

ラマン効果を用いた
局所水素ガス非接触計測手法に関する研究

2021年8月

杉本 幸代

(千葉大学審査学位論文)

ラマン効果を用いた
局所水素ガス非接触計測手法に関する研究

2021年8月

杉本 幸代

目次

第1章	序論	1
1.1	研究の背景	1
1.2	研究の目的	7
第2章	計測原理	12
2.1	ガスの光計測手法	12
2.1.1	赤外吸収分光法	12
2.1.2	紫外吸収分光法	13
2.1.3	レーザー誘起蛍光法	13
2.1.4	ラマン分光法	14
2.1.5	ミー散乱	15
2.1.6	レイリー散乱	15
2.2	ラマン分光法による水素計測の詳細	16
2.2.1	ストークス光の計測	16
2.2.2	アンチストークス光の計測	20
第3章	ストークス光による局所水素ガス非接触計測	23
3.1	ライダー技術	23
3.1.1	ライダー計測の原理	23
3.1.2	ライダーによる各種計測技術	25
3.1.2.1	ミー散乱・レイリー散乱ライダー	25
3.1.2.2	ラマンライダー	26
3.1.2.3	その他のライダー	27
3.2	バイスタティックライダーによる水素のストークス光計測	28
3.2.1	水素計測のためのバイスタティックライダーの構成	28
3.2.2	バイスタティックライダーによる低濃度水素計測	33

3.2.3	視野範囲の理論値と実測値の比較	35
3.3	まとめ.....	37
第4章	アンチストークス光による局所水素ガス非接触計測	39
4.1	一軸型光源による水素計測基礎試験.....	40
4.1.1	アンチストークス光計測基礎試験の装置構成	40
4.1.2	アンチストークス光の水素濃度依存性	42
4.1.3	計測範囲確認試験.....	44
4.1.4	反射光によるアンチストークス検出の可能性検討	46
4.1.5	反射型配置における低濃度水素の検知	48
4.1.6	まとめ.....	50
4.2	二軸型光源を用いた水素ガスリークディテクターの開発	52
4.2.1	水素ガスリークディテクターの構想.....	52
4.2.2	光源の開発.....	54
4.2.3	プローブの開発	65
4.2.4	水素ガスリークディテクターの装置構成	68
4.2.5	水素ガスリークディテクターによる水素計測	72
4.2.6	まとめ.....	75
第5章	研究の展開.....	77
5.1	ストークス光による局所ガス非接触計測装置.....	77
5.1.1	高圧水素噴流内の水素濃度計測.....	77
5.1.2	二酸化炭素濃度計測への応用.....	79
5.2	アンチストークス光による局所ガス非接触計測装置	81
5.2.1	光ファイバー適用の検討	81
5.2.2	ファイバープローブを用いた水素計測	85
第6章	結論	88

参考文献91

付録 Appendix.....106

謝辞

本研究に関する業績

第1章 序論

1.1 研究の背景

ガス計測には多種多様なニーズが存在する。産業分野では、エレクトロニクス、石油精製・石油化学、鉄鋼、建設、電力、食品、海運・造船、航空・宇宙など様々な業種において、プロセス管理、効率化、低コスト化、保安、環境汚染防止などのために各種ガスが計測されている。農業分野においては、近年、人手不足が深刻な問題となっており、現状の生産量を維持することが難しい地域も出始めている。従来、農業現場では作業の多くが人手に依存しているため、農業従事者の負担軽減や新規就労者の支援を目的として、ロボット技術や ICT (Information and Communication Technology) を活用することによるスマート農業の生産現場への実装が加速している[1],[2]。そのような中で、温室において作物の育成に深く関わる二酸化炭素濃度を管理するためのセンサーが活躍している。医療・製薬分野では、呼気に含まれる水素やアンモニアなどの微量ガスを検知することにより病気やストレスの有無など健康状態をモニタリングする技術が、非侵襲かつ迅速な診断技術として注目されている[3]-[5]。警察・消防・レスキューなどでも、危険物質の取り締まりや、救助の際の危険箇所・危険範囲の特定などに各種ガスセンサーが用いられている。また、大気・環境観測においては、温暖化気体や汚染気体を計測して得られた結果が、地球環境問題の解決や環境要因による健康リスクの低減に役立てられている。身近なところでは、家庭用ガス警報器が挙げられ、ガス漏えい事故から我々を守る役割を担っている。このように、産業を支え、暮らしを守るガス計測技術は、我々の生活に欠かすことのできない非常に重要な技術である。

これらのガス計測について、現場で採取したガスをガスクロマトグラフィー等の分析計により分析し、ガス種と濃度を得る場合もあるが、現場でのリアルタイム計測が求められる場合も多く、現場における計測では、ガスセンサーが多く用いられている。主なガスセンサーの方式とその原理、計測対象ガスを表 1.1.1 に示す。

表 1.1.1 主なガスセンサーの方式とその原理および計測対象ガス[6]

方式	原理	計測対象ガス
半導体式	金属酸化物半導体表面でのガス吸着による電気伝導変化を計測	一酸化炭素, 可燃性ガス 等
熱線型半導体式	金属酸化物半導体表面でのガス吸着による電気伝導変化を, 白金線コイルの両端における抵抗値変化として計測	メタン, イソブタン, 一酸化炭素 水素, フロン, アンモニア, エチレンオキシド 等
基板型半導体式	厚さ数~数十 μm 程度の厚膜半導体表面におけるガス検知反応に伴う抵抗変化を計測	塩素, 硫化水素, オゾン, エチレンオキシド, 臭気 等
接触燃焼式	触媒表面でのガスの接触燃焼による白金線コイルの温度上昇を計測	メタン, イソブタン, 可燃性ガス 等
気体熱伝導式	ガスの熱伝導度の差による白金線コイルの温度変化を計測	ブタン, イソブタン, メタン, 水素, 二酸化炭素, フロン, ヘリウム, アルゴン 等
定電位電解式	ガスを特定の電位で電解し, 生じる電解電流を検知してガス濃度を計測	一酸化炭素, 硫化水素, 半導体材料ガス, ハロゲン, オゾン, 窒素酸化物, 塩化水素 等
ガルバニ電池式	2 つの電極(貴金属, 卑金属)と隔膜, 電解液で構成された電池の反応物質として酸素を利用した際に生じる反応電流を計測	酸素
オルガスタ式	炭素系抵抗体の, 主として結合剤(高分子物質)の油および有機溶剤蒸気に対する膨潤性を抵抗値の変化として計測	原油, ガソリン, 有機溶剤

このように, 計測対象ガスに応じて最適な原理のガスセンサーが広く一般に用いられている。ガスセンサーは $20 \times 20 \times 20 \text{ mm}$ 以下程度の小型素子であり, 安価であることが特徴である。このため, これらのセンサーを組み込んだガス警報器や検知器が広く普及している。一方で, 表 1.1.1 に示したガスセンサーは, ガスがセンサーに触れることで濃度を計測するものであり, 低濃度用のセンサーが高濃度のガスに触れると暫くの間正確な濃度計測が不可能になる, 炉内など高温の場所の計測が不可能である, センサーの設置やガスの吸引によるガス流の阻害により流動を伴うガスの正確な濃度計測が不可能であるなど, 適用が困難な場合もある。

ガスセンサーの適用が困難なこれらのケースにおいて, 光による非接触ガス計測は非常に有効な手法である。光をガスに照射し, ガスによる光の吸収や, ガスにより発生する散乱光を計測し, 光吸収の特性や, 散乱波長, 散乱強度などからガス種と濃度を得ることができる。光検出器とガスが直接接触する必要がないため, 光を透過する窓材を介し, 高温の炉内などの計測も可能であり, 濃

度計測の際にガス流を乱すこともない。また、ライダー (LIDAR: Light Detection and Ranging, 光検出と測距) によるリモートセンシング技術[7]-[14]を用いれば、装置構成により計測範囲は様々であるが、例えば、数十 m~数十 km の広い範囲のガス濃度分布を計測することができる。

光による測距が初めて行われたのは、レーザーが開発されるより以前の 1930 年代であり、雲の高度や大気上層部の微粒子がサーチライトによる散乱光により観測された[15]-[18]。当初は、連続光を用い、望遠鏡の受光視野を変化させることで距離情報を得ていたが、1938 年、雲の高度の計測に初めてパルス光が用いられ[19]、パルス光の発生から信号検出までの時間から距離情報が得られるようになった。このような計測技術がライダーと呼ばれるようになったのは、1953 年の Middleton と Spilhaus の発表[20]以降のことである。1960 年にレーザーが開発され[21]、1962 年に高尖頭出力のナノ秒パルスレーザーが開発されたことを機に[22]、現代のライダー技術の急速な発展が始まる。1963 年には、Fiocco と Smullin によりルビーレーザーを適用したミーライダーを用いて実施した大気観測に関する発表がなされ[23]、Ligda により対流圏のエアロゾルの計測に関する報告がなされた[24]。1963 年には、Schotland により差分吸収ライダーが提案され、水蒸気の計測が行われた[25]。1967 年、Leonard は窒素レーザー (波長 337.1 nm) を光源として、大気中の窒素と酸素のラマン散乱光をライダーにより計測した[26]。1969 年、Bowman らによって共鳴散乱ライダーが提案され、中間圏における Na 層の計測が行われた[27]。1970 年、Huffaker がドップラーライダーにより風速を計測し[28]、1971 年には Measures と Briton により蛍光ライダーの原型となる計測手法が報告された[29]。このように、ナノ秒パルスレーザーの開発以降約 10 年で、ライダー計測に関する原理的な研究はほぼ提案されている。近年においては光源や受光器、解析装置等の発展が目覚ましく、従来に比べ高出力、高繰り返し回のレーザー装置[30]-[33]や高感度の受光器[34],[35]、これまでになかった波長域の LD (Laser Diode) [36]、LED (Light Emitting Diode) [37]などが開発され、ライダー計測技術は今日も進歩し続けている。また、これらの機器の発展は、ライダー計測技術のみならず光による計測技術全般に寄与するため、光計測技術は今後も更なる発展が期待できる計測技術と言える。

我々はこれまでに、ライダーとしては比較的近距離の数 m～数十 m を計測範囲とし、計測対象を水素として、水素ステーション等の保安に資する遠隔計測装置を開発してきた[38]-[40]。

水素は燃焼した際に二酸化炭素を排出しないため、クリーンエネルギーとして注目されている[41]。2014年12月、世界に先駆け、日本の企業から量産型燃料電池自動車の販売が開始された。2017年12月、日本は世界で初めて水素基本戦略を策定し、水素社会の実現に向けた取り組みが加速し、例えば、2025年度までに水素供給インフラを320箇所整備する、2030年までに定置用燃料電池を530万台導入する等、具体的な数値目標が掲げられた[42],[43]。水素の普及を目指し、以降、様々な方面からの検討や実証試験等が行われてきたが、2020年10月に菅総理が2050年カーボンニュートラルを宣言したことを機に、水素への注目が更に高まっている。これらを受け、水素関連技術の開発や、水素の安全利用など、様々な場面で水素計測に関するニーズが増加している。

水素の濃度を計測するに当たっては、表 1.1.1 に示したガスセンサーのうち水素に適用可能な種類のセンサーを計測箇所に配置する、または、計測箇所のガスをシリンジ等で吸引し、ガスクロマトグラフィーなどにより分析する手法が用いられている。水素センサーに関しては、現在、高感度・高応答のセンサーを開発する研究が数多く行われている[44]-[72]。水素向けの警報器や検知器には、接触燃焼式、半導体式、気体熱伝導式のセンサーが主に用いられている。大気中における水素の爆発限界は下限界が4%、上限界が75%であり、用途により適切なセンサーが選定され、これらのセンサーにより0.1 ppm～100%の水素濃度がカバーされている[73],[74]。ここで、各種水素センサーの仕様を表 1.1.2 に示す。

表 1.1.2 各種水素センサーの仕様[75]

センサー形式	原理/素子	検知濃度範囲	応答速度(t_{90})	使用可能温度範囲
触媒	ペレット抵抗	最大 4%	< 30 sec	-20~70°C
熱伝導率	熱量測定	1~100%	< 10 sec	0~50°C
電気化学	電流測定	最大 4%	< 90 sec	-20~55°C
抵抗	半導体性金属酸化物	最大 2%	< 20 sec	-20~70°C
	金属抵抗器	0.1~100%	< 15 sec	0~45°C
仕事係数	コンデンサ	最大 5%	< 60 sec	-20~40°C
	MOS 電界効果トランジスタ	最大 4.4%	< 2 sec	-40~110°C
光学	光化学センサー	0.1~100%	< 60 sec	-15~50°C

* t_{90} : 到達する指示値を 100%としたときに, その 90%に到達する時間

水素センサーは水素を扱う現場において広く活用されているが, 水素の流動に関する研究 [76],[77]において, 流れの中の濃度を計測する必要がある場合, センサーを流れの中に配置する, 水素を吸引するためのシリンジを流れの中に挿入するなどにより, 流れが本来のものとは異なってしまふことが懸念される。したがって, 非接触計測技術によりガス濃度を計測する必要がある。加えて, 流動中の計測であるため, 時間や空間の分解能が高い計測技術が望ましい。また, 一般的に利用されている水素センサーは, 表 1.1.2 に示したとおり, 応答に数秒~数十秒の時間を要するため, 水素が微量漏えいした場合, 漏えい位置の特定は困難であるが, これらの課題は, 光を用いた計測技術を適用することにより, 解決が可能である。

水素検知においては, 水素が他の分子に比べ強いラマン効果を示すことから, レーザー光の照射に伴うラマン散乱光を計測する手法が有効である。ラマン散乱光は, 物質にレーザー光を入射した際に, 物質の量子力学的状態との相互作用を経て散乱される入射光とは異なる波長の光である。レーザー波長に対し長波長の散乱光をストークス光と呼び, レーザー波長に対し短波長の散乱光をアンチストークス光と呼ぶ。ラマン分光法については 2.1.4 項で, 水素のラマン計測につい

では 2.2 節で詳細を述べる。前述した水素遠隔計測装置は水素のラマン散乱光のうちストークス光をエコーとして捉えるラマンライダーである[38]-[40]。

水素を検知対象とするラマンライダーについては、ロシア[78]、アメリカ[79]、フランス[80]、韓国[81]から報告がある。これらは全て水素のストークス光を計測するものである。Liméryらは放射性廃棄物の管理への適用を目指し、水素ラマンライダーの検討を実施しており、355 nm のレーザー光を用い、離隔距離 85 m、計測更新周期 60 秒にて、2%の計測下限を実現している[80]。フランスでは、地下 500 m の深さの長さ数百 m の水平坑道内に放射性廃棄物のパッケージを埋設予定であり、このパッケージには放射線の分解によって水素を発生するものがある。処分場の水素濃度が爆発下限の 4%を十分下回るよう管理するためにライダーを活用することが目的であるため、計測範囲の数百 m への拡大を目指している。Veroninaらは、532 nm のレーザー光により、細胞内の水素分子からの後方散乱光強度を計測する検討を実施している[78]。この場合の離隔距離は 2 m と非常に近距離を対象とした計測である。Ball は水素の安全利用への活用を目的としたライダーを検討し、355 nm のレーザー光を用いて、離隔距離 50 m、計測更新周期 5 秒にて、0.76%の計測下限を実現し[79]、Choi らも水素の安全利用への活用を目的として、355 nm のレーザー光を用いて、離隔距離 30 m、計測更新周期 30 秒にて、0.66%の計測下限を実現している[81]。

我々がこれまでに提案した水素ラマンライダーも、水素の安全利用への活用を目的としたものであり、主には水素ステーションの保安用途を想定している。したがって、法令に定められている危険区域の範囲外から水素を計測するため、他の遠隔計測に対し近距離の離隔距離 8 m にて検討を進めてきた。最新の研究では、昼間、屋外が明るい場合においても計測ができるよう、266 nm のレーザー光を適用し、299 nm に発生する水素のラマン散乱光を計測することで、太陽光の影響を抑制して計測する手法を検討した[40]。8 m という近距離の計測であるため、パルス幅 1.3 ns の光源を適用し、空間分解能を 200 mm とした。昼間に屋外計測試験を実施し、計測下限 1%を実現している。

これに対し、本研究では、一般的な水素検知器の警報設定値である 500 ppm を目標検知濃度とし、計測範囲 1 cm³ 以下の局所について、計測時間を 1 秒として、水素の高感度、高速、高分解能検知を可能とする手法の確立を目指す。

ライダーによる計測は、遠隔からガスの分布を計測することが可能であるため、ガスの流動に影響を及ぼすことがない。ライダー計測においては、通常、送受信一体型のモノスタティック方式のライダーが用いられる。送受信分離型のバイスタティック方式のライダーは、光の送信装置と、受光装置を離して設置するため、装置の制御や、光軸の調整、計測作業が複雑であることがその理由である。モノスタティック方式のライダーは、様々な物質の遠隔計測に適用され、幅広い分野で活用されているが、一方で、空間分解能は、レーザー光のパルス幅を τ 、光速を c とすると、 $\tau c/2$ となるため[7]、パルス幅により決まる空間分解能以下のごく小さい領域をターゲットとして濃度を計測する場合、適用することが困難である。

また、水素ラマンライダーの計測対象は、レーザー光より長波長のラマン散乱光のストークス光であり、レーザー照射に起因してレーザー誘起蛍光を発生する物体が計測箇所の背後に近接して存在する場合、レーザー誘起蛍光もレーザー光より長波長側に発生するため、水素のストークス光の検知が困難となる。このため、配管等が入り組んだ場所においては、水素ラマンライダーにより漏えい位置を詳細な探査が困難な場合がある。

1.2 研究の目的

前節で述べた背景から、本研究では、計測対象を水素とし、ラマン散乱のストークス光、または、アンチストークス光を検知することにより、空間中のごく限られた範囲のガス濃度を計測する手法の確立を目的とした。

まず、光送信装置と受光装置を離して設置するライダー形式であるバイスタティック方式のライダーにより、水素のラマン散乱光のうちストークス光をエコーとして捉え、レーザー光の偏光面と受光系の視野を直交させ、受光系の視野内で特定の奥行位置に焦点を持たせて受光視野を限定して水素ラマン散乱光を計測することにより、モノスタティック方式のライダーにおいてレーザー光の

パルス幅に依存していた空間分解能を大幅に向上させて、局所の水素濃度計測を可能とする手法について検討した。

次に、ライダー計測の適用が困難な、計測箇所の近傍にレーザー誘起蛍光を発する物体がある場合の漏えい位置探査手法を確立するため、レーザー誘起蛍光がレーザー波長よりも長波長側に発生することに着目し、レーザー波長に対し短波長側に発生するアンチストークス光を計測する手法について検討した。

通常、アンチストークス光の強度はストークス光の強度に対し、非常に弱い。観測されるストークス光の強度とアンチストークス光の強度は、一般に、物質の電子が基底状態にある確率と励起状態にある確率の比と同一であると近似することができ[82]、それらの強度比は、

$$\frac{I_{AS}}{I_S} = \exp\left(-\frac{h\nu_R}{kT}\right) \quad (1.2.1)$$

で表される。ここで、 I_{AS} はアンチストークス光強度、 I_S はストークス光強度、 h はプランク定数、 k はボルツマン定数、 T は絶対温度、 ν_R はラマンシフトである。

水素のラマンシフトは 4160 cm^{-1} であり[83]、(1.2.1)式より、常温(300 K 付近)におけるアンチストークス光強度はストークス光の強度に対し、 2.17×10^{-9} と非常に小さい。このため、単にレーザー光を水素に照射することでアンチストークス光を計測することは困難である。そこで、本研究では CARS (Coherent Anti-Stokes Raman Spectroscopy: コヒーレントアンチストークスラマン散乱) 法[84]-[88]を適用し、常温、大気圧下の水素のアンチストークス光を発生させることとした。

CARS 法は、物質に 2 つの異なる角振動数 $\omega_1, \omega_2 (< \omega_1)$ のレーザー光を照射した場合に、振動差数 $\omega_1 - \omega_2$ が物質固有の振動数 $\Delta\omega$ と一致するとき、つまり、 ω_2 が ω_1 のストークス波長と一致するとき、 $\omega_3 = 2\omega_1 - \omega_2$ の新しい光が生じる現象である。それぞれの光の波数ベクトルを $\mathbf{k}_1, \mathbf{k}_2, \mathbf{k}_3$ とすると、角振動数 ω_3 の光が、 $2\mathbf{k}_1 = \mathbf{k}_2 + \mathbf{k}_3$ の位相整合条件を満たす方向に、コヒーレントな光束として散乱される。このようにして分子のアンチストークス光を効率的に得られる CARS 法は、広く知られるラマン分光法の一つである。CARS 法における水素計測の詳細は、2.2.2 項において述べる。

CARS 法は、炎の温度計測や、高温条件下でのガス濃度計測に用いられてきた[89]-[106]。Taran らの研究グループは低濃度気体の定量への CARS 法の適用を、1973 年に世界に先駆けて提案した[89]。ルビーレーザーと、ラマンセルにより発生させたストークス光を光源とし、光電子増倍管によりアンチストークス光を受光して、濃度 100 ppm の水素の検出が可能であることを示し、火炎中の水素濃度分布の計測にも成功している。CARS 法による温度計測では、多数の分子の振動回転準位に対し、ストークス光を掃引する、または、線幅の広いブロードバンド光を適用することで、CARS スペクトルを得て、このスペクトルの形状がボルツマン分布に依存し、ボルツマン分布が温度に依存することを用いて気体の温度を計測する[107]。このように、特に高温環境下での気体の濃度や温度分布に CARS 法は有用であるが、装置が大型であり、実験系や結果の解析が複雑であることから、近年はレーザー誘起蛍光法[108]や半導体レーザー吸収法[109]が用いられている。また、CARS 法を適用した可搬型の微量ガス計測装置は、現在のところ報告された事例はない。

CARS 法について、気体の計測以外では CARS 顕微鏡に使用されている[110]-[114]。CARS 顕微鏡の提案は 1982 年 Duncan[110]らによって初めてなされた。重水に浸した玉ねぎの表皮細胞の O-D 伸縮振動を観察することで、細胞を可視化することに成功した。以降、細胞や組織などの観察に用いられている。当初は色素レーザーや、チタンサファイアレーザーと再生増幅器のように、尖頭出力が高く、繰り返しの低いパルスレーザー光が光源として用いられていたが、近年のレーザー技術の発展により、大型で複雑な光源が必ずしも必要ではなくなった。CARS 顕微鏡に関しては、現在も盛んに研究が行われており、医学や生命科学をはじめ、幅広い分野への活用が期待されている。

本研究では、この CARS 法を微量水素の計測に適用し、ストークス光を検知する水素ラマンライダーでは計測が困難な場合において、局所の水素濃度を計測し、水素の漏えい位置の探査を可能とする手法の確立を目指した。

いずれの手法においても、一般的な水素検知器の警報設定値である 500 ppm を目標検知濃度とし、目標計測時間については水素センサーの計測時間以下の高速計測を目指し 1 秒とした。他

国のラマンライダーによる水素検出濃度は 0.66~2%, 計測時間は 5~60 秒であり, 本研究における水素検知手法は, これに比して, 高感度, 高速で水素の計測を実現するものである。

本研究では, 計測対象を水素として局所ガス非接触計測手法の実現を目指す, ラマン分光法は希ガスを除く多くのガス分子に適用可能であるため, 本研究において提案する局所ガス非接触計測手法は, 水素以外のガスの挙動の解明や, 水素以外のガスを取り扱う設備の安全管理等に資する, 非常に有意義な成果となる。

以降, 第 2 章では, 光によるガス計測手法と, 本研究に用いたラマン分光法によるガス計測の詳細を述べる。

第 3 章では, ライダー計測の原理と各種ライダー装置, および, ストークス光を検知して水素の局所計測を行うバイスタティック方式のライダーの構成と, 水素濃度計測機能検証結果, 空間分解能の評価結果について述べる。

第 4 章では, ライダー計測技術の適用が困難な, 計測箇所の直近にレーザー誘起蛍光を発する物体がある場合の濃度計測の実現を目指して実施した, アンチストークス光を検知して微量水素を計測する手法の検討について述べる。水素のアンチストークス光を常温, 大気圧下で観測するため, CARS 法を適用し, レーザー光と水素を高圧で充填したラマンセルを用いて発生させたストークス光を, 同時に同軸で計測箇所に照射することにより, 計測対象の水素のアンチストークス光を発生させた。まず, レーザー光をラマンセルに照射して発生させたストークス光と, ストークス光に変換されずにラマンセルを透過したレーザー光をポンプ光として水素に照射してアンチストークス光を発生させる一軸型光源を用いて基礎検討を実施した。基礎検討において, レーザーの出力を増加させるとラマンセルにより発生する一次のストークス光の強度は強くなるが, 高次のストークス光やアンチストークス光にレーザー光が変換されるため, ラマンセルの後段で観測される透過レーザー光すなわちポンプ光の強度はほぼ一定であることが明らかとなった。CARS 法においてアンチストークス光強度は, ストークス光強度に比例し, ポンプ光強度の 2 乗に比例する[85]。このため, 水素に照射するポンプ光を増加させることが感度向上に繋がる。そこで, レーザー光を二分岐させ, 一方の光路にラマンセルを配置する二軸型光源を考案した。二軸型光源を用いて, レーザー光の

強度とラマンセルの充填圧力の設定に対し、ストークス光とポンプ光の照射比率を最適化し、最大のアンチストークス光が得られる条件を明らかにした。更に、プリズムを用いたセンシング光学系と折り返しミラーを用いた多関節導光路を用いたプローブを提案し、二軸型光源と組み合わせ、水素ガスリークディテクターを構築し、水素計測機能を検証した。

第 5 章では、ストークス光による局所ガス非接触装置を用いて実施した、高圧水素噴流内の水素濃度計測と、二酸化炭素濃度計測への応用について述べ、アンチストークス光による局所ガス非接触計測装置については、第 4 章で構築した水素ガスリークディテクターの伝送光学系として用いた多関節導光路の代替として光ファイバーを適用するための検討結果について述べる。多関節導光路は伝送効率の面で優れているが、取り回しの観点から 1 m 以上の光路長とすることが困難であることに加え、7 枚のミラーと筐体から成るため高価である。ここで、操作性能の向上と低コスト化の 2 つの課題を一挙に解決する方法である伝送光学系への光ファイバーの適用について検討した。

第 6 章では、結論を述べる。

第2章 計測原理

2.1 ガスの光計測手法

2.1.1 赤外吸収分光法

赤外線は、1800 年 Herschel が太陽光スペクトル計測の際に発見した。その後、物質の分子構造と深く関係することが明らかになり、1905 年 Coblentz により赤外スペクトル図集が発行されるなどして、赤外吸収分光法の基礎が確立された[117]-[119]。

赤外吸収分光法は、計測対象の物質に赤外光を照射し、その透過光あるいは反射光を分光してスペクトルを得る分析法である。赤外光のエネルギーは、物質を構成する分子の振動回転エネルギーに相当する。分子の振動回転エネルギーは、分子の化学構造によって異なるため、赤外吸収スペクトルは分子種固有の形状を示す。したがって、赤外吸収スペクトルを計測し、既知のスペクトルと比較することで分子種を同定することが可能であり、有機化合物の分析等に用いられている。赤外分光装置は、赤外光源と分光検出部により構成され、分光検出器には分散型とフーリエ変換型の2種の方式がある。フーリエ変換型は FT-IR 分光計と呼ばれ、1970 年代に開発された技術である。分散型は回折格子を用いて赤外線を分散させてスペクトルを計測し、フーリエ変換型はマイケルソン干渉計を用いてスペクトル計測を行う。前者では、スリットを通過した赤外線のみを検出するが、後者は入射する赤外線を全て利用可能であるため、検出効率が高く、短時間で広い波長域のスペクトルが得られるため、現在は FT-IR 分光計が多く用いられている。

また、赤外吸収分光法はガス分析の手法として広く用いられており、ガス種にもよるが、一般に数 ppm 程度、場合によっては ppb オーダーの微量ガス計測が可能であり、市販のガス分析装置も多数存在する。FT-IR は微量ガスの計測にも適用されるが[120]、狭線幅の赤外レーザーを光源とするレーザー式のガス分析手法も多く適用されている。レーザー式の場合には、対象となるガスの吸収線に一致するようレーザー波長を制御して計測する。また、赤外吸収分光法の感度は光路長が長いほど向上するため、高反射率のミラー等でレーザー光を折り返すことによって高感度化する

ことが可能であり、例えば CRDS (Cavity Ring-down Spectroscopy) 法との組み合わせ、大気中微量成分の検出などに利用されている[121]。

2.1.2 紫外吸収分光法

分子の振動回転遷移に基づく赤外分光法に対し、より短波長でエネルギーの高い紫外線を光源とする紫外吸収分光法では、一般に分子が示す電子遷移による吸光を利用して計測を行う。ガス計測では、アンモニア (NH_3)、窒素酸化物 (NO_x)、硫黄酸化物 (SO_x) 等が紫外波長域に強い光吸収を持つため、これらのガスの計測原理として適用が可能である。紫外域における吸収断面積は、赤外域と比較して大きいため、赤外吸収分光法に比べ光路長の短いセルを用いた計測が可能であり、計測装置の小型化に有利であるとともに、水分子の吸収の影響を受けにくい等の優位性がある。紫外吸収分光法を適用したガス計測において、光源に重水素ランプを用い、光路長を 320 mm として、アンモニアおよび二酸化硫黄について 1 ppm 以下の検出が可能であることが実証されている[122]。

また、市場においては紫外可視分光光度計として複数のメーカーが紫外吸収分光法を適用した製品を販売しており、幅広い分野において分析に利用されている[123]。

2.1.3 レーザー誘起蛍光法

レーザー誘起蛍光法 (Laser Induced Fluorescence, LIF) は、紫外～可視波長域のレーザーを測定対象の分子に照射して励起し、緩和過程で生じる蛍光を計測する手法である。分子に光を照射すると、励起光を吸収し、励起一重項状態に遷移する。吸収したエネルギーの一部が分子内緩和や無輻射遷移等の緩和過程により失活し、励起一重項の最低振動準位へ遷移した後、光を放出して基底状態に戻る際の発光を蛍光という。蛍光を発するまでの間に吸収されたエネルギーの一部を失っているため、蛍光は励起波長に対し長波長側に生じる[124],[125]。非接触・高感度で選択的に目的とする原子、分子、ラジカル等の濃度や温度を計測可能であり、空間的、時間的に高い分解能を持つため、燃焼中のガス分子種の解析・可視化等に利用されている[126]。

2.1.4 ラマン分光法

ラマン分光法は、ラマン散乱光の性質や強度により、物質の分子構造や結晶構造、濃度などを得る光計測手法である。ラマン効果は、1920年代前半に発見されていたが、1928年 Raman らによって入射光と散乱光の振動数の差が分子の振動数に起因していることが明らかにされた[127]。

ラマン散乱は、分子の電子・振動・回転状態に対応するエネルギー準位間の遷移によって観測される光の非弾性散乱である。同一電子状態、同一振動状態における異なる回転状態間の遷移によるものを回転ラマン散乱といい、遷移エネルギーの単位を cm^{-1} として示すと、遷移エネルギーはおよそ 100 cm^{-1} 以下となる。同一電子状態の異なる振動状態、異なる回転状態の遷移によるものを振動回転ラマン散乱といい、遷移エネルギーはおよそ $100 \sim 4000 \text{ cm}^{-1}$ 程度となる。これら、回転ラマンと振動回転ラマンは、分子が凝集して液体や固体になると回転運動が束縛され、明確な回転エネルギー準位構造が失われるため、気体分子でのみ観測される現象である。したがって、液体や固体では、同一電子状態の異なる振動状態間の遷移による振動ラマン散乱が得られ、そのスペクトルである振動ラマンスペクトルは赤外吸収スペクトルと共に物質の構造解析に広く用いられている。ガスのラマン散乱光を遠隔計測する手法であるラマンライダーでは、通常、振動回転ラマンを利用する[128],[129]。

また、ラマン散乱は、2.1.6 項で述べるレイリー散乱の強度に比べ散乱強度が 10^{-3} 程度と極めて微弱な現象である。ガスを計測対象とする場合、十分な散乱光強度を得るため、通常、レーザーを励起光源として使用する。単色光であるレーザーの照射に対し、計測対象分子とレーザー光の相互作用により、入射光と異なる波長にラマン散乱光が発生する。励起波長に対し長波長の散乱光をストークス光、短波長の散乱光をアンチストークス光と呼ぶ。励起光からの波長のずれ、すなわち遷移エネルギーはラマンシフトと呼ばれ、分子種に固有の値であるため、ラマン散乱のスペクトルを分析することにより、分子種の同定が可能となる。また、ラマン散乱の強度は分子数に比例するため、スペクトル強度から計測対象物質の濃度を算出できる。

前述したとおり、ラマン散乱光強度は極めて微弱であるため、特にガス計測の分野においては、高出力のレーザーと高感度検出器を必要とすることが多く、赤外吸収分光法などと比較して適用

範囲が限られていた。一方、赤外吸収が分子振動に伴う双極子モーメントの変化によるのに対し、ラマン散乱の活性不活性は分子の分極率の変化に依存し、赤外吸収とは異なる選択律を持つため、水素や窒素等、赤外吸収分光法の適用が困難なガスの計測において、ラマン分光法の適用が有効である。また、ラマン分光法では単一のレーザー光源によって複数種のガスが計測可能である点も、赤外吸収分光法に対する優位性であると言える。

2.1.5 ミー散乱

散乱粒子の大きさが光の波長に対して無視できない場合の光の散乱をミー散乱と呼ぶ[130],[131]。散乱体の粒子半径を a とし、入射波長を λ とすると、 λ と a がほぼ同程度、または、 λ に対し a が大きい場合の散乱をミー散乱という。具体的には、 $x = 2\pi a/\lambda$ により定義されるサイズパラメータ x が $x \approx 1$ の場合の散乱がミー散乱であり、 $x \ll 1$ の場合の散乱がレイリー散乱である。大気エアロゾルの粒径は、およそ $1 \mu\text{m}$ 、雲粒は $10 \mu\text{m}$ であり、可視光 ($\lambda \sim 500 \text{ nm}$) の波長に比べ同程度、または、大きいため、これらによる散乱はミー散乱とみてよい。ミー散乱では、散乱粒子の大きさによって散乱の指向性が変化することが知られており、粒子が大きくなるにつれて前方散乱の割合が増大する。これは、水滴など透明度が高い場合には幾何光学的な過程が卓越すること、また、入射場の変動に対して散乱体に誘発される表面電流や分極電流に時間差が生じ、過渡電流による共振現象が発生して複雑な強度変動が現れるためである[132]。また、大気中のエアロゾルによる可視光の散乱はミー散乱であり、PM2.5 などエアロゾルにより高濃度で汚染された大気ではミー散乱が増加して視程の低下が起こる。雲粒はエアロゾルより粒径がやや大きな水滴や氷粒で、これらによるミー散乱により雲は白く見える。

2.1.6 レイリー散乱

散乱体の粒子半径を a とし、入射波長を λ とすると、 λ に対して a が非常に小さい場合、レイリー散乱と呼ばれる弾性散乱が起こる。前項で述べたとおり、サイズパラメータ x が $x \ll 1$ の場合の散乱がレイリー散乱であり、一般に大気中のガス分子 ($a < 1 \text{ nm}$) による可視光 ($\lambda \sim 500 \text{ nm}$) の散乱はレ

イリー散乱とみてよい。レイリー散乱は, p 偏光では前方散乱と後方散乱が同じ強度となり, s 偏光では強度は散乱角に依存しない[130]。微視的には, 入射光の電場が分子等の微粒子に作用して双極子モーメントを誘起する結果, 入射光と同じ振動数の光が発生するとして説明される。レイリー散乱の強度は入射波長の 4 乗に反比例するため[133], 入射光の波長が短いほど強く散乱される。このため, 可視光の領域ではより波長の短い青色の光によるレイリー散乱が発生しやすく, 晴天時には, 大気分子により太陽光の短波長の光が強く散乱されることにより空が青く見える[134]。

2.2 ラマン分光法による水素計測の詳細

2.2.1 ストークス光の計測

1.2 節で述べたとおり, 本研究では計測対象を水素として計測手法を開発する。ガス濃度の計測には, 紫外吸収分光法や赤外吸収分光法が多く用いられているが, 水素の計測には適用が難しい。等核二原子分子である水素分子は永久双極子モーメントを持たない。双極子遷移は禁制であり, 近赤外から中赤外の振動回転遷移は四重極遷移であるが, 四重極モーメントは双極子モーメントに比べ非常に小さく, 遷移確率は $10^{-2} \sim 10^{-4} \text{ s}^{-1}$ である[135],[136]。水素の四重極遷移を観測し, 光路長を 1 m として ppm オーダーの水素を計測した事例もあるが[137], 低濃度水素の局所計測を目指す本研究には適用が困難である。また, 紫外領域における水素分子の吸収は 110 nm 以下に存在する[138]。200 nm 以下の真空紫外域の光は, 大気の主成分である酸素分子や窒素分子に吸収され, 大気中を伝搬しないため, 紫外吸収分光法により大気中に漏えいまたは放出した水素を計測することは困難である。一方, 水素分子は他の分子と比較して強いラマン効果を示す[139]。ラマン散乱光の強度 I_R は,

$$I_R = I_L N \left(\frac{d\sigma}{d\Omega} \right)_\theta \Delta\Omega V \quad (2.2.1)$$

で表される。ここで, I_L は入射光強度, N は分子密度, $\left(\frac{d\sigma}{d\Omega} \right)_\theta$ はラマン散乱の微分散乱断面積, $\Delta\Omega$ は立体角, V は散乱部分の体積である。

I_R は立体角 $\Delta\Omega$ に散乱するラマン散乱光の強度であり, $I_L, N, \Delta\Omega, V$ が同条件の場合, ラマン散乱の微分散乱断面積 (ラマン散乱断面積) が大きいほど強く, 計測に有利である。他の分子と比較して強いラマン効果を示すことは, 他の分子よりもラマン散乱断面積が大きいことを意味する。表 2.2.1 に, 水素と大気に含まれる主な気体のラマン散乱断面積を示す。水素のラマン散乱断面積は, 窒素の 3.1 倍であり, 他のガス分子と比較してもラマン散乱断面積が大きいことが分かる。

表 2.2.1 各ガスの後方ラマン散乱断面積[83]

分子種	H ₂	N ₂	O ₂	CO ₂ (v ₁)	CO ₂ (2v ₂)	H ₂ O
ラマンシフト [cm ⁻¹]	4160	2331	1556	1388	1285	3652
後方ラマン散乱断面積 [10 ⁻³⁰ cm ² sr ⁻¹]	8.7	2.8	3.3	4.2	3.1	7.8
N ₂ の Q 枝に対する 断面積	3.1	1.0	1.2	1.5	1.1	2.8

振動回転の全ラマン散乱断面積は,

$$\left(\frac{d\sigma}{d\Omega}\right)_\theta = \frac{(2\pi)^4(v - \nu_j)^4}{c^4} \cdot \frac{b_j^2}{\{1 - e^{-i(h\nu_j/kT)}\}} \cdot g_j \left(\alpha'^2 + \frac{7}{45}\gamma'^2\right) \quad (2.2.2)$$

で表される[140]。ここで, ν は入射光周波数, ν_j は振動回転ラマン周波数偏移, c は光速, b_j は j 振動モードの零点振幅 ($= (h/8\pi^2\nu_j)^{1/2}$), h はプランク定数, k はボルツマン定数, T は分子温度, g_j は j 番目の振動モードの縮退度, α'^2 は分極率テンソルの基準座標 Q_j に対する微分値の等方成分, γ'^2 は分極率テンソルの基準座標 Q_j に対する微分値の非等方成分である。

(2.2.2)式により, 水素のラマン散乱断面積値は 8.7×10^{-30} cm² sr⁻¹, 窒素のラマン散乱断面積値は 2.8×10^{-30} cm² sr⁻¹ が得られ, 同励起条件で同数の分子から得られるラマン散乱光強度は, 窒素に対し水素が 3.1 倍となる。

単一の角振動数 ω_P のレーザー光を分子に入射したときに, 入射光に等しい角振動数を与える散乱光をレイリー散乱光と呼び, 入射光に対して $\omega_P \pm \Delta\omega$ ($\Delta\omega > 0$) の角振動数を与える散乱光をラマン散乱光と呼ぶ。振動数差の $\Delta\omega$ はラマンシフトと呼ばれ, 分子のエネルギー準位に係る量であ

り、分子種に対して固有である[83]。したがって、観測するラマン散乱光の波長から分子種を明らかにすることができる。また、ラマン散乱光の強度は非常に微弱であり、レイリー散乱光に比べ 10^{-3} 程度である。ラマン散乱光のうち、角周波数が $\omega_p - \Delta\omega$ の散乱光をストークス光、 $\omega_p + \Delta\omega$ の散乱光をアンチストークス光と呼ぶ。1.2 節で示したとおり、水素を対象とした場合、表 2.2.1 よりラマンシフトは 4160 cm^{-1} であるため、300 K 程度の常温では、(1.2.1)式より、アンチストークス光の強度はストークス光の強度に対し、 2.17×10^{-9} である。ラマンシフトが 1556 cm^{-1} の酸素でも 5.75×10^{-4} であり、常温、大気圧下の気体分子にレーザー光を入射した場合のアンチストークス光はストークス光に比べ、非常に弱い散乱光である。

本研究では水素のストークス光を発生させるために、Nd:YLF レーザーの第 3 高調波(波長 349 nm)を用いる。水素、窒素、酸素のラマンシフト量と、この場合のラマン散乱波長を表 2.2.2 に示す。

表 2.2.2 水素、窒素、酸素のラマンシフト量と入射波長 349 nm によるラマン散乱波長

分子種	H ₂	N ₂	O ₂
ラマンシフト [cm^{-1}]	4160	2331	1556
ラマン散乱波長 [nm]	408.3	379.9	369.0

分子による光の散乱について、入射光の偏光軸と散乱光のなす角を ϕ とすると、散乱光強度 I_{SC} は、

$$I_{\text{SC}} = k \left(\frac{\alpha^2}{\lambda_{\text{in}}^4} \right) E_{\text{in}} \sin^2 \phi \quad (2.2.3)$$

で表される。ここで、 I_{SC} は散乱光強度、 α は分子の分極率、 λ_{in} は入射波長、 E_{in} は入射光強度、 k は定数である。

(2.2.3)式で表される I_{SC} を ϕ の関数として図示すると、図 2.2.1 のようになる。図 2.2.1 に示す偏光軸を中心に散乱強度を示す曲線を回転させることにより、散乱光強度の三次元曲面が得られる。また、散乱光強度は任意の角度におけるベクトルの長さに等しく、 $\phi=90^\circ$ で最大となる[141]。このた

め、レーザー入射光軸に対し側方からラマン散乱光を観測する場合、偏光面に直交する方向から観測を行う。

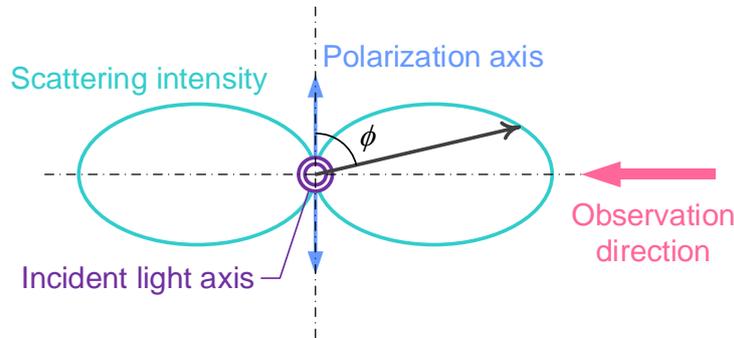


図 2.2.1 入射光の偏光軸と散乱光のなす角 ϕ に対する散乱光強度

また、直線偏光の入射光による水素のラマン散乱断面積は、入射光の偏光軸と散乱光のなす角を ϕ 、入射光軸と散乱方向のなす角(散乱角)を θ とすると、

$$\left(\frac{d\sigma}{d\Omega}\right)_{\theta} = \frac{81}{64} r_e^2 \left(\frac{\omega}{\omega_H}\right) \{\cos^2\phi \cos^2\theta + \sin^2\phi\} \quad (2.2.4)$$

で表される。ここで、 r_e は電子古典半径、 ω は入射光の角振動数、 ω_H は水素のストークス光の角振動数である。本研究におけるストークス光の計測では、受光視野角が約 13° であるため、(2.2.4)式より、側方散乱を計測する場合、後方散乱を計測する場合に対し約 16 倍の信号が得られる。

レーザー光軸に対し側方から図 2.2.1 のように偏光面に直交してラマン散乱光を観測する場合のラマン散乱光強度 P_R は、

$$P_R = \frac{\lambda}{\lambda_R} P_L \chi \rho \sigma_R L_1 L_2 \eta_D \quad (2.2.5)$$

で表される[143]。ここで、 λ はレーザー光波長、 λ_R はラマン散乱波長、 P_L はレーザー光強度、 χ は対象ガスのモル分率、 ρ は分子数密度、 σ_R はラマン散乱断面積、 L_1 はパス長、 L_2 は受光系視野内におけるレーザー光のパス数、 η_D は送受信光学系の効率である。したがって、ラマン散乱光はレーザー光強度 P_L に比例し、 χ が対象ガスのモル分率すなわち濃度であるため、ガス濃度にも比

例する。このように、ラマン散乱光強度を計測することで、物質の定量が可能となる。前述したとおり、ラマン散乱はその散乱波長により分子種を明らかにすることが可能であり、ラマン分光法によるガス計測手法はガスの同定と定量が同時に行える優れた技術であると言える。

本手法により水素濃度を定量する方法として、①予め既知濃度の水素を計測して得た検量線と実測値を比較して濃度を得る、②水素とのラマン散乱断面積比が既知で濃度が明らかな他のガス成分(例えば大気中の窒素など)のラマン散乱光強度を同時に計測し、水素ラマン散乱光強度との比から濃度を得る、の2種の方法のいずれかにより、水素濃度を得ることができる[38],[39]。

2.2.2 アンチストークス光の計測

CARS 法は、広く使用されている非線形光混合合法であり、角振動数 ω_P の入射光と角振動数 ω_S のストークス光を同時に物質に照射することにより、角振動数 ω_{AS} のアンチストークス光を発生させる手法である[84]-[88]。1.2 節に示したとおり、高温条件下の温度計測やガス濃度の計測、CARS 顕微鏡などに使用されている[89]。

図 2.2.2 に CARS 法におけるエネルギー準位を示す。図中の振動数差 $\Delta\omega$ はラマンシフトであり、分子固有の値を持つ。

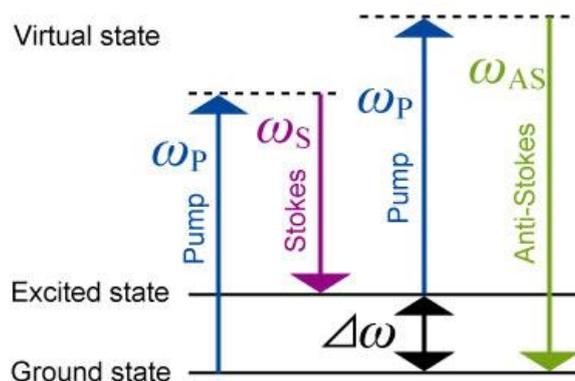


図 2.2.2 CARS のエネルギー準位図

CARS 法の場合、エネルギー保存則より、

$$2\omega_P = \omega_S + \omega_{AS} \quad (2.2.6)$$

が成り立つ。また、ポンプ光、ストークス光、アンチストークス光の波数ベクトルを k_P, k_S, k_{AS} とすると、これらには、

$$2k_P = k_S + k_{AS} \quad (2.2.7)$$

で表される位相整合条件が成り立ち、アンチストークス光は、 $2k_P - k_S$ の方向に指向性を持って散乱される。図 2.2.3 に示すすべての波数ベクトルが同一線上にある Collinear CARS が(2.2.7)式を満たす最も容易な配置であり、本研究ではこの配置を適用した。

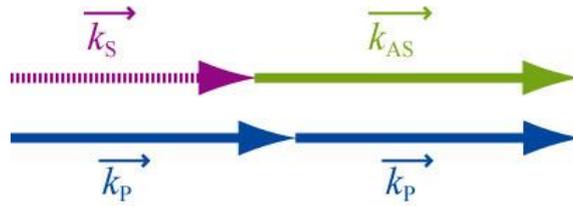


図 2.2.3 Collinear CARS の配置

また、CARS 法によって発生するアンチストークス光の強度 P_{AS} は、

$$P_{AS} = \left(\frac{2}{\lambda_P}\right)^2 \left(\frac{4\pi^2 \omega_{AS}}{c^2}\right)^2 |3\chi^{(3)}|^2 P_P^2 P_S \quad (2.2.8)$$

で表される。ここで、 P_P はポンプ光強度、 P_S はストークス光強度、 λ_P はポンプ光波長、 ω_{AS} はアンチストークス光角周波数、 c は光速、 $\chi^{(3)}$ は 3 次の非線形感受率である。

(2.2.8)式の 3 次の非線形感受率を含む $3\chi^{(3)}$ は、ラマン散乱断面積 σ_R を用い、

$$3\chi^{(3)} = \frac{2Nc^4}{\hbar\omega_S^4} \sigma_R \Delta_j \left[\frac{1}{2\Delta\omega - i\Gamma} \right] \quad (2.2.9)$$

で表される[144]。ここで、 N は分子密度、 c は光速、 ω_S はストークス光角周波数、 $\Delta\omega$ はラマンシフト、 Γ は減衰定数である。特定の遷移 j における下準位と上準位の分布差である $N\Delta_j$ は、統計的分布を考慮して導入されており、低温では $\Delta_j=1$ 、無限温度では $\Delta_j=0$ となる。

(2.2.8)式および(2.2.9)式より, $\chi^{(3)}$ は計測対象分子の密度 N に比例するため, $P_{AS} \propto N^2$ となる。また, $\chi^{(3)}$ はラマン散乱断面積 σ_R にも比例するため, $P_{AS} \propto \sigma_R^2$ となり, アンチストークス光強度はラマン散乱断面積の 2 乗に比例する。励起波長については, (2.2.9)式を見ると, 励起波長の寄与は, ラマン散乱断面積とストークス光の周波数の部分でほぼ相殺されるが, (2.2.8)式により, アンチストークス光強度はポンプ光波長の 2 乗に反比例し, アンチストークス周波数の 2 乗に比例するため, 短波長の励起光源を適用する方が計測に有利となる。

また, (1.2.1)式に示したとおり, ストークス光とアンチストークス光の強度の比には温度依存性がある。本研究で提案する計測手法は, 温度 300 K 程度の常温での水素計測を目指すものである。常温付近の 280~320 K の範囲では, ラマンシフト $\Delta\omega=4160 \text{ cm}^{-1}$ の水素のアンチストークス光とストークス光の比率の変動は殆どないため, アンチストークスによる水素計測に影響を与えない。

前述したとおり, CARS 法においては, 角振動数 ω_P の入射光と角振動数 ω_S のストークス光を同時に試料に照射する。本研究の場合, 入射レーザー波長に対する水素のストークス光を発生させ, 計測対象の水素に照射する必要がある。水素のストークス光を得る方法として, BBO (BaB_2O_4) 結晶と 2 枚のミラーにより構成される光パラメトリック発振器 (Optical Parametric Oscillator, OPO) を使用する手法が報告されているが[145], この手法においては, BBO 結晶の温度が波長の安定性に大きく影響するため, 結晶の温度を最適化して保持する必要がある。また, BBO 結晶へのレーザー光の入射角度により波長を調整するため, 精密に入射角度を調整し, その状態を保持する必要がある。本研究において検討するアンチストークス光による局所水素計測手法は, 水素関連施設等での活用を想定して実施するものであり, 装置搬送や使用の際の振動や, 周囲環境の温度の変動により, 波長が変動してしまう可能性のある OPO は適していないと考え, 高圧で水素を充填したラマンセルをストークス光源として用いることとした。ラマンセルはレーザー光軸上に配置することで, 水素のストークス光を得ることができ, 温度や光軸による変動を抑制することができる[139]。

第3章 ストークス光による局所水素ガス非接触計測

本章では、計測箇所から離れた場所から、空間中のごく限られた領域の水素濃度を計測する手法として、ラマン散乱のうちストークス光をエコーとして捉える送受信光学系分離型のバイスタティック方式のライダーによる局所ガス非接触計測手法について述べる。レーザー光の偏光面に対して直交する方向から、受光系の視野の特定の奥行位置に焦点を持たせることにより、レーザー光と受光系視野の交点に存在するガスの非接触計測を実現した。3.1 節では、ライダー計測の原理と各種ライダー装置について、3.2 節において、本研究で用いた実験装置の構成、および、低濃度水素の計測結果および計測範囲の評価結果について述べる。

3.1 ライダー技術

3.1.1 ライダー計測の原理

ライダーは、Light Detection and Ranging (光検出と測距)の頭文字を取った名称であり、光を用いた遠隔計測技術である。最近では周囲の物体によるレーザー光の反射を捉えて障害物や他の車両の位置を計測することによる車両の運転支援装置に適用され、車両の自動運転への活用が検討されるなど[146]、実生活において耳にする場面が増えている。この場合のライダーは、固体標的(ハードターゲット)を計測対象としているのに対し、環境や気象の計測を行うライダーは、レーザー光を照射して生じる大気分子やエアロゾル、雲粒等(ソフトターゲット)による光散乱を計測することにより、大気の状態や大気中の汚染物質の分布、風向風速等を計測する。これらはライダーという同じ名称で呼ばれており、光を照射して計測対象との距離を計測するという面では共通の手法であるが、計測対象物質の性質の違いにより、光源や受光器の仕様が大きく異なるため、それぞれに発展を遂げてきた[147]。本研究における計測対象は水素であるため、適用するライダー技術は後者のソフトターゲットを計測対象とする遠隔計測技術に当たる。

大気分子やエアロゾル、雲粒等を計測対象とするライダーは、パルス動作させたレーザー光を照射し、計測対象分子により生じるレイリー散乱、蛍光、ラマン散乱や、エアロゾルや雲粒等により

生じるミー散乱などの後方散乱光をライダーエコーとして望遠鏡等により集光し、集光した光の強度や偏光解消度、周波数等を解析することにより、大気密度、成分気体やエアロゾルの空間分布、風向風速、分子の種類、粒子の粒径分布や形状等を明らかにする[149]。それぞれの光応答に対し、どのような情報が得られるかの詳細については、次項において述べる。また、レーザー光の照射タイミングと同期して各種散乱光を計測することで、レーザーの出射とライダーエコー受信の時間差 t から、計測対象物質までの距離 d を求めることができ、 c を光速とすると、距離 d は $d = ct/2$ と表される。

ライダーのうち、ラマン散乱光をエコーとして捉える装置をラマンライダーと呼ぶ。この場合、レーザー波長に対し長波長側に発生するストークス光を計測する。レーザー照射に伴う水素のストークス光をラマンライダーにより計測することで、レーザー光軸上の水素の空間分布を得ることができる。ライダーは計測箇所から離れた場所からレーザー光の照射により物質を計測するため、この技術を適用すれば、センサーの設置やガスの吸引なしに、観測空間内の水素濃度計測が可能となる。このため、ガス流には一切影響を及ぼすことなく、水素濃度を得ることができる。

現在普及しているライダーは、図 3.1.1(a)に示す送受信一体型のモノスタティック方式のライダーである。その空間分解能はレーザーのパルス幅に依存し、レーザー光のパルス幅を τ 、光速を c とすると $c\tau/2$ で表される。例えば、レーザー光のパルス幅が 1 ns の場合、ライダーの空間分解能は 15 cm となる。ライダー装置により、空間分解能以下の領域に滞留するガスを計測しても、得られる濃度値は空間分解能の範囲の平均値となり、実際のガス濃度より低い値が得られてしまう。そこで、図 3.1.1(b)に示す送受信分離型のバイスタティック方式のライダーを適用することにより、パルス幅に依存する空間分解能以下の領域における水素濃度を定量する手法について検討した。バイスタティック方式のライダーの受光系の視野内で特定の奥行位置に焦点を持たせ、受光視野を限定して、水素のラマン散乱光を計測することにより、モノスタティック方式のライダーに比べ、空間分解能を飛躍的に向上させることができる。

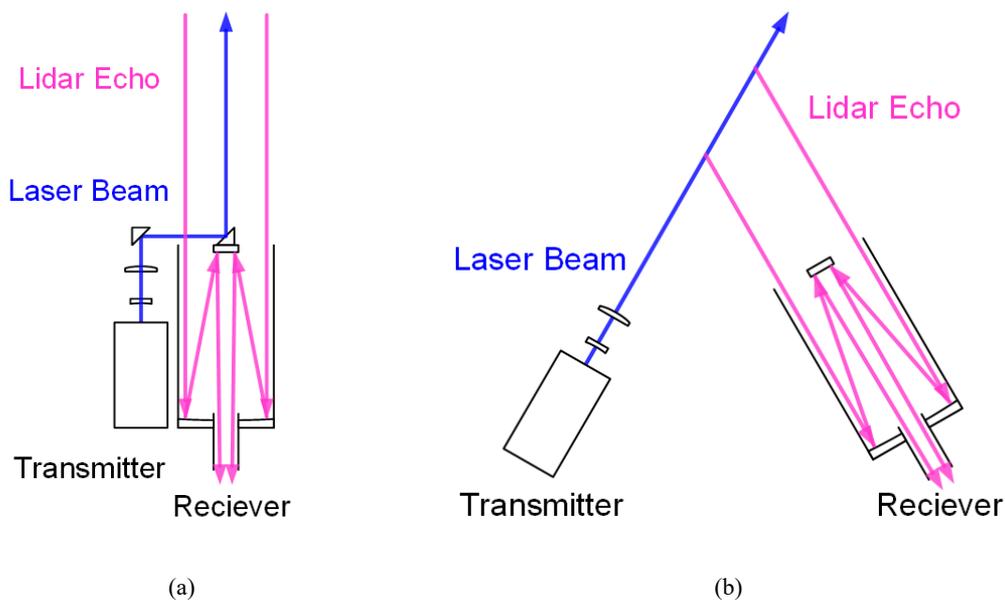


図 3.1.1 ライダーの形式, (a)モノスタティックライダー, (b)バイスタティックライダー

3.1.2 ライダーによる各種計測技術

3.1.2.1 ミー散乱・レイリー散乱ライダー

ミーライダーは、2.1.5 節で述べた弾性散乱の一種であるミー散乱の後方散乱光をライダーエコーとして捉える手法であり、大気中を浮遊するエアロゾルや雲粒等の計測に広く用いられ、気象や大気に関する研究や、環境モニタリングに役立てられている[130],[148],[149]。

ミー散乱は光の波長と同程度、若しくは十分に大きな球形の粒子により生じる散乱光であり、レイリー散乱と比較すると波長依存性が小さく、粒径が大きくなると前方散乱が後方散乱と比較して増大するといった特性があり、多波長ライダーによるエコーを解析し、エアロゾルの粒径分布を推定する研究等が実施されている[150]。また、散乱を経て起こる偏光の乱れの度合いを示す偏光解消度は粒子の非球形性を表し、偏光解消度を計測することで黄砂などの非球形の粒子の高感度計測が可能であり、雲の内部の水滴と氷粒を区別して観測することができる[152],[153]。

また、レイリーライダーは、2.1.6 節で述べたレイリー散乱の後方散乱光をライダーエコーとして捉える手法であり、大気を構成する分子を対象とし、エアロゾルのほぼ存在しない上空約 30 km 以上(成層圏, 中間圏, 熱圏)の大気密度や気温の計測などに主に用いられる。

レイリー散乱は光の波長よりも小さな粒子により生じる散乱光であり、信号強度が分子の密度に比例し、入射波長の 4 乗に反比例するという特性を持つ。レイリーライダーにより得られたエコーに基づき、大気密度を導出し、状態方程式と静水圧平衡の式を用いて気温を求めることが可能であり、大気密度の計測は、大気波動現象の研究に役立てられている[154]。

3.1.2.2 ラマンライダー

ラマンライダーとは、2.1.4 節で述べた非弾性散乱の一種であるラマン散乱の後方散乱光をライダーエコーとして捉える手法であり、通常、ラマンライダーでは、振動回転ラマンにより大気構成成分である窒素や酸素の分布や水蒸気、その他大気中を漂う微量成分を計測するが、ボルツマン分布に依存する回転ラマンの信号に基づき、大気温度分布の計測などにも用いられている[14],[155],[156]。

ラマンシフト量は分子種に固有であり[157]、取得したライダーエコーの波長により分子種の特定制が可能であり、ライダーエコーの時間波形を解析することにより濃度分布を得ることができる[158]。ラマン散乱断面積は入射波長の 4 乗に反比例するため、発振波長の短いレーザー光を用いる方が信号を強く得られる。また、ラマン散乱光の強度はレイリー散乱に対し 10^{-3} 、ミー散乱に対し $10^{-3} \sim 10^{-21}$ と非常に微弱であるため、尖頭出力の高いレーザー光源と、レイリー散乱やミー散乱、昼間であれば太陽光と分離して計測するための光学設計が非常に重要であり、このラマン散乱断面積の小ささから、比較的高い濃度の分子として、大気中の窒素や酸素、水蒸気を計測対象とした大気計測が多く行われてきた。

ライダーによる初めてのラマン散乱光の観測は、1967 年 Leonard によるものである。Leonard は、窒素レーザー(波長 337.1 nm)を光源として、大気中の窒素と酸素のラマン散乱光をライダーにより計測した[26]。大気計測に広く利用されるようになったのは、1990 年代に入ってからのことである[159]-[165]。太陽光の影響の強い昼間に空に望遠鏡を向けて光を集光し、微弱なラマン散乱光を計測することは非常に困難であるため、ラマンライダーによる計測は主に夜間行われてきたが、尖頭出力の高いレーザー光源や、波長選択性の高い光学素子、検出装置の発展とともに、昼間の

計測も行われるようになった[161],[166],[167]。成層圏オゾンの吸収による紫外太陽光の減衰の影響を考慮し、計測範囲を数 km 以内に限れば、日中の背景光の影響は、300 nm 以下のソーラーブラインド領域のレーザー光を用いることにより回避することも可能であり、この波長域のレーザー光を適用した研究も多く実施されている[168]-[175]。

大気中の微量成分の計測に関する試みも散見され、二酸化炭素[140],[159]や、二酸化硫黄[140],[176]、メタン[177],[178]などの大気汚染物質を対象に計測が行われているが、例えば二酸化硫黄の場合、1時間値の1日平均値が0.04 ppm 以下かつ1時間値が0.1 ppm 以下という環境基準が定められており、これに対し、ラマンライダーを適用して昼夜を問わず広域の計測を行うことは検出下限の観点から困難であり、大気中を漂う微量の汚染物質の日常的なモニタリングにラマンライダーの適用するのは難しい。

計測対象ガスの濃度分布だけではなく、窒素や酸素の回転ラマンの温度依存性により、地上から40 km 以内の高さにおける大気温度分布を計測する研究も実施されている[179]-[183]。

3.1.2.3 その他のライダー

差分吸収ライダー(Differential Absorption Lidar, DIAL)は、水蒸気やオゾン、大気汚染物質等の大気中の微量成分計測に用いられ、エアロゾルや大気を構成する分子の後方散乱光と、レーザー光が計測箇所との間を往復する間に受ける分子による吸収を観測する[184]。

ガス分子による光吸収には、電子遷移に対応する紫外領域の吸収と、振動回転遷移に対応する赤外領域の吸収があり、吸収スペクトルは分子種により異なる特徴を持つ。計測対象分子の吸収の強い波長と吸収の弱い波長をそれぞれ on 波長と off 波長として、この波長に対応するレーザー光を交互に照射することにより得られる2波長のライダーエコーの差異を解析することで濃度分布を求める[185]。吸収波長は分子種固有のものであるため、気体分子が混在する状態においても、2波長の適切な選択により特定の分子の濃度が計測可能である。

ドップラーライダーは、レーザー光を照射し、大気成分分子やエアロゾルによる弾性散乱を観測し、視線方向の相対速度を v と光速 c により表される周波数の偏移量から視線方向の風向風速を計測する[187]-[192]。

ドップラーライダーには光を分光するためにヘテロダイン検波を用いて周波数の偏移量を計測するコヒーレント方式と、ファブリー・ペロー・エタロンなどの十分な分解能を有する光学素子を用いて周波数の偏移量を計測するインコヒーレント方式があり、対流圏の風向風速計測では前者が、成層圏の風向風速計測では後者が主に用いられている[186]。

3.2 バイスタティックライダーによる水素のストークス光計測

バイスタティック方式のライダーによる水素計測では、レーザー照射により発生するストークス光を検知することにより水素濃度を計測した。計測原理の詳細は 2.2.1 項にて述べたとおりであり、ラマン散乱光の強度はガス濃度に比例する。

前述したとおり、ライダー計測においては、空間分解能がレーザー光のパルス幅に依存するため、視野内で特定の奥行位置に焦点を持たせた受光系を用い、レーザーの偏光面に対し受光系の視野を直交させることにより、空間中のごく限られた領域の水素濃度計測を実現した。

3.2.1 水素計測のためのバイスタティックライダーの構成

図 3.2.1 にバイスタティックライダーによる水素計測の実験配置を、表 3.2.1 に本試験に用いた主な装置の仕様を示す。

ラマン散乱光強度は入射波長の 4 乗に反比例するため、波長の短いレーザーを用いる方が計測に有利である。しかしながら、適用するレーザー光が短波長になり過ぎると、レーザー波長とラマン散乱波長の差分が小さくなり大気分子によるレイリー散乱の影響を受け易くなる。また、ラマンシフトに対する波長の分散が小さくなるため、様々なガスのラマン散乱波長が近接し、バンドパスフィルターを用いた波長選択が難しくなる。近接したラマン散乱光を分離するためには、透過波長の半値全幅が狭いバンドパスフィルターを用いる必要があるが、300 nm 以下の短波長に対応する非常

に高価となる。このため、本研究では、波長 349 nm の Nd:YLF レーザーの第 3 高調波を用いることとした。波長 349 nm を励起光源とした場合、表 2.2.2 に示したとおり、水素のラマン散乱波長は 408.3 nm、窒素のラマン散乱波長は 379.9 nm となる。

また、通常、ライダー計測では、遠方からのライダーエコーの集光に反射型望遠鏡が用いられているが、本試験の計測対象との離隔距離は 750 mm とごく近距離であり、反射型望遠鏡は集光系として適当ではない。さらに、受光視野内で特定の奥行方向に焦点を持たせる構成とするため、軽量で開口径が大きく焦点距離の短い、樹脂製のフレネルレンズを用いて屈折型望遠鏡を構築することとした。フレネルレンズは樹脂またはガラスに同心円状の溝を複数加工したものであり、これら一つ一つが屈折面となることによりレンズの効果を得る。樹脂製のものは薄いアクリル板等を成型して製作するため、非常に軽量であることが特徴である。アクリル樹脂は 400 nm 以下の光の透過特性が低い傾向にあるが、本試験には紫外線透過板(三菱レイヨン社製 アクリライト#000)を用いて製作したフレネルレンズを集光レンズとして用いた。アクリライト#000 の水素ラマン波長 408.3 nm および窒素ラマン波長 379.9 nm に対する透過率はいずれも約 90%である。

波長 349 nm のレーザー光は、直径 20 mm、焦点距離-30 mm の球面平凹レンズと、直径 20mm、焦点距離 70 mm の球面平凸レンズにより構成したビーム拡大光学系により、出射ビーム径を約 5 倍拡大し、計測箇所におけるビーム径を 1 mm ϕ として照射した。レーザー照射により発生した水素のラマン散乱光は、レーザー光の偏光面に直交する方向において観測した。

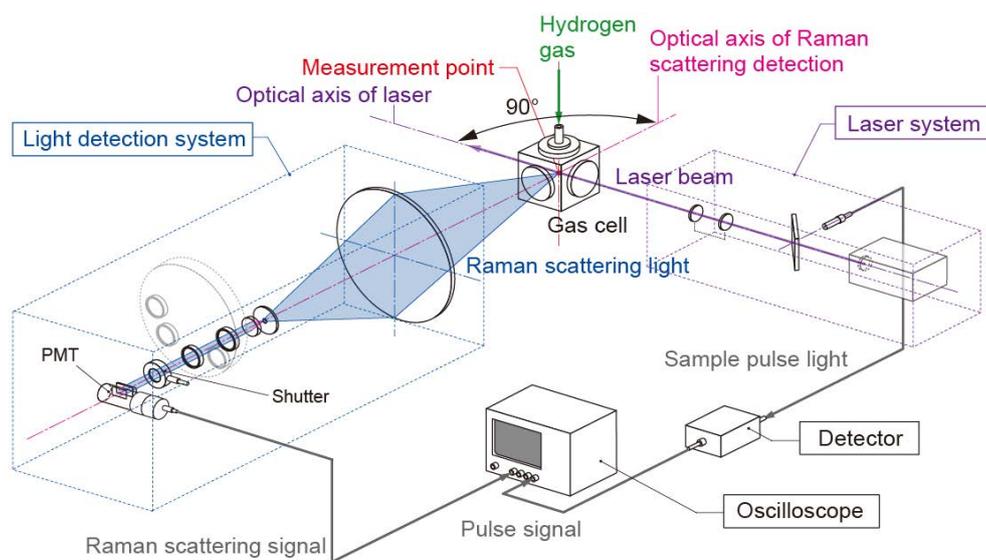


図 3.2.1 バイスタティックライダーによる水素計測の実験配置

表 3.2.1 バイスタティックライダーによる水素計測に用いた光源および受光器の仕様

装置	仕様
レーザー	
型式 / メーカー	Explorer349 / Spectra-physics
方式	Nd:YLF (LD 励起)
波長	349 nm
パルスエネルギー	120 μ J 最大出力
パルス幅	5 ns
繰り返し周波数	1 kHz
フレネルレンズ	
有効開口径	170 mm
焦点距離	230 mm
溝ピッチ	0.5 mm
材質 / メーカー	アクリライト#000 / 三菱レイヨン
光電子増倍管	
型式 / メーカー	R12829 / 浜松ホトニクス
種類	サイドオン型
最大感度波長	450 nm
オシロスコープ	
型式 / メーカー	DPO7104 / Tektronix
アナログ周波数帯域	1 GHz
サンプルレート	5 GS/s

受光系の光学配置の詳細は、図 3.2.2 に示すとおりであり、屈折型望遠鏡の一つである、ケプラー式望遠鏡を用いた。屈折型望遠鏡は、凸レンズを2枚用いて構成するケプラー式と、対物レン

ズに凸レンズ, 接眼レンズに凹レンズを用いて構成するガリレオ式がある。ガリレオ式は像が正立像として観察でき, 双眼鏡等に用いられている。本試験におけるラマン散乱光の計測は, 像の観察ではなく, 光強度を計測するものであるため, 得られる像が正立像か倒立像であるかは計測に影響を与えず, ケプラー式は 2 枚のレンズ間に集光点ができるため, 集光位置にピンホールを配置することで迷光の除去が可能である。したがってここではケプラー式を用いた。対物レンズとして有効開口径 170 mm, 焦点距離 230 mm のフレネルレンズを用い, 接眼レンズとして直径 20 mm, 焦点距離 20 mm の合成石英製平凸レンズを用いた。レンズ間には迷光除去のため, 開口径 1 mm のピンホールを配置した。対物レンズから計測点までの離隔距離を 750 mm とし, 計測点の位置で受光系の視野が焦点を持つよう, 対物レンズの集光距離を 330 mm とした。この位置にピンホールを配置し, ピンホールから 20 mm の位置に接眼レンズを配置した。

接眼レンズ以降, 平行光となった光を, ラマン分光用ロングパスフィルター, バンドパスフィルターを通過させて光電子増倍管に入射し, ラマン散乱光の強度をオシロスコープにより電圧値として記録した。ラマン分光用ロングパスフィルターはレーザー波長の光を遮断し, レーザー波長より長波長の光を透過するフィルターであり, 優れたエッジ急峻度 (OD₆から透過率 50%までの波長範囲幅) を有する。本試験には, Nd:YAG レーザーの第 3 高調波用として市販されている Semrock 社製 LP02-355RU-25 (直径 25 mm, 200~355 nm において OD_{avg}>6, 360~809 nm において T_{avg}>93%) を用いた。バンドパスフィルターは, Andover 社製 410FS10-25 (直径 25mm, 透過中心波長 410 nm, FWHM 10 nm, 408.3 nm において T=38%) を用い, これら 2 枚のフィルターにより水素のラマン散乱光を選択し, 光電子増倍管へ入射した。オシロスコープでの電圧計測は, レーザー光の照射タイミングと同期させて行い, レーザーパルス 1000 ショット分を平均し, 1 秒ごとにラマン散乱信号を記録した。

ここで, 本試験における計測点での理論上の計測範囲を求める。 l_1, l_2 をそれぞれ, 対物レンズと計測点との離隔距離, 対物レンズからピンホール設置位置までの集光距離, A_p, A_M をそれぞれピンホールの開口径, 計測点での視野径とすると, それらの関係は,

$$\frac{A_P}{A_M} = \frac{l_2}{l_1} \quad (3.2.1)$$

で表される。 $l_1=750\text{ mm}$, $l_2=330\text{ mm}$, $A_P=1\text{ mm}$ を(3.2.1)式に代入すると、計測点での視野径 $A_M=2.3\text{ mm}$ が得られる。

視野径内におけるレーザー光のビーム径は 1 mm であり、計測点での視野径が 2.3 mm であるため、本試験配置においては対物レンズ側から見て、側面が直径 1 mm の円形、水平方向の幅が 2.3 mm の円柱状の微小な領域に存在する水素を計測する。図 3.2.3 に本試験における理論上の計測範囲を図示する。

また、試験装置のレーザー光照射部の寸法は、長さ 300 mm 、幅 150 mm 、高さ 150 mm であり、受光部の寸法は、長さ 600 mm 、幅 300 mm 、高さ 250 mm である。

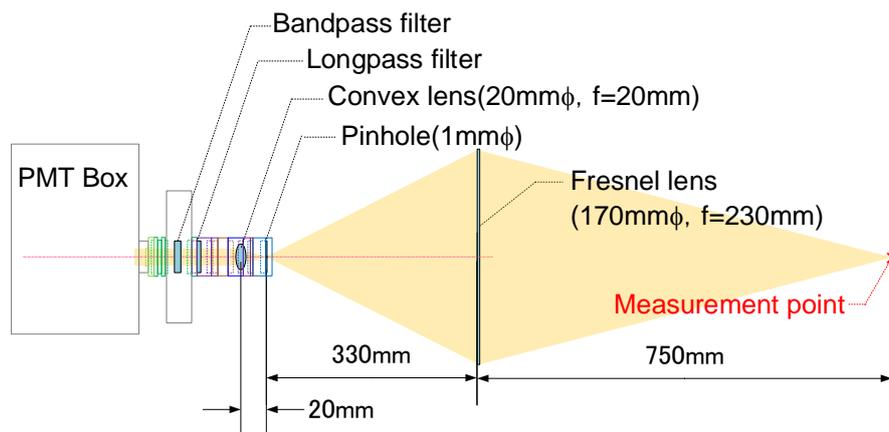


図 3.2.2 受光系の光学配置

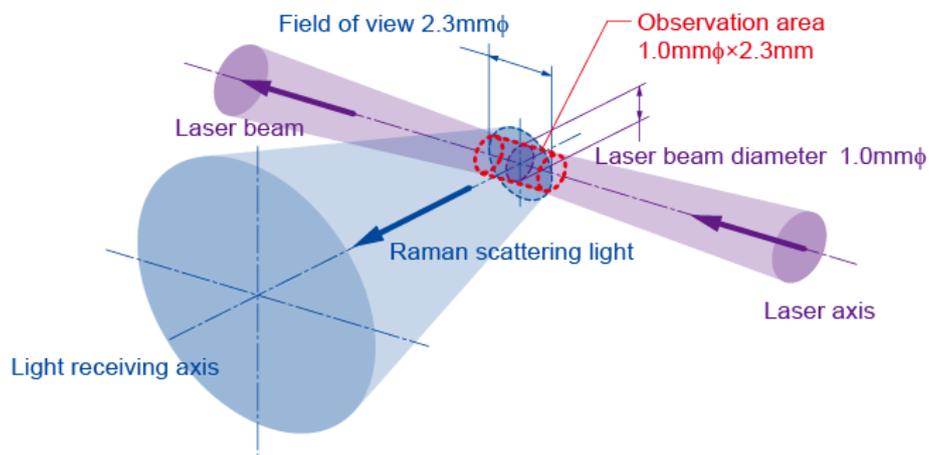


図 3.2.3 計測点における理論上の計測範囲

3.2.2 バイスタティックライダーによる低濃度水素計測

図 3.2.1 に示した実験配置の計測点に配置したガスセルに、水素濃度 1000 ppm の標準ガス (バランスガス:窒素)を充填圧力を変化させて注入し、水素濃度を 200 ppm, 600 ppm, 1000 ppm とした場合のラマン散乱の時間波形を計測した。図 3.2.4 に計測結果を示す。

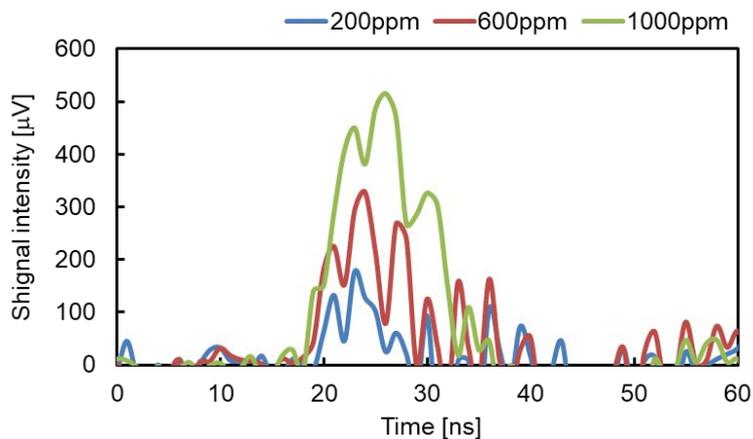


図 3.2.4 ラマン散乱光強度の時間波形

モノスタティック方式のライダーによる計測においてはこの時間波形が、計測対象物質の空間的な分布を表す。例えば信号の 10 ns の広がり、は、計測対象物質の滞留幅が 1.5 m であることを示

す。しかし、本試験における計測範囲の理論上の視野幅は図 3.2.3 に示したとおり 2.3 mm であるため、この時間波形は計測対象物質の滞留幅を意味するものではない。図 3.2.4 に示した時間波形の半値幅は約 10 ns であり、これは、パルス幅 5 ns のレーザー光が視野に入射し、通過し終えるまでの時間に相当する。したがって、この時間波形は、計測視野内の水素により得られたものと言える。また、これらの時間波形には複数のピークが見て取れるが、これは、ラマン散乱信号にリングングが重畳した結果であると推測され、電磁シールドの強化やガスがない場合のリングングを差分するなどして、低減が可能であると考えられる。また、図 3.2.5 に、ガスセル内の水素濃度を 100～1000 ppm の範囲で変化させて計測した水素ラマン信号の水素濃度依存性を示す。

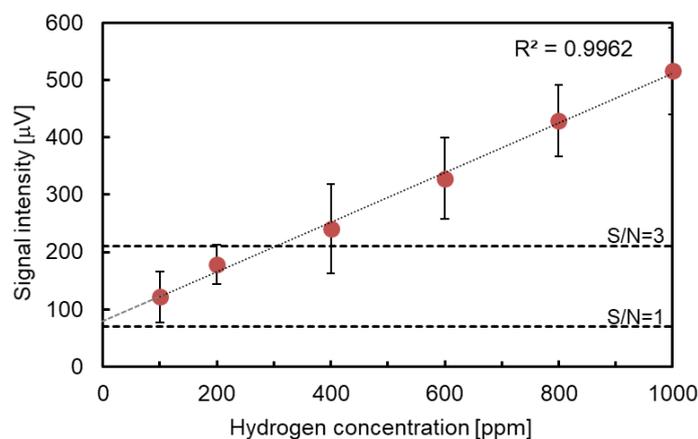


図 3.2.5 ラマン散乱光強度の水素濃度依存性

図 3.2.5 における各点の計測は 25 回繰り返して実施し、その標準偏差を誤差バーで示している。また、図中の黒破線は、S/N=1 および S/N=3 の値を示す。計測結果の近似直線を灰色線で示しているが、切片が 0 でなく、水素濃度 0 ppm すなわち水素が存在しない場合にも値を持つ。これは、前述した電気的なノイズが主な原因と考えられる。図 3.2.5 に示すとおり、水素濃度 400 ppm 以上でラマン散乱信号は S/N=3 以上の値を示し、本手法により、計測目標値である濃度 500 ppm の水素が計測可能であることが示された。

本試験においては、水素濃度 100 ppm 以上で水素濃度とラマン散乱信号が線形の相関を持ち、濃度 100 ppm 以下においてはノイズに対し優位な信号が確認できなかった。S/N 比は積算回数

平方根に比例することから[194], 信号の積算回数を 1000 回から 4 倍の 4000 回に増加させることで S/N 比が 2 倍向上することになる。計測更新周期が 1 秒から 4 秒となるが, S/N=1 の値は 35 μ V と試算され, 計測値のばらつきを考慮して 85 μ V 以上の信号が検出可能となる。例えば, 水素濃度 50 ppm の信号強度は近似直線に基づき算出すると 100.6 μ V となり, この値は 85 μ V に比して大きいので, 検出可能となると考えられる。このように計測時間とのトレードオフにはなるが, 積算回数を増加させることで, 検出感度の向上が期待できる。また, S/N 比を向上させる方法として, 受光素子として用いた光電子増倍管を冷却する方法も考えられる。光電子増倍管を冷却することでノイズレベルを 1/50 に低減することが可能であるため[195], 冷却器付光電子増倍管, または, 光電子増倍管冷却装置を適用することでも検出感度の向上が期待でき, 検出下限を 10 ppm 以下として水素計測が行える可能性がある。

3.2.3 視野範囲の理論値と実測値の比較

図 3.2.3 に示したとおり, 本試験配置における理論上の計測範囲は, 対物レンズ側から見て, 側面が直径 1 mm の円, 水平方向の幅が 2.3 mm の円柱状の領域である。この理論上の計測範囲と実際の計測範囲を比較するため, 図 3.2.1 に示した実験配置の計測点に内径 1 mm のステンレス管を用いて製作したノズルを配置し, 水素濃度 5000 ppm の標準ガス(バランスガス:窒素)を流量 100 ml/min にて大気空間へ自由放出した。ノズルは, 直上をレーザー光が通過するよう高さを調整し, レーザー照射光軸方向に直動する光学ステージに固定して, レーザー照射光軸と受光系視野の中心が直交する位置を起点として, レーザー照射光軸方向に 0.5 mm 刻みで移動させ, それぞれの位置において水素ラマン散乱信号を計測した。試験方法を図 3.2.6 に, 試験結果を図 3.2.7 に示す。

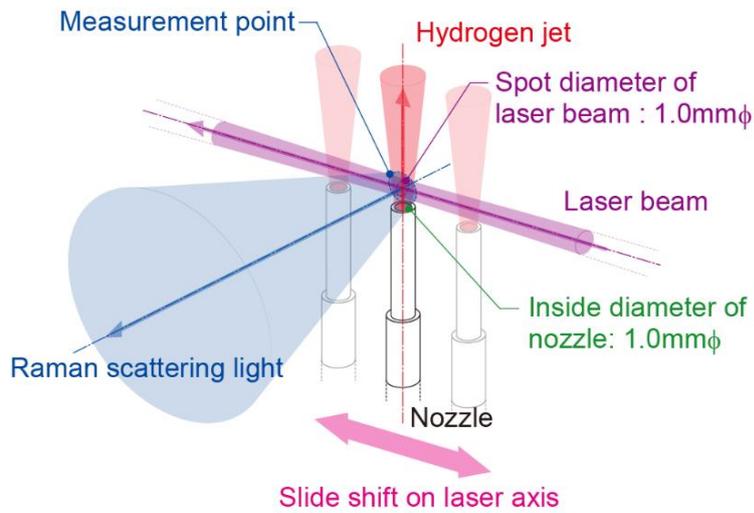


図 3.2.6 視野範囲の評価の方法

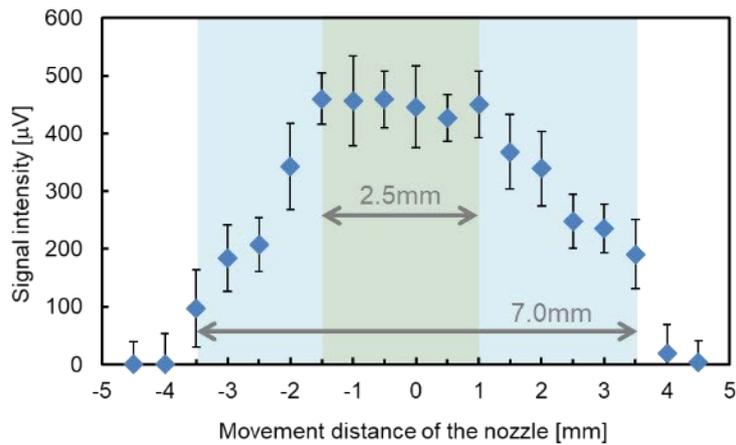


図 3.2.7 ラマン散乱信号のノズル移動距離依存性

図 3.2.7 に示した結果は、図 3.2.5 に示した結果と同様に、ラマン散乱信号のピーク値をプロットし、誤差バーは 25 回の計測の標準偏差を表している。水素のラマン散乱信号は-3.5~3.5 mm において観測され、そのうちレーザー照射光軸と受光系視野の中心(ノズル移動距離 0 mm)を含む幅 2.5 mm においてはほぼ一定の値となった。図 3.2.3 に示した理論上の計測範囲は、対物レンズから 330 mm の位置でのみ集光する光について算出した値であるが、330 mm よりも短い距離で集光した光もピンホールを通過して光電子増倍管に入射する。この場合、ピンホールを通過するのは、

レーザー照射光軸上の幅 4.29 mm で発生する散乱光となる。加えて、ピンホールの設置位置の僅かなずれや、寸法公差が与える影響により、理論上の計測範囲に比べ広い実測値が得られたものと考えられる。また、本検討には対物レンズとしてフレネルレンズを適用したが、現状の視野角とピンホール径において、フレネルレンズの伝達関数 (MTF) がライダー計測の感度に影響を及ぼすことはないと考えられる。

3.3 まとめ

本章では、計測箇所から離れた場所から、空間中のごく限られた領域の水素濃度を計測する手法の確立を目指し、視野の特定の奥行位置に焦点を持たせたバイスタティック方式のライダーにより、水素を計測する手法について検討した。

計測点におけるレーザー光のビーム径を 1 mm として照射し、レーザー光の偏光面に対し直交する方向において、対物レンズとして、有効開口径 170 mm, 焦点距離 230 mm のフレネルレンズ、接眼レンズとして、直径 20 mm, 焦点距離 20 mm の平凸レンズを適用したケプラー式望遠鏡により、対物レンズから 750 mm の位置に視野の焦点を持たせる構成とした。

対物レンズと計測箇所の離隔距離を 750 mm として水素計測性能を評価するための実験装置を構築し、水素濃度 1000ppm (バランスガス:窒素) の標準ガスを用いて水素検知下限を検証した。その結果、目標検知濃度を上回る濃度 100 ppm 以上においてラマン信号強度と水素濃度が良好な線形の相関を持つことが確認された。また、水素濃度 5000ppm (バランスガス:窒素) の標準ガスを用いて計測範囲の評価を行い、構築したバイスタティック方式のライダーの計測範囲が幅 7 mm, 高さ 1 mm, 奥行 1 mm であることを実測しモノスタティック方式のライダーの空間分解能を飛躍的に向上させた水素計測が可能であることが確認した。

本試験における、受光系の寸法は、長さ 600 mm, 幅 300 mm, 高さ 250 mm であったが、より出力の高いレーザー光源を適用することや、対物レンズとして用いたフレネルレンズの焦点距離を短くすることで、感度を低下させることなく装置サイズの縮小が可能である。例えば、パルスエネルギーが 2 倍のレーザー装置を適用すれば、フレネルレンズの開口径を 170 mm から 120 mm に縮

小可能であり、フレネルレンズの焦点距離を 230 mm から 200 mm に変更すれば、集光距離がおよそ 60 mm 短縮可能である。このように、装置の小型化について検討することも可能である。

これにより、本章で検討した手法により、計測箇所から離れた場所から、空間中のごく限られた領域の水素濃度が計測可能であることを示した。

第4章 アンチストークス光による局所水素ガス非接触計測

第3章では、ラマン散乱光のうちストークス光を捉えることによる局所水素ガス非接触計測手法の検討について述べた。空間中のガスの濃度分布を計測する手法として、ストークス光を計測する手法は極めて有効であるが、ライダー計測において計測箇所の背後直近にレーザー誘起蛍光を発生する物体が存在する場合、固体物質からのレーザー誘起蛍光は非常に強く、微弱なストークス光の検出が困難となる。本章では、ライダー計測の適用が困難な、計測箇所の近傍にレーザー誘起蛍光を発生する物体がある場合の漏えい位置探査手法を確立するため、水素を計測対象とし、レーザー誘起蛍光がレーザー波長よりも長波長側に発生することに着目して、レーザー波長より短波長側に発生するアンチストークス光を観測する局所ガス計測手法について述べる。常温、大気圧下において水素のアンチストークス光を発生させるため、CARS法を適用した。CARS法は、レーザー光(ポンプ光)と同時に計測対象ガスのストークス光をガスに照射してアンチストークス光を発生させるものであり、本研究では、水素を高圧で充填したガスセル(ラマンセル)によりストークス光を発生させ、計測対象の水素にポンプ光とともに照射した。

4.1節では基礎試験として一軸型光源を用いて実施した検討について、4.2節では、一軸型光源における基礎試験で明らかになった課題を解決するため、レーザー光を二分岐して一方の光路にラマンセルを配置する二軸型光源を考案し、ポンプ光とストークス光の照射比率を最適化し、最適化した光源とプローブを組み合わせた水素ガスリークディテクターを製作して実施した低濃度水素計測について述べる。

本章で適用するCARS法の詳細は、2.2.2項において述べたとおりである。(2.2.8)式に示したとおり、アンチストークス光強度は、ポンプ光強度の2乗に比例し、ストークス光強度に比例する。また、(2.2.8)式および(2.2.9)式より、アンチストークス光強度は分子密度すなわちガス濃度の2乗に比例する。本研究には、図2.2.3に示した全ての光軸が一直線上にあるCollinear CARSの配置を適用した。この場合、(2.2.7)式に示した位相整合条件より、アンチストークス光はポンプ光とストークス光の入射方向に対して前方に強い指向性を持って散乱する。

4.1 一軸型光源による水素計測基礎試験

4.1.1 アンチストークス光計測基礎試験の装置構成

CARS 法による水素検知の基礎試験は、光源の入射方向に対して前方に散乱するアンチストークス光をポンプ光およびストークス光の照射光軸上で受光する透過型配置と、前方に散乱するアンチストークス光を反射板により折り返して受光する反射型配置において実施した。図 4.1.1 に透過型、図 4.1.2 に反射型配置の実験配置をそれぞれ示す。

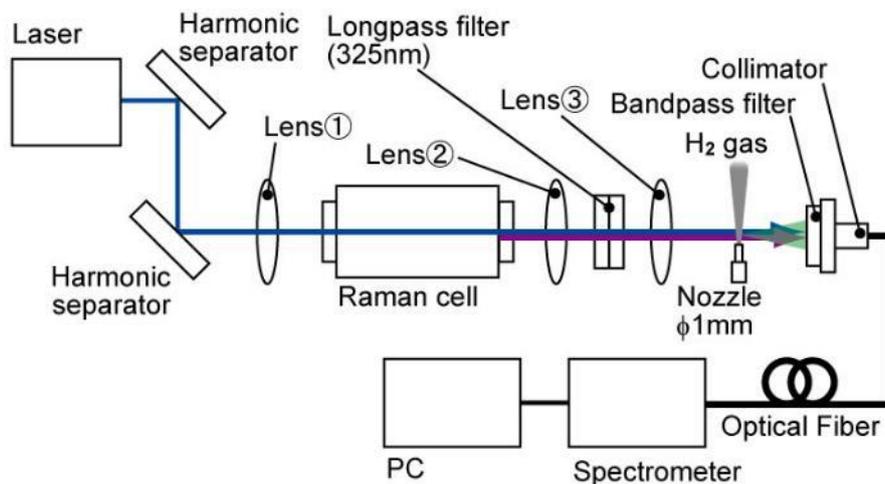


図 4.1.1 アンチストークス光計測基礎試験の装置構成 (透過型配置)

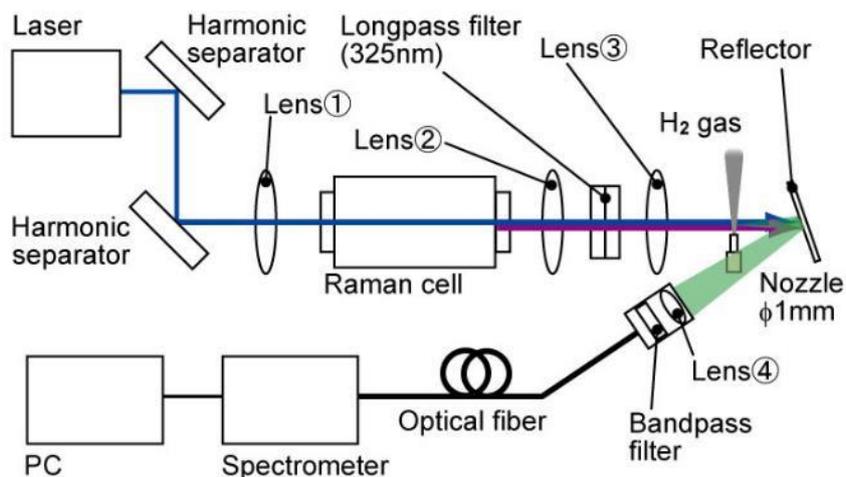


図 4.1.2 アンチストークス光計測基礎試験の装置構成 (反射型配置)

波長 355 nm のフラッシュランプ励起 Nd:YAG レーザーの第 3 高調波を光源として用いた。CARS 法で得られるアンチストークス光の強度はポンプ光波長の 2 乗に反比例し、アンチストークス周波数の 2 乗に比例するため、CARS 測定には短波長レーザーが有利である。しかしながら、光源の波長が 300 nm 以下の短波長となると、アンチストークス光の散乱波長は 300 nm 以下となり、バンドパスフィルター等の光学素子の透過特性が低く、また、市販品の種類が非常に限られているため、高価なカスタム製品が必要となる場合もしばしばある。このため、本研究では、光学部品の入手が比較的容易な波長 355 nm のレーザーを使用した。355 nm の光源を用いた場合、ラマンシフト量 4160 cm^{-1} の水素のストークス波長は 416 nm であり、アンチストークス光は、(2.2.6)式より、309 nm となる。

355 nm レーザー光を照射し、2 枚のハーモニックセパレーターによりレーザー光に混在する基本波 (1064 nm) および第 2 高調波 (532 nm) を分離し、凸レンズ①により集光して水素を高圧充填したラマンセルへ照射し、水素のストークス光 (416nm) を発生させた。ラマンセルの光路長は 200 mm であり、濃度 100% の高純度水素ガスを充填圧力 0.6 MPa (ゲージ圧) で充填した。ここで、ラマンセルを透過し計測対象の水素へ照射されるレーザー光 (残留レーザー光) をポンプ光と呼ぶこととする。

ラマンセルを透過したポンプ光と、ラマンセルで発生したストークス光は凸レンズ②を通過させ平行光とした。ラマンセルでは、水素のアンチストークス光 (309 nm) も発生する。ラマンセルにおいて発生するアンチストークス光が受光器に入射すると、計測対象の水素のアンチストークス光と同波長であり、分離識別が困難となる。このため、凸レンズ②の後段にラマン分光用のロングパスフィルター (Semrock 社製 LP03-325RU-25, 直径 25mm, 200 ~ 325 nm において $OD_{\text{avg}} > 6$, 330 ~ 733nm において $T_{\text{avg}} > 90\%$) を 2 枚配置してラマンセルで発生するアンチストークス光を遮断し、ポンプ光とストークス光を凸レンズ③により集光して、計測対象の水素に照射し、アンチストークス光を発生させた。アンチストークス光の計測には、ファイバー入力型の小型マルチチャンネル CCD 分光器を用いた。先行研究[196]では、検出器として ICCD カメラを適用した分光器を用いていたが、

本研究では、将来の装置の可搬性を考慮し、CCD を検出素子とした小型分光器を用いることとした。

図 4.1.1 に示した透過型配置での試験では、ガスセルまたは内径 1 mm のステンレス管を用いて製作したノズルを配置して、水素のアンチストークス光を計測した。ガスセルを用いた試験では、セル内に、濃度 100%の高純度水素ガスまたは水素濃度 4%(バランスガス:窒素)の標準ガスを充填し、充填圧力を変化させることで、セル内の水素濃度を調整して計測を実施した。ノズルを用いた試験では、ノズルから流量計により放出流量を調整して大気空間へ水素を自由放出し、ノズル直上にポンプ光およびストークス光の集光点が位置するように配置して、水素のアンチストークス光を計測した。アンチストークス光は、光源照射光軸上に配置した合成石英製のコレメーティングレンズ(OceanOptics 社製 74-UV)によりコア径 400 μm の光ファイバー(OceanOptics 社製 P400-1-UV-VIS)に結合し、分光器へ導入した。コレメーティングレンズの前段には、アンチストークス光のみを光ファイバーに結合するため、バンドパスフィルター(Andover 社製 020FS02-25/309, 直径 25 mm, 透過中心波長 309 nm, FWHM 2 nm, 309 nm において T=6%)を配置した。

図 4.1.2 に示した反射型配置では、内径 1 mm のノズルを用いて試験を実施し、ノズル直上にポンプ光およびストークス光の集光点が位置するように配置して、光源照射光軸上のノズル後方に反射板を設置し、これにより反射または拡散したアンチストークス光を計測した。アンチストークス光は凸レンズ④により、コア径 400 μm の光ファイバーに結合し、小型マルチチャンネル CCD 分光器に導入した。凸レンズ④の後段には、アンチストークス光のみを光ファイバーに結合するため、透過中心波長 309 nm のバンドパスフィルターを配置した。

4.1.2 アンチストークス光の水素濃度依存性

アンチストークス光の水素濃度依存性を確認するため、光源として、Quantel 社製 CFR400 レーザー装置(波長 355 nm, 繰返し 10 Hz, パルスエネルギー 10 mJ)を用い、図 4.1.1 に示した透過型配置の実験配置図のノズル位置に合成石英製の平行平面基板を窓材としたガスセルを配置して計測を実施した。ガスセルの光路長は 50 mm であり、濃度 100%の高純度水素ガスを 0 MPa

(ゲージ圧)で充填した。図 4.1.1 に示した凸レンズについて、ラマンセルの前後に配置した①および②は直径 30 mm, 焦点距離 170 mm であり, 両者の設置間隔は 340 mm とした。③は直径 50 mm 焦点距離 100 mm として, ポンプ光とストークス光を水素に集光して照射した。CCD 小型分光器は, Ocean Optics 社製 HR2000 (計測対象波長 260~360 nm, スリット幅 25 μ m, 波長分解能 0.12 nm)を使用した。図 4.1.3 にガスセルを置いた場合と置かずに計測した場合において得られたスペクトルを示す。図 4.1.3 に示したスペクトルは, レーザー10パルス分の平均値であり, 計測時間は1秒である。

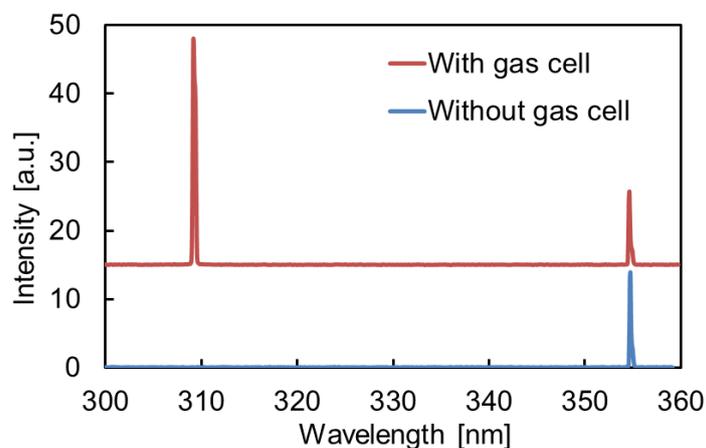


図 4.1.3 水素のアンチストークス光スペクトル

図 4.1.3 のスペクトルのうち, 赤線がガスセルを配置した場合, 青線がガスセルを配置しなかった場合のスペクトルである。視認性向上のため, 赤線のガスセルを配置した場合のスペクトルを縦軸方向に 15 単位加算して表示した。ガスセルを配置した場合にのみ水素のアンチストークス光が確認でき, コリメーティングレンズ前に配置したバンドパスフィルターで 355 nm のポンプ光が完全に分離できなかったことに起因して, 355 nm にポンプ光のピークが両者ともに観測されている。また, アンチストークス光はガスセルを配置しない場合には観測されておらず, 凸レンズ②の後段に配置した 2 枚のロングパスフィルターによりラマンセルで発生したアンチストークス光が計測に影響を及ぼさない強度に減衰できていることが確認された。

(2.2.8)式および(2.2.9)式より理論上アンチストークス光強度は水素濃度の 2 乗にする。これを確認するため、図 4.1.1 ガスセル内の水素充填圧力を変化させて水素濃度を変化させ、アンチストークス光の強度を計測した。計測は、(a)水素濃度 0～8%の低濃度域、(b)水素濃度 0～75%の高濃度域について実施した。低濃度域は、水素濃度 4%の標準ガス(バランスガス:窒素)を用い、4～8%はガスセル内を加圧して最大充填圧力 0.1 MPa(ゲージ圧)として計測し、高濃度域は水素濃度 100%の高純度ガスを用いた。計測結果を図 4.1.4 に示す。グラフは横軸が水素濃度の 2 乗となるようプロットした。

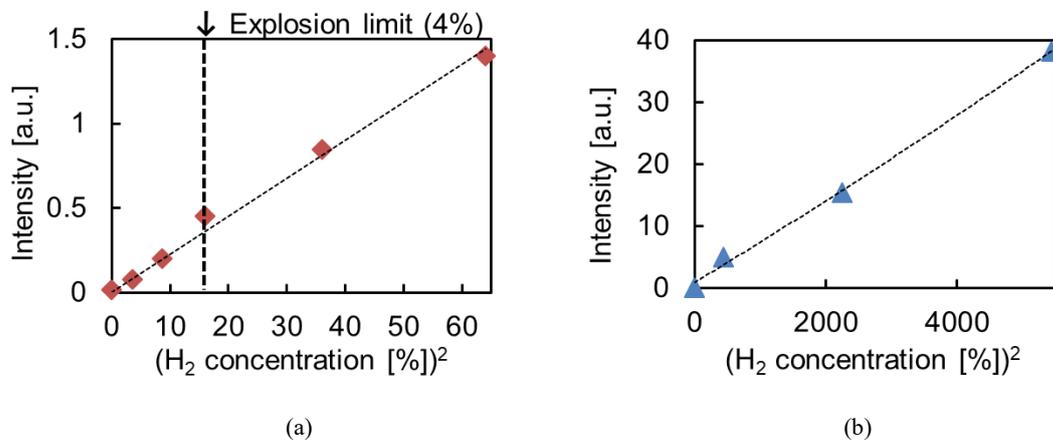


図 4.1.4 アンチストークス光強度の水素濃度依存性 (a)低濃度域, (b)高濃度域

図 4.1.4 に示した結果により、水素濃度の 2 乗にアンチストークス光強度が比例していることが確認された。

4.1.3 計測範囲確認試験

本項では、図 4.1.1 の透過型配置において、凸レンズ③によるポンプ光およびストークス光の集光位置に対し、アンチストークス光が検出可能な領域がどれくらいの広がりを持つかの確認を実施した。光源は、Quantel 社製 Brilliant レーザー装置(波長 355 nm, 繰返し 20 Hz, パルスエネルギー 10 mJ)を用いた。計測は、水素濃度 100%の高純度ガスを流量 500 ml/min で内径 1 mm のノズルから大気空間へ自由放出して実施した。図 4.1.5 に計測可能範囲確認試験の実施方法を

示す。図 4.1.5 示すように、凸レンズによるポンプ光とストークス光の集光位置 P を原点とし、その直下 ($X=0$ mm, $Y=0$ mm, $Z=0.5$ mm) を起点として、ノズルを直動ステージにより光源照射光軸に対して水平直交方向 (X)、前後方向 (Y)、下方向 (Z) に移動させ、それぞれの位置においてアンチストークス光を計測した。図中において各軸を示す赤矢印の向きをプラス方向とする。実験に用いた凸レンズおよび CCD 小型分光器は、前項の試験と同じ仕様である。

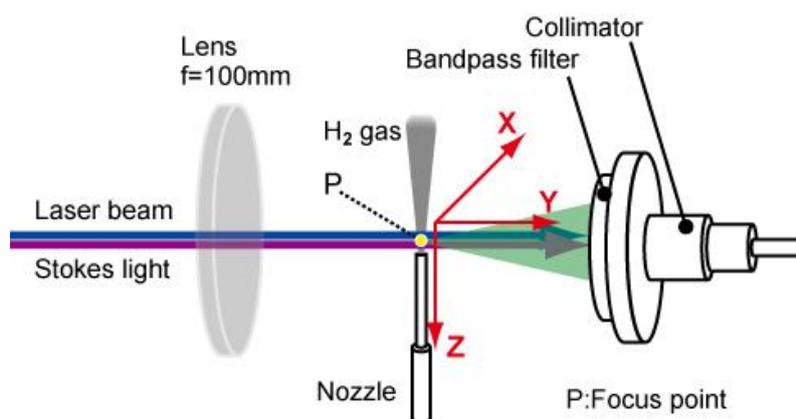


図 4.1.5 計測可能範囲確認試験の実施方法

水平直交方向 (X) にノズルを移動させた結果を図 4.1.6 に、下方向 (Z) に移動させた結果を図 4.1.7 に示す。計測値はレーザーパルス 20 ショット分の平均値であり、計測時間は 1 秒である。

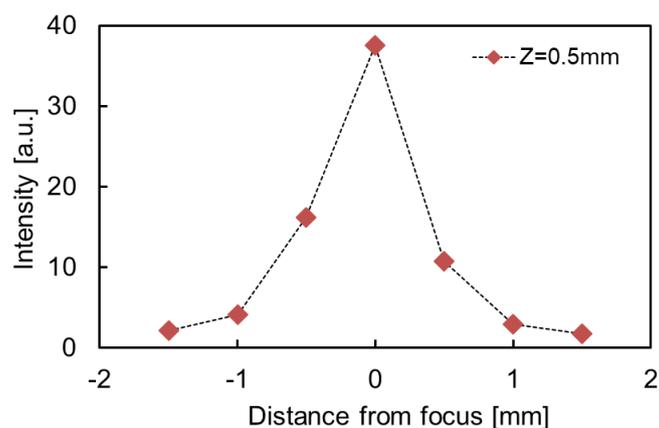


図 4.1.6 大気放出した水素のアンチストークス光の空間依存性 (X 軸方向)

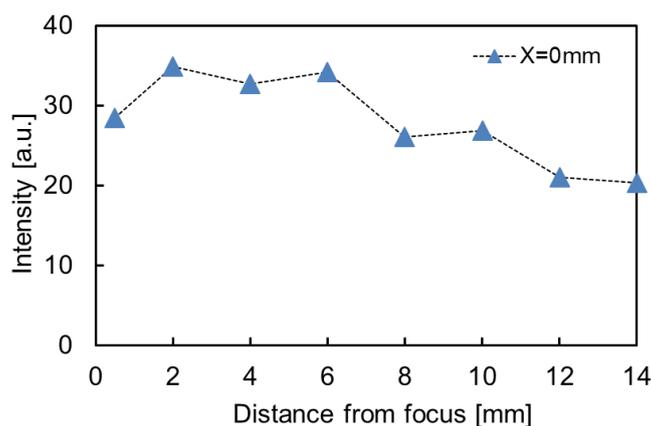


図 4.1.7 大気放出した水素のアンチストークス光の空間依存性(Z 軸方向)

ノズルを $Y=0$ mm, $Z=0.5$ mm の位置において水平直角方向(X)に 0.5 mm 刻みで移動させた場合, 図 4.1.6 に示すとおり, 全幅約 1 mm においてアンチストークス光が観測された。また, $X=Y=0$ mm の位置において下方向(Z)にノズルを 2 mm 刻みで移動させた場合, 図 4.1.7 に示すとおり $Z=14$ mm においてもアンチストークス光が観測された。また, $X=0$ mm, $Z=0.5$ mm の位置において前後方向(Y)にノズルを移動させた場合の計測領域の半値全幅は 12 mm であった。本試験により, 光源照射光軸上であれば, ポンプ光とストークス光の集光位置に対し水素漏えい位置が数 mm 程度ずれている場合についてもアンチストークス光を検出可能であることが示された。

4.1.4 反射光によるアンチストークス検出の可能性検討

前述したとおり, 本研究で適用した Collinear CARS の配置では, アンチストークス光はポンプ光とストークス光の照射光軸方向に対して前方に強い指向性を持って散乱する。したがって, 水素の漏えい位置を探索するにあたり, 配管等に光源の光を照射し, それらが反射するアンチストークス光を計測する状況が想定される。そこで, 反射光によりアンチストークス光の検出が可能であるかどうかを検討するため, 図 4.1.2 に示した反射型の基礎試験配置において, 光源照射光軸上のノズルの後段に設置した反射板により反射したアンチストークス光の計測を実施した。

光源は Quantel 社製 Brilliant レーザー装置(波長 355 nm, 繰返し 20 Hz, パルスエネルギー 10 mJ)を用いた。ラマンセルの前後に配置した①および②は直径 30 mm, 焦点距離 170 mm であ

り、両者の設置間隔は 340 mm とした。③は直径 50 mm 焦点距離 100 mm として、ポンプ光とストークス光を水素に集光して照射した。内径 1 mm のノズルからは、水素濃度 100%の高純度ガス水素を流量 500 ml/min で大気空間へ自由放出し、水素のアンチストークス光をノズル後方 40 mm の位置に配置した反射板により反射させた。反射板の材質については、水素関連施設等において用いられる配管や表示板、パッキンの材料を想定し、ステンレス板(非塗装)、塗装板(ステンレス板に灰色の油性アクリルシリコン樹脂を塗布)、錆びた金属板、アクリル板、ゴム板を用意し、これらを用いて試験を実施した。反射板と凸レンズ④の距離は 140 mm であり、④は直径 20 mm, 焦点距離 40 mm である。光源照射光軸と受光系の視野方向のなす角は約 35°である。CCD 小型分光器は、Ocean Optics 社製 HR2000 (計測対象波長 260~360 nm, 波長分解能 0.12 nm)を用いた。図 4.1.8 に各反射板によるアンチストークス光スペクトルを、図 4.1.9 に評価結果を示す。

アンチストークス光は、308~310 nm(計測点数:31)の強度を積分して評価し、図 4.1.9 に示した検出下限はアンチストークス波長付近で信号が観測されない 306~308 nm の範囲の指示値の標準偏差をアンチストークス光を評価した計測点数分と同じ 31 点分積分した値である。

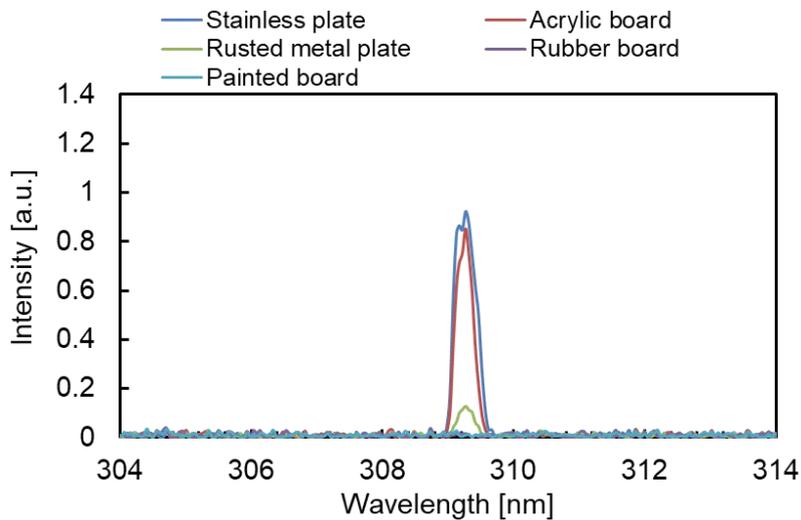


図 4.1.8 各反射板によるアンチストークス光スペクトル

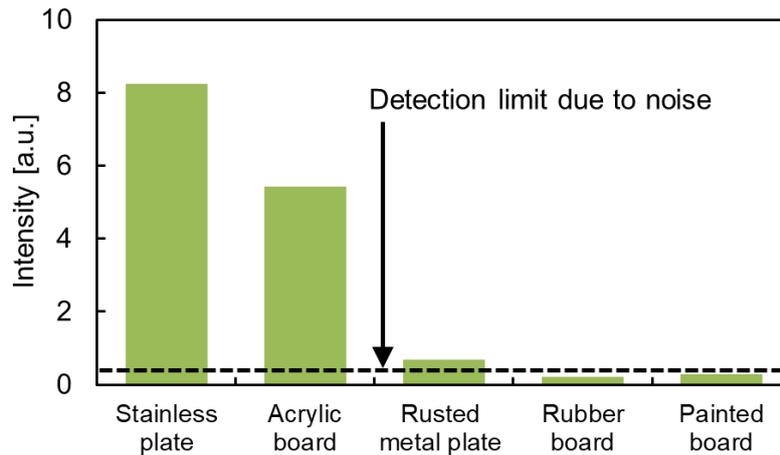


図 4.1.9 大気中に放出した水素のアンチストークス光の反射板材料依存性

図 4.1.9 に示すとおり、ステンレス板およびアクリル板では $S/N=10$ 以上であり、ノイズを十分上回るアンチストークス光強度が計測された。錆のないステンレス板に対し、錆びが発生している金属板は $S/N=2$ 程度であった。錆びによる表面状態の違いは、計測結果に大きく影響を及ぼすことが示された。ゴム板と塗装板は、表面で光が吸収され、ノイズを上回る光強度が検出されなかった。

本試験により、反射体の材質が、非塗装金属やアクリルであれば、それらが反射する光を観測することにより、アンチストークス光を検知して水素漏えい位置の探査が可能であることが示された。

4.1.5 反射型配置における低濃度水素の検知

図 4.1.2 に示した反射型配置において、ステンレス板を反射板とし、非塗装金属部が周囲にある環境で、水素漏えいが発生した場合を想定し、低濃度水素ガスの検知試験を実施し、計測下限を評価した。光源は Quantel 社製 Brilliant レーザー装置 (波長 355 nm, 繰返し 20 Hz, パルスエネルギー 10 mJ) を用いた。凸レンズは、ラマンセル前の①について直径 30 mm, 焦点距離 300 mm のレンズを用いた。焦点距離の長いレンズを用いて緩やかに集光すると集光点におけるビーム径であるビームウエストが大きくなる。また、レーザー光の密度が高い光路長を増やすことができるため、ラマンセル中の水素との作用長を長くすることができる。これにより、焦点距離が短い場合に比

べ、指向性の高いストークス光が発生させられるため、本試験では、①のレンズの仕様を変更した。また、計測対象ガスに照射するレーザー光とストークス光の減衰を抑制するため、凸レンズ②は配置しなかった。凸レンズ③は直径 50 mm, 焦点距離 60 mm を用い、④については直径 20 mm, 焦点距離 40 mm を用いた。内径 1 mm のノズルから、(a)水素濃度 4%の標準ガス(バランスガス:窒素), または、(b)窒素濃度 100%の高純度窒素ガスと(a)を混合した水素濃度 2.3%のガスを流量調整して大気空間に自由放出させ、ノズル直上におけるアンチストークス光を計測した。CCD 小型分光器は Ocean Optics 社製 QE65000 (計測対象波長 240~430 nm, 波長分解能 0.47 nm) を使用した。アンチストークス光強度は 308~310 nm (計測点数:8) の積分値であり、検出下限は 300~307 nm の信号強度の標準偏差をアンチストークス光を評価した点数と同じ 8 点分積分した値である。計測結果を図 4.1.10, 図 4.1.11 に示す。

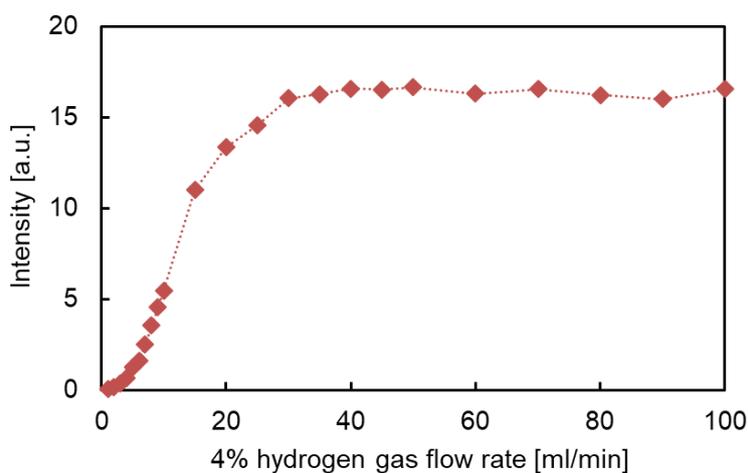


図 4.1.10 アンチストークス光強度の 4%水素ガス放出量依存性

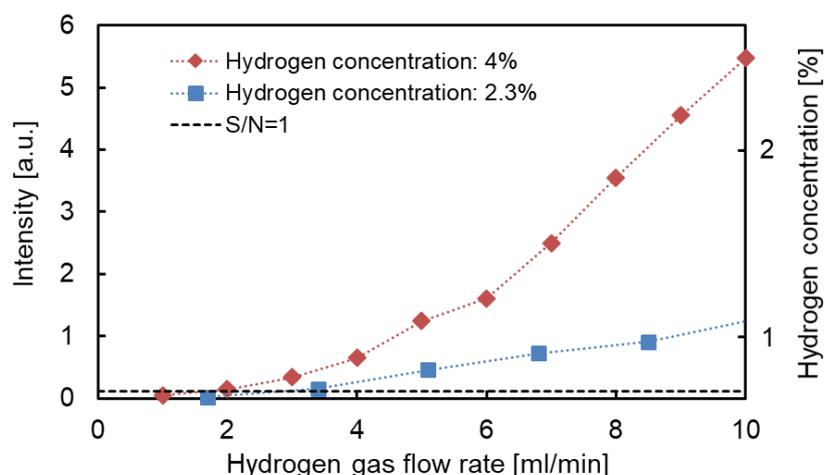


図 4.1.11 アンチストークス光強度の低濃度水素ガス(水素濃度 4%および 2.3%)放出量依存性

図 4.1.10 は(a)水素濃度 4%の標準ガスを放出して計測したアンチストークス光強度の放出量依存性を示したグラフである。アンチストークス光強度は放出量 0~30 ml/min において増加し、30 ml/min 以上で飽和した。30 ml/min 以上において計測点の水素濃度が 4%となり、それ以上信号強度が増加しなかったと推察される。信号が飽和した範囲で得られた信号強度が約 16 であり、これが水素濃度 4%のアンチストークス光強度であると仮定し、(2.2.8)式および(2.2.9)式よりアンチストークス強度が水素濃度の 2 乗に比例することから、放出口上の水素濃度を推定し、この推定値を図 4.1.11 に示した結果の解析に用いた。

図 4.1.11 は (a)水素濃度 4%の標準ガス(バランスガス:窒素)および(b)水素濃度 2.3%の混合ガスを放出して計測したアンチストークス光の放出量依存性を示したグラフであり、右縦軸には前述した水素濃度の推定値を示した。本試験では、濃度 4%の標準ガスにおいて 2 ml/min 以上、濃度 2.3%の混合ガスにおいて 3.4 ml/min 以上において S/N=1 以上のアンチストークス光強度が確認され、S/N=1 における水素濃度は 0.4%と推定された。

4.1.6 まとめ

本章では、レーザー誘起蛍光を回避し、ごく限られた範囲の微量ガスを計測するため、レーザー波長光より短波長側に発生するアンチストークス光を観測計測する局所ガス計測手法について検

討した。常温・大気圧下の水素のアンチストークス光を発生させるために、ポンプ光とストークス光を同時に水素に照射することによりアンチストークス光を発生させる CARS 法を適用し、水素の計測基礎試験を実施した。

濃度 100%の水素を 0.6 MPa(ゲージ圧)で充填した光路長 200 mm のガスセルにレーザー光を照射してストークス光を発生させ、透過したレーザー光(ポンプ光)とストークス光を集光して計測対象の水素に照射し、アンチストークス光を発生させた。

ポンプ光、ストークス光照射光軸上でアンチストークス光を検出する透過型の実験配置により、ポンプ光とストークス光の集光位置に設置したガスセル内の水素濃度を変化させ、アンチストークス光の水素濃度依存性を計測した。得られたアンチストークス光の強度は水素濃度の 2 乗に比例し、理論と一致することから、得られたアンチストークス光が CARS 法により発生したものであることが示され、水素濃度が爆発下限の 4%以下であってもアンチストークス光の検出が可能であった。

ポンプ光とストークス光の集光位置に対するアンチストークス光計測可能領域を確認した結果、内径 1 mm のノズルから大気空間に流量 500 ml/min で自由放出させた濃度 100%の高純度水素ガスの検出領域は、水平直交方向(X)において放出口から片側 1 mm($Z=0.5$ mm のとき)、前後方向(Y)においては半値全幅 12 mm($Z=0.5$ mm)であった。下方向(Z)においては、光強度は徐々に減少するものの 14 mm ノズルを下方に移動させた場合でもアンチストークス光の検出が可能であった。光源照射光軸方向であれば、集光位置から数 mm ずれた位置に存在する水素も検出が可能であることが示された。

ポンプ光およびストークス光の集光位置の照射光軸方向後段に、漏えい箇所周辺に存在する可能性のある材質の反射板を設置し、それらからの反射光によるアンチストークス光の検出の可能性を検討した。非塗装金属板とアクリル板においては、 $S/N=10$ 以上のノイズに対し十分優位な信号が検出され、錆びの発生した金属板では、錆の発生していない非塗装金属板に比べ得られた信号は大幅に小さかったが、ノイズレベルに対し信号が優位であり、 $S/N=2$ 程度の信号が得られた。塗装板とゴム板は、表面における光の吸収により信号がノイズレベルを下回り、アンチストークス光検出が不可能であった。得られた結果から、物体からの反射光によりアンチストークス光を検出す

る場合は、塗装部分やゴム材など回避してアンチストークス光の計測を行う必要があることが明らかになった。

また、水素濃度 4%の標準ガス(バランスガス:窒素)と水素濃度 2.3%の混合ガスを、水素漏えいを模擬してノズルから大気空間へ流量計により流量を調整して放出し、アンチストークス光の流量依存性を調査した結果、4%水素において 2 ml/min 以上、2.3%水素において 3.4 ml/min 以上で S/N=1 以上の信号が確認され、このときの計測箇所の水素濃度の推定値は 0.4%以上であった。

本項における試験は、CARS 法の局所水素計測への適用性を確認するための基礎検討として実施し、これらにより、CARS 法によりアンチストークス光を検出する手法において、水素検知が可能であることを示し、また、ノズルを用いた漏えい模擬試験の結果から、漏えい位置探査にも適用可能であることが示された。

4.2 二軸型光源を用いた水素ガスリークディテクターの開発

4.2.1 水素ガスリークディテクターの構想

ここでは、CARS 法を適用した漏えい位置探査のための水素ガスリークディテクターの構想について述べる。

水素ガスリークディテクターは、水素ステーション等における水素漏えい時に、導管等における微量の水素漏えいをプローブにより探査し、漏えい位置を特定する用途を想定する。微量水素の漏えい探査では、配管の直近にプローブをかざし、レーザー光を照射し計測する状況が想定される。本原理によれば、計測の際に、配管等にレーザー光が照射されることにより発生するレーザー誘起蛍光の影響を回避し、高感度で応答の速い漏えい検知が可能となるが、前項で示した結果より、反射体の材料にアンチストークス光の強度は大きく影響されるため、反射光を計測する手法ではなく、プリズムを用いた折り返し光学系を用いる手法を適用した水素ガスリークディテクターについて検討する。局所計測を行う際には計測箇所の直近にプリズムが存在することになり、ストークス光による計測手法の適用は、プリズムによるレーザー光の散乱が大きく影響するため困難であるが、

アンチストークス光を検出する CARS 法によれば、プリズム間のごく小さい領域を計測対象とし、水素の検知が可能となる。

水素ガスリークディテクターは、光源(レーザー装置とストークス光発生光学系)、水素によるアンチストークス光を検出する受光器、信号処理系等から成るシステム本体と、伝送光学系およびセンシング光学系から成るプローブにより構成される。水素ガスリークディテクターの使用イメージを図 4.2.1 に示す。

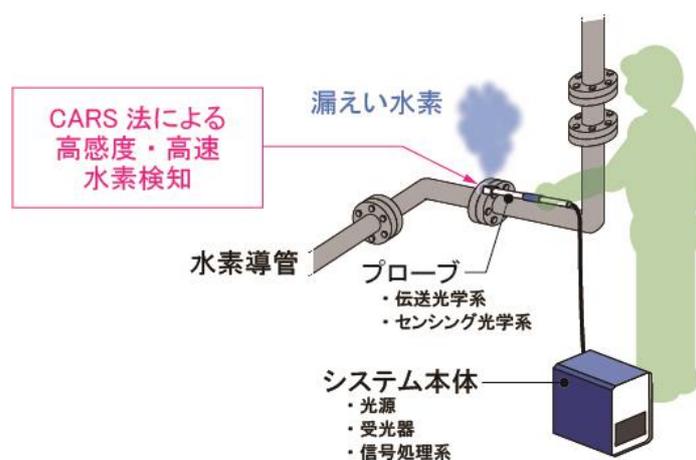


図 4.2.1 水素ガスリークディテクターによる漏えい位置探査のイメージ

伝送光学系は、システム本体からセンシング光学系までポンプ光とストークス光を伝送するとともに、水素により生じるアンチストークス光をシステム本体まで伝送する。また、センシング光学系は、計測箇所にポンプ光とストークス光を照射し、水素ガスにより生じるアンチストークス光を集光する。本装置は、水素分子と光の相互作用のみにより水素を検知するため、プローブ部に電気系は一切含まれない。

本装置の水素ガス目標検知濃度については、汎用水素警報器における低濃度警報設定値を基準として、500 ppm を目標値とし、目標計測時間については、水素センサーの計測時間以下の高速計測を目指し 1 秒とした。

4.2.2 光源の開発

4.1 節において述べた試験においては、レーザー光をラマンセルへ照射し、ラマンセルから発生したストークス光と、波長変換されずにラマンセルを透過した残留レーザー光(ポンプ光)を計測対象ガスに照射しアンチストークス光を発生させた。これを一軸型光源と呼ぶ。

一軸型光源において、ラマンセルの後段におけるレーザー光強度(ポンプ光強度)、ストークス光(1次および2次)、アンチストークス光強度のラマンセルへの入射エネルギー依存性を図 4.2.2 に示す。図中において、レーザー光、ストークス光(1次および2次)強度は左側縦軸を、アンチストークス光強度は右側縦軸を参照する。

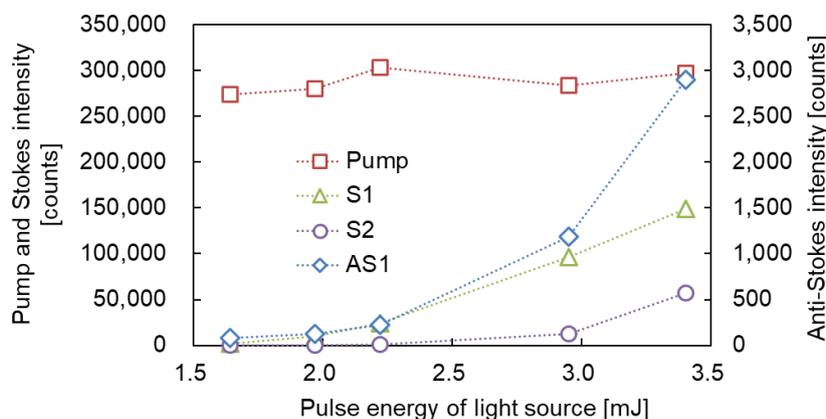


図 4.2.2 ラマンセルの後段におけるレーザー光強度(ポンプ光強度)、ストークス光(1次および2次)、アンチストークス光強度のラマンセルへの入射エネルギー依存性

図 4.2.2 に示すとおり、ラマンセルへの入射エネルギーが増加するとストークス光(1次および2次)とアンチストークス光の強度は増加するが、レーザー光がそれらの光へ変換されるためラマンセル後段におけるレーザー光強度(ポンプ光強度)はほぼ一定である。

ここで、ラマンセルにおける波長変換の過程について考察する。

高強度のポンプ光を高いラマンゲインを持つ媒体に集光して照射する場合、シングルパスでポンプ光の大幅な変換が可能であり、これにより、シンプルで堅牢な光源の設計が可能となる。このようなシングルパス高利得ラマンセル(High Gain-Single Pass, HG-SP)には、多くのアプリケーションに特有のニーズがあるため、様々な研究がなされている[197]-[204]。

ラマンゲインの高い分子ガス中に強力なレーザー光を集光すると、低周波に変換されたストークス光と高周波に変換されたアンチストークス光が多数出現する。このストークス光とアンチストークス光は、誘導ラマン散乱 (Stimulated Raman Scattering, SRS) と 4 波混合 (Four Wave Mixing, FWM) の複合効果によって順次発生するものであり、「ストークスカスケード」と呼ばれる現象である。HG-SP の構成では、非線形結合が非常に強く、複雑なビーム相互作用パターンになる。ストークス光とアンチストークス光のポンプ光を含めた総数が n 本存在する場合、 $(n-1)(n-2)/2$ もの異なる FWM 過程が発生する。HG-SP における波長変換に関する数値的研究も多々実施されているが[205]-[219], 多波の発生と伝搬, ポンプ光の枯渇, ビームプロファイル, 過渡効果, ポンプ光のパルスエネルギー, 時間的プロファイル, 波長, 集光形状, ラマン媒体など, 様々な要素が影響し合うため, 定量的解析は困難を極め, 定性的解析を目指すに留まっている。

一例として, 集束, 回折, FWM および過渡的散乱によるゲイン低下を含んだ物理モデルについて, 付録 Appendix で述べる[202]。このモデルから理解できるように, ラマンセルによる 1 次ストークス光と残留ポンプ光を CARS 法の励起光として利用し, その上で, 残留ポンプ光の強度を増加させて計測の感度を向上させることは困難である。

また, ラマンセルでの波長変換過程は複雑であり, 入射光強度や充填圧力を変化させた場合の出力を予測することは極めて困難であるため, ラマンセル用いた波長可変光源を用いて試験装置を構築する際には, 予め可能な範囲で各種パラメータを変化させ, 例えば図 4.2.2 に示したように, 光源の特性を実験的に確認する必要がある。

2.2.2 節で述べたとおり, アンチストークス光強度はポンプ光強度の 2 乗に比例するため, 計測対象ガスに照射するポンプ光強度を増加させることが感度向上に繋がるが, 前述したとおり, 一軸型光源ではこれを実現するのは困難である。

そこで, ここではこれを解決する手段として, レーザー光を二分岐し, ラマンセルを通過する光路と通過しない光路を設ける手法(二軸型)を検討した。レーザー光のうち, ラマンセルを通過しない光路を通過する光をポンプ光として, ラマンセルにより発生するストークス光とともに, 計測対象ガスに照射する。ポンプ光とストークス光について各々レーザー装置を用い, それらの強度が独立制御

可能な場合は、両者の照射強度を上げることでアンチストークス光の強度を増加させることができるが、1 台のレーザー装置によりポンプ光とストークス光を得る場合には、レーザー装置の出力を最大限利用するため、アンチストークス光が最大となるよう、ポンプ光とストークス光の計測対象ガスへの照射比を最適化する必要がある。

ラマンセルを用いた波長変換の実施例を見ると、それらの多くは光路長 1 m を超えるラマンセルを用いているが、水素ガスリークディテクターは、水素ステーション等での実用を目指し構築するものであるため、可搬性を考慮して、セル長 400 mm のラマンセルを用いることとした。

二軸型光源の最適化試験の試験配置を図 4.2.3 に、光源の外観を図 4.2.4 に示す。また、試験に用いる主要装置の仕様を表 4.2.1 に示す。光源の寸法は、長さ 600 mm、幅 320 mm、高さ 100 mm である。

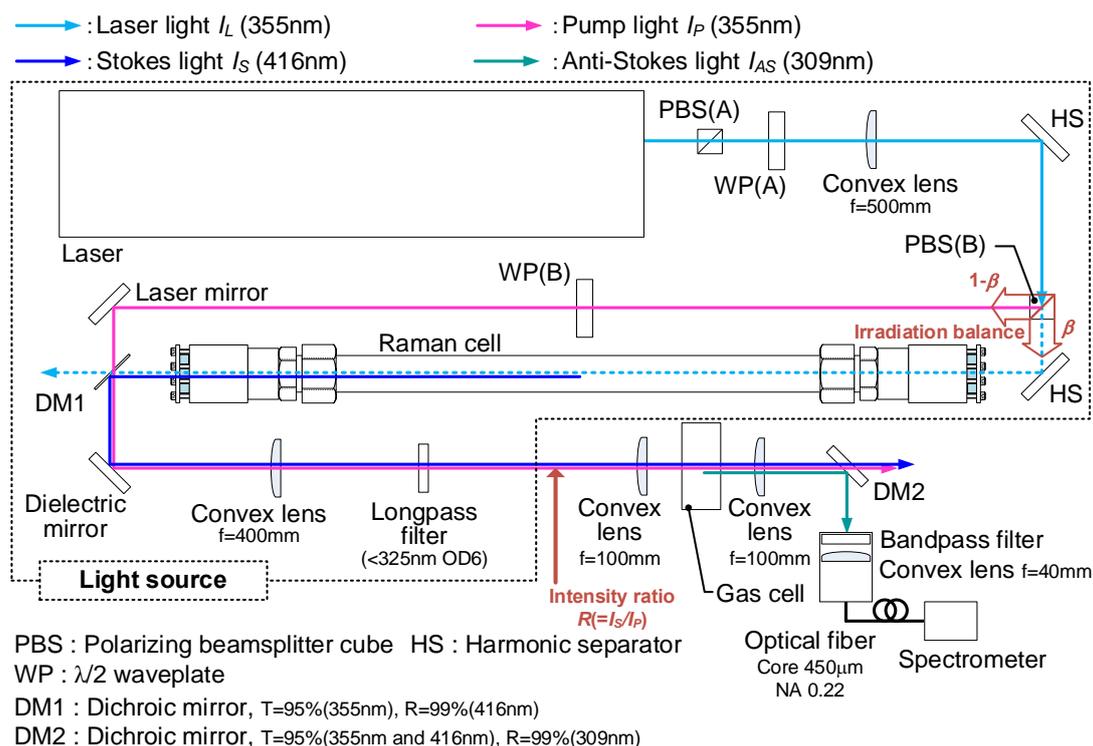


図 4.2.3 二軸型光源の最適化試験の試験配置

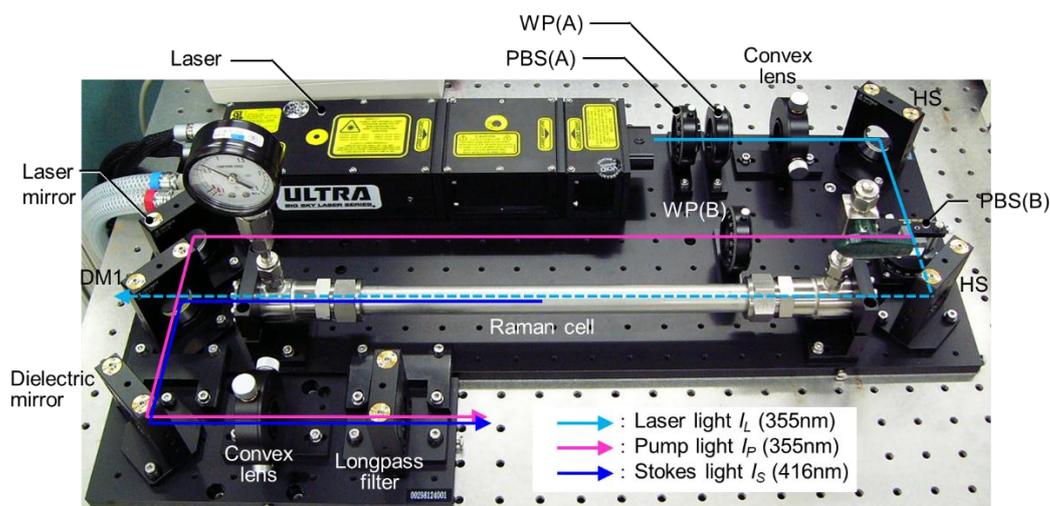


図 4.2.4 二軸型光源の外観

表 4.2.1 光源および検知器の仕様

装置	仕様
レーザー	
型式 / メーカー	Ultra100 / Quantel
方式	Q-switched Nd:YAG (フラッシュランプ励起)
波長	355 nm
パルスエネルギー	30 mJ 最大
パルス幅	5.5 ns
繰返し周波数	20 Hz
ラマンセル	
充填ガス	100%水素
光路長	400 mm
内径	12 mm
分光器	
型式 / メーカー	QE65Pro / Ocean Optics
波長範囲	200-590 nm プレーズ波長 300 nm
グレーティング	600 lines/mm
スリット幅	25 μ m
波長分解能	0.99 nm
受光光学素子	透過率
ダイクロイックミラー (DM2)	(355 nm, 416 nm) 95%
	反射率
	(309 nm) 99%
バンドパスフィルター	CW 310 nm, FWHM 10 nm
	透過率 16%

レーザー光源として、Q スイッチ Nd:YAG レーザーの第 3 高調波(波長 355 nm, パルスエネルギー 30 mJ max, 繰返し周波数 20 Hz, パルス幅 5.5 ns)を用いた。

強度 I_L のレーザー光を、偏光ビームスプリッターキューブ (PBS(B)) により 2 つの光路に分割した。ラマンセルを光路の一方に配置し、もう一方の光路にはラマンセルを配置せず、入射光をポンプ光として用いた。ラマンセルは、水素を所定の圧力で充填し、入射レーザー光 I_L の一部を照射し、ストークス光を得るためのストークス光源である。ラマンセルの水素充填圧力は、400 mm のセル長で安定したストークス光が得られる 0.5~0.7 MPa (ゲージ圧) に設定した。

$\lambda/2$ 波長板 (WP(A)) を偏光ビームスプリッターキューブ PBS(B) の前に配置した。WP(A) を回転させることで、それぞれの光路へのレーザー光の入射強度のバランスを変更した。WP(A) の回転角度に対する 2 つの光路間の強度バランスを図 4.2.5 に示す。P 偏光はラマンセルを配置した光路に入射され、S 偏光はもう一方の光路 (バイパス光路) に入射され、バイパス光路を通過した後、ポンプ光として計測対象の水素に照射した。計測対象の水素にポンプ光とストークス光を照射する際に、両者の偏光方向を一致させるため、バイパス光路に配置した $\lambda/2$ 波長板 (WP(B)) により S 偏光を P 偏光に調整した。

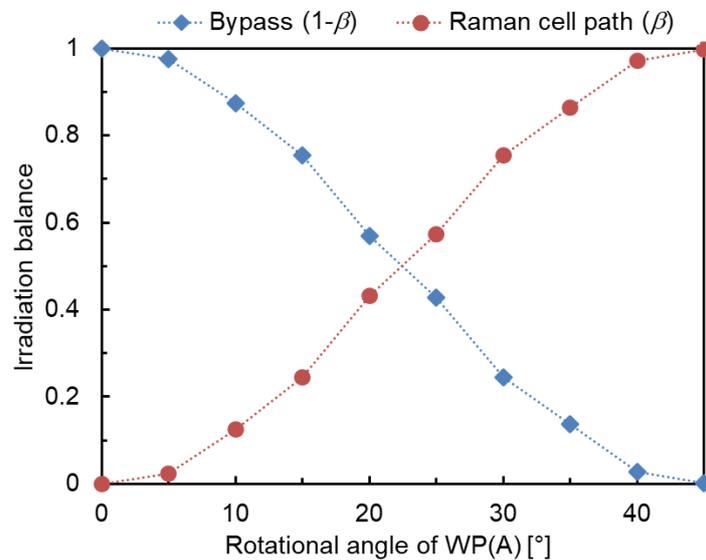


図 4.2.5 ラマンセルを通過する光路としない光路の強度バランスの WP(A) の回転角度依存性

ポンプ光およびストークス光は、ダイクロイックミラー (DM1) により合波した。ラマンセルにおいては、計測に不要な高次のストークス光やアンチストークス光が発生する。ラマンセルで発生したアン

チストークス光は計測対象水素のアンチストークス光を計測する場合の外乱となる。高次のストークス光を誘電体多層膜ミラーにより分離し、アンチストークス光をラマン分光用ロングパスフィルター(325 nm)により遮断した。

計測対象の水素が満たされたガスセルにポンプ光とストークス光を同時に照射し、ガスセルの後段に配置したダイクロイックミラー(DM2)によりアンチストークス光をポンプ光とストークス光から分離した。アンチストークス光強度を CCD 小型分光器(計測対象波長 200~590nm, 波長分解能 0.99 nm)により計測した。分光器への入射光学系には、集光レンズとして直径 20 mm ϕ , 焦点距離 40 mm の凸レンズを用い、外乱光を抑制するためバンドパスフィルター(中心波長 310 nm)を配置した。

図 4.2.3 に示した装置構成にて、以下の条件において WP(A)の回転角度を変化させ、 I_P (ポンプ光強度), I_S (ストークス光強度), I_{AS} (アンチストークス光強度)を計測した。前述したとおり、アンチストークス光強度は CCD 小型分光器により計測し、ポンプ光およびストークス光の強度は、Ophir 社製パワーセンサー(型式 10A-P, 波長範囲 0.15~8 μm , 有効口径 16 mm ϕ)により計測した。ポンプ光を計測する場合には、中心波長 355 nm, 半値全幅 10 nm, 355nm における透過率 30% のバンドパスフィルターを、ストークス光を計測する場合には、中心波長 415 nm, 半値全幅 10 nm, 416nm における透過率 45%のバンドパスフィルターを、パワーセンサーの前に配置して計測を実施し、光強度をフィルターの透過率を考慮して評価した。

- (1) レーザー光強度 I_L を 10.4 MW/cm²(パルスエネルギー 5.5 mJ), 8.32 MW/cm²(パルスエネルギー 4.4 mJ), 6.99 MW/cm²(パルスエネルギー 3.7 mJ)と変化
- (2) ラマンセルへの水素充填圧力を 0.7 MPa, 0.6 MPa, 0.5 MPa と変化

このように、強度比 $R(=I_S/I_P)$ の最適条件を検討し、各条件において最大のアンチストークスを得るため、試験を実施した。ここで、図 4.2.3 の▼印の位置のビーム径が約 3.5 mm であったため、ビーム径を 3.5 mm として、 I_L , I_P , I_S を評価した。

レーザー強度 I_L を 10.4 MW/cm², ラマンセルへの水素充填圧力を 0.6 MPa, WP(A)の回転角度を 22°, 26°, 30°とした場合のアンチストークススペクトルを図 4.2.6 に示す。中心波長が 309 nm

のスペクトルがアンチストークス光信号 I_{AS} である。本計測では中心波長 355 nm のポンプ光の迷光も観測された。WP(A)を回転させると、強度比 $R(=I_S/I_P)$ が変化し、アンチストークス光強度が変化した。図 4.2.6 に示す結果では、WP(A)の回転角度が小さいほど、波長 355 nm の迷光強度が増加し、アンチストークス光強度 309 nm は 26°で最大となった。

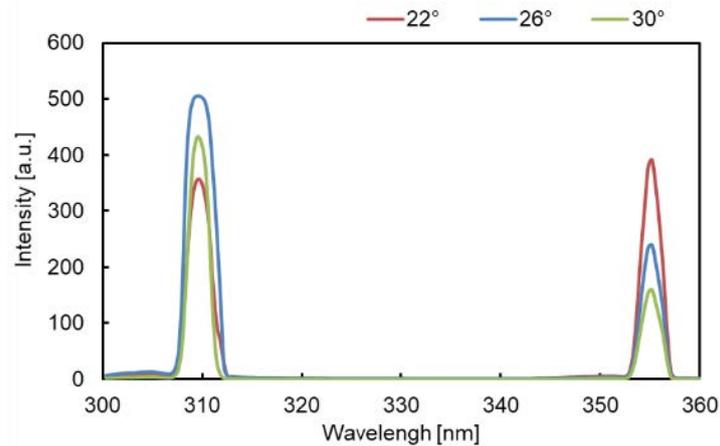


図 4.2.6 レーザー強度 I_L を 10 MW/cm^2 、ラマンセルへの水素充填圧力を 0.6 MPa 、WP(A)の回転角度を 22° 、 26° 、 30° とした場合のアンチストークススペクトル

図 4.2.7 に、(1) I_L (レーザー光強度)が(a) 10.4 MW/cm^2 、(b) 8.32 MW/cm^2 、(c) 6.99 MW/cm^2 の条件における試験結果を示す。試験はラマンセルの水素充填圧力を 0.7 MPa として実施した。WP(A)の回転角度が増加すると、 I_P は減少し、 I_S は増加した。WP(A)の回転角の最適値は、試験条件に応じて変化した。図 4.2.7 に示すとおり、レーザー光強度 I_L が小さくなると、アンチストークス光を効率よく発生させるために、WP(A)の回転角を大きくし、ラマンセルへのレーザー光の照射強度を上げる必要がある。

また、図 4.2.8 に、(2)のラマンセルへの水素充填圧力が(a) 0.7 MPa 、(b) 0.6 MPa 、(c) 0.5 MPa の条件の試験結果を示す。試験は I_L を 10.4 MW/cm^2 として実施した。図 4.2.8 に示すとおり、ラマンセルへの水素充填圧力が低下すると、アンチストークス光を効率よく発生させるためには、レーザー光強度 I_L が小さくなった場合と同様に、WP(A)の回転角を大きくし、ラマンセルへのレーザー光の照射強度を上げる必要がある。

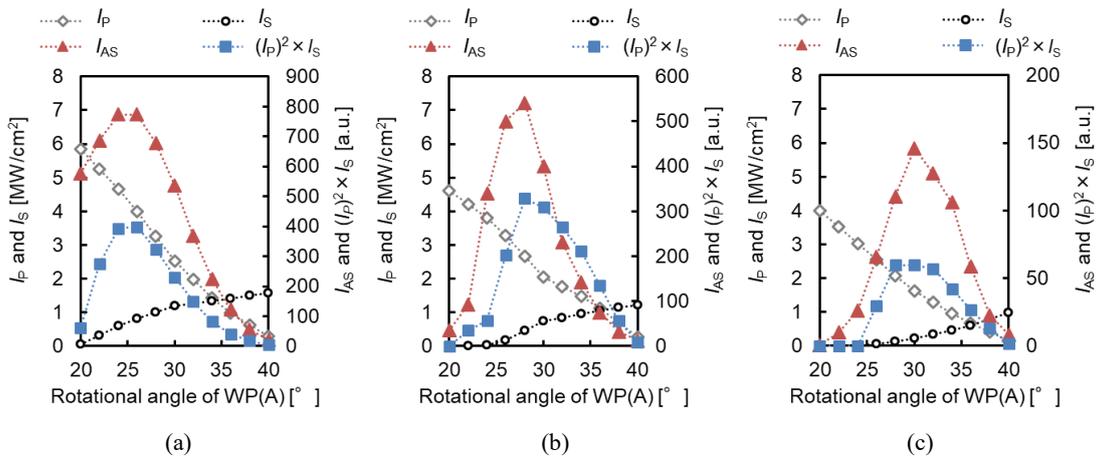


図 4.2.7 I_L を(a) 10.4 MW/cm², (b)8.32 MW/cm², (c)6.99 MW/cm²としたときの計測結果(ラマンセル圧力:0.7 MPa)

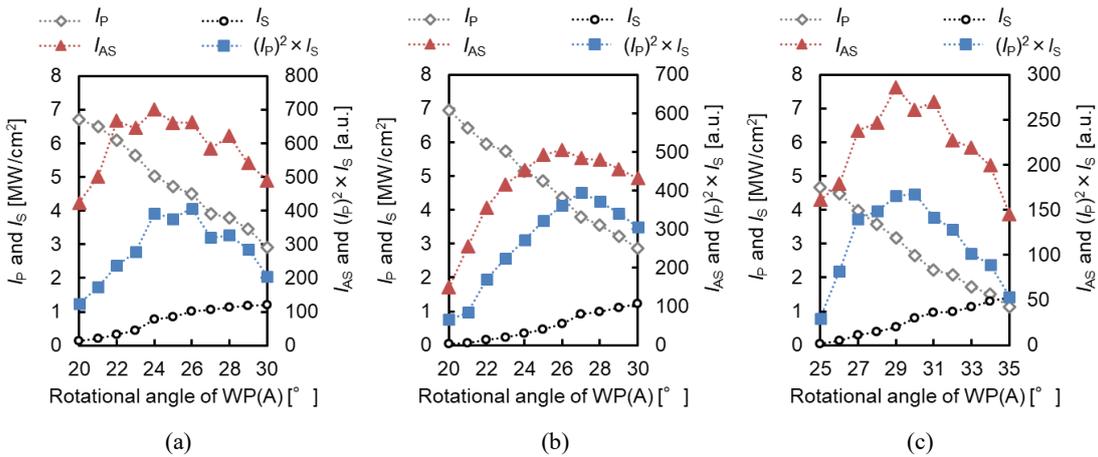


図 4.2.8 ラマンセル充填圧力を(a)0.7 MPa, (b)0.6 MPa, (c)0.5 MPaとしたときの計測結果(I_L :10.4 MW/cm²)

また、(2.2.8)式より、アンチストークス光は $(I_P)^2$ と I_S に比例することを示したが、図 4.2.7 および図 4.2.8 において、 $(I_P)^2 \times I_S$ と I_{AS} のWP(A)の回転角度依存性は酷似しており、試験結果と理論が一致することが確認された。

いずれの場合も、WP(A)の回転角度が過度に大きく、バイパス光路のポンプ光強度が減少し過ぎると、アンチストークス光が著しく低下した。また、WP(A)の回転角度が過度に小さく、ラマンセル

光路のストークス光が減少し過ぎる場合も同様に、アンチストークス光が著しく減少した。表 4.2.2 と表 4.2.3 に、アンチストークス光強度が最大になる各条件での強度比 $R(=I_s/I_p)$ の変化を示す。表 4.2.2 が(1)レーザー光強度 I_L の変化に対する結果であり、表 4.2.3 が(2)ラマンセルへの水素充填圧力の変化に対する結果である。

表 4.2.2 と表 4.2.3 に示すとおり、 $0.140 \leq R \leq 0.173$ の範囲で、アンチストークス光の発生効率が最適化された。

表 4.2.2 アンチストークス光が最大となるときの強度比 $R(=I_s/I_p)$ (I_L : 10.4 MW/cm², 8.32 MW/cm², 74 MW/cm²)

レーザー光強度 (I_L) [MW/cm ²]	ポンプ光強度 (I_p) [mW]	ストークス光強度 (I_s) [mW]	強度比 $R(=I_s/I_p)$
10.4	4.37	0.736	0.168
8.32	2.67	0.462	0.170
6.99	1.62	0.229	0.140

表 4.2.3 アンチストークス光が最大となるときの強度比 $R(=I_s/I_p)$ (ラマンセルの水素充填圧力: 0.7 MPa, 0.6 MPa, 0.5 MPa)

ラマンセルの水素充填圧力 [MPa]	ポンプ光強度 (I_p) [MW/cm ²]	ストークス光強度 (I_s) [MW/cm ²]	強度比 $R(=I_s/I_p)$
0.7	5.03	0.776	0.154
0.6	4.35	0.639	0.148
0.5	3.17	0.548	0.173

ここで、ラマンセルにおける照射光のストークス光への変換効率を α 、ラマンセル経路への I_L の照射バランスを β とする。表 4.2.4 には、表 4.2.2((1)レーザー光強度 I_L の変化)の結果に基づき α および β をまとめ、表 4.2.5 には、表 4.2.3((2)ラマンセルへの水素充填圧力の変化)の結果に基づき α および β をまとめた。

表 4.2.4 アンチストークス光が最大となる α および β (I_L : 10.4 MW/cm², 8.32 MW/cm², 6.99 MW/cm²)

レーザー光強度 (I_L) [MW/cm ²]	ラマンセルへの入射光強度 ($I_L - I_P$) [MW/cm ²]	変換効率 α	照射バランス β
10.4	6.02	0.122	0.578
8.32	5.64	0.080	0.680
6.99	5.38	0.042	0.769

表 4.2.5 アンチストークス光が最大となる α および β (ラマンセルの水素充填圧力: 0.7 MPa, 0.6 MPa, 0.5 MPa)

ラマンセルの 水素充填圧力 [MPa]	ラマンセルへの入射光強度 ($I_L - I_P$) [MW/cm ²]	変換効率 α	照射バランス β
0.7	5.37	0.144	0.516
0.6	6.04	0.106	0.581
0.5	7.21	0.075	0.694

(2.2.8)式に, $I_P = (1 - \beta)I_L$ および $I_S = \alpha\beta I_L$ を代入すると,

$$I_{AS} = C\alpha\beta(1 - \beta)^2 I_L^3 \quad (4.3.1)$$

が得られる。ここで, C は定数である。同様に, 強度比 $R (= I_S/I_P)$ は,

$$R = \frac{\alpha\beta}{1 - \beta} \quad (4.3.2)$$

として表される。(4.3.1)式に基づき, I_{AS} の β に対する依存性を, 変換効率 α を 0.05, 0.1, 0.15 とし
て算出した。計算結果は図 4.2.9 に示すとおりであり, $\beta = 0.33$ のときに I_{AS} が最大となった。

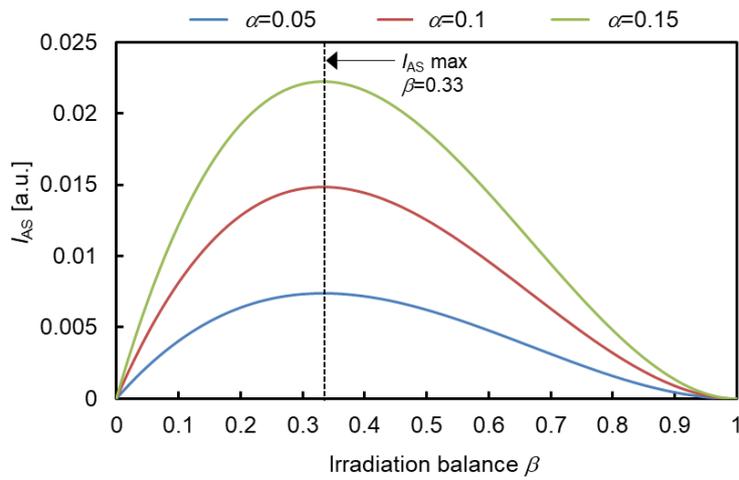


図 4.2.9 β の変化に対する I_{AS} の計算結果 ($\alpha=0.05, 0.1, 0.15$)

次に, (4.3.2)式に基づいて, 変換効率 α が 0.05, 0.1, 0.15 のときの強度比 $R (=I_S/I_P)$ の照射バランス β に対する依存性を確認した。計算結果と試験結果を図 4.2.10 に示す。

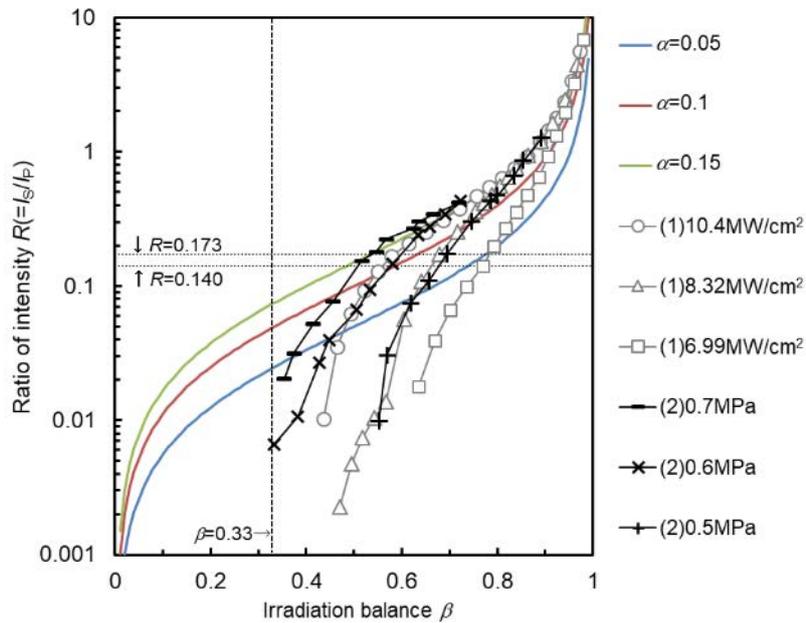


図 4.2.10 試験結果の β 依存性および β の変化に対する強度比 $R (=I_S/I_P)$ の計算結果 ($\alpha=0.05, 0.1, 0.15$)

本試験から得られた強度比 $R (=I_S/I_P)$ は 0.001 から 10 の間で大きく変化したが, アンチストークス光強度 I_{AS} は, $0.140 \leq R \leq 0.173$ の非常に狭い範囲で最大となった。図 4.2.9 に示す結果から, 理

論上は $\beta=0.33$ のときに I_{AS} が最大となるが、本試験では、照射バランス β が、 $0.516 \leq \beta \leq 0.769$ のときに I_{AS} が最大となった。図 4.2.10 の結果において、ラマンセルでの変換効率が照射バランス β によらず一定の値を維持していれば、理論により得られる計算結果に沿う試験結果が得られると推測されるが、試験では、照射バランス β が小さくなるとラマンセルでの変換効率が著しく低下し、試験結果と計算結果の乖離が確認された。試験結果は、 I_L の強度が大きいほど、またはラマンセルに対する圧力が高いほど、 I_{AS} が理論的な最大条件 ($\beta=0.33$) に近づくことを示している。本試験の目的は、水素ガスリークディテクターによりアンチストークス光を生成するための実用的な設定の下で入射光条件を最適化することであり、理論式には含まれていない物理的制約が存在する。これらは、例えば、ラマンセルの長さ、ラマンセルにレーザー光を照射するための凸レンズの焦点距離、ラマンセルの圧力範囲、レーザー光の強度範囲などである。これらの条件が変化すると、変換効率が変化するが、水素ガスリークディテクターの光源の最適化のために実施した実験的な設定では、強度比 R を $0.140 \leq R \leq 0.173$ の狭い範囲に固定して、最大の I_{AS} を取得することが可能である。本項で示した実験的な確認は、水素ガスリークディテクターの光源を最適化するにあたり、非常に重要な知見である。

4.2.3 プローブの開発

次に、水素ガスリークディテクターのプローブについて検討した。プローブは、計測箇所にはポンプ光およびストークス光を照射し水素のアンチストークス光を集光するセンシング光学系と、ポンプ光とストークス光、水素により生じるアンチストークス光を伝送する伝送光学系により構築した。

本研究に用いた Collinear CARS の配置では、ポンプ光とストークス光を同軸で水素に照射し、それらの照射方向と同じ方向へ発生するアンチストークス光を計測する。アンチストークス光は強い指向性を持つため、光源側に受光器を設置する場合、配管等の反射体により反射されるアンチストークス光を計測する、または、光軸を折り返して光源側にアンチストークス光を導く必要がある。図 4.1.9 に示したとおり、反射体により反射されるアンチストークス光を計測する場合、アンチストークス光強度は反射体の素材に大きく依存する。また、現場に存在する反射体は平板とは限らず、

曲面や、様々な形状が複雑に組み合わさっている場合も想定できる。そのような中で、一定の検知基準を満たすリークディテクターを構築することは困難であるため、図 4.2.11 に示すセンシング光学系を考案した。図 4.2.11 に示したセンシング光学系は、BK7 製 45°直角プリズムによりポンプ光とストークス光の光軸を 90°曲げて計測対象ガスに照射し、発生したアンチストークス光を SQ 製 45°直角プリズムにより 90°曲げる構造とした。これにより、光源側へアンチストークス光を導くことが可能となる。プリズム間の距離すなわち計測範囲は、市販の水素ガスリークディテクターのガス吸引ノズル先端と同等の寸法である 10 mm とした。

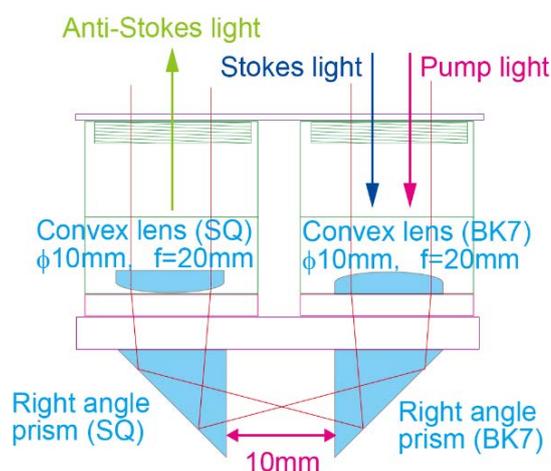


図 4.2.11 センシング光学系の光学配置

光源とセンシング光学系を接続し、計測部までポンプ光およびストークス光を導く伝送光学系については、折り返しミラーを用いる手法と光ファイバーを用いる手法のいずれかが適用可能であると考えられるが、光ファイバーを用いる場合、ファイバーへの送受信光の結合効率や、パルスレーザー光による端面の損傷等の懸念があるため、次のステップにて検討することとし、ここでは折り返しミラーを用いる手法について検討する。

折り返しミラーはポンプ光とストークス光を送信し、アンチストークス光を受信することを考慮し、3波長の光について高い反射率を持つ超広帯域誘多膜平面ミラー(シグマ光機社製 TFMS-2/7)を用いた。超広帯域誘多膜平面ミラーの反射率特性を図 4.2.12 に示す。TFMS-2/7 の適用波長域における平均反射率は 97%以上であり、レーザー耐力は 0.5 J/cm² である。

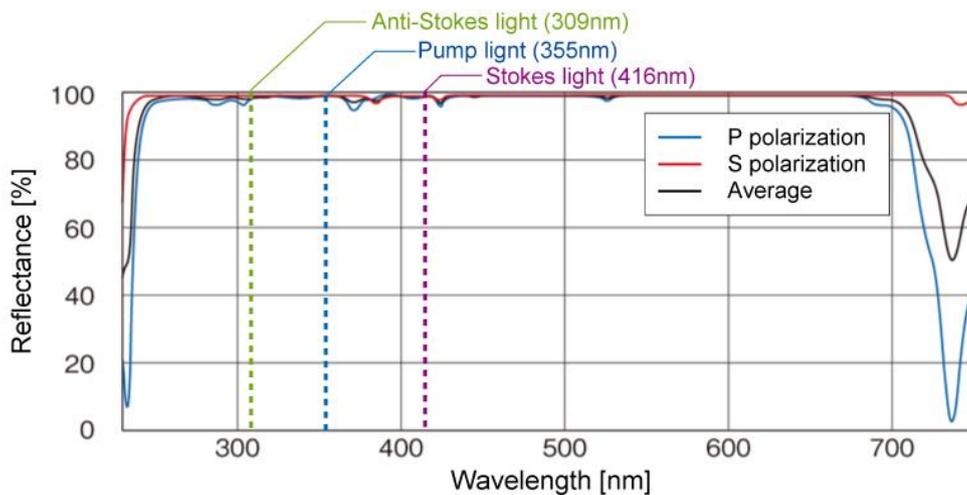


図 4.2.12 超広帯域誘多膜平面ミラー(TFMS-2/7)の反射率特性

折り返しミラーを用いた伝送路として、レーザーメス用の多関節レーザー導光路(波長 10.6 μm 用)を基に、導光路内の反射ミラーとして前述の TFMS-2/7 を使い、7 関節導光路(光路長 1 m)を製作した。導光路の設計図を図 4.2.13 に、外観を図 4.2.14 に示す。

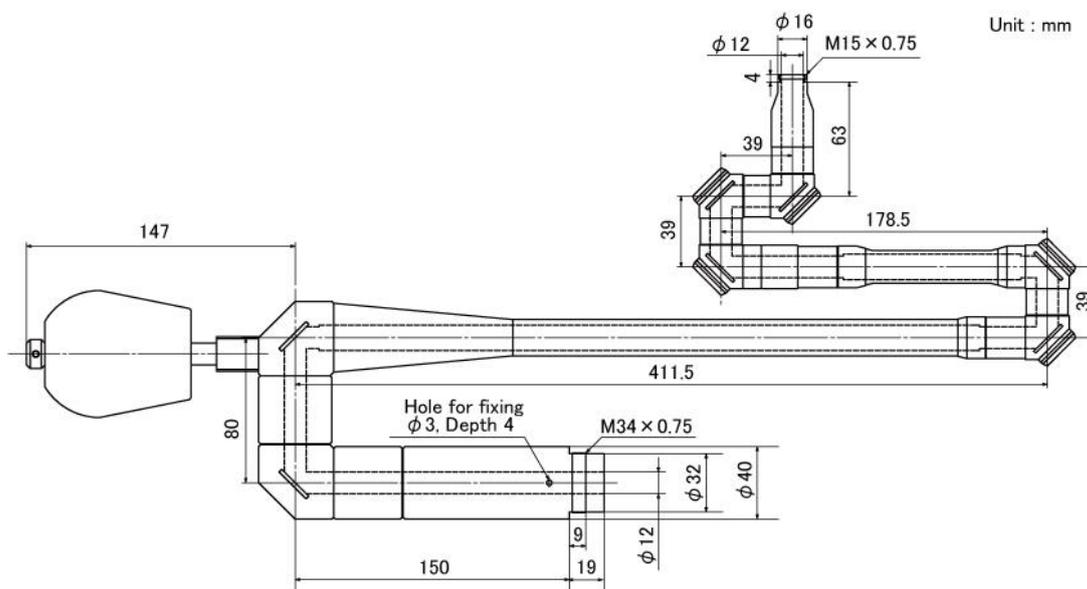


図 4.2.13 7 関節導光路の設計図



図 4.2.14 7 関節導光路の外観

4.2.4 水素ガスリークディテクターの装置構成

前述までの検討結果に基づき、水素ガスリークディテクターを設計製作した。水素ガスリークディテクターにはそれぞれの要素デバイスを接続する光学系が必要であるため、光源と伝送光学系を接続するためのダイクロイックミラーマウント①と伝送光学系とセンシング光学系を接続するダイクロイックミラーマウント②を設計製作した。ダイクロイックミラーマウント①の概要を図 4.2.15 に、ダイクロイックミラーマウント②の概要を図 4.2.16 に示す。

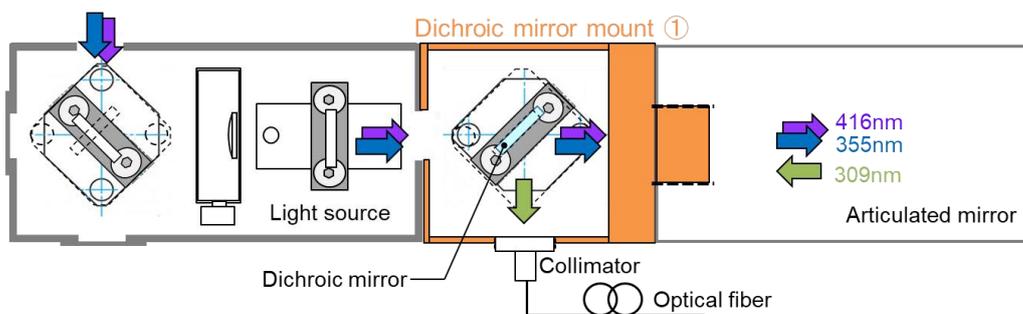


図 4.2.15 ダイクロイックミラーマウント①の概要

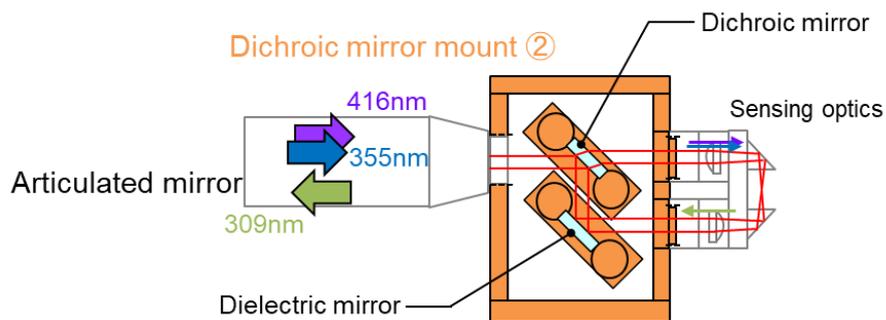


図 4.2.16 ダイクロイックミラーマウント②の概要

図 4.2.15 に示したダイクロイックミラーマウント①は伝送光学系への光導入部にポンプ光とストークス光を透過しアンチストークス光を反射するダイクロイックミラーを配置することにより、光源から出射するポンプ光とストークス光を伝送光学系へ導入し、伝送光学系から光源の方向へ向かって直進するアンチストークス光を分光器へ導く構造とした。図 4.2.16 に示したダイクロイックミラーマウント②はボックス内にポンプ光とストークス光を透過しアンチストークス光を反射するダイクロイックミラーとアンチストークス光を反射する誘電体多層膜ミラーを配置し、計測箇所へポンプ光とストークス光を導き、計測部にて発生したアンチストークス光を伝送光学系へ導く構造とした。ダイクロイックミラーの光学特性を図 4.2.17 に示す。

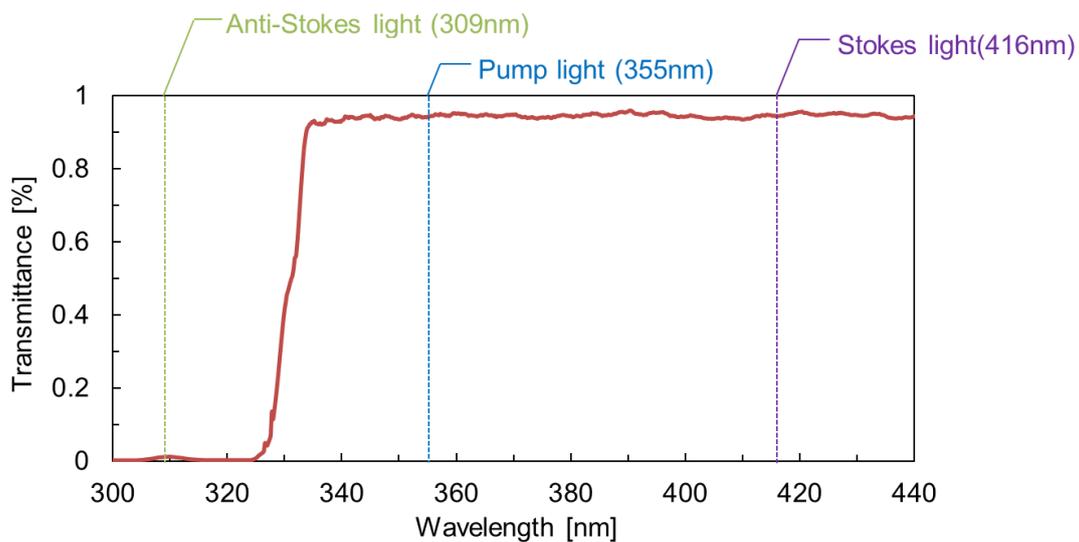


図 4.2.17 ダイクロイックミラーの光学特性

製作したダイクロイックミラーマウントと要素デバイスを接続して水素ガスリークディテクターを構築した。図 4.2.18 に水素ガスリークディテクターの装置本体の外観を、図 4.2.19 に光学系の外観を、図 4.2.20 に水素ガスリークディテクター本体および監視制御部の外観を示す。また、図 4.2.21 に装置使用中のイメージを示す。システム本体の寸法は長さ 600 mm, 幅 320 mm, 高さ 100 mm であり、伝送路の光路長は 1 m である。これに濃度演算ソフトウェアをインストールした任意のノート PC を接続し、水素の計測を行う。この他に本システムにはレーザー装置電源(寸法 長さ 430 mm, 幅 450 mm, 高さ 130 mm)が付属する。

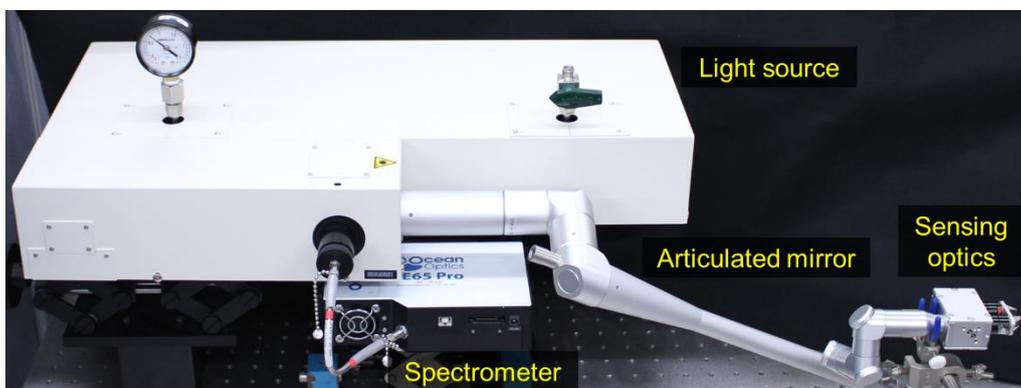


図 4.2.18 水素ガスリークディテクターの外観(カバー有り)

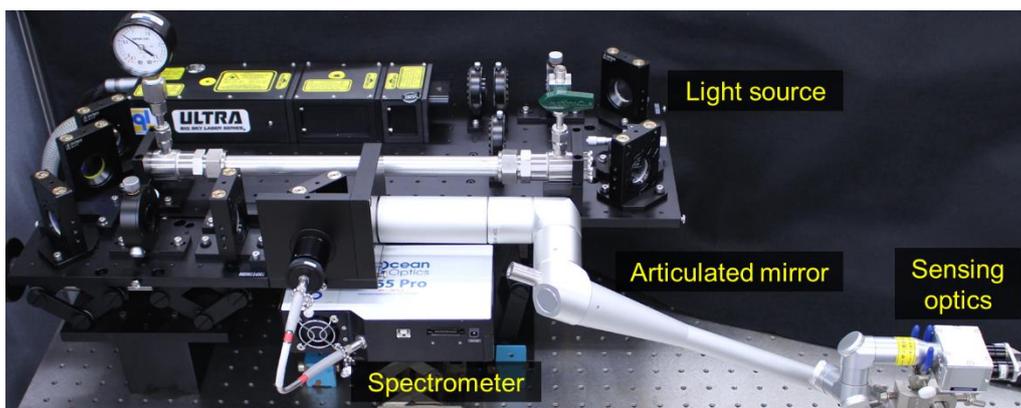


図 4.2.19 水素ガスリークディテクター光学系の外観(カバー無し)

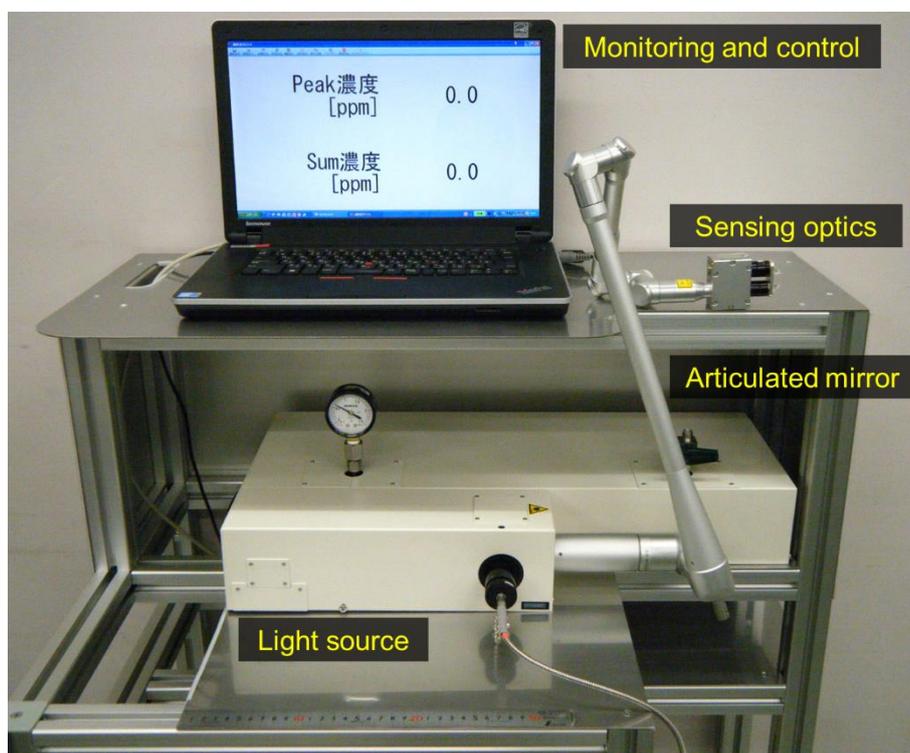


図 4.2.20 水素ガスリークディテクターおよび監視制御部の外観

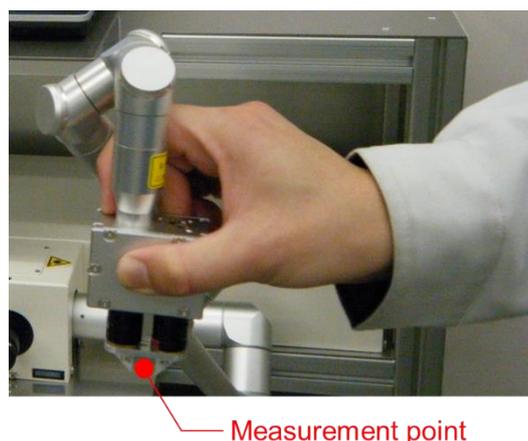


図 4.2.21 装置使用中のイメージ

4.2.5 水素ガスリークディテクターによる水素計測

機能試験として、水素濃度 500 ppm の標準ガス(バランスガス:窒素)を用い水素計測試験を実施した。図 4.2.22 に低濃度水素の計測結果を、図 4.2.23 に水素濃度 500 ppm の場合における計測精度を示す。図 4.2.22 に示す結果は水素濃度を 500 ppm, 400 ppm, 300 ppm, 200 ppm と減少させて計測した結果であり、濃度 100 ppm においてはノイズ信号に対し優位な信号を確認できなかった。グラフの縦軸を光強度の平方根としてプロットし、光強度が水素濃度の 2 乗に比例することを示した。図 4.2.23 に示すグラフ中の青色のプロットは水素濃度を 500 ppm, 計測更新周期を 1 秒として計測した光強度の 60 秒間の経時変化であり、グラフ中緑線はその平均値を示す。赤鎖線は平均値に対し $\pm 15\%$ の光強度を示す。図 4.2.23 に示したとおり計測値のばらつきは平均値に対し $\pm 15\%$ 以内であった。

また、図 4.2.24 に濃度演算ソフトウェアによる水素濃度表示例を示す。図 4.2.24 に示す表示例は、内径 1 mm のノズルから水素濃度 3.5%の標準ガス(バランスガス:窒素)を流量 100 mL/min にて放出し計測した場合の計測結果である。濃度表示のうち Peak 濃度は分光器にて計測した光強度をピーク値にて評価した濃度値であり、Sum 濃度は波長 308~311 nm の範囲の光強度の積分値にて評価した濃度値である。

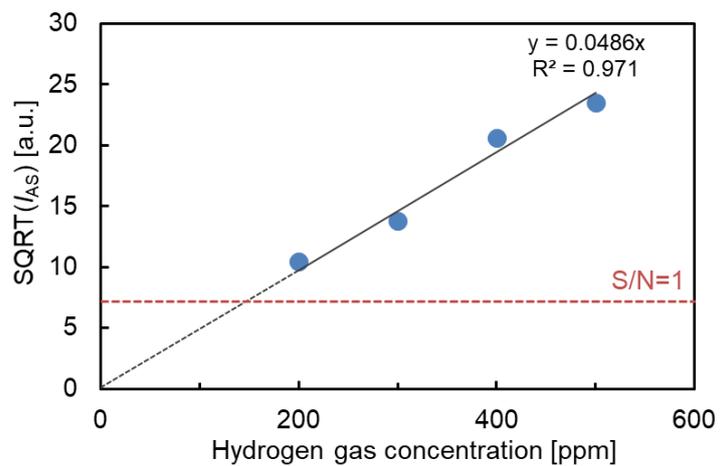


図 4.2.22 低濃度水素計測結果

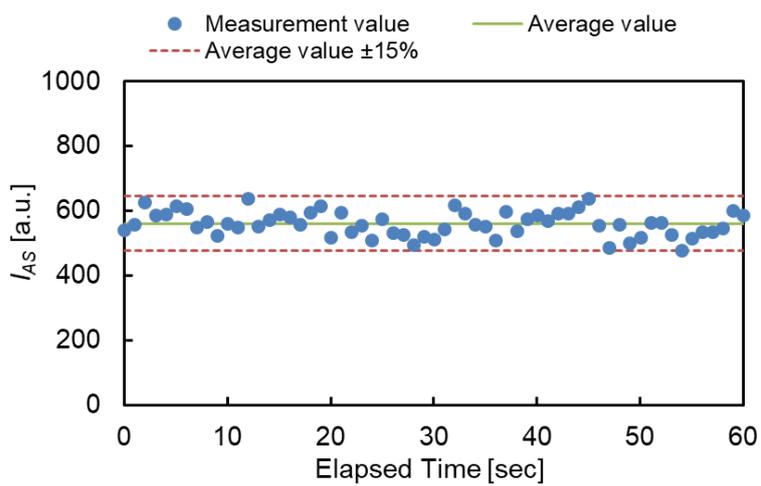


図 4.2.23 水素計測時の計測精度(水素濃度:500 ppm)

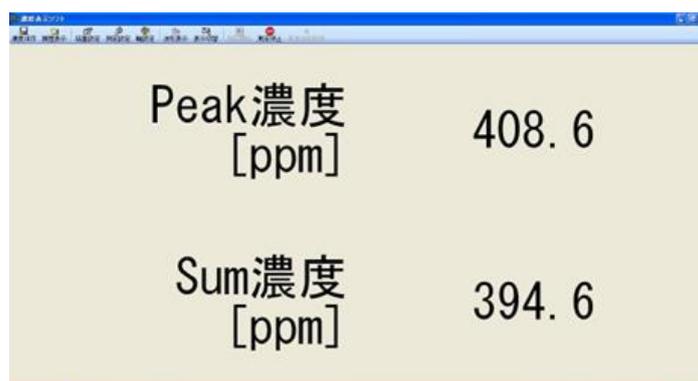


図 4.2.24 濃度表示事例

本研究にて構築した CARS 法による水素ガスリークディテクターと他の水素センサーとの比較を表 4.2.6 に示す。比較は、国内において安全目的で実用化されている水素用センサーである、熱線型半導体式、接触燃焼式、気体熱伝導式の 3 種[73],[74]と、近年開発が進んでいる水素センサーのうち、応答の早かった静電容量式ナノセンサー[44]を挙げて行った。

表 4.2.6 CARS 法を用いた水素ガスリークディテクターと他の水素センサーの性能比較

センサー種	検知濃度範囲	応答速度 [秒]	使用可能温度範囲 [°C]
CARS 法	200 ppm~100 vol%	1 (20 パルス積算)	0 to 30
熱線型半導体式	0.1 ppm~2 vol%	t90 : Less than 20	-10 to 50
接触燃焼式	1000 ppm~4 vol%	t 90 : 5 to 10	-10 to 50
気体熱伝導式	1 ~100 vol%	t 90 : 5 to 10	-10 to 50
静電容量式ナノセンサー	1~4 vol%	t 90: : 1.4	室温

表 4.2.6 に示すとおり、他の水素センサーに比して、CARS 法によるリークディテクターは、応答速度が速く、検出範囲が広いという観点から、有用な計測システムである。CARS 法による水素リークディテクターの使用可能温度範囲は、本研究で適用したレーザー装置の出力の維持が可能な温度範囲に基づき決定したが、レーザー装置を温度調整が可能な筐体に収納することにより、更に広い温度範囲での使用にも対応可能である。

4.2.6 まとめ

CARS(コヒーレントアンチストークスラマン散乱)法を用い、レーザー光を二分岐し、一方の光路にラマンセルを配置し発生させたストークス光と、もう一方の光路に入射したレーザー光をポンプ光として水素に照射し、アンチストークス光を発生させる二軸型光源を考案し、セル長 400 mm のラマンセルを用い、アンチストークス光が最大で得られるポンプ光とストークス光の照射比率を実験的に検証し、照射比率 $R(=I_s/I_p)$ が $0.140 \leq R \leq 0.173$ のとき、アンチストークス光が最大となることを示した。

プリズムを用いたセンシング光学系と 7 関節導光路から成るプローブ、要素デバイスを接続する接続光学系を製作し、最適化した光源と組み合わせ、水素ガスリークディテクターを構築した。構築した装置の計測範囲はセンシング光学系に組み込んだ 2 個のプリズム間距離にあたる、光路長 10 mm の範囲である。

水素ガスリークディテクターの水素計測性能を評価し、濃度 200 ppm 以上で $S/N=1$ 以上の信号を確認することができた。また、濃度 500 ppm の水素を計測時の計測精度は $\pm 15\%$ であった。本試験におけるポンプ光の 20 ショット分の平均値のばらつきは $\pm 2\%$ 程度であったが、ラマンセルで発生させたストークス光のばらつきは $\pm 15\%$ 程度であり、計測値のばらつきはストークス光のばらつきに起因するものと考えられる。このため、今後、ストークス光を安定的に得る手法を検討することにより、計測精度を向上させることが可能であると考えられる。また、本試験では、レーザー 20 ショット分の平均値(計測時間 1 秒)にて評価を実施したが、暗電流によるノイズは(平均回数)^{-1/2} に比例するため、例えばレーザー 100 ショット分の平均値(計測時間 5 秒)で信号を評価すれば、ノイズレベルはおおよそ 1/2 程度に低減可能である。アンチストークス光は濃度の 2 乗に比例するため、濃度が 1/2 になると信号は 1/4 になるため、図 4.3.23 に示した結果から推察すると、その場合においても計測限界は 100 ppm 程度に留まると思われる。また、本研究では、アンチストークス光の検出に CCD 小型分光器を適用したが、フォトダイオードや光電子増倍管を適用することにより、更なる感度、精度の向上が期待できる。

以上の結果から, CARS 法を適用し, 光路長 10 mm の範囲における低濃度水素を計測することにより, アンチストークス光を検知する手法を用いて配管等から漏えいした微量水素の探査が可能であることを示した。

第5章 研究の展開

5.1 ストークス光による局所ガス非接触計測装置

5.1.1 高圧水素噴流内の水素濃度計測

ここでは、3.2節において述べたストークス光による局所ガス非接触手法を用いて実施した、高圧水素噴流内の水素濃度計測について述べる。

水素の安全利用の一環として、高圧水素が漏えいした際の拡散挙動について知見を収集することは非常に重要であるが、これまで、水素噴流内の水素濃度をガス流に影響を与えず計測することは困難であった。本試験により得られた結果は水素の安全利用に有用なデータである。

図 5.1.1 に試験概要を示す。

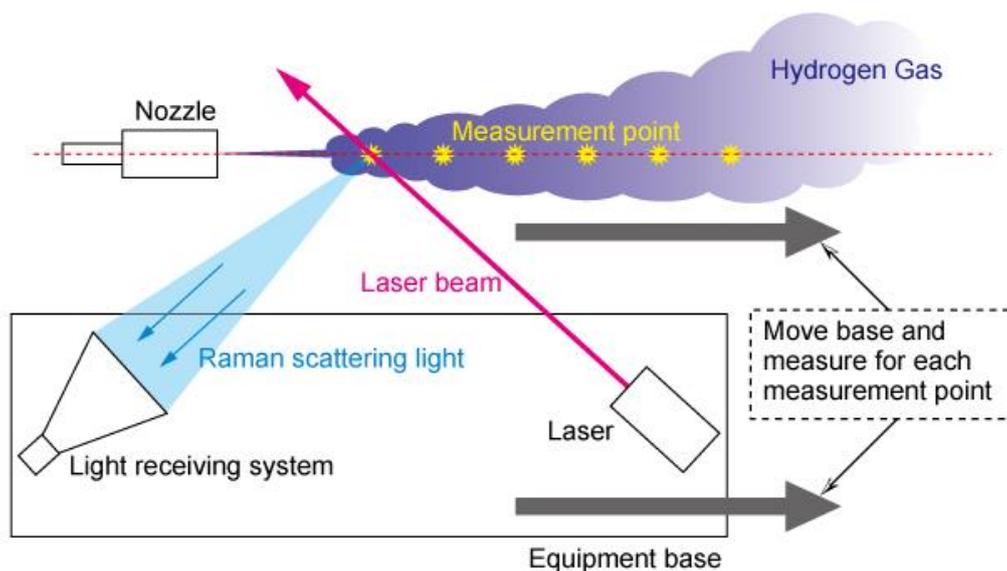


図 5.1.1 高圧水素噴流内水素濃度計測の試験概要

図 5.1.1 に示したノズルの直径 0.2 mm ϕ の噴出口から、背圧 82 MPa の水素を放出させ、放出軸上において放出口と計測箇所間の水平距離を変化させ、水素濃度を計測した。計測を実施した、放出口と計測箇所間の水平距離の一覧を表 5.1.1 に示す。

表 5.1.1 放出口と計測箇所間の水平距離の一覧

放出口と計測箇所間の水平距離 [m]
0.5
0.6
0.7
0.8
0.9
1
1.1
1.2
1.4
1.5
1.6
1.7
1.8
1.9
2

表 5.1.1 に示した位置において計測した水素濃度を図 5.1.2 に示す。図 5.1.2 に示す水素濃度は水素放出を実施した 20 秒ないし 30 秒間の平均水素濃度である。

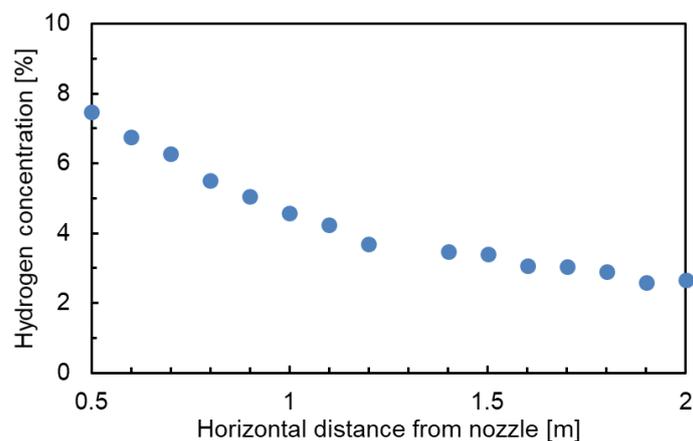


図 5.1.2 各計測点における水素濃度

本試験により、本研究において検討した局所ガス計測手法において、ガス流に影響を及ぼすことなく、遠隔から、噴流内の各計測点の水素濃度計測可能であることを示した。

5.1.2 二酸化炭素濃度計測への応用

これまで、ストークス光を用いた局所ガス非接触計測手法については、1.1 節において述べた理由に鑑み、水素を計測対象として検討を実施したが、ここでは、水素以外のガスへの適用性を確認するため、二酸化炭素を計測対象として計測を実施した。

装置構成を図 5.1.3 に、装置外観を図 5.1.4 に示す。3.2 節において述べた試験装置は、光源と受光器を完全に切り離して設置するため、使用する際には事前にそれらの光軸が計測箇所で交差するよう、精密な調整が必要となる。本試験においては、装置実用の際に光軸調整の煩雑さを軽減するため、光源と受光器を一つの架台に組み付けて一体とする仕様に変更して計測を実施した。

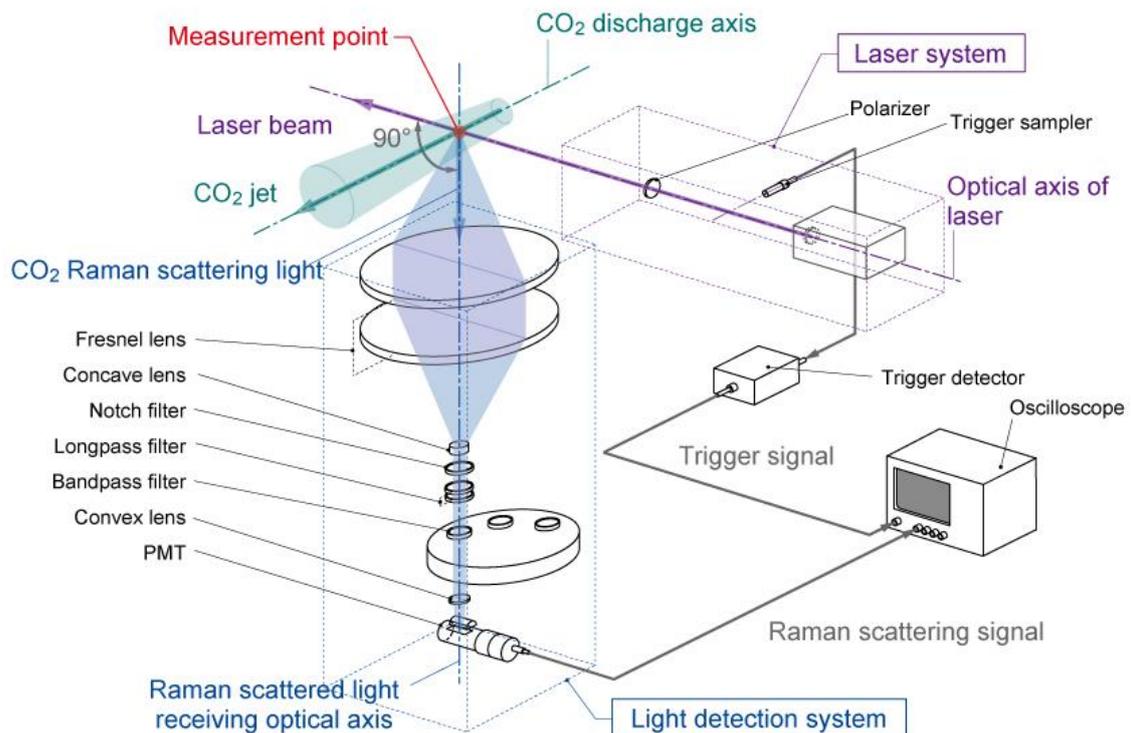


図 5.1.3 二酸化炭素計測の装置構成

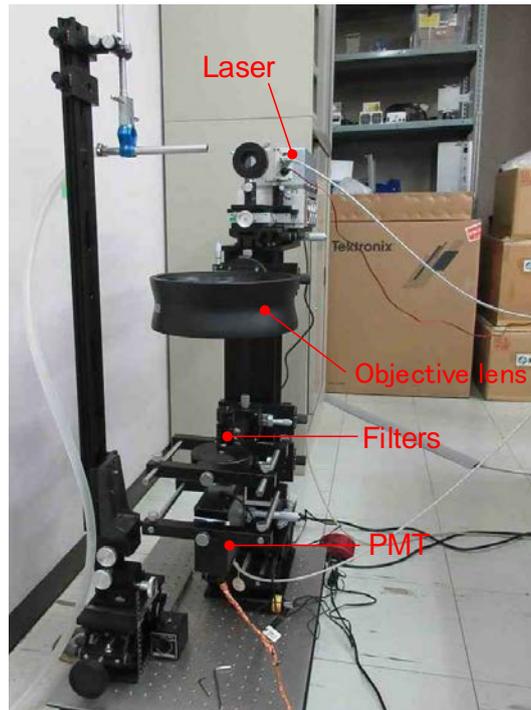


図 5.1.4 装置外観

レーザー光は、発振波長 355 nm の Nd:YVO₄ レーザーを用いた。計測点におけるビーム径は直径 1.0 mm φ である。集光レンズとして、直径 170 mm φ の紫外用フレネルレンズを用い、その配置は、計測点を焦点とする単位共役比デザインとした。集光した光をコリメートし、ノッチフィルターおよびロングパスフィルターによりレーザー波長の光を除去し、バンドパスフィルターにより二酸化炭素のラマン散乱光(波長 372.0 nm および 373.4 nm)のみを選択した。観測領域は、レーザー光軸と受光光軸の交点における直径 1 mm の領域に相当する。

光学フィルター処理を経た光を、光電子増倍管により検出し、帯域 4 GHz の高周波対応オシロスコープによる A/D 変換の後、時間波形の数値データとして取得した。レーザー光と受光光軸の交点に既知濃度の二酸化炭素を充填したガスセルを配置して計測した、信号強度のガス濃度依存性を図 5.1.5 に示す。

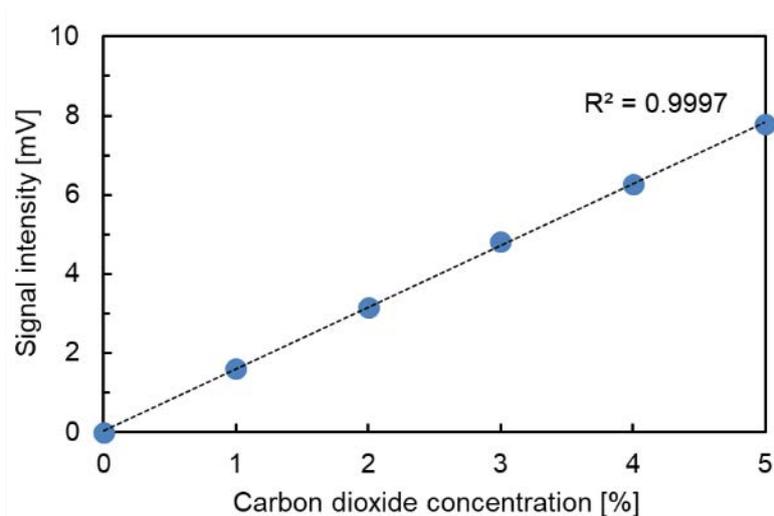


図 5.1.5 ラマン散乱光強度の二酸化炭素濃度依存性

図 5.1.5 に示すとおり、信号強度は二酸化炭素濃度と線形の相関を示した。これにより、本手法による局所ガス計測は水素以外のガスにも適用可能であることが明らかとなった。本結果はラマン効果を示す二酸化炭素以外のガスにも本手法が適用可能であることを示唆している。

5.2 アンチストークス光による局所ガス非接触計測装置

5.2.1 光ファイバー適用の検討

本研究において製作した水素ガスリークディテクターは、光源とセンシング光学系間の光の伝送に、7 関節導光路を用いた。装置の実用に向け、より自由度の高い計測が可能となるよう、伝送光学系への光ファイバーの適用可能性について検討した。

一般的な光ファイバーの端面の構造を図 5.2.1 に示す。光ファイバーの素線はコア、クラッド、コーティングの 3 層から成る。コアはクラッドより屈折率が高く設計されており、屈折率の高い物質から屈折率の低い物質に光を入射する際に、入射角が臨界角に達すると全反射をすることを利用して光を伝送する。素線のままでは取扱いにくいいため、多くの場合、素線を金属、セラミック、樹脂等で製作されたフェルールに接着剤で固定し、更に使用目的に応じたコネクタにフェルールを取付け、端面を研磨して使用する。

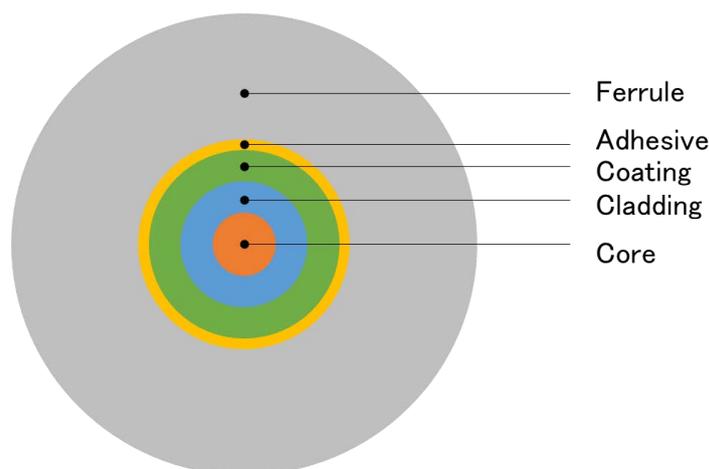


図 5.2.1 光ファイバーの端面の構造

光ファイバーにパルスエネルギーの高いレーザー光を結合する場合、端面の損傷が懸念される。端面の損傷の原因については、ダメージ閾値を超えるレーザー光がコアに入射した場合、または、レーザー光がコアからずれている場合のいずれかの場合が多い。前者は、レーザーのパルスエネルギーとスポットサイズからエネルギー密度を算出し、光ファイバーの仕様のダメージ閾値を比較して、閾値を超過するレーザー光を結合しないように配慮することで回避可能である。後者については、レーザー光が確実にコアに入射されず、コアの周囲、特に素線とフェルルールを接着するために用いる接着剤に入射した場合には、ダメージ閾値よりエネルギー密度が低い場合でも接着が焼損し、そこからコーティング、クラッド、コアと損傷が広がる。これを回避し、光ファイバーにレーザー光を結合するためのコリメータレンズと光ファイバーの端面の位置関係を精密に調整する必要がある。

また、紫外線を伝送する際には、透過率およびコアの劣化にも注意が必要である。現在、様々なニーズに対応する光ファイバーの市販品が用意されており、石英製のコアを用いた、紫外線の透過率が高くソラリゼーション耐性の高い、長寿命 DUV ファイバーなども販売されている。それらの中から、FiberTech Optica 社製のコア径 1000 μm のステップインデックスマルチモード光ファイバー (NA 0.22, 適用波長 180~1200 nm, レーザーダメージ閾値 30 mJ/mm^2) を用い、ストークス光およびポンプ光のカップリング効率の確認試験を実施した。

図 5.2.2 に光ファイバーへの入射光学系の概要を示す。レーザー光，ストークス光の集光点と光ファイバーの端面が一致すると，エネルギー密度がレーザーダメージ閾値を超え端面が損傷する可能性がある。また，前述したように，集光点がコアから外れ接着剤の位置と一致した場合，レーザーダメージ閾値にエネルギー密度が達していても，光ファイバーが損傷してしまう可能性がある。そこでここでは，光ファイバーを集光点より遠方から集光点へ近付けながら，カップリングが最大となるよう，集光レンズと光ファイバー端面の距離を調整した。

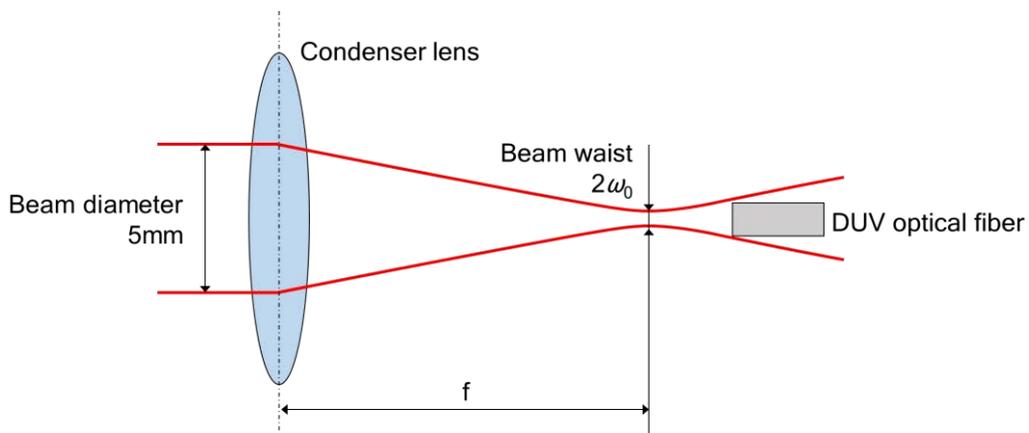


図 5.2.2 入射光学系の概要

最大カップリング効率が得られる位置に光ファイバーの端面を固定し，ポンプ光 (355 nm)，ストークス光 (416 nm) の入射光量に対し，カップリング効率を計測した結果を表 5.2.1 に示す。

表 5.2.1 ポンプ光およびレーザー光強度に対するカップリング効率

ポンプ光 (355 nm)		ストークス光 (416 nm)		ポンプ光 + ストークス光	
入射光強度 [mW]	カップリング 効率 [%]	入射光強度 [mW]	カップリング 効率 [%]	入射光強度 [mW]	カップリング 効率 [%]
55.0	71.09	1.3	76.92	45.5	68.57
57.5	68.52	3.6	80.56	51.0	67.84
58.5	67.52	7.2	80.56	56.3	69.09
60.4	66.89	10.3	75.73	60.6	71.78
61.8	66.34	12.6	79.37	67.2	69.49
62.2	66.56	15.3	77.12	71.4	70.31
62.9	65.82	17.3	76.88	72.6	72.31
64.0	65.78	18.3	78.14	76.0	72.11
64.9	65.64	19.3	79.27	80.3	69.24
65.8	65.20	20.3	82.27	82.3	69.99
66.6	64.71	21.2	80.19	82.4	71.72
67.2	64.14	21.6	79.63	84.2	70.31
67.3	64.34	21.7	79.26	85.0	70.59
68.1	64.02	22.2	79.28	86.4	69.91
69.0	63.33	23.0	79.57	87.4	69.45
—	—	23.0	80.00	88.2	69.61
平均効率	65.99	平均効率	79.05	平均効率	70.15

本試験により、ポンプ光とストークス光の両者を同時に光ファイバーにより伝送する場合、両者の合計が 88.2 mW (パルスエネルギー 8.82 mJ) 以下であれば、光ファイバーの端面を損傷することなく、カップリング効率 70% で伝送可能であることが明らかとなった。

5.2.2 ファイバークローブを用いた水素計測

伝送光学系として光ファイバーを用いる手法を検討するため、図 5.2.3 に示す試験配置においてアンチストークス光の計測試験を実施した。使用した装置の仕様を表 5.2.2 に示す。また、図 5.2.4 に受光光学系配置を、表 5.2.3 に受光系光学素子仕様を示す。

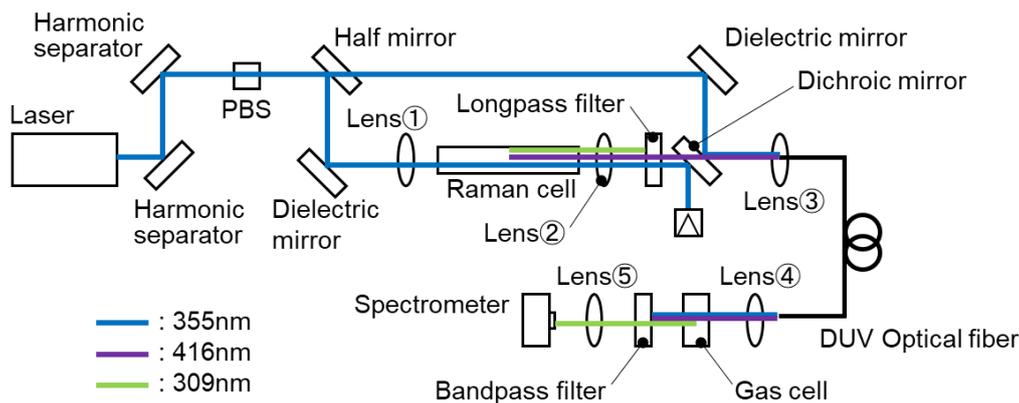


図 5.2.3 光ファイバーを用いたアンチストークス光計測試験配置図

表 5.2.2 光ファイバーを用いたアンチストークス光計測試験装置仕様

装置	仕様
レーザー	
型式 / メーカー	LS-2131 / Lotis Tii
方式	Q-switched Nd:YAG (フラッシュランプ励起)
波長	355 nm
パルスエネルギー	25 mJ 最大
パルス幅	7~9 ns
繰り返し周波数	10 Hz
ラマンセル	
充填ガス	100%水素
光路長	700 mm
集光レンズ 入射側	SQ 製平凸レンズ, f=400 mm
集光レンズ 出射側	BK7 製平凸レンズ, f=400 mm
集光レンズ間距離	800 mm
内径	12 mm
水素充填圧力	0.65 MPa
DUV 透過型光ファイバー	
型式 / メーカー	FiberTech Optica
コア径	1000 μm
N.A.	0.22
適用波長	180~1200 nm
レーザーダメージ閾値	30 mJ/mm ²
分光器	
型式 / メーカー	SPM-002 / Photon Control
波長範囲	200-1090 nm
スリット幅	25 μm

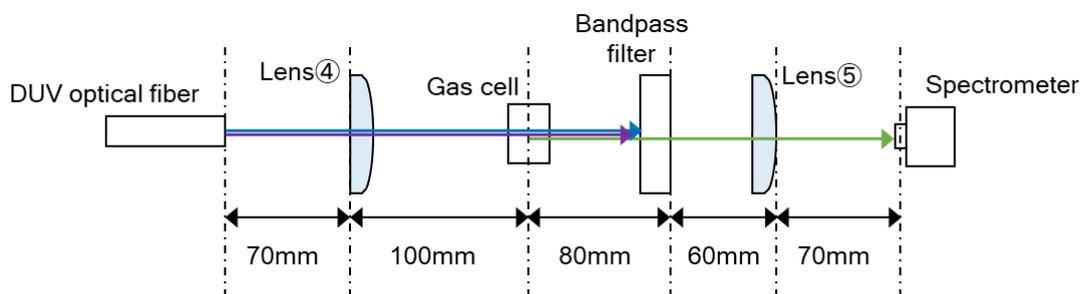


図 5.2.4 受光系光学配置

表 5.2.3 受光系光学素子仕様

名称	型式	メーカー	仕様
レンズ④	LA1131-A	Thorlabs	BK7 製, f=50 mm
レンズ⑤	#48-305	Edmund Optics	SQ 製, f=50 mm
バンドパスフィルター	310FS10-25	Andover	CWL 310 nm FWHM 10 nm

図 5.2.3 に図示したガスセル(光路長 10 mm)内に 100%水素を充填し、充填圧力によりガスセル内の濃度を変化させて水素のアンチストークス光を計測した結果を図 5.2.5 に示す。

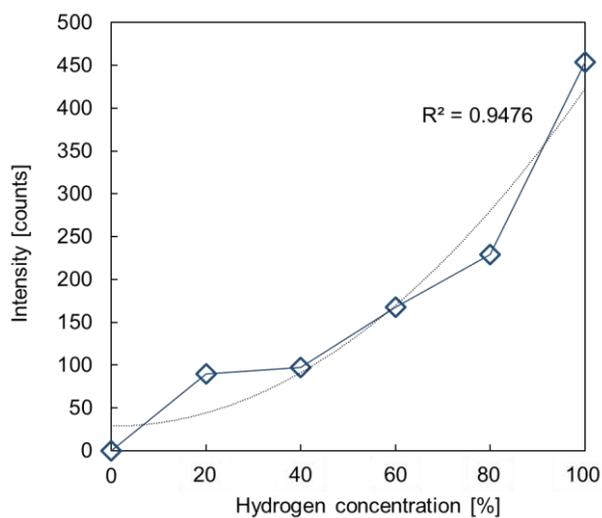


図 5.2.5 光ファイバー伝送による水素計測結果

図 5.2.5 に示すとおり、水素 20%以上においてアンチストークス光が観測された。アンチストークス光は水素濃度の 2 乗に比例するため、2 次の近似曲線と高い相関を示した。本試験結果は、伝送路として光ファイバーを用いることが可能であることを示唆している。本試験に用いた光ファイバーは、端面損傷のリスクを回避するため、光ファイバーとしては比較的コア径の大きい 1000 μm ϕ の光ファイバーを用いたため、小さな曲げ半径にはできなかったものの、多関節ミラーと比べると高い自由度を持つことを確認し、かつ、伝送光学系への光ファイバーの適用性、アンチストークス光の安定計測への指針を得られた。

光ファイバーの適用は、計測の自由度の向上に加え、多関節ミラーに比べ安価である点において、優れているが、実用に向けては、より小さいコア径の光ファイバーの適用可能性、装置の振動等による光軸のずれによる光ファイバーの端面の損傷を回避するための結合光学系、また、光ファイバーの振動が計測に及ぼす影響等について今後検討する必要がある。

第6章 結論

本研究では、光により空間中の局所におけるガス非接触計測を実現することを目的とし、その手法について検討を実施した。多くのガスがラマン効果を示すが、そのうち次世代エネルギーとして期待されている水素が他のガス分子に比べ強いラマン効果を示すことに着目し、水素を計測対象として、ラマン散乱のストークス光、または、アンチストークス光を捉えることにより、非接触で局所計測を可能とする手法に関する検討を行った。

ストークス光を捉える手法においては、ラマンライダー技術を応用し、送受信光学系を分離して配置するバイスタティック方式のライダーにより、レーザー光を 1 mm ϕ として計測箇所に照射し、レーザー光の偏光面に対し直交する方向から、集光レンズとして開口径 170 mm, 焦点距離 230 mm のフレネルレンズを適用し、受光系視野で特定の奥行位置に焦点を持たせ、水素のラマン散乱光を計測する手法を考案した。計測箇所とフレネルレンズの離隔距離を 750 mm として、水素濃度 1000 ppm(窒素バランス)の標準ガスを用いて水素検出性能および空間分解能を検証した。その結果、計測時間を 1 秒として、濃度 100 ppm 以上においてラマン信号強度が水素濃度に対し良好な線形の相関を示す高感度、高速計測を実現した。計測範囲について評価した結果、試験に用いた装置構成により、幅 7 mm, 高さ 1 mm, 奥行 1 mm の範囲のラマン散乱光を受光していることを確認し、従来のモノスタティック方式のライダーでは実現困難な高空間分解能を実現した。

本研究で得られた検討結果に基づき、高圧水素噴流内の水素濃度を実測し、更に、二酸化炭素を計測することにより、水素以外のガスにも本手法が適用可能であることを示した。

本研究において検討したバイスタティック方式のライダーは、装置構成や光軸調整が複雑であり、多くの人々が手軽に用いることは困難であるが、これまでに実現が不可能であった、流体中のごく一部のガス濃度を知ることが可能であり、様々な条件におけるガスの挙動の解明や、ガスを扱う装置の仕様最適化等に資する新しい手法であるため、今後、それらの研究に本研究の成果が活用されることを願う。

また、計測箇所の背後直近にレーザー誘起蛍光を発する物体が存在する場合に、レーザー誘起蛍光を回避して水素の漏えい位置探査を行う方法として、レーザー光より短波長側に発生するアンチストークス光を捉える手法の適用可能性を検討した。本研究において、常温、大気圧下においてガスのアンチストークス光を発生させるため、CARS (Coherent Anti-Stokes Raman Spectroscopy: コヒーレントアンチストークスラマン散乱) 法を適用し、レーザー光(ポンプ光)とストークス光を同時に水素に照射することにより、アンチストークス光を発生させた。

レーザー光をラマンセルに照射し、発生したストークス光と、ストークス光に変換されずにラマンセルを透過したレーザー光をポンプ光として、計測対象の水素に照射し、アンチストークスを発生させる、一軸型光源を用い、計測対象ガスを水素として基礎試験を実施し、CARS 法により低濃度水素ガスの計測が可能であること、また、計測箇所の背後に反射体を設置してアンチストークス光強度の材料依存性について一連の知見を得た。

試験を実施する中で、一軸型光源では、ラマンセルに入射するレーザー光の強度を増加させても、ラマンセルを透過するレーザー光(ポンプ光)の強度が増加しないことが確認された。CARS 法により発生するアンチストークス光強度は、ストークス光に比例し、ポンプ光の 2 乗に比例するため、ポンプ光強度を増加させることは、装置感度向上に繋がる。このため、レーザー光を二分岐し、一方の光路にラマンセルを配置してストークス光を発生させ、もう一方の光路に入射するレーザー光をポンプ光として計測対象ガスに照射する、二軸型光源を考案した。実用化を見据え、ラマンセルのセル長を 400 mm として光源を構築し、レーザー光強度とラマンセルへの水素充填圧力を変化させて試験を行い、アンチストークス光が最大で得られるポンプ光とストークス光の比率を明らかにした。

また、2 個のプリズムを用い、プリズム間の距離を 10 mm として、センシング光学系を構築した。これにより、プリズム間の 10 mm に存在する水素を計測する。さらに、7 枚のミラーを用いた 7 関節導光路とセンシング光学系と接続して、ガス漏えい位置探査のためのプローブを製作した。

最適化した二軸型光源とプローブを組み合わせ、水素ガスリークディテクターを製作し、計測時間を 1 秒として、水素濃度 200 ppm 以上において水素の検知を実現し、濃度 500 ppm において計測精度が±15%であることを検証した。

本研究により、CARS 法を適用し、光路長 10 mm の範囲において、水素の高感度、高速計測が可能であることが示され、アンチストークス光を検知する手法を用いて配管等から漏えいした微量水素の探査が可能であることが明らかになった。

加えて、実用化の際の装置の取り回しを考慮し、7 関節導光路の代替として光ファイバーの適用性を確認するため、コア径 1000 μm の耐紫外光ファイバーを用い、ポンプ光とストークス光を伝送する手法について検討した。その結果、両者のパルスエネルギーの合計が 8.82 mJ 以下において、カップリング効率 70%でポンプ光およびストークス光が伝送可能であることを明らかにし、光ファイバーにより伝送したポンプ光およびストークス光を水素に照射してアンチストークス光を計測した結果、濃度 20%以上で水素の検知が可能であった。光ファイバーの適用については、本研究における成果を基に、更なる検討を重ねることにより、光ファイバープローブの実現が可能である。

このように、本研究では、ラマン効果を用い、局所ガスを非接触計測する手法について検討を行った。これまでに実現が困難であった流れ中のガス計測や、これまでにない方法によるガス漏えい位置の探査を可能とするこれらの手法が、流体の挙動の解明や、ガスを扱う施設の保安などに役立つことを願う。

参考文献

- [1] 安岡澄人:「スマート農業の推進」, 日本ロボット学会誌, Vol.35, No.5, pp.362-365 (2017)
- [2] 森田明雄, 廣野祐平, 切岩祥和, 齋藤明広, 甲斐剛, 小池誠, 中野敬之, 二川雅登, 名田和義, 平塚伸:「静岡のスマート農業の今とこれから」, 日本土壌肥科学雑誌, 第 91 巻, 第 2 号, pp.106-111 (2020)
- [3] A.T. Güntner, S. Abegg, K. Königstein, P.A. Gerber, A. Schmidt-Trucksäss, and S.E. Pratsinis : “Breath sensors for health monitoring”, ACS Sensors, 4, 2, pp.268-280 (2019)
- [4] N. Nasiri and C. Clarke : “Nanostructured gas sensors for medical and health applications: Low to high dimensional materials”, Biosensors, 9(1), 43 ; <https://doi.org/10.3390/bios9010043> (2019)
- [5] 申ウソク, 伊藤敏雄, 伊豆典哉:「ガスセンサを用いたヘルスケアセンシング技術の開発」, Synthesiology, 第 8 巻, 第 4 号, pp.214-222 (2015)
- [6] 新コスモス電機技術情報, <https://www.new-cosmos.co.jp/tec/sensor/>
- [7] T. Fujii and T. Fukuchi eds. : “Laser remote sensing”, CRC Press, Florida (2005)
- [8] C. Weitkamp ed. : “Lidar”, Springer, New York (2004)
- [9] 清水厚:「LIDAR ネットワークによる対流圏エアロゾルの広域観測」, 電気学会誌, Vol.136, No.8, pp.530-533 (2016)
- [10] 岩井宏徳, 石井昌憲, 水谷耕平:「ドップラーLIDAR による風計測と気象予測への応用」, 電気学会誌, Vol.136, No.8, pp.534-537 (2016)
- [11] 江尻省, 中村卓司:「共鳴散乱 LIDAR による超高層大気の観測」, 電気学会誌, Vol.136, No.8, pp.538-541 (2016)
- [12] 篠野雅彦:「イメージング蛍光 LIDAR による海底サンゴの観測」, 電気学会誌, Vol.136, No.8, pp.542-545 (2016)
- [13] 福地哲生, 名雪琢弥, 藤井隆, 根本孝七, 竹内延夫:「大気中 O₃・NO₂ 濃度の DIAL 計測における測定誤差評価」, 電気学会論文誌 C, Vol.124, No.5, pp.1100-1105 (2004)
- [14] 福地哲生, 名雪琢弥, 藤井隆, 根本孝七:「ラマン散乱とミー散乱を併用したレーザレーダを用いた大気観測」, 電気学会論文誌 C, Vol.123, No.10, pp.1714-1720 (2003)
- [15] E.H. Synge : “A method of investigating the higher atmosphere”, The London, Edinburgh, and Dublin Philosophical Magazine and Journal of Science, Vol.9, Issue 60, pp.1014-1020 (1930)
- [16] M.A. Tuve, E.A. Johnson and O.R. Wulf : “A new experimental method for study of the upper atmosphere”, Journal of Geophysical Research, Vol.40, Issue 4, pp.452-454 (1935)
- [17] E.O. Hulburt : “Observations of a searchlight beam to an altitude of 28 kilometers”, Journal of the Optical Society of America, Vol.27, Issue 11, pp.377-382 (1937)

- [18] E.A. Johnson, R.C. Meyer, R.E. Hopkins, and W.H. Mock : “The measurement of light scattered by the upper atmosphere from a search-light beam”, *Journal of the Optical Society of America*, Vol.29, Issue 12, pp.512-517 (1939)
- [19] R. Bureau : “La météorologie”, 3, p.292 (1946)
- [20] W.E.K. Middleton and A.F. Spilhaus : “Meteorological instruments”, University of Toronto Press, Toronto (1953)
- [21] T.H. Maiman : “Stimulated optical radiation in ruby”, *Nature*, 187, pp.493-494 (1960)
- [22] F.J. McClung and R.W. Hellwarth : “Giant optical pulsations from ruby”, *Applied Optics*, Vol.1, Issue S1, pp.103-105 (1962)
- [23] G. Fiocco and L. Smullin : “Detection of scattering layers in the upper atmosphere (60-140 km) by optical radar”, *Nature*, Vol.199, pp.1275-1276 (1963)
- [24] M.G.H. Ligda : “Meteorological observations with pulsed laser radar”, *Proc. 1st Conf. Laser Technology*, San Diego, pp.63-72 (1963)
- [25] R.M. Schotland : “The determination of vertical profile of atmospheric gases by a ground based optical radar”, *Proc. 3rd Sym. on RS of Environment*, pp.215-224 (1964)
- [26] D.A. Leonard : “Observation of Raman scattering from the atmosphere using a pulsed nitrogen ultraviolet laser”, *Nature*, 216, pp.142-143 (1967)
- [27] M.R. Bowman, A.J. Gibson and M.C.W. Stanford : “Atmospheric sodium measured by a tuned laser radar”, *Nature*, 221, pp.456-457 (1969)
- [28] R.M. Huffaker : “Laser doppler detection systems for gas velocity measurement”, *Applied Optics*, Vol.9, Issue 5, pp.1026-1039 (1970)
- [29] R.M. Measures and M. Bristow : “The development of a laser fluoro-sensor for remote environmental probing”, *Canadian Aeronautics and Space Journal*, December, pp.421-422 (1971)
- [30] 川嶋利幸, 栗田隆史, 関根尊史, 渡利威士:「半導体レーザー励起大出力全固体レーザーの進展」, *応用物理*, 85 卷, 5 号, pp.411-416 (2016)
- [31] 椿本孝治, 吉田英次, 藤田尚徳, 中塚正大:「極端紫外光発生用高繰り返し固体レーザー装置の開発」, *レーザー研究*, 34 卷, 9 号, pp.628-632 (2006)
- [32] H. Kalaycıoğlu, P. Elahi, Ö. Akçaalan, F.Ö. Ilday : “High-repetition-rate ultrafast fiber lasers for material processing”, *IEEE Journal of Selected Topics in Quantum Electronics*, Vol.24, Issue 3 ; Article Sequence Number 8800312 (2017)
- [33] C. Baumgarten, M. Pedicone, H. Bravo, H. Wang, L. Yin, C.S. Menoni, J.J. Rocca, and B.A. Reagan : “1 J, 0.5 kHz repetition rate picosecond laser”, *Optics Letters*, Vol.41, Issue 14, pp.3349-3342 (2016)
- [34] M. Huang, S. Li, P. Cai, G. Hou, T.I. Su, W. Chen, C.Y. Hong and D. Pan : “Germanium on silicon avalanche photodiode”, *IEEE Journal of Selected Topics in Quantum Electronic*, Vol.24, Issue 2 ; Article Sequence Number 3800911 (2018)

- [35] A. Riedo, M. Tulej, U. Rohner and P. Wurz : “High-speed microstrip multi-anode multichannel plate detector system”, *Review of Scientific Instruments*, Vol.88, Issue 4 ; 045114 (2017)
- [36] M. Murayama, Y. Nakayama, K. Yamazaki, Y. Hoshina, H. Watanabe, N. Fuutagawa, H. Kawanishi, T. Uemura and H. Narui : “Watt-class green (530 nm) and blue (465 nm) laser diodes”, *Physica Status Solidi A*, 215 ; 1700513 (2017)
- [37] S.M. Islam, K. Lee, J. Verma, V. Protasenko, S. Rouvimov, S. Bharadwaj, H.G. Xing and D. Jena : “MBE-grown 232-270 nm deep-UV LEDs using monolayer thin binary GaN/AlN quantum heterostructures”, *Applied Physics Letters*, 110 ; 041108 (2017)
- [38] 二宮英樹, 朝日一平, 杉本幸代, 島本有造:「ラマン散乱効果を利用した水素ガス濃度遠隔計測技術の開発」, *電気学会論文誌 C*, Vol.129, No.7, pp.1181-1185 (2009)
- [39] 朝日一平, 二宮英樹, 杉本幸代:「低出力レーザによる水素ガス濃度遠隔計測」, *電気学会論文誌 C*, Vol.130, No.7, pp.1145-1150 (2010)
- [40] 荻田将一, 杉本幸代, 朝日一平, 椎名達雄:「昼間屋外計測可能なマルチガスマン LIDAR の開発」, 第 38 回レーザセンシングシンポジウム予稿集, レーザセンシング学会, pp.64-65 (2020)
- [41] 川合弘敏:「水素エネルギー技術」, *電気学会論文誌 D*, Vol.135, No.5, p.6 (2015)
- [42] 再生可能エネルギー・水素等関係閣僚会議:「水素基本戦略」, p.24 (2017)
- [43] 水素・燃料電池戦略協議会:「水素・燃料電池戦略ロードマップ～水素社会実現に向けた産学官のアクションプラン～」, p.33 (2019)
- [44] G.B. Pour and L.F. Aval : “Monitoring of hydrogen concentration using capacitive nanosensor in a 1% H₂-N₂ mixture”, *Micro & Nano Letters*, Vol.13, Issue 2, pp.149-153 (2018)
- [45] G.B. Pour, L.F. Aval, S. Eslami : “Sensitive capacitive-type hydrogen sensor based on Ni thin film in different hydrogen concentrations”, *Current Nanoscience*, Vol.14, No.2, pp.136-142 (2018)
- [46] G.B. Pour, L.F. Aval, S. Eslami : “Influence of oxide film surface morphology and thickness on the properties of gas sensitive nanostructure sensor”, *Indian Journal of Pure & Applied Physics*, Vol.57, pp.743-749 (2019)
- [47] G.B. Pour and L.F. Aval : “Highly sensitive work function hydrogen gas sensor based on PdNPs/SiO₂/Si structure at room temperature”, *Results in Physics*, Vol.7, pp.1993-1999 (2017)
- [48] Y. Yue, H. Ding, and C. Chen : “Optical hydrogen sensors based on silica self-assembled mesoporous microspheres”, *International Journal of Hydrogen Energy*, Vol.46, Issue 1, pp.1403-1410 (2021)
- [49] H. Li, Y. Li, K. Wang, L. Lai, X. Xu, B. Sun, Z. Yang and D. Guifu : “Ultra-high sensitive micro-chemo-mechanical hydrogen sensor integrated by palladium-based driver and high-performance piezoresistor”, *International Journal of Hydrogen Energy*, Vol.46, Issue 1, pp.1434-1445 (2021)

- [50] Z. Ye, Z. Li, J. Dai, Y. Qin, G. Wang, Z. Yuan and M. Yang : “Hydrogen sensing performance investigations with optical heating and sensing element surface modification”, *International Journal of Hydrogen Energy*, Vol.46, Issue 1, pp.1411-1419 (2021)
- [51] E. Herkert, F. Sterl, N. Strohfeldt, R. Walter and H. Giessen : “Low-cost hydrogen sensor in the ppm range with purely optical readout”, *ASC Sensors*, 5, pp.978-983 (2020)
- [52] X. Zhou, F. Ma, H. Ling, B. Yu, W. Peng and Q. Yu : “A compact hydrogen sensor based on the fiber-optic Fabry-Perot interferometer”, *Optics & Laser Technology*, Vol.124 ; 105995 (2020)
- [53] S. Matsuura, N. Yamasaku, Y. Nishijima, S. Okazaki and T. Arakawa : “Characteristics of highly Sensitive hydrogen sensor based on Pt-WO₃/Si microring resonator”, *Sensors*, Vol.20, Issue 1, 96 ; doi:10.3390/s20010096 (2020)
- [54] B. Du, J. He, M. Yang, Y. Wang, X. Xu, J. Wang, Z. Zhang, F. Zhang, K. Guo and Y. Wang : “Highly sensitive hydrogen sensor based on an in-fiber Mach-Zehnder interferometer with polymer infiltration and Pt-loaded WO₃ coating”, *Optics Express*, Vol.29, Issue 3, pp.1411-1419 (2021)
- [55] D. Punetha, M. Kar and S.K. Pandey : “A new type low-cost, flexible and wearable tertiary nanocomposite sensor for room temperature hydrogen gas sensing”, *Scientific Reports*, 10 ; 2151 (2020)
- [56] M. Shafa, S.A. Aravindh, M.N. Hedhili, S.T. Mahmoud, Y. Pan, T.K. Ng, B.S. Ooi and A. Najjar : “Improved H₂ detection performance of GaN sensor with Pt/Sulfide treatment of porous active layer prepared by metal electroless etching”, *International Journal of Hydrogen Energy*, Vol.46, Issue 5, pp.4614-4625 (2021)
- [57] J. Tian, H. Jiang, X. Deng, L. Zhang, J. Zhang, X. Zhao and W. Zhang : “Zero drift suppression for PdNi nano-film hydrogen sensor by vacuum annealing”, *International Journal of Hydrogen Energy*, Vol.45, Issue 28, pp.14594-14601 (2020)
- [58] S. Dhall and B.R. Mehta : “Room temperature hydrogen gas sensor using candle carbon soot”, *International Journal of Hydrogen Energy*, Vol.45, Issue 29, pp.14997-15002 (2020)
- [59] X.T. Nguyen, V.D. Nguyen, V.T. Nguyen, M.H. Chu, V.H. Nguyen and D.H. Nguyen : “Effective monitoring and classification of hydrogen and ammonia gases with a bilayer Pt/SnO₂ thin film sensor”, *International Journal of Hydrogen Energy*, Vol.45, Issue 3, pp.2418-2428 (2020)
- [60] F. Wang, K. Hu, H. Liu, Q. Zhao, K. Wang and Y. Zhang : “Low temperature and fast response hydrogen gas sensor with Pd coated SnO₂ nanofiber rods”, *International Journal of Hydrogen Energy*, Vol.45, Issue 11, pp.7234-7242 (2020)
- [61] A.V. Agrawal, R. Kumar, G. Yang, J. Bao, M. Kumar and M. Kumar : “Enhanced adsorption sites in monolayer MoS₂ pyramid structures for highly sensitive and fast hydrogen sensor”, *International Journal of Hydrogen Energy*, Vol.45, Issue 15, pp.9268-9277 (2020)
- [62] A.N.A. Anasthasiya, E. Prabhu, V. Jayaramana and K.I. Gnanasekara : “Wide range H₂ sensors for process streams, based on multilayered Pd thin films dispersed with Ag nanoparticles and chromium as buffer layer”, *International Journal of Hydrogen Energy*, Vol.45, Issue 41, pp.22195-22203(2020)

- [63] S. Kim, Y. Song, T.Y. Hwang, J.H. Lim and Y.H. Cho : “Facial fabrication of an inorganic/organic thermoelectric nanocomposite based gas sensor for hydrogen detection with wide range and reliability”, *International Journal of Hydrogen Energy*, Vol.44, Issue 21, pp.11266-11274 (2019)
- [64] S. Mao, H. Zhou, S. Wu, J. Yang, Z. Li, X. Wei, X. Wang, Z. Wang and J. Li : “High performance hydrogen sensor based on Pd/TiO₂ composite film”, *International Journal of Hydrogen Energy*, Vol.43, Issue 50, pp.22727-22732 (2018)
- [65] S.G. Leonardi, A. Bonavita, N. Donato and G. Neri : “Development of a hydrogen dual sensor for fuel cell applications”, *International Journal of Hydrogen Energy*, Vol.43, Issue 26, pp.11896-11902 (2018)
- [66] K. Hwang, A. T-Raissi and N. Qin : “Effect of pigment concentration and particle size of TiO₂ support on performance of chemochromic hydrogen tape sensor”, *International Journal of Hydrogen Energy*, Vol.43, Issue 20, pp.9877-9883 (2018)
- [67] S. Kim : “Capacitance response characteristics of hydrogen sensor with tantalum oxide dielectric layer”, *International Journal of Hydrogen Energy*, Vol.43, Issue 42, pp.19810-19815 (2018)
- [68] J.A. Woo, D.T. Phan, Y.W. Jung and K.J. Jeon : “Fast response of hydrogen sensor using palladium nanocube-TiO₂ nanofiber composites”, *International Journal of Hydrogen Energy*, Vol.42, Issue 29, pp.18754-18761 (2017)
- [69] X. Luo, K. You, Y. Hu, S. Yang, X. Pan, Z. Wang, W. Chen and H. Gu : “Rapid hydrogen sensing response and aging of α -MoO₃ nanowires paper sensor”, *International Journal of Hydrogen Energy*, Vol.42, Issue 12, pp.8399-8405 (2017)
- [70] S. Dhall, K. Sood and R. Nathawat : “Room temperature hydrogen gas sensors of functionalized carbon nanotubes based hybrid nanostructure: Role of Pt sputtered nanoparticles”, *International Journal of Hydrogen Energy*, Vol.42, Issue 12, pp.8392-8398 (2017)
- [71] S.W. Jung, E.K. Lee, J.H. Kim, S.Y. Lee : “High-concentration Nafion-based hydrogen sensor for fuel-cell electric vehicles”, *Solid State Ionics*, Vol.344 ; 115134 (2020)
- [72] C.H. Wu, Z. Zhu, H.M. Chang, Z.X. Jiang, C.Y. Hsieh and R.J. Wu : “Pt@NiO core-shell nanostructure for a hydrogen gas sensor”, *Journal of Alloys and Compounds*, Vol.814, 25 ; 151815 (2020)
- [73] 鈴木健吾:「各種ガスセンサと水素検知・警報システム」, *日本燃焼学会誌*, Vol.61, No.195, pp.30-36 (2019)
- [74] 北口久雄:「水素用ガスセンサの現状と課題」, *水素エネルギーシステム*, Vol.30, No.2, pp.35-40 (2005)
- [75] T. Hübert, L. Boon-Brett, G. Black, U. Banach : “Hydrogen sensors – A review”, *Sensors and Actuators B: Chemical*, Vol.157, Issue 2, pp.329-352 (2011)
- [76] 井上雅弘, 月川久義, 金山寛, 松浦一雄:「室内における漏洩水素の拡散に関する実験的研究」, *水素エネルギーシステム*, Vol.33, No.4, pp.32-43 (2008)

- [77] 国立研究開発法人産業技術総合研究所:「平成 27 年度水素ネットワーク構築導管保安技術調査(水素拡散挙動調査)報告書」, 経済産業省調査事業報告書 (2016)
- [78] E.I. Voronina, V.E. Privalov and V.G. Shemanin : “Probing hydrogen molecules with a laboratory Raman lidar”, *Technical Physics Letters*, 30, pp.178-179 (2004)
- [79] A.J. Ball : “Investigation of gaseous hydrogen leak detection using Raman scattering and laser - induced breakdown spectroscopy”, Master's Thesis, University of Florida (2005)
- [80] A. Liméry, N. Cézard, D. Fleury, D. Goular, C. Planchat, J. Bertrand and A. Hauchecorne : “Raman lidar for hydrogen gas concentration monitoring and future radioactive waste management”, *Optics Express*, Vol.25, Issue 24, pp.30636-30641 (2017)
- [81] I.Y. Choi, S.H. Baik, Y.S. Choi : “Remotely measuring the hydrogen gas by using portable Raman lidar system”, *Optica Applicata*, Vol.51, No.1, pp.37-49 (2021)
- [82] 濱口宏夫, 平川暁子:「ラマン分光法」, 学会出版センター, 東京, p18 (1988)
- [83] R.M. Measures : “Laser remote sensing”, John Wiley and Sons, New York, p.108 (1984)
- [84] M.D. Levenson, 狩野覚:「非線形レーザー分光学」, 第 1 刷, オーム社, 東京, pp.159-212 (1988)
- [85] J.W. Nibler : “Coherent anti-Stokes Raman scattering of gases”, in “Non-linear Raman spectroscopy and its chemical applications”, W. Kiefer and D.A. Long, eds., Springer Netherlands: Heidelberg, Germany, pp.261-280 (1982)
- [86] J.P. Taran : “Coherent anti-Stokes Raman scattering”, in “Non-linear Raman spectroscopy and its chemical applications”, W. Kiefer and D.A. Long, eds., Springer Netherlands: Heidelberg, Germany, 1982, pp.281-323 (1982)
- [87] J.W. Nibler and G.V. Kinghten : “Coherent anti-Stokes Raman spectroscopy”, in “Raman spectroscopy”, A. Weber, Ed., Springer-Verlag Berlin Heidelberg: Heidelberg, Germany, pp.253-299 (1979)
- [88] J.S. Gomes : “Coherent Raman spectroscopy”, in “Modern techniques in Raman spectroscopy” J.J. Laserna, ed., John Wiley and Sons, New Jersey, pp.305-342 (1996)
- [89] P.R. Régnier and J.P.E. Taran : “On the possibility of measuring gas concentrations by stimulated anti-Stokes scattering”, *Applied Physics Letters*, 23, 240-242 (1973)
- [90] F. Moya, S.A.J. Druet and J.P.E. Taran : “Gas spectroscopy and temperature measurement by coherent Raman anti-stokes scattering”, *Optics Communications*, Vol.13, Issue 2, pp.169-174 (1975)
- [91] J.W. Nibler, J.R. McDonald and A.B. Harvey : “Cars measurement of vibrational temperatures in electric discharges”, *Optics Communications*, Vol.18, Issue 3, pp.371-373 (1976)
- [92] M. Péalat, S. Druet, B. Attal and J.P.E Taran : “Temperature and concentration measurements in reactive media by coherent anti-stokes raman scattering”, *Symposium (International) on Combustion*, Vol.16, Issue 1 pp.789-798 (1977)

- [93] W.M. Shaub, J.W. Nibler and A.B. Harvey : “Direct determination of non-Boltzmann vibrational level populations in electric discharges by CARS”, *Journal of Chemical Physics*, Vol.67, Issue 5, pp.1883-1886 (1977)
- [94] W.B. Roh, P.W. Schreiber and J.P.E. Taran : “Single-pulse coherent anti-Stokes Raman scattering”, *Applied Physics Letters*, Vol.9, Issue 3, pp.174-176 (1976)
- [95] A.C. Eckberth : “Laser diagnostics for combustion temperature and species”, 2nd Ed., Taylor and Francis, Oxford, pp.280-380 (1996)
- [96] R.D. Hancock, K.E. Bertagnolli and R.P. Lucht : “Nitrogen and hydrogen CARS temperature measurements in a hydrogen/air flame using a near-adiabatic flat-flame burner”, *Combustion and Flame*, Vol.109, Issue 3, pp.323-331 (1997)
- [97] W. Clauss, V.I. Fabelinsky, D.N. Kozlov, V.V. Smirnov, O.M. Stelmakh and K.A. Vereschagin : “Dual-broadband CARS temperature measurements in hydrogen-oxygen atmospheric pressure flames”, *Applied Physics B*, 70, pp.127-131 (2000)
- [98] T.A. Reichardt, P.E. Schrader and R.L. Farrow : “Comparison of gas temperatures measured by coherent anti-Stokes Raman spectroscopy (CARS) of O₂ and N₂”, *Applied Optics*, Vol.40, Issue 6, pp.741-747 (2001)
- [99] T.D. Kulatilaka, N. Chai, S.V. Naik, S. Roy, N.M. Laurendeau, R.P. Lucht, J.P. Kuehner and J.R. Gord : “Effects of pressure variations on electronic-resonance-enhanced coherent anti-Stokes Raman scattering of nitric oxide”, *Optics Communications*, Vol.274, Issue 2, pp.441-446 (2007)
- [100] A.D. Cutler, E.C.A. Gallo and L.M.L. Cantu : “Coherent anti-Stokes Raman spectroscopy measurement of ethylene in combustion”, *Applied Optics*, Vol.56, Issue 11, pp.E30-E36 (2017)
- [101] H. Dong, A. Satija, K. Jupyong, W. Yifan, J.P. Gore and R.P. Lucht : “Dual-pump vibrational CARS measurements of temperature and species concentrations in turbulent premixed flames with CO₂ addition”, *Combustion and Flame*, Vol.181, pp.239-250 (2017)
- [102] A. Satija, S. Yuan, S.V. Naik and R.P. Lucht : “Vibrational CARS thermometry and one-dimensional numerical simulations in CH₄/H₂/air partially-premixed flames”, *International Journal of Hydrogen Energy*, Vol.40, Issue 21, pp.6959-6969 (2015)
- [103] R.P. Lucht, V. Velur-Natarajan, C.D. Carter, K.D. Grinstead Jr., J.R. Gord, P.M. Danehy, G.J. Fiechtner and R.L. Farrow : “Dual-pump coherent anti-Stokes Raman scattering temperature and CO₂ concentration measurements”, *AIAA Journal*, Vol.41, No.4, pp.679-686 (2003)
- [104] S. Roy, T.R. Meyer, R.P. Lucht, V.M. Belovich, E. Corporan and J.R. Gord : “Temperature and CO₂ concentration measurements in the exhaust stream of a liquid-fueled combustor using dual-pump coherent anti-Stokes Raman scattering (CARS) spectroscopy”, *Combustion and Flame*, Vol.138, Issue 3, pp.273-284 (2004)
- [105] P. Bengtsson, R. Martinsson and M. Aldén : “Combined vibrational and rotational CARS for simultaneous measurements of temperature and concentrations of fuel, oxygen, and nitrogen”, *Applied Spectroscopy*, Vol.49, No.2, pp.188-192 (1995)

- [106] C. Brackmann, J. Bood, P. Bengtsson, T. Seeger, M. Schenk and A. Leipertz : “Simultaneous vibrational and pure rotational coherent anti-Stokes Raman spectroscopy for temperature and multispecies concentration measurements demonstrated in sooting flames”, *Applied Optics*, Vol.41, Issue 3, pp.564-572 (2002)
- [107] 秋濱一弘:「コヒーレント反ストークスラマン分光(CARS)の基礎と温度測定への応用」, 日本燃焼学会誌, Vol.62, No.99, pp.40-48 (2020)
- [108] 秋元宏之, 佐伯壮一, 斉藤俊, 西田輝夫, 中村和行:「2色レーザー誘起蛍光法を用いたマイクロ流路内温度分布の画像計測」, 日本機械学会論文集 B 編, 72 巻, 713 号, pp.90-95 (2006)
- [109] 出口祥啓, 神本崇博, 岡本智美, 渡邊直人:「CT 半導体レーザー吸収法を用いたエンジン筒内, 排気計測技術」, 計測と制御, 57 巻, 第 5 号, pp.318-322 (2018)
- [110] M.D. Duncan, J. Reintjes, T.J. Manuccia : “Scanning coherent anti-Stokes Raman microscope”, *Optics Letters*, Vol.7, Issue8, pp.350-352 (1982)
- [111] J. Cheng, L.D. Book and X.S. Xie : “Polarization coherent anti-Stokes Raman scattering microscopy”, *Optics Letters*, Vol.26, Issue17, pp.1341-1343 (2001)
- [112] J. Cheng and X.S. Xie : “Coherent anti-Stokes Raman scattering microscopy: Instrumentation, theory and applications”, *Journal of Chemical Physics B*, 108, pp.827-840 (2004)
- [113] C.L. Evans and X.S. Xie : “Coherent anti-Stokes Raman scattering microscopy: Chemical Imaging for Biology and Medicine”, *Annual Review of Analytical Chemistry*, Vol.1, pp.883-909 (2008)
- [114] L. Ren, D. Raanan, I. Hurwitz and D. Oron : “High-speed low-frequency chirped coherent anti-Stokes Raman scattering microscopy using an ultra-steep long-pass filter”, *Optics Express*, Vol.27, No.24, pp.35993-36001 (2019)
- [115] 橋本守:「コヒーレントアンチストークスラマン散乱を用いた顕微鏡」, 分光研究, 49 巻, 第 2 号, pp.51-61 (2000)
- [116] 加納英明, 奥野将成, 濱口宏夫:「ナノ秒白色レーザーを用いたコヒーレント・ラマン分光イメージング」, 光学, 第 40 巻, 第 8 号, pp.421-429 (2011)
- [117] 三石明善:「分析における赤外線利用の発展と現状」, 日本赤外線学会誌, 第 5 巻, 第 2 号, pp.66-77 (1995)
- [118] 西本正司:「分光機器 第 5 講 赤外分光高度計」, 分光研究, 第 34 巻, 第 5 号, pp.327-340 (1985)
- [119] 日本分光学会 編:「赤外・ラマン分光法」, 講談社サイエンティフィック, 東京, pp.1-68 (2009)
- [120] 小野暁, 神宮司元治, 藤光康宏, 江原幸雄:「FT-IR による九重硫黄山における CO ガスの遠隔観測」, 火山, 第 42 巻, 第 1 号, pp.47-51 (1997)
- [121] 橋口幸治:「キャビティリングダウン分光法を用いたガス中微量水分の高効率な計測技術に関する調査研究」, 計測と制御, Vol.55, No.7, pp.618-626 (2016)

- [122] 朝日一平, 杉本幸代, 二宮英樹, 下川房男, 高尾英邦, 大平文和, 筒井靖隆, 林宏樹, 今野隆:「マイクロマシン技術を用いた小型光学マルチガスセンサ[II]」, 電気学会論文誌 E, Vol.133, No.9, pp.260-266 (2013)
- [123] 「紫外可視分光光度計の原理と応用」, <https://www.jaima.or.jp/jp/analytical/basic/spectroscopy/uvvis/>
- [124] 樋口精一郎:「分子分光分析の基礎と応用」, 化学教育, 第 34 巻, 第 4 号, pp.279-283 (1986)
- [125] 大谷弘之:「電気化学の周辺を採る機器分析入門—蛍光分光法」, 電気化学および工業物理化学, 第 59 巻, 第 1 号, pp.22-27 (1991)
- [126] 田村雅之, 田井秀男:「レーザー誘起蛍光による濃度・温度測定」, ながれ, Vol.18, pp.222-227 (1999)
- [127] C.V. Raman and K.S. Krishnan : “A new type of secondary radiation”, *Nature*, 121, pp.501-502 (1928)
- [128] 濱口宏夫, 岩田耕一:「ラマン分光法」, 講談社, 東京 (2015)
- [129] D.A. Long : “The Raman effect”, John Wiley and Sons, New York, pp.3-152 (2002)
- [130] 久世宏明:「エアロゾルと大気分子の光散乱計測」, レーザセンシング学会誌, 第 1 巻, 第 1 号, pp.4-13 (2020)
- [131] 長倉三郎, 井口洋夫, 江沢洋, 岩村秀, 佐藤文隆, 久保亮五(編):「岩波理化学辞典第5版」, 岩波書店, 東京, p.1351 (1998)
- [132] 「レイリー散乱とミー散乱」, <https://sites.google.com/site/aerosolpedia/yong-yurisuto/guang-san-luanluan/3>
- [133] Lord Rayleigh F.R.S. : “XXXIV. On the transmission of light through an atmosphere containing small particles in suspension, and on the origin of the blue of the sky”, *The London, Edinburgh, and Dublin Philosophical Magazine and Journal of Science*, Vol.47, Issue 287, pp375-384 (1899)
- [134] A.J. Cox, A.J. DeWeerd, J. Linden : “An experiment to measure Mie and Rayleigh total scattering cross sections”, *American Journal of Physics*, Vol.70, No.6, pp.620-625 (2002)
- [135] J. Turner, K. Kirby-Docken and A. Dalgarno : “The quadrupole vibration-rotation transition probabilities of molecular hydrogen”, *Astrophysical Journal Supplement*, 35, pp.281-291 (1977)
- [136] T. Tuji : “Molecular hydrogen lines in the infrared spectra of M-giant stars”, *Astronomy and Astrophysics*, 122, No.1-2, pp.314-321 (1983)
- [137] V. Avetisov, O. Bjoroey, J. Wang, P. Geiser and K.G. Paulsen : “Hydrogen sensor based on tunable diode laser absorption spectroscopy”, *Sensors*, 19(23), 5313 ; <https://doi.org/10.3390/s19235313> (2019)
- [138] G. Herzberg : “Molecular spectra and molecular structure Vol. I : Spectra of diatomic molecules”, 2nd Ed., Krieger, Malabar, Florida (1989)

- [139] J.C. White : “Stimulated Raman scattering”, in “Tunable lasers”, L.F. Mollenauer and J.C. White, eds., Springer-Verlag, Berlin, pp.115-120 (1987)
- [140] 小林喬郎, 稲場文男:「レーザー・レーダーによる大気汚染の分光分析」, 分光研究, 第 21 巻, 第 5 号, pp.295-315 (1972)
- [141] J.J. Laserna : “Modern techniques in Raman spectroscopy”, John Wiley and Sons, New York, pp.3-7 (1996)
- [142] R.M. Measures : “Laser remote sensing”, John Wiley and Sons, New York, p.102-104 (1984)
- [143] S.M. Adler-Golden, N. Goldstein, F. Bien, M. W. Matthew, M. E. Gresh, W. K. Gersh, W. K. Cheng and F. W. Adams : “Laser Raman sensor for measurement of trace-hydrogen gas”, Applied Optics, Vol.31, Issue 6, pp.831-835 (1992)
- [144] W.M. Tolles, J.W. Nibler, J.R. McDonald and B. Harvey : “A review of the theory and application of coherent anti-Stokes Raman spectroscopy (CARS)”, Applied Spectroscopy, Vol.31, Issue 4, pp.253-271 (1977).
- [145] 福地哲生・二宮英樹:「反ストークスラマン散乱を用いた水素ガスの漏洩検知」, 電気学会論文誌 C, Vol.128, No.7, pp.1191-1196 (2008)
- [146] 大前学:「自動車の自動運転における LiDAR の活用」, 計測と制御, 第 59 巻, 第 5 号, pp.311-315 (2020)
- [147] 椎名達雄:「LiDAR と Lidar 研究・技術の攻勢と融合」, 計測と制御, 第 59 巻, 第 5 号, pp.297-299 (2020)
- [148] 小林喬郎:「レーザーレーダー —地球環境のリモートセンシング—」, 光学, 第 31 巻, 第 3 号, pp.176-184 (2002)
- [149] 杉本伸夫, 西澤智明, 清水厚, 松井一郎:「エアロゾルライダー:データ品質保証と観測の整合性の確保」, エアロゾル研究, 29 巻, 3 号, pp.166-173 (2014)
- [150] 杉本伸夫:「アクティブセンサーで地球をモニターする」, 光学, 第 29 巻, 第 1 号, pp.8-14 (2000)
- [151] 伊藤正行:「動的光散乱によるエアロゾル計測」, エアロゾル研究, 2 巻, 1 号, pp.20-27 (1987)
- [152] 松井一郎:「ミー散乱レーザーレーダーによる都市域における低層大気構造の連続計測」, 光学, 第 19 巻, 第 7 号, pp.438-446 (1990)
- [153] 杉本伸夫:「偏光ライダーネットワークによる黄砂と大気汚染エアロゾルのモニタリング」, レーザー研究, 第 39 巻, 第 8 号, pp.579-584 (2011)
- [154] 小林喬郎, 稲場文男:「レーザーによる環境リモートセンシング」, 計測と制御, 16 巻, 12 号, pp.908-916 (1977)
- [155] C. Weitkamp ed. : “Lidar”, Springer, New York, pp.241-271 (2004)
- [156] 染川智弘, 佐藤悠, 高橋真弘, 高田望, 藤田雅之:「ラマンライダーによる数値予報モデルへの水蒸気同化」, 日本リモートセンシング学会誌, 33 巻, 5 号, pp.360-366 (2013)
- [157] R.M. Measures : “Laser remote sensing”, John Wiley & Sons, New York, pp.256-270 (1984)

- [158] 竹内延夫:「レーザーレーダーによる大気汚染のリモートセンシング」, 日本リモートセンシング学会誌 2 巻, 1 号, pp.3-20 (1982)
- [159] A. Ansmann, M. Riebesell, U. Wandinger, C. Weitkamp, E. Voss, W. Lahmann and W. Michaelis : “Combined raman elastic-backscatter LIDAR for vertical profiling of moisture, aerosol extinction, backscatter, and LIDAR ratio”, *Applied Physics B*, 55, pp.18-28 (1992)
- [160] D.N. Whiteman, S.H. Melfi and R.A. Ferrare : “Raman lidar system for the measurement of water vapor and aerosols in the Earth’s atmosphere”, *Applied Optics*, Vol.31, Issue 16, pp.3068-3082 (1992)
- [161] J.E.M. Goldsmith, F.H. Blair, S.E. Bisson and David D. Turner : “Turn-key Raman lidar for profiling atmospheric water vapor, clouds, and aerosols”, *Applied Optics*, Vol.37, Issue 21, pp.4979-4990 (1998)
- [162] R.A. Ferrare, S.H. Melfi, D.N. Whiteman, K.D. Evans and R. Leifer : “Raman lidar measurements of aerosol extinction and backscattering: 1. Methods and comparisons”, *Journal of Geophysical Research*, Vol.103, Issue D16, pp.19663-19672 (1998)
- [163] D. Althausen, D. Müller, A. Ansmann, U. Wandinger, H. Hube, E. Clauder and S. Zörner : “Scanning 6-wavelength 11-channel aerosol lidar”, *Journal of Atmospheric and Oceanic Technology*, Vol.17, Issue 11, pp.1469-1482 (2000)
- [164] D.D. Turner, R.A. Ferrare, L.A. Brasseur : “Average aerosol extinction and water vapor profiles over the Southern Great Plains”, *Geophysical Research Letters*, Vol.28, Issue 23, pp.4441-4444 (2001)
- [165] I. Mattis, A. Ansmann, D. Althausen, V. Jaenisch, U. Wandinger, D. Müller, Y.F. Arshinov, S.M. Bobrovnikov and I.B. Serikov : “Relative-humidity profiling in the troposphere with a Raman lidar”, *Applied Optics*, Vol.41, Issue 30, pp.6541-6462 (2002)
- [166] S.E. Bisson, J.E. M. Goldsmith and Mark G. Mitchell : “Narrow-band, narrow-field-of-view Raman lidar with combined day and night capability for tropospheric water-vapor profile measurements”, *Applied Optics*, Vol.38, Issue 9, pp.1841-1849 (1999)
- [167] Y. Arshinov, S. Bobrovnikov, I. Serikov, A. Ansmann, U. Wandinger, D. Althausen, I. Mattis and D. Müller : “Daytime operation of a pure rotational Raman lidar by use of a Fabry-Perot interferometer”, *Applied Optics*, Vol.44, Issue 17, pp.3593-3603 (2008)
- [168] D. Renaut, J.C. Pourny and R. Capitini : “Daytime Raman-lidar measurements of water vapor”, *Optics Letters*, Vol.5, Issue 6, pp. 233-235 (1980)
- [169] K. Petri, A. Salik and J. Cooney: “Variable-wavelength solar-blind Raman lidar for remote measurement of atmospheric water-vapor concentration and temperature”, *Applied Optics*, Vol.21, Issue 7, pp.1212-1218 (1982)
- [170] J. Cooney, K. Petri and A. Salik : “Measurements of high resolution atmospheric water-vapor profiles by use of a solar blind Raman lidar”, *Applied Optics*, Vol.24, Issue 1, pp.104-108 (1985)

- [171] W.E. Eichinger, D.I. Cooper, F.L. Archuletta, D. Hof, D.B. Holtkamp, R.R. Karl, C.R. Quick and Joseph Tiee : “Development of a scanning, solar-blind, water Raman lidar”, *Applied Optics*, Vol.33, Issue 18, pp.3923-3932 (1994)
- [172] D. Renaut and R. Capitini : “Boundary-layer water vapor probing with a solar-blind Raman lidar: Validations, meteorological observations and prospects”, *Journal of Atmospheric and Oceanic Technology*, Vol.5, Issue 5, pp.585-601 (1988)
- [173] J. Zeyn, W. Lahmann and C. Weitkamp : “Remote daytime measurements of tropospheric temperature profiles with a rotational Raman lidar”, *Optics Letters*, Vol.21, Issue 16, pp.1301-1303 (1996)
- [174] W.E. Eichinger, D.I. Cooper, P.R. Forman, J. Griegos, M.A. Osborn, D. Richter, L.L. Tellier and R. Thornton : “The development of a scanning Raman water vapor lidar for boundary layer and tropospheric observations”, *Journal of Atmospheric and Oceanic Technology*, Vol.16, Issue 11, pp.17523-1766 (1999)
- [175] F.D. Tomasi, M.R. Perrone, M.L. Protopapa : “Ground-based Raman-lidar for day and night measurements of water-vapor in the boundary layer”, *Nuovo Cimento*, 23, pp.587-596 (2000)
- [176] S.K. Poultney, M.L. Brumfield and J.H. Siviter : “Quantitative remote measurements of pollutants from stationary sources using Raman lidar”, *Applied Optics*, Vol.12, Issue 12, pp.3180-3182 (1977)
- [177] J.D. Houston, S. Sizgoric, A. Ulitsky and J. Banic : “Raman lidar system for methane gas concentration measurements”, *Applied Optics*, Vol.25, Issue 13, pp.2115-2121 (1986)
- [178] W.S. Heaps and J. Burris : “Airborne Raman lidar”, *Applied Optics*, Vol.35, Issue 36, pp.7128-7135 (1996)
- [179] Y.F. Arshinov, S.M. Bobrovnikov, V.E. Zuev and V.M. Mitev : “Atmospheric temperature measurements using a pure rotational Raman lidar”, *Applied Optics*, Vol.22, Issue 19, pp.2984-2990 (1983)
- [180] D. Nedeljkovic, A. Hauchecorne, M.L. Chanin : “Rotational Raman lidar to measure the atmospheric temperature from the ground to 30 km”, *IEEE Transactions on Geoscience and Remote Sensing*, Vol.31, Issue 1, pp.90-101 (1993)
- [181] G. Vaughan, D. P. Wareing, S. J. Pepler, L. Thomas, and V. Mitev : “Atmospheric temperature measurements made by rotational Raman scattering”, *Applied Optics*, Vol.32, Issue 15, pp.2758-2764 (1993)
- [182] A. Behrendt and J. Reichardt : “Atmospheric temperature profiling in the presence of clouds with a pure rotational Raman lidar by use of an interference-filter-based polychromator”, *Applied Optics*, Vol.39, Issue 9, pp.1372-1378 (2000)
- [183] D. Kim, S. Park, H. Cha, J. Zhou and W. Zhang : “New multi-quantum number rotational Raman lidar for obtaining temperature and aerosol extinction and backscattering scattering coefficients”, *Applied Physics B*, 82, pp.1-4 (2006)
- [184] 阿保真:「大気中の微量気体を測るライダー」, 計測と制御, 56 卷, 5 号, pp.342-347 (2017)

- [185] 福地哲生, 藤井隆, 後藤直彦, 根本孝七, 竹内延夫:「大気中微量物質計測用多波長 DIAL システムの開発」, 電気学会論文誌 C, 120 巻, 8/9 号, pp.12-1271 (2000)
- [186] 杉本伸夫, 竹内延夫:「レーザーレーダーによる大気計測—計測手法とその応用—」, 応用物理 63 巻, 5 号, pp.444-454 (2014)
- [187] C. Weitkamp ed. : “Lidar”, Springer, New York, pp.325-354 (2004)
- [188] M.L. Chanin, A. Garnier, A. Hauchecorne and J. Porteneuve : “A Doppler lidar for measuring winds in the middle atmosphere”, Geophysical Research Letters, Vol.16, No.11, pp.1273-1276 (1989)
- [189] 田中久理, 今城勝治, 廣澤賢一, 柳澤隆行, 亀山俊平:「気象観測用ドップラーライダーの原理と応用」, 計測と制御, 59 巻, 5 号, pp.346-350 (2020)
- [190] 嶋田進, 大澤輝夫, 往岸達也, 菊島義弘, 小垣哲也, 川口浩二, 中村聡志:「波崎海洋研究施設におけるドップラーライダーを用いた風速の鉛直プロファイル観測」, 日本風力エネルギー学会論文集, 38 巻, 2 号, pp.A-29-A-35 (2014)
- [191] 石井昌憲:「風のリモートセンシング技術(4) ドップラーライダー」, 日本風工学会誌, 第 34 巻, 第 3 号(通号 120 号), pp.341-344 (2009)
- [192] 石井昌憲, 岩井宏徳, 水谷耕平:「ドップラーライダーによる風観測とその応用」, レーザー研究, 39 巻, 8 号, pp.596-600 (2011)
- [193] 椎名達雄:「近距離射程ライダーの光学設計」, 電気学会 C 部門大会, OS1-2, pp.548-553 (2011)
- [194] J.C. Miller 著, 村上正康訳:「統計学の基礎」, 東京, 培風館, pp.153(1995)
- [195] 浜松ホトニクス株式会社編集委員会:「光電子増倍管 その基礎と応用 第 4 版」, 静岡, 浜松ホトニクス株式会社, pp.139-141 (2017)
- [196] 二宮英樹, 福地哲生:「ラマン散乱効果による水素ガスの検出(3)」, 四国総合研究所研究期報, No.92, pp.7-16 (2009)
- [197] D.A. Haner and I.S. McDermid, “Stimulated Raman shifting of the Nd:YAG fourth harmonic (266 nm) in H₂, HD, and D₂”, IEEE J. Quant. Electron., Vol.26, pp.1292-1298 (1990).
- [198] D.W. Trainor, H.A. Hyman, R.M. Heinrichs : “Stimulated Raman scattering of XeF* laser radiation in H₂”, IEEE J. Quant. Electron., Vol.18, pp.1929-1934 (1982).
- [199] A. Luches, V. Nassisi and M.R. Perrone : “Improved conversion efficiency of XeCl radiation to the first Stokes at high pump energy”, Applied Physics B, 47, pp.101-105 (1988).
- [200] D. Diebel, M. Bristow and R. Zimmermann : “Stokes shifted laser lines in KrF-pumped hydrogen: reduction of beam divergence by addition of helium”, Applied Optics, Vol.30, Issue 6, pp.626-628 (1991).
- [201] J.C. van den Heuvel, F.J.M. van Putten and R.J.L. Lerou : “Quality of the Stokes beam in stimulated Raman scattering”, IEEE J. Quant. Electron., Vol.30, Issue 9, pp.2211-2219 (1994).

- [202] Z. Chu, U.N. Singh and T.D. Wilkerson : “Multiple Stokes wavelength generation in H₂, D₂ and CH₄ for lidar aerosol measurements”, *Applied Optics*, Vol.30, Issue 30, pp.4350-4357 (1991).
- [203] K. Sentrayan, A. Michael and V. Kushawaha : “Design of a compact blue-green stimulated hydrogen Raman shifter”, *Applied Physics B*, 62, pp.479-483 (1996).
- [204] J. Bosenberg ed. : “Final report to the CEC project EUROTRAC/TESLAS”, Max-Planck Institut für Meteorologie, Hamburg, Germany, in press.
- [205] L.D. Schoulepnikoff : “High-power single-pass Raman cells in the ultraviolet: numerical and experimental study, with applications in the differential absorption lidar measurement of tropospheric ozone”, EPFL, Lausanne, pp.3.1-3.36 (1997)
- [206] J.H. Newton and G.M. Schindler : “Numerical model of multiple-Raman-shifting excimer lasers to the blue-green in H₂”, *Optics Letters*, Vol.6, Issue 3, pp.125-127 (1981).
- [207] A.P. Hickman, J.A. Paisner and W.K. Bischel : “Theory of multiwave propagation and frequency conversion in a Raman medium”, *Physical Review A*, 33, pp.1788-1797 (1986).
- [208] J. Goldhar and J.R. Murray : “Intensity averaging and four-wave-mixing in Raman amplifiers”, *IEEE Journal of Quantum Electronics*, Vol.18, pp.399-409 (1982).
- [209] G.C. Bjorklund : “Effects of focusing on third-order nonlinear processes in isotropic media”, *IEEE J. Quant. Electron.*, Vol.11, pp.287-296 (1975).
- [210] B.N. Perry, P. Rabinowitz and D.S. Bornse : “Stimulated Raman scattering with a tightly focused pump beam”, *Optics Letters*, Vol.10, Issue 3, pp.146-148 (1985).
- [211] L. Schoulepnikoff and V. Mitev : “Numerical method for the modelling of high-gain singlepass cascade stimulated Raman scattering in gases”, *Journal of the Optical Society of America B*, Vol.14, Issue 1, pp.62-75 (1997)
- [212] J.C. van den Heuvel : “Numerical study of beam cleanup by stimulated Raman scattering”, *Journal of the Optical Society of America B*, Vol.12, Issue 4, pp.650-657 (1995).
- [213] J.C. van den Heuvel, F.J.M. van Putten and L. Lerou : “Experimental and numerical study of stimulated Raman scattering in an astigmatic focus”, *IEEE Journal of Quantum Electronics*, Vol.29, Issue 8, pp.2267-2272 (1993).
- [214] J.C. van den Heuvel, F.J.M. van Putten and R.J.L. Lerou : “The stimulated Raman scattering threshold for a nondiffraction-limited pump beam”, *IEEE Journal of Quantum Electronics*, Vol.28, Issue 9, pp.1930-1936 (1992).
- [215] A. Kazzaz, S. Ruschin, I. Shoshan and G. Ravnitsky : “Stimulated Raman scattering in methane-experimental optimization and numerical model”, *IEEE Journal of Quantum Electronics*, Vol.30, Issue 12, pp.3017-3024 (1994).
- [216] M.G. Raymer and I.A. Walmsley : “III The quantum coherence properties of stimulated Raman scattering”, *Progress in Optics*, Vol.28, pp.181-270 (1990).

- [217] D.C. Hanna, M.A. Yuratich and D. Cotter : “Nonlinear optics of free atoms and molecules”, Springer, Berlin (1979).
- [218] C.S. Wang : “Theory of stimulated Raman scattering”, Physical Review, 182, pp.482-494 (1969).
- [219] R.J. Heeman and H.P. Godfried : “Gain reduction measurements in transient stimulated Raman scattering”, IEEE Journal of Quantum Electronics, Vol.31, Issue 2, pp.358-364 (1995).

付録 Appendix

一例として, 集束, 回折, FWM および過渡的散乱によるゲイン低下を含んだ物理モデルについて述べる[205]。非線形マクスウェル波動方程式[216]を用いて, 波の伝搬を近軸近似と定常領域で記述すると, SRS と FWM によって結合された 3 つのストークスと 1 つのアンチストークスがモデリングに含まれている場合の 2 つ目のストークスの波動方程式は,

$$\begin{aligned}
 \partial_x^2 \boldsymbol{\epsilon}_2^s + \partial_z^2 \boldsymbol{\epsilon}_2^s + 2ik_2^s \partial_z \boldsymbol{\epsilon}_2^s &= ik_2^s g_{12} \boldsymbol{\epsilon}_2^s |\boldsymbol{\epsilon}_1^s|^2 - i \frac{(k_2^s)^2}{k_3^s} g_{23} \boldsymbol{\epsilon}_2^s |\boldsymbol{\epsilon}_3^s|^2 \\
 &+ i \frac{(k_2^s)^2}{\sqrt{k^p k_2^s}} g_{-1p12} \boldsymbol{\epsilon}_1^{as*} \boldsymbol{\epsilon}^p \boldsymbol{\epsilon}_1^s \exp(iz\Delta k_{p1-12}) \\
 &- i \frac{(k_2^s)^2}{\sqrt{k^p k_3^s}} g_{-1p23} \boldsymbol{\epsilon}_1^{as} \boldsymbol{\epsilon}^{p*} \boldsymbol{\epsilon}_3^s \exp(iz\Delta k_{-13p2}) \quad (\text{A.1}) \\
 &+ i \frac{(k_2^s)^2}{\sqrt{k_1^s k_3^s}} \frac{g_{p112}}{2} (\boldsymbol{\epsilon}_1^s)^2 \boldsymbol{\epsilon}^{p*} \exp(iz\Delta k_{11p2}) \\
 &- i \frac{(k_2^s)^2}{\sqrt{k_1^s k_3^s}} g_{p123} \boldsymbol{\epsilon}^p \boldsymbol{\epsilon}_1^{s*} \boldsymbol{\epsilon}_3^s \exp(iz\Delta k_{p312})
 \end{aligned}$$

で表される[217][218]。ここでは, 共鳴条件 $\omega_j - \omega_l = \omega_m - \omega_n = \omega_R$ を満たすすべての FWM 過程を考慮し, j, l, m, n はポンプ, ストークス, アンチストークスのいずれかの周波数を表し, ω_R はラマンシフトである。 $\boldsymbol{\epsilon}$ は電界 E の緩やかに変化する包絡線 $E(x, y, z, t) = \boldsymbol{\epsilon}(x, y, z) \exp(ikz - i\omega t)$ であり, z は伝搬軸, k は波数である。 $\boldsymbol{\epsilon}^p, \boldsymbol{\epsilon}_i^s, \boldsymbol{\epsilon}_i^{as}$ は, それぞれポンプ, i 番目に生成されたストークス場, i 番目に生成されたアンチストークス場を示す。 $\boldsymbol{\epsilon}_i^s, \boldsymbol{\epsilon}_i^{as}$ の周波数は $\omega_i^s = \omega^p - i\omega_R, \omega_i^{as} = \omega^p + i\omega_R$ でそれぞれ与えられ, それらの波数は k_i^s と k_i^{as} であり, ポンプの波数は k^p である。 $g_{i(i+1)}$ は $\omega_i^s \rightarrow \omega_{i+1}^s$ 変換時の SRS ゲイン ($\omega_{i+1}^{as} \rightarrow \omega_i^{as}$ はアンチストークス) である。 $\boldsymbol{\epsilon}$ は, $|\boldsymbol{\epsilon}|^2$ が強度の単位を持つように正規化されており, g の単位は m/W である。 $\Delta k_{jlmn} = k_j + k_l - k_m - k_n$ は, $(jlmn)$ FWM 過程の位相整合を決定する。 添え字 j, l, m, n は, ポンプを表す p , 第 1 アンチストークスを表す -1 ,

第 1～第 3 ストークスを表す 1～3 の値をそれぞれ取る。SRS 過程の遷移偏光性の等方性部分のみがゼロでないと仮定し、FWM ゲインは $g_{jlmn} = (g_{jl}g_{mn})^{1/2}$ で与えられる[217]。FWM 過程は通常、帯磁率の形式で記述されるが[219]、ここでは、後の近似関係と表現の均質性のため、FWM をゲイン (m/W) の単位を持つ g_{jlmn} で表現する。SRS ゲインと帯磁率 χ の関係は、ポンプーストークス 1 相互作用の場合、 $\chi_{pl} = (\epsilon_0 c^2 g_{pl}) / (3i\omega_l^2)$ で与えられる。

FWM の位相整合は運動量の保存を表しており、ベクトル関係式 $\Delta \mathbf{k}_{jlmn} = \mathbf{k}_j + \mathbf{k}_l - \mathbf{k}_m - \mathbf{k}_n$ としても表現できる[208]。ベクトル位相整合は、(4.3.1)式のスカラー位相整合よりも明確に、FWM が特定の伝搬角で最適化されることを示す。

(A.1)式の形式の連立方程式は、z 座標に関する初期値問題として解かれ、集束を含む専用の数値計算法が開発され、直交座標系でも方位対称の円筒形でも適用できるが、この解析には強力な計算能力が必要である[211]。

p-s1 SRS 過程の定常ゲインは他の SRS 過程に対応する式として、

$$g_{p1} = \frac{2\lambda_{s1}^2 N k_B}{h c \nu_{s1} \pi c \Delta \nu} \left(\frac{d\sigma}{d\Omega} \right)_\theta \quad (\text{A.2})$$

で表される。ここで、ポンプ光を p, i 次のストークスを s_i , i 次アンチストークスを as_i と表記し、 λ_{s1} は s_1 の波長 (cm), ν_{s1} はその周波数 (cm^{-1}), c は光速 (cm/s), h はプランク定数 (6.626×10^{-34} Js), N は分子数密度 (cm^{-3}), k_B はボルツマン分布係数, $\Delta \nu$ はラマン線幅 (FWHM) (cm^{-1}), $\left(\frac{d\sigma}{d\Omega} \right)_\theta$ は p-s1 の微分ラマン断面積 (cm^2/sr) である。

平面波の場合、 $t_p \gg GT_2$ [217]であれば、SRS は定常状態とみなすことができる。ここで t_p はポンプ強度の変化の特徴的な時間スケールを表し、 T_2 は減衰時間 ($T_2 = 1/(\pi \Delta \nu)$) である。 $G = g I_p z$ は増幅率で、 I_p はポンプ光の強度、z は媒質の長さである。平面波、非消耗ポンプ、矩形時間ポンプパルスの場合、Wang[218]は、 $G > \Delta \nu t_p$ と $G t_p \Delta \nu \gg 1$ の場合 (すなわち、高ゲインの場合)、ストークス波の成長は、

$$\epsilon^s = \epsilon_0^s \frac{\exp(2\sqrt{G}\tau_0 - \tau_0^2)}{(8\pi\sqrt{G}\tau_0)^{1/2}} \quad (\text{A.3})$$

のように近似される。ここで、 $\tau_0^2 = t_p \Delta v$ である。(A.3)式は、定常状態のゲインをいわゆる「ゲイン減少係数」[219]で減少させれば、定常状態の記述として解釈することができる。そのためには、式を z について微分すると、

$$\frac{\partial \epsilon^s}{\partial z} = \epsilon^s I_p \frac{g}{2} \frac{1}{\sqrt{G}} \left(\sqrt{t_p \Delta v} - \frac{1}{4\sqrt{G}} \right) \quad (\text{A.4})$$

が得られる。ここで、 I_p は $|\epsilon|^2$ として定義されている(つまり、 ϵ は適切に正規化されている)。(A.4)式を(A.1)式の定常ラマン項と比較すると、ゲイン減少係数 R は、

$$R = \frac{1}{\sqrt{G}} \left(\sqrt{t_p \Delta v} - \frac{1}{4\sqrt{G}} \right) \quad (\text{A.5})$$

で表される。なお、(A.5)式のゲイン減少係数は、[219]で定義されたものとは若干異なる。後者では、過渡状態と定常状態の記述は、(今回のように)微分方程式のレベルでは比較されず、(A.3)式の形式の伝搬方程式から比較されている。ここで採用された定義は、微分形式で成り立っている現在の物理モデルに適している。(A.5)式の有効条件を満たすとき、 $R < 1$ (ゲイン減少)となる。 $G t_p \Delta v \gg 1$ という条件があるため、殆どの場合、括弧内の第2項は第1項よりもはるかに小さくなり、

$$R \equiv \sqrt{\frac{t_p \Delta v}{G}} \quad (\text{A.6})$$

となる。ゲイン減少の(A.5)式は、閾値の設定で実験的に検証されている[219]。この研究で想定されている高ゲイン(すなわち空乏ポンプ)と集束形状のケースでは、Wang の非空乏ポンプ理論を直接適用することはできない。しかし、この理論は、ビーム伝搬を記述する(A.1)式のような偏微分方程式(PDE)を解くために採用されたスプリットステップスキーム(SSS)の枠内で使用することがで

きる[211]。この PDE は、集光に関連した変数の変更後、 L_i と記された演算子の和の形で、それぞれが項のグループに対応しており、(A.1)式は、

$$\partial_z S = L_1 S + L_2 S + L_3 S + L_4 S \quad (\text{A.7})$$

と表すことができる。ここで、 S はフィールドに直接関係する変数である。 L_1 と L_2 はそれぞれ x と y の 2 次微分項、 L_3 は集光に関係し、 L_4 はすべての非線形結合項を集めたものである。 L_i それぞれに PDE が関連付けられ、順次解かれる。

$$\begin{aligned} \tau^1 &= L_1(S^n) \\ \tau^2 &= L_2(\tau^1) \\ \tau^3 &= L_3(\tau^2) \\ s^{n+1} &= L_4(\tau^3) \end{aligned} \quad (\text{A.8})$$

ここで、 s^n は位置 z_n における S の近似値を表し、 i はステップ $z_n \rightarrow z_{n+1}$ の完了後に廃棄される中間値である。物理的には、SSS は連続した媒質を次の層に分割することに相当し、それぞれの層は演算子 L_i によって記述される、 x 軸と y 軸に沿った回折のためのレイヤー、集束による強度と位相の調整のためのレイヤー、そして非線形結合のためのレイヤーである。後者は、さらにサブレイヤー ((A.1)式の SRS 項のそれぞれ)に分けることができ、それぞれがポンプが空乏していない状態でのストークス平面波の成長を表す。FWM の項も同様に、2 つの SRS プロセスの組み合わせと見なすことができる。このようにして、Wang の枯渇していないポンプ平面波理論は、枯渇している集束ポンプの状況に適用される。

Schoulepnikoff による報告[205]では、ラマン媒体を水素とし、Nd:YAG レーザーの第 4 高調波 (波長 266 nm, パルスエネルギー 80 mJ, パルス幅 6 ns, ビーム径 6 mm) をポンプ光とした場合の、ストークスへの光子変換効率とアンチストークス光への光子変換効率のシミュレーションがなされている。パルスは回折限界であると仮定し、焦点距離 50 cm の理想的なレンズで水素を充填したセルの中央に集光し (ウエスト 15 μm , レイリー幅 2.8 mm となる)、セル長は集光レンズの 2 倍の長さ

を設定しており、シードストーク光はなく、SRS は自然発生的なラマン散乱から始まると仮定しての結果である。また、これらの条件下で 5 つのストークスと 3 つのアンチストークス、そしてそれらの間のすべての FWM プロセス(合計 36)を考慮し解析を実施している。

Schoulepnikoff の解析結果では、ラマンセルへ水素充填圧力が 0.5 atm 程度となると、まず 1 次のストークス光とアンチストークス光が発生しはじめ、これに伴い、ポンプ光の強度が減少する。更に圧力が増加し充填圧力が 0.8 atm 程度になると、2 次のストークス光とアンチストークス光が発生し、2 次のストークス光が最大となる 2 atm 程度では、ポンプ光は入射強度の 10%にも満たない強度となる。更に圧力が増加すると、高次のストークス光とアンチストークス光が発生し、3~10 atm では、ポンプ光は入射強度に対し 5%以下、1 次および 2 次のストークス光への変換効率についても 5%以下と非常に弱いものとなる。ラマンセルにより発生させたストークス光やアンチストークス光を用いる場合、セル内への充填圧力は高ければ高いほど良いわけではなく、利用したい波長に応じ圧力を調整することが重要であることが分かる。

また、同文献において、シミュレーション解析ではポンプ光のパルスエネルギー依存性については議論はなされていなかったが、Nd:YAG レーザーの第 4 高調波(波長 266 nm, パルス幅 6 ns, ビーム径 7 mm)をポンプ光として、水素, 重水素, アルゴンの混合ガスにおける、残留ポンプ光, 重水素の 1 次ストークス光(289 nm), 水素の 1 次ストークス光(299 nm)の強度のポンプ光強度依存性を実験的に確認した結果(ガス充填圧力:H₂ 7.5 atm, D₂ 18.5 atm, Ar 16.5atm, 集光レンズ焦点距離: 750 mm)が示されており、ポンプ光の強度を増加させると、特に水素の 1 次ストークス光(299 nm)強度の増加が顕著で、それに比べ、残留ポンプ光(266 nm)強度が 5 mJ 程度のほぼ横這いで推移することが述べられている。

謝 辞

本研究を行うにあたり、適切な助言を賜り、丁寧にご指導して下さった千葉大学大学院融合科学研究科 椎名達雄准教授に深く感謝いたします。ご指導いただく中で、多くの知識や経験を得られたことは、これから研究を続けるにあたり貴重な財産となります。時には励まし、時には雑談相手になってくださり、いろいろな場面で助けていただきました。

本論文の作成にあたり、千葉大学千葉大学環境リモートセンシング研究センター ヨサファット・テオコ・スリ・スマンティヨ教授、同 久世宏明名誉教授、同 市井和仁教授、同 入江仁士准教授には、本論文を審査いただくとともに、貴重なご指導やご助言をいただき、また、温かい励ましの言葉を掛けていただきました。ここに深く感謝の意を表します。

本研究の実施にあたり、株式会社四国総合研究所 朝日一平副主席とは様々な議論をし、多くの意見をいただきました。本当にありがとうございます。それから、後輩の市川祐嗣研究員、荻田将一研究員にも多くの援助をいただきました。どうもありがとうございます。

いつも温かく支えて下さった株式会社四国総合研究所関係者の皆さまに心から感謝いたします。特に、清水英範顧問、松浦芳彦電子アグリ技術部長には、多くのご配慮をいただき、心から感謝いたしております。応援してくれた家族、友人、それから、リフレッシュタイムを一緒に過ごしてくれたクライミング仲間みんな、どうもありがとうございます。

そして最後に、元財団法人電力中央研究所 福地哲生上席研究員に心からお礼申し上げます。天国に届くといいのですが……。最後に頂いた年賀状に、「厳しい状況でも不屈の精神は健在です。Dr.を取るのも強い意志を持って臨んで下さい。」と書いてくださいましたね。いつも鞆に入れて持ち歩いて、時々出しては読み返していました。福地さんがこの世にいる間に目標達成ができませんでしたが、もしここにいたら、こうやって研究を纏められたこと、きっととても喜んでくれると思います。この研究を始めた頃は一緒に実験をし、原理について説明してくれたり、実験や解析の方法について教えてくれたりしました。あの時があるから今があると心から思っています。本当にありがとうございます。ありがとうございました。

本研究に関する業績

既公表論文（3件）

1. 杉本幸代, 二宮英樹, 福地哲生
“CARS を利用した水素ガスリーク検知”
電気学会論文誌 C, 電子・情報・システム部門誌, Vol.134, No.12, pp.1869-1874 (2014)
2. 杉本幸代, 朝日一平, 椎名達雄
“ラマン分光法による局所水素ガス濃度非接触計測技術の開発”
電気学会論文誌 C, 電子・情報・システム部門誌, Vol.138, No.9, pp.1163-1168 (2017)
3. Sachiyo Sugimoto, Ippei Asahi, Tatsuo Shiina
“A practical-use hydrogen gas leak detector using CARS”
International Journal of Hydrogen Energy, Vol.46, Issue 37, pp.19693-19703(2021)

参考論文（4件）

1. 二宮英樹, 朝日一平, 杉本幸代, 島本有造
“ラマン散乱効果を利用した水素ガス濃度遠隔計測技術の開発”
電気学会論文誌 C, 電子・情報・システム部門誌, Vol.129, No.7, pp.1181-1185 (2009)
2. 朝日一平, 二宮英樹, 杉本幸代
“低出力レーザーによる水素ガス濃度遠隔計測”
電気学会論文誌 C, 電子・情報・システム部門誌, Vol.130, No.7, pp.1145-1150 (2010)
3. 伊藤将寛, 武田知也, 下川 房男, 高尾英邦, 大平文和, 筒井靖之, 林 宏樹, 今野 隆,
朝日一平, 杉本幸代, 二宮英樹
“マイクロマシン技術を用いた小型光学マルチガスセンサ[I]—超厚膜樹脂を用いた高精度なマイクロ光学ベンチの製作—”
電気学会論文誌 E, センサ・マイクロマシン部門誌, Vol.133, No.6, pp.237-242 (2013)

4. 朝日一平, 杉本幸代, 二宮英樹, 下川房男, 高尾英邦, 大平文和, 筒井靖隆, 林 宏樹, 今野 隆
“マイクロマシン技術を用いた小型光学マルチガスセンサ[Ⅱ]—ラマン散乱型と吸光測定型ガスセンサの特性—”
電気学会論文誌 E, センサ・マイクロマシン部門誌, Vol.133, No.9, pp.260-266 (2013)

国際会議発表 (3 件)

1. Sachiyo Sugimoto, Ippei Asahi, Tetsuo Fukuchi, Tatsuo Shiina
“Development of Light source for hydrogen gas detection using CARS”
The International Conference on Electrical Engineering 2016, Poster Session 2A90330 (2016)
2. Sachiyo Sugimoto, Ippei Asahi, Tatsuo Shiina
“Hydrogen gas concentration measurement in small area using Raman lidar measurement technology”
28th International Laser-Radar Conference, EPJ Web of Conferences 176, 01019 (2018)
3. Sachiyo Sugimoto, Yuji Ichikawa, Masakazu Ogita, Ippei Asahi, Yu Kamiji, Atsuhiko Terada, Ryutaro Hino
“Measurement of diffusion behavior of hydrogen leaked from buried pipe using Raman imaging”
SPIE Security + Defence, Proceedings Volume 11160, Electro-Optical Remote Sensing XIII; 111600S (2019)

国内講演会発表 (20 件)

1. 杉本幸代, 朝日一平, 星野礼香, 花房敏行, 三木啓史
“ラマン効果を用いたバイスタティックライダーによる低濃度ガス非接触計測”
レーザー学会学術講演会第 37 回年次大会, E-08aI-9 (2017)
2. 杉本幸代, 三木啓史, 朝日一平, 椎名達雄
“CARS を用いた水素ガスリークディテクタの開発”
平成 29 年電気学会全国大会, E42-A3 1-045 (2017)

3. 杉本幸代, 朝日一平, 椎名達雄
 “CARS による水素ガス検知感度向上に向けた励起条件の最適化”
 第 35 回レーザーセンシングシンポジウム, E-4 (2017)
4. 杉本幸代, 朝日一平, 椎名達雄
 “CARS を用いた水素ガスリークディテクタの実用化に向けた励起条件の最適化”
 レーザー学会学術講演会第 38 回年次大会, 24aIII E1-5 (2018)
5. 杉本幸代, 市川祐嗣, 荻田将一, 児玉裕美, 星野礼香, 朝日一平, 上地優, 寺田敦彦,
 日野竜太郎
 “ラマンイメージングによる埋設導管損傷時の大気中への水素拡散挙動計測”
 レーザー学会学術講演会第 39 回年次大会, 13pIV E3-5 (2019)

他 15 件

特許 (2 件)

1. ガス濃度計測装置および方法
 公開番号 JP2019002832 - 特開 2019-002832 (2019-01-10)
杉本幸代, 朝日一平
2. ガス濃度測定装置およびガス濃度連続測定方法
 公開番号 JP2020034475 - 特開 2020-034475 (2020-03-05)
 朝日一平, 杉本幸代, 市川祐嗣, 荻田将一

受賞 (2 件)

1. 優秀論文発表賞
杉本幸代, 二宮英樹, 朝日一平, 島本有造, 福地哲生, 椎名達雄, 山口滋
 “ラマンライダーによる水素ガス濃度遠隔計測”
 レーザー学会学術講演会第 29 回年次大会, E211aII08 (2009)
2. 奨励賞(廣野賞)
杉本幸代, 二宮英樹, 朝日一平, 星野礼香, 福地哲生
 “CARS を用いた水素ガスの漏洩検知”
 第 31 回レーザーセンシングシンポジウム, C-1 (2013)