四国電力，四国電力送配電，四国総合研究所
研究期報120（2024年6月）1－6

共振器増強ラマン分光法によるガス分析技術の開発

㈱四国総合研究所 電子アグリ技術部 市川 祐嗣
㈱四国総合研究所 電子アグリ技術部 横井 清人
㈱四国総合研究所 電子アグリ技術部 大井 信彦
㈱四国総合研究所 電子アグリ技術部 朝日 一平

キーワード： 半導体レーザ
共振器
ラマン分光
水素
混合ガス

Key Words： Diode laser
Optical cavity
Raman spectroscopy
Hydrogen
Gas mixture

Development of gas analysis technology using cavity-enhanced Raman spectroscopy

Shikoku Research Institute, Inc., Electronics and Agricultural technology Department
Yuji Ichikawa, Kiyohito Yokoi, Nobuhiko Ooi, Ippei Asahi

Abstract

We constructed an external cavity semiconductor laser by combining an AR (Anti-Reflection) coated laser diode that emits light in the blue-violet (center wavelength: 416 nm) region and a Fabry-Perot external cavity consisting of a pair of high-reflection mirrors, and demonstrated that it is possible to generate a strong standing wave of approximately 30 to 50 W inside the cavity when operating with an injection current of 60 mA. The power of this standing wave inside the cavity has reached a level sufficient to measure minute amounts of gas mixtures on the order of ppm in real time using Raman spectroscopy, and the gas analysis ability was confirmed through verification experiments using standard gases. The developed light source has the potential to be put into practical use as a Raman spectroscopy gas analyzer that is unprecedentedly compact, highly sensitive, and has a fast response. We plan to continue working towards its practical application.

1. 序論

1.1 研究開発の背景と目的

有毒ガス，可燃性ガス等の検知やプロセスガス分析，環境測定など，ガス分析技術は，民生用，産業用から研究開発用途まで広範な分野で必要とされる技術である。近年では，燃料としての水素やアンモニアの利用を推進する動きが加速しており，これらのガスを含む多種多様なガスを対象とした分析技術の開発が今まで以上に求められるようになってきている。

水素ガスは毒性はないが，爆発濃度範囲が 4～75%と広く，着火エネルギが小さいため，火災等の事故を未然に防ぐために迅速な漏洩検知が求められる。また，アンモニアガスはエネルギキャリアとして注目されつつあり，燃料としての実用化に向けた研究開発がさかんに行われているが，人体に対する毒性が高く，検知技術に対するニーズは高い。

著者らはこれまで，レーザを光源とするラマン分光法によるガス分析技術の開発に取組んできた [1)-3)]。レーザラマン分光法は，水素やアンモニアを含む多くのガス種のリアルタイム検知・同定が可能な非破壊・非接触の測定法であり，応答速度の速さや遠隔計測への拡張性など，他のガス分析手法にはない長所がある。

一方，ラマン分光法で観測対象となるラマン散乱光は極めて微弱な光であるため，迅速な漏洩検知や微量成分の分析に必要とされる測定感度を，ガスを対象とした測定において実現することは容易ではない。

ラマン散乱の強度は励起レーザの強度に比例するため，高出力のレーザを使用すればガスの高感度分析も可能であるが，安全性の問題や装置が大型化してしまうといった問題が存在する。

本研究では，これらの課題を解決するため，半導体レーザを光共振器によって増幅し励起光源として利用する新たな高感度ガス分析技術の開発に取組んだ。

1.2 レーザラマン分光法によるガス分析

ラマン分光法は，分子をレーザ等の光で励起することで発生するラマンスペクトルを観測する分光計測法であり，分子の種類や構造に関する情報を得られるため，化学分析の場で広く用いられている分析法である。ラマンスペクトルは，分子による非弾性散乱であり，励起光と異なる特定の波長に観測されるスペクトルである [4),5)]。ラマン分光法は，固体・液体・気体のすべてに適用可能であるが，気体（ガス）の場合には分子密度が低いため，ラマンスペクトルの測定にはピーク強度の高いパルスレーザや光電子増倍管等の高感度検出器がよく用いられる。

レーザを用いたガス分析手法としては，一般的には主に赤外波長域のレーザを使った吸収分光法がよく知られており，微量成分の高感度測定も可能であるが，レーザ波長を測定対象ガスの吸収線に精密に合わせて測定するため，複数種のガスの同時計測は難しく，また，多成分分析を行うためには波長可変レーザの実装や複数の装置の併用が必要となる。

これに対し，レーザラマン分光法では，単一波長のレーザ光源による励起によって，同時に多成分の測定が可能である。大気成分のラマンスペクトル測定例を図 1 に示す。横軸はラマンシフトと呼ばれる値であり，励起レーザの波長を基準として，観測されるラマンスペクトルの波長領域でのずれ量を単位 cm^{-1} で表したものである。ラマンシフトは散乱体である分子に固有の値であり，励起光の波長によらず常に一定の値を取る。また，ラマンスペクトルの強度はガス濃度に比例するため，濃度計測も可能である。

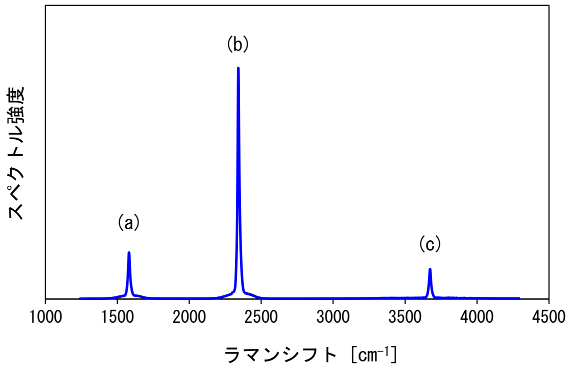

図 1　大気成分のラマンスペクトル
(a)酸素，(b)窒素，(c)水蒸気

分子のラマンスペクトルについては豊富な研究開発の蓄積とデータベースが存在するため，スペクトルの帰属により，成分が未知の混合ガス分析にも適用できる。しかしながら，ガスのラマン

スペクトルは前述のとおり一般的に極めて微弱なため，微量成分の測定には困難がある。レーザラマン分光法では，励起光源として使用するレーザ光の強度や安定性が測定精度を決定するため，高感度ガス分析を実現するためには，極めて品質の高いレーザ光源の開発が求められる。

1.3 共振器内分光法

本研究では，ガス測定感度を向上させるため，光共振器内部で増幅したレーザ光を励起光源として測定を行う共振器増強ラマン分光法に関する開発を行った。これはいわゆる共振器内分光法の一種である。

共振器内分光法は，これまで，主に赤外波長域でのガスの吸収分光測定における高感度化を目的とした開発が行われてきた。レーザを使った吸収分光測定では，ヘリオットセル等の多重反射セルを用いて光路長を増大し，測定感度を向上させる手法がよく行われているが，光共振器は，多重反射セルよりもさらに光路長の長いガスセルとして分光測定に利用することができる。例えば，赤外波長の半導体レーザを光源とする CRDS 分光法は，共振器を用いた吸収分光測定の代表的な手法であり，極微量成分を精度よく定量できるため，さかんに開発が行われている[6]。

ラマン分光法は，吸収ではなく，分子による散乱光を観察する分光計測法であるが，共振器をガスセルとして使用することで，レーザ光とガス分子が相互作用する距離を長く取ることができ，測定の高感度化が期待できる。

2. 光源の開発

2.1 光源の構成と動作原理

(1) 一般的なレーザ共振器の構成

光は電磁波の一種であり，一般には様々な波長・位相の波が混在しているが，レーザ光は特定の波長かつ位相の揃った光波であるため，直進性や可干渉性など通常の光にはない性質を示す。

一般に，レーザ光を生成するレーザ装置の内部には，電流や光照射等の励起によって発光するレーザ媒質と，媒質を取り囲むように配置された共振器ミラーが組み込まれており，レーザ媒質から発生した光を共振器内部に閉じ込めて増幅し取り出すことによってレーザ光を生成している。したがって，共振器はレーザ装置に必須の構成要素であると言える。

一組の鏡を向かい合わせにした形の共振器をファブリ・ペロー型共振器と呼び，多くのレーザ装置に発振器として用いられている。半導体レーザでは，通常，1 mm に満たないサイズの半導体素子（レーザダイオード）の両端面が劈開によってミラーを形成しており，素子そのものがファブリ・ペロー型共振器となっている。注入した電流による発光が素子の中で閉じ込められ共振することによってレーザ光が生成され，外部に放射される。一般的なファブリ・ペロー型レーザ共振器の構成を図 2 に示す。

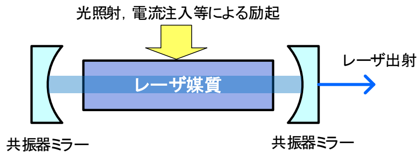

図 2　一般的なレーザ共振器の構成
（ファブリ・ペロー型）

(2) 開発したレーザ光源の構成

これに対し，本研究で開発を行ったレーザ光源は，出射端面に反射防止（Anti-Reflection: AR）コーティングを施し，素子単体でのレーザ発振が抑制されたレーザダイオードからの放射光を，外部に設置した共振器に入射させて発振させる，外部共振器型半導体レーザの一種である。開発したレーザ光源の光学配置を図 3 に示す。

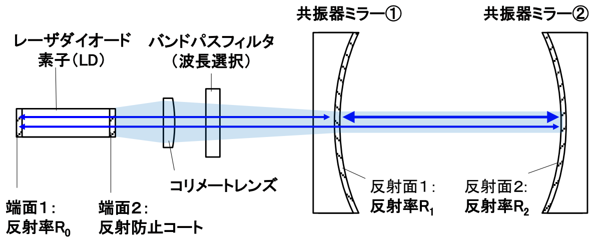

図 3　開発したレーザ光源の構成

レーザダイオードの端面 2 から放射された光はコリメートレンズで成形され，ファブリ・ペロー型の外部空洞共振器に結合される。端面 2 には反射防止コートが施されており，素子単体でのレーザ発振が抑制されている。共振器ミラー①の反射面 1 を透過した光が共振器内部で増幅され

るとともに，増幅された光が共振器から漏れ出してレーザダイオードに帰還し，光フィードバックとして作用する。CRDS 等の一般的な共振器内分光法では，レーザ素子と共振器の間にアイソレータを挿入し，半導体レーザ素子に共振器からの戻り光が帰還しないようにすることでレーザ波長を安定化させて測定を行うことが基本であるが，開発した光源では，共振器内部からの漏れ光をレーザダイオードに帰還させ，共振器の共振波長に受動的にロックさせて発振させることが特徴である。このとき，光学系全体は，レーザダイオードの裏側端面（端面 1），共振器ミラー①の反射面 1，共振器ミラー②の反射面 2 の 3 つの反射面からなる複合共振器を構成していると考えられる。光フィードバックによる受動ロックを作用させるためには，反射面 1 の反射率は反射面 2 の反射率よりもわずかに低く設定される必要がある。

この構成では，反射面 1 で反射して帰還する光と，共振器内部からの漏れ光が干渉するため，光フィードバックによる受動ロックが作用しないように思われるが，共振器とレーザ光の光軸を意図的にわずかにミスアライメントさせることで，干渉で強め合う成分のみをレーザダイオードの端面 2 に帰還させることが可能であり，これによって外部空洞共振器の内部に高強度の定在波を生成可能である。この現象は，1990 年代の終わり頃に米国の研究者によって初めて見出された現象であり [7]，その後，東海大学において研究開発が行われた [8] ことがあるが，これまでのところ，ガス分析技術として実用化された例はない。

この光源は，2 枚の共振器ミラー，コリメートレンズ，半導体レーザ素子，のわずか 4 つの光学素子によって構成される極めてシンプルな光学系によって，共振器内部に高強度の定在波を生成可能であるため，ガスのラマン分光測定用光源として，非常に優れた光源であると言える。また，出射端面に反射防止コートの付いていない一般的なレーザダイオードから放射されたレーザ光を外部共振器に効率よく入射させるためには，共振器の共振波長と半導体レーザの発振波長を精密に一致させる必要があり，共振器ミラーの一方にピエゾ素子を取り付け，光強度をモニタリングしながら電気的にフィードバック制御を行うことで共振器の長さを精密に調整したり，半導体レーザの駆動電流を変調させてレーザ波長を微調整したりする必要がある。これに対し，この光源では，電気的なフィードバック制御等を行うことなく，光フィードバックによる波長の受動ロックのみによって安定的に強度の高い定在波を生成できるため，より簡便な構成の分析装置として実用化できる可能性があると考えている。

2.2 光学素子の選定

吸収分光法によるガス分析では，測定対象となるガスの吸収線に応じた波長のレーザを選定して使用する必要があるが，ラマン分光法では，励起波長に制約はない。ラマン散乱の強度は励起光の波長が短いほど強いため，なるべく波長の短いレーザを光源として利用すると測定感度向上に有利である。これまで行われてきた同様の原理に基づく研究開発では，赤色の可視半導体レーザが光源として使用されていたが，近年の技術開発の進展により，より波長の短い青色領域で発光するレーザダイオード素子が利用可能となり，共振器ミラーについても，同様に青色領域で高い反射率のものが調達可能となってきていることから，青色波長域で動作する装置を構成することとした。実験装置の構築に使用した共振器ミラーとレーザダイオード素子の外観を図 4 に示す。

図 4　使用した共振器ミラーとレーザダイオード

レーザダイオードは日亜化学社製 NDVA416T（中心波長 416 nm，定格駆動電流 75 mA，定格最大出力 45 mW）を使用した。出射端面に反射防止コートの付いた外部共振器構築用の製品であり，φ 5.6 mm の TO-Can パッケージ内に封止されている。共振器ミラーは，可能な限り反射率の高いものが望ましいため，米国の Five Nine Optics 社に製作を依頼し，波長 416 nm 付近での反射率が入射側のミラーでは 99.97%，終端側のミラーでは 99.999%となる高反射ミラーを調達した。ミラー外径はハーフインチ（12.7 mm），反射面と反対の

面には反射防止コートが施されている。

2.3 光源の構築と動作実証

これらの光学素子を使って検証実験系を構築し，外部共振器によるレーザ光の増幅を確認する検証実験を行った。レーザダイオードは温調制御付きのマウントに取り付け，コリメートレンズの位置を調整してレーザ光が外部共振器の空間モードに効率的に結合するようにアライメントを調整し，さらに光フィードバックが機能するように戻り光の状態を確認しながら慎重に光学系全体を調整することで，共振器内に高強度の定在波が生成できることを実証した。実験で発生させた共振器内定在波を図 5 に示す。共振器内部の明るい紫色の輝線は，増幅されたレーザ光による大気分子のレイリー散乱光（レーザ波長と同波長の散乱光）である。

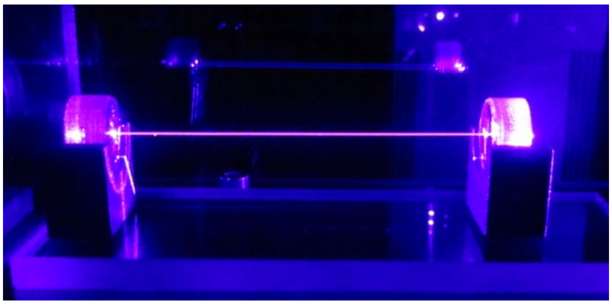

図 5　外部共振器内に生成された定在波

図 5 の実験において，終端側のミラー（反射率 99.999%，透過率 10 ppm）を透過して漏れ出すビームのパワーを測定したところ，0.3 mW 程度であったため，ミラーの透過率 10 ppm から計算すると，共振器内部での光パワーは 30 W 程度になっていると推定される。レーザダイオードの駆動電流は 60 mA，レーザダイオード単体での光出力は 30 mW 以下であるため，外部共振器と組み合わせることにより，1000 倍以上のパワーの定在波を生成可能であることを実証した。光フィードバックの調整を含めた光学系全体のアライメントを精密に調整する必要があるため，パワーが最大となる最適点を見出すことは容易ではないが，適切に調整することで，これまでに，最大で 100 W を超える共振器内光パワーが得られることを確認している。

3. ガス分析能力の検証

3.1 ガスセル型共振器の開発

共振器内部にガスを導入し，ラマン分光測定の基礎試験を行うため，共振器ミラーを内蔵したアライメント調整型のガスセルを製作した。製作したガスセル（共振動作時）の外観を図 6 に示す。

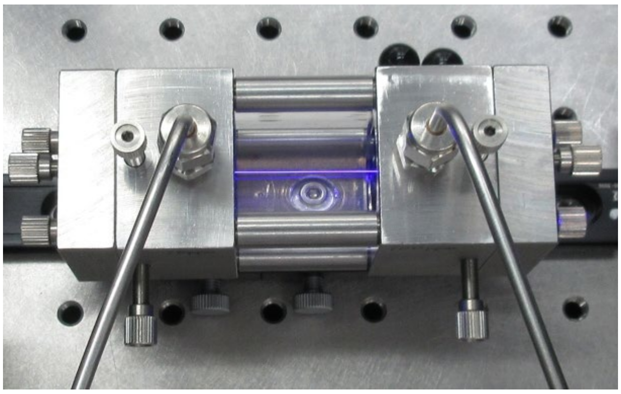

図 6　ガスセル型共振器

ガスセル両端の金属部分に共振器ミラーがそれぞれマウントされており，共振器の内側に測定ガスを導入できるようになっている。中央部分は石英ガラス製の窓となっており，光軸と直交する方向からラマンスペクトルを観測する。図 6 では，大気によるレイリー散乱が窓越しに目視できる。

3.2 ガス分析試験結果

開発した光源を使ったラマン分光測定でのガス分析能力を評価するため，標準ガスを上記のガスセルに導入し，検証試験を行った。水素ベースメタン 100 ppm の標準ガスを大気圧でセル内に充填し，観測窓からラマンスペクトルをマルチチャンネル分光器で測定した結果を，図 7 に示す。

比較のため，メタンを含まない純水素およびラマンスペクトルの発生しないアルゴンを充填した場合のスペクトルも示した。横軸のラマンシフト 2900 cm^{-1} 付近の大きなピークがメタン 100 ppm のラマンスペクトルであり，水素ガス中の微量成分を精度よく分析可能であることを検証できた。図 7 のスペクトル測定に要した計測時間は 1 分であり，短時間で微量混合ガスを分析可能な技術であることを実証した。この他，水素ガスそのものの測定についても，標準ガスを用いた試験により，1 分以内に 1 ppm 以下の分析が可能であることを確認している。

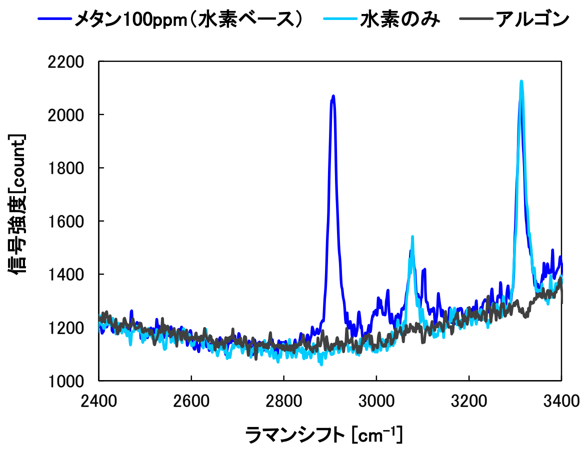

図 7　水素ベースメタン 100 ppm のラマンスペクトル測定結果

4. まとめ

青紫色（中心波長 416 nm）領域で発光する反射防止コート付きレーザダイオードと，一対の高反射ミラーからなるファブリ・ペロー型外部共振器を組み合わせた外部共振器型半導体レーザを構築し，注入電流 60 mA での動作時に共振器内部に 30～50 W 程度の強力な定在波を生成可能であることを実証した。この共振器内定在波のパワーは，ラマン分光法によって ppm オーダの微量混合ガスを実時間測定するのに十分な水準に達しており，標準ガスを用いた検証実験によってガス分析能力を確かめた。開発した光源は，これまでにない小型・高感度・高速応答を実現するラマン分光方式のガス分析計として実用化できる可能性があり，社会実装に向けた取り組みを継続していく予定である。

[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（JPNP 18011）の結果得られたものです。

また，同委託業務における共同研究者として，数々の貴重な助言をいただきました東海大学の山口先生，千葉大学の椎名先生に，この場を借りて深く感謝申し上げます。

[参考文献]

1) 二宮英樹，朝日一平，杉本幸代，島本有造：「ラマン散乱効果を利用した水素ガス濃度遠隔計測技術の開発」，電気学会論文誌 C，Vol. 129，No. 7，pp. 1181-1185 (2009)
2) 朝日一平 他:「低出力レーザによる水素ガス濃度遠隔計測」, 電気学会論文誌 C, Vol. 130, No. 7，pp. 1145-1150 (2010)
3) 杉本幸代，朝日一平：「コヒーレントアンチストークスラマン散乱による漏えい水素ガス検知技術（第 1 報）」，四国電力，四国総合研究所 研究期報, No. 116, pp. 31-40 (2022)
4) 濱口宏夫, 岩田耕一 編著:「ラマン分光法」, 講談社（2015)
5) Derek A. Long: “The Raman Effect”, John Wiley and Sons, pp. 3-152 (2002)
6) Gianluca Gagliardi, Hans-Peter Loock: “Cavity-Enhanced Spectroscopy and Sensing”, Springer (2014)
7) David A. King and Richard J. Pittaro: “Simple diode pumping of a power-buildup cavity”, Optics Letters, Vol. 23, No. 10, pp. 774- 776 (1998)
8) Sato et al.: “Simple Real Time Trace Nitrogen Dioxide Detector Based on Continuous-Wave Cavity Ringdown Spectroscopy Using Passively Locked External Cavity Diode Laser”, Japanese Journal of Applied Physics, Vol. 47, No. 8R, pp. 6478 (2008)