

有害物質遠隔計測装置の実現に向けた擬剤の共鳴ラマンスペクトル計測

朝日一平, 杉本幸代, 市川祐嗣, 荻田将一, 児玉裕美
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)

Measurement of resonance Raman spectra of simulants for remote sensing system of hazardous substances

Ippei ASAHI, Sachiyo SUGIMOTO, Yuji ICHIKAWA, Masakazu OGITA and Hiromi KODAMA

¹Shikoku Research Institute Inc., 2109-8 Yashima-nishimachi, Takamatsu-shi, Kagawa 761-0192

Abstract: We have developed remote sensing system to focus on hazardous substances such as chemical agents, hazardous microorganisms and explosives. In this system, resonance Raman scattered light is measured as optical response by excitation with light of a wavelength corresponding to the electron absorption band of the target substance. Resonance excites Raman scattering light, and additionally increases the feature of spectra indicating substance uniqueness. Therefore, this system is expected to be able to detect minute hazardous substances and identify the type. To confirm what kind of hazardous substance would be applied to, multiple simulants were measured with resonance Raman spectra. We used NH₃ as hazardous gas simulant, agricultural chemicals as nerve gas simulant and Bacillus subtilis as hazardous microorganisms (Bacillus anthracis). In this study, the measurement result and its adaptability evaluation are reported.

Key Words: resonance Raman scattering, hazardous substance, simulant, LIDAR

1. 序 論

人体に有害な物質は、大気汚染物質をはじめ、火山性ガス、揮発性有機化合物、或いは大量破壊兵器に用いられる化学剤、爆発物、毒性微生物など多岐に亘り、その機能はもとより、物理的状態や物性は多種多様である。発表者らは現在、これらの物質を包括的且つ遠隔から安全に検知する技術を確立するために、共鳴ラマン効果に注目し、原理検証と適用可能性評価を行っている。共鳴ラマン効果は、物質の電子吸収帯に相当する波長で励起した際に、ラマン散乱光が著しく増強される現象であり、その増強率は $10^4 \sim 10^6$ 倍程度とされている。しかしながら、有害物質のうち共鳴ラマンスペクトル (Resonance Raman Spectrum, 以下 RRS) や、励起波長依存性等の詳細が明らかにされている例は限られている。本報告では、本手法の多様な有害物質への適用性を明らかにするために、様々な有害物質 (取扱いが困難な物質についてはその擬剤) の RRS 計測による実験的評価を行ったので、その結果について報告する。

2. 実験装置構成

Fig.1 に、有害物質の RRS を計測する装置の構成を示す。光源にいずれも Nd:YAG レーザ第 3 高調波 (波長 355nm) をシード光とする OPO 波長変換方式と色素波長変換方式の 2 種の波長可変レーザを用いた。本手法では、多くの対象物質が紫外から深紫

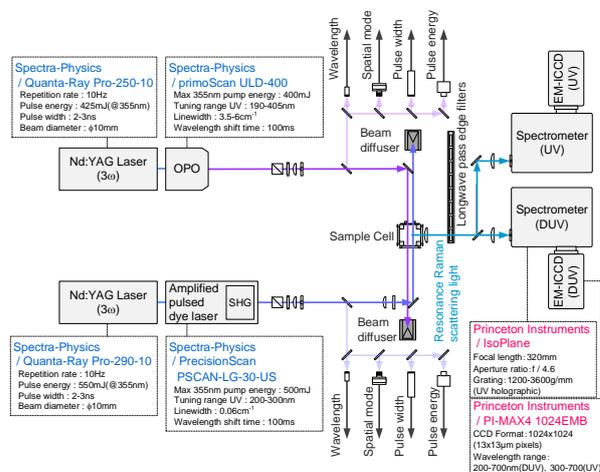


Fig.1 Configuration of measurement system for RSS

外波長域に電子吸収帯が存在するため、これらの領域において波長掃引を行う必要がある。OPO 波長変換方式については 355nm 励起 OPO 出力 (405~709nm) と Nd:YAG レーザ基本波の和周波混合によって、色素波長変換方式については Coumarin 等の色素を用いた 400~500nm の発振の SHG によってこれを実現している。両者の出力光は線幅が二桁程度異なるため、共鳴ラマン散乱の励起線幅依存性を評価することができる (詳細については発表において述べる)。これらの励起光はパワー調整、ビーム整形、モニタリング系導入の各光学系を経て、サンプルセル内に

照射した。サンプルセルより生じた共鳴ラマン散乱光は、励起波長に適したロングパスエッジフィルタを透過させた後、高感度分光検出器によりスペクトルとして取得した。セルの形状や励起光軸と集光光軸の位置関係等の条件は、サンプルに合わせて最適化を行った。

3. 実験結果

3.1 NH₃の共鳴ラマンスペクトル

サンプルとして大気汚物質の一種であるNH₃ (N₂ベース 1000ppm 標準ガス)を選定して実施したRRS計測結果について述べる。Fig.2にNH₃の電子吸収帯を示す紫外吸収スペクトル及び、RRSの励起波長依存性(励起プロファイル)を示す。

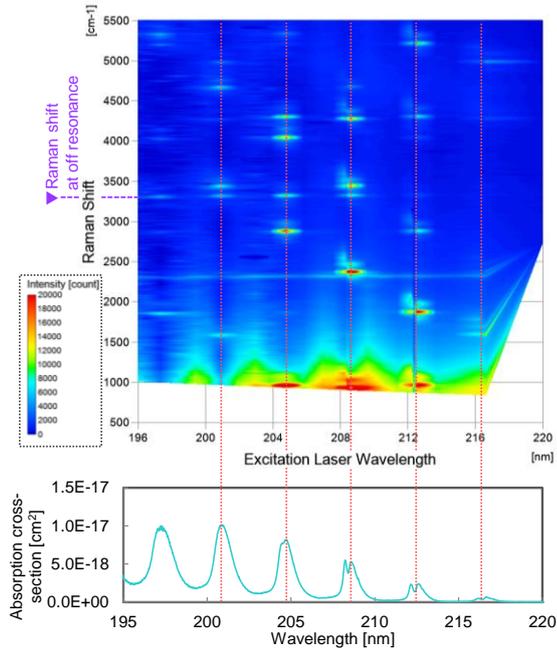


Fig.2 UV absorption cross-section and resonance Raman excitation profile of NH₃

NH₃は、170~217nm(\tilde{A}^1A_2'')及び140~169nm(\tilde{B}^1E'')の二つの吸収バンドが存在する。Fig.2に示す紫外吸収断面積の計測結果は、 \tilde{A}^1A_2'' バンドの一部と考えられ、スペクトルパターンは文献と良好に一致した。本結果を基に、本装置で掃引可能な励起波長域として、196~220nmを設定し、得られた励起プロファイルを見ると、吸収とRRSの強弱には一定の相関が認められる。また、非共鳴条件におけるラマンシフト3334cm⁻¹における散乱光が共鳴励起条件において常に観測された。スペクトルパターンは、励起波長をいずれの吸収のピークにチューニングするかによって大きく異なり、単峰となる非共鳴条件におけるラマンスペクトルと比較して、複数のピークを示す複雑なパターンとなる。非共鳴条件に対するラマン散乱光強度の増強率は、10³~10⁴倍であった。この

ように、共鳴ラマン効果を用いることで、信号の増強のみならず、スペクトルの独自性も大幅に増加し、より高い精度で物質の特定が可能であると言える。

3.2 枯草菌の共鳴ラマンスペクトル

炭疽菌の擬剤として選定した枯草菌(1×10⁸cfu/ml水溶液)のRRS計測結果について述べる。枯草菌は炭疽菌によく類似した構造を有する微生物であるが、大気中や土壌中等の身近に存在する無害な細菌である。枯草菌の紫外吸収スペクトル及びRRS計測結果事例をFig.3に示す。

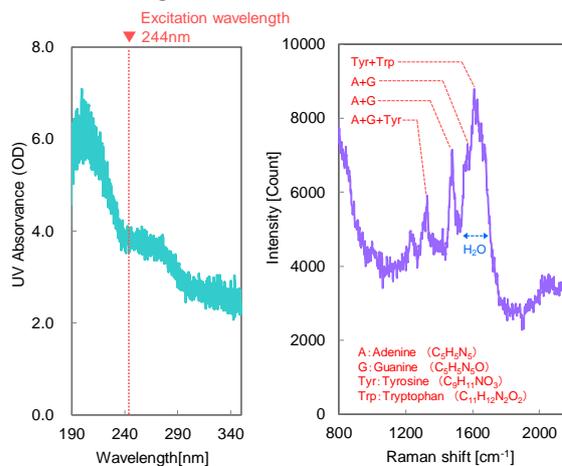


Fig.3 UV absorption spectrum and RRS of Bacillus subtilis

Fig.3に示すように、枯草菌の電子吸収帯は波長200nm付近にピークを有するブロードなパターンを示す。得られたRRSにおいて確認される複数のピークは、溶媒であるH₂Oのスペクトルに、枯草菌を構成するAdenine, Guanine等の核酸塩基や, Tyrosine, Tryptophan等のアミノ酸に由来するスペクトルが重畳しているものと考えられるが、詳細は現在解析を進めているところである。

4. まとめと今後の展開

本稿では、大気汚物質の一種であるNH₃共鳴ラマン励起プロファイルの計測及び炭疽菌の擬剤である枯草菌のRRS計測に成功し、本手法が多様な有害物質の適用できる可能性があることを示した。発表では神経剤の擬剤として選定した農薬成分等の他のサンプルの計測結果等についても併せて報告する。今後は、遠隔計測に向けた基礎試験や試作機の開発を進める予定である。

謝辞

本研究の一部は、防衛装備庁が実施する安全保障技術研究推進制度の支援を受けたものである。