

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第6022456号
(P6022456)

(45) 発行日 平成28年11月9日(2016.11.9)

(24) 登録日 平成28年10月14日(2016.10.14)

(51) Int. Cl. F I
 GO 1 N 21/39 (2006.01) GO 1 N 21/39
 GO 1 J 3/45 (2006.01) GO 1 J 3/45

請求項の数 17 (全 25 頁)

(21) 出願番号	特願2013-524308 (P2013-524308)	(73) 特許権者	506093452
(86) (22) 出願日	平成23年8月19日 (2011. 8. 19)		ニューサウス イノベーションズ ピーテ
(65) 公表番号	特表2013-534317 (P2013-534317A)		イーワイ リミテッド
(43) 公表日	平成25年9月2日 (2013. 9. 2)		オーストラリア国 2052 ニューサウ
(86) 国際出願番号	PCT/AU2011/001071		スウェールズ, ユニバーシティー オブ
(87) 国際公開番号	W02012/021943		ニューサウスウェールズ, バーカー スト
(87) 国際公開日	平成24年2月23日 (2012. 2. 23)		リート ゲート 14, ルパート マイヤ
審査請求日	平成26年7月28日 (2014. 7. 28)		ーズ ビルディング
(31) 優先権主張番号	2010903745	(74) 代理人	100083806
(32) 優先日	平成22年8月20日 (2010. 8. 20)		弁理士 三好 秀和
(33) 優先権主張国	オーストラリア (AU)	(74) 代理人	100095500
			弁理士 伊藤 正和
		(74) 代理人	100111235
			弁理士 原 裕子

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 時間領域信号の減衰定数を決定する方法とシステム

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

時間領域信号の減衰定数を決定する方法であって、
 混合器において、前記時間領域信号を、局所振動子が生成する局所振動子信号と混合し、
 前記局所振動子信号の基本周波数及び前記基本周波数以外の他の周波数における少なくとも2つのフーリエ変換時間領域信号を含むフーリエ変換時間領域信号を生成することと

前記基本周波数及び前記他の周波数における前記少なくとも2つのフーリエ変換時間領域信号のそれぞれの大きさを決定することと、

前記基本周波数及び前記他の周波数における前記少なくとも2つのフーリエ変換時間領域信号の大きさととの比を決定することを含む方法。

【請求項 2】

前記基本周波数及び前記他の周波数とは異なる2つの周波数における前記少なくとも2つのフーリエ変換時間領域信号の大きさの比を決定することをさらに含む、請求項1に記載の方法。

【請求項 3】

前記少なくとも2つのフーリエ変換時間領域信号の周波数は、前記基本周波数の一以上の高調波周波数を含む、請求項1に記載の方法。

【請求項 4】

前記局所振動子は方形波局所振動子である、請求項 1 に記載の方法。

【請求項 5】

前記局所振動子信号は、複数の周波数成分を含む複合的波形である、請求項 1 に記載の方法。

【請求項 6】

時間領域信号の減衰定数を決定するシステムであって、

前記時間領域信号を局所振動子信号と混合し、前記局所振動子信号の基本周波数及び前記基本周波数以外の他の周波数における少なくとも 2 つのフーリエ変換時間領域信号を含むフーリエ変換時間領域信号を生成する混合信号を得る混合器と、

前記基本周波数及び前記他の周波数における前記少なくとも 2 つのフーリエ変換時間領域信号のそれぞれの大きさを決定する決定器と

を含み、

前記決定器はさらに、前記基本周波数及び前記他の周波数における前記少なくとも 2 つのフーリエ変換時間領域信号の大きさの比を決定するシステム。

10

【請求項 7】

前記時間領域信号は吸収度信号である、請求項 6 に記載のシステム。

【請求項 8】

前記時間領域信号はキャパシティリングダウン信号である、請求項 6 に記載のシステム。

【請求項 9】

前記時間領域信号はインターフェログラム信号である、請求項 6 に記載のシステム。

20

【請求項 10】

連続波源、準連続波源、パルス源、及び変調源からなるグループから選択される励起源をさらに含む、請求項 8 に記載のシステム。

【請求項 11】

前記励起源はレーザー源である、請求項 10 に記載のシステム。

【請求項 12】

前記システムは、前記時間領域信号をリアルタイムで分析するべくフィールドプログラマブルゲートアレイを含むデジタルハードウェアによって構成される、請求項 6 に記載のシステム。

【請求項 13】

前記時間領域信号は吸収種に由来する、請求項 6 に記載のシステム。

30

【請求項 14】

変調信号及び前記局所振動子信号を生成する変調器と、

前記変調信号を使用して変調されるべく適合される光源と、

前記光源からの変調光と共振して吸収度信号を出力するべく適合される光キャビティと

、

前記吸収度信号を検出して時間領域信号を生成する検出器と

をさらに含み、

前記決定器は、前記少なくとも 2 つのフーリエ変換時間領域信号の大きさの比を分析してサンプルの吸収度を決定する、請求項 6 に記載のシステム。

40

【請求項 15】

前記光キャビティは、吸収サンプルを、使用において共振する前記変調光の少なくとも一部を前記サンプルが吸収するように受け入れるべく適合される、請求項 14 に記載のシステム。

【請求項 16】

前記時間領域信号は吸収度信号である、請求項 1 に記載の方法。

【請求項 17】

前記時間領域信号はキャパシティリングダウン信号である、請求項 1 に記載の方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

50

【 0 0 0 1 】

本発明は、信号を分析する検出スキームに関し、詳しくは、光吸収度信号を分析するデジタル検出スキームに関する。

【 0 0 0 2 】

本発明は、主に、リアルタイムで光吸収度信号を分析するデジタル検出スキームとして使用するべく開発され、本願を参照して以下に記載される。しかしながら、本発明はこの特定分野での使用に限定されるわけではない。

【 背景技術 】

【 0 0 0 3 】

本明細書全体にわたる背景技術の議論は、かかる背景技術が従来技術であることを認めるもの、又はかかる背景技術が周知であること若しくは当該分野における共有の一般的知識の一部であることを認めるものとみなしてはならない。

10

【 0 0 0 4 】

吸収分光法が、化学種を定性的及び定量的に特定するべく広く使用されている。興味種が固有の吸収フィーチャを有する場合、吸収体をリアルタイムでモニタリングすることは、単数の周波数における又は単数の吸収帯域にわたる吸収度を測定するだけで達成することができる。しかしながら、同じ周波数の光を吸収する不純物が存在することが多い。その結果、不純物サンプルのリアルタイム分光分析は、所定範囲の波長にわたって吸収度データを蓄積することを必要とする。

【 0 0 0 5 】

残念ながら、このアプローチは、複合的な吸収度データから迅速に情報を抽出する能力によって邪魔されるのが一般的である。

20

【 0 0 0 6 】

したがって、リアルタイムで又は現行の分光分析システムよりも少なくとも有意に速く、時間変動吸収度信号から吸収度情報を抽出する復調法が求められている。

【 先行技術文献 】

【 特許文献 】

【 0 0 0 7 】

【 特許文献 1 】 国際公開第 2 0 0 5 / 1 0 8 9 3 9 (A 1) 号パンフレット

【 特許文献 2 】 米国特許出願公開第 2 0 0 3 / 0 1 8 9 7 1 1 (A 1) 号明細書

【 特許文献 3 】 米国特許出願公開第 2 0 0 7 / 0 2 2 9 8 3 4 (A 1) 号明細書

30

【 非特許文献 】

【 0 0 0 8 】

【 非特許文献 1 】 Anderson, D. Z.; Frisch, J. C; and Masser, C. S.; "Mirror reflectometer based on cavity decay time", Applied Optics, 1984, Vol. 23, Issue 8, p p. 1238- 1245.

【 非特許文献 2 】 Busch, K. W.; and Busch, M. A., Eds.; "Cavity-Ringdown Spectroscopy. An Ultratrace- Absorption Measurement Technique", American Chemical Society, 1999, Vol. 720, ISBN: 9780841236004.

【 非特許文献 3 】 Romanini, D.; and Lehmann, K. K.; "Ring-down absorption spectroscopy of the very weak HCN overtone bands with six, seven, and eight stretching quanta", Journal of Chemical Physics, 01 November 1993, Vol. 99, Issue 9, pp. 6 287-6301.

40

【 非特許文献 4 】 Spence, T. G.; Harb, C. C; Paldus, B. A.; Zare, R. N.; Willke, B.; and Byer, R. L.; "A laser-locked cavity ring-down spectrometer employing an analog detection scheme", Review of Scientific Instruments, February 2000, Vol. 71, pp. 347-353.

【 非特許文献 5 】 Leeuwen, N. J. v.; Diettrich, J. C; and Wilson, A. C; "Periodically Locked Continuous- Wave Cavity Ringdown Spectroscopy", Applied Optics, 200 3, Vol. 42, Issue 18, pp. 3670-3677.

50

【非特許文献6】Esler, M. B.; Griffith, D. W. T.; Wilson, S. R.; and Steele, L. P.; "Precision Trace Gas Analysis by FT-IR Spectroscopy. 1. Simultaneous Analysis of CO₂, CH₄, N₂O, and CO in Air", Analytical Chemistry, 2000, Vol. 72, pp. 206-215.

【非特許文献7】Haaland, D. M.; and Thomas, E. V.; "Partial least-squares methods for spectral analyses. 1. Relation to other quantitative calibration methods and the extraction of qualitative information", Analytical Chemistry, June 1988, Vol. 60, Issue 11, pp. 1193-1202.

【非特許文献8】Alcott, G. R.; van Mol, T. A. M. B.; and Spee, C. I. M. A.; "Evaluation of Chemometric Models in an FTIR Study of the Gas Phase During Atmospheric-Pressure CVD of Tin Oxide Thin Films", Chemical Vapor Deposition, October 2000, Vol. 6, Issue 5, pp. 261-268.

【非特許文献9】Wabomba, M. J.; and Small, G. W.; "Robust Classifier for the Automated Detection of Ammonia in Heated Plumes by Passive Fourier Transform Infrared Spectrometry", Analytical Chemistry, 2003, Vol. 75, Issue 9, pp. 2018-2026.

【非特許文献10】Monfre, S. L.; and Brown, S. D.; "Quantitative Fourier-Domain Analysis. Part I: Analysis of Raw FT-IR Interferograms", Applied Spectroscopy, November 1992, Vol. 46, Issue 11, pp. 1699-1710.

【非特許文献11】Espinoza, Luis H.; Niemczyk, Thomas M.; and Stallard, Brian R.; "Generation of Synthetic Background Spectra by Filtering the Sample Interferogram in FT-IR", Applied Spectroscopy, 1998, Vol. 53, Issue 3, pp. 375-379.

【非特許文献12】Rothman, L. S.; Rinsland, C. P.; Goldman, A.; Massie, S. T.; Edwards, D. P.; Flaud, J.-M.; Perrin, A.; Camy-Peyret, C.; Dana, V.; Mandin, J.-Y.; Schroeder, J.; McCann, A.; Gamache, R. R.; Wattson, R. B.; Yoshino, K.; Chance, V.; Jucks, W.; Brown, L. R.; Nemtchinov, V.; Varanasi, P.; "The HITRAN molecular spectroscopic database and HAWKS (HITRAN Atmospheric Workstation): 1996 edition". Journal of Quantitative Spectroscopy and Radiative Transfer, November 1998, Vol. 60, Issue 5, pp. 665-710.

【非特許文献13】Harris, F. J.; "On the use of windows for harmonic analysis with the discrete Fourier transform", Proceedings of the IEEE, January 1978, Vol. 66, Issue 1, pp. 51-83.

【発明の概要】

【0009】

以下の定義は一般的定義として与えられ、本発明の範囲を当該用語のみに限定するべきものではないが、以下の記載の良好な理解のために列挙する。

【0010】

そうでないことが定義されない限り、ここで使用される技術的及び化学的用語はすべて、本発明の属する分野における当業者が共通して理解するものと同じ意味を有する。本発明の目的のため、次の用語を以下に定義する。

【0011】

冠詞「一つの」及び「一の」は、ここでは、冠詞の文法的目的の一つ又は一つを超えるもの（すなわち少なくとも一つ）を言及するべく使用される。例えば「一つの要素」は、一つの要素又は一つを超える要素を言及する。

【0012】

用語「約」は、ここでは、参照量の30%程度、好ましくは20%程度、及びより好ましくは10%程度だけ変動する量を言及するべく使用される。

【0013】

本明細書全体を通じ、文脈がそうでない旨を必要としない限り、用語「含む」は、記載の一のステップ若しくは要素又は複数のステップ若しくは要素のグループを含むが他のいずれのステップ若しくは要素又は複数のステップ若しくは要素のグループを除外するわけ

10

20

30

40

50

ではないことを意味するものと理解される。

【0014】

用語「リアルタイム」、例えば「リアルタイムでデータを表示する」とは、当該システムの処理制限及び当該データを正確に測定するのに必要な時間を仮定した上での、意図的な遅延なしの当該データの表示を言及する。同様に、「信号をリアルタイムで分析する」というフレーズは、当該システムの処理制限及び当該信号を正確に分析して当該分析の出力を提示するのに必要な時間を仮定した上での、意図的な遅延なしの信号の分析及び当該信号を代表するデータの提示又は出力を言及する。

【0015】

第1側面によれば、一の時間減衰信号を分析する方法が与えられる。本方法は、一の混合器において、当該時間減衰信号を、一の局所振動子発生器（又は変調器）からの一の局所振動子信号（又は変調信号）出力と混合することを含む。当該時間減衰信号を当該局所振動子信号と混合することにより、一のフーリエ変換時間減衰信号を生成する混合信号が得られる。当該フーリエ変換時間減衰信号は、当該局所振動子信号の基本周波数における一の基本変換時間減衰信号を含む。当該フーリエ変換時間減衰信号はまた、複数の周波数成分を有する複数の変換時間減衰信号も含む。当該周波数成分の少なくともいくつかは、当該局所振動子信号及び当該興味時間減衰信号双方に共通である。他の構成においては、当該混合信号の周波数成分すべてが当該局所振動子及び当該時間減衰信号双方に共通である。本方法はさらに、当該基本周波数における、及び当該基本周波数以外の一の周波数における各変換時間減衰信号の大きさを決定することを含む。

【0016】

第1側面の一構成において、一の時間減衰信号を分析する方法が与えられる。本方法は、一の混合器において、当該時間減衰信号を、一の局所振動子発生器が生成する一の局所振動子信号と混合し、一のフーリエ変換時間減衰信号を生成する混合信号であって、当該局所振動子信号の基本周波数における一の基本変換時間減衰信号、及び複数の周波数における複数の変換時間減衰信号を含む混合信号を得ることと、

当該基本周波数における、及び当該基本周波数以外の一の周波数における当該変換時間減衰信号それぞれの大きさを決定することを含む。

【0017】

当該変換時間減衰信号の少なくとも一つの大きさを、少なくとも一つの他の変換時間減衰信号とともに含む一以上の比が決定される。当該一以上の比は、当該時間減衰信号のスペクトル内容を表す。当該時間減衰信号のスペクトル内容は、一の較正曲線から決定することができる。当該変換時間減衰信号の当該少なくとも一つの、他の少なくとも一つの変換時間減衰信号との少なくとも一以上の比を、当該時間減衰信号のスペクトル内容に関する情報を含むパラメータに関連づける本方法はさらに、当該パラメータから当該時間減衰信号のスペクトル内容を抽出することを含む。当該パラメータは、当該時間減衰信号の減衰時定数であり得る。

【0018】

本方法は、異なる時間減衰信号に対し、当該異なる時間減衰信号のそれぞれのスペクトル内容を得て一のサンプルの一のスペクトルを決定するべく複数回繰り返してよい。本方法はさらに、当該スペクトルから当該サンプルの一以上の特徴又はパラメータを決定することを含む。本方法はさらに又は代替的に、当該スペクトルから当該サンプルの一以上の成分を特定することを含む。

【0019】

複数の変換時間減衰信号の周波数は、当該基本周波数の一以上の高調波周波数であり得る。本方法はさらに、一の周波数における当該変換時間減衰信号の少なくとも一つの大きさと、当該残りの変換時間減衰信号又は当該基本変換時間減衰信号のいずれか一以上の大きさととの比を決定することを含み得る。

【0020】

当該時間減衰信号は、一の吸収度信号であり得る。当該時間減衰信号は、一のキャピテ

10

20

30

40

50

ィリングダウン信号であり得る。本システムは、時間減衰信号（すなわち吸収度信号又はキャピティリングダウン信号）をリアルタイムで分析するべく適合することができる。当該局所振動子は一の信号発生器振動子であり、当該局所振動子信号は一の方形波であり得る。当該局所振動子信号は、一の所望周波数を有する一の正弦波であり得る。当該局所振動子信号は、複数の周波数成分を含む一の複合的な信号波形であり得る。さらなる構成において、当該時間減衰信号は、任意形態の時間領域信号であり得る。当該時間領域信号は一のインターフェログラムであり得る。当該インターフェログラムは、一の干渉計から導出することができる。

【 0 0 2 1 】

第2側面によれば、一の時間減衰信号を分析するシステムが与えられる。本システムは、当該時間減衰信号を一の局所振動子信号と混合する一の混合器を含み得る。当該時間減衰信号及び当該局所振動子信号の混合により、一のフーリエ変換時間減衰信号を生成する混合信号を形成することができる。当該フーリエ変換時間遅延信号は、当該局所振動子信号の当該基本周波数における一の基本変換時間減衰信号を含み得る。当該フーリエ変換時間遅延信号はまた、当該基本周波数に係る複数の周波数における複数の変換時間減衰信号を含み得る。本システムはさらに、当該基本周波数における、及び当該複数の周波数における各変換時間減衰信号の大きさを決定する決定器を含み得る。当該決定器は、決定に又は計算目的に適合された一のコンピュータ、一の計算機、又は他の適切なハードウェア若しくはソフトウェアコンポーネントを含み得る。当該フーリエ変換時間遅延信号は、当該決定器によって生成され得る。

【 0 0 2 2 】

第2側面の一構成において、一の時間減衰信号を分析するシステムであって、当該時間減衰信号を一の局所振動子信号と混合し、当該局所振動子信号の当該基本周波数における一の基本変換時間減衰信号、及び当該基本周波数の複数の高調波周波数における複数の高調波変換時間減衰信号を含む一のフーリエ変換時間減衰信号を生成する混合信号を形成する一の混合器と、

当該基本周波数における、及び当該複数の高調波周波数それぞれの周波数における当該変換時間減衰信号それぞれの大きさを決定する一の決定器とを含む。

【 0 0 2 3 】

当該時間減衰信号は一の吸収度信号を含み得る。当該時間減衰信号は一のキャピティリングダウン信号であり得る。本システムは、当該時間減衰信号（すなわち吸収度信号又はキャピティリングダウン信号）をリアルタイムで分析するべく適合することができる。

【 0 0 2 4 】

第3側面によれば、一の光検出システムにおいて一の吸収種からの一の時間減衰信号を分析するシステムが与えられる。本システムは、当該時間減衰信号を、一の局所振動子が生成する一の局所振動子信号と混合し、一のフーリエ変換時間減衰信号が生成され得る混合信号を得る一の混合器を含み得る。当該フーリエ変換時間減衰信号は、当該局所振動子信号の当該基本周波数における一の基本変換時間減衰信号を含み得る。当該フーリエ変換時間減衰信号はさらに、当該基本周波数の複数の周波数における少なくとも一つ又は複数の変換時間減衰信号を含み得る。本システムはさらに、当該基本周波数における、及び当該複数の周波数のそれぞれの周波数における当該変換時間減衰信号のそれぞれの大きさを決定する決定器を含む。当該決定器は、決定に及び/又は計算目的に適合された一のコンピュータ、一の計算機、又は他の適切なハードウェア若しくはソフトウェアコンポーネントを含み得る。

【 0 0 2 5 】

第3側面の一構成において、一の光検出システムにおいて一の吸収種からの一の時間領域信号を分析するシステムが与えられる。本システムは、当該時間領域信号を、一の局所振動子が生成する一の局所振動子信号と混合し、当該局所振動子信号の当該基本周波数における一の基本変換時間領域信号、及び当該基本周波数の複数の高調波周波数における複数の高調波変換時間減衰信号を含む一のフーリエ変換時間減衰信号を生成する一の混合信

10

20

30

40

50

号を得る一の混合器と、

当該基本周波数における、及び当該複数の高調波周波数のそれぞれの周波数における当該変換時間領域信号のそれぞれの大きさを決定する一の決定器とを含む。

【 0 0 2 6 】

当該時間領域信号は一の吸収度信号であり得る。当該光検出システムは一のキャビティリングダウン光検出システムであり、当該時間領域信号は、当該キャビティリングダウンシステムからの一の時間減衰信号であり得る。さらなる構成において、当該時間減衰信号は、任意形態の時間領域信号であってよい。当該時間領域信号は一のインターフェログラムであり得る。当該インターフェログラムは、一の干渉計から導出することができる。本システムは、当該時間領域信号（すなわち吸収度若しくは信号又は時間減衰信号）をリアルタイムで分析するべく適合することができる。

10

【 0 0 2 7 】

当該光キャビティ・リングダウン検出システムの励起源は、一の連続波源、一の準連続波源、又は一のパルス源の一以上から選択することができる。当該励起源は、一の連続波レーザ源、一の準連続波レーザ源、一のパルスレーザ源、又は一の変調レーザ源であり得る。例えば、当該光源は一の量子カスケードレーザであり得る。当該変調レーザ源は、100%又は100%未満の変調深さを有し得る。すなわち、当該変調深さは、0.01から100%、1%から100%、5%から100%、10%から100%、20%から100%、30%から100%、40%から100%、又は50%から100%であり、約0.01%、0.05%、0.1%、0.5%、1、5%、10%、15%、20%、25%、30%、35%、40%、45%、50%、55%、60%、65%、70%、75%、80%、85%、90%、95%、97%、98%、99%、99.5%、又は約100%であり得る。当該光検出システムは一の干渉計検出システムであり、時間領域信号は一の時間的なインターフェログラムであり得る。当該時間的なインターフェログラムは、一の所望時間フレーム全体の一空間（例えば距離）領域にわたる一のパラメータの変化から導出することができる。当該局所振動子は一の信号発生器振動子であり、当該局所振動子信号は一の方形波であり得る。当該局所振動子信号は、所望の周波数を有する一の正弦波であり得る。当該局所振動子信号は、複数の周波数成分を含む一の複合的な信号波形であり得る。

20

【 0 0 2 8 】

ここに開示される方法の側面のいずれにおいても、本方法は、一の吸収度信号を分析する方法を含み得る。本方法の側面は、一の変調器において一の変調信号を生成することを含み得る。本方法の側面はさらに、一の光源を当該変調信号によって変調することを含み得る。本方法の側面はさらに、当該光信号を、当該光信号の少なくとも一部分を吸収して一の吸収度信号を生成する一のサンプルに向けることを含み得る。当該吸収度信号は一の時間減衰部分を含み得る。本方法の側面はさらに、一の検出器により当該吸収度信号を検出して一の時間依存検出信号を生成することを含み得る。本方法の側面はさらに、当該検出信号を当該変調信号と混合して一の混合信号を生成することを含み得る。本方法の側面はさらに、当該混合信号を変換して一のフーリエ変換時間減衰信号を生成することを含み得る。当該混合信号の変換は、当該混合信号の低域通過フィルタリング、積分、又は加算して一のフーリエ変換時間減衰信号を生成することを含み得る。当該フーリエ変換時間減衰信号は、当該局所振動子信号の当該基本周波数における一の基本変換時間減衰信号を含み得る。当該フーリエ変換時間減衰信号は、複数の周波数成分を有する少なくとも一つ又は複数の変換時間減衰信号を含み得る。本方法の側面はさらに、当該基本周波数における、及び当該基本周波数以外の少なくとも一つの周波数における当該変換時間減衰信号それぞれの大きさを決定し、複数の周波数依存大きさの信号を生成することを含み得る。本方法の側面はさらに、当該周波数依存大きさの信号を分析し、当該吸収度信号を表すデータを決定して当該サンプルの吸収度を決定することを含み得る。

30

40

【 0 0 2 9 】

特定の構成において、ここに開示される方法は、一の吸収度信号を分析するべく適合さ

50

れ得る。本方法は、一の変調器において一の変調信号を生成することと、当該変調信号によって一の光源を変調することと、当該光信号を、当該光信号の少なくとも一部分を吸収するサンプルに向けて、一の時間減衰部分を含む一の吸収度信号を生成することと、一の検出器によって当該吸収度信号を検出し、一の時間依存検出信号を生成することと、当該検出信号を当該変調と混合して一の混合信号を生成することと、当該混合信号を変換し、当該局所振動子信号の基本周波数における一の基本変換時間減衰信号、及び複数の周波数成分を有する複数の変換時間減衰信号を含む一のフーリエ変換時間減衰信号を生成することと、当該基本周波数における、及び当該基本周波数以外の少なくとも一つの周波数における当該変換時間減衰信号のそれぞれの大きさを決定し、複数の周波数依存大きさの信号を生成することと、当該周波数依存大きさの信号を分析し、当該吸収度信号を表すデータを決定して当該サンプルの吸収度を決定することとを含む。

10

【0030】

当該周波数依存大きさの信号の分析は、一の周波数における当該変換時間減衰信号の少なくとも一つの大きさの、当該残りの変換時間減衰信号の一以上又は当該基本変換時間減衰信号のいずれかの大きさとの比を決定することを含み得る。当該一又は複数の大きさの比は、当該時間減衰信号の時間減衰定数 を表し得る。これはさらに、当該サンプルの一の吸収度及びノイズ又は吸収スペクトルを表し得る。

【0031】

ここに開示されるシステムの側面のいずれにおいても、本システムは、一の吸収度信号を分析するべく適合され得る。本システムは、一の変調信号を生成する一の変調器を含み得る。本システムはさらに、当該変調信号によって変調されるべく適合される一の光源を含み得る。本システムはさらに、光キャビティを含み得る。当該光キャビティは、当該光源からの変調光を共振させ及び当該吸収度を出力するべく適合される。当該キャビティは、これの中にある一の吸収サンプルを、使用において当該サンプルが当該共振光信号の少なくとも一部を吸収するように受け入れるべく適合される。当該吸収度信号は一の時間減衰部分を含み得る。本システムはさらに、当該吸収度信号を検出して一の時間依存検出信号を生成する一の検出器を含み得る。本システムはさらに、当該検出信号を当該変調信号と混合して混合信号を生成する一の混合器を含み得る。本システムはさらに、当該混合信号を変換して一のフーリエ変換時間減衰信号を生成する信号変換器を含み得る。当該信号変換器は、一の低域通過フィルタ、一の積分器、又は一の加算演算器を含み得る。当該フーリエ変換時間減衰信号は、当該変調信号の当該基本周波数における一の基本変換時間減衰信号を含み得る。フーリエ変換時間減衰信号は、複数の周波数成分を有する少なくとも一つ又は複数の変換時間減衰信号を含み得る。本システムはさらに、当該変調器の基本周波数における、及び当該基本周波数以外の少なくとも一つの周波数における当該変換時間減衰信号それぞれの大きさを決定し、複数の周波数依存大きさの信号を生成する一の決定器を含み得る。本システムはさらに、当該周波数依存大きさの信号を分析し、当該吸収度信号を表すデータを決定して当該サンプルの吸収度を決定する一の分析器を含み得る。

20

30

【0032】

本システムは、一の第2(異なる)変調周波数の第2変調器(局所振動子)を含み得る。本システムは、当該検出時間依存検出信号を当該第2変調周波数と混合して一の第2混合信号を生成する一の第2混合器を含み得る。当該信号変換器は、当該第2混合信号を変換し、当該第2変調周波数における一の第2フーリエ変換時間減衰信号を生成することができる。当該決定器は、当該第2変調周波数における当該第2フーリエ変換時間減衰信号の大きさを決定し得る。当該分析器は、当該第2フーリエ変換時間減衰信号の大きさと当該第1フーリエ変換時間減衰信号の大きさとの比を決定し得る。

40

【0033】

特定の構成において、ここに開示されるシステムは、一の吸収度信号を分析するシステムであり得る。本システムは、一の変調信号を生成する一の変調器と、当該変調信号によって変調されるべく適合される一の光源と、当該光源からの変調光を共振させて当該吸収度信号を出力するべく適合される一の光キャビティであって、当該光キャビティは、これ

50

の中にある一の吸収サンプルを、使用において当該サンプルが当該共振光信号の少なくとも一部を吸収するように受け入れるべく適合され、当該吸収信号は一の時間減衰部分を含む光キャビティと、当該吸収度信号を検出して時間依存検出信号を生成する一の検出器と、当該検出信号を当該変調信号と混合して一の混合信号を生成する一の混合器と、当該混合信号を変換して一のフーリエ変換時間減衰信号を生成する一の信号変換器であって、当該フーリエ変換時間減衰信号は、当該局所振動子信号の基本周波数における一の基本変換時間減衰信号、及び複数の周波数成分を有する複数の変換時間減衰信号を含む少なくとも一つ又は複数の変換時間減衰信号を含む信号変換器と、当該基本周波数における、及び当該基本周波数以外の少なくとも一つの周波数における当該変換時間減衰信号のそれぞれの大きさを決定し、複数の周波数依存大きさの信号を生成する一の決定器と、当該周波数依存大きさの信号を分析し、当該吸収度信号を表すデータを決定して当該サンプルの吸収度を決定する一の分析器とを含み得る。

10

【0034】

ここに開示されるシステムは、吸収度信号のリアルタイム分析に適合され得る。

【0035】

ここに記載されるものと同様又は同等のいずれの方法及び材料も本発明の実施又は試験に使用することができるが、好ましい方法及び材料が記載される。ここに記載される方法、装置、及びシステムは、様々な方法及び様々な目的のために実装することができる。ここでの記載は例示に過ぎない。

【図面の簡単な説明】

20

【0036】

例示のみを目的として、ここに記載される検出スキームの構成を、添付図面を参照して以下に記載する。

【図1】時間減衰信号、及びCRDSシステムに使用される典型的な方形波変調信号のプロットである。

【図2A】レーザ/キャビティロックシステムが生成するリングダウン波形の限定的ケースにおける時間減衰信号の描画を示す。

【図2B】図2Aの限定的波形及び方形波それぞれのフーリエ変換の描画を示す。

【図3】CRDSアプリケーションにおいて用いられるデジタル復調システム100の例示的構成の簡略的概要である。

30

【図4】図3に係る構成のデジタル混合器の出力を減衰定数に対してプロットしたものである。

【図5】CRDSアプリケーションにおいて用いられるデジタル復調システム100の代替的構成である。

【図6】フーリエ変換スペクトルにおける様々な高次高調波ピーク $n f$ の大きさの、基本周波数 f の大きさに対する比が、減衰定数の相関関数としてどのように変化するかを示すプロットである。

【図7】CRDSアプリケーションにおいて用いられるデジタル復調システム100のさらなる代替的構成である。

【図8A】真空状態キャビティに対する、CRDSシステムにおける高フィネス光キャビティの出力から測定されるキャビティリングダウン信号である。

40

【図8B】未知濃度の気相吸収種(NO_2)を有するキャビティに対する、CRDSシステムにおける高フィネス光キャビティの出力から測定されるキャビティリングダウン信号である。

【図9】ここに記載されるフーリエ変換分析を行うことを目的として収集された、図8A及び8Bにおけるタイプの多重キャビティリングダウンスペクトルの蓄積である。

【図10】観測時定数 \times と、CRDSキャビティにおける吸収種を使用して測定されたリングダウン波形のフーリエ変換信号の第1ピークと第2ピークとの観測ピーク比との関係をプロットしたものである。

【図11A】CRDSリングダウン波形を分析する従来法によって得られた吸収スペクト

50

ル ($(1/\lambda - 1/\lambda_0)$ 対波長) である。

【図 1 1 B】ここに記載のフーリエ変換法によって得られた未修正吸収スペクトル ($(\text{比}(\text{NO}_2) - \text{比}(\text{ベースライン}))$ 対波長) である。

【図 1 2】FTIR 干渉計からのサンプルインターフェログラムである。

【図 1 3】被試験サンプルあり又はなしでの FTIR 干渉計からのインターフェログラムのプロットを示す。

【図 1 4】図 1 3 に係るサンプルインターフェログラムの FTIR からのフーリエ変換出力のプロットを示す。

【図 1 5】図 1 4 に係る FTIR 出力のバックグラウンド成分及び信号成分である。

【図 1 6】本発明の方法及びシステムにおける局所振動子信号として使用される $^{12}\text{C}^{16}\text{O}_2$ 及び $^{13}\text{C}^{16}\text{O}_2$ の例示的吸収スペクトルである。

【図 1 7】本発明の方法を使用して決定された $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$ 比と従来型質量分光法との対比をプロットしたものである。

【発明を実施するための形態】

【0037】

図面を参照してここに開示されるのは、時間減衰信号の分析を目的とするデジタル検出のシステム及び方法である。ここでは、光吸収度信号の検出及び分析に対して例示される。

【0038】

わかることだが、どのような波形も、正弦と余弦の重み付きの和によって表すことができる。電子的システムにおいて、所定周波数の正弦波が任意波形に寄与する程度は、アナログ又はデジタルいずれかの混合器を使用することによって決定することができる。混合器は、信号波形及び局所振動子が生成する信号を入力として受け入れる。当該信号は、一般には既知周波数の正弦関数又は方形波信号のいずれかである。混合器出力の DC 成分は、周波数 f の正弦波が当該信号波形に寄与する程度に比例する信号である。局所振動子周波数をスキャンすることにより、時間的に複合的な信号を、フーリエ変換適用により得られるものと類似する周波数領域スペクトルに分解することができる。

【0039】

正弦波を混合器の局所振動子として使用することにより、一の信号波形に対する単数の周波数成分のみの寄与が測定される。いくつかの周波数に興味がある場合、異なる周波数を有する一セットの正弦波の寄与を同時に測定するべく、代替的な局所振動子を使用することができる。例えば、周波数 f の方形波は、周波数が f 、 $3f$ 、 $5f$ 、 $7f$ 、 $9f$ 、... である一セットの正弦波に分解される。したがって、局所振動子信号としての方形波を使用すると、混合器の出力から得られる混合信号は、当該信号波形への、 f 、 $3f$ 、 $5f$ 、 $7f$ 、 $9f$ 、又はこれより高い高調波における正弦波の組み合わせられた寄与の尺度となる。このように、混合器は、一の信号波形への一セットの正弦関数の同時寄与を決定するべく使用することができる。したがって、適切な局所振動子信号波形を使用することにより、一セットの正弦波の、複合的な波形への寄与を迅速に決定することができる。なお、この検出スキームは、 f 、 $3f$ 、 $5f$ 、 $7f$ 、 $9f$ 、及びこれより高い高調波において偶然発生するものを除いたすべてのノイズ源をフィルタ除去するという利点を有する。

【0040】

ロック型キャビティリングダウン分光システム (例えば、図 1 のプロット 10 と同等のもの) から典型的に得られる信号の分析に限られることなく、ここに記載の信号分析法は、時間領域信号に関して記載することも容易である。例えば、インターフェログラム (すなわち干渉計からのもの) の分析を目的とし、又は代替的に、光通信システム (例えば、自由空間又は光ファイバのような通信リンクにわたる光変調信号の送信を目的とするもの) における信号ディジェネレーションの分析を目的とする。

【0041】

CRDS (キャビティリングダウン) システムにおいて、サンプル (吸収材料) が、入力結合ミラー及び出力結合ミラーを有する高フィネスの安定した光共振器又はリングダウ

10

20

30

40

50

ンキャビティに配置される。入力結合器を介してリングダウンキャビティ内に入った光は、前後に複数回循環し、周期的空間変動を有する定在波をセットアップする。出力結合器を介して出てくる光は、キャビティ内光強度に比例する。入力光源が解除された後、リングダウンキャビティに蓄積された放射エネルギーが経時的に減少する（リングダウン）。空のキャビティに対し、蓄積されたエネルギーは、リングダウン速度を特徴とする指数関数的減衰に従う。リングダウン速度は、当該ミラーの反射性、当該ミラー間の分離、及び当該キャビティ内の光速度にのみ依存する。サンプルが共振器内に配置されると、リングダウンが加速され、適切な条件のもと、キャビティ内エネルギーはほぼ完璧に指数関数的に減衰する。

【 0 0 4 2 】

キャビティリングダウン分光法（CRDS）において、高フィネス光キャビティにトラップされた光の減衰は、当該キャビティ内の気相分子による吸収度（光密度としても知られる）の直接的尺度となる。吸収度は、時間 t において指数関数的に減衰する信号 I の減衰定数 をモニタすることによって測定される。これは、

【 数 1 】

$$I = O + A \cdot \exp[-t/\tau] \quad (\text{式 1})$$

によって記載される。ここで、 O は任意の DC オフセット、 A はリングダウン波形の振幅である。リングダウン減衰定数 は、光キャビティ内の吸収度に反比例する。当該サンプルに対する吸収度スペクトルは、リングダウン速度 R 又はリングダウン減衰定数の逆数 $1 / R$ 対入射光波長 をプロットすることによって得られる。実際には、減衰定数 は、キャビティの出力における信号をデジタル化し、及び個々の又は平均のリングダウン波形を、非線形最小二乗と称されるルーチンを使用して式 1 の関数のような 3 つのパラメータ関数にフィッティングすることによって、ほぼ普遍的に決定される。

【 0 0 4 3 】

残念ながら、このプロセスは、2、3 を超える波長に対してリアルタイムスペクトルを与えようと試みるいずれの機器の速度をも大きく低減する。2 つの初期グループ（例えば非特許文献 1 及び 3 を参照）は、アナログシステムを使用することによってリングダウン信号をフィッティングすることを回避していた。Anderson ら（非特許文献 1）は、 を決定するべくクロック回路を使用したのに対し、Romanini ら（非特許文献 3）はボックスカー積分器を利用した。双方の方法ともデータを迅速に抽出するのは得意だが、欠点として、リングダウン信号の小部分のみサンプリングするに過ぎないという事実があった。これにより、信号対ノイズ比が必然的に妥協を受けることになる。アナログ CRDS 検出システムのさらなる議論は、米国特許第 6, 233, 052 号及び第 6, 532, 071 号に与えられている。

【 0 0 4 4 】

リングダウンキャビティに周波数ロックされた連続波（CW）レーザを用いる機器は、5 kHz を超える速度で波形を生成することができる（例えば非特許文献 4 及び 5 を参照）。これらのシステムでは、レーザ及び光キャビティが共振状態にロックされ、リングダウン波形の取得における時間限定因子は そのものとなる。すなわち、図 1 のプロット 10 のような波形が、当該キャビティが「リングアップ」及び「リングダウン」できるのと同じ速さで生成され得る。唯一の機器（例えば、非特許文献 4 の機器を参照）が、リアルタイム吸収度データ（すなわち、吸収度及び / 又は吸収スペクトル）を、当該速度でリングダウン波形から抽出できる能力を実証している。このシステムは、対数増幅器、アナログフィルタ、及びロックイン増幅器からなるアナログ検出システムを用いていたが、当該システムは専用コンポーネントの当該アレイを必要とするので、必然的に複雑となる。このため、意味のある結果を得るべく使用するには困難となり得る。

【 0 0 4 5 】

検出スキームを単純化するべく、基本周波数においてオン及びオフに切り替えられる場

10

20

30

40

50

合の時間減衰信号（すなわち、図1のプロット20に示されるレーザチョッピング信号）に対する2つの限定的ケースが存在する。

【0046】

図2Aは、レーザ/キャビティロック型システムが生成するリングダウン波形の当該限定的ケースにおける信号を示す概略図である。図2Aのプロット30に見ることができるように、光チョッピング周波数 f と比べて非常に短い減衰時間（すなわち、小さな、又は大きなサンプル吸収度）の制限において、周波数がロックされたリングダウンシステムのリングダウン波形は方形波に近づく（この波形を、準方形波と称する）。長い減衰時間、すなわち図2Aのプロット40（大きな、小さなサンプル吸収度）、においては、当該リングダウン波形は三角波に近づく（すなわち準三角波）。

10

【0047】

これらの各限定的波形（すなわち準方形波及び準三角波）のフーリエ変換、及び純粋な方形波のフーリエ変換をそれぞれ、図2Bのプロット35、45、及び25に示す。これらの限定的ケースの周波数成分に関してはいくつかの注目すべき点が存在する。第1に、時間減衰波形のフーリエスペクトルをなす正弦波成分の周波数 f が、双方の波形に対して同じである。第2に、短い減衰時間を有する当該波形に対するすべての周波数成分の振幅が、長い の波形に対するものよりも一般に小さい。すなわち、準三角波時間減衰波形40に対するフーリエ変換信号における高調波成分の大きさの包絡線47は、準方形時間減衰波形30に対するフーリエ変換信号における高調波成分の大きさの包絡線37よりも小さな大きさとなっている。各高調波成分の大きさにおけるこの低下は、キャビティの完全

20

【0048】

さらに、長い の波形40の高周波数成分の振幅が、短い のケースよりも大きい。これは、図2Bにおける包絡線37と47との対比から明確に証明される。これは、波形自体の形状に起因する。方形波が、一セットの等しく重み付けされた正弦波（純粋な方形波のフーリエ変換信号25における高調波成分の等しい大きさを参照）である一方、三角波は、高周波数において強度が低下する一セットの正弦波からなる。

【0049】

したがって、時間減衰信号の減衰時間 の変化は、リングダウン波形の様々な周波数成分、例えばCRDSシステムの基本変調周波数 f の一以上の高調波成分、の一以上の大きさをモニタすることによって決定することができる。これは、現実には、適切な局所振動子局所振動子に対して、混合器を使用して又はデジタル的にリングダウン信号及び局所振動子信号を乗算して所定時間にわたって加算することによって行われる。CRDSシステムにおけるレーザ出力強度が、当該レーザがスキャンされる際に不変であるか又はゆっくりとのみ変化する場合、当該波形のすべての周波数成分（例えば基本変調周波数の高調波周波数）の振幅全体が、減衰時間 の尺度となる。すべての周波数成分を同時測定するべく、リングダウン波形は、CRDSシステムにおけるレーザ強度を変調するべく使用される方形波信号と同じものとして取得されるのが有利である適切な局所振動子信号と混合される。

30

40

【0050】

図2Bに示されるように、方形波レーザ変調信号の周波数成分（すなわちレーザのチョッピング周波数）は、リングダウン波形の当該成分と同じ周波数において生じる。したがって、混合器における局所振動子信号としてレーザ変調信号を使用することによって、興味高調波周波数すべての大きさが同時に測定される。実際のところ、時間減衰信号のフーリエ成分に対する減衰定数 の正確な決定を得るには、基本変調周波数の約7次又は9次高調波までの高調波周波数成分で十分である。代替的に、高調波成分の一以上の大きさを単に取得してこれら一以上の成分のそれぞれの、基本フーリエ成分の大きさに対する比を取るのではなく、1次、2次、3次、4次、5次、6次、7次、8次、9次、10次、又はこれ以上の高次高調波成分を取得して、当該高調波の大きさの和を基本フーリエ成分の

50

大きさに対して取ることもできる。

【 0 0 5 1 】

図 3 は、C R D S アプリケーションにおいて描かれる時間減衰信号分析用システム 1 0 0 の例示的構成の概略図を示す。周波数可変レーザ源であり得る光源 1 1 0 (例えば適切なレーザ源)が、通信ライン 1 2 1 を介する変調器(局所振動子) 1 2 0 からの方形波信号 1 2 2 によって、準連続波光ビーム 1 1 1 を生成するべく変調される。例えば、光源 1 1 0 は、量子カスケードレーザであってよい。他のタイプの光源特にレーザは、この後に記載される。ビーム 1 1 1 が、反射器 1 3 1 及び 1 3 2 により画定される高フィネス光キャビティ 1 3 0 に入る。各反射器は、C R D S システムに対して典型的であるが、変調光ビーム 1 1 1 の波長において典型的には 9 9 . 9 % を超える反射性を有する。光ビーム 1 1 1 a がキャビティ 1 3 0 内で共振する。被分析吸収サンプル 1 3 5 (例えば気相種)が、光キャビティ 1 3 0 内の反射器 1 3 1 及び 1 3 2 の直近に置かれる。光ビーム 1 1 1 は、キャビティ 1 3 0 においてサンプル 1 3 5 によって少なくとも部分的に吸収される。キャビティ 1 3 0 を往復するたび、光ビーム 1 1 1 a の小部分が、時間減衰信号 1 1 5 (図 1 のプロット 1 0 のものと類似の波形を有する)として当該キャビティを出て光検出器 1 4 0 により検出される。検出器 1 4 0 は例えば、時間減衰信号を検出するのに十分速い応答時間を有する光電子増倍管、光ダイオード、又は他の適切な光検出器であり得る。検出信号 1 4 1 が検出器 1 4 0 から出力され、通信ライン 1 4 2 を介して混合器モジュール 1 5 0 に入力される。ここで、検出信号 1 4 1 が、リングダウン波形 1 1 5 と同じ周波数を有する方形波とデジタル的に混合される。リングダウン波形 1 1 5 は、ここに描かれるように、通信ライン 1 2 3 を介して変調器 1 2 0 から出力される方形波変調信号 1 2 2 から直接取得できる。混合器 1 5 0 は、変換(復調)出力信号 1 5 1 を生成することができる。変換(復調)出力信号 1 5 1 は、通信ライン 1 5 2 を介して、変換出力信号 1 5 1 を分析するべく適合される決定器 1 6 0 (例えば、コンピュータ、又は計算機若しくは同等のデバイスのような代替的な決定デバイス)に入力される。現在記載のシステム 1 0 0 は、光キャビティ 1 3 0 に配置されたサンプル 1 3 5 のキャビティリングダウン時間減衰(吸収度)信号 1 1 5 を分析するデジタル復調システムの一例である。

10

20

【 0 0 5 2 】

実際のところ、光源 1 1 0 は典型的に、興味周波数範囲にわたってスキャンされる周波数可変レーザ源である。スキャン周波数範囲内の周波数に対して吸収度が決定される。スキャン周波数範囲にわたって吸収種(サンプル 1 3 5)の吸収スペクトルが生成される。代替的に、光源は、所定範囲の周波数にある光を出力する広帯域光源であってよい。本システムはさらに、当該出力周波数範囲にわたるスキャンを行うスキャンデバイス(図示せず)を含む。これにより、当該スキャン周波数にわたって時間減衰信号が検出され、当該スキャン周波数範囲にわたって吸収種(サンプル 1 3 5)の吸収スペクトルが生成される。

30

【 0 0 5 3 】

図 4 は、デジタル混合器 1 5 0 (この信号入力は様々な を有するリングダウン波形 1 1 5 である)の出力 1 5 1 の、減衰定数 に対するプロットである。ここでは、キャビティがリングダウンを許容される時間長さ(チョッピング窓)に対する の比として与えられる。これは、混合された信号における周波数成分の大きさ間の比とキャビティにおける吸収度とを定量的に結びつける較正曲線として使用される。明らかなことだが、混合器の出力は、直線の関係ではないが、(キャビティ 1 3 0 内にある気相種の光吸収度の量によって決定される)キャビティの減衰時間 の変化に伴い変化する。したがって、混合器 1 5 0 からの出力 1 5 1 を、キャビティ 1 3 0 内における当該種の吸収度を決定するべく使用することができる。これは、ルックアップテーブル又は図 4 におけるもののような較正曲線(例えば、図 1 0 における実験的に決定された類似の較正曲線を参照)を使用して行われる可能性が最も高く、デジタル混合器からの出力(又は、図 3 に示されるチョッピング窓に正規化された出力)が減衰定数 と同一視される。減衰定数 は、指数関数的関

40

50

係に従うと予想され及びこのように見えて、そのパラメータは、サンプリング周波数及びサンプル長さの単純な関数である可能性が高い。当該較正曲線はその後、高フィネスキャビティ内における気体種の吸収度を決定するべく、当業者がわかるキャビティリングダウン分光計システムとして通常の態様で使用される。

【 0 0 5 4 】

上述のシステムの一つの欠点は、デジタル混合器 1 5 0 からの出力が、レーザ強度の変動に対して敏感なことである。その結果、レーザの変動が、減衰定数の決定においてノイズ源として作用する。これに対抗して混合器 1 5 0 からの出力をレーザ強度の変動に対して鈍感にするべく、高い周波数成分の一つの強度（大きさ）の、低い周波数成分の強度（大きさ）に対する比、すなわち、図 2 A に示されるリングダウン波形のフーリエ変換における第 1 ピークに対する第 2 ピークの比が決定される。代替的に、フーリエ変換出力における高次の高調波成分（例えば $3f$ 、 $5f$ 、 $7f$ 、 $9f$ 、...）の一以上の大きさの、基本周波数 f における当該成分の大きさに対する比が決定される。

【 0 0 5 5 】

高調波成分の大きさは代替的に、図 5 の代替的概略構成 2 0 0 に描かれる一セットのデジタル混合器を使用して得ることができる。ここで、CRDS システムの同じコンポーネントを示すべく同じ参照番号が使用される。本システムは、一以上の興味周波数において局所振動子信号を生成する局所振動子 2 2 1 及び 2 2 3 を含む。局所振動子 2 2 1 及び 2 2 3 が生成する局所振動子信号における興味周波数は、基本周波数の高調波周波数であり得るが、必須というわけではない。一以上の周波数成分を有する信号を生成する任意の所望局所振動子を、各局所振動子に対して選択することができる。例えば、方形波局所振動子信号、又は異なる周波数の一以上の正弦波の重畳を含む信号も使用することができる。局所振動子が生成する信号の周波数は、興味波形の周波数成分でなければならない。当該周波数は高調波である傾向があるが、局所振動子信号の周波数は当該高調波に限られない。局所振動子 2 2 1 及び 2 2 3 がそれぞれ、別個のデジタル混合器 1 5 0 a 及び 1 5 0 b それぞれに結合され、各周波数の高調波成分の大きさを示す出力信号 2 6 1 及び 2 6 3 が得られる。当該出力信号は、通信ライン 2 6 2 及び 2 6 4 それぞれを介して決定器 1 6 0 に入力される。混合され及び統合された出力（すなわちフーリエ変換信号）におけるピーク比を取得することにより、光源 1 1 0 の強度変動によりもたらされる減衰時定数の変動が排除される。

【 0 0 5 6 】

図 6 は、フーリエ変換スペクトルにおける様々な高次高調波ピーク nf の大きさの、基本周波数 f の大きさに対する比が、上述のチョッピング窓に対する減衰定数の相関関数としてどのように変化するかを示すプロットである。

【 0 0 5 7 】

上述の説明が CW レーザ出力波形に焦点を当てていたが、デジタル信号復調法はパルスレーザシステムに適用することもできる。高速デジタル化による取得に引き続き、図 1 におけるプロット 1 0 のような波形を、パルスシステムリングダウン波形を使用して同様に構築及び分析することができる。この分析では、リングダウン事象間のデータの大半が排除され、一つおきに波形が修正されて周期的波形が生成される。当該周期的波形は、適切な局所振動子信号によって分析される結果的なシステムは、高速パルスシステムであっても、これにより生成される波形の 1 0 0 % を取得及び分析することができる。

【 0 0 5 8 】

このタイプのデジタル分析は、前述のシステムと比べて著しい利点をいくつか与える。第 1 に、局所振動子が生成する局所振動子信号における周波数セットに一致しないすべてのノイズ源が、完全にフィルタ除去されることである。実際のところ、減衰定数は、時間減衰波形自体における著しい確率論的ノイズの存在があっても、極めて正確に決定することができる。第 2 に、信号オフセットが、測定される に影響を与えない。上述のアナログシステムとは異なり、局所振動子（デジタル的に生成された信号）が AC 結合である限り、リングダウン波形の DC オフセットの変化によっては、デジタル混合法を使用して

観測される減衰定数は影響を受けない。第3は速度である。フィールドプログラマブルゲートアレイのようなデジタルハードウェアを用いることにより、上述の強度比を得るべく必要とされる並列プロセスであっても、当該信号取得に使用されるデジタイザと同じ速度で発生させ得るので、光源自体の変調速度で行うことができる。これにより、多くの場合、一の測定を10サイクル以下(すなわち、CRDSシステムからの1から10の、又は1のみ、2、3、4、5、6、7、8、9、若しくは10の信号波形を使用して)で得ることができる。各測定を10ミリ秒以下で得ることができるので、せいぜい毎秒一回の測定を得るだけの前述のアナログタイプシステムと比べ、1秒に数千の個々の測定を得ることができると考えられる(当該サイクルが特にノイズを含む場合、例えば50又は100サイクルのような、追加のサイクルが必要となる)。したがって、興味周波数範囲にわたってスキャンされる周波数可変レーザ源に対し、吸収種のスペクトル全体を1秒未満で取得することができるので、検出プロセスが著しくスピードアップされ、既存システムよりも著しく速い完全な分光分析が可能となる。第4は、このデジタル復調法が、前述のアナログ検出システムと比べ、ノイズ上の利点をもたらすことである。アナログ検出システムにおいては、毎回の分析ステップが、当該波形に電子的ノイズを加える。ここでは、当該信号は即座にデジタル化され、すべての分析は、当該信号に追加ノイズが加えられない完全デジタル態様で行われる。さらに、本システムは、局所振動子が生成する局所振動子信号の周波数以外の周波数において生じるすべてのノイズ源に対して鈍感である。

10

【0059】

20

図5に描かれる構成200の拡張として考えられる、図7に概略的に描かれるさらなる構成300において、局所振動子321は、任意の複合的な局所振動子信号波形323(これは、例えば、様々な周波数及び大きさの正弦波を重畳することにより形成することができる)を生成するべく適合することができる。これはその後、キャビティ130からの、検出器140によって検出される時間減衰信号出力115と混合される。この場合におけるデジタル混合器150からの出力363は、キャビティ130からの時間減衰信号115に存在する任意波形の周波数成分の結合の大きさを示す。この構成では、局所振動子信号は特定周波数の時間減衰信号への寄与を測定するべく使用されるだけでなく、波形323のような複合的な局所振動子信号波形を有する局所振動子信号が、当該複合的な局所振動子信号波形の周波数成分すべての測定を同時に与え、及び、当該周波数セットの時間減衰信号への寄与、又は代替的に、局所振動子の複合的な信号波形の時間減衰信号への未知の寄与を有するスペクトルを決定することを可能とする。この単純な例は、特定種の既知の吸収度の逆フーリエ変換を生成し、この逆フーリエ変換信号を局所振動子として使用することにより、本システムは、当該種からの時間減衰信号への寄与を決定し、ひいては、本測定システムに存在する当該特定種の濃度を決定する。

30

【0060】

なおもさらなる構成では、方形波変調信号を局所振動子として使用する上述の方法によって吸収種のスペクトルを得ることができる。当該方形波変調信号は、有利には、レーザ源を変調するべく使用されるものと同じ変調信号である。その結果、当該レーザにおけるノイズ源が、結果的なフーリエ変換信号(混合器モジュールからの出力)から除去される。スペクトルを得るべく、周波数可変レーザ源が用いられ、少なくとも一つのリングダウン信号が、興味領域の各波長において検出器により測定される。実際には、一以上のリングダウン信号が得られ、その結果が平均化される。一波長当たり1から10、1から20、1から50のリングダウン波形信号により正確な測定ができると考えられるが、必要とされる波形の実数の数は、当然のことながら当該信号のノイズレベルに依存する。

40

【0061】

ひとたび興味波長領域において吸収スペクトルが得られると(以下の実施例参照)、(潜在的に)未知の気相種の未知の寄与を包含する当該スペクトルを、同じ方法を繰り返してさらに使用することにより分析することができる。すなわち、測定吸収スペクトルが、局所振動子信号と混合される。当該局所振動子信号は、当該測定スペクトルに存在すると

50

疑われる種の既知の吸収スペクトルを示す複合的な信号波形を含む。これは、デジタル復調法における当業者であればわかる、一般化されたフーリエ変換法の適用である。当該一般化されたフーリエ変換法の結果は、測定吸収スペクトルと、当該疑われる種の既知の吸収スペクトルとの直交性の尺度となる。これは、当該疑われる種が当該測定スペクトルに存在するパーセンテージ確率の関数である。本発明のシステムが測定する気相物質の構成種が未知であれば、適切なデータベース（例えばHITRAN（非特許文献12））から複数の既知の吸収スペクトルが得られるが、当該データベースから得られる吸収スペクトルをシミュレーションして当該分光計における測定条件（例えば温度）と整合させるべく注意が必要である。

【0062】

有利には、既知の吸収スペクトルを得る好ましい方法は、当該分光計自体から取得されるデータを使用する。これは、HITRANデータベースのような現行データベースシステムが予測できる分子よりも大きく及び複合的な分子の検出にとって特に適切である。すなわち、未知のものものの分析を試みる前に同じ機器を使用してスペクトルライブラリを構築することである。既知の吸収スペクトルはその後それぞれ、ここに記載の態様によって測定スペクトルと別個に混合される。各既知スペクトルと各測定スペクトルとの直交性に応じて、測定種の組成が決定される。すなわち、この方法は、一層速い処理速度によるフィンガープリント分析において特に有利である。したがって、上述のデジタル信号復調法は、吸収度測定値をリアルタイムで抽出するデジタル復調法を使用して、高速リングダウンキャビティ波形を尋問する簡単なデジタル方法を与える。

【0063】

この方法は、CRDSを介する気相種の吸収度決定のみに限られないのは当然であるが、一以上の周波数における強度変化が、時間領域信号が生成されるシステム全体のパラメータを示す信号である場合の、任意の時間領域信号に適用することができる。例えば、上述の方法はまた、分子フィンガープリンティングのアプリケーションに適用することもできる。当該アプリケーションは、フーリエ変換赤外（FTIR）干渉計に関連して以下に記載される。ここでは、当該測定が、もはや時間的な減衰の測定ではなく、局所振動子信号が単数の正弦波である必要がないことが強調される。非常に複合的な局所振動子信号を、多くの周波数成分によって構成し、任意の時間変動信号において多数の興味周波数の振幅を同時かつ非常に迅速に測定することができる。

【0064】

特定の実施例において、上記デジタル復調法が、以下に記載されるようにフーリエ変換赤外（FTIR）分光のアプリケーションに適用される。

【0065】

FTIR分光において、インコヒーレント光源からの光がマイケルソン干渉計及びサンプルを通過した後に検出器に落ちる。検出器における信号は、干渉計内におけるミラー位置の関数としてモニタされ、得られる干渉パターン（インターフェログラム）にフーリエ変換が適用される。その結果が、周波数空間における光源強度スペクトルである。吸収サンプルを当該光ビーム内に置くことにより光源が減衰し、得られるスペクトルはこの減衰を示す。当該ビーム内にサンプルがあり及びなしで得られたスペクトルから、サンプルの吸収スペクトルが得られる。単数気相種のFTIRスペクトルは一般に、吸収スペクトルにおけるピークの数百ではなくとも数十を示すのが一般的である。それぞれのピークは、吸収種の濃度に関する情報を包含する。ここに記載される復調法を使用して、すべての興味周波数における光源の減衰が迅速に決定される。

【0066】

理想的には、FTIRスペクトルから定量的情報を抽出するべく、当該サンプルによる吸収が観測される当該スペクトルのすべての点が使用される。一セットの吸収ピークが興味吸収種に起因し得るとされる単純な場合において、当該ピーク下の統合面積全体が使用されるのが一般的である。混合物における種の濃度を定量的に決定するための、いくつか

10

20

30

40

50

の多変量法が開発されている（非特許文献 6 から 8 参照）。これらの方法は、古典的最小二乗回帰（CLS）、逆最小二乗回帰（ILS）、及び主成分分析（PCA）を含む。これらの方法はすべて、既知濃度の興味種の一セットの吸収スペクトルを使用する。これらのスペクトルは、未知のものを分析するべく使用されるのと同じ機器によって取得されるのがほぼ一般的であるが、計算されたスペクトルも使用することができる。このセットのスペクトルはその後、マトリックスを「トレーニング」するべく使用される。当該マトリックスはさらに、未知混合物のスペクトルから濃度情報を抽出するべく使用される。これらの方法はすべて、感度が当該吸収測定すべてに限定されると同じ大きな制限を受ける。すなわち、低濃度においては、吸収分光法は、光源の観測強度の非常に小さな変化を測定するまでに低減される。加えて、有限データセットのフーリエ変換、すなわちフーリエ変換信号に望ましくないアーチファクトを付加するフーリエ変換用窓選択、によってもたらされるサテライトピークの形成を含むピーク形状の変形がある（別個のデータセットのフーリエ変換によって導入され得る望ましくないアーチファクトのさらなる説明に対して非特許文献 13 を参照）。実際のところ、これらの問題に対抗する試みとしてサテライトピーク及びピーク変形を最小限にするべく多岐にわたるアポダイゼーション法が開発されている。

10

【0067】

原理上は、FTIR 機器が生成するインターフェログラムの分析により、サンプルの存在あり及びなしでの放射強度の差異を測定することにより課される制限を克服する方法が得られる。サンプルが不在であれば、FTIR における光源の放射スペクトルは一般に広く滑らかな曲線となり、得られるインターフェログラムは、小さなミラー変位において著しい強度を示すのみである。ビームの中に吸収体が置かれると、高周波数波形による時間領域インターフェログラムに特徴的な鋭い吸収フィーチャが吸収スペクトルに現れる。これは、一層大きなミラー変位に対しても持続性がある。その結果、鋭い吸収フィーチャにより生成される周波数固有の信号検出が、大きなミラー変位における近ゼロバックグラウンド測定となる。

20

【0068】

様々なグループが従前より、FTIR 分光法において生成されるインターフェログラムを分析する方法を使用しており（非特許文献 9、10、及び 11 を参照）、典型的なソリューションは、帯域通過フィルタリングと、多くの場合上述のような多変量法を用いて吸収スペクトルではなくインターフェログラムを分析することにより時間・空間フーリエ変換分析を行うことである。例えば、Brown 及びその同僚（非特許文献 10）は、興味吸収種の吸収スペクトルのトレーニングセットに基づいたマトリックスを使用して濃度データを得るべくカルマンフィルタを用いた。Small ら（非特許文献 9）は、受動型 FTIR 分光法を使用しての、加熱されたプルームの環境モニタリングに適用されるインターフェログラムの直接分析のための 2 ステップ法を開発した。まず、デジタル帯域通過フィルタがインターフェログラムに適用され、興味周波数範囲外の信号が有効に除去される。次に、得られるフィルタリング済み波形の複数部分が、アンモニア及びエタノールのような種の存在を検出するべく数値パターン認識アルゴリズムを受ける。また、Stallard ら（非特許文献 11）は、バックグラウンドスペクトルが容易に得られないアプリケーションでの使用を目的として合成バックグラウンドを生成するべく、FTIR からフィルタリング済みインターフェログラムを使用した。彼らは、センターバーストに中心があるガウス分布により当該波形を乗算することによってインターフェログラムをフィルタリングし、大きなミラー変位において生じる吸収種からの狭いピーク信号を有効に排除した。これら初期の方法はそれぞれ、データ分析に問題があった。最も顕著には、これらの結果を得るのに必要な時間において、帯域通過、低域通過、又は他のフィルタリング法からのデータにおけるアーチファクト及びシステムの複雑性に関する問題があった。すなわち、現在使用されている本発明の分析方法を代表する、上述の従来方法での計算を行うには熟練した操作者が必要となる。代替的に、本システムの必須計算が自動化されれば、今度は、大量の計算パワー要件を有する値段が高いシステムが必要となる。本発

30

40

50

明の方法は、本質的に乗算のみを行うので、計算による値段がかなり安くなり、操作者が、例えば、多くの波長/周波数における吸収度信号に係るリアルタイム分光分析のようなリアルタイム操作を行う上での必要な時間及び使用容易性の点で著しい利点が得られる。

【0069】

実施例1

約10Hzで発射する、ライン幅0.04nmを有するパルスN₂レーザー励起色素レーザーが、CRDS測定システム用レーザー源として使用された。真空状態キャビティ(圧力P<13Pa(0.1Torr))及び当該キャビティ内にNO₂(最初は現行未知濃度)を有するもの双方に対する、各被尋問波長における100シングルショットのリングダウン波形である。例えば、図8A及び8Bそれぞれのプロット810及び820におけるシングルショットのリングダウン波形(実際にはこの場合、逆リングアップ波形)を参照のこと。使用された特定のセットアップにおいて、レーザー源は、出力パワー又は波長いずれにおいても安定しなかった。レーザー源の当該キャビティに対するモードマッチングは、まったく最適とはいえないものであった。それゆえ、リングダウン波形には著しいノイズが予想され、これはプロット810及び820において明確に観測される。

【0070】

リングダウン波形から分光データ点を決定する従来法において、各個別のリングダウン波形がフィッティングされて、時定数 に対する値が得られた。これは、最小二乗フィッティング法を使用するのが典型的である。平均からの2標準偏差を超える減衰定数の約10%のフィッター(fitter)が破棄された。ノイズがあるレーザー源に起因して、時定数 のショット対ショットフィッティング測定に対して著しい変動が観測された。データフィッティングのための総分析時間は約2時間であった。いくつかのリングダウン波形の平均が、フィッティング手順前に平均化されていれば、短い時間の利点が明らかにわかるのだが、この利点は最小となるだろう。

【0071】

データもまた、上述の方法に従って分析された。当該データをフーリエに基づく分析に対して正しい形態とするべく、真空状態キャビティ及びNO₂の未知圧力キャビティ双方に対して20の波形がデジタル的に収集された。ここで、波形が1つおきに時間上、反転されている(図9のプロット815及び825それぞれを参照)。フーリエ変換データのピークすべてが正であることを保証するべく、波形815及び825のフーリエパワースペクトル、及びフーリエ変換スペクトルにおける第2ピークと第1ピークの振幅(大きさ)比(0HzでのDCピークは無視)のみが計算された。フーリエ変換を生成し及び各波長において5波形を分析するのに十分なリングダウンデータが得られた(本実施例においては第1フーリエ変換を使用)。このステップに対する分析時間は5秒未満であった。したがって、この方法が、少なくとも分析フェーズを行う時間の関数として、従来型分析測定よりも非常に優れていることは明らかである。

【0072】

図10は、観測時定数と、(図9の)波形825のフーリエ変換信号における第1及び第2ピークの観測ピーク比との関係をプロットしたものである。この較正曲線830は、実験的に得られた図4の較正曲線と類似する。リングダウン減衰定数 は、リングダウン波形分析を目的とする従来型最小二乗フィッティング法を使用して、個々のリングダウン信号出力トレース(例えば図8Bの820)を指数関数的減衰にフィッティングし、及び一波長当たり200ショットを平均することにより決定された。これはその後、較正曲線830を生成するべく、本発明の方法を使用して得られた周波数成分の比と対比された。図10のy軸上の比は単に、図9の波形825のフーリエ変換信号における基本ピークと第1次高調波ピークとの比である(本実施例においては高速フーリエ変換を使用)。従来法を最初に行い、これが本発明の方法を使用して得られた周波数成分の比と対比された。実際には、この較正曲線は、各特定分光計に対し、様々なサンプリングパラメータ(例えば、サンプリング時間及びサンプリング長)の関数として決定される。この較正データは当該分光計とともに蓄積され、当該特定分光計によって引き続き取得されたデータの分析

に適用される。予想どおり、この関係は極めて非直線的であるが、当該非直線性を修正するべくこのデータのフィッティングが行われる。

【0073】

図11A及び11Bはそれぞれ、 τ_0 が真空状態キャピティの時定数である場合の従来法によって得られた吸収スペクトル $[(1/\tau - 1/\tau_0)$ 対波長]840、及び未修正吸収スペクトル $[(\text{比}(\text{NO}_2) - \text{比}(\text{ベースライン}))$ 対波長]を示す。ここに記載されるフーリエ変換法を使用して未修正吸収スペクトル850を決定するべく使用された比は、真空状態キャピティ[すなわち比(ベースライン)]及び未知濃度 NO_2 [すなわち(比(NO_2))]双方に対して、双方ともレーザー源の波長の関数として、フーリエ変換データにおける第1及び第2ピークのパワースペクトルの振幅比を取ることによって得られる。双方の場合において、エラーバーは1標準偏差を表す。データ点を接続するラインは、各図において単なる視覚上の補助である。フーリエ変換信号における第1及び第2の2ピーク間の比を使用するだけで、各データのエラーは、従来法における同様のデータ点よりも既に小さい。データが従来法においては計算から破棄されたが、ここに記載のフーリエ変換法を使用する吸収スペクトルの計算に対してはデータの破棄がされていない、すなわちすべての収集データが計算に使用される、ことも注目される。従来法における各点の平均標準偏差は約2%であるが、本発明のフーリエ変換法は1.2%にすぎない。各測定に対する時定数の計算において決定され及び使用される、フーリエ変換信号における高次成分の比と対比すれば、著しい改善がなおも見られることが予想される。

【0074】

図11A及び11Bからわかるように、本発明の方法は、従来法の信号分析よりも優れた誤差処理及び著しく低減された時間要求を分析法に与える。本発明のフーリエ変換混合法のデータ処理をハードウェアに実装することによって付加的な利得が予想される。例えば、当該ハードウェアは、並列デジタルハードウェアに基づく処理をするべく設計されるフィールドプログラマブルゲートアレイ(FPGA)である。当該処理は、コンピュータ上で計算を行うよりも本質的に速く、少なくとも2又は3桁の大きさの速度利得が予想される。FPGAを使用するハードウェア実装はまた、本システム全体のサイズにおいて著しい利点を与える。当該ハードウェアは、例えば、レーザー源の制御、当該レーザー源を変調して及び/又は当該検出時間減衰信号出力を変調して比分析のためのいくつかの周波数成分にする方形波変調源の生成のような、本システムの複数の機能を行うべく設計することができるからである。また、CRDSキャピティの当該源へのロックを制御するべく、検出信号に対してすべてのデータ処理を行うべく、及び本システムに対するすべての入力及び出力を制御するべく構成することができるからである。

【0075】

実施例2

ここに記載されるデジタル復調法は、鋭いオーバーラップ吸収フィーチャを有する干渉種が不在の場合に、FTIRインターフェログラムを分析する代替的方法として用いることができる。その結果は、バックグラウンドスペクトルを有する比の取得必要性及びこれが導入するノイズを排除する近ゼロバックグラウンド測定である。

【0076】

例えば、ここに開示されるフーリエ変換法は、炭素 ^{12}C 及び ^{13}C における同位体比(天然の存在量ではそれぞれ98.1%及び1.9%)を測定するべく使用された。当該比は $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$ として定義される。この比はシグネチャとして作用し得るので、異なる元素の同位体比の組み合わせによって、例えば石油化学製品、グラファイトのような炭素化合物の起源、又は代替的に、合成物質の起源を決定するべく使用することができる。この比はまた、とりわけ、生物学(例えば、生体の食餌又は植物の起源若しくは生長条件の決定)において、又は医学(例えば典型的に腫瘍に存在する所定バクテリアの存在検出)においても使用することができる。

【0077】

安息香酸のサンプルが、当該サンプル中の ^{13}C の結合を制御するべく、 ^{13}C 標識された安息香酸と定量的に混合された。安息香酸の0.20から0.40グラムのペレットが過剰酸素において燃焼され、 CO_2 が形成された。燃焼生成物 CO_2 が、マイケルソン干渉計構成を有するFTIR分光計内に置かれ、 $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$ 比が決定された。図12は、FTIR分光計から得られたサンプルのインターフェログラム900を示す。当該インターフェログラムは、y軸に関して対称であって、複数の周波数波の合成である。当該インターフェログラムの中心部分(「センターバースト」)が、マイケルソン干渉計内の2つのミラーからの距離が等しいところに存在する。

【0078】

図13は、分光計にサンプルがない場合のバックグラウンド信号910の、FTIRからのインターフェログラム信号を示し、 CO_2 サンプルのインターフェログラム920も示す。サンプル(I)を介しての伝播が、センターバーストを排除し、後の時刻(すなわち図13における10,000を超える時刻)におけるデータを変換することによってバックグラウンド信号(I_0)から分離される。図14は、FTIR信号出力930、すなわちインターフェログラム920(センターバーストを含む)のフーリエ変換、を示す。これは、 CO_2 吸収スペクトル(図15の932)並びに当該源のスペクトル内容及び強度(図15の934)を含む。

【0079】

図16は、ここに開示される方法及びシステムを使用して得られた $^{12}\text{C}^{16}\text{O}_2$ 及び $^{13}\text{C}^{16}\text{O}_2$ のFTIR吸収スペクトルである。これは、 2300 cm^{-1} 付近にある $^{13}\text{C}^{16}\text{O}_2$ の強い基本吸収帯域、及び 3700 cm^{-1} 付近にある $^{12}\text{C}^{16}\text{O}_2$ の弱い結合帯域を示す。基本吸収ピークを結合帯域のそれと対比することにより、匹敵する強度の対比が可能となるので、本システムにおける制限されたダイナミックレンジの影響を低減することができる。

【0080】

図7の構成に関連して上述したように、適切な局所振動子信号があれば、一セットの正弦波の複合的な波形への寄与を、混合器を使用して決定することができる。混合器を使用してインターフェログラムから直接濃度情報を抽出する上で、当該適切な局所振動子信号は、吸収が生じるすべての周波数における一セットの正弦波を包含する波形である。この局所振動子信号を生成する一つの方法は、逆フーリエ変換を興味種の吸収スペクトル(すなわち図16の吸収スペクトル)に適用することである。得られる干渉パターンはその後、局所振動子として使用され、混合器においてFTIRインターフェログラムと混合かつ結合(混合)される。これにより、混合器出力のDC成分が興味種による伝播の一次関数となる混合信号が生成される。これは、多くの異なる周波数における吸収(吸収度)の同時モニタリングを可能とする。

【0081】

ここに開示されるFTIR信号及びフーリエ変換混合法によって、様々な ^{13}C 濃度を有するサンプルを使用して得られた $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$ 比測定の結果を、質量分析法によって決定された当該サンプルの $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$ 比と対比した。これを図17に示す。本実施例の絶対精度は、吸収フィーチャの周波数ドリフトゆえに約0.01%に限られていた。これは、適切なピーク追跡システムを使用することで著しく改善されると予想される。わかるように、ピーク周波数シフトを考慮しても、本発明の方法の質量分析法測定との一致は、 $R^2 = 0.9988$ という優れたものである。

【0082】

この方法はいくつかの利点を有する。第1に、短いミラー変位でのデータが無視される場合、この方法が近ゼロバックグラウンド測定となることである。長いミラー変位に対して持続性がある信号のみが、鋭い吸収フィーチャに帰することができる信号だからである。第2に、データ分析が速いことである。適切な局所振動子信号によって、デジタル混合器を、信号取得プロセスと同じ速さ又はこれをも超える速さでインターフェログラムに適用することができる。最後に、上述のCRDSシステムのように、このアプローチが、局

10

20

30

40

50

所振動子が生成する局所振動子信号における周波数以外の周波数において生じるノイズ源すべてに対し鈍感となることである。

【 0 0 8 3 】

上に述べたノ例示した方法及びシステムが、吸収度信号のリアルタイム分光モニタリングにとって特に有用であるがこの分野に限られない、吸収度データの迅速なデジタル光スペクトル分析のための改善されたシステム及び方法を少なくとも実質的に与えることが理解される。例えば、本方法は、変調信号が、最初は方形波又は準方形波信号に類似した信号から、経時的にさらに分散しかつ準三角波信号に極めて類似する信号まで劣化する、自由空間又は光ファイバのような通信リンクを介して送信される変調光信号を定量化するべく有用となり得る。本方法において、光信号の劣化の分析は、例えば、通信リンクを介しての伝播品質及びノ又は当該通信リンクにおける任意の光ファイバリンクの品質を決定する上で有用となり得る。したがって、ここに与えられる方法及びシステムは、広域にわたるアプリケーションを有し、光領域のみにリンクするわけではなく、他の電子システムにおける信号、例えば電子信号又はとりわけマイクロ波ノ短波ノ長波ノモバイル通信、にもリンクする。本発明の方法を当該いずれのアプリケーションに使用することも、本発明の要旨内での使用である。

10

【 0 0 8 4 】

したがって、ここに記載される及びノ又は図面に示されるシステム及び方法は、例示のみによって提示され、本発明の範囲を限定しない。特に記載のない限り、信号分析方法及び装置の個々の側面及びコンポーネントを修正してもよく、又は、周知の均等物、若しくは将来開発される置換物のような又は将来許容可能とわかる置換物のような依然未知の置換物に置換されていてもよい。本信号分析方法及び装置はまた、請求される発明の範囲及び要旨内に留まる間、様々なアプリケーションに対して修正することができる。潜在的なアプリケーションの範囲が大きいからであり、並びに、本信号分析方法及び装置は当該パリエーションの多くに適合可能であることが意図されるからである。

20

【 図 1 】

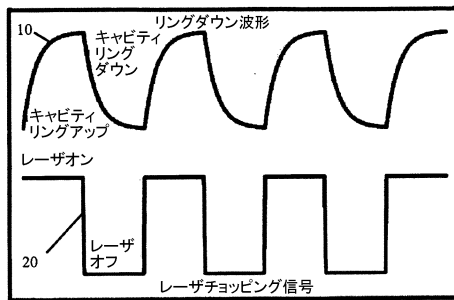


Figure 1

【 図 2 A 】

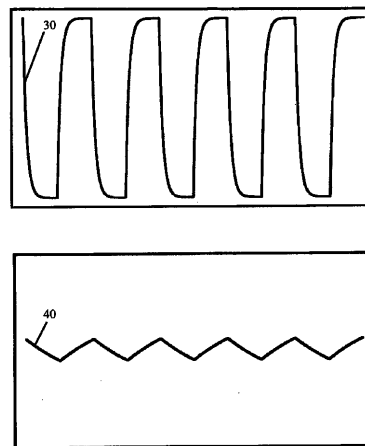


Figure 2A

【 図 2 B 】

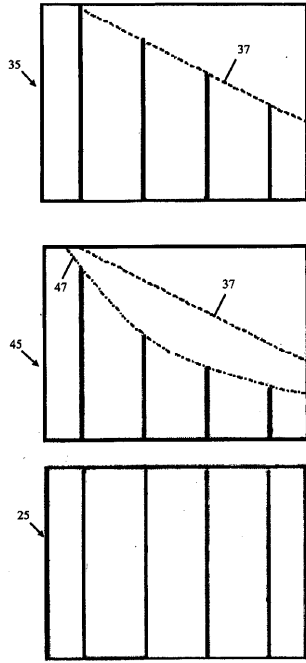


Figure 2B

【 図 3 】

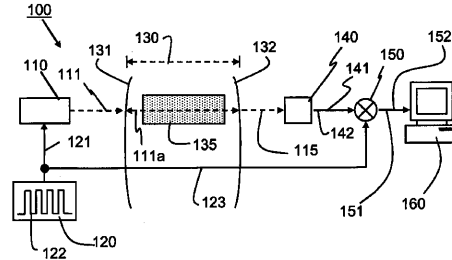


Figure 3

【 図 4 】

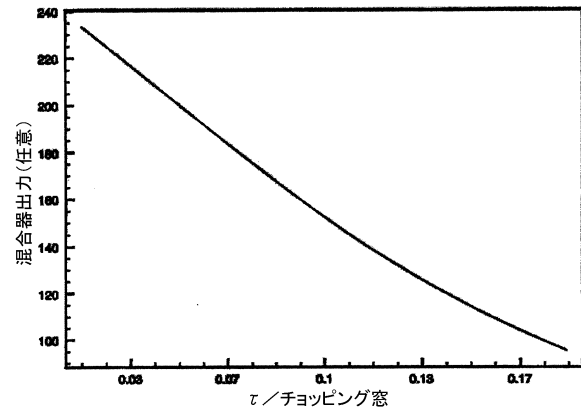


Figure 4

【 図 5 】

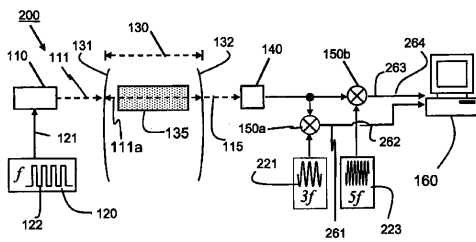


Figure 5

【 図 7 】

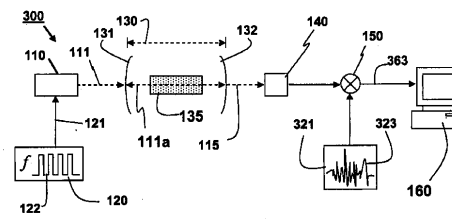


Figure 7

【 図 6 】

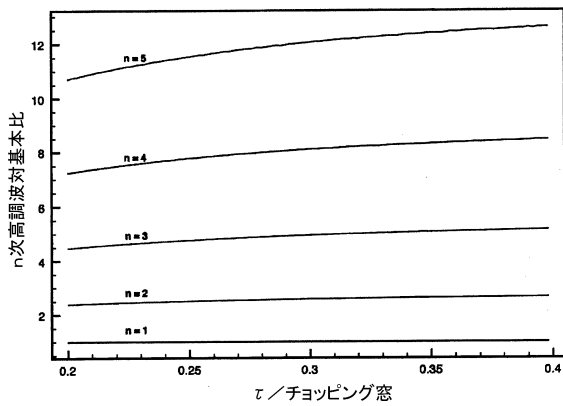


Figure 6

【 図 8 A 】

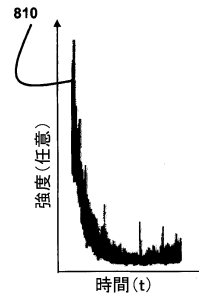


Figure 8A

【 図 8 B 】

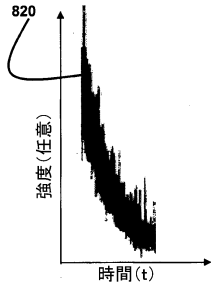


Figure 8B

【 図 1 0 】

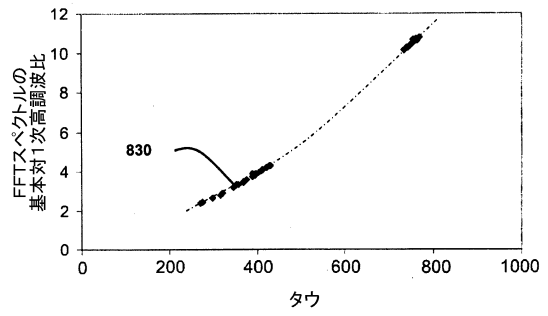


Figure 10

【 図 9 】

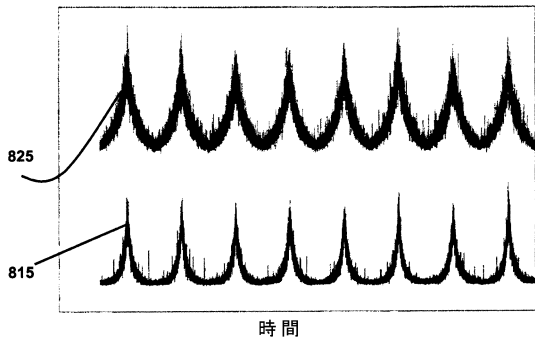


Figure 9

【 図 1 1 A 】

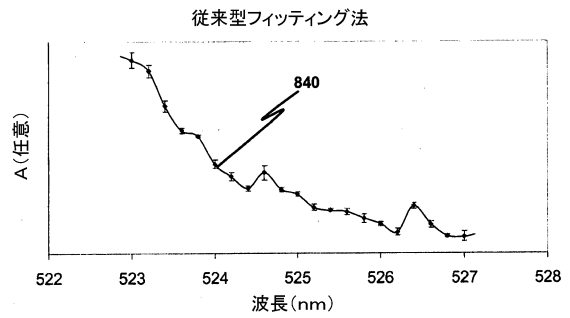


Figure 11A

【 図 1 1 B 】

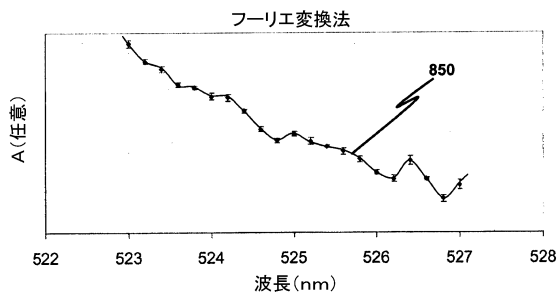


Figure 11B

【 図 1 3 】

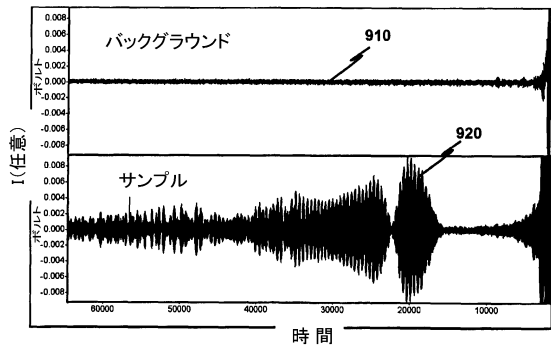


Figure 13

【 図 1 2 】

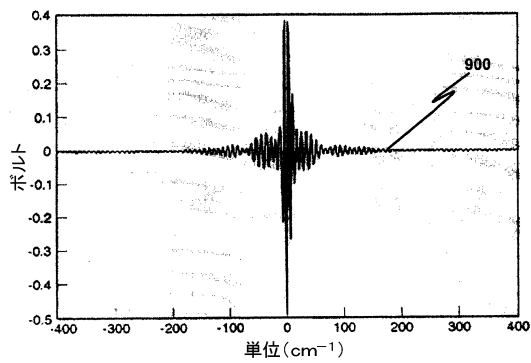


Figure 12

【 図 1 4 】

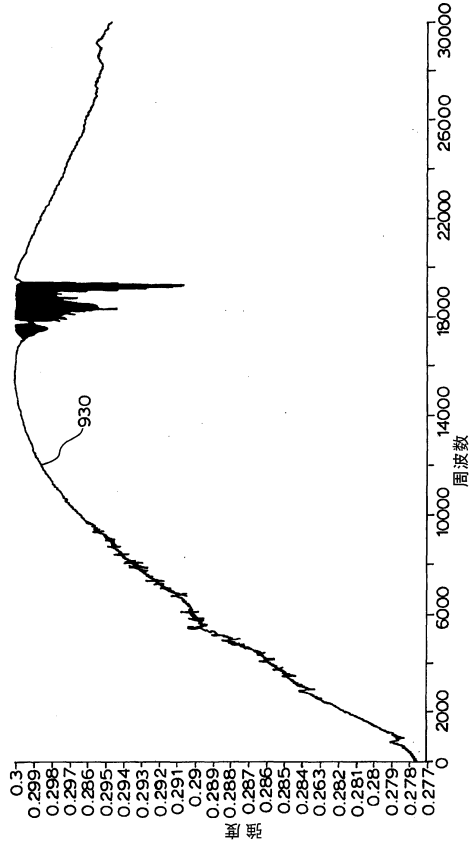


Figure 14

【 図 1 5 】

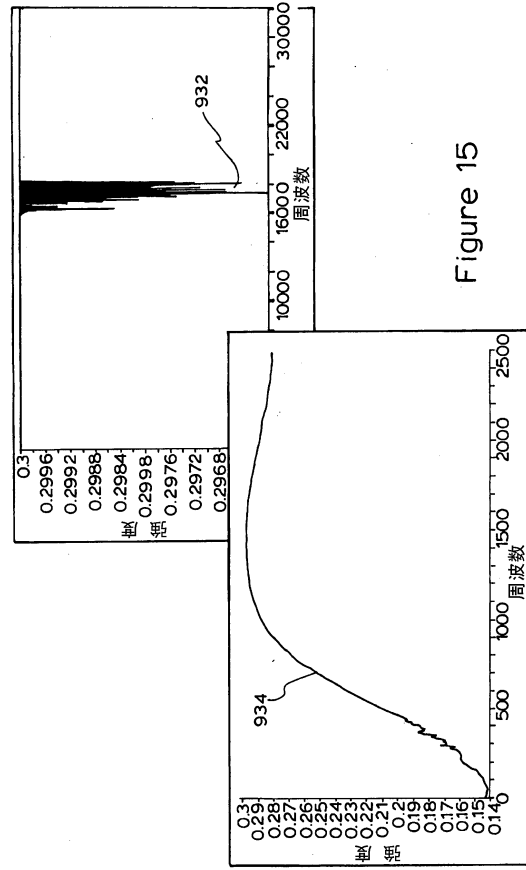


Figure 15

【 図 1 6 】

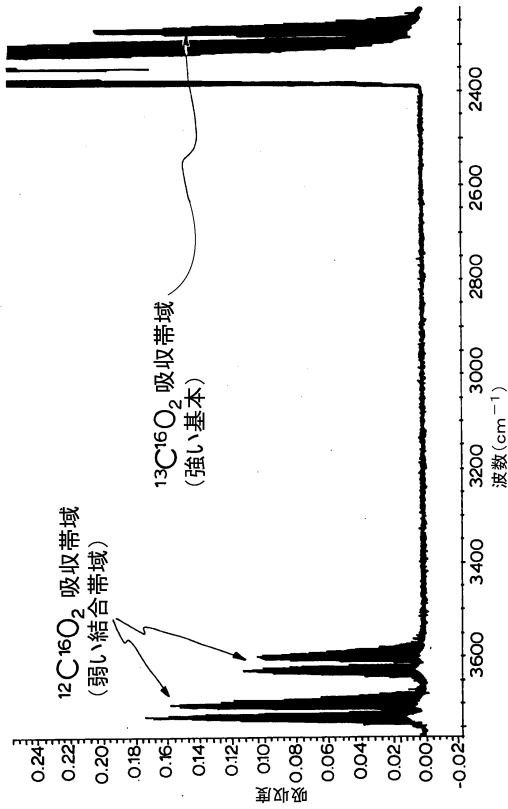


Figure 16

【 図 1 7 】

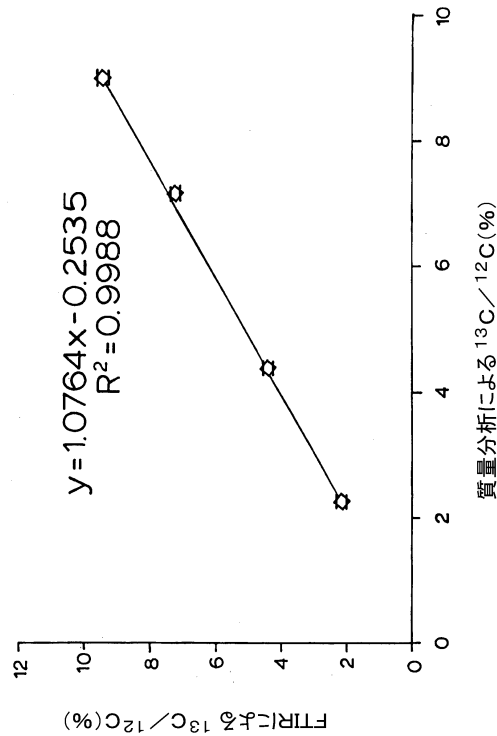


Figure 17

 フロントページの続き

- (72)発明者 ハーブ、 チャールズ チャーベル
 オーストラリア国 2621 ニューサウスウェールズ バンガンドー エア ストリート 21
- (72)発明者 スpens、 トーマス ゲーリー
 アメリカ合衆国 70115 ルイジアナ州 ニューオーリンズ ジョセフ ストリート 200
 3
- (72)発明者 ボイソン、 トビー クリスティアン
 オーストラリア国 2620 ニューサウスウェールズ ロイヤラ サウスフォーク プレイス
 88

審査官 小野寺 麻美子

- (56)参考文献 国際公開第2007/034681(WO, A1)
 米国特許第05973782(US, A)
 特開平08-043204(JP, A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

G01N	21/00	-	G01N	21/01
G01N	21/17	-	G01N	21/61
G01J	3/00	-	G01J	4/04
G01J	7/00	-	G01J	9/04