

レーザーガス化分光法の開発

米田研究室 井上智也

1. はじめに

本研究ではレーザーガス化分光法(分光でない場合は一般に”レーザーガス化手法”とする)という新しい化学分析手法の開発を目的として行った。測定原理図を図1に記す。この手法では測定対象試料をパルスレーザーなどで表面をガス化させ、そのガスの吸収計測をプローブ光で分光する分析方法である。類似の手法として、熱分解ガスクロマトグラフィがあるが、この手法では試料全体を加熱し、吸着した物質などをガス化・分析する。一方、本研究の手法では、物質を局所的に、選択的にレーザー加熱しガス化することで、局在した対象物質、例えば、食品材料の中の異物などの同定も可能になる。本研究では、特に、レーザーに吸収が多い黒いものの異物代表である髪の毛を中心に研究を行った。

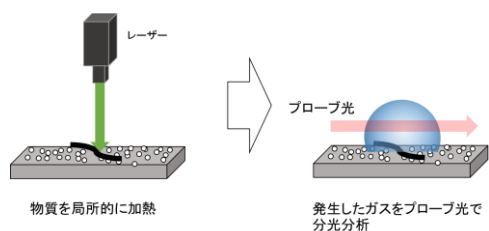


図1 レーザーガス化分光法の原理図

本研究ではそのレーザーガス化手法の原理実証と、その手法におけるプローブ光源の開発を行った。第2節から第4節は原理実証、第5節と第6節はプローブ光源の開発になっている。

2. 髪の毛のガス質量スペクトル測定

まず初めに、髪の毛のガスの成分はどのようなものが存在するか、質量分析器を用いて質量スペクトルを計測し、分析する実験を行った。

図2にその時の計測系を記す。四重極質量分析器(SRS社RGA200)を搭載した真空チャンバーは、

10^{-7} Torr まで挽けるようにターボ分子ポンプが2つ付いている。試料ホルダーはパイレックス製のガラス管で、真空チャンバーに付いており、その中に髪の毛が封入されているため、外部からレーザー光を照射して髪の毛をガス化させることができるようになっている。その時のレーザー特性はQスイッチYAGレーザーで繰り返し周波数は100Hz、パルス幅は10nsの光を焦点距離200mmのレンズで集光して髪の毛に照射している。照射面積は $100\mu\text{m}$ 程度になっている。光路にフィルターなどを挿入し、毛髪試料への入射エネルギーを0.1~0.8mJ/パルスの間で変化できるようにした。

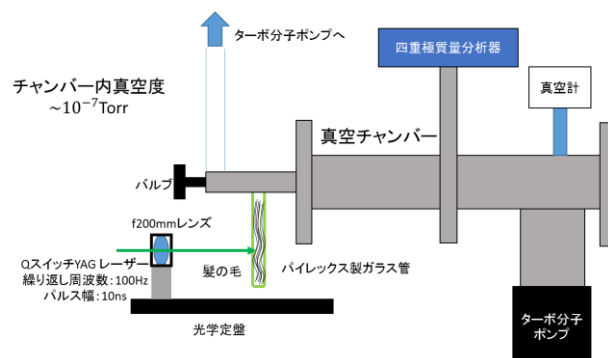


図2 髪の毛のガス質量スペクトル計測の実験系

図3に測定された質量スペクトルを記す。赤色のスペクトルはレーザー照射前、青色は0.12mJで照射し続けた場合、灰色は0.86mJの場合のそれとなっている。髪の毛は有機物であるため、ガス化によって H_2O ($A=18$)、 CO_2 ($A=44$)などが2桁以上増加していることが観測されたが、それ以外に、質量数で60, 64, 76, 107, 117, 131, 167, 180, 182, 196などにおいて特徴的なスペクトルが現れた。これは髪の毛に含まれているタンパク質であるケラチンによるものであると考えられる。ケラチンは18種類ほどのアミノ酸で構成されている。例えば、グルタミン酸は $\text{C}_5\text{H}_9\text{NO}_4$ (147)、ロイシンは $\text{C}_6\text{H}_{13}\text{NO}_2$ (132)、メチオニン $\text{C}_5\text{H}_{11}\text{NO}_2\text{S}$ (149)となっており、測定されたスペクトル131と比べると近い値を持っているが一致はしていない。他のタンパク質と比べても $A>79$ 以上では同じようなことが言える。つまり、レーザーガス化手法によってアミノ酸の一部の分子が分解されているということが出来る。一方、ガス量として多かった $A=60, 64$ のものは、これらがもう少し分解したものと考えている。また、レーザー強度を0.12mJ以下にすると、ガス放出がほとんど起きず、ガス化への閾値は0.2mJ程度以上であることが分かった。

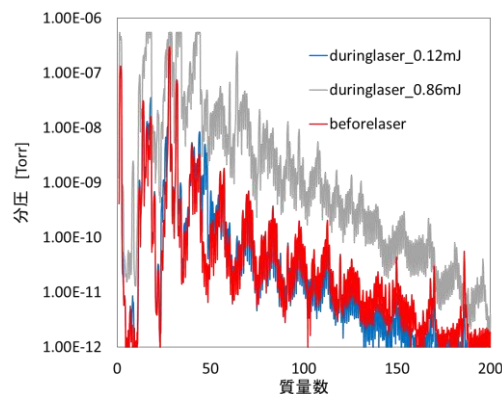


図3 髪の毛のガスの質量スペクトル

3. 髪の毛のガス IR スペクトル測定

髪の毛は有機物であるため、そのガスの分光特性は中赤外に様々な吸収が存在することが予想される。この実験では、その IR スペクトルを測定するためにレーザーガス化手法を適用させた FTIR で髪の毛のガスの IR スペクトルを測定した。

図4にその時の計測系を記す。FTIR(HORIBA FT-720)の試料室内に定盤を設置して、光学系を組めるように改良した。その光学系について、638nm の 500mW でレンズ付きレーザーを自作したポリゴンミラーに照射し、作成したガスセル内に封入されている髪の毛に上部からガラス窓を通して走査している。その時発生したガスは、両端が NaCl 窓になっている光路から来る FTIR のプローブ光によって分光される。発生したガスを排出したり、セル内部を真空にできたりするための排出機構も作成した。ここで、ポリゴンミラーを用いている理由は、二つある。一つは髪の毛を広範囲に走査してよりたくさんの量のガスを生成させるかつ、そのガス量を測定中でも調節できるようにしてあることである。また、このポリゴンミラーは自作であり、1つあたりの面をわざと歪にしてあるため、レーザー光を走査したときに2次的に操作できるようにしてあるため、より広範囲に渡ってガス化を制御できるようになっている。二つは窒素パージ中でも蓋を開け閉めせずにレーザー光を髪の毛に操作できることである。本実験では、FTIR 内を窒素パージすることで大気中の水と二酸化炭素の濃度を下げて、IR スペクトルのそのノイズ成分を出来る限り抑えて、髪の毛のガススペクトルだけを精度良く測定することを試みている。そのため、バックグラウンド測定とサンプリング測定の際に蓋を開けて、レーザーをアライメントして髪の毛をガス化させる行為ができない。そのため、蓋を開け閉めせずに自動的にレーザーを髪の毛に照射できるようなシステムとして、ポリゴンミラーを採用している。

測定方法について、バックグラウンド測定ではセル内部を真空に換えて行い、サンプル測定ではレーザー光を照射し、髪の毛を最初に5分程度十分にガス化させてから、サンプリング測定を行った。

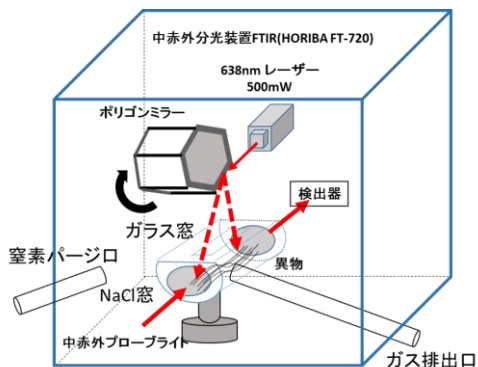


図4 レーザーガス化手法を適用した FTIR

図5に測定された髪の毛のガススペクトルを記す。この時の分解能は装置性能上最大の 1cm^{-1} である。赤線が大気のみ、青線がガス化した後の透過スペクトルとなっている。予想通り、水や二酸化炭素のスペクトルが大気と比べて増加しているが、これ以外にも、 $800\text{cm}^{-1}\sim 1200\text{cm}^{-1}$ 、 2250cm^{-1} 、 $2800\text{cm}^{-1}\sim 3000\text{cm}^{-1}$ において、特徴的な吸収が現れることが分かった。また、後者のスペクトル範囲は島津製作所のホームページを見る限り、脂肪酸のアルキル基による吸収である可能性があるが、実際にはもっと高分解能にこの領域を測定する必要がある。

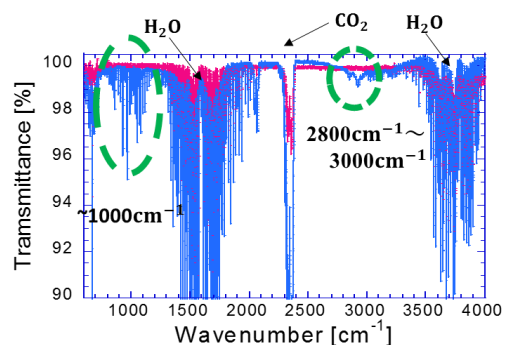


図5 髪の毛のガスの IR スペクトル

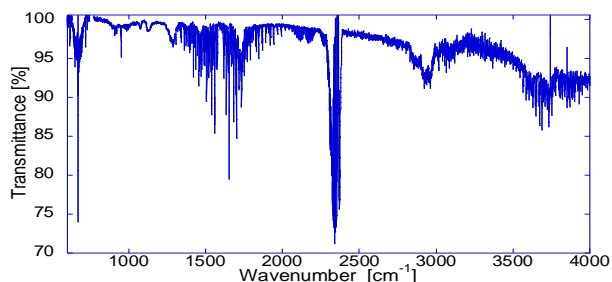


図6 ゴム(EPDM)のガススペクトル

4. 波長可変レーザーによる髪の毛のガスの精密分光

今までの二つの実験は真空中での髪の毛のガススペクトルの測定を行った。この実験では背景ガス(大気)によってどのように髪の毛のガススペクトルが変化するかを調べる実験を行った。しかし、背景ガス分子との衝突によって影響するスペクトル変化を計測するには非常に高分解能かつ高感度な計測システムで行うことが予想される。そこで、本実験では1.5 μm 帯の分布帰還型(DBF)の波長可変レーザーとロックイン増幅器を用いたレーザーガス化分光法による計測システムを構築した。このレーザーを用いる理由として、1.5 μm 帯にCO₂の吸収があるため、そのスペクトルから背景ガスによる形状変化を見ることにある。また、波長可変分解能が0.2GHzと非常に高精度であるため、分子の回転準位による非常に狭線幅な吸収スペクトルも測定可能になる。

図7にその計測系を記す。波長可変レーザー(ANDO AQ4321D)からの光を1.5 μm 帯のファイバーで伝送し、レンズ付きファイバーマウントで平行光にし、1mほどのパイレックス製のガラスセルに一往復させて、最後はf50mmのレンズと950nmのロングパスフィルターを通してPbSeのディテクターに集光する。このとき、ガラスセル内には髪の毛が封入されており、今までと同様に外部からレーザーでガス化させることができる。また、ロックイン増幅器を採用しているため、その参照信号はレーザー光の変調信号を増幅器に帰還させている。

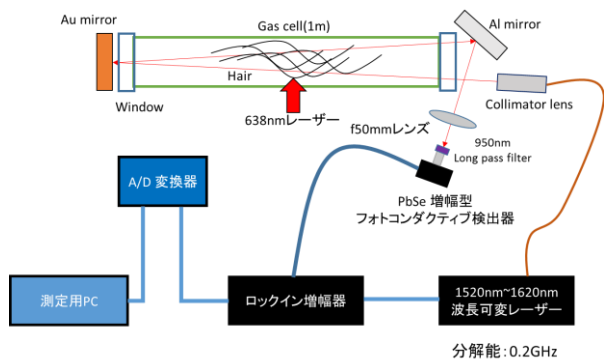


図7 波長可変レーザーによる精密分光システム

図8に測定結果を記す。上図、下図いずれも波長範囲は1571.9nm~1572.7nmである。上図の青線はセル内を真空状態にしたまま髪の毛をガス化させたときのスペクトルになる。そのときの髪の毛のガス化量は30mbarほどである。赤線はその状態において、大気圧開放を行い、同様に測定した結果になる。下図はセル内部に3mbarほどのCO₂ガスだけを入れた場合のスペクトルになる。上図の青線と下図を比べると、真空中における髪の毛のガススペクトルはCO₂と同じ波長位置にピークを持つスペクトルが見える。従って、真空中における髪の毛のガススペクトルのピークはCO₂のスペクトルであるといえる。そして、赤線の大気圧

解放した場合の髪の毛のガススペクトルに関して、そのCO₂と同じピーク波長位置にスペクトルを持つが、比べるとバンド幅の広い形状を持つことがわかる。さらに、この一部のスペクトルを拡大すると(図9)、大気圧開放したほうのスペクトルは離散的なスペクトルを幅広く持つことがわかる。この原因は、背景ガス(大気)の影響によってCO₂分子が大気と衝突を起し、その振動回転準位が変化し、他のエネルギー準位の影響が大きくなったために起こった現象であることが考えられる。また、図8の上図と下図を比べるとそのCO₂のスペクトル以外にも髪の毛のガススペクトルには吸収が見えることがわかる。これは髪の毛のガスの成分のCO₂以外の分子の影響によるものと考えられる。

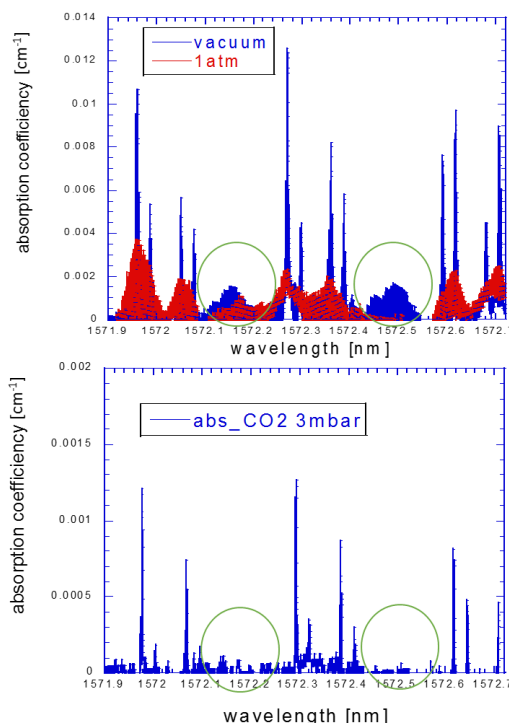


図8 レーザー分光による髪の毛のガススペクトル

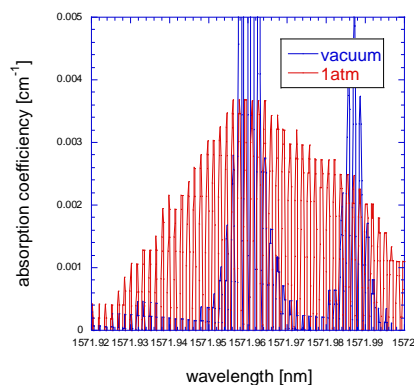


図9 図8の上図の拡大図

以上の実験から、プローブ光源がレーザーの場合におけるレーザーガス分光法の原理実証を行うことができた。その結果、髪の毛のガススペクトルは背景ガスによって影響することがわかり、それは分子同士の衝突によるものであることが考えられる。また、 $1.5\mu\text{m}$ 帯の髪の毛のガススペクトルには CO_2 以外の吸収も確認されることがわかった。

5. PPLN 結晶を用いたプローブレザーの開発

今まではレーザーガス分光法を様々な化学分析手法に適用させた原理実証実験を行ってきた。ここからはその手法におけるプローブ光源の開発に関する研究について紹介する。特に、この節ではプローブ光源がレーザーの場合である。

髪の毛のガススペクトルの特有な領域のうち、 $2800\text{cm}^{-1}\sim 3000\text{cm}^{-1}$ に注目した。この領域を検知できるレーザーなら PPLN 結晶を用いた光パラメトリック発生(OPG)による中赤外レーザーが最適であると考えている[1]。他の方法として、ZBLAN ファイバーや量子カスケードレーザーが考えられるが、一波長当たりの出力やバンド幅の広さ、システムの容易さに利点のある方法としてこのレーザーが考えられる。

具体的な実験系を図 10 に記す。光源には 1064nm バンド幅 0.1nm の最大出力 25W の Yb ファイバーを用い、固体結晶には PPLN 結晶($0.5\times 14\times 27\text{mm}$)を用いたシングルパス構成を採用した。このシステムが共振器型を採用せず、シングルパス型を用いているのは、装置構成の単純化を目的としているからである。

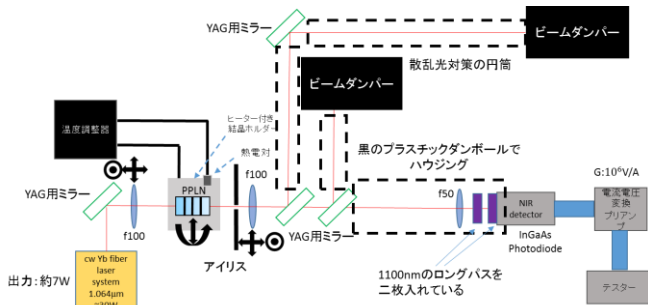


図 10 PPLN 結晶を用いた中赤外レーザーシステム

図 11 は結晶の温度変化に対する観測された電圧の測定結果である。その時の励起光出力は 4W 、電流電圧変換増幅器の利得は 10^6V/A である。PPLN 結晶の使える温度 $100\sim 200^\circ\text{C}$ になる前の $60\sim 100^\circ\text{C}$ で突然電圧値が 2mV 上がっていることから、中赤外光が発生している可能性が考えられる。また、図 12 に励起光出力を変化させたときの観測電圧特性を、結晶温度を変えた場合の結果を記す。横軸がレーザー駆動電流、第一縦軸が観測電圧、第二縦軸が励起光出力である。傾向として、結晶温度が 24°C (室温)から 60°C までの発振温度でない領域と 80°C から 190°C までの発振温度付近または内と比べると、後者のほうが上方向に傾向が現れているこ

とがわかる。このことから、温度変化によってなにかしらのレーザー発振の変化が現れていることがわかる。しかし、厳密に確認するには、位相整合条件をよりよい条件にし、ロックイン増幅器などを用いた微小信号を検出できる赤外分光器を用いる必要がある。

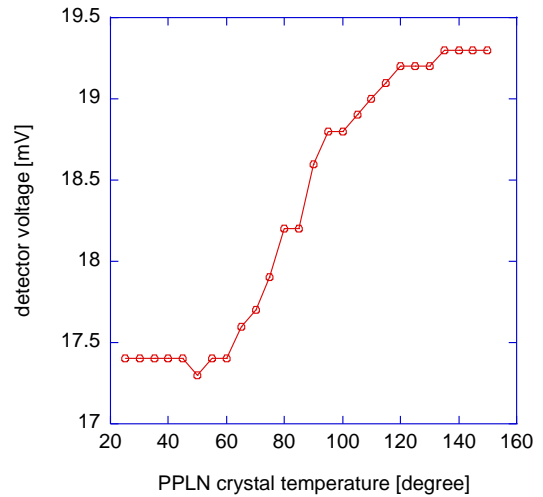


図 11 結晶の温度変化に対する観測された電圧の特性

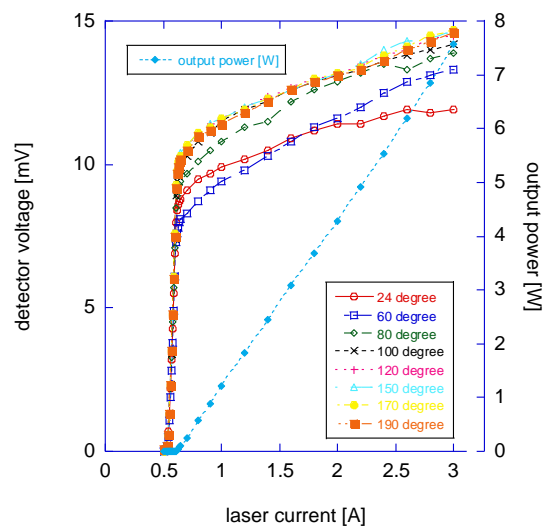


図 12 励起光出力を変化させたときの結晶温度ごとの観測電圧の特性
プリアンプのゲインは 10^6V/A である。

6. レーザーアブレーションによる発光を用いたプローブ光の研究

この節ではプローブ光源を点光源にした場合の研究である。具体的には、高出力単パルスレーザーで中赤外に高額厚みの厚い物質に集光して照射してアブレーションを起こし、プラズマ発光を起こし、その発光を点光源としたプローブ光源の開発を行った。また、その点光源の信号は微小であることが予測されるため、ロックイン増幅器を用いた高感度検出できる中赤外の分光器の作成を行った[2]。

実験セットアップは図 13 である。CO₂ レーザーを、レンズを用いて岩石に集光する。アブレーションターゲットは岩石を用いてみた。アブレーションしても安定的に試料が固定されるからである。このとき、直接レーザー光を集光してしまうと、平均出力 50W、Duty 比 10%、繰り返し周波数 10Hz のレーザーが直接岩石に照射され、試料がすぐになくなってしまう。そのため、スリットを用いることで回折させて到達出力を 3W まで落とすことで長時間にかけて岩石をアブレーションできるような状態にしてある。そして、アブレーションによって点光源になり、そこからプラズマ発光が起こり、二枚のレンズを用いて中赤外の分光器に結像する。このときの中赤外分光器の構造は図 14 である。入射スリットに結像された光は軸外しの放物面鏡ミラーで平行光になり、回折格子に照射される。そして回折した光を同じ放物面ミラーで出射スリットに結像し、その直後に中赤外のフォトディテクターで検出する。このとき回折格子はステッピングモーター付きのステージの上に固定されていて、0.0025° /pulse で回転できるようになっている。またそのステッピングモーターの後ろは回転できる歯車がついているため、その表面にピンを立てて、フォトインタラプタでそのピンの入出力を検出することで、一回転、すなわち 1000pulse 当たりの変化時間を測定することができ、検出されたスペクトルの縦軸時間をパルス数→移動角度に変換することができる。計測システムについてはそのフォトインタラプタの信号をラボジャックに入力すると同時に、フォトディテクターで得られた信号をロックイン増幅器で増幅し、ラボジャックに入力している。このとき、ロックイン増幅器の参照信号として、光チョッパーを入射スリット前において中赤外光を変調させて、そのパルス信号をロックイン増幅器に入力している。観測は測定用 PC で行っている。また、波長校正は HeNe レーザーで行った。

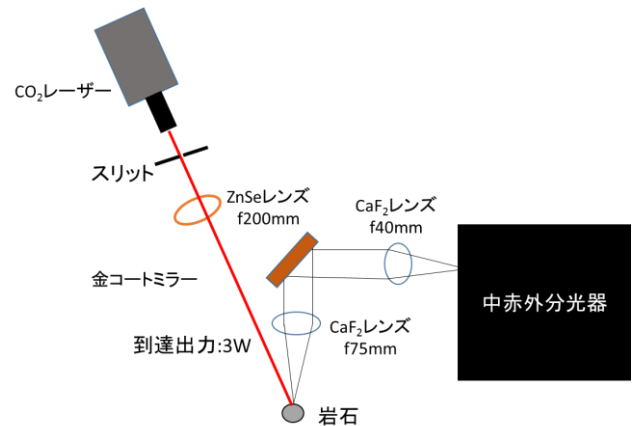


図 13 実験セットアップ

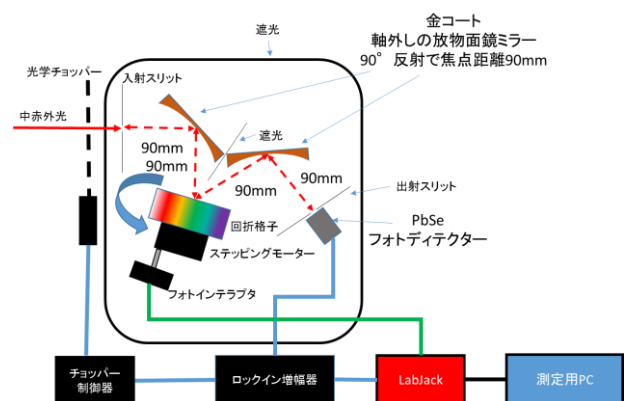


図 14 中赤外分光器の構造

図 15 は開発した中赤外分光器でサランラップの透過スペクトルを測定したテスト結果である。光源はニクロム線の黒体放射によるものである。この結果はリファレンスのピーク波長位置とほぼ同じ位置にピークが見えることがわかった。よって、分光できているといえる。

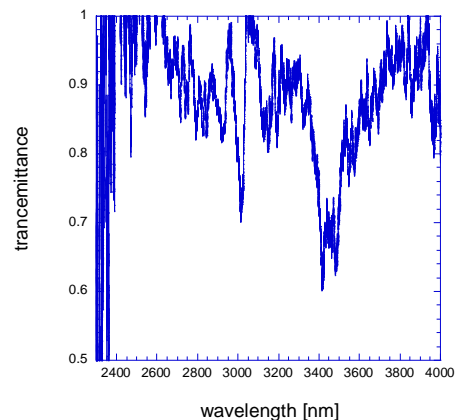


図 15 サランラップのスペクトル

図 16 は実際に図 13 の実験セットアップで岩石をアブレーションさせて、その時発光したプラズマを検出したものである。この結果のように近赤外領域に発光スペクトルがあることが確認できる。このことから、岩石のアブレーションによって近赤外領域の光を検出できたといえる。

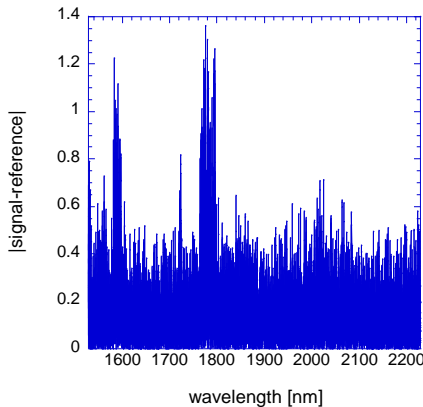


図 16 岩石のレーザーアブレーションによる発光スペクトル

しかし、ガス分析は基本的に中赤外領域にプローブ光源が必要となる。中赤外領域でより非常に光学厚みのある物質、例えばポリマーのサラップなどを用いることで、中赤外において同様な結果が得られる可能性があるが、アブレーションによって試料がすぐなくなることを考えると、システムが非常に難しくなる。今後の展望は中赤外の発光を観測できるようなシステムを構築することにある。

7. まとめ

本研究を通して、レーザーガス化手法の原理実証実験を行った。特に、髪の毛を検出対象として様々な化学分析手法を適用させた。一つは質量分析器を用いてレーザーによってガス化したときの質量スペクトルから、分子の同定を行った。二つは FTIR を改良して、その IR スペクトルから、ガス化した髪の毛の特徴的な吸収を確認できた。三つは背景ガス（大気）下でのスペクトル測定を 1.5mm の波長可変レーザーで行い、真空中と大気中での変化におけるブロードニング、特徴的なスペクトルを確認できた。

また、本研究ではレーザーガス化手法におけるプローブ光源の開発にも努めた。一つは光源がレーザーの場合について、PPLN 結晶を用いた OPG 発生による方法である。今回の実験ではより実用に向けて高い安定性、低コスト化を目指した構成になっているが、実際の実験では発振の兆候を確認することができた。二つは光源が点光源の場合について、レーザーアブレーションによるプラズマ発光を利用した。今回の実験では中赤外領域における光学厚みの薄い岩石を利用したが、近赤外において発光を確認することができた。

今後の展望として、プローブ光源の開発を進め、その光源を利用して実際に分光することである。

参考文献

- [1] T S'udmeyer, J Aus der Au, R Pascho8a, U Keller, P G R Smith, G W Ross and D C Hanna , Chinese Physics Letter, Vol. 22 No.7 (2005) 1691.
- [2] Clayton S.-C. Yang, Ei E. Brown, Uwe H. Hommerich, Sudhir B. Trivedi, Alan C. Samuels, and A. Peter Snyder, Applied Spectroscopy, Volume 61, Number 3, 2007