

共鳴ラマン効果による微量有害物質遠隔計測に向けた基礎検討

朝日 一平¹, 杉本 幸代¹, 市川 祐嗣¹, 荻田 将一¹, 星野 礼香¹
児玉 裕美¹, 三木 啓史¹, 江藤 修三², 藤井 隆²
染川 智弘³, 李 大治³, Haik Chosrowjan³, 谷口 誠治³

¹株式会社四国総合研究所 (〒761-0192 香川県高松市屋島西町 2109 番地 8)

²一般財団法人電力中央研究所 (〒240-0196 神奈川県横須賀市長坂二丁目 6 番 1 号)

³公益財団法人レーザー技術総合研究所 (〒661-0974 兵庫県尼崎市若王子三丁目 20 番 11 号)

Fundamental study for remote sensing of trace harmful substances by resonance Raman effect

Ippei ASAH¹, Sachiyo SUGIMOTO¹, Yuji ICHIKAWA¹, Masakazu OGITA¹
Ayako HOSHINO¹, Hiromi KODAMA¹, Hirohumi MIKI¹, Shuzo ETO², Takashi FUJII²
Toshihiro SOMEKAWA³, Dazhi LI³, Haik CHOSROWJAN³ and Seiji TANIGUCHI³

¹Shikoku Research Institute Inc., 2109-8 Yashima-nishimachi, Takamatsu-shi, Kagawa-ken 761-0192

²Central Research Institute of Electric Power Industry, 2-6-1 Nagasaka, Yokosuka-shi, Kanagawa-ken 240-0196

³Institute for Laser Technology, 3-20-11 Wakaouji, Amagasaki-shi, Hyogo-ken 661-0974

Abstract: As a basic study to establish remote sensing technology for trace hazardous substance, the principle of resonance Raman effect was verified with target of relatively low risk SO₂ gas etc. as a target. It has been experimentally clarified that Raman scattering cross section increases by about 10² to 10⁴ times by exciting at the wavelength corresponding to the electron transition energy of the substance. In the future, by repeated experiments, excitation profile data is accumulated, and the performance necessary for the transmitting and receiving system constituting the LIDAR system is clarified. Furthermore, trial manufacture and function evaluation of the LIDAR system will be advanced.

Key Words: resonance Raman effect, LIDAR, hazardous substance, SO₂, NH₃

1. 序論

物質の遠隔計測技術には、様々な産業分野において多種多様なニーズが存在し、とりわけ対象物質の位置の特定や空間分布計測が可能で LIDAR 技術に向けては、毒性物質や可燃性物質等、人体に害をなす物質を包括的に遠隔計測できる技術の確立が求められている。有害物質は、化学種や物理的状態、生物・無生物など、非常に幅広い形態で存在し、また、神経剤に代表される人体への攻撃を目的として開発された物質は、極微量でその効力を発揮する。即ち、有害物質の遠隔計測を実現するためには、これらの対象物の多様性及び極微量成分の検知に対応できる優れた計測原理を適用する必要がある。

著者らはこれまでに、レーザラマン分光法を用いたガス濃度遠隔計測技術の開発等を進めてきた。ラマン効果は、多くの物質を対象として分離識別を可能とする有用な現象であるが、応答が極めて微弱であることが適用分野の大幅な制約につながっていた。

これらの背景に鑑み、本稿では新たに共鳴ラマン (R.R.: Resonance Raman) 効果を原理とする有害物質遠隔計測技術の実現に向けた基礎実験及び実現性の評価を行ったので報告する。

2. 原理 (共鳴ラマン効果)

ラマン効果のエネルギーダイアグラムを Fig.1 に示す。

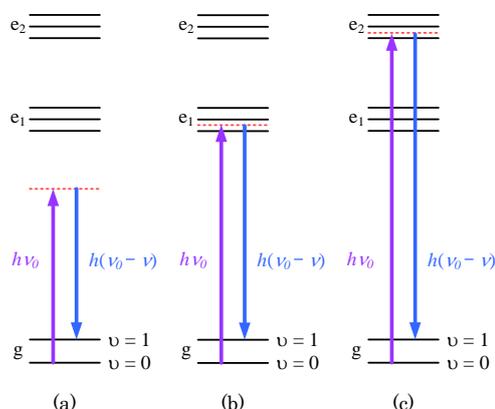


Fig.1 Energy diagrams of Raman effect (a) and resonance Raman effect (b), (c)

ラマン効果は、光の照射に伴い、物質が入射光エネルギーと内部エネルギーとの差に相当する光を散乱する現象である。非共鳴ラマン散乱は任意波長のレーザ光により仮想準位に励起された物質によるラマン散乱であるのに対し、共鳴ラマン散乱は、電子遷移エネルギーに相当する光で励起された物質から生じるものであり、この時、ラマン散乱断面積は最大 10³~10⁶ 倍程度に増強するとされている。この現象の存在は、19 世紀前半には理論的予測がなされ、その後幾つかの検証実験がなされているものの、現時点で気体を含む有害物質の遠隔計測を目的とした基礎検討に資する網羅的なデータベースは存在していない。

したがってここでは、共鳴ラマンスペクトル計

測装置を製作し、その波長依存性データ（励起プロフィール）を取得・解析することにより、本原理の遠隔計測への適用性を評価した。

3. 実験装置構成

Fig.2 に本実験の装置構成を示す。本実験では、様々な物質を共鳴励起する必要があるため、光源に紫外領域の波長可変レーザを用いる。ここでは、OPO 方式深紫外波長可変レーザ（Spectra-Physics, Quanta-Ray Pro250, primoScan/ ULD/ 400）を用いた。光源から放射されたレーザ光は整形、パワー調整光学系を経て、パルスエネルギー等各種励起条件のモニタリング系を通過した後、石英セルに照射される。石英セル内は対象物質が循環されており、レーザ光の照射によって生じる共鳴ラマンスペクトルは、集光光学系により分光器（Princeton Instruments / Iso Plane 320）に導入され、EM-ICCD 光検出器（Princeton Instruments / PI-MAX4 : 1024EMB）によりスペクトルデータとして取得した。

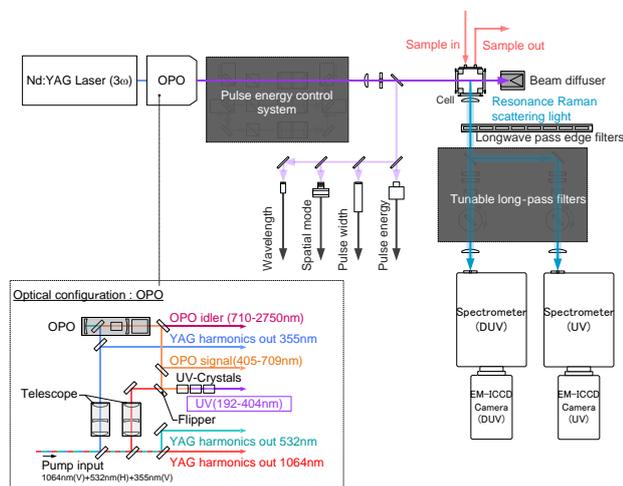


Fig.2 Experimental configuration of measurement of resonance Raman spectrum

4. 実験結果

本研究の最終目標は、神経剤や爆発物等の危険度の高い有害物質検知であるが、差当り、比較的危険性の低いターゲットとして、大気汚染物質や農薬成分を対象として原理検証を行った。ここでは、SO₂ より取得した共鳴ラマンスペクトル事例について述べる。

対象物質の共鳴励起条件は、その電子遷移エネルギー即ち、紫外可視吸収スペクトルから予測することができる。Fig.3 は SO₂ の紫外吸収スペクトルであり、長波長側に \tilde{A}^1B_1 電子吸収帯（260nm～340nm）、短波長側に \tilde{C}^1B_2 電子吸収帯（180nm～235nm）の二つのバンドが存在する。これらのバンド内に位置する波長により SO₂ を励起し、共鳴ラマンスペクトルを観測する。Fig.3 は、 \tilde{C}^1B_2 バンドにおける吸収断面積のピークの一つである 216.98nm と、その近傍で吸収断面積のボトムとなる 218.51nm で励起した場合の共鳴ラマンスペク

トル事例である。218.51nm 励起では、SO₂ のラマンスペクトルは僅かに観測される程度であるのに対し、216.98nm 励起では SO₂ の振動モード (1,0,0) に帰属する強いラマンスペクトルのピーク (1151cm⁻¹) が観測されると共に、非共鳴条件では観測されない他の振動モードに帰属するスペクトルも観測されている。1151cm⁻¹ バンドの散乱断面積は、非共鳴条件 (355nm 励起) と比較して、それぞれ \tilde{A}^1B_1 電子吸収帯励起で最大 8×10² 倍、 \tilde{C}^1B_2 電子吸収帯励起において最大 4×10⁴ 倍であった。

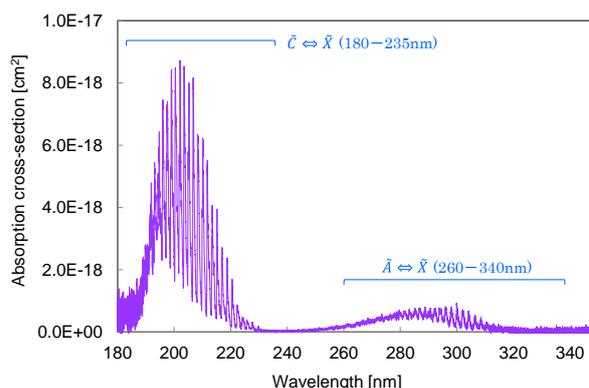


Fig.3 UV absorption cross-section of SO₂

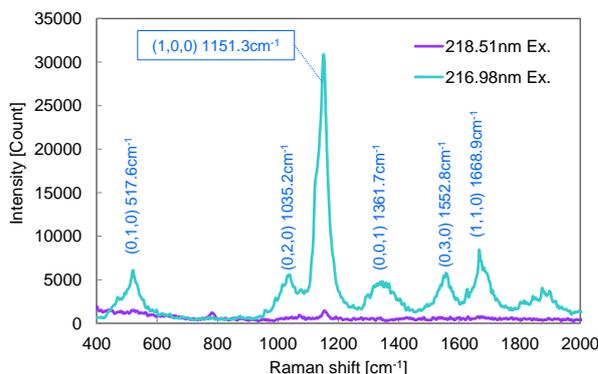


Fig.4 Resonance Raman spectra of SO₂

5. まとめと今後の展開

本稿では、微量有害物質遠隔計測技術の確立に向けた基礎検討として、比較的危険度の低い SO₂ ガス等をターゲットとして、共鳴ラマン効果の原理検証を行い、物質の電子遷移エネルギーに相当する波長で励起することにより、ラマン散乱断面積が 10²~10⁴ 倍程度の増強を示すことを実験的に明らかにした。今後は、同種の実験を重ねることで励起プロフィールデータを蓄積し、LIDAR システムを構成する送受信系に必要な性能を明らかにすると共に、試作・機能評価を進める予定である。

謝 辞

本研究の一部は平成 29 年度防衛装備庁安全保障技術研究推進制度委託事業の一環として行ったものであり、関係各位に感謝の意を表します。