

共鳴ラマンライダの開発に向けた実験的検討

荻田 将一, 朝日 一平, 杉本 幸代, 市川 祐嗣, 児玉 裕美
(株) 四国総合研究所 (〒761-0192 香川県高松市屋島西町 2109-8)

Experimental study for development of resonance Raman LIDAR

Masakazu OGITA, Ippei ASahi, Sachiyo SUGIMOTO, Yuji ICHIKAWA, and Hiromi KODAMA

¹ Shikoku Research Institute, 2109-8 Yashimanishi, Takamatsu, Kagawa 761-0192

Abstract: The Raman LIDAR is a very useful substance detection technique that can be applied to many substances, and can be used to remotely measure the concentration, position and spatial distribution of substances. On the other hand, since the response is extremely weak compared to other remote sensing techniques, there is a fundamental limit to the detection of trace components. We conducted an experimental study for the development of resonant Raman LIDAR, which is a remote sensing techniques using resonance Raman effect to perform remote measurement of trace components. Remote sensing tests using relatively low-risk SO₂ gas sample and a tunable laser were performed to confirm its feasibility. In this paper, we report the remote measurement results.

Key Words: resonance Raman effect, LIDAR, Remote sensing, Laser Raman spectroscopy, Tunable laser

1. 序論

レーザラマン分光法とライダ技術を併せた手法であるラマンライダは多くの物質に適用することが可能であり、物質の濃度や位置の特定、空間分布を遠隔計測することができる非常に有用な物質検知の手法である。しかし、他の光-物質間相互作用を用いた計測技術に対し応答が極めて微弱であるため、極微量成分の遠隔検知には原理的な限界がある。

これらの背景に鑑み、大気汚染物質の一つである SO₂ を対象とし、理論上、ラマン効果の 10⁴-10⁶ 以上の増強率と試算される共鳴ラマン効果を適用した遠隔計測技術である共鳴ラマンライダの開発に向けた実験的検討を行い、実現可能性を確認した。本稿ではその遠隔計測結果を報告する。

2. 計測原理 (共鳴ラマン効果)

Fig.1 にラマン効果及び共鳴ラマン効果のエネルギーダイアグラムを示す。(a)に示す非共鳴のラマン散乱は、分子による非弾性散乱の一種である。光と物質を構成する分子間のエネルギー交換により入射光と異なる波長の光が散乱される現象であり、入射光の波長は限定されない。対する(b)(c)に示す共鳴ラマン散乱は、対象物質の電子遷移エネルギーに相当する励起光により物質から生じるものであり、対象物質の電子吸収線に励起波長を一致させることで、対応する振動モードのラマン散乱光を大幅に増強することが可能となる。

現在のレーザ技術で発振可能な波長域に対象

とする物質の吸収が存在していれば共鳴ラマン効果は生じる可能性があるが、本検討では深紫外から近紫外波長域(200-350 nm)に吸収を有する物質を対象とした。一般の散乱光の特性は v^4 則に従い増強するため、短波長の励起光を選択することで、ラマンの増強により高感度な応答を実現することができる。また、地表で観測される太陽光の波長域外の 304 nm 以下の深紫外領域で計測することにより、背景光の影響を大きく抑えた計測が可能となる。

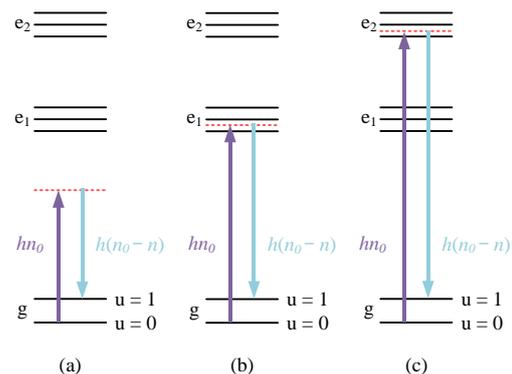


Fig.1 Energy diagram of resonance Raman scattering. (a):normal Raman,(b)(c):resonance Raman.

3. 実験装置構成

Fig.2 に本実験で構築した共鳴ラマンライダシステムの装置構成を示す。ライダ光学系の形式は biaxial 型を適用した。

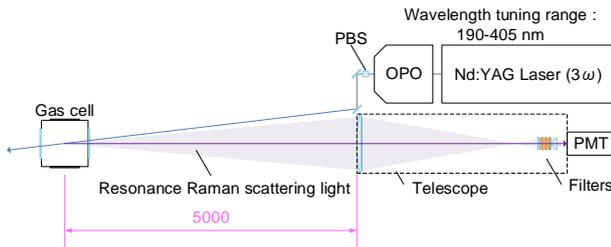


Fig.2 Configuration of Resonance Raman LIDAR system.

本実験では対象とする SO₂ の共鳴波長に対応する励起波長を発振することができる光源を用いる必要がある。そのため光源には OPO 方式による深紫外領域の波長可変レーザを用いた。受信光学系はケプラー式の屈折式望遠鏡(有効径 93 mm)を用いた。

本来、共鳴ラマンライダの受信光学系を様々な物質に適用させるには軸上色収差がなく、且つ補正光学系を持たない反射式望遠鏡を用いるのが適切であるが、市販の反射望遠鏡のコーティングと補正レンズの多くは深紫外の波長の反射率・透過率を持たないものが多い。また、今回は実験的検討として共鳴波長は1波長に限定して計測を行うため、屈折式で受信光学系を構成した。

光源から照射されたレーザ光はパワー調整用の光学系を経て SO₂ を充填したガスセルに照射される。レーザ光の照射により生じる SO₂ の共鳴ラマン散乱光は望遠鏡によって受信光学系内に集光され、各種フィルタによる SO₂ の共鳴ラマン散乱光の抽出を経て、光電子増倍管に結合される。

4. 実験結果

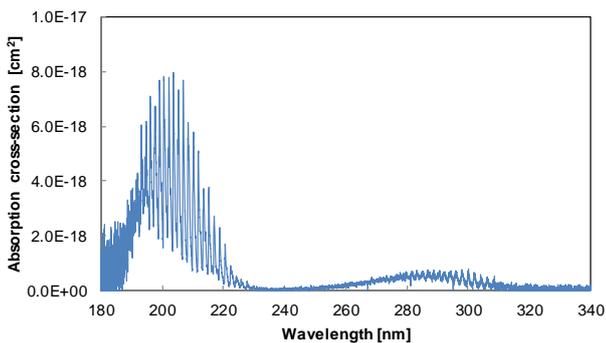


Fig.3 UV absorption cross-section of SO₂.

Fig.3 に計測した SO₂ の紫外吸収スペクトルを示す。SO₂ は 185-235 nm, 260-330 nm 付近に楕型の紫外の吸収を持つ。本稿では市販の光学フィルタの仕様と照らし合わせ、対象を 185-235 nm 付近の吸収帯とし、共鳴の場合のレーザ励起波長は 222.31 nm に、非共鳴の場合は 244.00 nm とした。SO₂ のラマンシフトは 1151 cm⁻¹ であり、これは

SO₂ の振動モード(1,0,0)に帰属するものである。SO₂ の非共鳴ラマン散乱波長はそれぞれ 228.21 nm(222.31 ex), 251.05 nm(244.00 ex)である。

Fig.4 に共鳴ラマンライダシステムを用いて行った SO₂(100ppm/N₂base)の遠隔計測試験の結果を示す。この時の光源のパルスエネルギーは 0.51 mJ(222.31ex), 0.35 mJ(244.00ex)であり、これと各波長毎のフィルタの透過率で波形を補正している。ガスセルまでの離隔距離は 5 m である。ガスセルの光路長は、SO₂ の紫外吸収の影響を出来る限り低減させるために 10 mm のものを用いた。

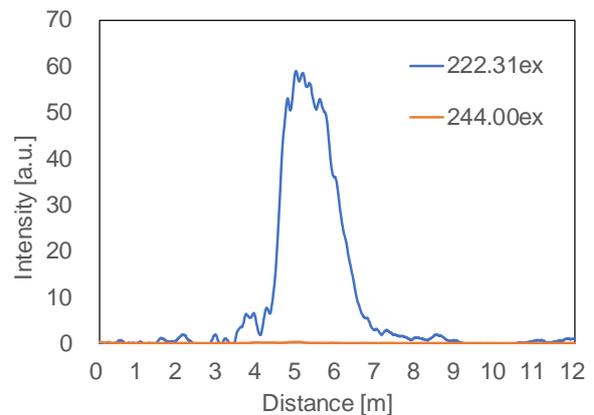


Fig.4 Waveform of SO₂ (100 ppm) resonance Raman echo at 221.31 ex and 244.00 ex.

Fig.4 より、244.00 nm 励起の場合と 222.31 nm 励起の場合のライダエコーを比較すると、244.00 nm 励起では確認できなかったラマン信号が 222.31 nm 励起でははっきりとした強度で確認することができた。これにより、本装置構成で、5m の位置にて 100ppm の SO₂ が十分に取得可能であることが確認できた。今後は背景光などのノイズ成分の低減が大きな課題となる。

5. まとめ

共鳴ラマン効果を用いた遠隔計測技術である共鳴ラマンライダの開発に向けた実験的検討を行い、その実現可能性を確認した。発表では、SO₂ の遠隔計測試験事例について解析を進めた結果も加えて報告する。今後は他の物質を用いた共鳴ラマンライダ計測を進め、多種のガスへの適用を視野に研究開発を進めていく。

謝辞

本研究開発の一部は、平成 29~令和元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実施したものであり、関係各位に深く感謝の意を示します。