

21 可変波長色素レーザーを利用する共鳴蛍光方式 レーザーレーダによる大気汚染ガスの高感度測定

High-Sensitive Detection of Air Pollutants with the Laser Radar based on the Resonance-Fluorescence Scheme using Tunable Dye Lasers

小林 高郎 十文字 正憲 稲場 文男

Takao KOBAYASI Masanori JYUMONJI Humio INABA

東北大学 電気通信研究所

Research Institute of Electrical Communication,
Tohoku University

1 はじめに

コヒーレントで高輝度のレーザー光を利用するレーザーレーダは、従来のレーダ技術の光への拡張としての高精度の測距の他に、大気物理や超高度空間の物理現象の観測手段としても新しい位置を占めるに至った。とくに最近に至り実用化の域に達しつつある可変波長レーザーを用いて、光と物質との多様な相互作用を巧みに利用すれば、今後多くのエコーを応用分野が用いられるものと期待される。

本文では、可変波長に同調させた発振器として用い、分子の吸収波長に同調させた場合に観測される共鳴蛍光を利用するレーザーレーダの理論的解析と基礎実験による検討結果の概要を示す。とくに、測定対象物質としては大気汚染物質を中心に考えているが同時に、地上付近での大気物理学上重要な分子成分の高感度検出への応用も考慮している。

共鳴蛍光を利用するレーザーレーダの観測と理論的検討は既に幾つか行われているが、本文では、それらの解析を拡張し装置の検出感度について詳細な検討を行った。また、室内実験では NO_2 や I_2 の分子に用いた色素レーザーによる共鳴蛍光を観測し、とくに大気中の NO_2 の測定実験を行ない、小出力色素レーザーでも 1 ppm 程度の濃度の検出が可能であることを示す。

2 共鳴蛍光の散乱断面積

まず分子に対する共鳴蛍光の微分散乱断面積は次式で与えられる。

$$\left(\frac{d\sigma}{d\Omega}\right)_{FL} = \frac{\sigma_{abs}}{4\pi} \cdot Q \cdot f(\nu', \Delta\lambda) \quad (1)$$

ここで、 σ_{abs} は分子の吸収断面積であり、 Q は Qunc Factor、 $f(\nu', \Delta\lambda)$ は蛍光の検出係数である。 Q は

$$Q = \frac{\tau}{\tau_r} = \frac{1}{1 + \tau_r/\tau_{nr} + \sum_i a_i p_i} \quad (2)$$

ここで、 τ_r は分子の励起状態の振動平均値 ν' の放射寿命で

$$\frac{1}{\tau_r} = \sum_{v'} A_{v'v''} = \frac{64\pi^4}{3h} |\rho_e|^2 \sum_{v'} \lambda_{v'v''}^3 f_{v'v''} \quad (3)$$

と定義される。 $A_{v'v''}$ は $v \rightarrow v'$ の自然放射係数、 $f_{v'v''}$ は Frank-Condon Factor、 $\lambda_{v'v''}$ は波長である。 また P_i は i 分子の分圧で a_i は Quenching 定数である。 一般的に Stern-Volmer の Quenching の式は実際に観測される蛍光の寿命 τ は

$$1/\tau = 1/\tau_r + 1/\tau_{nr} + \sum_i a_i P_i \quad (4)$$

となる。 τ_{nr} は非輻射寿命時間である。

また、蛍光の受信効率 R は受信スペクトル幅 $\Delta\lambda$ に依存し次式で与えられる

$$R(\nu, \Delta\lambda) = \frac{A_{v'v''} \Delta\lambda}{\sum_{v'} A_{v'v''}} = \frac{\lambda_{v'v''}^3 \cdot f_{v'v''} \Delta\lambda}{\sum_{v'} \lambda_{v'v''}^3 \cdot f_{v'v''}} \quad (5)$$

つぎに、被測定分子として、 SO_2 , NO_2 , I_2 の三種を典型例にとり、具体的パラメータを検討する。 Fig. 1 は SO_2 , I_2 , NO_2 の吸収断面積 σ_{abs} のスペクトル特性の測定結果を示す。 NO_2 は長波長側に吸収が長く伸びている。

Table 1 は三種の分子の共鳴蛍光に関するパラメータの比較を示す。表中で $(d\sigma/d\Omega)_{FC}^{Total}$ は $\tau(\nu, \Delta\lambda) = 1$ の場合の微分散断面積である。 大気中での分子の蛍光 Quenching はほとんどの N_2 分子との衝突によるものとして a_i として a_{N_2} のみと考えるが、この仮定は一般的に大気状態に適用し成り立つものと考えられる。 SO_2 に関しては蛍光の他に X 線光 (Phosphorescence) も考えているが、大気圧中での寿命が $1.8 \mu s$ と長く、距離分解能が要なので、ここでは対象として考えないことにする。 NO_2 は通常、自然放射寿命 τ_r は $44 \sim 70 \mu s$ 程度であるが、表に示した値に $0.5 \mu s$ 程度と二桁以上も短かくなっている。 この場合の Quenching 定数 a_{N_2} は実験的には求められていないが、Quenching の衝突断面積が前者とはほぼ等しいとして a_{N_2} と推定した。

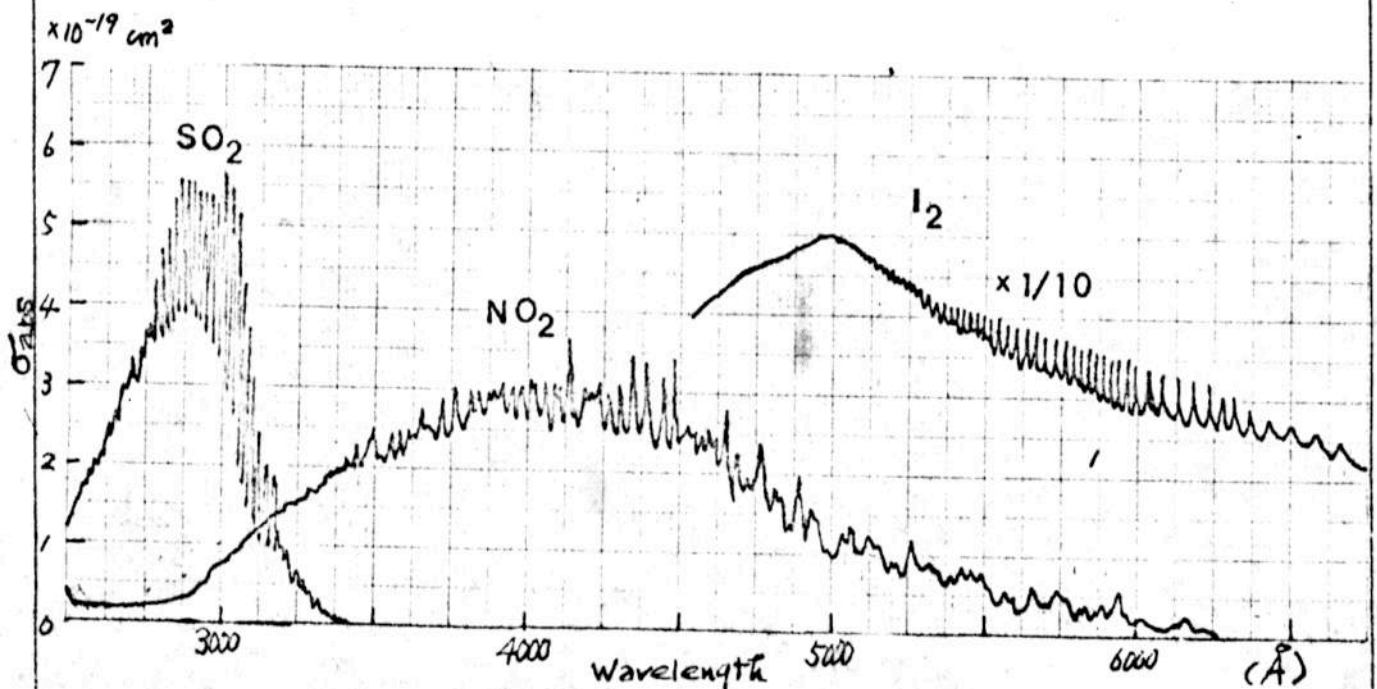


Fig. 1 SO_2 , NO_2 , I_2 分子の吸収断面積

Table 1 SO₂, NO₂, I₂ の蛍光パラメータの比較

MOLECULE	TRANSITION	EXCITATION WAVELENGTH Å	τ_r sec	σ_{abs} cm ²	a_{N_2} TORR ⁻¹	q	τ sec	$(\frac{d\sigma}{ds})_{F1}$ TOTAL cm ² str ⁻¹
SO ₂	A(¹ B ₁) - X(¹ A ₁)	3001	4.2x10 ⁻⁵	5.0x10 ⁻¹⁹	26.7	4.9x10 ⁻⁵	2.1x10 ⁻⁹	2.0x10 ⁻²⁴
		3691	7.9x10 ⁻⁴	1.6x10 ⁻²²	0.79*	1.7x10 ⁻³	1.3x10 ⁻⁶	2.2x10 ⁻²⁶
NO ₂	A(² B ₁) - X(² A ₁)	4358	4.4x10 ⁻⁵	3.0x10 ⁻¹⁹	44	3.0x10 ⁻⁵	1.3x10 ⁻⁹	7.2x10 ⁻²⁵
		4545	5.5x10 ⁻⁷	2.5x10 ⁻¹⁹	(0.5)	(2.6x10 ⁻³)	(1.4x10 ⁻⁹)	(6.2x10 ⁻²³)
I ₂	B ³ Π _{ou} + -X ¹ Σ _{og}	5895 (v''=15)	1.7x10 ⁻⁶	4.6x10 ⁻¹⁸	0.89	1.5x10 ⁻⁵	2.6x10 ⁻⁹	6.1x10 ⁻²²

* Self Quenching

つぎに、蛍光の検出係数を(ν, Δλ)を求めたために、I₂とNO₂の蛍光スペクトル特性の実験を行った。

Fig. 2はI₂分子を波長λ_e = 5628Åでν' = 1 → ν' = 2に励起した場合の共鳴蛍光(a)と1気圧の空気を加えて(quenching)した蛍光のスペクトル(b)を示す。各共鳴蛍光線はR₂およびP-ブランチの二本の線から成りており、両者の間隔は約3~6Åである。このためFig. 2(a)では約10Åの間隔として観測される。空気中分子との衝突により新たな線が励起されるため(b)では、スペクトル幅が広がる。

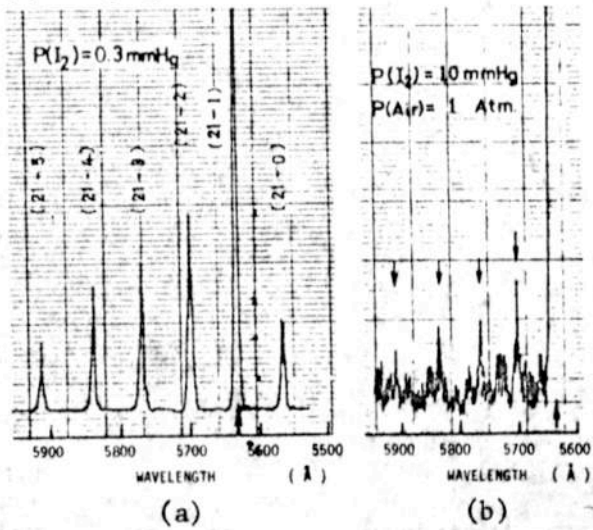


Fig. 2 I₂ の共鳴蛍光スペクトル

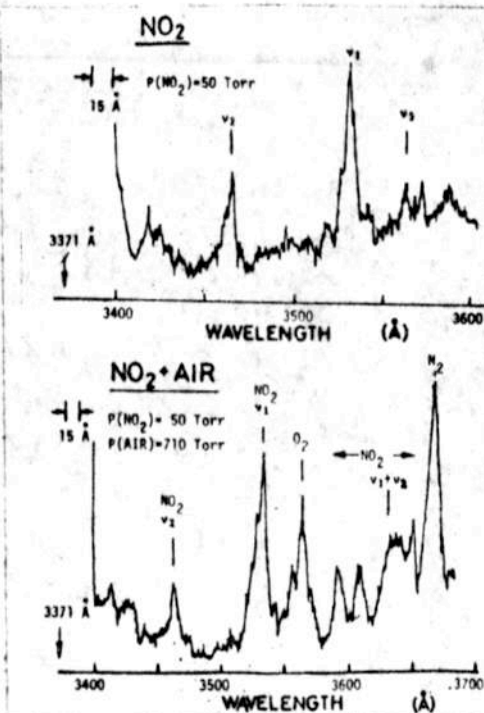


Fig. 3 3371Å 励起による NO₂ のスペクトル

Fig 3はNO₂分子をλ_e = 3371 Åで励起した場合に観測されるスペクトルで、(a)はNO₂のみ、(b)は空気を加えて1気圧とした場合である。(a)ではNO₂の圧力が50 Torrとかなり大きいのでSelf Quenchingにより分子1個当りの蛍光強度が小さくなるものと考えられる。(b)ではNO₂の蛍光スペクトル成分はほとんど強度の減少が見られず、この特性は共鳴ラマン散乱の一つの特徴である。線スペクトル以外にcontinuum成分が長波長に分布していることがHgランプやArレーザ等の励起によっても観測されている。また、SO₂の蛍光スペクトルについても既に検討されている。

以上の結果より、蛍光の有効なスペクトル半値幅Δλとすると、SO₂では約1000 Å、NO₂では約4000 Å、I₂では単一の共鳴蛍光線が約10 Åと推定される。また、蛍光強度R(ν, Δλ)と(5)式は次式のように書形できる。

$$R(\nu, \Delta\lambda) = \frac{\sum_{\nu'} g_{\nu\nu'}}{\sum_{\nu} g_{\nu\nu'}} = \frac{\Delta\lambda}{\Delta\lambda_f} \quad (6)$$

I₂の場合の共鳴蛍光では単一の線を受信する場合ではR(ν, Δλ) ≈ 0.1とできる。

3. レーザレーダの検出感度と背景光雑音

つぎに、レーザレーダにより受信される信号および雑音の検討を行なう。受信信号受方は通常のレーザレーダの方式により求められる。Table 2に装置のパラメータの値を示す。また、背景光雑音強度として日中の大気光に因るものはほとんど見受けられず、そこで、日中の白雲と背景とする大気および都市の夜間の大気背景光のスペクトル放射強度Bλの測定結果の典型例をFig 4に示す。

これらの値を用いて信号対雑音比S/N = 1の条件および観測時間τの光電子パルス放出数が1個以上でなければならぬという検出感度の条件より、最小検出可能分子密度N_{min}の検討を行なった。

Fig. 5, 6, 7はそれぞれSO₂, NO₂, I₂のN_{min}の検出距離変化特性を示す。SO₂, NO₂に関しては、受信スペクトル幅Δλをパラメータに昼間および夜間動作特性の比較を行なった。またI₂では、Δλ = 10 Åとした。これらの結果より、SO₂およびNO₂は夜間動作状態では100 m程度の距離が環境レベル(約10 ppb)の測定が可能となることとなる。また、I₂では1 ppb以下の低濃度の測定が同じ距離範囲内でできることが示された。

Table 2 System Parameters

Laser Wavelength	λ = 3001 Å (SO ₂) 4358 Å (NO ₂) 5895 Å (I ₂)
Peak Power	P ₀ = 100 kW
Pulse Duration	τ = 10 ns
Receiver Area	A _r = 600 cm ²
Optical Efficiency	K = 0.1
Quantum Efficiency	η = 0.1
Range Resolution	L = 10 m
Number of Integrated Laser Pulses	n = 100

4. NO₂のPoint Sampling実験

以上の解析に基づき、NO₂の蛍光を検出する室内実験を行なった。Fig 8に実験装置のブロック図を示す。N₂レーザ励起色素レーザ光を散乱セル中に集光し、蛍光は長波長透過フィルタを一通してフォトセルで検出した。励起波長は5300 ~ 5500 Åに可変し、受信フィルタは6500 Å以上の波長を通過する様に設定されている。

Fig. 9に1気圧中に混合したNO₂の圧力変化に対する信号光強度の相対値の変化特性を示す。

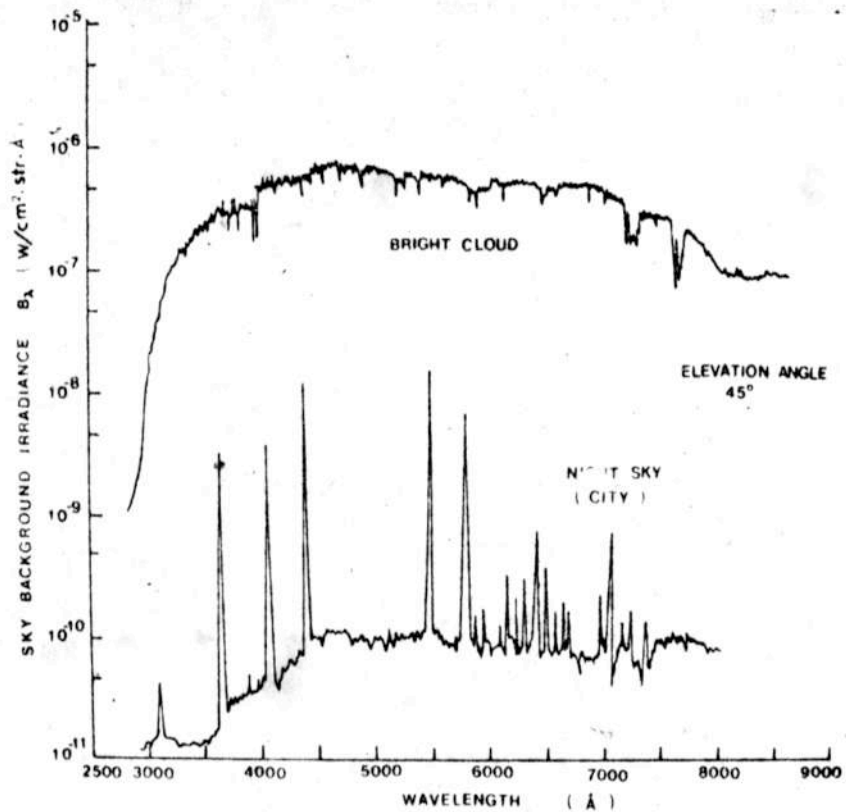


Fig. 4 日中および夜間における大気背景光スペクトル放射強度の測定値

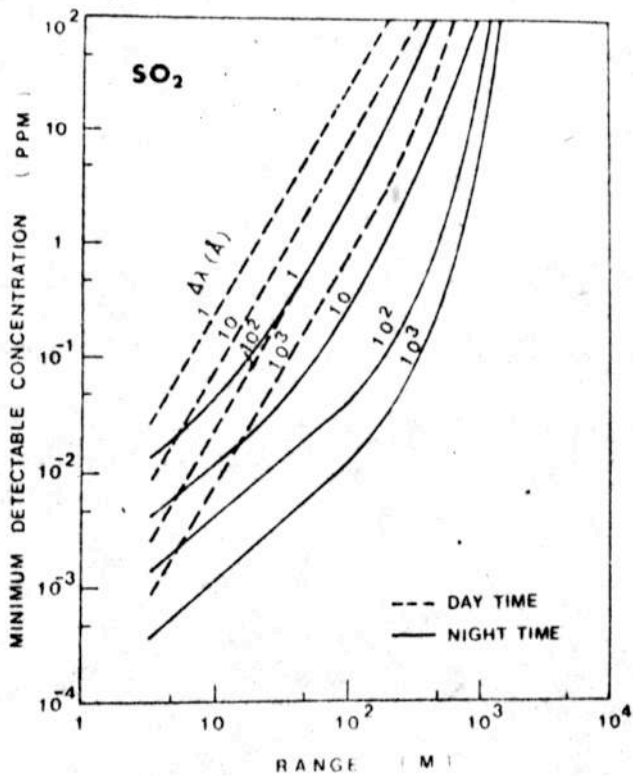


Fig. 5 SO₂ の最小検出可能密度の距離依存性

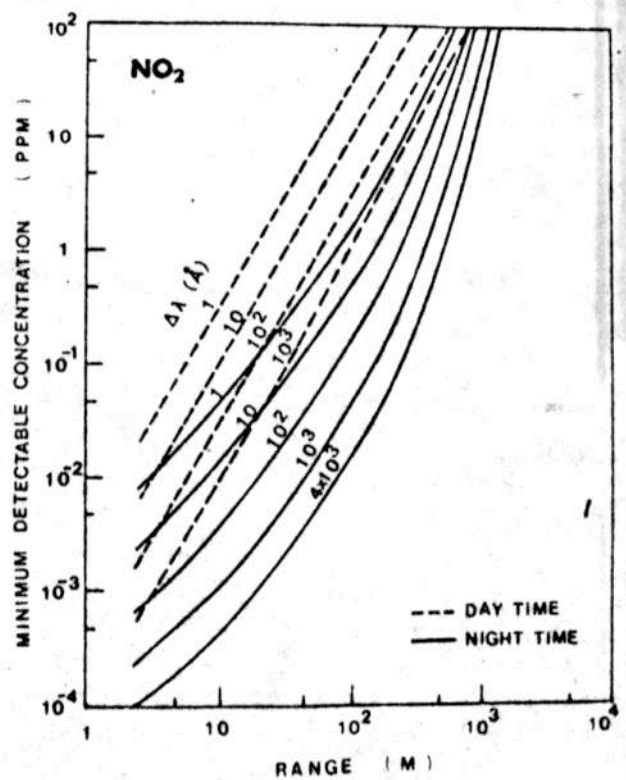


Fig. 6 NO₂ の最小検出可能密度の距離依存性

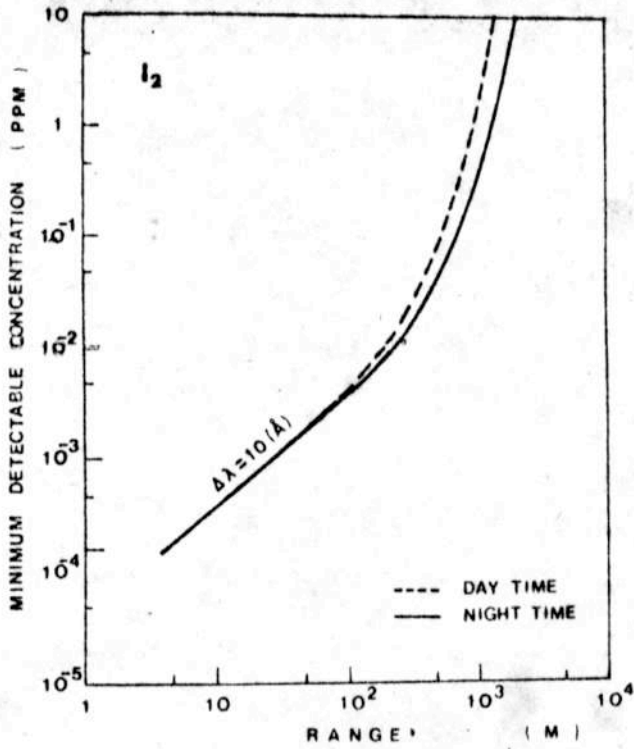


Fig. 8 I₂ の最小検出可能密度の距離変化特性

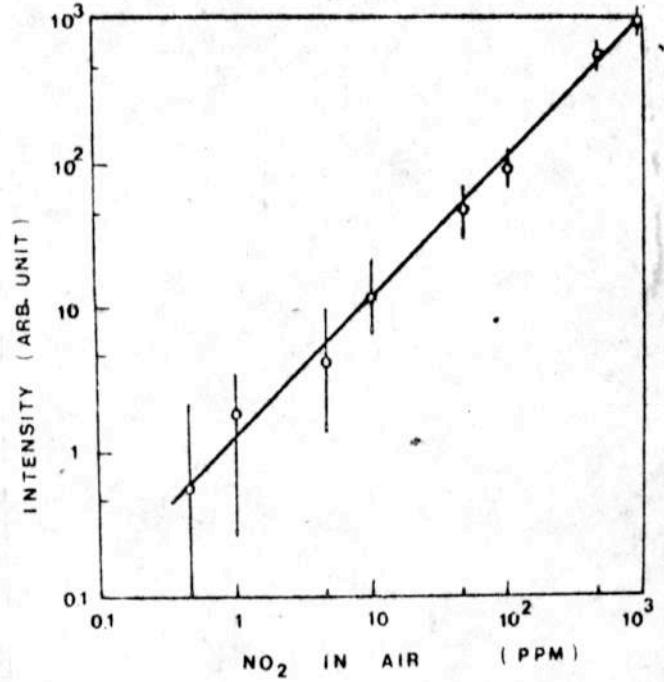


Fig. 9 NO₂ 圧力に対する出力の変化特性

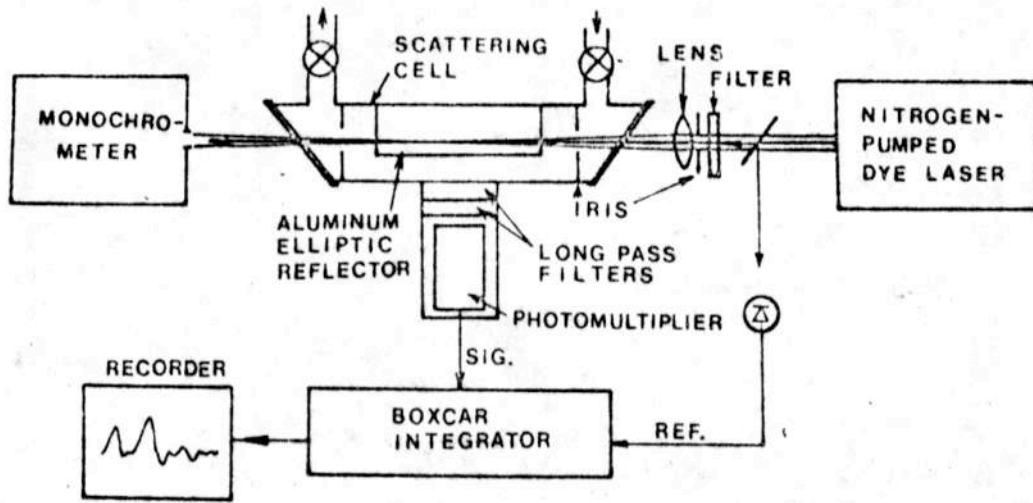


Fig. 8 NO₂ の Point Sampling 実験装置ブロック図

励起レーザー光の平均電力は約50μWと極めて小さい値であるが、1ppm程度のNO₂が検出されている。信号強度は理論的
 下限に近程度小さいが、この差は励起波長がTable I で用いた値より長いことから説明できる。その他、励起波長と圧力
 検出寿命の特性などについても発表したい。

5 おまけ

以上の検討により、共鳴蛍光方式レーザーレーザーは従来の方式に比して極めて高感度化
 が期待できることが明らかとなる。しかしながら、この方式のレーザーは他の物質からの蛍光による
 干渉雑音の問題となる。通常の大気でもエアロソルの蛍光がかなり大きいことが、室内実験で
 確認された。これらを除くための分光検体の検討は今後に残された問題である。

文献

- 1) 小林地, 東北電通学会誌, 48, p.33 (1971)
- 2) H. Kildal et al, Proc. IEEE, 59, p.1644 (1971)
- 3) T. Kobayashi, H. Inaba, Rec. 11th Symp. Ion. Laser Beam Tech. p.385 (1971)