

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 30 年 6 月 7 日現在

機関番号：82706

研究種目：基盤研究(B) (一般)

研究期間：2015～2017

課題番号：15H03756

研究課題名(和文) レーザー技術と光通信技術の融合による高感度同位体分光法の探索

研究課題名(英文) High-sensitivity detection of stable isotopes by laser and photonic technology

研究代表者

坂井 三郎 (SAKAI, Saburo)

国立研究開発法人海洋研究開発機構・生物地球化学研究分野・技術研究員

研究者番号：90359175

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 12,800,000円

研究成果の概要(和文)：本研究では「半導体レーザー」技術と「光ファイバデバイス」技術の融合による同位体分子種の中赤外レーザー・ファイバ分光装置の開発を目指した。中赤外量子カスケードレーザー、中赤外ファイバ、中赤外コリメータ、小型セル、中赤外受光器を備えたプロトタイプ of レーザー発振・受光試験の結果、小型セルによるフリンジの増大という課題を残したものの、中赤外ファイバ・コリメータを介した量子カスケードレーザー発振・受信自体は良好な結果が得られた。このことから、光学レンズ系によらない、ファイバシステムの構築が中赤外域においても十分に可能であることが明らかとなった。

研究成果の概要(英文)：The purpose of this study is to develop a mid-infrared laser spectrometer with "mid-infrared" optical fiber technology for detection of isotopologues. The laser oscillation and detection test with a mid-infrared quantum cascade laser, a mid-infrared fiber, a mid-infrared collimator, a small cell, and a mid-infrared detector showed that the laser oscillation-detection result through the mid-infrared fiber and collimators was good, however a fringe increase due to a small cell was found. As the results, the fiber-based laser spectroscopic system, without using the traditional optical lens system, could be possible even in the mid-infrared region.

研究分野：同位体地球化学

キーワード：レーザー分光 中赤外 安定同位体

1. 研究開始当初の背景

人間圏を含む地球生命圏の未来を、信頼できる科学的知見に基づいて予測するためには、過去から現在に至る地球や惑星の地質試料や環境物質を高い時間・空間分解能で分析することが必須である。それを支える高度な分析技術の進歩は欠かせない。地球惑星科学分野において、軽元素の同位体分子種（アイソトポマー）は様々な分子の循環を推定する上で非常に有効な指標として利用されており、その分析技術は高分解能化・微量化が進んだ。しかし、存在量が ppm レベルの微量なアイソトポマーの検出や質量が非常に近い分子間を区別するためには、大型で高価かつ構造が複雑な超高分解能扇形磁場型質量分析計などが必要になってくる（例えば Eiler et al., 2013）。

一方で「光技術」を応用した環境計測技術は、より正確で高感度の可搬型（航空機、船舶、宇宙探査機などに搭載）の環境計測法として、最近 10 年間で飛躍的に発展してきた。とくに温室効果ガスの例で知られているように、中赤外域には分子間振動に起因した強い光の吸収があり、気体の構成原子や分子構造によって吸収波長が異なるため「分子の指紋領域」と呼ばれている（図 1）。そのため、中赤外レーザーによる吸収分光法はアイソトポマーをはじめ微量成分の高感度計測法として大変有望である。実際に質量分析では検出が困難な ppb レベルの微量のアイソトポマーの高精度検出の研究が展開されつつある（Nelson et al., 2008）。

研究代表者は、この光計測技術に着目して、炭酸塩のアイソトポマーによる新しい

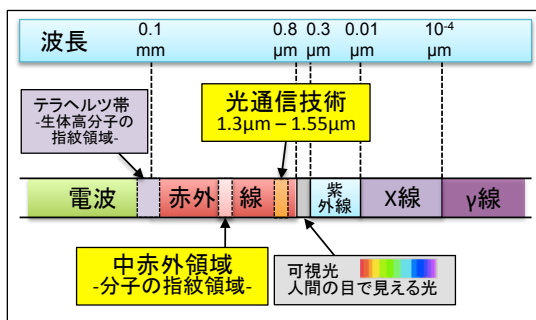


図 1. 光通信に用いられる波長域と中赤外領域の位置関係。光通信技術の中赤外領域への応用は始まったばかりで、新しい環境計測技術として有望である。

温度指標の確立を目的として、高出力で出力安定性のよい中赤外量子カスケードレーザーを用いた CO₂ のアイソトポマーの高感度吸収分光法の開発を進めてきた（若手研究(A) (H23-25):代表）。特に、炭酸塩鉱物から抽出した CO₂ 中の重い同位体同士の結合度 (¹³C-¹⁸O 結合) が炭酸塩を形成する時の正確な温度指標になることに着目して（Urey, 1947; Ghosh et al., 2006）、¹³C-¹⁸O 結合をもつ存在度 45ppm という微量の ¹³C¹⁸O¹⁶O の高感度検出を試みた。その結果、質量分析法の 2 桁以下のサンプル量で質量分析計と同等の測定精度を得ることに成功した(Sakai et al., 2014)。さらに、メタン(CH₄) 分子にも同じ原理が当てはまることから（Urey, 1947）、海底下環境のメタンの生成温度を推定するための ¹³C-D 結合を持つメタン分子 (¹³CH₃D) の検出法の開発も進めている（基盤研究(B)(H26-28):メタン同位体分子温度指標を用いた海底下地殻内環境の調査: 26287128: 分担)。これらの研究で、レーザー吸収分光によるアイソトポマーの高感度計測のポテンシャルを証明した(Sakai, et al., 2014; Ono et al., 2014)。このような光による環境計測技術の発展の背景に大きく 2 つの要因が挙げられる。1 つ目は「半導体レーザー技術」の躍進で、半導体レーザーの高出力化、安定化、小型化が進んだ。同時に、近年の地球温暖化に代表される温室効果ガスなどの大気中のガス分析の需要を背景に、1980 年代から始まった光通信に使われてきた短い波長域 (1.3~1.55 μm 帯) から中赤外光域 (2~5 μm) へのレーザー発長の長波長化が進み、現在では紫外域~赤外~テラヘルツ域と光の波長域をほぼ網羅するに至っている（図 1）。2 つ目は光計測技術に応用可能な「光通信技術」の進歩である。私たちが生活を営む上で光通信技術は密接に関わっており、光伝達・増幅・波長選択の機能をもつ「光ファイバデバイス」の技術革新は目覚ましい。レーザー発振の長波長化に伴い、光ファイバデバイスも長波長化が進み、赤外分光への応用が可能となりつつある。

2. 研究の目的

本研究の目的は、これらの先端の光技術に着目し、「半導体レーザー」と「光ファイバデバイス」を融合することで、Nelson et al. (2008)や Sakai et al. (2014)の従来型のレーザー分光装置の性能を超える高感度でアイソトポマーを検出する中赤外レーザー・ファイバ分光装置を開発することである(図2)。21世紀はフォトンクス(光科学)の世紀と言われるように、光科学技術の発展は目覚しく、青色LEDのノーベル賞受賞がそれを物語っている。しかし、地球惑星科学の分野では、光の持つポテンシャルを十分に活用しているとは言えない。本研究を起爆剤として質量分析などの従来の計測技術からのブレークスルーを目指した。

3. 研究の方法

本研究では、従来の質量分析法によらない「半導体レーザー」技術と「光ファイバデバイス」技術の融合によるアイソトポマーの高感度レーザー・ファイバ分光装置を開発する。計測対象は、地球惑星科学分野で重要であり、研究代表者が質量分析と従来型のレーザー吸収分光による計測実績のあるCO₂を対象とした。さらに光ファイバカプラを検討することで、多成分同時分析法の可能性も検討した(図2)。

以下の順で実施する：(1)CO₂のレーザー光の適切な吸収波長帯を選定、(2)それに基づくレーザー・ファイバ分光装置の製作、(3)制作した装置の性能実験を実施した。

4. 研究成果

(1) 光源と検出器

光源については、浜松ホトニクス社製の量子カスケードレーザーを採用し、吸収強度が強く、実績の多くある4.3 μ m帯とした。詳細な波長域はHITRAN-PCによるシミュレーションで最適波長域を決定した。検出器は、VIGO製の中赤外検出器を選定した。レーザードライバはWavelength electronics社製を使用した。これらの動作試験の結果、研究代表者が所有するレーザー分光装置(Sakai et al., 2017)と同等の感度・制御性を得た。

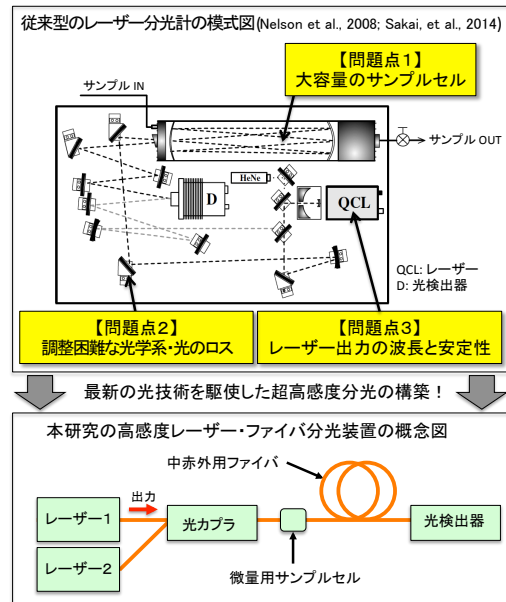


図2. 出力が安定な高感度半導体レーザーを採用し、光ファイバにより従来型の光学系の微変化による影響をなくす。サンプルセルは長い光路長を確保しつつ小容量化させる。光カプラにより複数のレーザーによる多成分同時分析を目指す。

(2) 中赤外ファイバデバイス

中赤外ファイバはシングルモードファイバ(コア径 9 μ m)とマルチモードファイバ(コア径 100 μ m)を導入した。当初、光ファイバ末端の光損失を最小限に抑えるための中赤外域のコーティングが可能な業者がなかなか見つからなかったが、研究最終年度にようやく可能となり実装に間に合わせる事ができた。光源、検出器とファイバを接続するのに必要な中赤外ファイバコリメータについては特注レンズを採用することで実装することができた。小型セルについては、研究代表者の設計によるセル(約 5cc)と市販の小型セル(約 17cc)を導入した。中赤外域における光カプラは、まだ市場には出ておらず、海外の先端ファイバ技術を持つ会社と打ち合わせを重ねた結果、マルチモードは可能であるが、シングルモードの光カプラについては、技術開発案件となりコストと時間がかかるため、本研究では断念した。

(3) 試験結果

上記の中赤外レーザー、ファイバ、コリメータ、セル、受光器を備えたプロトタイプのレーザー発振・受光試験の結果、小型セルを

介するとシグナルにフリッジが大きくなる結果となり、小型セルの設計に改良の余地を残した。しかし、中赤外ファイバ・コリメータを介した量子カスケードレーザー発振・受信自体は良好な結果が得られたことから、光学レンズ系によらない、ファイバシステムの構築が中赤外域においても十分に可能であることが明らかとなった。

(4) 展望

基本構成には問題がないことが確認できことから、今後は極力サンプルセル容積を小さいままに、長光路化するための技術開発を展開する。これにより光通信技術で用いられてきた近赤外域と同様のファイバデバイスを活用したコンパクトかつ高精度のレーザー分光システムを構築していく。

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕(計3件)

- 1) Sakai, S., Matsuda, S., Hikida, T., Shimono, A., McManus, J.B., Mark Zahniser, M., Nelson, D., Dettman, D.L., Yang, D. and Ohkouchi, N. High-precision simultaneous $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$, $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$ and $^{17}\text{O}/^{16}\text{O}$ analyses for μg -quantities of CaCO_3 by tunable infrared laser absorption spectroscopy. *Analytical Chemistry*, in press, 2017. 査読有.
- 2) Sakai, S. and Matsuda, S. A practical cryogen-free CO_2 purification and freezing technique for stable isotope analysis. *Analytical Chemistry*, 89, 4409-4412, 2017. 査読有.
- 3) 坂井三郎, 地球化学におけるマイクロサンプリング技術の進歩. *地球化学*, 企画総説「最先端の分析解析法」, 39, 1-12, 2015. 査読有.

〔産業財産権〕

○取得状況 (計1件)

名称 : PRE-PROCESSING DEVICE FOR GAS ANALYSIS

発明者 : SAKAI Saburo

権利者 : 同上

種類 : 特許

番号 : PCT/JP2016/076107

取得年月日 : 2017年6月9日

国内外の別 : 国際特許

6. 研究組織

(1) 研究代表者

坂井 三郎 (SAKAI, Saburo)

国立研究開発法人海洋研究開発機構・生物

地球化学研究分野・技術研究員

研究者番号 : 90359175