

共鳴ラマン効果による可搬型アンモニア LIDAR 製品モデルの開発

大山 哲矢, 荻田 将一, 山本 知代, 朝日 一平

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)

Development of a portable ammonia LIDAR product model using the resonance Raman effect

Tetsuya OYAMA, Masakazu OGITA, Tomoyo YAMAMOTO, and Ippei ASAH

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

Abstract: Raman LIDAR is a very useful technique that can be applied to many materials. However, it has two drawbacks: the optical response is weak compared to other light-matter interactions such as absorption and fluorescence, and it is greatly affected by optical factors in the observation region. To solve these problems, we are developing LIDAR using the resonance Raman effect, targeting ammonia, which is attracting attention as a decarbonized fuel. When ammonia is excited with a 213 nm light source, resonance Raman scattering light is generated at 217.6nm, 220.0nm. Based on this, a portable compact ammonia LIDAR prototype was developed by applying a fifth harmonic Nd:YAG laser and a compact DPSS laser. In this paper, we show the results of remote measurement of ammonia using the prototype LIDAR, and the optical design of a product model currently under construction.

Key Words: resonance Raman effect, LIDAR, remote sensing, ammonia, portable

1. 背景

レーザラマン分光法は物質の三相に関わらず、多くの物質に適用が可能である非常に有用な計測手法である。一方、反射や吸収、蛍光といった他の光-物質間相互作用を用いた手法と比較すると、応答が非常に微弱であるという欠点を持つ。応答が微弱であるという点は、観測環境の光学的な状態に大きく影響を受けることにつながることから、レーザラマン分光法を適用したラマン LIDAR での微量成分の遠隔計測には原理的な限界がある。この課題を解決するため、著者らは新たにラマン散乱光強度が大幅に増強する共鳴ラマン効果を適用した共鳴ラマン LIDAR の開発を行っている。本稿では、今後、ニーズの増加が見込まれるアンモニア利用の現場にて、漏洩監視用途に使用が可能な装置の開発を目的とし実施した製品開発の実施内容について報告する。

2. 計測原理

本研究開発では LIDAR エコーとして共鳴ラマン散乱光を用いる。共鳴ラマン効果は、励起光エネルギーが共鳴している電子励起状態と基底電子状態間の電子振動遷移に活性な振動モードが共鳴効果によって強度の増大を示す現象である。対象物質の電子吸収帯に相当する波長の光にて対象物質を励起した場合に、共益な振動モードに対応するラマン散乱光が大幅に増強される¹⁾。計測の観点からみると、共鳴ラマン効果の適用可能性は、準位間遷移エネルギーを示す紫外-可視吸収スペクトルのパターンが一つの指標となる。現在存在するレーザに発振が可能な領域に対象物質の紫外-可視吸収スペクトルが存在していれば、共鳴ラマン効果が生じる可能性がある。共鳴ラマン散乱光の増強は共鳴波長近傍の光の照射によっても生じ、照射光の波長が共鳴波長と完全に一致した時にラマン散乱光の増強は最大となる。Figure 1 は実測したアンモニアの紫外吸収スペクトルである。Figure 1 に示すとおり、アンモニアの紫外吸収スペクトルは特徴的な歯状のパターンを持つ。Figure 2 はアンモニアの紫外吸収スペクトルが存在する領域で励起波長を変化させ、共鳴ラマン散乱光の強度変化（共鳴ラマン励起プロファイル）を実測したものである。Figure 2 に示すとおり、ラマン散乱光強度の増強度は吸収断面積の強弱に追従することが明らかとなった。この結果に照らし、本研究開発では光源として Nd-YAG レーザの 5 倍高調波 (213 nm) を用いて共鳴ラマン LIDAR を製作することとした。この場合、増強度の高いアンモニアの共鳴ラマン散乱波長はそれぞれ、217.4 nm, 221.7 nm となる。計測波長域はソーラブラインドと呼ばれる地表で観測される太陽光のスペクトル領域の外側である。大きな外乱光となる太陽光の影響を大きく低減できることから、昼間屋外環境下での LIDAR 計測が可能となる。

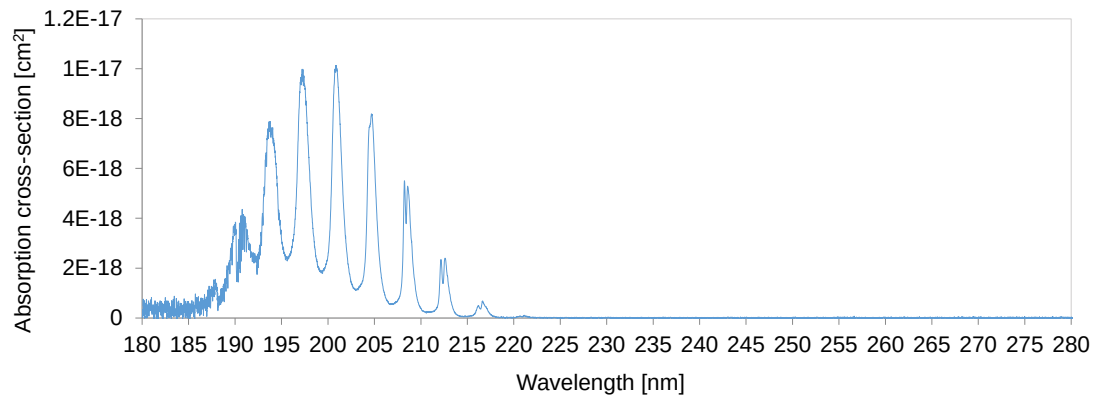


Figure 1 UV absorption spectrum of ammonia

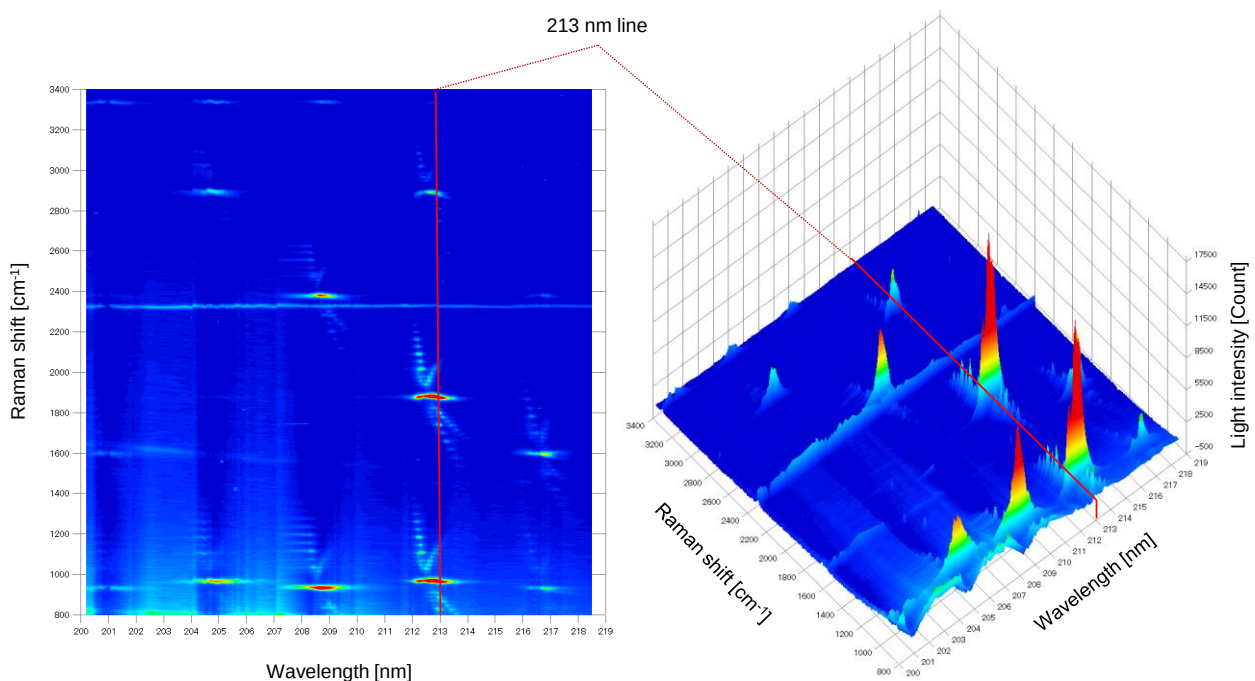


Figure 2 Resonance Raman excitation profile of ammonia

3. 装置構成

製品モデルの開発に先立ち、機能評価用に仮作したアンモニア計測用の共鳴ラマン LIDAR の装置構成を Figure 3 に示す。LIDAR 形式は、送受信光学系が同軸である coaxial 型とした。開発する装置の適用先はアンモニアの利活用の現場を想定している。長くても数百 m オーダでの計測であることが想定され、LIDAR としては比較的近距离のターゲットに用いることとなる。LIDAR の距離分解能はレーザのパルス幅に依存することから、適用するレーザは短パルスのものを用いる必要がある。このことから、送信光学系には DPSS レーザ（CryLaS 社製：FQSS213-Q4、パルスエネルギー 2.5 μ J、パルス幅 1 ns、PRF 1 kHz）を適用した。距離分解能は 15 cm である。

受信光学系はケプラー式とした。集光レンズは ϕ 100 mm の合成石英平凸レンズとし、受信光学系の後段にはアンモニアの共鳴ラマン散乱光のみを選択的に捉えるためのロングパスフィルタ（CHROMA 社製：ET220LP、カットオン波長 219.2 nm）とバンドパスフィルタ（Andover 社製：220FS10-25、中心波長 220 nm、バンド幅 10 nm）を配した。これにより、前述した増強度の高いアンモニアの共鳴ラマン散乱波長のうち 221.7 nm を計測した。検出器には深紫外領域に感度特性を持つ光電子増倍管（浜松ホトニクス社製：R11540）を適用した。仮作した装置の概形は W220 mm×D500 mm×H150 mm である。

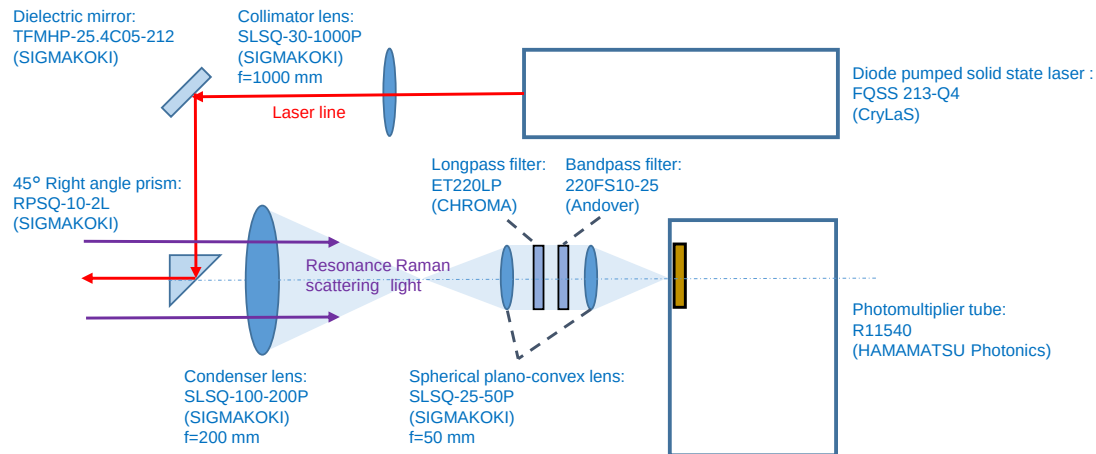


Figure 3 Resonance Raman LIDAR system for ammonia

4. 試験結果

仮作したアンモニア LIDAR を用いて計測機能の評価試験を実施した。LIDAR から 5 m の位置にガスセルを設置し、窒素ベースのアンモニアの濃度を段階的に変化させ共鳴ラマンスペクトルの濃度依存性を確認した。設定濃度は 1000ppm, 800ppm, 500ppm, 200ppm, 100ppm とした。アンモニアの共鳴ラマンの内、1895 cm^{-1} について行った検出限界の評価結果を Figure 4 に示す。

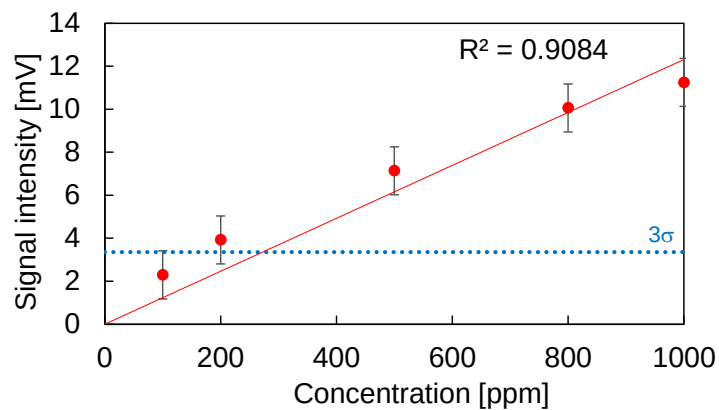


Figure 4 Resonance Raman concentration dependence of ammonia

Figure 4 に示すように、濃度と信号強度に高い線形の相関が得られた。検出限界を 3σ 法で評価すると、仮作した LIDAR では概ね 280ppm のアンモニアが検出可能であった。

5. 製品モデルの製作

仮作したアンモニア LIDAR を反映し、現在、製品モデルの製作を行っている。Figure 5 に設計した製品モデルの構成イメージ図を、Figure 6 に光学構成を示す。

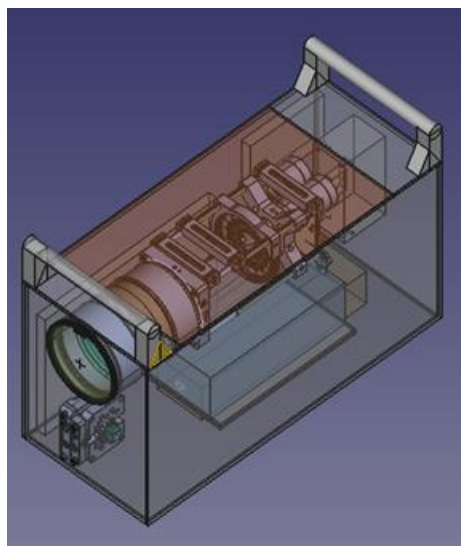


Figure 5 Configuration diagram

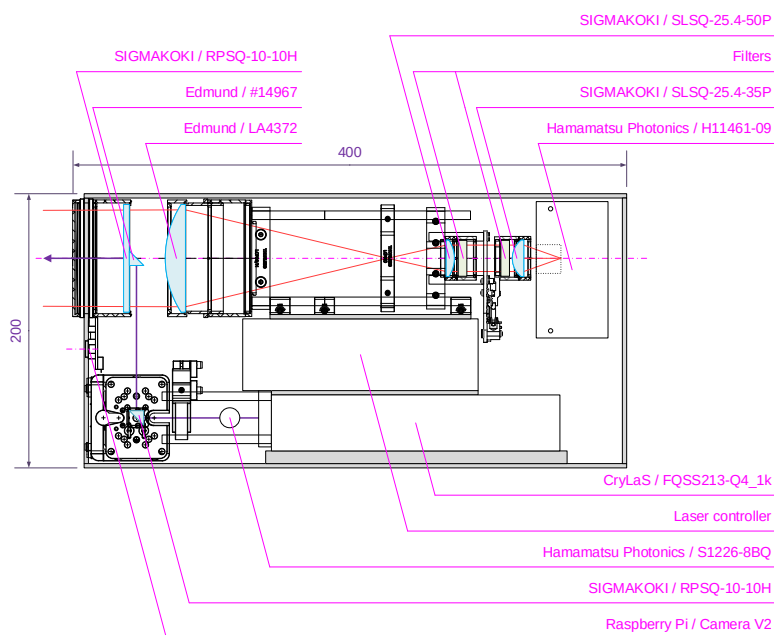


Figure 6 Optical configuration

製品モデルの概形は W150 mm×D390 mm×H200 mm であり，LIDAR の形式は仮作品と同じく **coaxial** 型である．光学系の堅牢性を確保するため，光学素子を Thorlabs 社製の各種マウントにて保持している．装置前面にはアンモニア濃度，及び検出距離を可視画像上に重畳させるための可視カメラを搭載している．装置はバッテリー駆動を想定し，バッテリーと信号処理系を一体化させたオールインワンモデルとして設計している．操作，検出結果の表示は既製品のタブレット，或いはスマートフォンの使用を想定している．上面にはハンドルを配し，取り回しや肩紐による保持を想定している．また，ENG カメラのように肩に担いでの使用，及び三脚での使用も想定しており，ENG カメラのアクセサリを底部に取り付けることで対応している．

6. まとめ

アンモニアをターゲットとした小型の共鳴ラマン LIDAR を仮作し計測性能の機能評価を行った．また，結果を元に現場適用を目指して製品モデルの製作を行った．製品モデルは 10 月完成を目途に製作しており，今後は製作，機能評価を随時進めていく．本製品モデルでは検出限界は数百 ppm オーダとなっており，現状でも高濃度アンモニア漏洩発生時の漏洩探査に適用可能と考えられる．最終的には特定悪臭物質の規制基準²⁾である 1ppm 以下のアンモニアガス検知を目指し，改良を進める予定である．

講演では製品モデルの光学構成を用いて，アンモニアを昼間屋外環境下にて計測した事例についても報告する．

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) 濱口 宏夫，岩田 耕一：ラマン分光法（講談社，2015）p.17
- 2) 悪臭防止法第 4 条第 1 項 悪臭物質の規制基準