

23 レーザ・ラマン・レーザのための水蒸気および水のラマン散乱について

Studies on Raman Scattering of Water in Vapor and Liquid Phases for Laser Rader Application

清水 浩 小林 喬郎 稲場 文男

Mirosi SIMIZU Takao KOBAYASI Humio INABA

東北大学 電気通信研究所

Research Institute of Electrical Communication, Tohoku University

§1 はじめに

ラマン散乱を利用するレーザレーザ方式である、レーザラマンレーザは、大気汚染物質の検出への応用のほか、大気物理学上重要な湿度²⁾、気温³⁾の視程程度の遠隔的かつ三次元的な観測手段として最近その実用性が大いに注目されている。

本文ではレーザラマンレーザの多岐にわたる応用のうち、大気中の湿度分布の観測について述べる。さらに、最近我々が進めている、水のラマン散乱の湿度変化の測定結果を利用すれば、気象学や海洋学上重要な、水温度分布の遠隔測定も可能に見えるので、それらについての実験と検討の結果について概表したい。

大気中の湿度測定の実験では、 N_2 分子に対する H_2O 分子の相対的ラマ散乱断面積を測定し、その結果をもとに、湿度分布を求めた。さらに系統的なラマン散乱測定の一環として、純水のラマン散乱入射光の湿度変化を詳細に調べた。その結果、入射光の形に大きな温度依存性のあることが明らかとなり、水温度測定への応用の可能性が見出された。さらに、その散乱入射光の偏光特性や海水を用いた測定を行ない、レーザレーザ方式の実用上の問題の検討を試みた。

§2 水蒸気のラマン散乱断面積の測定と湿度測定への応用

大気中の H_2O および N_2 分子によって生じるレーザ光のラマン散乱光のストークスシフトは、 H_2O では 3652cm^{-1} 、 N_2 では 2331cm^{-1} である。また、それらの強度は各分子の密度と、ラマン散乱断面積の積に比例する。したがって、予め H_2O と N_2 分子のラマン散乱断面積の比を求めておけば、レーザラマンレーザにより検出されるラマン散乱光の強度比から、大気中の N_2 分子の密度を基準として大気の絶対湿度は次式で求められる。

$$NH_{20} = \frac{I_{H_2O} K(\nu_{N_2}) (d\sigma/d\Omega)_{N_2}}{I_{N_2} K(\nu_{H_2O}) (d\sigma/d\Omega)_{H_2O}} \frac{N_{H_2O}}{N_{N_2}} \quad (1)$$

ここで N_i は i 分子の密度、 I_i はラマン散乱光強度、 $K(\nu_i)$ はラマン散乱周波数 ν_i における、レーザレーザの光学系の効率、 $(d\sigma/d\Omega)_i$ は i 分子の微分ラマン散乱断面積である。

そこで、我々はまず、 H_2O と N_2 のラマン散乱断面積の値を測定した。測定装置は図1に示すもので、紫外域の3371Åヘリウム発振と行なう N_2 気体レーザを光源として、信号処理にはパルスカウンタ計数法を利用した、パルスラマン分光装置を用いた。これらの測定の結果、3371Å初起において

で、 H_2O 分子の N_2 分子に対する相対的なラマン散乱断面積の値は1.6であった。この場合の測定精度は10%である。

つぎに、レーザラマンレーザ装置を用いて行った湿度観測について述べる。装置の主要な構成を図3に示す。光源にはQスイッチ $Na^{+}:YAG$ レーザの第二高調波(5320Å)を用い、その出力は4mJ/pulse、パルス幅約18nsec.、パルスの繰返しは20PPSである。受信には口径30cm、焦点距離1.5mのニュートン型反射望遠鏡を用い、分光はグレーティル型分光器を用いている。

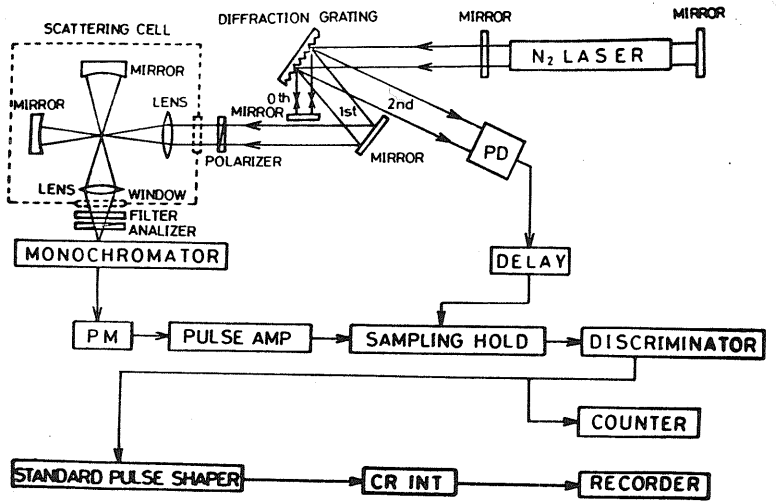


図1 ラマン散乱断面積測定のためのレーザラマン分光装置のブロック図

測定結果の一例を図3に示す。この測定では距離分解能は15m、積分時間数は10sec.で行なった。この測定は1973年2月に仙台市内の上空で行ったもので、図3(a)はレーザレーザで観測された大気中の N_2 分子によるラマン散乱光の強度、図3(b)は H_2O 分子によるラマン散乱光強度の高度変化と示す。さらに、図3(c)は(a)、(b)の結果から、(1)式により求めた水蒸気量(相対値)の高度分布を示している。

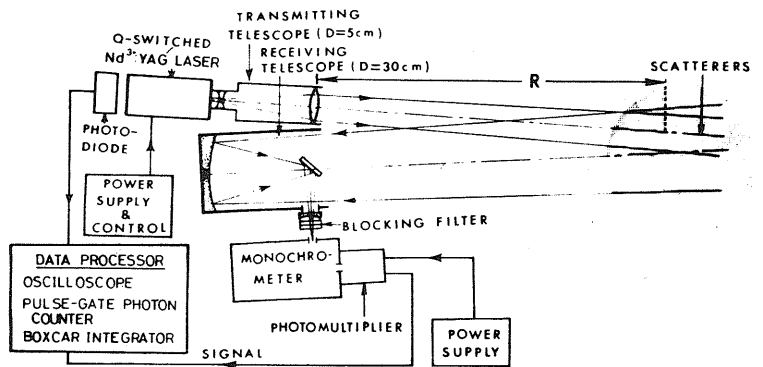


図2 湿度測定用レーザレーザ装置のブロック図

さらにこの実験装置で実現可能な湿度測定感度の評価と行なう。レーザ装置は最大出力20mJ/pulse(波長5320Å)最大繰返し周波数50PPSの出力特性を有する。測定条件は0%と50%の相対湿度と10%の精度での測定とする。これらの条件で、距離分解能および観測高度に対する観測時間と

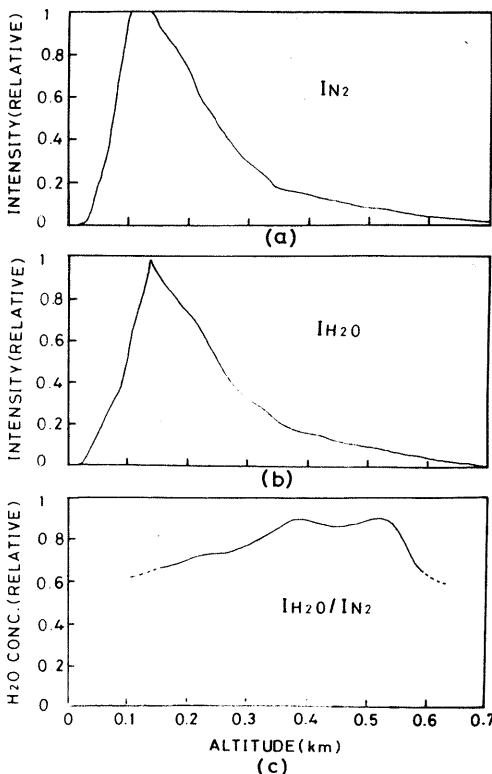


図3 レーザレーザによる湿度測定結果

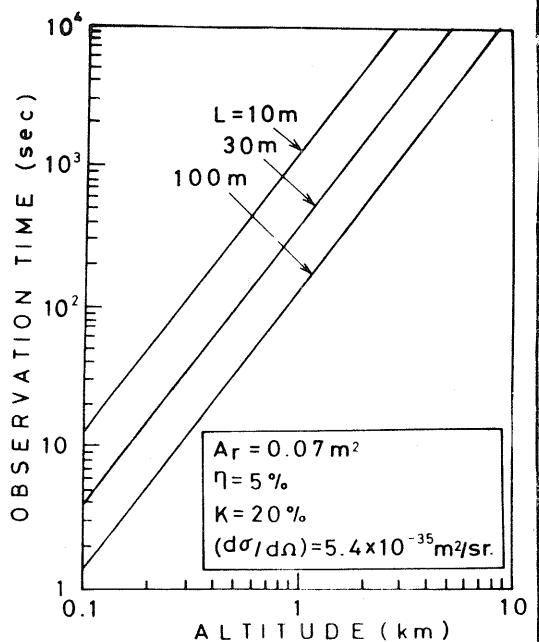


図4 湿度測定における、距離分解能と測定距離に対する観測所要時間

計算すると図4に示すような結果が得られる。なお計算に必要なパラメータの値は図4に示す通りである。この結果から、我々の装置では地上数kmの距離値までは測定可能な見通しである。

§3 水のラマン散乱スロクトルの測定と水温測定への応用

次に、水蒸気および水の系統的なラマンスロクトルの実験の一環として、水のラマンスロクトル測定を行った。水のラマンスロクトルの形状に、温度依存性があることはすでにWalrafen⁴⁾により指摘されているが、我々はこの特性の測定を、広範囲の温度で、精度良く行うことを試みた。測定に使用した実験装置のブロック図を図5に示す。

光源にはQスイッチNd³⁺:YAGレーザーの第一高調波を用いる。測定試料は水の水の温度コントローラの精度は0.1°Cである。信号処理にはボックスカー積分器と2台用いて信号光と参照光を同時に測定し、その出力をアナログ的に計算し、レコーダに記録する形にした。

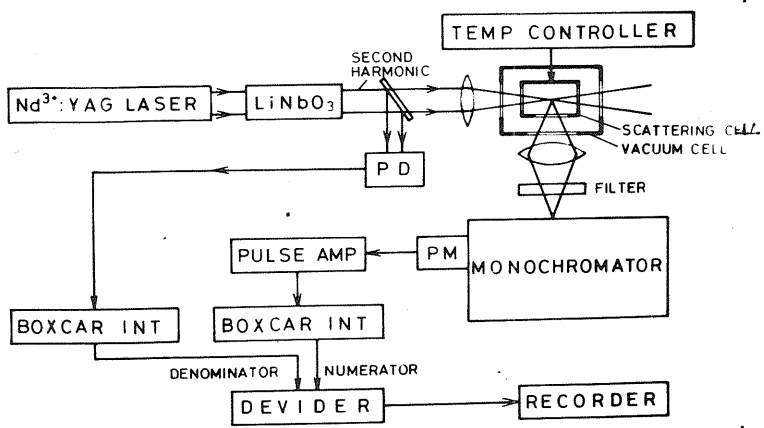


図5 水のラマン散乱測定装置ブロック図

図6に自然偏光に近いレーザー光で励起した、水のラマン散乱スロクトルの温度依存性を示す。この図では、波数3400 cm⁻¹付近の最大値として、規格してある。全散乱断面積はπr²sin²θの約4倍で、5320Å励起について、約1×10⁻²⁸ cm²である。図6から、3200 cm⁻¹付近と、3600 cm⁻¹付近の、最も温度変化の大きい領域のスロクトル強度比と、強度比の1°C当りの温度変化率とを求めると、図7のようになる。これらの図より、温度10°C前後と、その温度特性に着しい変化が見られるが、この値は測定結果は最終のものであり、未だ報告されていない。

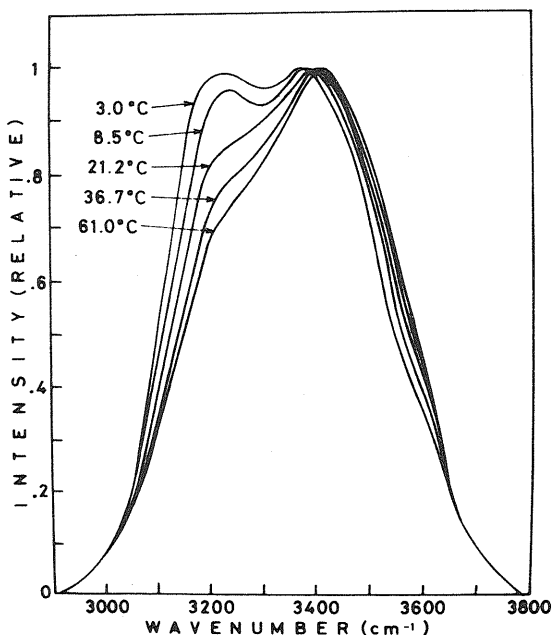


図6 水のラマンスロクトルの温度変化

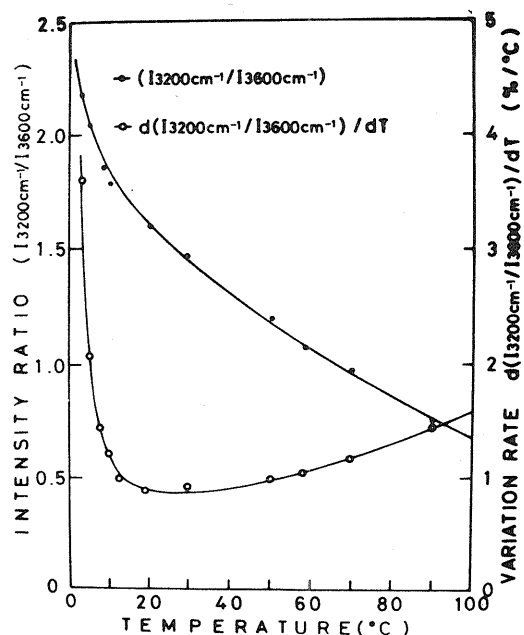


図7 3200 cm⁻¹と3600 cm⁻¹における強度比の温度変化と、強度比の1°C当りの変化率

以上のような水のラマン散乱特性を利用すれば、レーザーレーダ方式により、水温の遠隔的測定が可能と考えられる。これには散乱スロクトルの温度変化の最も大きい、3200 cm⁻¹付近と3600 cm⁻¹付近のラマン散乱光強度を

精密に測定し、その比を求める方法が有効と判断される。
 この測定法の最大の利点は、遠隔的で、しかも赤外線真等の方法では測定不可能な水面下の或る範囲の温度分布の測定も可能と思われることである。さらにこの方法は、大気中の遠距離観測用レーザレーザに比較して次のような理由から、感度良く測定が行はえるものと考えられる。

- 1) 図7に示されるように、強度比の温度変化率が $1\%/^{\circ}\text{C} \sim 4\%/^{\circ}\text{C}$ と大きい
- 2) 水のラマン散乱断面積は $10^{-28} \text{ cm}^2 \text{ sr}^{-1}$ であり、 N_2 気体分子の断面積 $4.5 \times 10^{-31} \text{ cm}^2 \text{ sr}^{-1}$ と比較しても2桁とこの大差は値を有する。
- 3) 液体であるから、密度が気体に比べて、3桁程度大きい。

しかし、実際の測定においては、信号光が海水中に存在する不純物による雑音光の影響を受けるといふ問題が存在する。一例として、図8に、仙台市の海岸において採取した海水と、純水による Arレーザ (5145 Å) 励起のラマン散乱スเปクトルの測定結果を示す。図中には散乱光の偏光特性を示してあるが、いかに不純物による雑音光の影響が大きいことがわかる。したがって、実際的な測定に当たっては、この影響を取り除くための分光技術のくわしい検討が今後に残された大きな問題となるであろう。

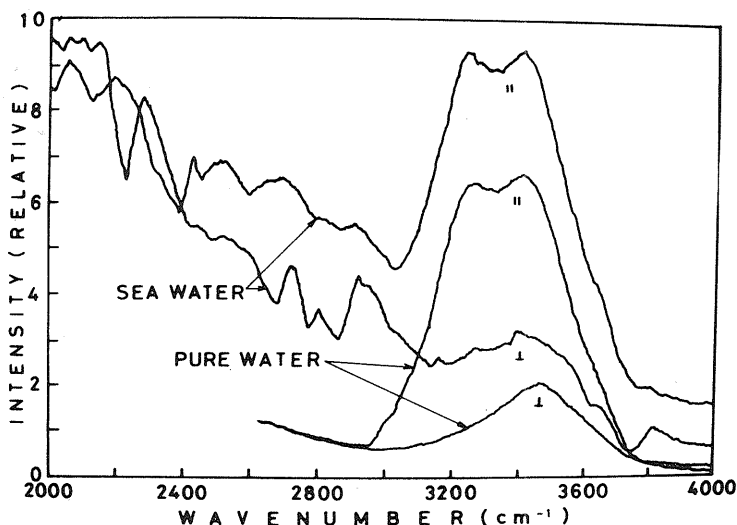


図8 海水と純水によるラマン散乱とその偏光特性

§4 おすひ

以上述べた、水蒸気および水のラマン散乱の実験と検討により、レーザラマンレーザ方式による大気中の遠距離温度の測定が十分に可能であることが明らかになった。今後の問題としては、レーザ装置の高出力化と安定化および受信装置の高効率化と軽量化、さらに信号処理装置の高精度化等が挙げられるが、これらについては現に、検討中である。また水のラマン散乱を用いた水温測定について原理的動作の提案と予備的実験を行なったが、今後さらに、この方法の実用化についての検討も進めたい。

文献

- 1) H. Inaba, and T. Kobayashi; *Opt-electronics*, 4, 101 (1972)
- 2) 清水 小林 福嶋; 昭和48年電子通信学会全国大会講演論文集, 955 (1973)
- 3) 小林 清水 福嶋; 昭和48年電子通信学会全国大会講演論文集, 954 (1973)
- 4) G. E. Walrafen; *J. Chem. Phys.*, 47, 114 (1967)