

# Guest Forum

特集寄稿

## 第2回 堀場雅夫賞 審査委員講演

### レーザー分光の 高感度分析への応用 —キャビティリングダウン吸収分光法—



川崎 昌博  
Masahiro Kawasaki

京都大学大学院工学研究科  
教授  
理学博士

連続発振(CW)から超短パルス(フェムト秒)までのさまざまな特徴を生かして、レーザーは各種の物質の分析に利用されている。紫外・真空紫外・近赤外・可視レーザーによる応用例を紹介し、パルス発振色素レーザーを用いた光音響分光分析法(PAS: Photo-Acoustic Spectroscopy)やレーザー誘起蛍光法(LIF: Laser-Induced Fluorescence)による分析について述べる。半導体レーザーを使ったキャビティリングダウン吸収分光法(CRDS: Cavity Ring Down Spectroscopy)について詳細に解説し、レーザー誘起蛍光法(LIF)や光音響分光分析法(PAS)と比較すると共に、適用例を紹介する。更に、高度化CRDS法としてファイバーブラッググレーティング(FBG: Fiber Bragg Grating)とゲインスイッチ半導体レーザーを用いたCRDS分光法やエバネッセント光デバイスによるCRDS法を紹介し、最後に将来の展望として基板上の導波路を使ったCRDS法を紹介する。

### はじめに

レーザーは、1.5 μm程度の近赤外から、可視、紫外、真空紫外のいろいろな波長域のものが、連続発振(CW)から超短パルス(フェムト秒)までさまざまな動作モードの特徴を生かして、各種の物質の高感度分析に利用されている。これらレーザーの応用例を述べると共に、キャビティリングダウン吸収分光法(CRDS: Cavity Ring Down Spectroscopy)について詳細に説明する。

### 各種レーザーとその応用例

#### 紫外レーザーによる大気中粒子分析<sup>[1]</sup>

メガワット級のピークパワーを持つ紫外レーザー光のパルスを単一粒子に当てると、粒子やその上に付着した化合物が蒸発しイオン化することを利用して質量分析計で観測することができる。国立環境研究所で分析した黄砂の例では、黄砂そのものはシリカであるが、硫酸や硝酸系のイオンを観測している。また、海を越えて飛来した粒子

の表面からは塩素や $\text{NaCl}_2^-$ イオンなどが検出される。一方、風向きが変わり東京の方から飛んできた都市大気由来の粒子では炭素が検出されている。また、堀場製作所と名古屋大学は、自動車排ガス中の微粒子表面にある化学種のその場検出を行った。

#### 真空紫外レーザーによる軽元素原子の検出

紫外レーザーより短波長の100 nm近傍の真空紫外レーザーでは、軽元素や水素原子、更にハロゲンの検出が可能となる。

真空紫外レーザーを用いた装置構成例を図1に示す。大型のポンプレーザー(エキシマレーザー)で2台の波長可変色素レーザーを同時に励起し、発振した2つの色素レーザー光をKrやXeガスのセルに入れると、非線形光学効果により、真空紫外レーザー光が発生する。サンプルガスとしてオゾンを用いると分解して生じた酸素原子が直接観測できる<sup>[2]</sup>。

波長可変真空紫外レーザーにより、今までできなかった波

長領域での軽原子の直接測定が可能となった。

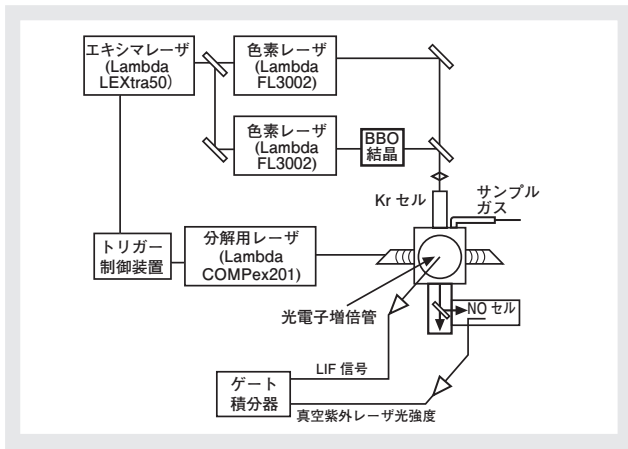


図1 真空紫外レーザーの構造

### 光通信用近赤外半導体レーザーを利用した高感度吸光分析

光通信用デバイスとして開発された半導体レーザーは、近赤外領域の波長を利用しており、低コストで使いやすく波長分解能が高いため、分光用に最適である。光路長を長くすることにより、高感度吸収分析として利用されている。この高感度化する工夫には、光路長を長くするキャビティリングダウン吸収分光法(CRDS)やレーザー光の発振波長を変調する変調分光法等がある。波長分解能が高いため、従来は質量分析法でしかできなかった二酸化炭素の同位体選別検出も、半導体レーザーを用いたキャビティリングダウン吸収分光法(CRDS)により可能となり、更に水にも利用されている。CRDS法については、後で詳細に説明する。

### パルス発振色素レーザーによる光音響分光分析(PAS)

パルス発振色素レーザーによる光音響分光分析(PAS: Photo-Acoustic Spectroscopy)が実用化されているが、これは物質がレーザー光を吸収するとその吸収された光エネルギーは最終的に熱となり発散される。この際に生じた音波をマイクロフォンを用いて分光分析する方法である。CWレーザーを用いる際は、キャビティの高度な設計が必要となる。しかし、パルスレーザーを用いる時には、その工夫は不要となる。質量分析法ではなくレーザーPASとCRDSによる水の同位体測定例を図2に示す。両者を比較してそれほど差のない結果が得られている。なお、

軽い水は蒸発しやすいため赤道付近と北極南極では同位体比が異なり、水の同位体を測定することによって、地球規模の水循環がわかる。

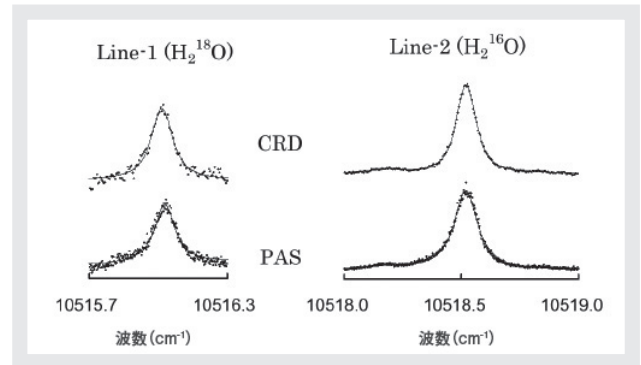


図2 水蒸気同位体測定

### 極微量物質のレーザー誘起蛍光分析(LIF)

物質、分子、原子が光ることを利用する発光分光法の感度は非常に高い。レーザー光を当てて発する蛍光を分析し物質濃度を検出するのが、レーザー誘起蛍光法(LIF: Laser-Induced Fluorescence)である。極微量しか含まない大気中の水銀の場合では、励起波長と観測波長が同一の253.7 nmにするとレーザー散乱光によるバックグラウンド信号が高くなり高感度分析できない。そこで図3に示すように、253.7 nmで励起した後、更に435.8 nmで励起し、励起状態間の遷移(546.1 nm)を観測することで、高い測定感度を得ることができる。この方法では、大気条件下での極微量水銀の検出が1~2秒ででき、オンライン観測も可能となる。

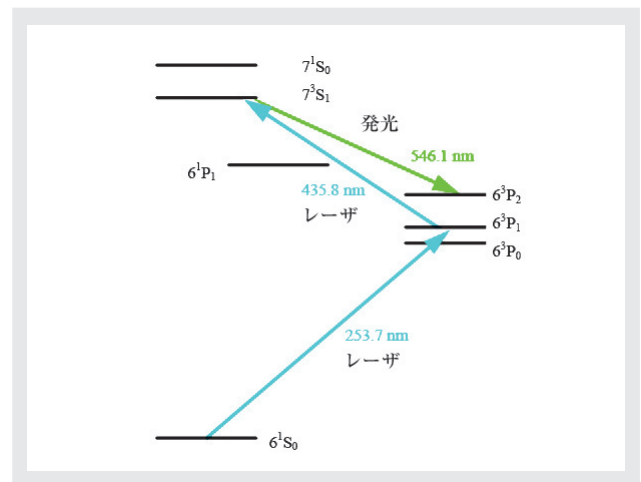


図3 水銀のエネルギー準位と遷移  
 上向矢印は励起レーザー光、下向矢印は観測波長。6<sup>1</sup>S<sub>0</sub>、6<sup>3</sup>P<sub>1</sub>などは、スペクトル線系列を表す記号で、S、Pの左肩の数字は多重度、右下は全角運動量子数、S、Pの前の数字は主量子数。

## キャビティリングダウン吸収分光法<sup>[3]</sup>

### 概要

キャビティリングダウン吸収分光法(CRDS)は、光吸収に基づいているので、発光しない物質を含めたあらゆる物質の解析に適用可能である。図4に示すように、レーザー光を高反射率反射鏡(反射率R≒99.99%)を用いた光学キャビティの中に閉じこめ、そのキャビティから漏れてくる光の時間的な減衰を観測することで、キャビティ内の試料の吸収を測定する。

一般的に光吸収法に基づく分析法の感度を上げる方法として、①長光路(~10 m)、②マルチパス(~100 m): 反射を利用して光路を多重化し実質的に光路長を長くする、③光トラップ(~10 km): 高反射率反射鏡を使用したキャビティによる、の3通りが考えられる。③は有効距離を10 kmまでとることができ、①に比べて1000倍もの高感度が期待できる。

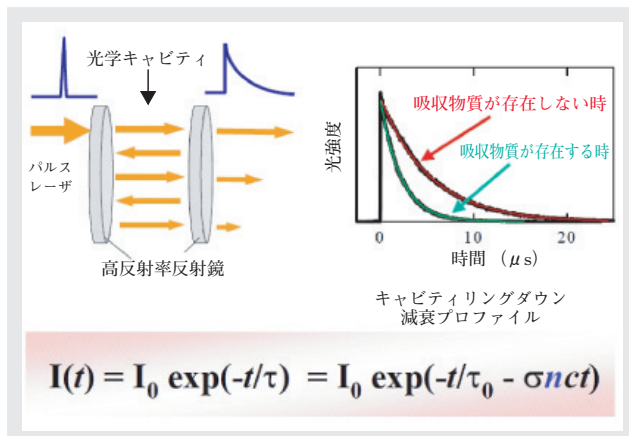


図4 キャビティリングダウン吸収分光法の原理  
 $I(t)$ ,  $I_0$ : 時刻  $t$  と  $t=0$  における漏れ光強度  
 $\tau$ : 吸収物質が存在する時のリングダウンタイム(光学キャビティ内に閉じ込められた光の減衰寿命)  
 $\tau_0$ : 真空中でのリングダウンタイム  
 $\sigma$ : 吸収物質の吸収断面積  
 $n$ : 吸収物質の数密度(単位体積あたりの個数)  
 $c$ : 光速

キャビティリングダウン吸収分光法(CRDS)の利点とその理由を、表1に示す。一般にパルスレーザーでは1%程度の出力変動は普通であるが、CRDS法では漏れ光強度減衰速度から吸収を求めるので、レーザー出力の変動に無関係である。これがCRDSの最大の特徴である。更には広い圧力範囲で高感度、高分解能であることなどから、気相、液相、固相、薄膜の分析といった広範囲の適用領域を持っている。

表1 キャビティリングダウンの利点とその理由

利点	理由
高感度	~10 km有効光路長により、~ $10^{-8}$ 吸光度測定可能
良い定量性	レーザー光強度変動に無関係
広い圧力範囲	分子線・大気圧・液相・薄膜
高分解能	$10^2$ - $10^5$ cm <sup>-1</sup>

\*: 細い線状となって真空中を直進する分子の流れ。

キャビティリングダウンの応用例を表2に示す。

表2 キャビティリングダウンの応用例

気相	●ラジカル
	●金属クラスター
	●プラズマ中のN <sub>2</sub> <sup>+</sup> SiやSiH <sup>3</sup>
	●同位体検出(H <sub>2</sub> <sup>18</sup> O, CO <sub>2</sub> )
液相	●ヘキサン溶液中のベンゼン
	●有機溶媒中のローダミン
	●有機溶媒中のアセチル化銅
固相	●非結晶性シリコンフィルム
	●C <sub>60</sub> フィルム
	●ヨウ素の単分子層薄膜

### 他方式との比較

#### レーザー誘起蛍光法(LIF)

CRDS法とLIF法との比較を表3に示す。発光分光法であるLIF法は、先に触れた水銀原子の場合のように感度は高い。しかし、吸収分光法であるCRDSは吸収断面積の正確なデータベースに基づいて絶対濃度算出が可能であるのに対して、LIF法は吸収量がわからないことから絶対濃度算出は原理的に不可能である。LIF法では、周囲分子との衝突による消光により、常圧の条件の下で微量成分を測定するにはかなりの工夫が必要である。また、H<sub>2</sub>OやCO<sub>2</sub>のように発光しないものは分析できない。更にLIF法では、測定対象分子が光分解してしまう場合には測定ができない。

表3 CRDS vs. LIF

	CRDS	LIF
	長光路吸収分光法	高感度発光分光法
絶対濃度算出	可能	不可
常圧条件下	可能	ほとんど不可
非発光ラジカル	可能	不可
位置分解能	低い	高い
屈折率変化ある時	不可	可能

### 質量分析法

質量分析法で水の酸素同位体<sup>18</sup>O(0.2%程度天然に存在)を分析する場合、試料導入系に水などが入ると途中で吸着するため、水の直接導入では正確な同位体比が得られない。そのため凍結真空処理を繰り返した試料にCO<sub>2</sub>を混ぜて保管し、平衡関係(H<sub>2</sub><sup>18</sup>O+C<sup>16</sup>O<sub>2</sub>⇌H<sub>2</sub><sup>16</sup>O+C<sup>16</sup>O<sup>18</sup>O)でCO<sub>2</sub>に移して測定する必要がある。50 mLという多量の試料が必要で処理時間もかかるが、CRDSは気相からの直接計測なので前処理の必要がない。

### 応用例

#### CO<sub>2</sub>濃度分布観測

宇宙からの人工衛星による地上のCO<sub>2</sub>スペクトル観測を考えると、密度差による衝突頻度の違いからスペクトルの広がりにごくわずかの差がある。このごくわずかの差に基づいて大気中のCO<sub>2</sub>の高度分布がわかる。

図5は、圧力とCO<sub>2</sub>スペクトルの広がりとの関係をCRDSで測定した例である。

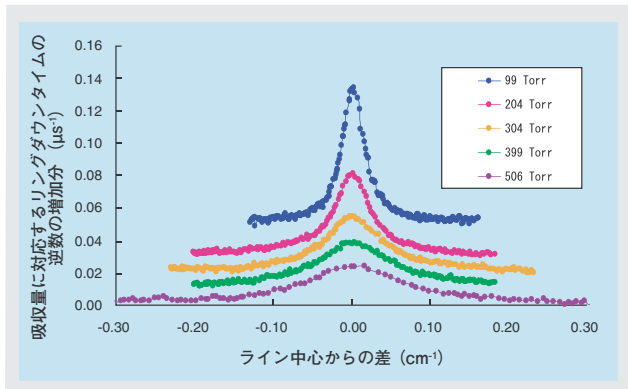


図5 CRDSによるCO<sub>2</sub>スペクトルの広がり測定

### その他の応用

半導体レーザーCRDSの応用例を以下に示す。

- ・微量ガスの検出 (CO (1.55 μm), CH<sub>4</sub>(1.65 μm), NH<sub>3</sub>(1.5 μm), HCHO(1.76 μm))
- ・アイソトープ比の決定 (<sup>12</sup>CO<sub>2</sub>/<sup>13</sup>CO<sub>2</sub>(1.6/2.0 μm), H<sub>2</sub><sup>16</sup>O/H<sub>2</sub><sup>18</sup>O (0.9/1.1 μm), HD<sup>16</sup>O/H<sub>2</sub><sup>16</sup>O/H<sub>2</sub><sup>18</sup>O (2.5 μm))

このように近赤外領域で観測可能であり、特にアンモニアやH<sub>2</sub>O等吸収係数が2 μm付近で高いものが多くある。これからは量子カスケードレーザー(QCL)を用いた赤

外域分析に注目していきたいと考えている。

### 高度化CRDS分光法

#### ファイバーブラッググレーティング(FBG)とゲインスイッチ半導体レーザーを用いたCRDS分光法<sup>[4]</sup>

ファイバーブラッググレーティング(FBG)を用いたCRDSの構成を図6に示す。これは、光ファイバーのコア中に直接グレーティングを作製することで、光ファイバー内に高反射率反射鏡を実現している。図のようにサンプル挿入部のファイバーを切って微量測定物を挿入し、そのリングダウン波形を見るものである。図7にFBGの模式図を示す。FBGの作製は位相マスク干渉によるエキシマレーザーでファイバーを溶かして作製する。

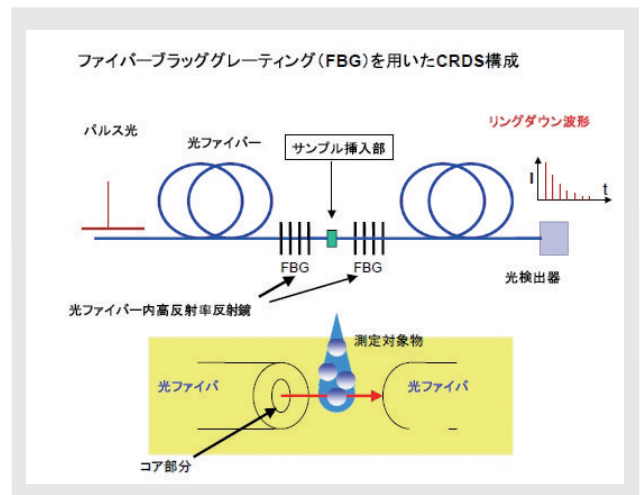


図6 ファイバーブラッググレーティング(FBG)を用いたCRDS構成

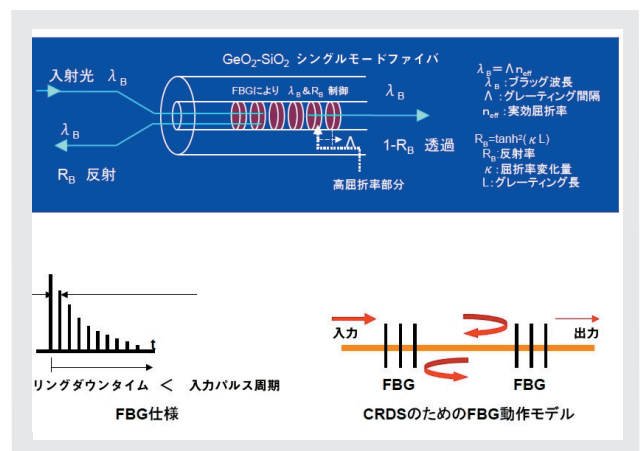


図7 キャビティリングダウン分光計測のためのFBGの模式図

一方、ゲインスイッチ半導体レーザーは、半導体レーザーの

CW光を音響光変調器(AOM)でパルス化するのではなく、従来から知られている方式であるゲインスイッチング法という方法で半導体レーザ光を直接パルス化することで、このゲインスイッチングのシングル・パルス(～30 ps)をキャビティに閉じ込めた時パルス幅が500 ns程度にストレッチされ、CRDSスペクトル測定が実際に可能になっている。

このFBGとゲインスイッチ半導体レーザを用いたCRDSでは、半導体レーザが光源で、光路をすべて光ファイバーで構成し、30 dB遮断率(反射率99.9%)のFBGを用いることで200回以上のリングダウンが可能となり、100 pLという極微量の液体サンプルの吸光度測定が行えた(図8)。

### エバネッセント波デバイスによるCRDS

ファイバーを切らずに加熱してファイバーの外層のクラッドを取り除き、コアだけを出すと光が染み出す現象(エバネッセント光)が見られることを利用したものに、エバネッセント波デバイスによるCRDSがあり、間隙を作ることによる接続損失を考慮する必要がない。この実験例と

しては、ファイバーをガラス管に入れ、一部を裸にして、水とエタノールの違いを見ると、水よりも屈折率が0.03だけ高いエタノールでは、光漏れが多くリングダウン波形減衰が速い結果を得た。これを使用して、例えば生体細胞内の深さ方向の吸収スペクトル測定に利用可能なファイバーCRDS分光法が考えられる。

### 超高感度吸収分光用光学系を基板上に集積した Lab-on-a-Chip (LOC) デバイス

FBG+ゲインスイッチ半導体レーザを使った高度化CRDSから、更に光導波回路をSi基板の上に直接作るCRDS-LOC(Lab-on-a Chip)ができないか検討中(図9)である。

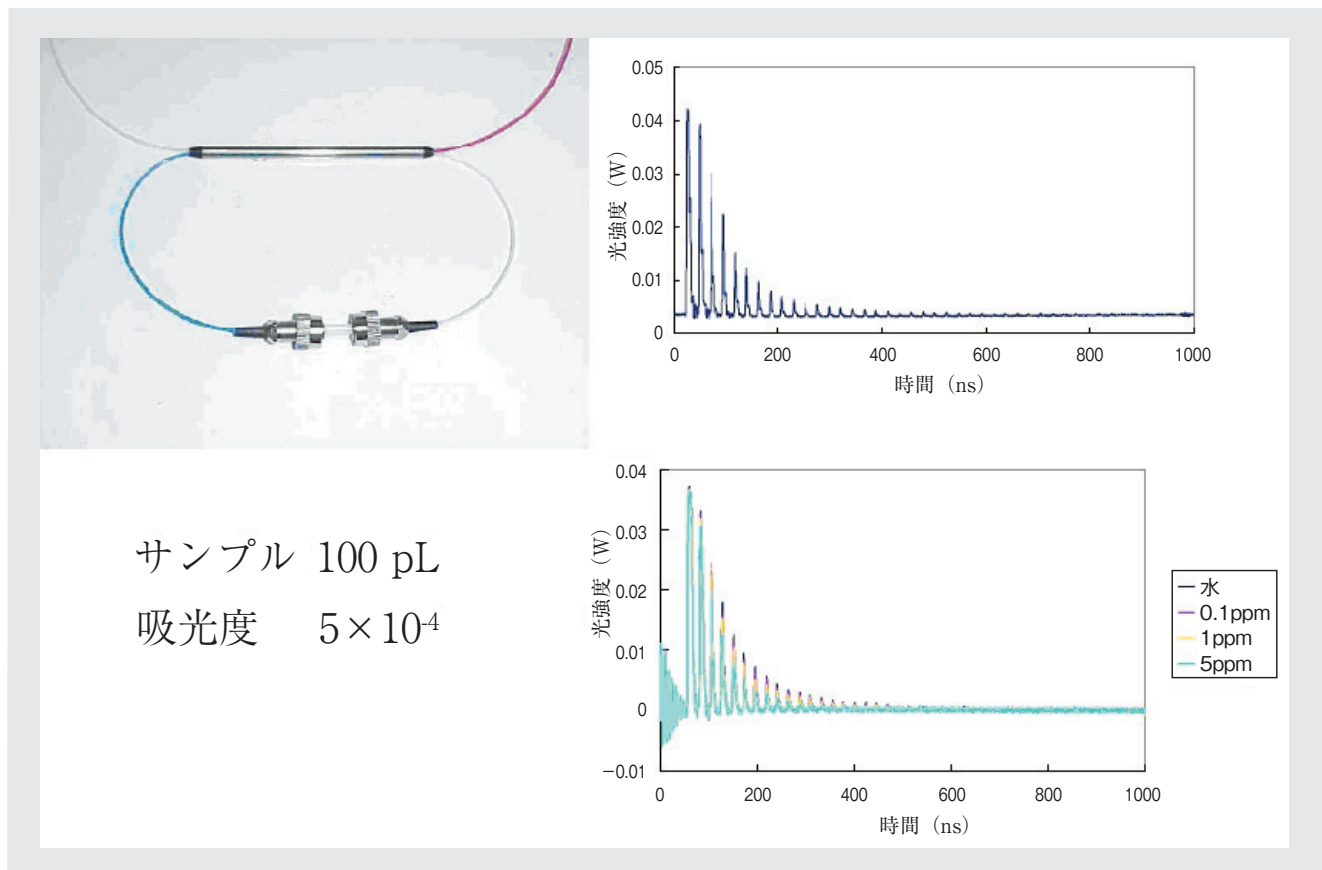


図8 微量サンプル検出デバイス外観とメチレンブルーCRDS測定データ

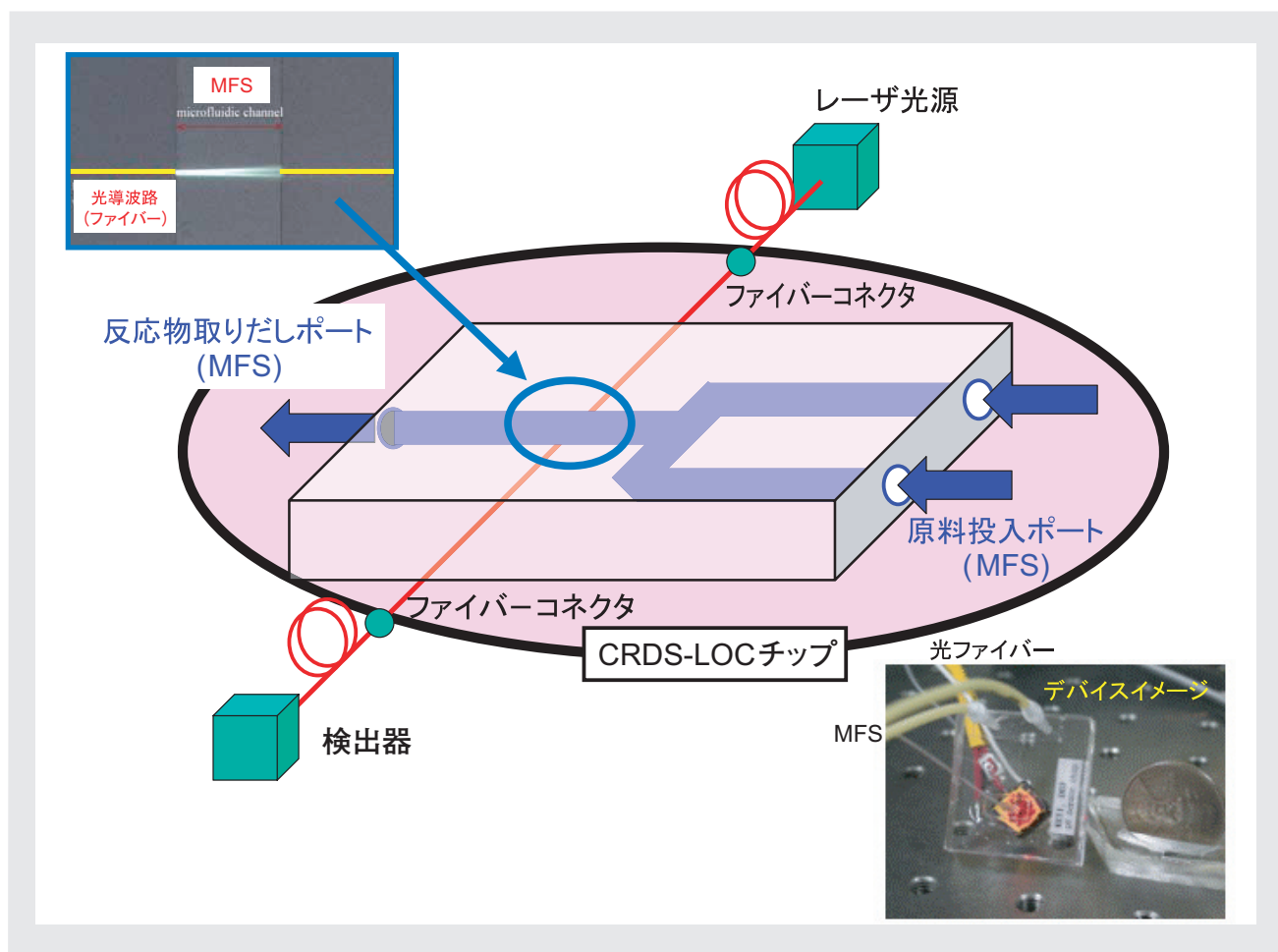


図9 CRDS-LOCチップ(平面導波路を用いたキャビティリングダウン吸収分光装置)

## おわりに

各種の波長領域で、さまざまな高感度分析が可能であるということをお話してきたが、近赤外領域の素子の開発が進み、安価になってきたことから、特に液相領域では高感度分析の一つであるキャビティリングダウン吸収分光法(CRDS)の使われる範囲が、今後広がっていくと考えている。

<堀場雅夫賞審査委員講演会(2005年5月30日)より抜粋>

## 参考文献

- [1] Yabushita, Matsumi, *Geophys. Res. Lett.*, **33**, L07876, 10.1029/2006GL025782 (2006).
- [2] Matsumi, Kawasaki, *Science*, **280**, 60 (1998).
- [3] 江波, 川崎, *レーザー研究*, **34**, 289 (2006).

- [4] 安達, 川崎, 京都府中小企業総合センター技報, **33**, 1 (2005).