy）とよばれ、(6)分光器などの外部波長選択機構が不要である、(7)波長の直接変調が可能である、(8)小型・軽量で単純な計測系を実現可能である、(9)計測系の保守が容易である、などの特長も有している。このため TDLAS は、大気中の微量気体分析測定、燃焼計測、ガス漏洩検出などの応用分野において、精力的な研究開発が行われてきた。

1.2. 気体検出の基本原理

一般に気体原子は、エネルギー準位の遷移をともなって特定波長の光を吸収するという性質を有している。この遷移には、電子遷移（紫外～可視）、振動遷移（近～中赤外）および回転遷移（中赤外～マイクロ波）があるが、気体分子には振動回転相互作用があるので、振動遷移と回転遷移はしばしば同時に起こる（振動回転遷移）。この結果、赤外吸収スペクトルには、同じ振動遷移に属するが回転準位の異なる吸収線のグループ（＝吸収帯）が観測されることになる。これを振動回転吸収スペクトルと呼ぶ。

LAS では、検出対象としたい気体分子の吸収線に合致した発振波長をもつレーザー光を光源として用いることにより、光路上に存在するその気体分子の総数を求めることができる。この LAS では、受光強度はランバート・ベール (Lambert-Beer) の法則によって以下のように表される。

$$P(t) = KS(t) \exp\{-\alpha(\nu)C\} \approx KS(t)\{1 - \alpha(\nu)C\} \quad (\alpha(\nu)C \ll 1) \quad (1-1)$$

なお、 $C = \int c(z) dz$ である。

ここで、 $P(t)$ は受光強度 (W)、 $S(t)$ は出力光強度 (W)、 K は光学系の受光効率、 $\alpha(\nu)$ はレーザーの発振周波数 ν (cm^{-1}) における気体の吸収係数 ($\text{atm}^{-1}\text{-cm}^{-1}$)、 C は気体の分圧光路長積 (分圧 $c(z)$ を光路に沿って積分したもの) ($\text{atm}\text{-cm}$) である。ここで、全圧一定 (1 気圧) の条件下では、分圧光路長積は濃度光路長積 (ppm-m) と同一視することができる。なお、

(1-1) 式で \exp の肩にのった

$$D(\nu) = \alpha(\nu)C \quad (1-2)$$

を光学深度 (Optical depth) と呼び、吸収の弱い場合 ($D \ll 1$) には吸収率にほぼ等しい。

また、(1-1) 式の吸収係数 $\alpha(\nu)$ は、遷移の遷移強度 S ($\text{cm}^2\text{-molecule}^{-1}\text{-cm}^{-1}$) を用いて、

$$\alpha(\nu) = Sg(\nu - \nu_0)N \quad (1-3)$$

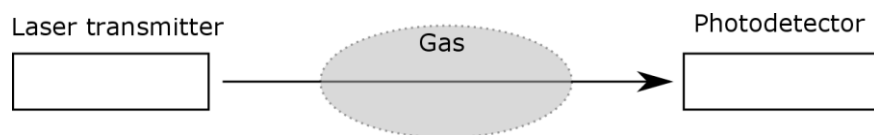
と表される。ここで、 $g(\nu - \nu_0)$ は規格化されたスペクトル形状関数 (プロファイル)、 ν_0 は吸収スペクトルの中心周波数 (cm^{-1})、 N は気体分子の 1 気圧下での密度 ($\text{molecule}\text{-cm}^{-3}\text{-atm}^{-1}$) である。

実際の LAS による気体検出法には、レーザー光の伝播の形態によって、いくつかの方式が考えられる。図 6 にこれらの方式を図示する。

図 6(a)のシングルパス方式は、レーザー光を直接光検出器で受光する方式である。この方式では、レーザー光の出力をほとんどロスすることなく受光することができるので、(2-1)式において受光効率 $K \sim 1$ としてよい。なお、この方式では光路長に比例して分圧（濃度）ベースでの検出感度を上げることができる。

図 6(b)のマルチパスセル方式は、レーザー光をガスセルの中で多重反射させた後、光検出器で受光する方式である。この方式では、レーザー光の出力は多重反射の過程でロスを生じるため、受光効率 K は未知量となる。したがって、定量的な測定を行うためには、なんらかの方法で受光効率 K を補正しなければならない。なお、この方式には、小さい容積で長い光路長が確保されるため、分圧（濃度）ベースでは高い検出感度が達成できるという特徴がある。

(a) シングルパス方式



(b) マルチパスセル方式

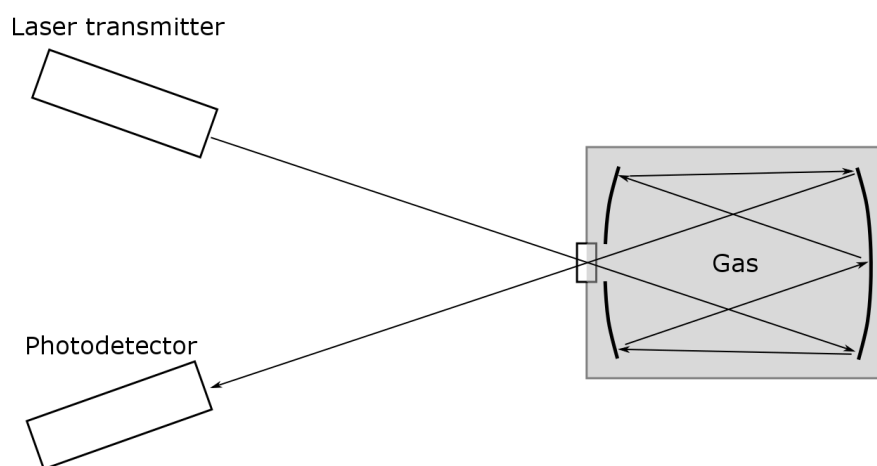


図6 レーザー吸収分光法を用いたガス分子検出用光学系[6]
(a) シングルパス方式、(b) マルチパスセル方式

1.3. 測定ガス

LAS による気体検出のために、一本一本の吸収線に関する詳細な情報は必要不可欠なものである。本研究では、酸素の吸収線を調べるために HITRAM データベースを利用した。

HITRAM データベースは、High-resolution TRANsmission molecular absorption database の名前から簡略化された頭文字であり、大気成分を中心とした分子吸収線データベースのことである。[7]

1.3.1. 酸素

図7に酸素の吸収スペクトルを示す。これは HITRAM2004 データベースの酸素の吸収線を横軸に波長、縦軸に透過率を取り、 $13147\text{cm}^{-1}\sim 13152\text{cm}^{-1}$ 、光路長は 10cm、濃度は 10%、圧力は標準気圧 1013.25hPa、温度は 296K としたものである。測定ガスには空気中の酸素を利用し、760.445nm に位置する A バンド内の R11Q12 線を測定する。なお、この吸収線の吸収断面積は $4.54 \times 10^{-27}\text{m}^2$ 、半値全幅は 2.8GHz である。

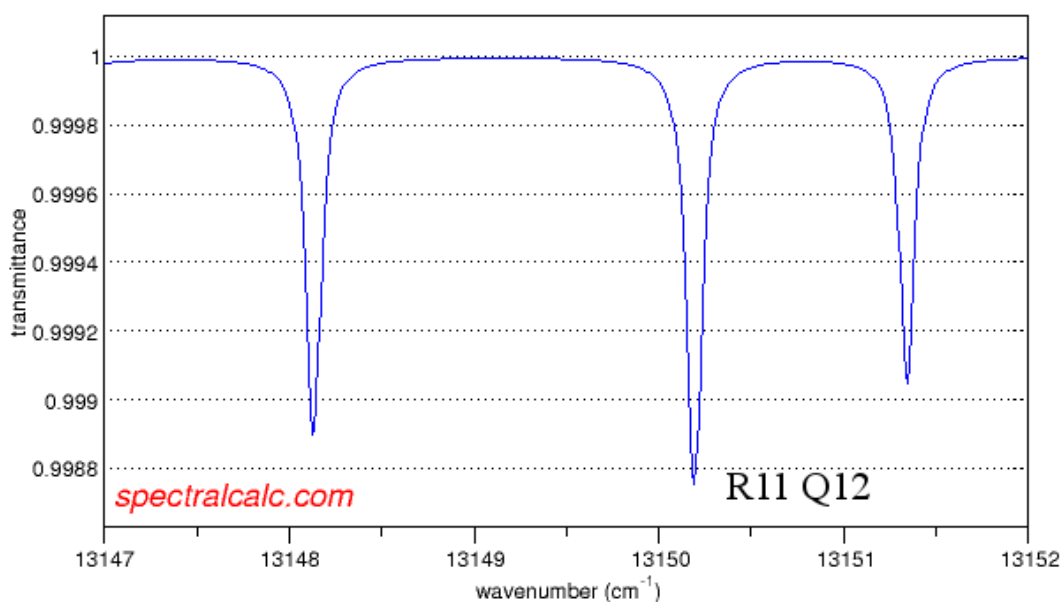


図7 酸素の吸収スペクトル

1.3.2. アセチレン

図8にアセチレンの吸収スペクトルを示す。これは HITRAM2004 データベースのアセチレンの吸収線を横軸に波長、縦軸に透過率を取り、 $6573\text{cm}^{-1}\sim 6578\text{cm}^{-1}$ 、光路長は 10cm、濃度は 10%、圧力は標準気圧 1013.25hPa、温度は 296K としたものである。測定ガスには工

場などで金属を切断されるために使われているガスバーナーのアセチレンガスを利用し、 $\nu_1+\nu_3$ 振動回転遷移の R(7)線を測定する。なお、この吸収線の吸収断面積は $4.48 \times 10^{-24} \text{m}^2$ 、半値全幅は 5.5GHz である。

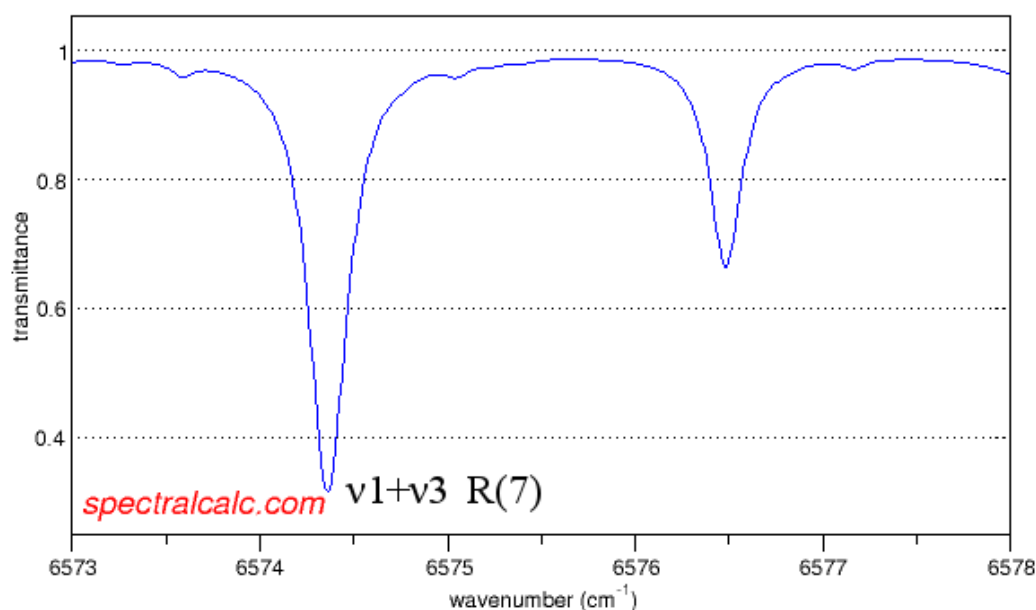


図 8 アセチレンの吸収スペクトル[7]

2. 波長変調分光法

2.1. 波長変調分光法の概要

波長変調分光法（WMS : Wavelength Modulation Spectroscopy）は、波長に周期的な変調を与え、それによる光応答の変化分のみを測定する方法のことである。図 9(a)に直接吸収測定の場合について示す。直接吸収測定の場合、測定波形は下に凸の波形となる。この測定波形はガスの濃度を表しており、深いほど濃度は高い。直接吸収測定の場合では、信号のスペクトル形状が 1 からの微小な変化であり、測定波形においてガスのないところが最大値とな

る。このため、微弱な吸収を高感度に計測することが困難である。図 5(b)に WMS の場合について示す。WMS では 1f 波形や 2f 波形を得ることができる。1f 波形は吸収ピークでゼロ、2f 波形は吸収ピークで最大となる。1f 波形および 2f 波形のスペクトル形状はいずれも 1 からの変化であるため、微弱な吸収を高感度に計測することができる。また、1f 波形では吸収ピークで 0 となり、2f 波形では吸収ピークで最大値となる。本研究では、ガス計測において 2f 検波法を採用した。

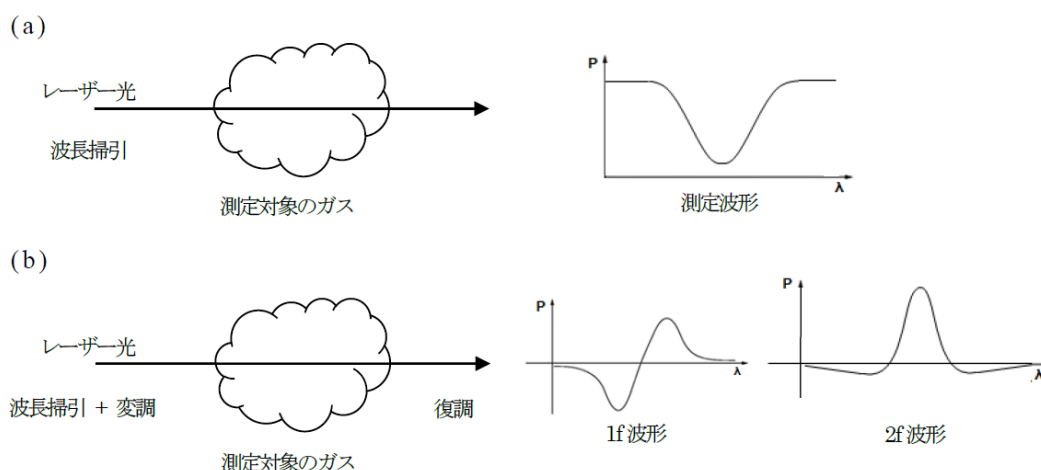


図 9 (a)直接吸収測定 (b)WMS: ゼロ測定可能

2.2. 電流波長を用いた変調分光法

本研究では、高感度吸収測定のために波長変調を行う。波長変調を行えば、吸収率の変化を透過光強度の変化に変換することができるので、変調周波数を参照信号として光検出器出力について位相敏感検波 (PSD: Phase Sensitive Detection) を行うことにより、検出帯域以外の雑音が除去され、高感度な吸収スペクトル測定が可能となる。TDL は電流変調によっ

て容易に波長変調されるため、このような電流変調を用いた変調分光は、TDL を光源とする分光測定において多用される手法である。

3. 第二高調波光

3.1. 概要

第二高調波（SHG：Second harmonic generation）とは、2個の光子が2倍の振動数をもつ1個の光子に変換される二次の非線形光学現象である。図10に第二高調波発生とエネルギー関係を示す。光の波長は周波数の逆数なので、レーザー光を非線形光学結晶の中に通すことによって、入射した光の2倍の周波数、すなわち半分の波長の光を作り出すことができる。今回、SHG光を発生させるためにPPLN（⇒3.5に記載）を利用した波長変換器を使用した。PPLNを用いることにより、赤外光から可視光へ変換することができる。

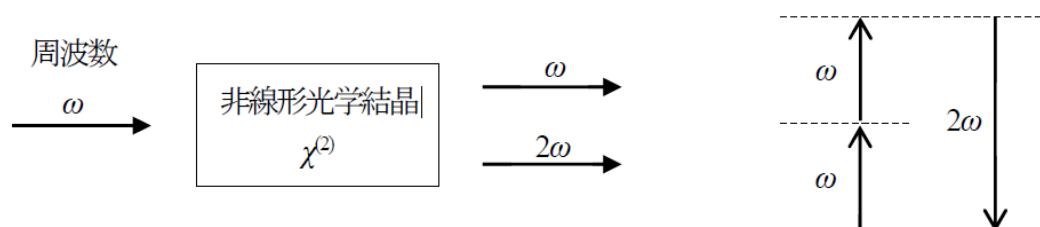


図10 第二高調波発生とエネルギー関係

3.2. 原理

光は物質に生じる双極子の振動により発生する。物質に電場 E を与えると電場の大きさによって、次の展開式で表されるような電気分極 P をもった双極子が発生する。

$$P = \chi^{(1)}E + \chi^{(2)}E^2 + \chi^{(3)}E^3 + \dots \quad (3-1)$$

ここで $\chi^{(n)}$ は n 次の電気感受率である。物質に光を照射すると物質には以下のような電場 E がかかることになる。

$$E = E_0 \cos \omega t \quad (3-2)$$

ここで、 ω は周波数である。式(3-1)の二次の項を考えると

$$P^{(2)} = \chi^{(2)}E^2 = \frac{1}{2}\chi^{(2)}E_0^2(1 + \cos 2\omega t) \quad (3-3)$$

ここに見られるように、 $\chi^{(2)} \neq 0$ である媒質では照射した光の2倍の周波数をもった光が発生する。等方性の媒体では、二次高調波発生は起こらない。

3.3. 位相整合

強い二次高調波を得るためには入射された光と、発生した二次高調波の位相が媒質中の光路で揃っていなければいけない。このことを位相整合という。位相整合条件は、二つの光の位相速度が一致することであり、その条件は二次高調波の波数 k_1 、入射光の波数 k_2 とすると次のように書かれる。

$$k_1 = 2k_2 \quad (3-4)$$

光の波数 k は真空での波長 λ_0 と屈折率 n を用いれば $k = 2\pi n/\lambda_0$ で表される。また、 $\frac{1}{2}\lambda_{02} = \lambda_{01}$ なので、位相整合条件は $n_1 = n_2$ となる。

一般的に媒体の屈折率は波長依存性をもつので、等方的な媒体（気体など）では二次高調波は発生しない。一方、異方的な媒体（光学軸をもった結晶）では複屈折により、媒体内に

常光線(ordinary ray)と異常光線(extraordinary ray)の2つの異なる偏光の光が発生する。この2つの光線は異なる屈折率をもつ。入射光の光学軸に対する角度を変えることによって、2つの波長での屈折率を位相整合条件に一致させることができる。

常光線と異常光線はそれぞれ屈折率が異なるので波長が等しくても波数は異なる。

式(3-4)を書き直せば

$$k_1 = k_{2_0} + k_{2_e} \quad (3-5)$$

$$\frac{n_1}{\lambda_{0_1}} = \frac{n_{2_0}}{\lambda_{0_2}} + \frac{n_{2_e}}{\lambda_{0_2}} \quad (3-6)$$

といった位相整合条件も存在する。

3.4. 擬似位相整合

非線形光学結晶による二次高調波発生において、屈折率が波長によって異なることによって光電界（基本波）と二次高調波の伝搬速度が異なる結果、結晶内で発生した二次高調波は同じ位相にならない。ある程度の距離までは二次高調波の振幅は大きくなるが、その距離を過ぎると減少することになる。しかし減少が始まる点において、その点における分極を逆転させることで同じ位相にすることができる。

非線形分極すなわち非線形光学定数の符号を反転させるには、コヒーレンス長の長さのブロックを作り、強誘電体としての分極を反転させた構造を作ることによって実現できる。疑似位

相整合を利用することで、複屈折などの自然に任せた制限を受けることなく、結晶の持つ非線形光学特性を最大限に利用することが可能となる。

3.5. 周期的分極反転ニオブ酸リチウム(PPLN: Periodically Poled Lithium Niobate)

PPLN(周期分極反転ニオブ酸リチウム結晶)は、半導体レーザーがカバーしにくい波長470nm から 600nm のレーザー光を、その倍の波長である 940nm から 1200nm の光から直接生成できる波長変換デバイスである。

LN は最も広く知られている光学結晶の一つである。高い非線形光学定数を持っており、さらに複屈折位相整合も擬似位相整合も可能なので、応用範囲の広い結晶である。透過波長域は 420-5200nm にあり、主に 1 μ m の以上での SHG 発生などに利用されている。PPLN では反転周期を変えることで、ほぼ全透過波長域にわたって位相整合の利用が可能になる。また、PPLN の温度によって屈折率が変化するため PPLN の変換効率は全体的に左右にシフトする。

近年、低価格の緑や青の可視光源がバイオセンシングなどの蛍光測定に必要とされている。特にナノ秒パルスの変調を簡単に行うことができれば、蛍光寿命測定などにも応用可能である。こうしたパルスの緑・青光源はこれまで高価な固体レーザーが利用されてきたが、このデバイスを利用することで非常にコストパフォーマンスの高い分光光源として利用できる。また、このデバイスは波長が調整でき、かつ多色化も光パラメトリック発振器との融合で可能であるため、多色化もモノリシックなデバイス上で実現可能である。一方

画像アプリケーションについても、同様の小型レーザーディスプレイやフルカラーホログラフィーなどでの応用展開を図ることができる。[1]

第4章 実験

1. 実験装置

本研究で使用した機器および実験装置の構成について述べる

1.1. 実験機器

表1に本実験での使用機器を示す。実験ではA/D変換器とLabVIEWを組み合わせて、ロックイン増幅器とした。

表1 使用機器

名称	型番	仕様	メーカー
DFBレーザー	NLK1S5GAAA	波長: 1460-1530nm 光強度: 20mW 発振線幅: 12MHz以下	NTTエレクトロニクス
PPLNモジュール	WH-0760-000-F-B-C	変換効率: 254%/W (温度46.4℃のとき)	NTTエレクトロニクス
フォトダイオード	G10899-02K	感度波長範囲: 0.5-1.7 μ m 受光面サイズ: ϕ 2mm	HAMAMATSU
波形発振器	AFG3102	正弦波: 1 μ -100MHz 高調波ひずみ: 0.2%未満	TEKTRONIX
温度コントローラ	TED200C	温度分解能: 1 Ω 温度安定性: 0.002度以下	THORLABS
電流コントローラ	LDC202C	変調係数: 20mA/V \pm 5% 帯域幅: 0-250kHz	THORLABS
A/D変換器	NI USB-6251	サンプリングレート: 1.25MS/s ビット数: 16-bit 帯域幅: 1.7MHz	NATIONAL INSTRUMENTS
ダイクロイックミラー	#69-896	直径: 25mm カットオン波長: 900nm	Edmund
ポルカドット ビームスプリッター	BPD254-G	直径: 25.4mm ビーム分岐比: 50%-50% ビーム入射角: 0-45°	THORLABS

1.2. 実験構成

図 11 に実験構成図を示す。波長 $1.52\mu\text{m}$ 、出力 20mW の分布帰還型半導体(DFB)レーザーを光源とし、ファイバーカプラーによって $95:5$ に光を分け、一方は PPLN モジュールにおいて 760nm に変換される。その後、二つの光波はダイクロイックミラーによって合わさり、長さ 200mm のガスセルを通り光検出器 (PD1) で電気信号に変換される。波長変調法を用いてロックインアンプで $2f$ 検波することでガスの吸収スペクトルが微分形状として測定される。また、レンズなどでの光干渉ノイズの影響を低減させるためにデュアルビーム系を構築した。

レーザーの波長変化率は、電流係数が $0.007\text{nm}/\text{mA}$ 、温度係数が $0.09\text{nm}/\text{K}$ であり、レーザーおよび PPLN モジュールはそれぞれコントローラーで電流と温度が制御され、安定性は 0.01mA および 1Ω (約 0.01°C)以下である。[8]

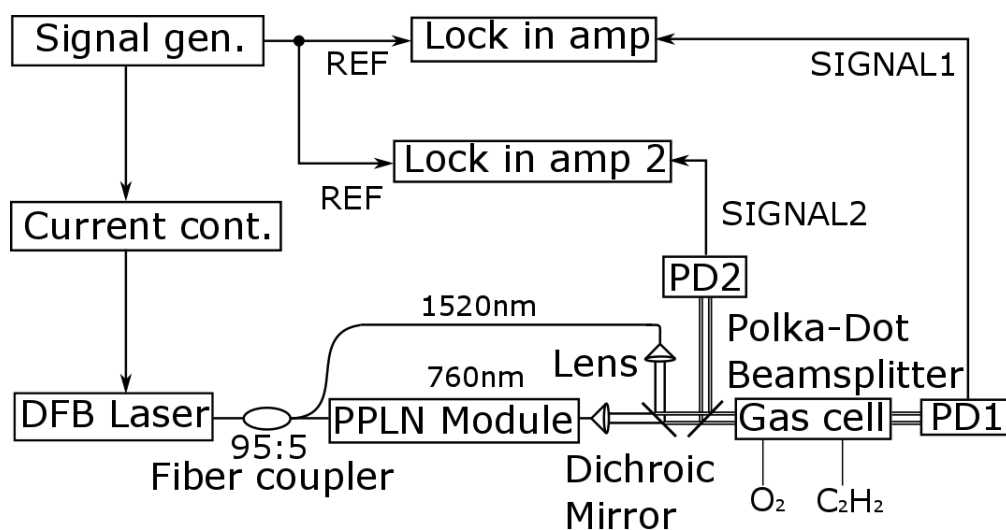


図 11 実験構成図

2. 吸収スペクトルの測定

2.1. 酸素の吸収スペクトル

図 12 に酸素の吸収スペクトルを示す。このときの変調振幅は 300mVp-p、変調周波数は 1kHz であり、光路長は 1m、濃度は 20% である。波長 760.445nm 付近と 760.56nm 付近で酸素の二次微分吸収スペクトルが測定されており、図 11 の実験系で酸素の吸収スペクトルが測定できることを確認した。

2.2. アセチレンの吸収スペクトル

図 13 にアセチレンの吸収スペクトルを示す。このときの変調振幅は 300mVp-p、変調周波数は 1kHz であり、光路長は 0.2m、濃度は 10% である。波長 1521.06nm 付近でアセチレンの二次微分吸収スペクトルが測定されており、図 11 の実験系で酸素の吸収スペクトルが測定できることを確認した。

2.3. 酸素とアセチレンの同時測定

図 14 に酸素とアセチレンの吸収スペクトルを示す。このときの変調振幅は 300mVp-p、変調周波数は 1kHz であり、光路長は酸素 0.2m、アセチレン 0.2m、濃度は酸素 20%、アセチレン 10% である。二波長による同時測定のため、横軸（下）は酸素の吸収スペクトルに対応する 760nm 帯、横軸（上）はアセチレンの吸収スペクトルに対応する 1520nm 帯を表す（以後、二成分ガスの吸収スペクトルのグラフ横軸には 760nm 帯の波長のみ記す）。酸素の吸収線は 760.44nm と 760.56nm、アセチレンの吸収スペクトルは 1521.03nm 付近でそれぞれ

見られ、本実験の条件では酸素の吸収スペクトルに比べてアセチレンの吸収スペクトルのほうが、信号強度が強い。

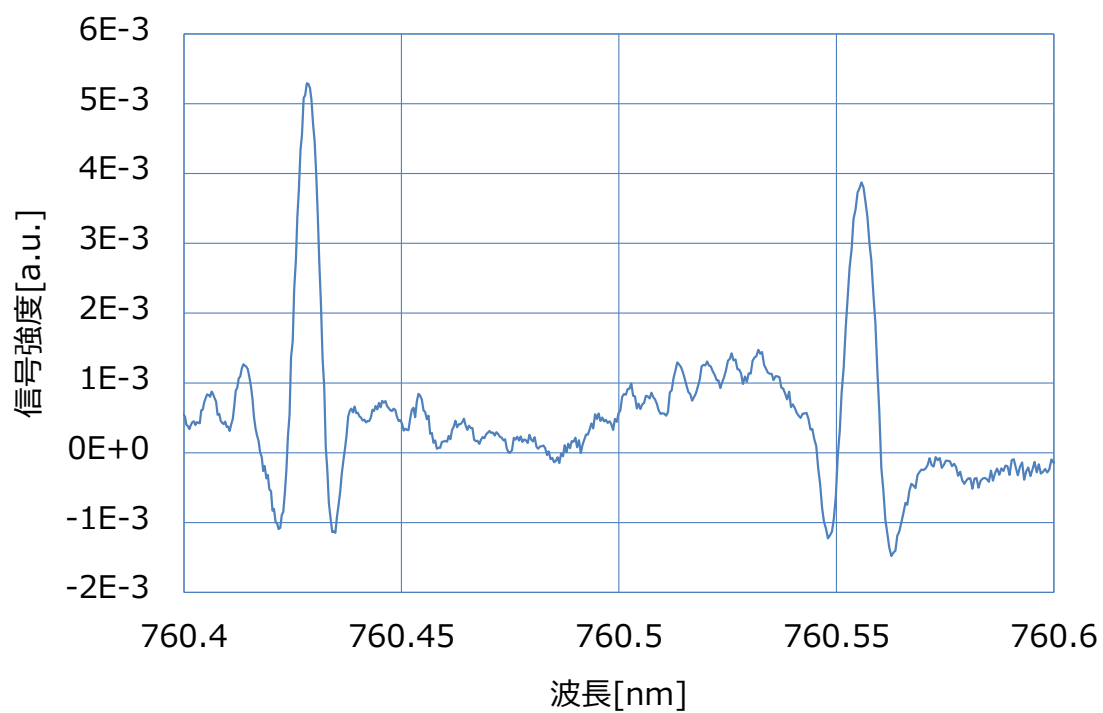


図 12 酸素の二次微分吸収スペクトル

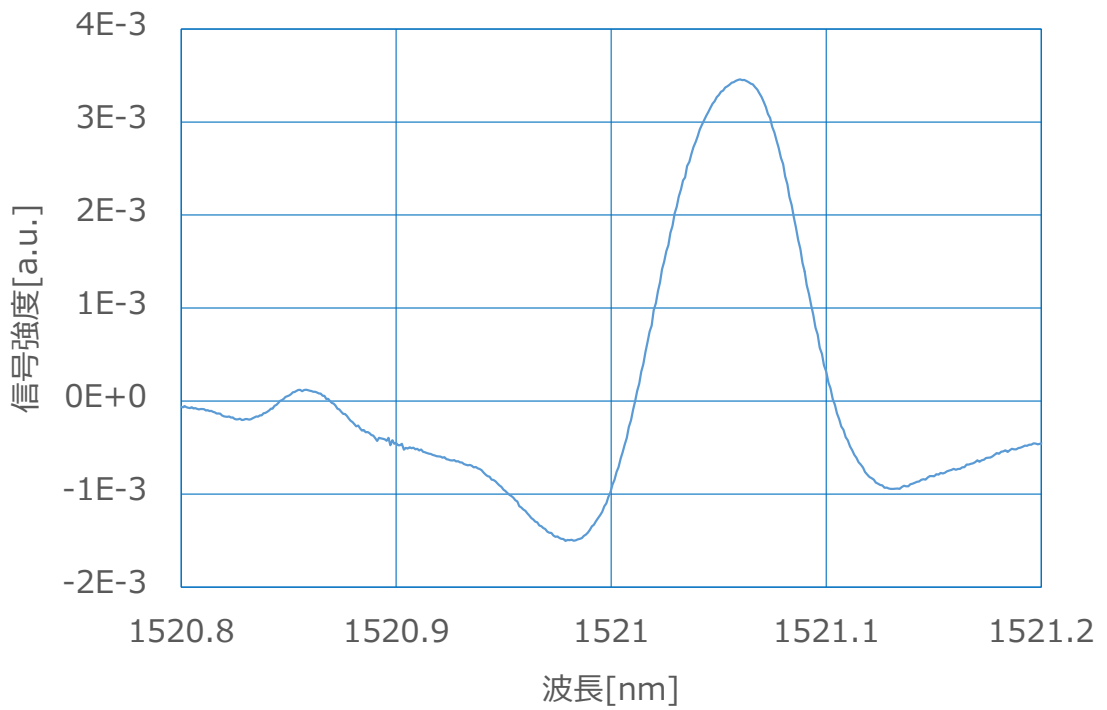


図 13 アセチレンの二次微分吸収スペクトル

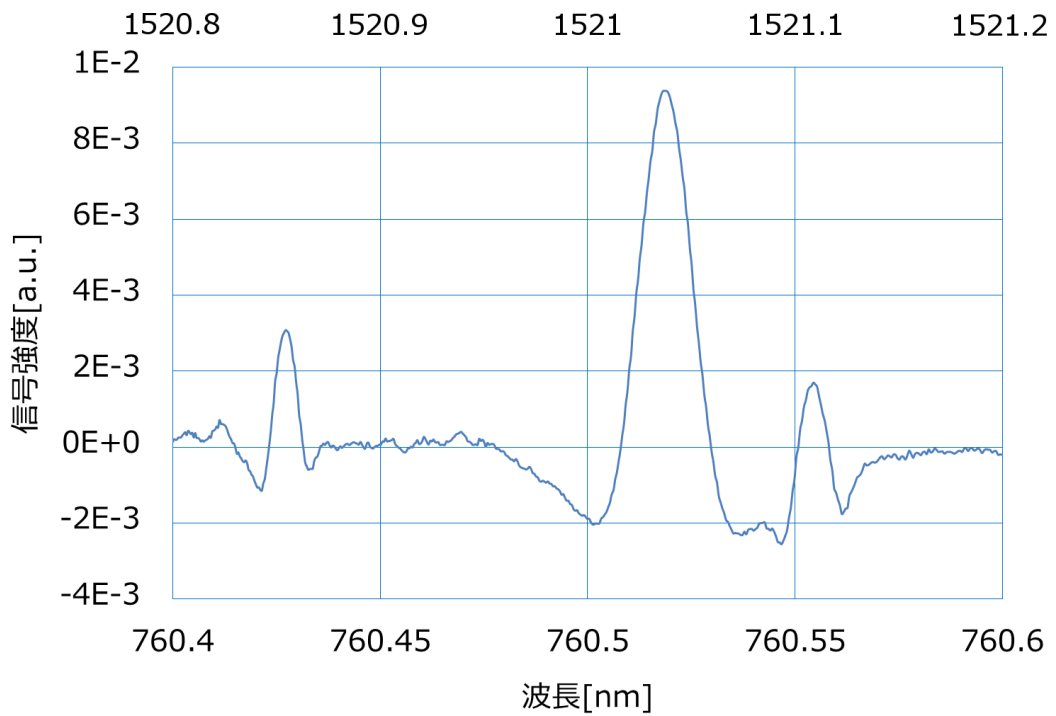


図 14 酸素とアセチレンの吸収スペクトル

3. 変調振幅を変化させたときの吸収スペクトル

図15に変調振幅を変化させたときの吸収スペクトルを示す。変調振幅を変化させると吸収強度と吸収線幅が変化し、760.56nmの酸素の吸収と1521.23nmのアセチレンの吸収が近くにあることを考慮すると、吸収線幅が広くなりすぎない変調振幅で測定しなければならないことがわかる。

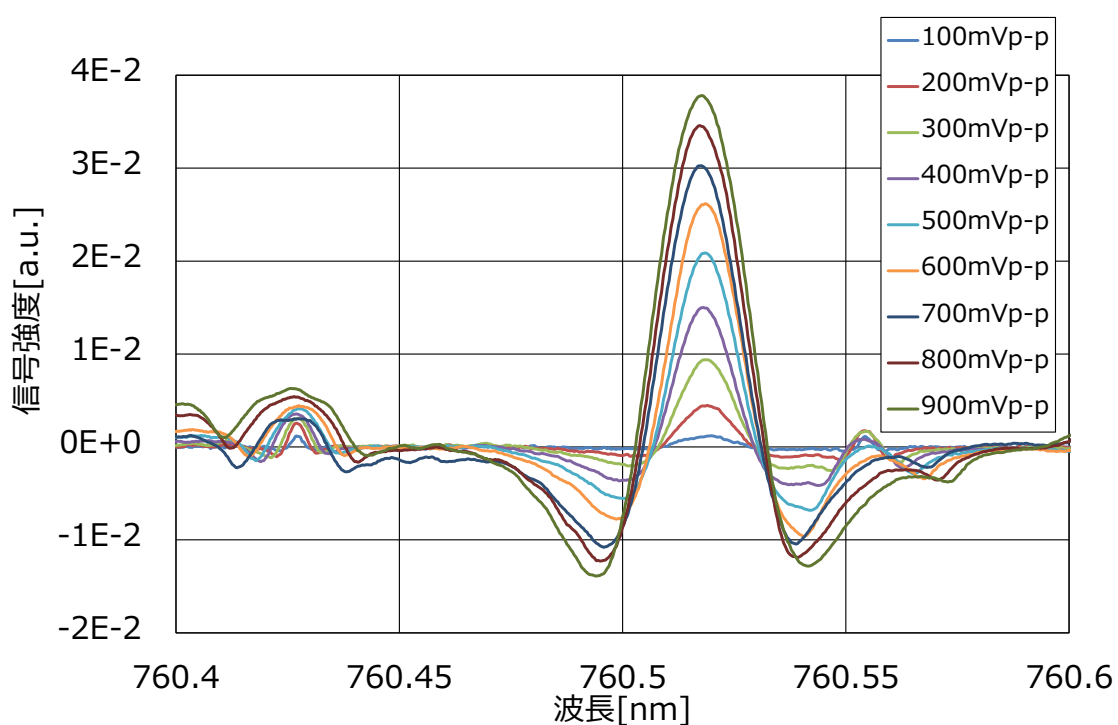


図 15 変調振幅の変化による吸収スペクトルの変化

4. 変調振幅と吸収信号強度

図 16 に変調振幅と吸収信号強度の関係を示す。吸収信号強度は、図 11 の実験系から得られる吸収スペクトルの二次微分波形の極小値の平均と極大値の差と定義した。測定対象

ガス以外のガスの影響を受けないように、酸素を測定する際には 1520nm 帯のレーザー光を、アセチレンを測定する際には 760nm 帯のレーザー光を遮断して測定をおこなった。

変調振幅を大きくすると吸収信号強度が強くなる傾向にあるが、酸素は 400mVp-p、アセチレンは 900mVp-p を超えると吸収信号強度が弱くなっていくことがわかる。変調振幅を大きくすると吸収線幅も大きくなり、酸素とアセチレンの吸収信号が重なってしまう。このことより、本研究での実験系ではアセチレンの吸収信号強度が最大にならないものの、二つの吸収信号が重ならず、かつ酸素の吸収信号強度が最大である 400mVp-p が変調振幅の値として最適であると考えられる。

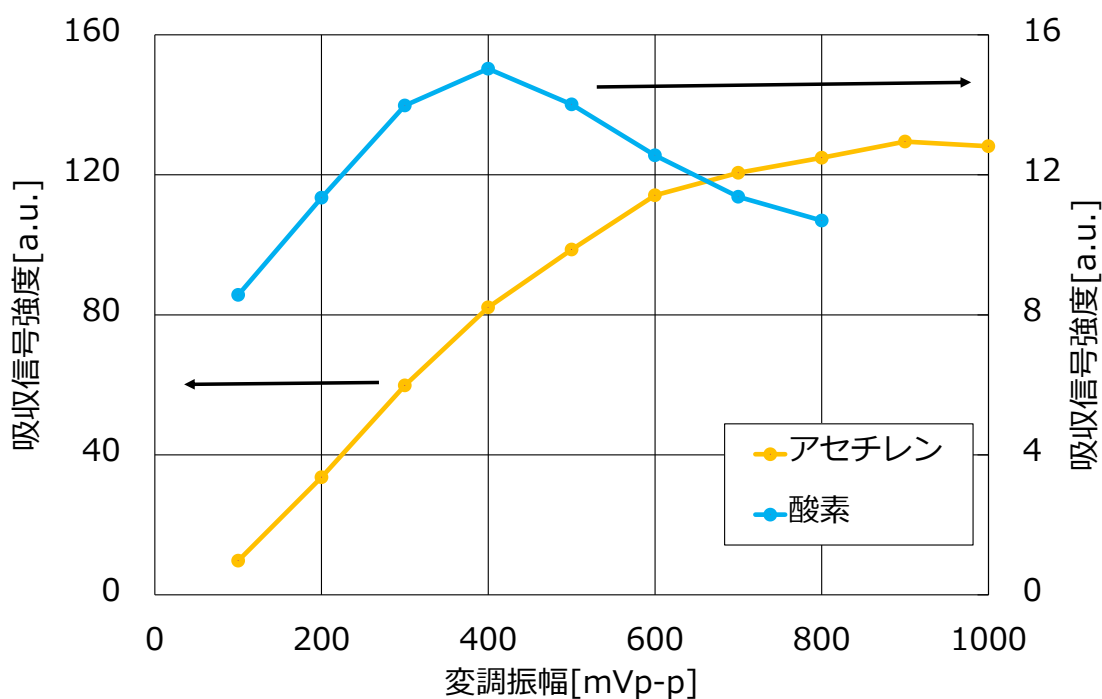


図 16 変調振幅と吸収信号強度

5. 測定限界の推定

図 17 に酸素濃度による吸収信号の変化を示す。酸素濃度が高い状態では吸収信号が大きく、低い状態では吸収信号が小さいことが分かる。また、吸収信号と濃度は比例の関係にあることが分かる。0%のときに吸収信号が 0.0162 であるが、これはセル外での光路中に存在する大気中の酸素による吸収信号であると考えられる。ノイズレベルを信号強度の標準偏差値とすると酸素の測定限界は 0.44% であると推定された。また、ノイズがガスの種類に影響されないと仮定した場合、吸収強度の比からアセチレンでは測定限界が 0.019% であると推定される。

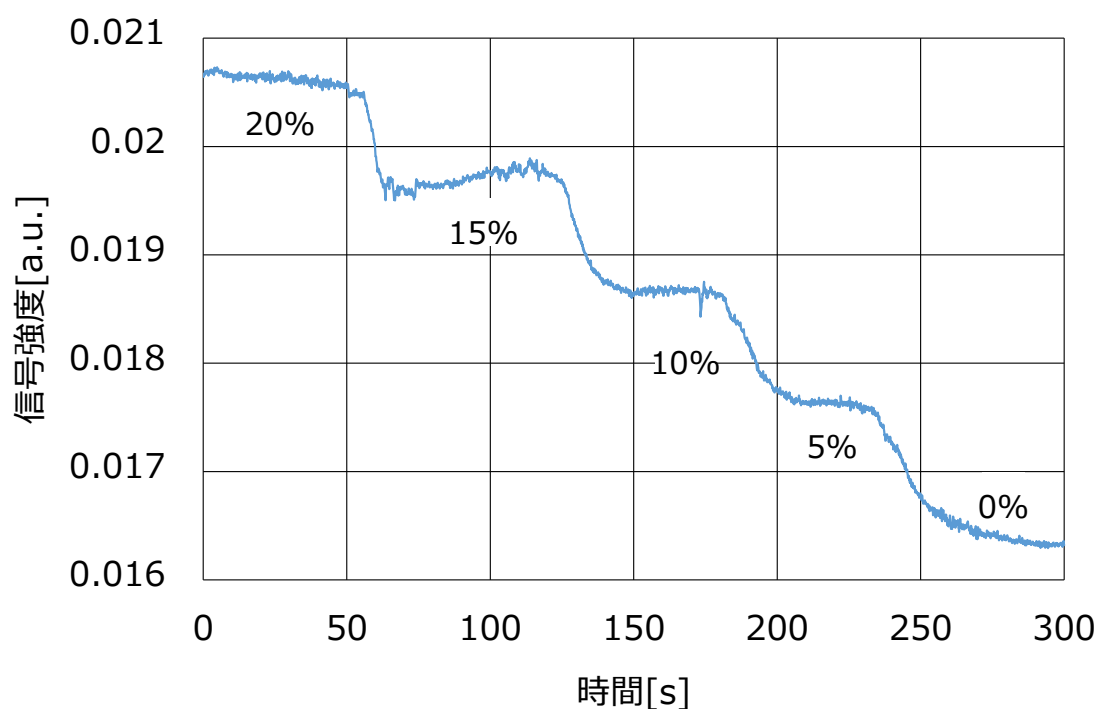


図 17 (a) 酸素の吸収信号の時間変化

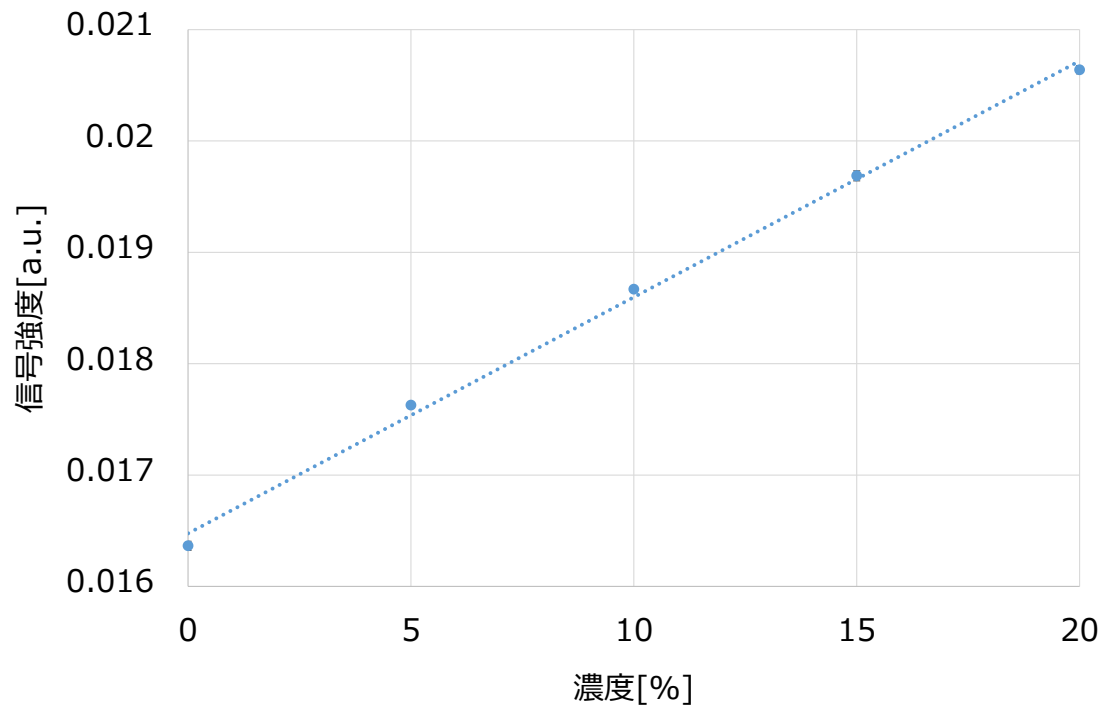


図 17 (b) 酸素濃度と信号強度

第5章 まとめ及び考察

光源として、光通信用 DFB レーザーと導波路型 PPLN モジュールを組み合わせたものを使用し、基本波と第二高調波を組み合わせた光を使うことによって、酸素とアセチレンを同時に計測することを試み、酸素の R11Q12 線、アセチレンの $\nu_1+\nu_3$ 振動回転遷移の R(7)線を同時に計測することができた。ロックイン検波する際の変調振幅の値によって吸収信号強度が変化することがわかり、400mVp-p のときに酸素の吸収信号強度が最大になることがわかった。

酸素濃度を変化させて、測定限界を推定する実験では、光路長 200mm であるこのシステムでは、酸素は 0.44%の濃度が測定限界であることが分かった。また、その結果よりアセチレンでは測定限界が 0.019%であると推定された。

将来的には、アセチレンと酸素だけではなく、波長変換素子を増やすことで多種のガス計測へと拡張していくことが可能になり、レーザー吸収分光法による複数種のガス検知システムを作ることが期待される。

第6章 謝辞

本研究に際して、国立高等専門学校由井四海准教授に3年間に渡ってご指導ならびに様々な経験する機会を与えて頂きました。心より深く感謝申し上げます。

参考文献

- [1]. 黒澤宏.“入門まるわかり非線形光学”. オプトロニクス社. 2008.
- [2]. 大津元一.“入門レーザー”. 裳華房. 1997.
- [3]. 平田照二.“わかる半導体レーザーの基礎と応用”. CQ 出版. 2001
- [4]. 栖原敏明.“半導体レーザーの基礎”. 共立出版株式会社. 1998.
- [5]. ソーラボジャパン総合カタログ. Vol.21.
- [6] 井関孝弥.“半導体レーザーを用いたメタンガス検出法に関する研究”. 福井大学学位論文. 2003
- [7]. L. S. Rothman and R. A. McClatchey, ”Updating of the AFCRL atmospheric absorption line parameters compilation”, Vol. 15, pp. 2616_1-2617, 1976.
- [8]. 由井四海,水本巖, 久世宏明.”光通信デバイスを利用した酸素ガス計測システムの開発”. 電気学会論文誌 C, Vol. 134, pp. 1703-1707. 2014.