

共鳴ラマンライダの開発に向けた共鳴励起スペクトルの時間分解測定

市川 祐嗣, 横井 清人, 荻田 将一, 杉本 幸代, 星野 礼香, 山下 望, 朝日 一平
四国総合研究所 (〒761-0192 香川県高松市屋島西町 2109-8)

Time Resolved Measurements of Resonance Emission Spectra for development of Resonance Raman LIDAR

Yuji ICHIKAWA, Kiyohito YOKOI, Masakazu OGITA, Sachiyo SUGIMOTO, Ayako HOSHINO,
Nozomi YAMASHITA, and Ippei ASAHI

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

Abstract: Time resolved measurements of resonance emission spectra of SO₂ and NO were conducted as a fundamental study for development of resonance Raman LIDAR. Nitrogen base standard gases of SO₂ and NO were excited at their resonance wavelengths by a tunable OPO and the emission spectra were observed by a streak camera. The results show that resonance Raman and resonance fluorescence of SO₂ have different reactions in nanosecond time scale. Furthermore, we found that resonance fluorescence of NO has response time longer than several hundred nanoseconds.

Key Words: LIDAR, Resonance Raman, Time resolved, SO₂, NO

1. 背景

四国総合研究所では、微量有害物質の遠隔検知を目的とした共鳴ラマンライダの開発を行っている。これまでに、波長可変 OPO や Ti:S レーザの 4 倍波など、200~300 nm 付近の深紫外波長域で発振するナノ秒パルスレーザを励起光源とするライダ測定システムの開発に取り組む、100 m の離隔距離において、大気放出された SO₂ やアンモニアなどの有害ガスを ppm オーダの低濃度まで検知可能であることを実証するとともに、爆発物や微生物の遠隔検知に関しても適用可能であることを確かめた。

Time of flight 方式のライダ測定では、対象物からのリターンシグナルを時間分解計測することによって測距を行うため、レーザ励起された対象物の光応答に遅延や持続時間が存在する場合、正確な距離測定に支障が生じる可能性がある。このため、本稿では、SO₂ および NO を対象として、共鳴励起によって放出されるスペクトルをストリークカメラで時間分解測定し、共鳴ラマンライダによる遠隔検知技術開発に係る基礎データの収集を行った。

2. 実験条件

2.1 実験配置

SO₂ および NO の時間分解スペクトル測定を行った実験系の配置図を Fig.1 に示す。

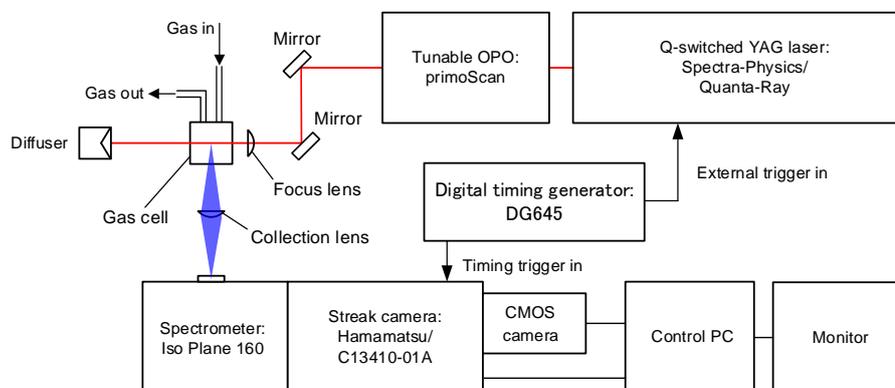


Fig.1. Schematic of the experiment.

励起用レーザーにはナノ秒 Nd: YAG レーザをシード光とする波長可変 OPO を使用した。OPO は PC 制御で発振波長を制御でき、SO₂ および NO の共鳴波長に調整して励起した。測定対象となるガスは、窒素ベース標準ガスを、石英ガラス窓の付いたガスセル（光路長 8 cm）に 1 L/min 程度でフローさせながら測定を行った。励起レーザーはガスセルに入射する手前でレンズによって集光し、セルの中央付近でフォーカスされている。励起によって発生したスペクトルは、観測用のレンズによって集光され、分光器のスリットに結像する配置とした。使用した標準ガスの濃度は、SO₂ が 1000ppm、NO が 50ppm である。ストリークカメラで時間分解測定するため、シードレーザーを遅延信号発生器（DG645）からの外部トリガで制御し、励起と観測のタイミングを調整して測定を行った。

2.2 励起波長の選択

共鳴励起した場合の発光スペクトルの時間応答を調べるため、事前に測定した紫外吸収スペクトルを基に励起波長を選択し、OPO の波長を調整して励起した。SO₂ および NO の紫外吸収スペクトルと、実験で選択した励起波長を Fig.2 に示す。

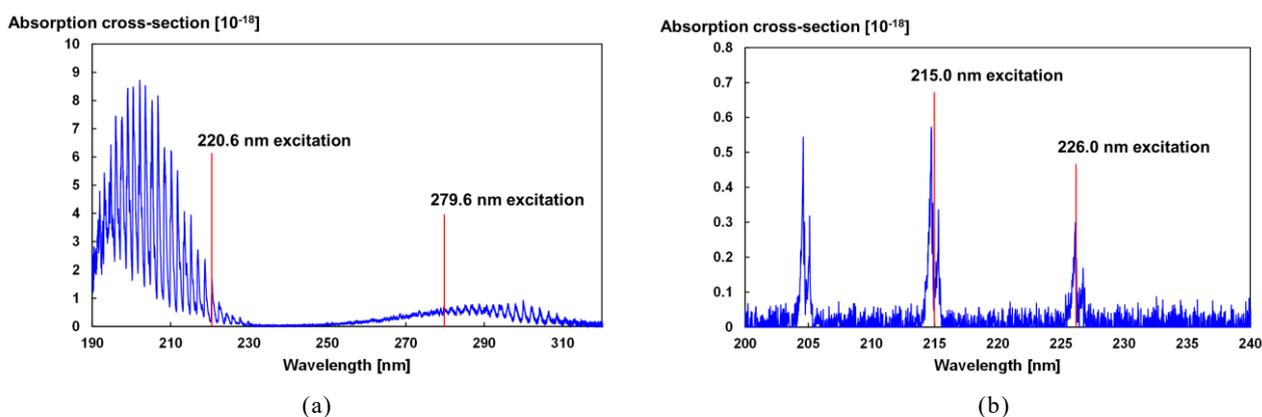


Fig.2. UV absorption spectra and excitation laser wavelengths. (a) SO₂, (b) NO.

3. 実験結果

測定した SO₂ の時間分解共鳴励起スペクトルを Fig.3 に示す。

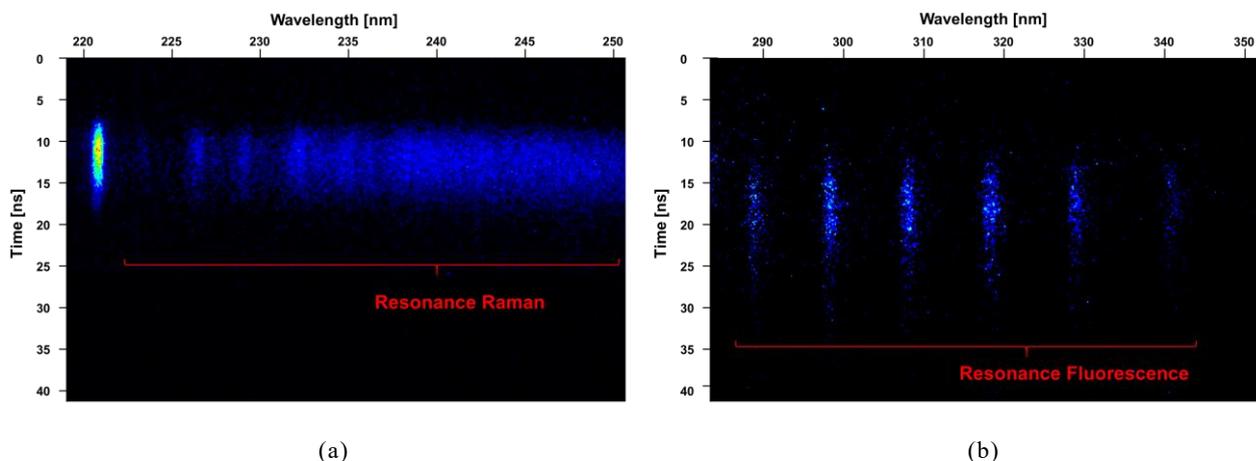


Fig.3. Time resolved resonance emission spectra of SO₂. (a) 220.6 nm excitation, (b) 279.6 nm excitation.

Fig.3 では、縦軸を時間、横軸を波長に取った 2 次元イメージで信号強度を色相表示し、観測結果を示した。(a) 220.6 nm 励起では、10~15 ns 付近左端の明るい部分が励起レーザーによるレイリー散乱であり、そ

こから水平方向右側に伸びているのが SO₂ による共鳴ラマン散乱光である。観測結果から、SO₂ の共鳴ラマン散乱光は励起後直ちに発生し、ns スケールの観測では発光の遅延は見られなかった。これに対し、(b) 279.6 nm 励起の場合には、レーザによる励起から約 5 ns 程度遅れて発光が観測された。279.6 nm 励起で観測されるスペクトルは、励起波長をわずかに変化させても、観測される波長に変化がないことから、共鳴ラマン散乱ではなく、共鳴蛍光であると考えている。5 ns の遅延は time of flight 方式でのライダ測距では 75 cm に相当するので、距離精度の高い測定においては影響が生じる場合もありうると考えられる。

次に、NO の時間分解共鳴励起スペクトル観測結果を Fig.4 に示す。

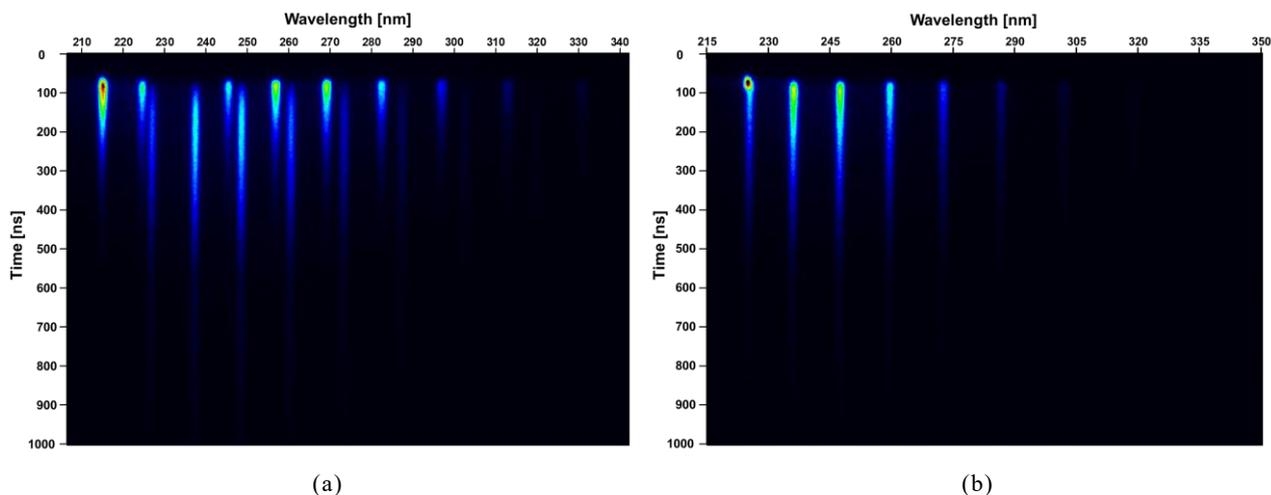


Fig.4. Time resolved resonance emission spectra of NO. (a) 215.0 nm excitation, (b) 226.0 nm excitation.

NO の場合には、SO₂ と比較して共鳴励起スペクトルの発光時間が長く、完全に消光するまでに 500 ns を超える場合もあることが分かった。さらに、発光には遅延や持続時間の異なるいくつかの種類があることが、Fig.4 の結果から分かる。これらの発光は NO の共鳴蛍光であり、時間応答の違いは、NO 分子の異なる電子励起準位からの発光であるためであると考えている²⁾。分子からの発光が 500 ns 持続する場合、ライダによる距離計測に 75 m の誤差が生じうる。このように発光持続時間の長いスペクトルの観測によって測距を行う場合、スペクトルの時間応答特性も考慮に入れる必要があると考えられる。

4. まとめ

SO₂ および NO の共鳴励起スペクトルをストリークカメラで観測し、スペクトルごとに時間応答特性の差異があることを確認した。数百 m 程度のレンジにおけるライダ計測を想定した場合、これらの時間応答の差異が距離測定の結果に影響を及ぼすことが考えられるため、測定対象となる物質の時間応答特性に関するデータを収集しておく必要があると考えている。また、逆に、時間応答の差異に関する情報が物質の特定において有効なパラメータとして機能することも考えられるため、今後も時間応答特性に関する検討を深めていきたいと考えている。

謝 辞

本研究は、防衛装備庁が実施する安全保障技術研究推進制度 JPJ004596 の支援を受けたものである。

参考文献

- 1) 令和 3 年度 防衛装備庁安全保障技術推進制度 研究成果報告書：共鳴ラマン効果による大気中微量有害物質遠隔計測技術の開発 (https://www.mod.go.jp/atla/funding/hyouka/R3seika_03ssken.pdf).
- 2) G. Herzberg: *Molecular Spectra and Molecular Structure I. Spectra of Diatomic Molecules* (Krieger Publishing Company, Malabar, Florida, 1950) p. 453, 558.