

# 対流圏オゾンDIAL用全固体紫外レーザーの検討

## Study on solid-state ultraviolet laser for tropospheric ozone DIAL

内田 行紀, 阿保 真, 柴田 泰邦  
Yukinori Uchida, Makoto Abo and Yasukuni Shibata

首都大学東京システムデザイン研究科  
Graduate School of System Design, Tokyo Metropolitan University

### Abstract

The problem of high oxidant concentration in urban area has not been improved for years. Monitoring of O<sub>3</sub> concentration with high time- and range- resolution in urban area is important for the warning system. Differential absorption lidar (DIAL) using solid-state UV laser is suitable for monitoring O<sub>3</sub> in urban area from the point of compact and maintenance-free. Ce:LiCAF tunable laser and Raman shifter with Ba(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> or KGd(WO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> crystal are candidate for UV laser system. We discuss the feasibility of them by simulation.

### 1. はじめに

日本では大気環境改善のために、工場のばい煙規制や自動車排出ガスの削減対策が実施され、都市域の大気環境は大幅に改善している。しかし光化学オキシダントについては、環境基準を達成できていない地域が依然多く存在する。加えて、国内全体の平均値として増加傾向にあり、光化学オキシダントは依然として重要な大気汚染問題である<sup>[1]</sup>。

我々は、都市域でのオゾン空間分布の動態解明、並びに迅速な注意報発令のためのリアルタイム状況把握を目的とした、きめ細かい空間・時間分解能でのオキシダント（オゾン）濃度観測が可能な DIAL システムの検討を行った<sup>[2]</sup>。観測システムに用いる送信レーザー装置には、都市域で連続観測可能な小型で調整不要、操作が容易であるシステムが要求されるが、これらの条件を満たすには全固体紫外レーザーの開発が不可欠である。

本研究では、Ce:LiCAF 結晶を用いた波長可変固体紫外レーザーと Ba(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> 結晶並びに KGd(WO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> 結晶の誘導ラマン散乱(SRS)を利用したラマンシフトの適用可能性について比較検討を行った。

### 2. 目標の装置とレーザーの選択

今回開発するオゾンDIALは、(1)大気境界層内である高度2000m以下を、(2)光化学スモッグ注意報の発令基準であるオゾン濃度120ppbでも測れ、(3)小型で調整不要な装置が目標である。

(1)に関して、近距離観測の問題であるダイナミックレンジに関しては、アナログモードでの観測を行うことでダイナミックレンジを拡大する。変化の激しい大気境界層内での観測を前提としているため積算時間は短く、さらにパルスエネルギーは安全のためにも小さい方が望ましいため、低出力で高繰り返し可能なレーザーが必要である。

(2)について、オゾン濃度が60ppb~120ppbで一定と仮定して、高度2000mまでを密度誤差10%以内で測るのに適している波長を検討した。その結果、on波長を280nm付近、off波長を290nm付近とすればよいことがわかった。

(3)の条件を満たすには全固体レーザーが適している。考えられるレーザーは、Nd:YAG(FHG)励起Ce:LiCAFレ

ーザーと、Nd:YAG (SHG)を基本波とした固体ラマンシフトの2種類に絞られる。各結晶の励起波長と得られる波長をTable 1に示す。

Table 1. Generated wavelength from each laser medium and Raman-active crystal

Laser medium and Raman-active crystal	Pump Wavelength [nm]	Generated Wavelength (SHG) [nm]
Ce:LiCAF	266	281 – 316 <sup>[3]</sup>
Ba(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> (BN)	532	1st:563(282) 2nd:598(299)
KGd(WO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> (KGW)	532	1st:554(277) 558(279) 2nd:579(289) 588(294)

Ce:LiCAF 結晶はNd:YAG レーザーのFHGである266nm付近に吸収帯を持ち、今回必要となる280nm~290nm付近に放出帯を持っている。大気状態に合わせた波長選択が可能となる一方で、波長制御が必要となる。先行研究として、Ce:LiCAFレーザーを用いた航空機搭載オゾンDIALが報告されている<sup>[3]</sup>。

固体ラマンシフトは、結晶による誘導ラマン散乱(SRS)を利用して波長変換を行う。Nd:YAGレーザーのSHGである532nmをラマン結晶に入射し、ラマンシフトした光をSHG結晶に入射することで紫外領域の波長のレーザー光を得ることができる。ラマンシフトは結晶固有であり、今回必要な波長を得られる結晶の中で、Ba(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> (BN)とKGd(WO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> (KGW)を選択した。

BNは利得係数が高く得られる波長もオゾンDIALに適しているが、損傷閾値が低く吸湿性も強いいため、結晶の取り扱いが難しい。KGWは結晶軸によってラマンシフト数が異なるという特徴を持つ。また損傷閾値が高く吸湿性も弱いいため、取り扱いが容易である。BNに比べ利得係数は低い、共振器を組むことで変換効率をあげることができる。先行研究としてBa(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>を用いたオゾンDIALの開発が報告されている<sup>[4]</sup>。

固体ラマンシフタは、波長制御が簡単になり装置が小型になる利点がある。一方、SRS以外の非線形光学効果も発生するため変換効率が上がらず、それに伴い結晶の熱負荷問題が生じることが欠点である。各レーザーの簡単な装置の構成をFig.1に示す。

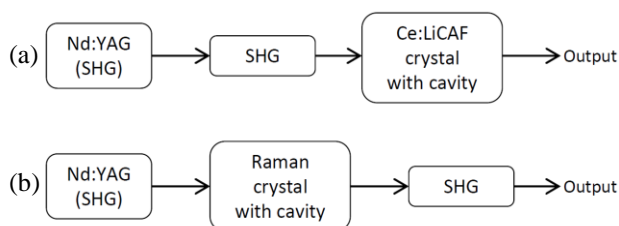


Fig.1 Configuration of (a)Ce:LiCAF laser and (b)solid-state Raman shifter system.

### 3. オゾン DIAL に必要な出力の検討

固体ラマンシフタから得られる波長組について、10分以内で高度2000m以下を統計誤差6%以内の精度で観測するのに必要な平均出力パワーと、エアロゾルに起因するオゾン濃度誤差をスペクトル因子 (spectrum factor) を用いて評価した。スペクトル因子の値が小さいほど、エアロゾルに起因する誤差は小さくなる。計算に用いたパラメータをTable 2に、各波長組における平均出力パワー並びにスペクトル因子の計算結果をTable 3の上段/下段に示す。

Table 3より、観測に必要な平均出力パワーとスペクトル因子はトレードオフの関係にあることがわかる。表中の平均出力パワーを比較すると、最大で5倍の差がある。スペクトル因子を比較すると、on-lineとしてオゾンの吸収が強い280nm以下の波長が出力できるKGWを用いた波長組の方が精度良く観測できることがわかる。したがって、理想的な波長組はKGWを用いた波長組であると言える。

Table 2. DIAL system parameters and atmospheric parameters for simulation

Range resolution [m]	75
Telescope diameter [cm]	20
O <sub>3</sub> mixing ratio [ppb]	120
Particle ext. coeff. [m <sup>-1</sup> ]	4.33 × 10 <sup>-4</sup>
Particle backscatter. coeff. [m <sup>-1</sup> sr]	1.08 × 10 <sup>-5</sup>

Table 3. Required average power for O<sub>3</sub> observation and spectrum factor for each wavelength pair. Upper value is average power [W], while lower value is spectrum factor [× 10<sup>20</sup> m<sup>-2</sup>].

	289[nm] (KGW2nd)	294[nm] (KGW2nd)	299[nm] (BN 2nd)
277[nm] (KGW 1st)	0.57 1.20	0.42 1.38	0.28 1.60
279[nm] (KGW 1st)	0.42 1.28	0.28 1.50	0.28 1.75
282[nm] (BN 1st)	0.28 1.44	0.14 1.70	0.14 2.02

KGWを用いた固体ラマンシフタの出力特性から、励起光であるNd:YAGレーザーの532nmに必要なエネルギーは、繰り返し周波数100 Hzでパルスエネルギー60~70 mJであることがわかった。ここで、SHG変換効率は20%と仮定し、固体ラマンシフタの出力特性は文献[5]を参考に計算した。

### 4. 各レーザーの比較

変換効率に関して比較すると、Ce:LiCAFレーザーが発振閾値を越えてから一定の変換効率を持つのに対し、固体ラマンシフタは入射光エネルギー密度によって変換効率が大きく変動するため、固体ラマンシフタには励起光レーザーのパルス出力エネルギーに対する安定性が求められる。

熱負荷問題は、熱光学係数(dn/dT)が高いBNにおいて熱レンズ効果が顕著に現れるが、KGWは数Wの平均パワーであれば影響は少ない。Ce:LiCAFは、熱伝導率がKGWと同程度であり、非線形効果を用いた波長変換ではないことから、熱負荷問題の影響は小さいと考えられる。

装置構成に関しては、Ce:LiCAFは波長制御機構が必要になり、1つの結晶でon/offを交互発振するには共振器内で繰り返し周波数に合わせた精密制御が必要となる。一方固体ラマンシフタの場合も第2ストークス光発振の際には第1ストークス光の発振や高次の寄生発振が生じるが、ラマンシフト数に準じた離散的な波長の発振に限られるため制御は容易である。

### 5. おわりに

対流圏オゾンDIALに用いるCe:LiCAF波長可変レーザーと固体ラマンシフタの比較を行った。変換効率と熱負荷に関して有利なのはCe:LiCAF波長可変レーザー、装置の構成とオゾン濃度測定誤差に関して有利なのは固体ラマンシフタであることがわかり、固体ラマンシフタに関してはKGWの方が結晶の取り扱いが容易、熱負荷に強いという点で有利ということがわかった。またシミュレーションによりオゾン観測に必要なパワーを求め、KGWを用いた固体ラマンシフタに必要とされる励起光のパルスエネルギーを求めた。今後は出力特性シミュレーションによる共振器設計を行い、実験によって理論値と実験値の出力特性の比較を行う予定である。

### 参考文献

- [1] 松本淳著, はじめての大気環境化学, コロナ社, 2015.
- [2] 内田 他, ライダーによる都市大気環境警報システムの検討, 第32回レーザーセンシングシンポジウム, No.P-7, 2014.
- [3] V.A.Fromzel, et al. "Tunable, Narrow Linewidth, High Repetition Frequency Ce:LiCAF Lasers Pumped by the Fourth Harmonic of a Diode-Pumped Nd:YLF Laser for Ozone DIAL Measurements", Advances in Optical and Photonics Devices, ISBN: 978-953-7619-76-3, InTech, 2010.
- [4] V.A.Lisinetskii, et al. "Efficient frequency doubled Raman laser at 282nm wavelength suitable for tropospheric ozone sounding", Laser Phys. Lett, 10, 075405, 2013.
- [5] S.Ding, et al. "Highly Efficient Raman Frequency Converter With Strontium Tungstate Crystal", IEE Journal of quantum electronics, vol.42, No.1, 2006.