

近赤外線領域半導体レーザ高分解能分光における パーソナルコンピュータの応用

西 宮 信 夫* 鈴 木 正 夫* 渡 辺 忠 一**

Application of a Personal Computer in High-Resolution Semiconductor Laser Spectroscopy in the Near Infrared Region

Nobuo NISHIMIYA*, Masao SUZUKI*, and Tadaichi WATANABE**

A versatile data-acquisition and data-processing system using a PC-9801VX personal computer has been built to analyze rovibrational spectra observed by a GaAs Semiconductor Laser spectrometer. A GP-IB interface was used to control the sweep generator, the lock-in amplifiers, the coaxial relay switching circuit and the digital wavemeter. After smoothing the spectrum data, frequency markers and signals for frequency reference, the line positions were detected using the Savitzky-Golay method and the line intensities were calibrated against the amplitude of the fringe signals. By editing the data files in which the segments of the narrow $1\text{--}5\text{cm}^{-1}$ spectrum region were recorded by sweeping the operating temperature of the GaAs Laser diode, the lines in the continuous range of 100cm^{-1} were displayed for assignment of the rovibrational spectrum.

1. はじめに

近赤外～赤外線領域には、分子振動の高次の倍音や結合音に基づく振動回転スペクトルおよび電子スペクトルの振動回転の微細構造などが現れ、レーザを用いた高分解能分光を行うと、分子の電子励起状態などを調べることができる^{1,2)}。そこで、分光計測の効率化と精度を向上させるために、GaAs レーザ分光装置に^{3,4)}、計測制御用コントローラを組み込んだ。我々の開発した装置の特徴は、ロックインアンプやデジタル光波長計などの計測装置のレンジ設定或いは信号系統の切り替えなどの操作を行うハードウェアと、測定効率

化および迅速なデータ集積、スペクトルの演算処理を行うソフトウェアを備えている点である。GaAs 半導体レーザの1回の掃引範囲は、注入電流による場合は $1\sim 2\text{ cm}^{-1}$ 、温度掃引による場合は $2\sim 5\text{ cm}^{-1}$ 程度であり、本システムにより、不連続なモードホップによるスペクトルデータを編集し、 $10\sim 100\text{ cm}^{-1}$ の連続データを得ることができるようになった。

2. 装置およびプログラムの概要

2.1 システム構成

開発したシステムを GaAs 半導体レーザを用いた分光計測装置に接続したブロック図を図1に示す。半導体レーザは、注入電流を変化させると、 1 mA 当たり $1\sim 3\text{ GHz}$ 変化する。また、動作温度を変化させても、 1°C 当たり、 $20\sim 40\text{ GHz}$ 変化する。

平成3年10月16日受理

*東京工芸大学工学部電子工学科

**三菱電機株式会社

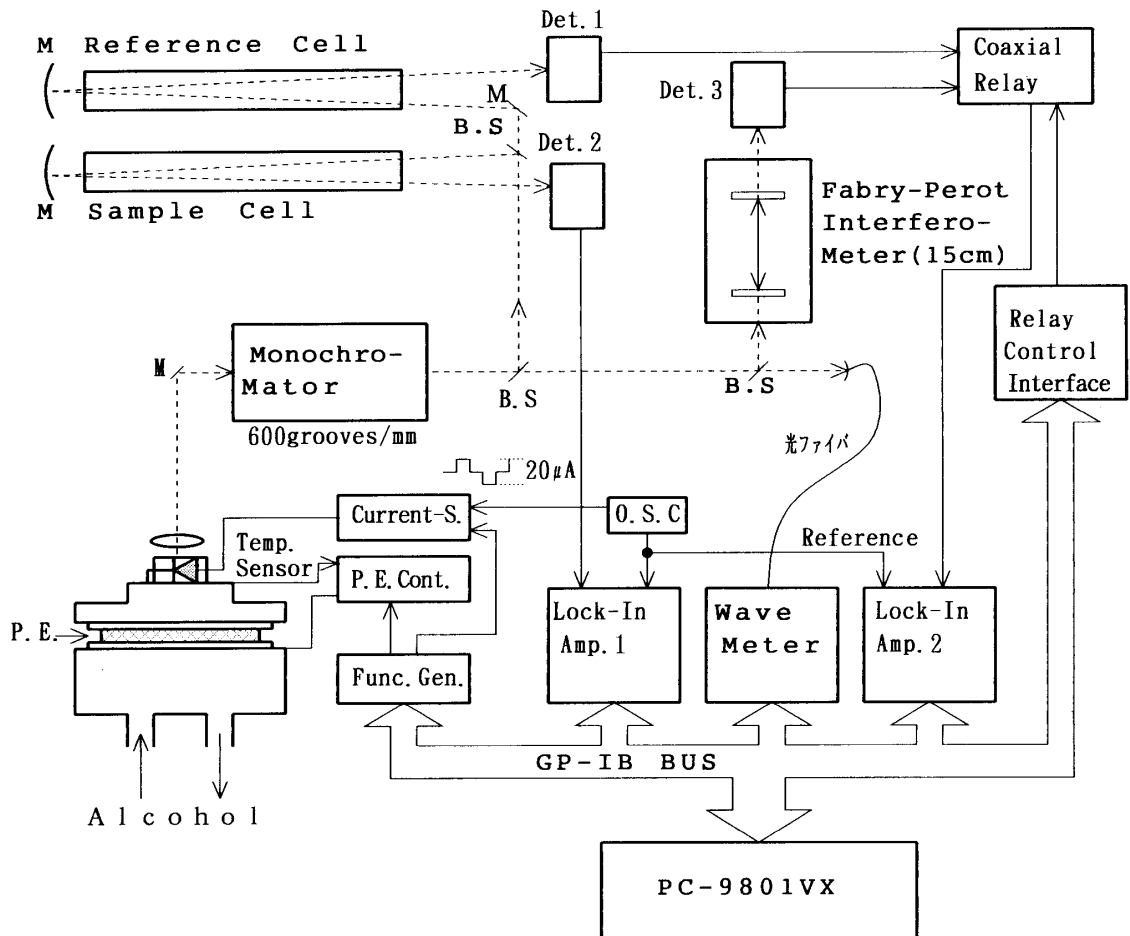


図 1 GaAs 半導体レーザ分光計測装置とディジタル処理システム

モノクロメータを出てきたビームを 4 つに分割し、光波長計、参照スペクトルセル、サンプルスペクトルセル、ファブリペロ共振器へ導く。

- コントローラ : PC-9801 VX (日本電気社製)
- L. D. : GaAs 半導体レーザ LT 016 MDO (シャープ)
- モノクロメータ : 回折格子型 (600 grooves/mm)
- Det. 1, 2 : ピンフォトダイオード
- Det. 3 : 光電子増倍管
- 光波長計 : TQ 8325 (アドバンテスト社製)
- GP-IB ボード : SP-98 GPA (エルムデータ社製)
- RAM ボード : HB-100 (メルコ社製)

る。本システムでは、いずれかの方法で波長を掃引し観測されるスペクトルを、従来、記録計に表示する方式であったものをパーソナルコンピュータに直接取り込む方式に置き換えている。

温度制御の方法は、温度センサーの信号とファンクションジェネレータから発生した掃引信号との誤差信号をペルチエ素子に帰還する方法を用いた。また、ペルチエ素子に正逆の一定電流を交互に流して行う方法も試みたが、これについては § 2.3.5 で述べる。一定温度で波長掃引する場合は、

注入電流を鋸歯状波で掃引する方法をとった。信号の検波方式は、注入電流に 1 kHz の変調信号を加え波源変調を行い 2 次微分信号を検出した。レーザダイオードは、温度コントロールのできるクライオスタットに取り付けられている。射出されたレーザ光をレンズで平行ビームにする。モノクロメータは、600 grooves/mm の回折格子型のものを用い、不要な縦モードを除去するために利用している。モノクロメータを射出したビームを 3 つのビームスプリッタで 4 つのビームに分割

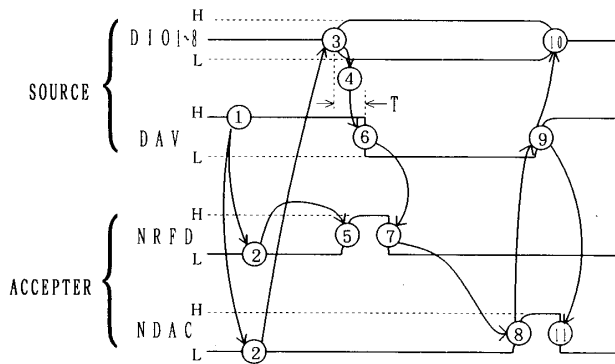


図 2 3線ハンドシェイク方式のタイミング

初期状態は、①、②のように DAV=H, NRFD=L となる。アクセプタがデータ受入れ準備完了になると、NRFDをHにして受入れ準備完了の状態をあらわす。ソース側では NDAC=Lを確認すると、③であらかじめデータラインにデータを出力する。そのあと⑤で NRFDをHにする。T秒経過後④、DAVをLにする⑥。DAV=Lを検出すると NRFDをLにし⑦、データの読み込みを開始する。データ読み込み終了後 NDAC=Hにし、ソースがそれを検出すると⑨、DAVをHに戻す。⑩、⑪では、次のデータの準備にかかる。

し、波長測定用のデジタル光波長計、参照スペクトルセル (DET.1)、サンプルスペクトルセル (DET.2)、波長マーカ用のファブリペロ共振器 (DET.3) へと導く。DET.3には光電子増倍管を用い、DET.1, DET.2にはピンフォトダイオードを用いた。ファブリペロ共振器は 500 MHz または 1 GHz のフリンジマーカを発生させている。

コントローラには PC-9801 VX を用い、1 M バイトのラム (メルコ HB-1000) を搭載した。インターフェイスは IEEE-488 (GP-IB) を採用し、インターフェイスボードにはエルムデータ SP-98 GPA を使用した。ロックインアンプは Stanford Research Systems 社製 SR 510, SR 530 を用いた。また、デジタル光波長計はアドバンテスト TQ 8325 を用い、絶対波長の概略値を読み取った。IEEE-488 バスは、3 線ハンドシェイク方式 (図 2) であり、コントローラ、各種計測機器、周辺装置などをバスラインによって複数台接続することができる。また、リモートコントロールや、デー

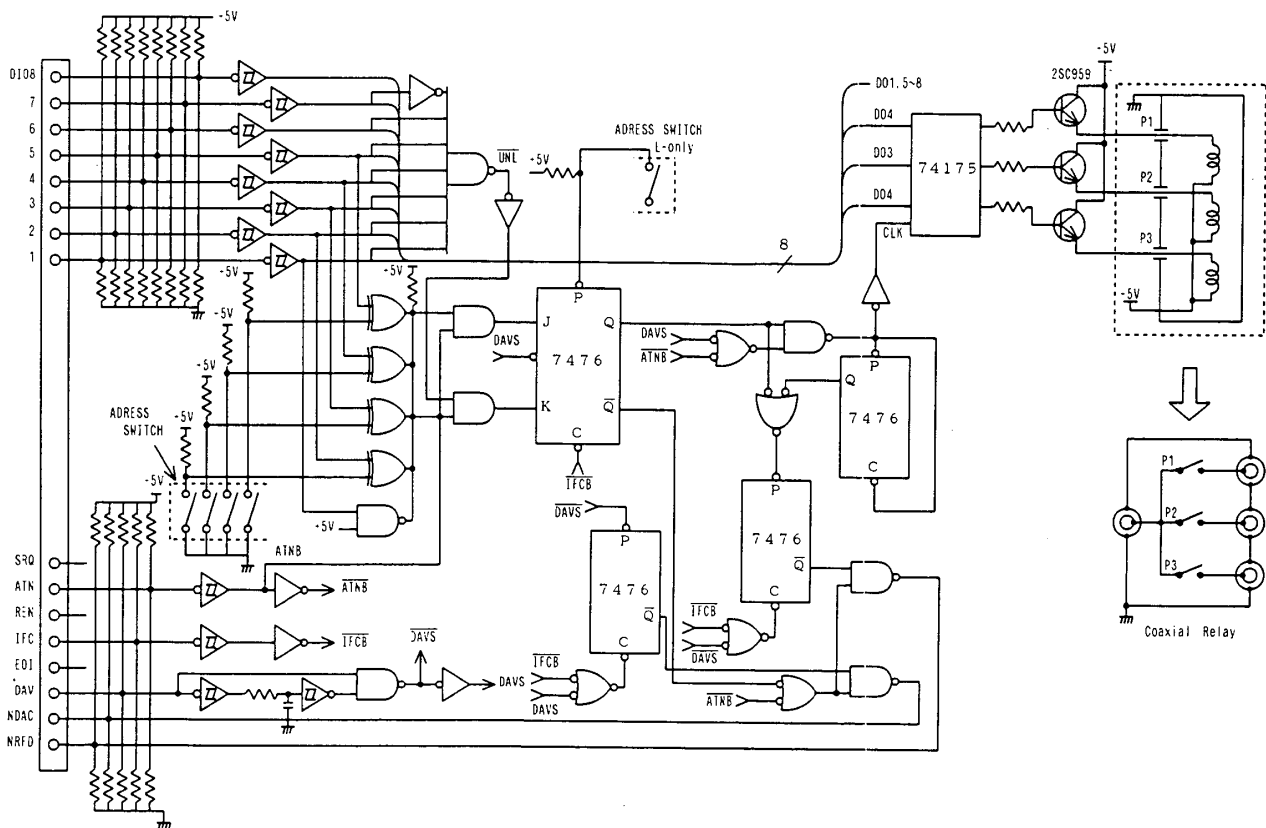


図 3 同軸リレーコントロール用インターフェイス

回路状態保持用のラッチ回路には 74175 を使用し、またリレーのドライバ部分には 2 SC 959 を使用した。スイッチング速度は、最高 100 回/秒になった。

タ転送を標準化することによって、容易に自動化システムを構築することができる^{5,6)}。したがって、測定器を増やすたびに、コントローラのインターフェイスを増やしていく必要がない。また、多くの測定器が IEEE-488 インターフェイスを備えており汎用のインターフェイス用 IC など市販されているので、ハードウェアおよびソフトウェアの製作の負担が軽減される。言語には、BASIC および C コンパイラを用いた。①試料ガスと標準ガスのスペクトル、②試料ガスとフリンジマーカの 2 つの組み合わせでスペクトルを記録し、試料ガスのスペクトルの絶対波長を求める。DET. 1 と DET. 3 の信号を切り替えるスイッチには、インターフェイスボードを備えた同軸リレースイッチを製作し、これを用いた。回路図⁶⁾を図 3 に示す。同軸リレーは 3 系統への切り替えのできるサンユー工業 UCL-C 1305 D を選び、インターフェイス部は TTL のみで組んだ。機能は、リスナーだけに限定してある。DO ラインにラッチ回路、ドライバ回路を設け、リレーを制御した。スイッチング速度は、最高 100 回/秒であった。

2.2 測定のプログラム

測定プログラムのフローチャートを図 4 に示す。測定データは、サンプルスペクトル (DATA 1)、リファレンススペクトル (DATA 2)、フリンジマーカ (DATA 3)、波長データ (DATA 4) の 4 種類である。DATA 1, 2, 3 はロックインアンプを用いて取り込むため、本来 3 台のロックインアンプを要する。ここでは波長掃引を 1 回行った後リレーで切り替え、もう一度波長掃引を繰り返すことによりロックインアンプを 2 台で済ませている。測定データ数が多くなると本体メモリの容量をオーバーするので、ラムディスクを用い測定しながらラムディスクにセーブする方法をとった。以下順を追って説明する。

- ①ロックインアンプ、デジタル光波長計、ファンクションジェネレータの初期条件をキーボードより入力する。あるいはディスクに記録済みの測定条件をファイルより読み込む。
- ②取り込むリファレンススペクトル、サンプルスペクトル、フリンジマーカ、波長データのファ

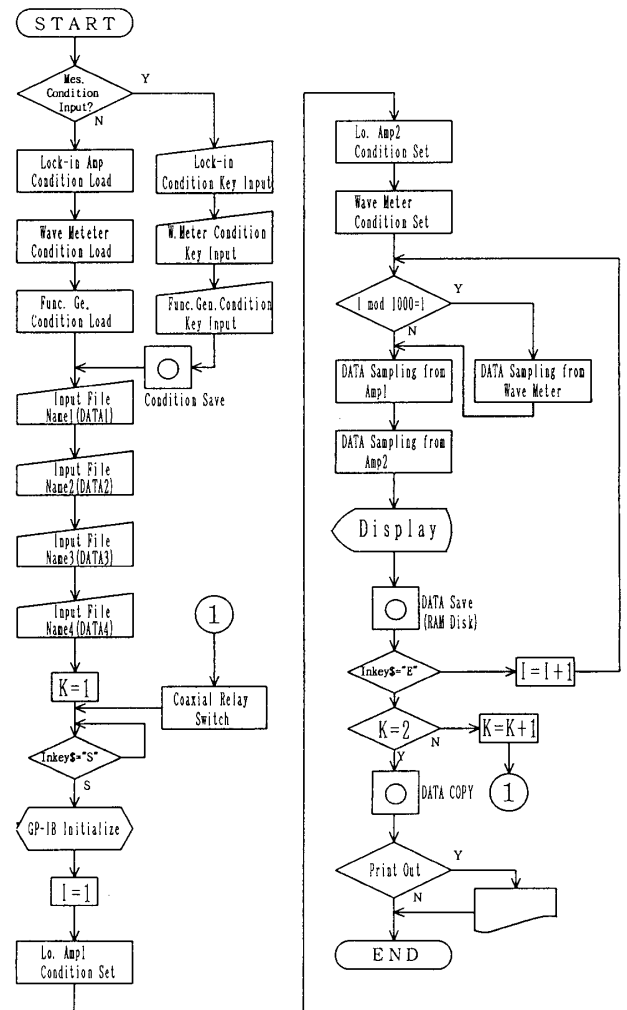


図 4 測定プログラムのフローチャート

イル名を入力。

- ③インターフェイス初期化後、サンプルスペクトル (ロックインアンプ 1)、リファレンススペクトル (ロックインアンプ 2)、波長データの測定開始。波長データはスペクトルデータ 1000 点取り込むごとに、1 点を取り込む。
- ④測定データはリアルタイムでラムディスクにセーブされ、また同時にディスプレイに表示する。
- ⑤サンプルデータの測定終了後同軸リレースイッチでロックインアンプ 2 を DET. 3 に切り替える。
- ⑥同様に、リファレンススペクトル、フリンジマーカ、波長データを取り込む。
- ⑦測定終了後、データをラムディスクよりフロッピーディスクにコピーしプリントアウトする。

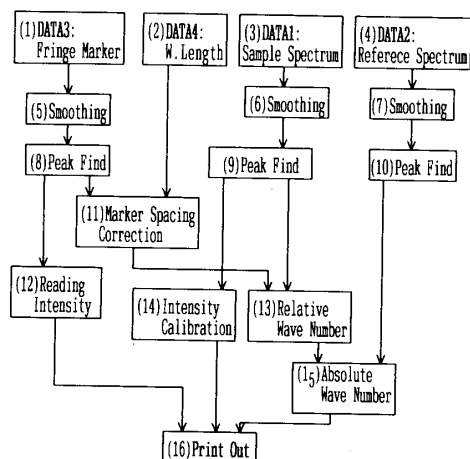


図 5 データ処理の流れ

(1), (2), (3), (4)でデータを取り込んだ後, (5), (6), (7)でスムージングする. また(8), (9), (10)ではピークの検出をおこなう. マーカ間隔補正は, ここでは光波長計を用いて行っている(11). 求めたマーカ間隔を用い, (13)で相対波数を決定し, リファレンスデータよりサンプルデータの絶対波数を決定する(15). 最後に, 強度補正を行う(12), (14).

2.3 データ処理プログラム

データ処理の流れを図 5 に示す.

測定プログラムでサンプルスペクトル (DATA 1), リファレンススペクトル (DATA 2), フリンジマーカ (DATA 3), 波長データ (DATA 4) を取り込んだ後, それぞれ雑音処理する. 次に, DATA 1, 2, 3 のピークを求めマーカデータのピークにナンバリングする. 波長計のデータ又はリファレンススペクトルを基にして, フリンジマーカ間隔を決定する. サンプルスペクトルおよびリファレンススペクトルの波数を, ナンバリングしたマーカのピークをもとにして, 相対的に決定する. リファレンスデータを用い絶対波数を決定する. スペクトル強度を補正するときは, マーカ強度をリファレンスとしてサンプルスペクトルの強度を補正する. このような手順でいくつものデータを取り込んだ後, コンピュータ上で編集し, 連続データを得る. 以下で, 各項目を詳論する.

2.3.1 雑音の除去

信号の雑音成分の除去法には, 電氣的なアナログフィルタによる方法, 積算平均化法, コンピュータの演算処理による方法などがある.

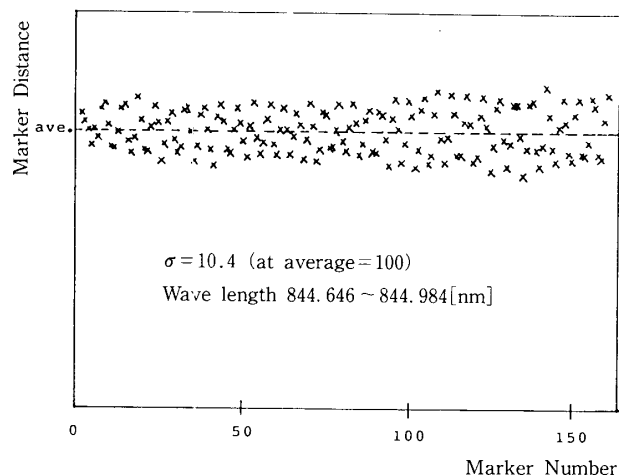


図 6 波長掃引の波長安定度

温度掃引による波長掃引の安定度をマーカ間隔で見積もったもの. マーカ間隔が時間に対応している. フリンジ間の周波数間隔が一定であるとすると, 波長掃引速度にばらつきがある.

今, m 回の積算を行うとき, 信号成分を s , 雑音成分を n とすると,

$$\frac{m \cdot s}{\sqrt{m \cdot n}} = \sqrt{m} \cdot \frac{s}{n} \quad (1)$$

となり, S/N 比は, \sqrt{m} 倍となる. 積算平均化を行うには機器の同期走査精度が問題になり, 繰り返し測定時の同期が不完全であると, 信号波形にたいする歪みがかえって大きくなる. したがって, 測定開始時点での同期が完全にとれていても, 途中でずれを生じる場合は, 歪んでしまう. 図 6 は, 温度掃引による波長掃引の安定度を波長マーカの間隔で見積もったものである. 10.4% の偏差で揺らいでいるのが分かる. 掃引速度はいつも一定になっているわけではなく, この揺らぎを除去せずに積算平均化を行なうと歪みが大きくなる.

もう一つの雑音除去法として, 演算処理による方法がある. 図 7 は, Savitzky と Golay の 2 次・3 次多項式適合法を用いた演算処理による雑音除去の方法⁷⁾である. これは, 測定波形が各サンプル点の近傍で, 多項式曲線で表現できると仮定して, この近傍内で最小二乗誤差規範に基づき測定波形と多項式曲線を適合させる方法である. 測定点 i を中心とした $2m+1$ 点の間の各点 j において,

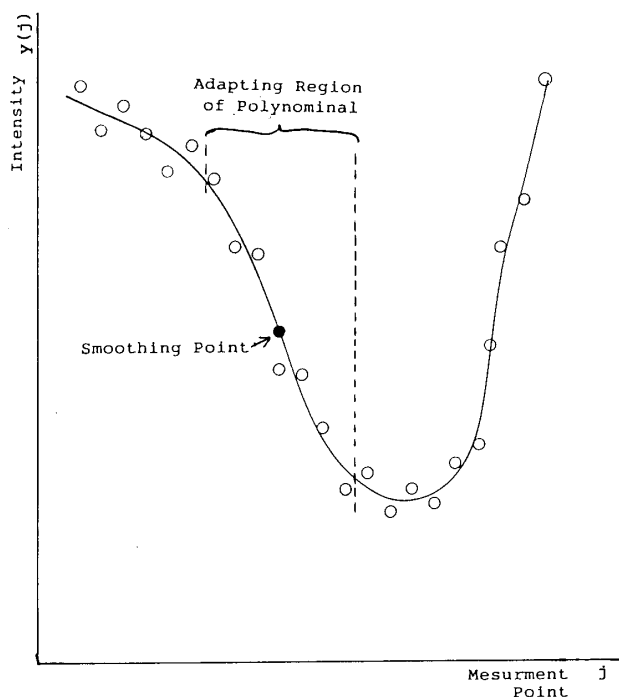


図 7 Savitzky-Golay 法による 7 点平滑化

信号波形 $y(j)$ が,

$$y(j) = a(j-i)^2 + b(j-i) + c \quad (2)$$

$$j = -m+i, \dots, -1+i, i, 1+i, \dots, m+1$$

と仮定する。このとき、実測値 $x(j)$ との二乗誤差 $\sum \{x(j) - y(j)\}^2$ が最小となる 2 次式の係数 a, b, c を最小二乗法により決定する。このときの中心

点 i での 2 次式適合値 $y(i)$ は, c となる。この係数 c を求めるための重み関数の型は多項式によって異なり, この重み関数の各離散点での重み係数は Savitzky と Golay によって報告されており, それを利用した。この結果は, 次のピーク検出の処理と共に合わせて説明する。

2.3.2 ピークの検出

分光計測において最も重要な処理の 1 つが, スペクトルピークの検出である。

ピーク位置を決定するには, 観測波形にそって順次その傾きを調べて, 極大値を取る位置を探せばよい。ただし, 波形が滑らかな場合は良いが, 雑音成分の多い場合, 多数の極大点が現われてしまう。そこでオリジナルデータのままで極大点を求めることをせず, Savitzky-Golay⁷⁾ の平滑化微分を利用しながら, さらにスペクトルの対称性を考慮したピーク検出を行った。Savitzky-Golay の平滑化微分によるピーク検出とは, 測定点 i を中心とした前後 m 点間の各点 j において, その微係数,

$$y'(i) = \sum b_j \frac{y(i+j) - y(i-j)}{2j} \quad (3)$$

b_j : 重み係数

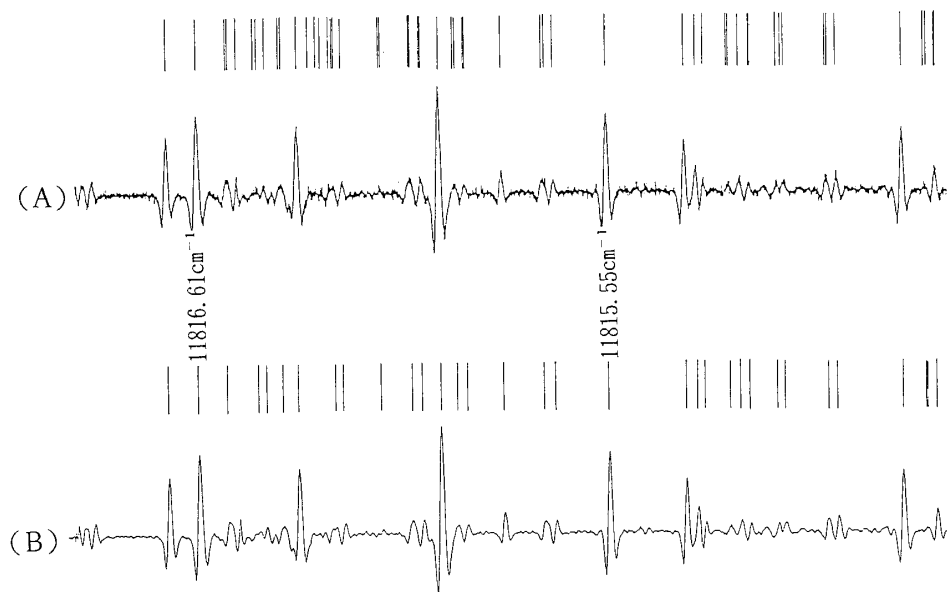


図 8 ピーク検出

(A)オリジナルデータ, (B)平滑化処理後

波長 $11816.7 \sim 11815.3 \text{ cm}^{-2}$ の IBr のスペクトルについてオリジナルデータ及びスムージングデータのピーク検出を行った。オリジナルデータでは, 多数のピークを検出している。

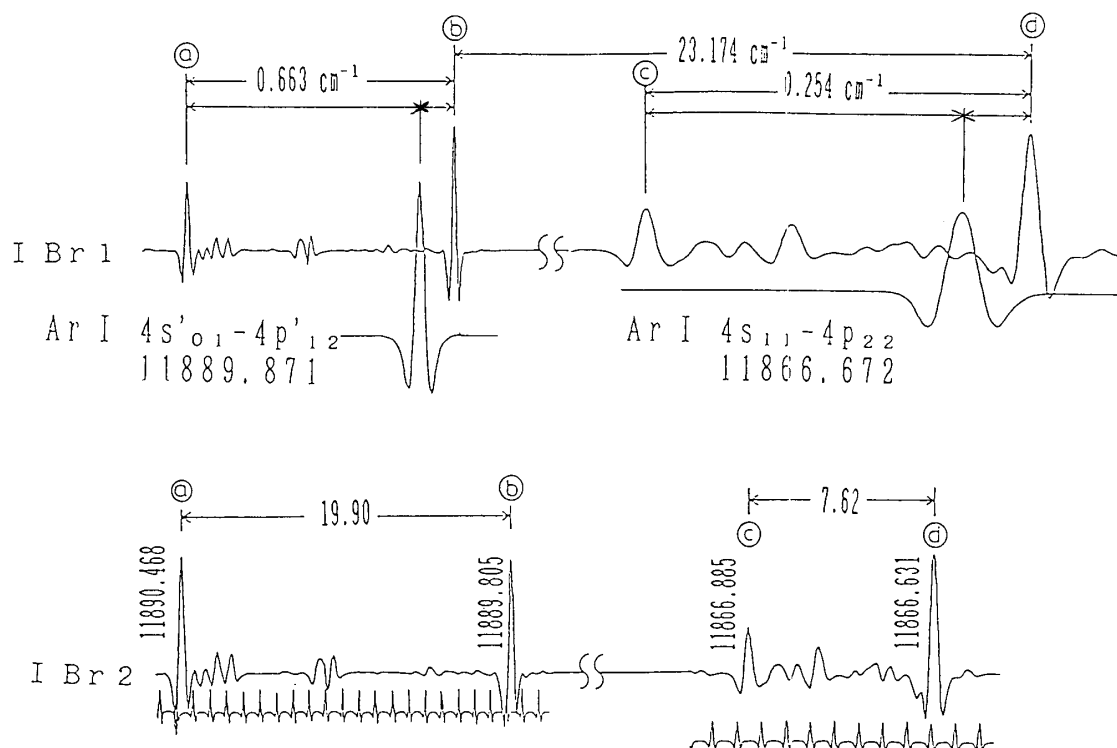


図9 マーカ間隔の補正

二つの標準スペクトルを用い、それらのスペクトル間の波数より、マーカ間隔を計算する。ここでは、 $\text{ArI } 4s'_{01}-4p'_{12}$ および $\text{ArI } 4s_{11}-4p_{22}$ のガルバノ信号を用いて計算した。その結果マーカ間隔は、1.006 GHz となった。

が、+から-に変わる点をピークとする方法である。対称性を考慮するために、ピークの前後の $y'(i)$ の一致する点の中点をピークとする。さらに、しきい値を設けてそれ以下の値については、除くことができるようにした。

図8に、IBrの $11815 \sim 11816 \text{ cm}^{-1}$ 領域のスペクトルに平滑化処理を施してピーク検出を行ったものと、生データにそのままピーク検出の処理を施したものを示す。平滑化処理後では確実にピークの検出がなされていることが分かる。

2.3.3 フリンジマーカ間隔の補正

平行平面形のファブリペロ共振器によるフリンジマーカの間隔 $\Delta f [\text{Hz}]$ は、

$$\Delta f = \frac{C}{2L} [\text{Hz}] \quad (4)$$

C : 光速

L : 共振器長

で与えられる。例えば $\Delta f = 1 \text{ GHz}$ とするには $L = 15 \text{ cm}$ となる。したがって有効桁数を多くするには、より正確に共振器長を設定する必要がある。しかし、実際には共振器長の設定は機械的な位置

決めの問題であり、この精度を上げるのは困難である。そこで共振器長設定後の実際のフリンジ間隔を測定し、補正を行った。既知のスペクトルを波長標準にしてフリンジ間隔を求めた。例として $L = 15 \text{ cm}$ に設定し、Arの光ガルバノ信号を測定し波長標準としてフリンジ間隔を求めた結果を示す。

$\text{ArI } 4s'_{01}-4p'_{12}$ 841.052018 nm と、 $\text{ArI } 4s_{11}-4p_{22}$ 842.69625 nm のガルバノ信号⁸⁾を第3の参照スペクトル IBr と共に測定し、編集し連続データを得る。これを基にして、マーカの間隔を計算すると 1.006 GHz となった(図9)。一方、測定領域に適当な標準スペクトルのないときは、光波長計を用いマーカの間隔を計算した。ここで使用したアドバンテストのデジタル光波長計 TQ 8325 は、 $6 \cdot 1/2$ 桁の絶対精度であるが、測定する範囲を広げてやればマーカ間隔の実効桁数は増える。例として $844.646 \text{ nm} \sim 844.501 \text{ nm}$ 範囲で計算したものを示すと、 1.007 GHz となった。先程の光ガルバノスペクトルで行ったものと、ほぼ一致した。

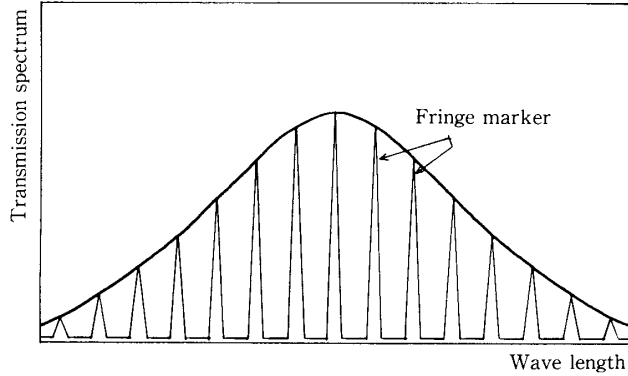


図 10 分光器の透過スペクトル

この装置では、分光器をレーザー光の不要縦モードの除去に用いている。波長掃引をすれば、分光器を透過するレーザーパワーが変化するので、スペクトル強度が変化する。

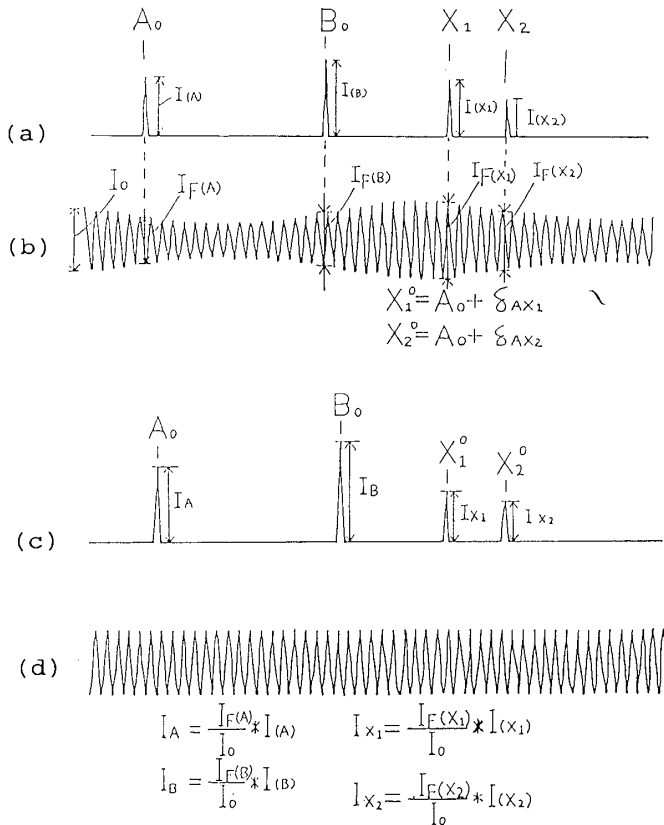


図 11 スペクトル強度補正

レーザーパワーが変化すれば、それによってもってフリンジマーカ強度も変化する。そこで、フリンジマーカ強度をレーザー光の強度モニタとして用い、スペクトルの強度を補正する。

2.3.4 強度補正

半導体レーザーは、電流値や温度によりパワー変動する。また分光器の透過率が波長に依存するの

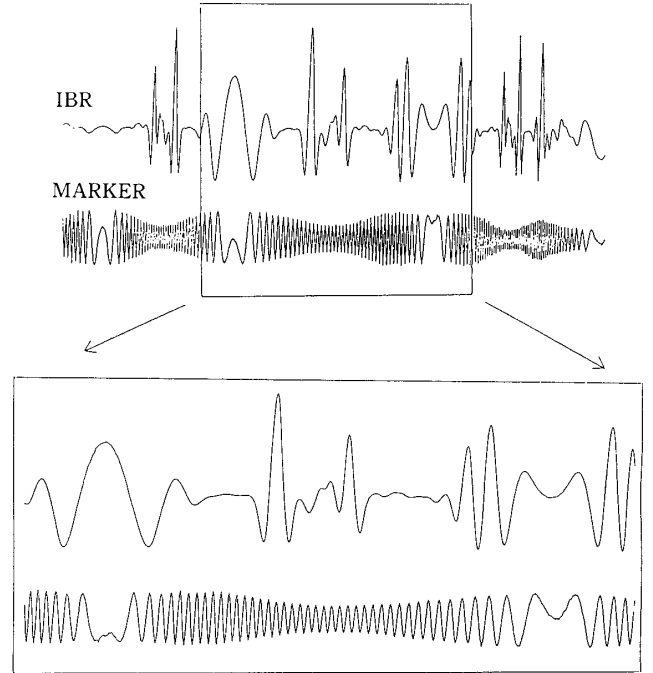


図 12 マーカ間隔の変動する例

半導体レーザーの温度制御用ペルチエ素子に正逆一定電流を流して温度掃引を行った場合、周波数掃引速度は一定にならない。

で、波長掃引を行えば透過パワーが変化する (図 10 参照)。したがってスペクトル強度を考慮する場合は、強度の補正が必要になる。その方法として、一般にはレーザーパワーをモニターすればよいが、フリンジマーカの強度がそのままパワー変化に対応するので、これを利用すれば容易に強度補正ができる。すなわち、図 11 (a) のようなスペクトル $I(A)$, $I(B)$, $I(X_1)$, $I(X_2)$ を想定する。そのときのフリンジマーカが図 11 (b) であるとき各スペクトルに対応するフリンジ強度を $I_F(A)$, $I_F(B)$, $I_F(X_1)$, $I_F(X_2)$ とすれば、基準強度 I_0 を決めてやればそれぞれ補正後の強度は、

$$I_A = \frac{I_F(A)}{I_0} \times I(A) \quad I_{X_1} = \frac{I_F(X_1)}{I_0} \times I(X_1) \quad (5)$$

$$I_B = \frac{I_F(B)}{I_0} \times I(B) \quad I_{X_2} = \frac{I_F(X_2)}{I_0} \times I(X_2) \quad (6)$$

で与えられる。

2.3.5 マーカの等間隔表示

図 12 はペルチエ素子に正逆の一定電流を交互に流し、波長掃引を行ったときのスペクトルおよびフリンジマーカである。この方法では温度掃引

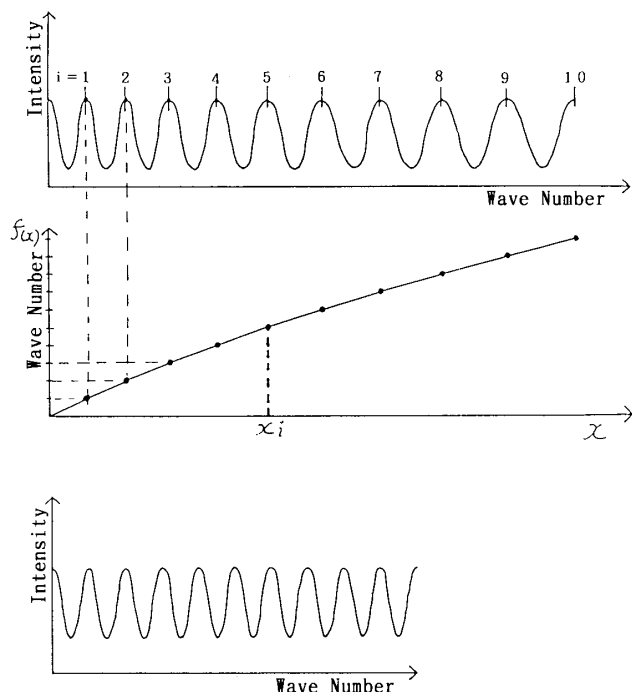


図 13 マーカの等間隔表示

半導体レーザの温度掃引速度が変動しても、マーカとマーカの間を多項式曲線で補間すれば、スペクトルの相対波数を決定できる。

速度は一定ではなく、したがって波長掃引速度も一定にならない。この様子がフリンジマーカの間隔が一定になっていないことから分かる。そこでこのフリンジマーカの間隔を読み取り、これを利用してスペクトル間隔を補正する。まずフリンジマーカの i 番目のピーク位置を x_i とし、そのときの波数を $f(x_i)$ としてグラフをプロットする (図 13)。これをもとに $i, i+1, i+2$ 番目の点を 2 次式で結び、 i と $i+1$ 間の曲線を決定する。すべての i についてこれを行いすべての x に対する $f(x)$ すなわち波数をこの曲線より決定し、これを基に等間隔になるようにプロットし直す (図 14)。

3. 結 果

レーザは、 $0.8\mu\text{m}$ 帯 (シャープ LT 016 MDO) の GaAs 半導体レーザを使用した。

検波方式は、 1kHz の階段波で波源変調を行い 2 次微分信号を検出した。また、そのときの変調幅は約 $20\mu\text{A}$ で行った。1 m のセルに、IBr および IC_l を飽和蒸気圧で封入し、往復光路で測定した。温度は、室温で行った。

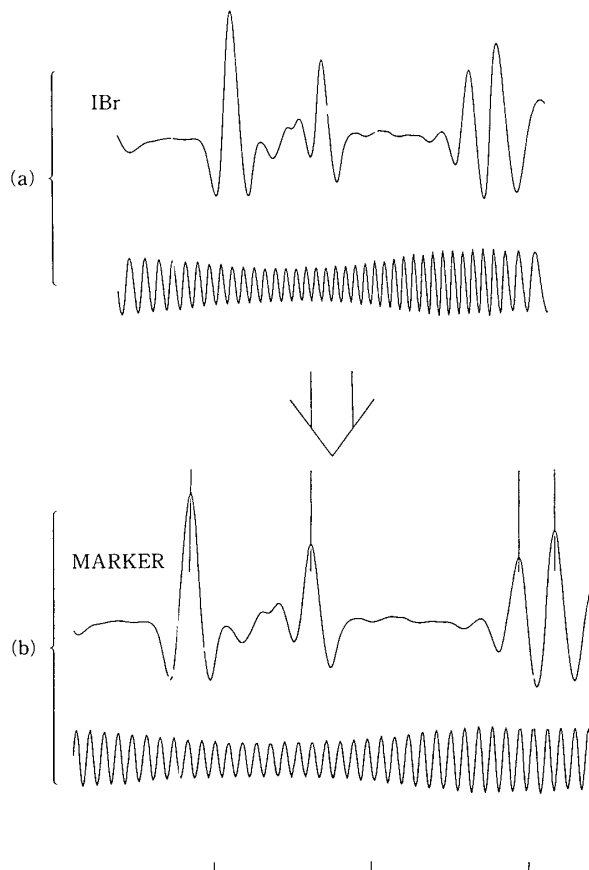


図 14 マーカの等間隔表示結果

(a) オリジナルデータ

(b) 処理後

ここでは、マーカ間を 2 次曲線で補間し等間隔で表示した。

図 15 に $12377.2\sim 12379.0\text{ cm}^{-1}$ 領域の IBr のスペクトルの処理結果を示す。(a)は、オリジナルデータである。レーザパワーが変化しているのが分かる。(b)は、平滑化処理を行ったものである。平滑化点数は 21 点で行った。(c)は、強度補正をおこなった結果である。マーカの強度をすべての領域で一定になるように、スペクトル強度が補正されている。(d)は、ピーク検出を行いスペクトルの絶対波数を求め、出力したものである。このデータを用いて、スペクトルの帰属、分光定数の決定等解析に必要な演算処理を行うことができる。

4. まとめ

従来、沃素化ハロゲン分子の $A \leftarrow X$ 遷移についての振動回転スペクトルの解析を、数万のスペクトルを対象として行ってきたが、本システムにより、計測、データ処理、数値解析など、非常に

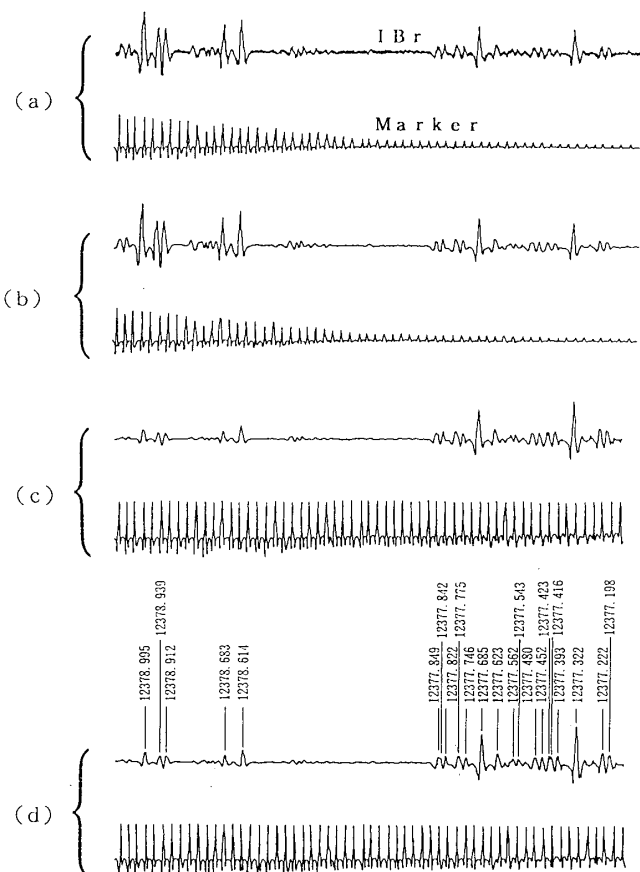


図 15 $12377.2 \sim 12379.0 \text{ cm}^{-1}$ 領域における IBr スペクトルの処理結果
 (a)オリジナルデータ
 (b)スムージング後
 (c)強度補正後
 (d)ピークの検出および波数計算結果

短時間でかつ精度良く行えるようになった。コントローラには、パーソナルコンピュータを利用しているため、ソフトウェアの開発が容易である。また、インターフェイスには GP-IB を用いているため割り込みなどの複雑な操作について考える必要がない。計測及びここで述べた演算処理を行うには本システムの速度は十分であるが、大量のデータをさらに高速処理するため、EWS による分散処理も行えるようになっている。

文 献

- 1) G. Herzberg: *Spectra of Diatomic Molecules* (Nostrand, New York, 1939).
- 2) K. Shimoda: *High-Resolution Laser Spectroscopy* (Springer Berlin, Heidelberg, New York, 1976)
- 3) 山口静夫, 鈴木正夫: 分光研究 **31**, 242-250 (1982).
- 4) 山口静夫, 鈴木正夫: 分光研究 **31**, 256-261 (1982).
- 5) "IEEE Standard Digital Interface for Programmable Instrumentation," IEEE Std. 488. 1-1987, (IEEE Inc., New York, 1987).
- 6) 岡村勉夫: IEEE-488 (GPIB) とその応用 (CQ 出版社, 東京, 1988).
- 7) A. Savitzky and M. J. E. Golay: Anal. Chem. **36**, 1627-1639 (1964).
- 8) D. E. Gray: *American Institute of Physics Handbook, 3rd. Ed.* (Mc Graw-Hill, New York, 1972).