

色素レーザーレーダーによる 大気成分の検出

大阪大学工学部 山 中 千 代 衛
大阪府立工業奨励館 井 沢 靖 和

1. ま え が き

レーザー光の単色性、指向性、高出力等の性質を応用したレーザーレーダーは、距離分解能、方位分解能および信号対雑音比等に関し優秀な性能をもち、特に電波レーダーにくらべて波長が5桁以上も短いため、電波レーダーでは検知できない微少な対象物、大気成分、スモッグ等に極めて鋭敏である¹⁾。しかしながらレーザー散乱やミー散乱を利用する一般のレーザーレーダーではあらゆる対象からの散乱光が重畳して検知器に入るため、特定の対象による情報のみを選択して取り出すことは不可能である。特定の原子、イオン、分子等の選択的検出法として、筆者らは発振波長を任意に制御する色素レーザー光の共鳴散乱を利用する方法を提案し、大気成分および大気汚染物質の測定を目的として検討を加えてきた²⁾。

有機色素を用いた色素レーザーは数100Åにわたる広い発振スペクトル幅をもち、色素の種類、濃度等を変えることにより、紫から赤外にわたる全波長領域での発振が可能である³⁾。さらにプリズム、回折格子、干渉フィルター等を用いたtuningにより発振スペクトル幅を狭くすることができ、発振波長を自由に制御する⁴⁾。このような色素レーザーは共鳴散乱の光源として最適であり、レーザーレーダーに應用すると、微量の大気成分や大気汚染物質の検出が可能である。ここではNa蒸気の共鳴散乱に関する実験結果⁵⁾と、色素レーザーレーダー⁶⁾の概要について述べる。

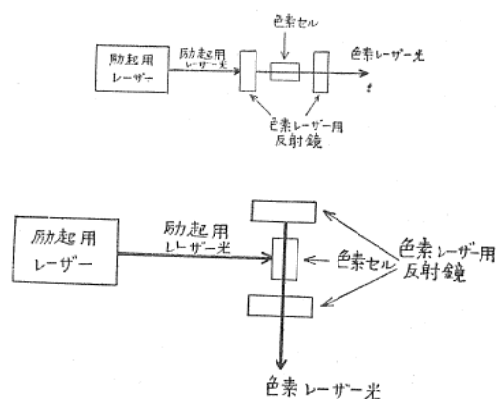
2. 色素レーザー

色素レーザーは有機分子の蛍光遷移（最低励起一重項→基底状態）を利用するもので、許容遷移であるため励起状態の寿命が 5×10^{-10} secと短く、手頃な光源による発振は困難である。励起方法は大きく分けてi) ルビー、ガラス等のQスイッチレーザー光およびその高調波による励起、ii) 発光時間幅の特に短いフラッシュランプによる励起にわけられる。第1表に筆者らの研究室で発振に成

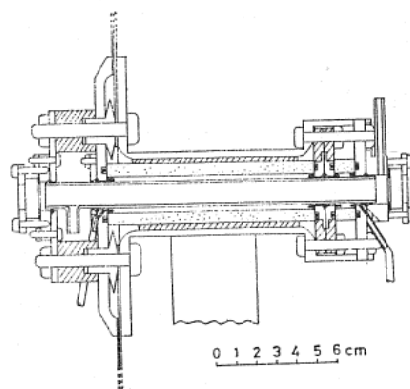
功した色素の種類とその発振波長を示す。この他にも多くの色素で発振が報告されており、3,400~11,750Åの全波長での発振が可能である⁷⁾。

第1図にルビーレーザー光励起の共振器を示す。励起用ルビーレーザー光の入射方向は、共振器に垂直方向、軸に平行方向とも可能である。変換効率は大きく、入射レーザー光の波長が色素の吸収バンドと一致しているとき、25%程度である。

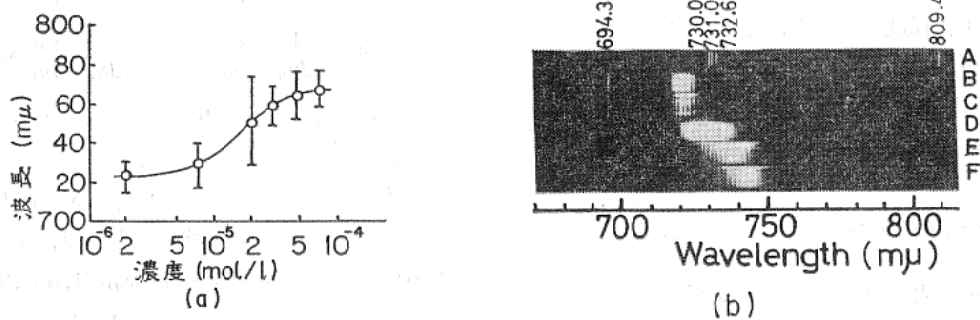
第2図にフラッシュランプ励起のレーザーヘッドを示す。セルは内径10mm、長さ160mm、放電長100mmで、低インダクタンスのコンデンサと同軸ランプにより、



第1図 Qスイッチレーザー励起色素レーザー



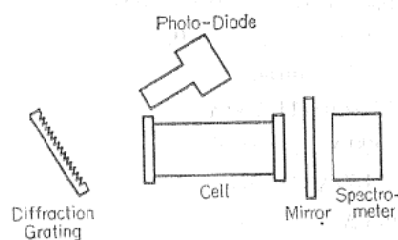
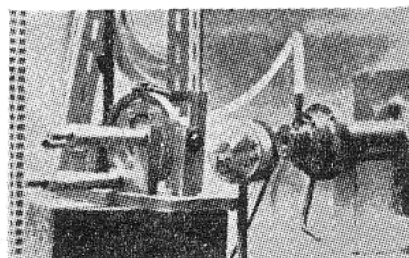
第2図 フラッシュランプ励起レーザーヘッド



第3図 (a)濃度 (b)共振器長による発振波長の変化

色素：3, 3'-ジエチル-2,2'-オキサトリカルボシアニン

(b) A : Hg 2nd order, B : 12 cm (出力側反射鏡なし) C : 105 cm, D : 50 cm, E : 28 cm, F : 14 cm



第4図 回折格子による tuning.

第1表 色素と発振波長

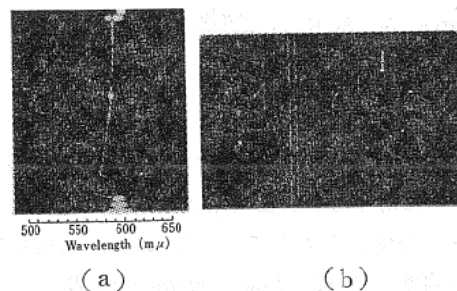
| | |
|------------------------------------|-------------|
| i) Qスイッチレーザーによる励起 | |
| 1,1'-ジエチル-2,2'-トリカルボシアニン アイオダイド | 8800~9000 Å |
| 3,3'-ジエチル-2,2'-サイアトリカルボシアニン | 7800~8400 |
| 3,3'-ジエチル-2,2'-オキサトリカルボシアニン | 7100~7600 |
| ii) フラッシュランプによる励起 | |
| ローダミンB | 5900~6500 |
| ローダミンS | 5900~6200 |
| ローダミン6G | 5700~6100 |
| アクリジンレッド | 5950~6150 |
| エスキュリン | 4500~4650 |
| 4-メチルアンペリフェロン | 4400~4600 |

50 Jの入力に対し発光半値幅 700 nsec を得た。レーザー色素をポンプで循環させることによりレーザーセルを含めたレーザー液体の冷却が効果的で、発振のくり返しを上げることができた。

色素レーザーで最も興味のある点は、発振波長と発振のスペクトル幅を自由に制御しうることである。レーザー共振器長と反射鏡の反射率を一定に保ち、色素の濃度を増すと、発振波長は第3図(a)に示すように長波長側へ移動する。これは再吸収によるものと考えられる。また共振器長を長くすることにより発振波長は短波長側へ移動する。この様子を第3図(b)に示した。反射鏡の反射率

を下げて同様のことが観測された。発振のスペクトル幅は一般に100~300 Åと広いが、共振器内に干渉フィルタを挿入したり、一方の反射鏡をプリズムあるいは回折格子で置きかえて、tuning を行うことにより狭くすることができ、また任意の波長での発振が可能である。

第4図に回折格子を用いた tuning レーザー装置を示す。用いた回折格子は 1350 Grooves/mm, 5000 Å Blaze のもので、Littrow 配置とした。色素溶液としてローダミン6Gのメタノール溶液 (10⁻⁴ mole/l) を用いたとき、発振波長幅 0.1 Å, 最大出力 100 kw のレーザー光が得られ、発振波長を 5700~6300 Å にわたって連続して変えることができた。第5図に干渉フィルタ (半値幅50 Å) と回折格子による tuning の様子を示した。スペク



第5図 干渉フィルタ(a)および回折格子(b)による Tuning の効果

色素：ローダミン6Gメタノール溶液

参照光 a) Hg : 5460.7 Å

b) Na : D₁, D₂ 線

トル幅はプリズムで2~10Å, 回折格子で0.1Å, 干渉フィルターで1Å程度であった。さらにファブリペローエタロンと回折格子の組合せにより発振波長を0.01Åにし得たという報告もある⁹⁾。一般に tuning による出力の減少は20%程度にすぎず, 1Åあたりの出力は10³倍にもなる。

色素レーザーの特性を第2表にまとめた。

第2表 色素レーザーの特性

| | レーザー光励起 | フラッシュランプ励起 |
|---------|---------------------|--------------|
| レーザー光出力 | 1~20MW | 0.75~2 MW |
| パルス幅 | ~20 nsec | 0.5~140 μsec |
| くり返し | 200 pps max. | 20~50 pps |
| 変換効率 | 25% max. | ~0.4% |
| 指向性 | 2~5 mrad. | |
| 発振波長 | 3,400~11,750 Å | |
| tuning | 400 Å にわたり | |
| スペクトル幅 | 50~150 Å (反射鏡) | |
| | ~0.1 Å (回折格子) | |
| | ~0.01 Å (回折格子+エタロン) | |

3. Na 蒸気による共鳴散乱

入射光の波長が散乱対象の基底状態から直接結ばれた共鳴線の波長に一致しているとき, 入射光は強い共鳴吸収を受け, その自然放出の結果として強い散乱を引きおこす。この現象が共鳴散乱であり, 散乱断面積はレーリ-散乱にくらべて非常に大きい。

基底状態にある原子による共鳴散乱を考える。共鳴吸収が飽和しておらず, 吸収と放出の間の時間おくれが無視できるとき, 共鳴散乱断面積 σ_r は

$$\sigma_r = \int_0^\infty \sigma(\nu) g(\nu) d\nu \quad (1)$$

と書ける。ここに $\sigma(\nu)$ は周波数 ν における原子1個あたりの平均吸収断面積であり

$$\begin{aligned} \int \sigma(\nu) d\nu &= h\nu B_{mn} = \frac{8\pi^3\nu}{3h} |R_{mn}|^2 \\ &= \frac{\pi e^2}{mc} f_{mn} \end{aligned} \quad (2)$$

であらわされる。ここに B_{mn} は対象としている状態 m , n 間の遷移に対する誘導吸収係数であり, R_{mn} は双極子モーメントのマトリクス要素である。 f_{mn} は遷移に対する振動子強度であり, $f_{mn} = (mch\nu/\pi e^2) B_{mn}$ を用いた。(1)式中の $g(\nu)$ は入射レーザー光の周波数に対する shape function であり $\int g(\nu) d\nu = 1$ を満足する。入射レーザー光の幅を $\Delta\nu_L$ とし, 簡単のために $g(\nu) = 1/\Delta\nu_L(\nu_0 - \Delta\nu_L/2 < \nu < \nu_0 + \Delta\nu_L/2)$, それ以外の ν の値に対しては

$g(\nu) = 0$ とすると, 散乱断面積 σ_r は

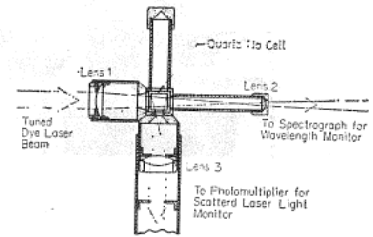
$$\sigma_r = \frac{1}{\Delta\nu_L} \frac{\pi e^2}{mc} f_{mn} = \frac{1}{\Delta\lambda_L} \frac{\pi e^2}{mc} \lambda_0^2 f_{mn} \quad (3)$$

が得られる。ここに $\Delta\lambda_L$ は入射レーザー光の波長幅であり λ_0 はその中心波長である。

一例として Na 原子の D_2 線 ($\lambda = 5889.95 \text{ \AA}$) について考えてみる。この遷移に対しては, 振動子強度 $f_{mn} = 0.65$ であり, ドプラー幅 $\Delta\lambda_D = 1.5 \times 10^{-2} \text{ \AA}$ 程度である。入射光のスペクトル幅を 0.1 \AA とすれば共鳴散乱断面積として

$$\sigma_r = 3.4 \times 10^{-12} \text{ cm}^2$$

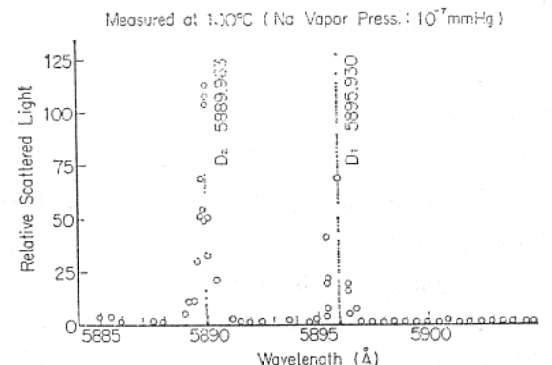
が得られる。この値は窒素分子のレーリ-散乱断面積にくらべて 10^{15} 倍も大きい。



第6図 散乱チェンバ

先に述べたローダミン6Gの色素レーザーを用いて Na の D 線の共鳴散乱を実測した。第6図に散乱チェンバを示す。石英セルは10mm角で, 空気圧 10^{-3} mmHg のもとで真空蒸留した Na 蒸気を封入し, 散乱チェンバ全体をヒーターでくるみ, $\pm 0.5^\circ\text{C}$ の温調節を行った。レーザー光の波長は分光器により 2nd order で写真をとり, Na 標準ランプとの比較により決定した。

100°C における測定結果を第7図に示す。器壁の散乱の平均にくらべて100倍の共鳴散乱光が得られた。実験条件での Na の分圧は 10^{-7} mmHg ($\sim 10^9 \text{ atoms}\cdot\text{cm}^{-3}$) である。これより S/N 比が100程度もあるから下限として 10^7 cm^{-3} 程度の粒子密度まで, 簡単な散乱計測で検



第7図 Na 蒸気による共鳴散乱

出可能である。また 0.1 \AA の幅のレーザー光を用いて 0.01 \AA の共鳴線の観測が可能であることがわかった。

4. 色素レーザーレーダー

色素レーザーの出現により共鳴散乱の対象は大きく広がった。対象を高層大気成分^{9~12)}と大気汚染物質に分け、共鳴散乱を利用したレーザーレーダーによって、どの程度の粒子密度まで検出可能であるかを考える。

測定点から距離 R 離れた位置にある散乱対象による受信電力は次のレーザーレーダー方程式で与えられる。

$$P_r = P_0 K_T K_R T^2 N \sigma \frac{LA}{R^2} \quad (4)$$

ここに P_0 : 送出レーザー光出力, K_T, K_R : 送信および受信系の効率, T : 大気の透過率, N : 散乱粒子密度, σ : 粒子1個あたりの後方散乱断面積, $L = c\tau/2$ (c : 光速, τ : レーザーパルスの時間幅), A : 受信望遠鏡の開口面積である。 $T = 0.5, A = 100\pi \text{ cm}^2, K_T K_R = 0.1$ とする。現在技術的に可能な色素レーザーとして、レーザー光励起によるレーザーを考え、 $P_0 = 10 \text{ MW}, \tau = 20 \text{ nsec}$ とする。レーザー光送出のくり返しは 1回/sec まで容易である。

i) 高層大気成分の検出

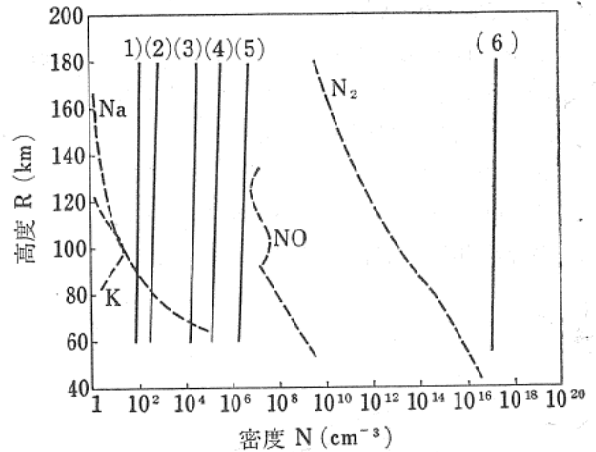
高層からの散乱光は非常に微弱であり、散乱光の検出には光電子計数法を用いる。 m 回くり返しの測定を行ったときの信号対雑音比は

$$\left(\frac{S}{N}\right)^2 = \frac{mP_e^2}{P_e + P_{be}} \quad (5)$$

で与えられる。ここに P_e は共鳴散乱による信号光電子数, P_{be} は背景光による雑音光電子数をあらわす。夜間観測の場合を考え、検知器(光電子増倍管)自身の暗雑音は無視し、 P_{be} として夜光の寄与のみを考えることにする。高度分解能を 1.5 km とし、 $m = 100$ 回のくり返して $S/N = 5$ の状態まで測定を行うとしたとき、種々の大気成分に対する最小検出可能密度の高度変化は第8図のようになる。 N_2 分子のレーリー散乱を用いたときの最小検密度も同時に示した。また破線は N_2, NO, Na, K の大気中での正常な密度分布を示す¹³⁾。

K原子の検出は困難であるが、くり返し数を上げたり、より強力なレーザー光を用いると可能である。また Na や K に対しては、人工雲による高層での風向や風速測定の際に、現在行われている原子自身の発光を利用する方式に代り、共鳴散乱を利用する方法が有力な方式になると思われる。

上記の成分の他に、 $O_2^*: 5973 \text{ \AA}, He^*: 6560 \text{ \AA}, Li: 6709.9 \text{ \AA}, Na: 5895.9 \text{ \AA}$ 等による共鳴散乱の観測も可能である。



| 対 象 | 波長(W) | 散乱断面積 (cm ² sterad ⁻¹) |
|---|-------|---|
| (1) Na $^2P_{1/2} \rightarrow ^2S_{1/2}$ | 5890 | 3×10^{-13} |
| (2) K $^2P_{3/2} \rightarrow ^2S_{1/2}$ | 7699 | 2×10^{-14} |
| (3) NO* $b^4\Sigma^- \rightarrow a^4\Pi_i$ | 8704 | $10^{-13} \sim 10^{-14}$ |
| (4) N ₂ * 1st positive band | 8912 | $\sim 10^{-15}$ |
| (5) N ₂ * 1st negative band | 3914 | 7×10^{-18} |
| (6) N ₂ レーリー散乱 | 5890 | 3×10^{-28} |

第8図 共鳴散乱による最小検出可能密度の高度変化

ii) 大気汚染の測定

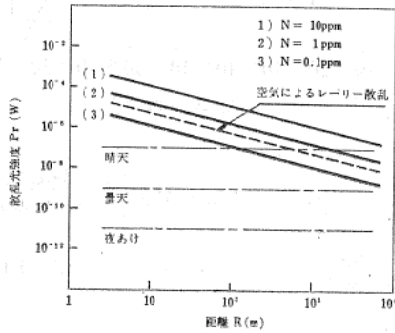
色素レーザー光の共鳴散乱を利用する方法は、最近特に工業地帯や都市部の公害として問題になっている種々の大気汚染物質の検出にも有効である。ここではとくに SO_2 について考える。

SO_2 は $2500 \sim 3500 \text{ \AA}$ の範囲にの $\tilde{A}(^1B_1) \rightarrow \tilde{X}(^1A_1)$ 共鳴バンドをもち¹⁴⁾、この遷移に対する振動子強度は比較的大きい。 $\tilde{A}(^1B_1) \rightarrow \tilde{X}(^1A_1)$ に共鳴する色素レーザーとしてはローダダミン B, ローダミン S, ローダミン 6 G の第2高調波が考えられる¹⁵⁾。高調波発生の変換効率を 0.1 としても 1 MW 程度の出力が期待できる。共鳴散乱断面積は $\sigma_r \sim 10^{-20} \text{ cm}^2$ 程度である¹⁴⁾。

検出下限を空気のレーリー散乱光強度と等しい共鳴散乱光強度のところにおいたとき、検出可能な SO_2 の最小密度は $N_{min} \sim 10^{13} \text{ cm}^{-3} \sim 0.5 \text{ ppm}$ となる。昼間の測定の際には背景光が雑音として測定に妨害を及ぼす。昼間の太陽光強度は 3000 \AA において $\sim 10 \text{ mW/m}^2 \text{ \AA}$ であり¹³⁾、半値幅 10 \AA の干渉フィルターで背景光を除去

すると、 $P_R > 10^{-7} W$ の共鳴散乱光が必要である。したがって $R=1km$ のとき最小検出可能密度は $\sim 1 ppm$ となる。夜間の場合には背景光雑音は昼間の 10^{-10} 程度であるから全く問題にはならない。

第9図に距離 R に対する散乱光強度を示した。パラメータは SO_2 の粒子密度であり、晴天、曇天、夜あけの場合の背景強度も同時に示した。



第9図 SO_2 による受信散乱光強度
 送出レーザー光強度：1 MW
 パルス幅：10 nsec
 検知器立体角： 10^{-4} sterad.
 検知器バンド幅： 10 \AA

5. むすび

発振波長を任意に制御しうる色素レーザーの出現によ

り、共鳴散乱の対象は大きくひろがった。簡単な散乱計測により粒子密度 10^9 cm^{-3} の Na 蒸気の D 線による共鳴散乱を観測した。また高層の微量な原子、分子、イオンおよび公害として問題になっている SO_2 等の検出がレーザーレーダーにより可能であることを示した。

共鳴散乱を利用したレーザーレーダーの研究は、まだはじまったばかりであるが、この方法が確立されれば、とくに公害対策として有効な手段になると思われる。

参考文献

- 1) 山中, 山中, 姜, 小林: 生産と技術 **19**, 126 (1967)
- 2) 山中, 山口, 井沢: 宇宙観測シンボ **(1969, 12)**
- 3) 村川, 田中, 山口, 山中: 電気関西連大 **11-9** (1968)
- 4) 田中, 今川, 山中: 物理分科会 **2pT F2** (1970)
- 5) G. Yamaguchi, S. Murakawa, H. Tanaka & C. Yamanaka: Japan J. Appl. Phys. **8**, 1265 (1969)
- 6) 山中, 井沢他: 東大宇宙研所報 **6**, 220 (1969)
- 7) M. Bass, T. F. Deutsch & M. J. Weber: Tech. Rep. R-69, Raytheon Comp. (1969)
- 8) D. J. Bradley et al: IEEE J. Quant. Elect. **QE-4**, 707 (1968)
- 9) L. J. Nugent: Nature **211**, 1349 (1966)
- 10) R. A. Young: Disc. Farad. Soc. **37**, 118 (1964)
- 11) 広野: 電波研季報 **10**, 169 (1964)
- 12) M. R. Bowman, A. J. Gibson & M. C. W. Sandford: Nature **221**, 456 (1969)
- 13) 堀内: 超高層物理, 共立 (1969)
- 14) H. D. Mettee: J. Chem. Phys. **49**, 1784 (1968)
- 15) 中原他: 私信 (1970)