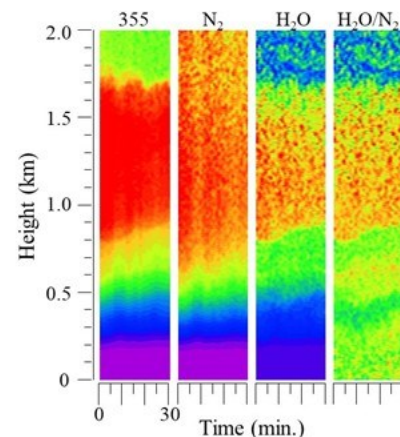


ラマンライダーを使った 微量物質のセンシング

(公財)レーザー技術総合研究所 主任研究員 染川智弘

Table of contents

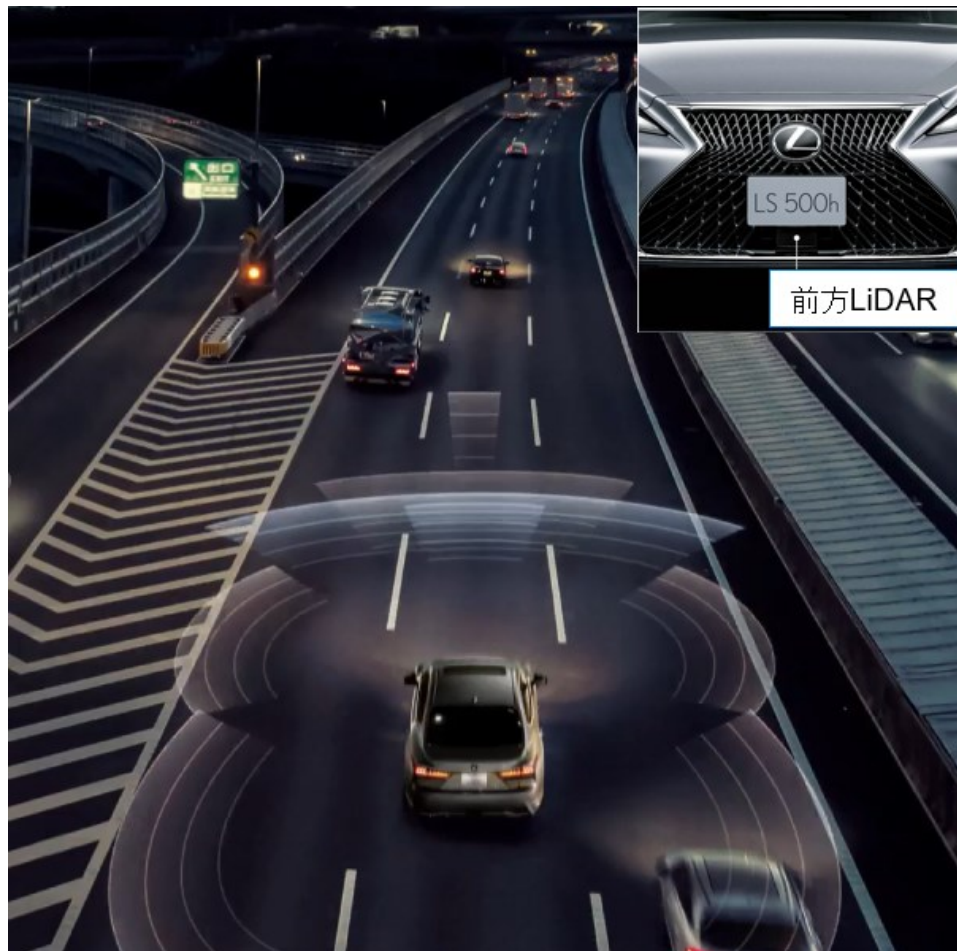
1. ラマンライダーとは
2. 大気中の水蒸気の分布情報から豪雨災害を予測
3. CBRNE災害時の大気中微量物質を遠隔から把握
4. 水中ラマンライダー技術で、海底開発や地球温暖化対策に貢献



車の自動運転で注目を集めたライダー(レーザーレーダー)

(参考例)トヨタのマルチセンシングシステム

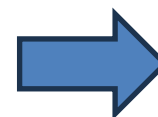
レーダー、カメラ、LiDAR(ライダー/赤外線レーザーセンサー)などの特長の異なるセンサーで構成した最先端のマルチセンシングシステムにより、車両周囲を高い信頼性と精度でカバー



遠距離:ミリ波レーダー
中距離:可視光カメラ
近距離:ライダー

衝突回避から自動運転まで

ライダーの市場規模は2050年には約1000億ドル
(鷲尾、オプトロニクス、2017)



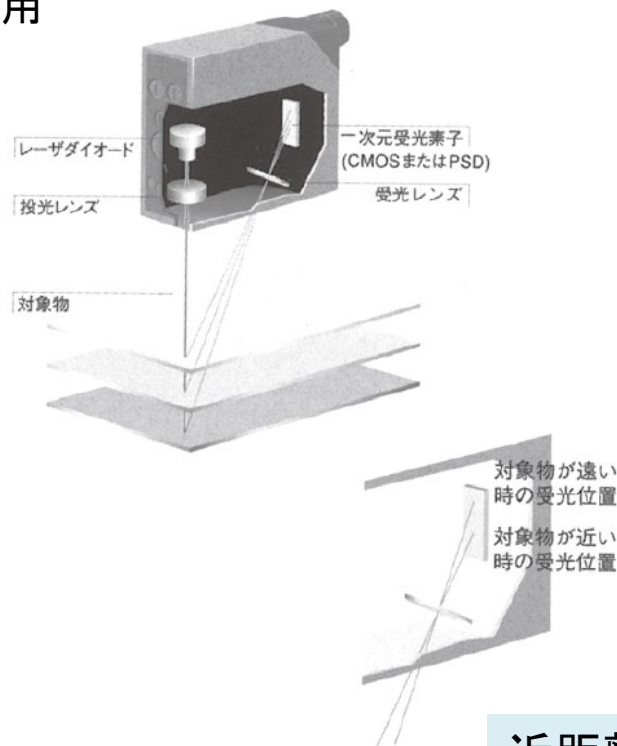
ライダーの価格が下がらず、
導入例はわずか...

(<https://lexus.jp/models/ls/features/safety/>より)

レーザー測距の測定手法

●三角測距方式

測定対象物の測定器からの距離の変化に伴い、1次元受光素子上の結像位置が距離に比例することを利用



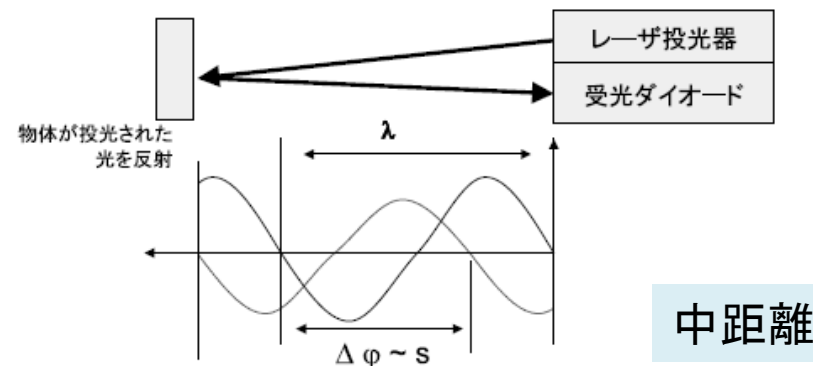
近距離

レーザーレーダー
(ライダー(LIDAR, LiDAR))

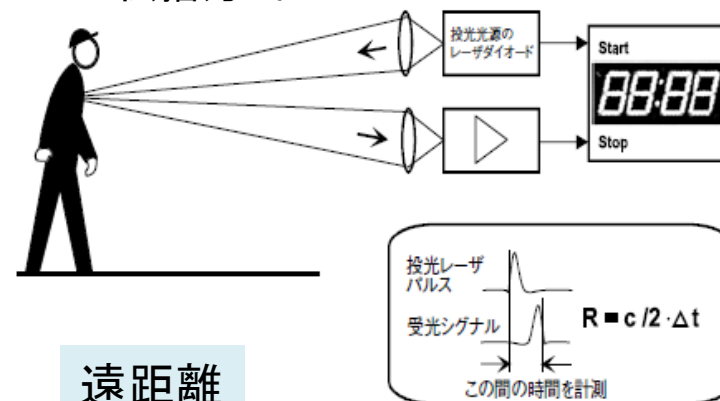
●タイム・オブ・フライト方式

対象物によって反射し受光されるまでの時間を計測し、距離に換算する方式。時間の計測方法により位相差、パルス伝播方式の2つがある

●位相差方式



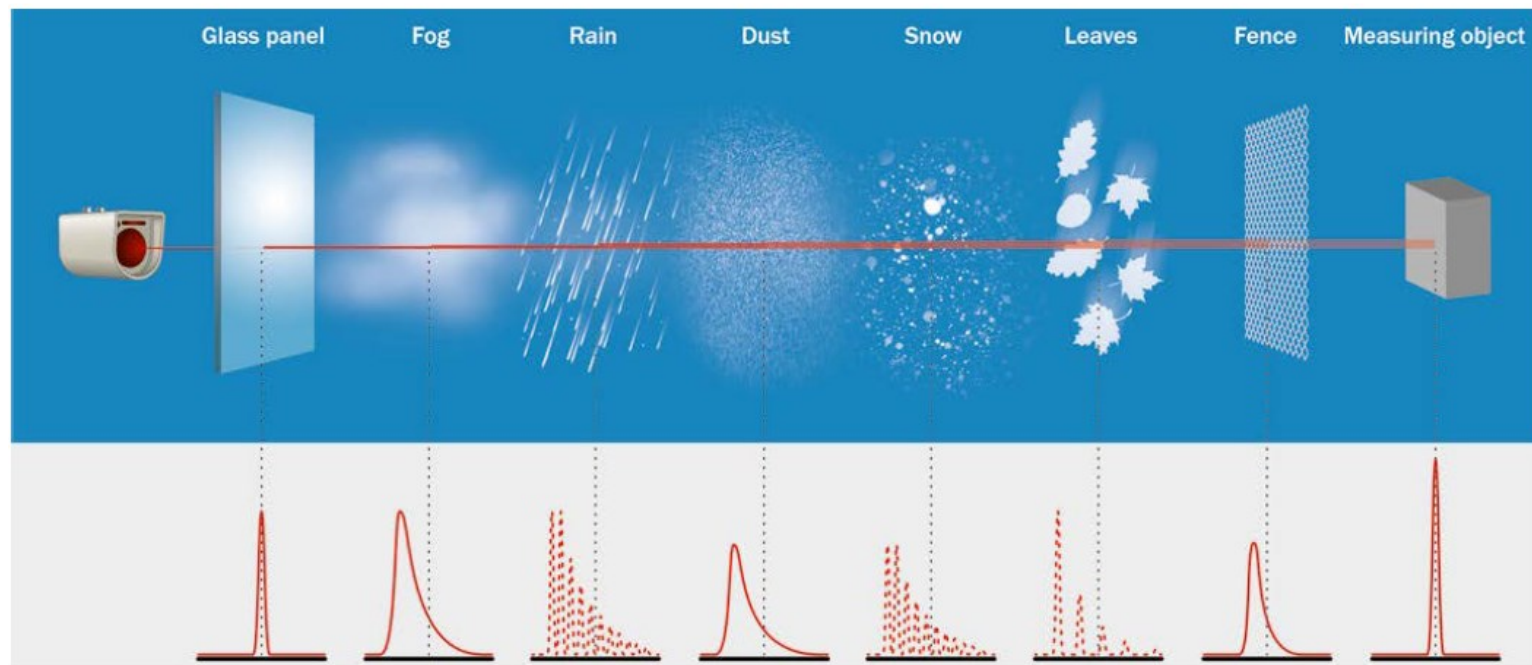
●パルス伝播方式



遠距離

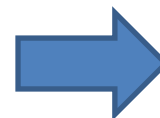
TOF法の原理(パルス伝播方式)

(SICK社製Dx1000の商品カタログより)



時間軸

高速 c で走るレーザー光が、対象物で散乱されて戻ってくる光の時間遅れから対象物までの距離がわかる



測距(LiDAR)

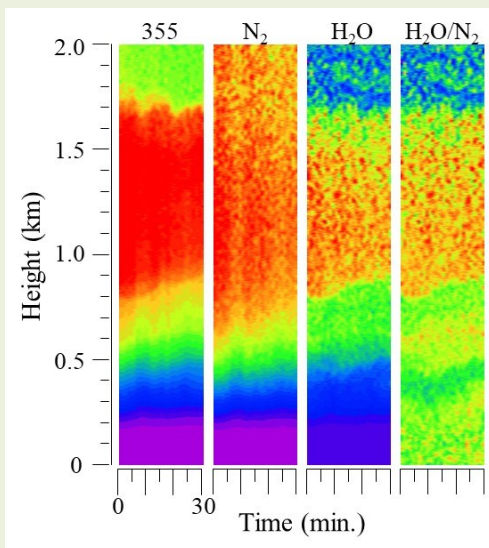
対象物(ガスなど)の吸収・ラマン散乱などの時間信号

目に見えない対象物の空間分布情報の把握が可能(LIDAR)

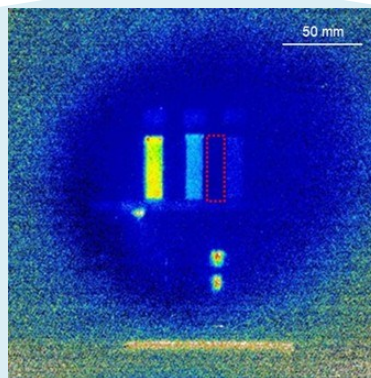
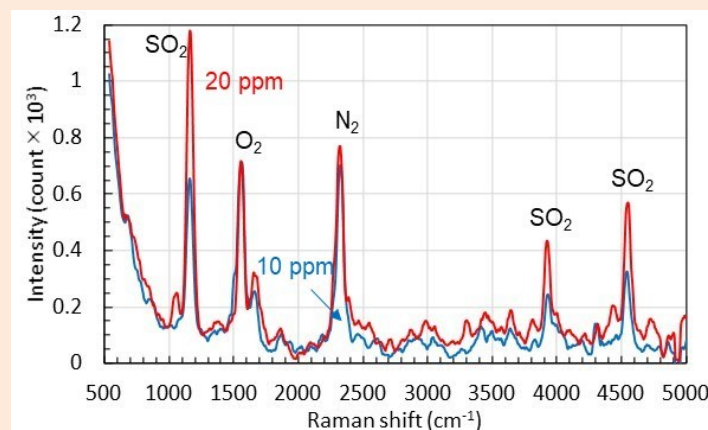
本講演の概要

目に見えない対象物の空間分布情報の把握から、様々な用途に応用可能

大気中の水蒸気の分布情報から豪雨災害を予測



CBRNE災害時の大気中微量物質を遠隔から把握



水中ラマンライダー技術で、海底開発や地球温暖化対策に貢献

ライダーによる気象予測モデルの向上に向けて

短時間集中豪雨による被害

近年、短時間の局地的な豪雨(≡**ゲリラ豪雨**)の発生頻度が増加傾向

→河川の氾濫・土砂災害による被害

2008年7月28日 都賀川(とががわ)水難事故 **豪雨により、わずか10数分で水位が上昇**



※神戸市建設局ホームページより

○運動学モデル:過去の降水データから移動ベクトルを算出し、未来の降水域を予測。

⇒降水域の発達(衰弱)予測が困難

○物理学モデル:コンピュータ内に仮想の大気を作成し、物理の法則に基づき、気象(数値予報モデル) 要素(気温、水蒸気など)を4次元的に予測。

⇒降水域の発達(衰弱)予測が可能。

降水現象の予測に降雨発生前の水蒸気の情報を利用できないか？

レーダーを用いた雨量観測(運動学モデルに利用)

全国概況



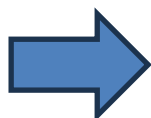
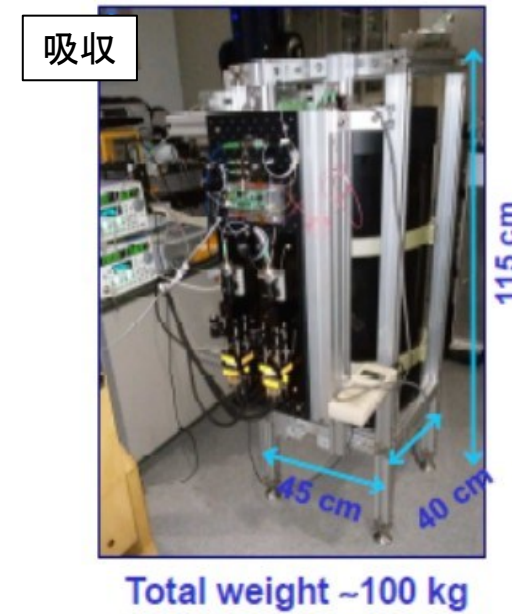
ライダーで水蒸気を診るには？

吸収

測定対象の吸収のある波長(On)、ない波長(Off)の2波長のレーザーを利用して、その差分から評価する差分吸収ライダー(DIAL)
吸収波長(829.054 nm等)に高精度にロックした光源が必要だが、エアロゾルなどの散乱を利用するので感度は良い

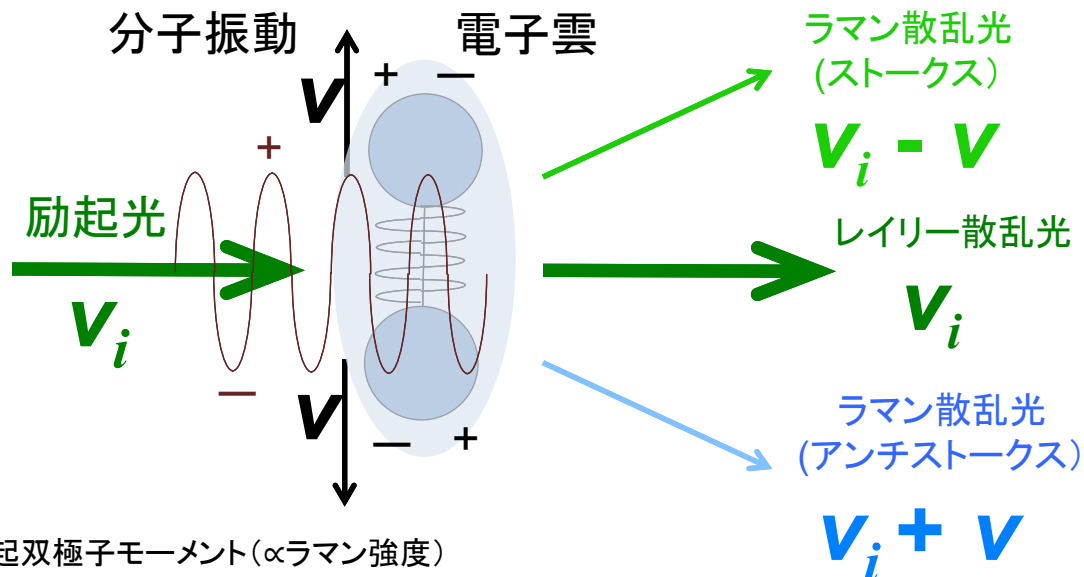
ラマン散乱

分子の振動モードに由来するラマン散乱を利用して、位置情報を得るラマンライダー
レーザーの発振波長に制限はなく、一度に複数の分子情報を得ることが可能だが、ラマン散乱はレイリー散乱などに比べて3桁程度散乱現象が弱い
ため、感度が悪い



1台のシステムで応用可能性が広いラマンライダーを利用

ラマン散乱



P:誘起双極子モーメント(\propto ラマン強度)

α :分極率

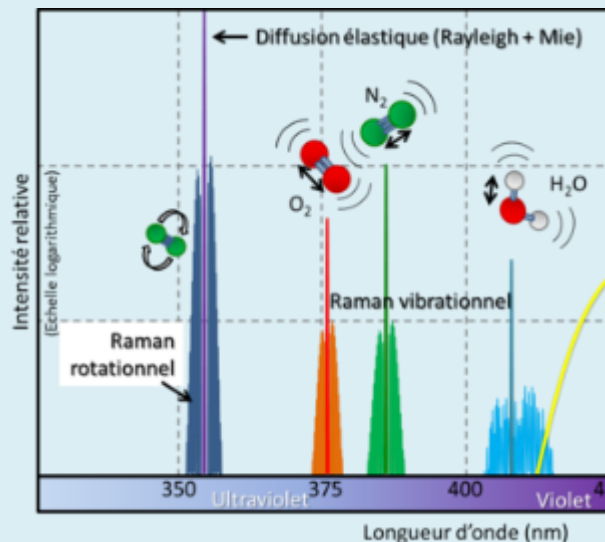
E:励起光の電場

$$\begin{aligned}
 P &= \alpha E = (\alpha_0 + \alpha_1 \cos 2\pi \nu t) E_0 \cos 2\pi \nu_i t \\
 &= \underbrace{\alpha_0 E_0 \cos 2\pi \nu_i t}_{\text{レイリー散乱}} + \underbrace{\frac{1}{2} \alpha_1 E_0 \cos 2\pi (\nu_i - \nu) t}_{\text{ラマン散乱}} + \underbrace{\frac{1}{2} \alpha_1 E_0 \cos 2\pi (\nu_i + \nu) t}_{\text{ラマン散乱}}
 \end{aligned}$$

- ラマン活性の分子が常にある周波数(ν)で振動
- 励起光の電場(ν_i)により電子が揺らされる(分極)
- 分子振動と光による電子(励起電場)の振動に差
- ($\nu_i + \nu$)、($\nu_i - \nu$)の振動成分(ラマン散乱光)が生成

●ラマン散乱光の特徴

ラマン散乱光の波長(振動数)は物質の「構造」に依存


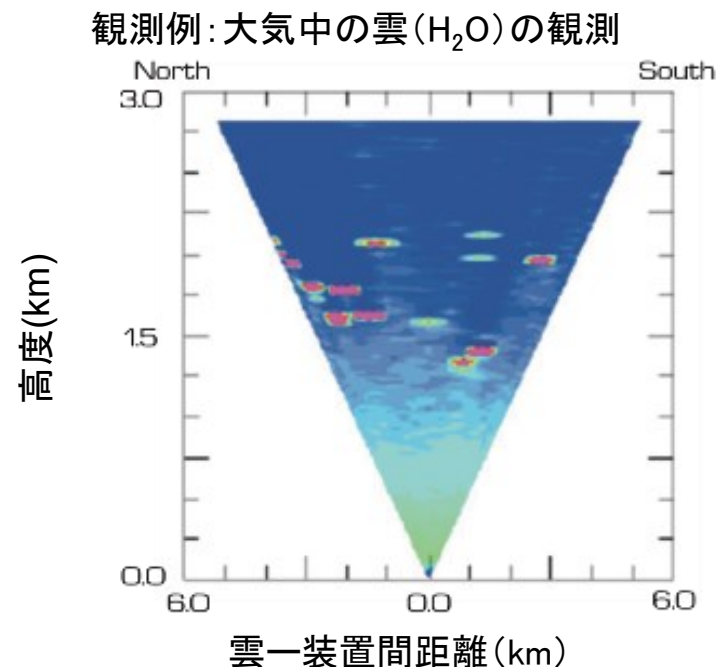


➡ 物質の種類が同定できる

- ラマン効果は励起波長によらず起こる
- 基本的にラマン効果は微弱...

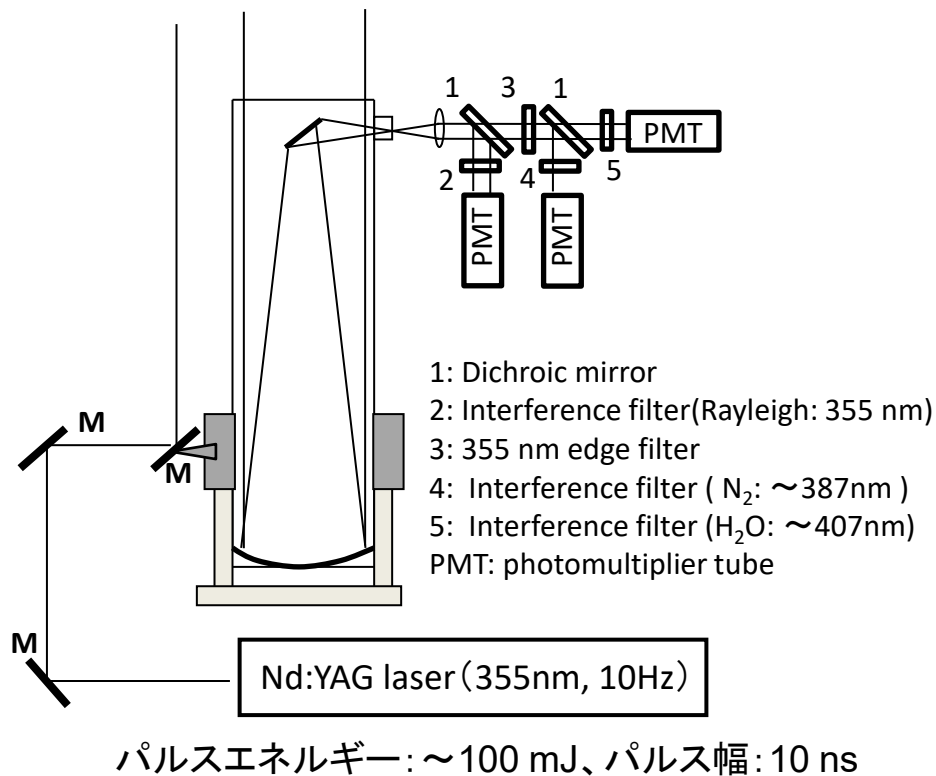
微量(低濃度)物質の計測が困難

LIDAR(Light Detection and Ranging) :
レーダーの電磁波源をレーザーに置き換えたリモートセンシング技術であり、対象物質とレーザーのラマン散乱を遠隔観測する場合をラマンライダーと呼ぶ



水蒸気ラマンライダーシステム

●水蒸気ラマンライダーの観測配置図



N_2 を同時に観測して観測したい H_2O のラマン信号との比を取ることで、観測系由来のバラメータが補正でき、定量評価が可能



水蒸気ラマンライダーの観測データ

2011年7月15日 19:35～20:04: 阪大吹田キャンパスにて観測

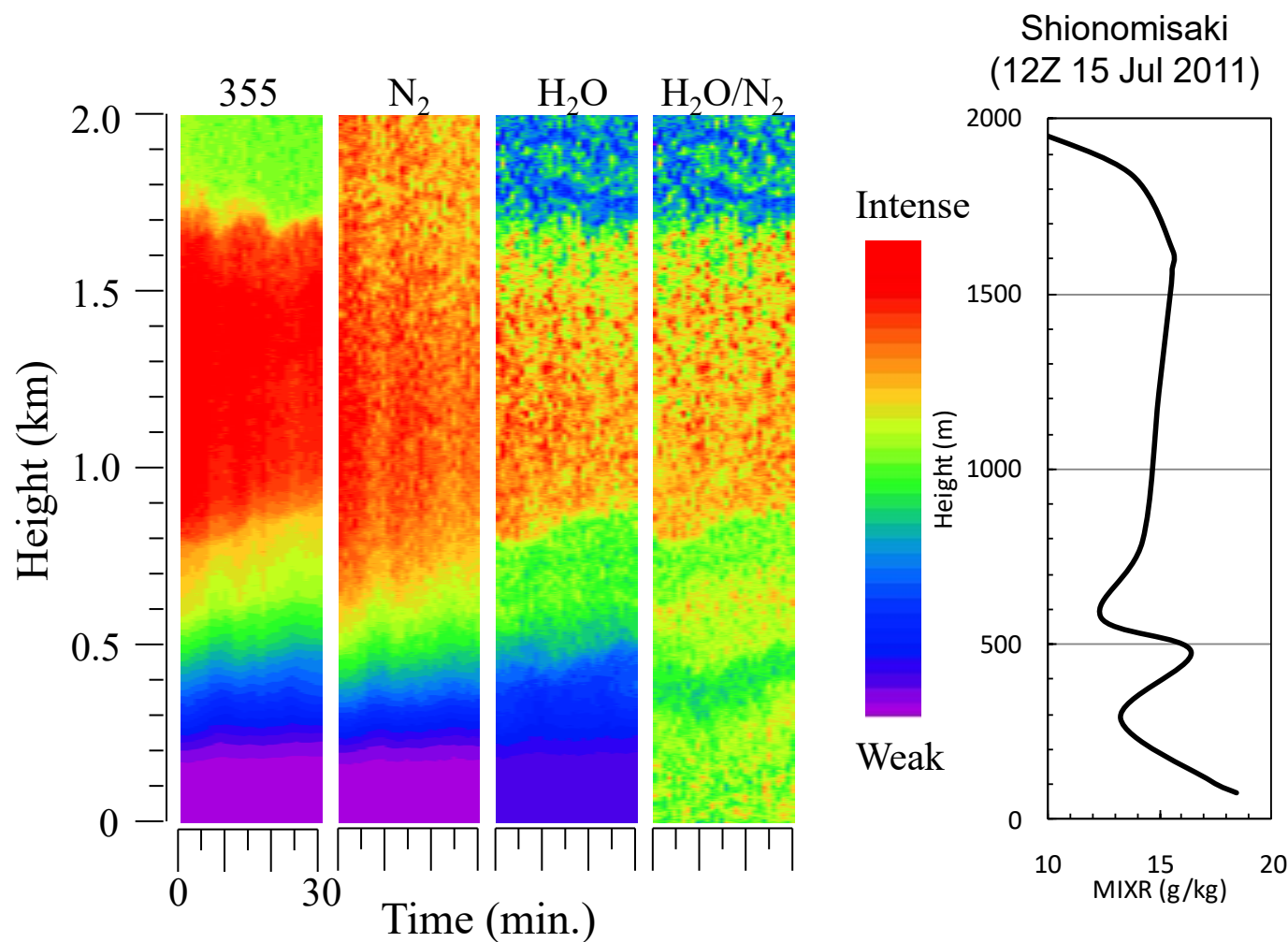
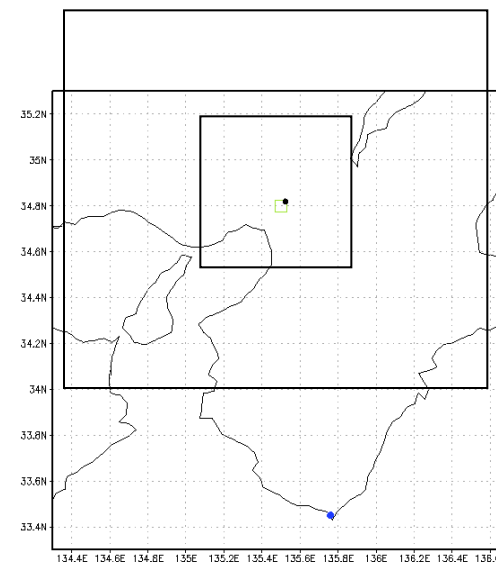
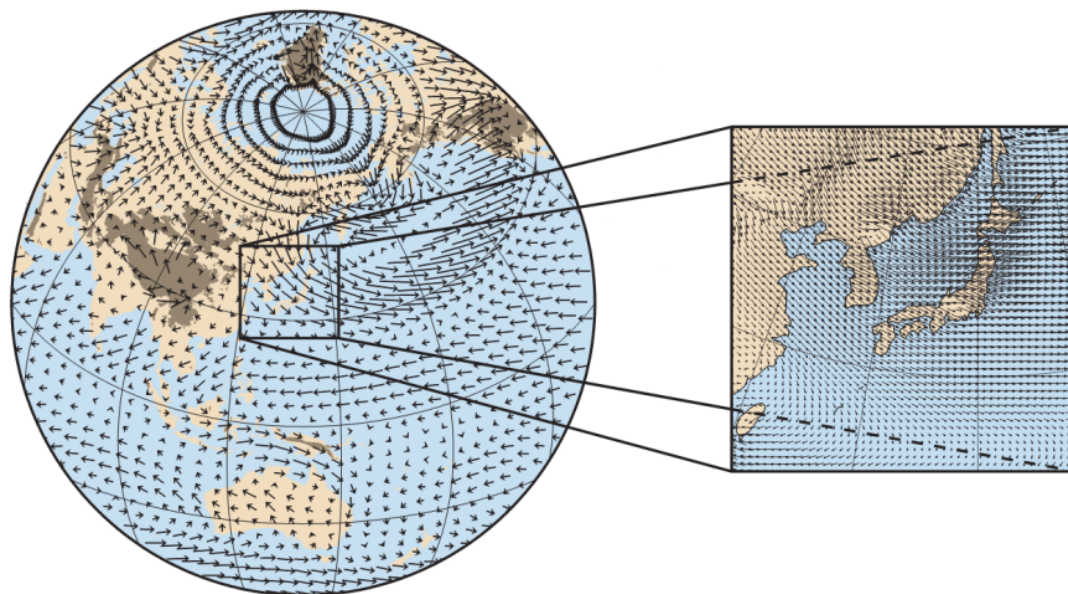


図. ゾンデによる水蒸気観測
全国数十地点で1日二回のみ
の観測(潮岬は9時、21時)

数値予報モデル(WRF)

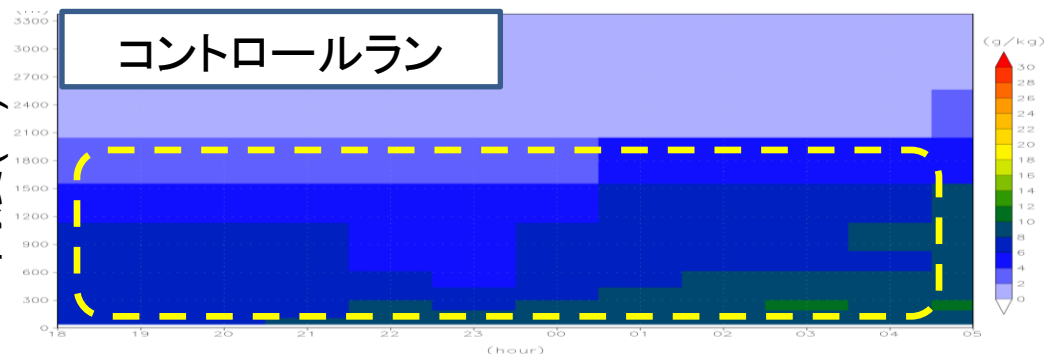
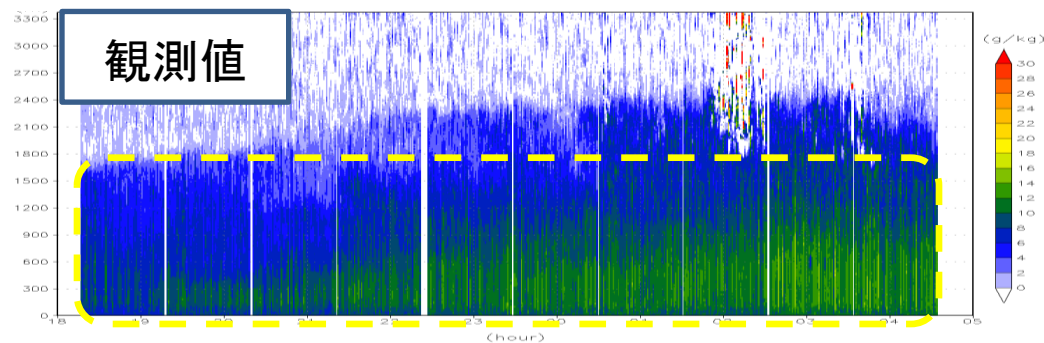
WRF(ワーフ)とは

- ・米国で開発された数値予報モデル(オープンソース)
- ・年に一度のペースで新しいバージョンが公開され、それらを用いた研究討論会も開催
- ・全球を対象に計算された格子データ(約50km)から、任意の地点をダウンスケーリング(高分解能化)が可能
- ・使用したWRFのバージョンは、V3.2.1
- ・観測地点周辺を、2kmメッシュで表現

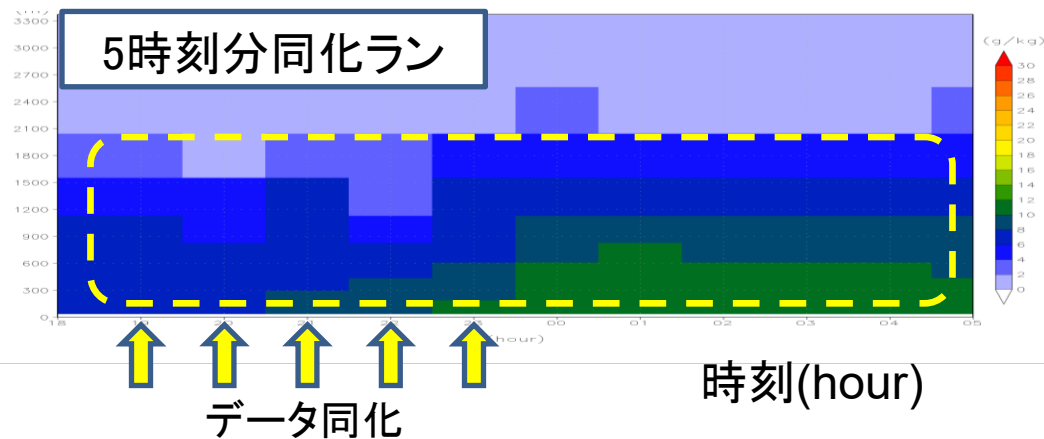


ゲリラ豪雨等、局地的な現象の表現に適している

ライダーデータによる数値予報モデル結果の向上



水蒸気量の増加を表現しきれていない



データ同化により、モデル内の水蒸気の表現が向上

水蒸気ライダーシステムを複数台配置することで、気象予測精度の向上が期待

CBRNE災害の遠隔検知に向けて

CBRNE(化学・生物・放射性物質・核・爆発物)災害は世界中で発生しており、人命や社会に重大な被害

災害対処

- ・負傷者への治療
- ・二次被害の防止
- ・除染体制の確立

発生している有害物質を特定することが必要不可欠！

作業員が有害物質を直接サンプリング

作業員が安全に検知・分析作業の実施が可能なりモートセンシング手法の開発が必要

表. CBRNE災害の検知・分析に有効なりモートセンシング手法

測定対象		測定手法
化学	ガス、農薬等	吸収、 ラマン 、LIBS
生物	花粉、生物剤等	蛍光、偏光比、 ラマン 、LIBS
放射性物質	Cs	LIBS
放射性・核・爆発物	Cs、TNT	ラマン 、LIBS

* レーザー誘起ブレイクダウン分光法(LIBS)

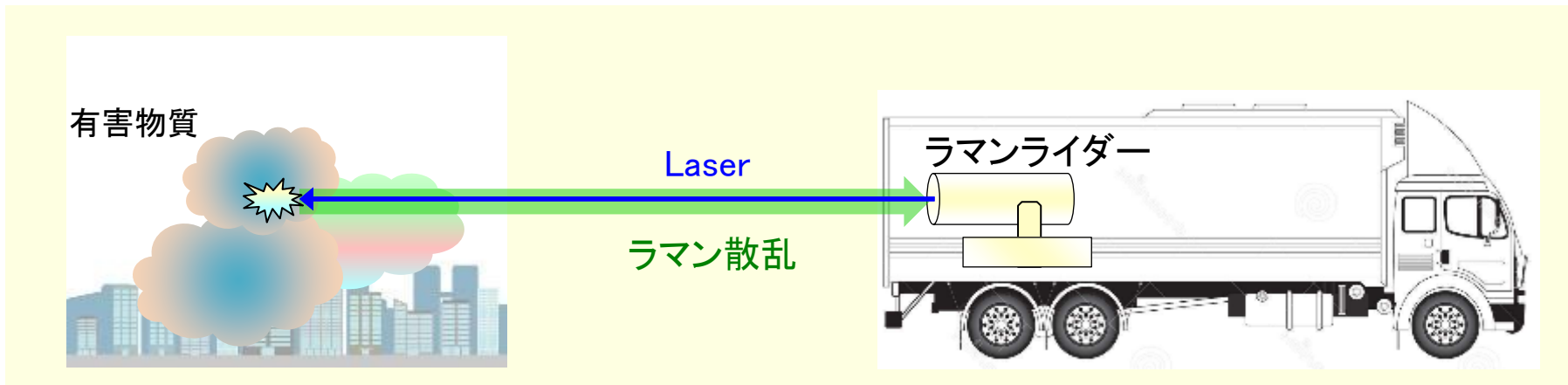


大阪住之江消防署のNBC災害訓練
(http://www.city.osaka.lg.jp/shobo_suminoe/page/0000230371.html)

→ **ラマン散乱を利用したCBRNE災害物質のリモートセンシング技術の開発**

ラマンライダーによって大気中の微量物質を検出するには？

●ラマンライダーシステムによる大気中微量物質検出イメージ



➡ 微量物質を遠隔で検知するためには、レーザーを高出力化する必要があるが、都市域などでレーザーを照射するのは非常に危険！

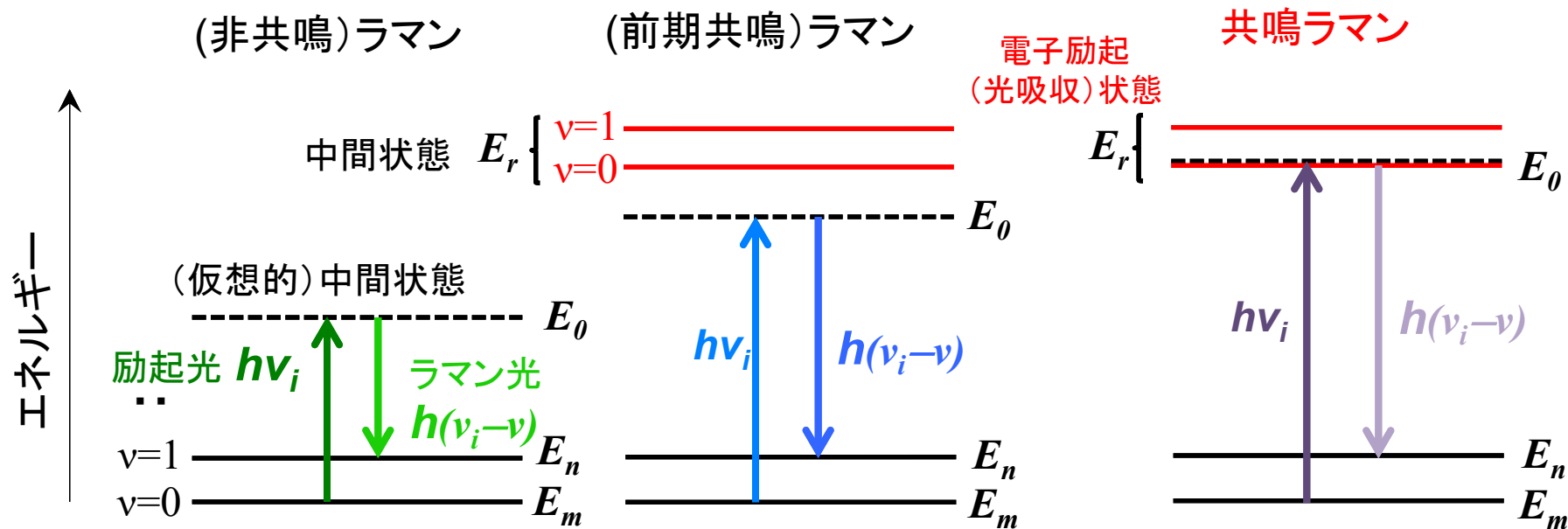
ラマン散乱光を増加させる効果

- SRS(誘導ラマン)
- CARS(コヒーレント反ストークスラマン分光)
- 共鳴ラマン

増幅方向は前方であるために
ライダー検知は不向き

➡ 共鳴ラマン効果を利用して、効率よく大気中の微量物質検出ができないか？

共鳴ラマン散乱とは？



Kramers-Heisenberg-Dirac式(量子論)

ラマン光強度

分極率(テンソル)

$$I_{mn} = \frac{2^7 \pi^5}{3^2 c^4} I_0 (\nu_0 - \nu_{mn})^4 \sum_{\rho, \sigma} |(\alpha_{\rho\sigma})_{mn}|^2 \quad (\alpha_{\rho\sigma})_{mn} = \sum_r \left[\frac{\langle n | \mu_\rho | r \rangle \langle r | \mu_\sigma | m \rangle}{E_r - E_m - E_0 - i\Gamma} + \frac{\langle n | \mu_\sigma | r \rangle \langle r | \mu_\rho | m \rangle}{E_r - E_n + E_0 - i\Gamma} \right]$$

○ラマン強度は励起光エネルギー(E_0)と、中間状態-始状態のエネルギー差($E_r - E_m$)の差に依存

○共鳴ラマン: E_0 を $E_r - E_m$ に近づける(電子励起) → ラマン強度が著しく増大する

様々な大気中微量有害物質に対応する共鳴ラマンライダー

CBRNE災害などで発生した大気中微量有害物質遠隔計測には共鳴ラマン効果が有効か？

●SO₂ガス: 火山噴火などでも生じ、目、のど、気道に刺激を与える

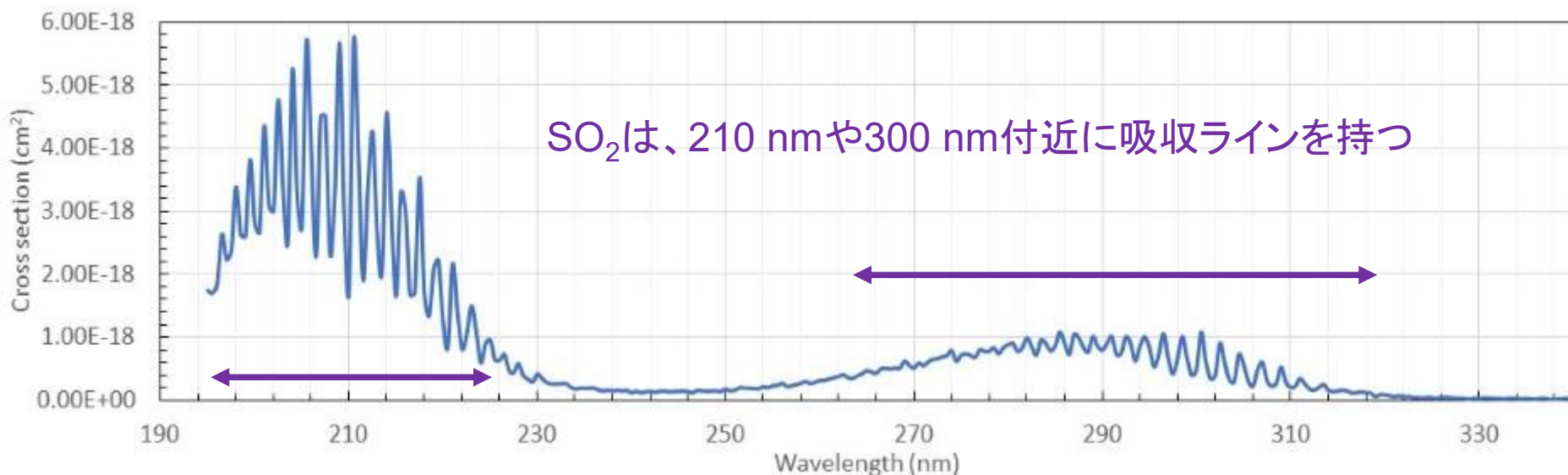


図. HITRANデータベースで計算したSO₂の吸収断面積

有害物質の分子構造(SO₂、NH₃、・・・)
は比較的シンプル
→電子吸収(光吸収帯)は主に深紫外
領域(200～300nm)



深紫外波長領域の吸収ラインで
発振するレーザーが必要

深紫外波長可変Ti:Sレーザーシステム



表. 波長可変Ti:Sレーザーの主な仕様

線幅	420 nm	37.2 pm (2.1 cm^{-1})
	840 nm	50.4 pm (0.72 cm^{-1})
パルス幅	13.8 ns (208 nm)	
M^2 値	$x, y = 1.93, 1.47$ (266 nm)	

210 nm以上の波長領域に吸収ラインを持つ
測定対象のでライダー観測が可能！



より遠隔での計測を容易にする
ために高出力化

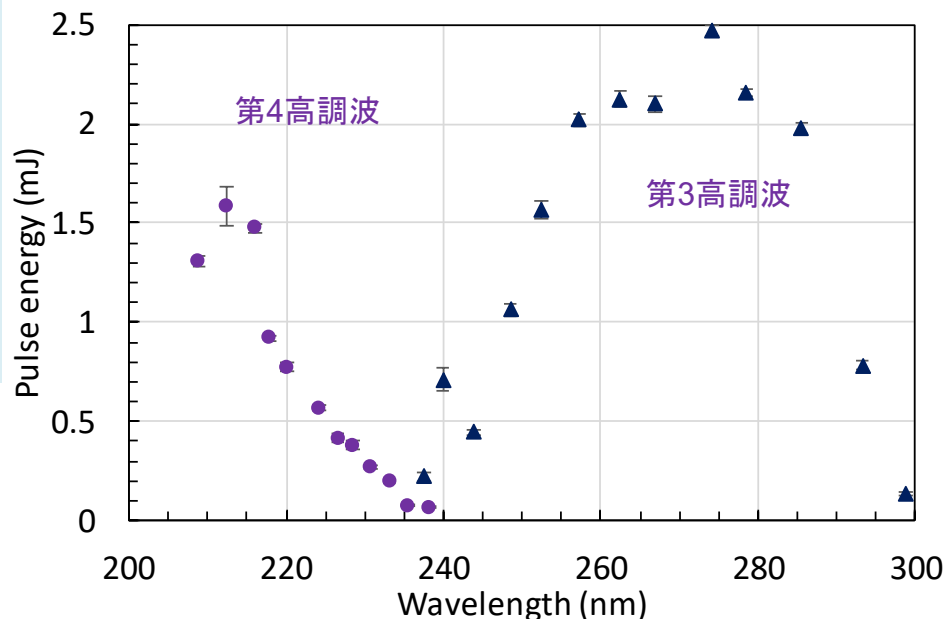


図. 波長可変Ti:Sレーザーの第3・4高調波

「遠距離、高感度な観測を可能にする高出力化」に向けて

波長可変Ti:Sレーザーに2段のマルチパスアンプ部を追加し、基本波を高出力化

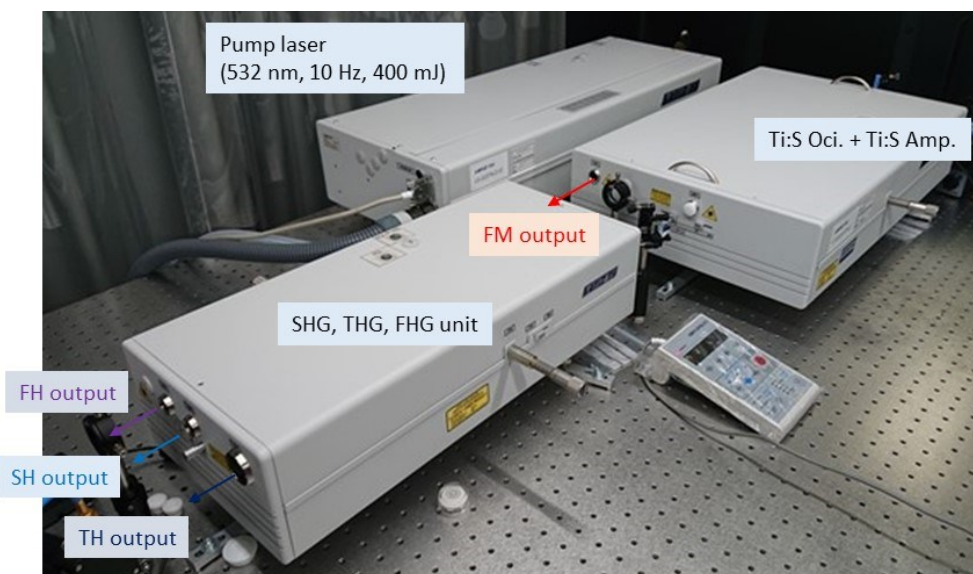
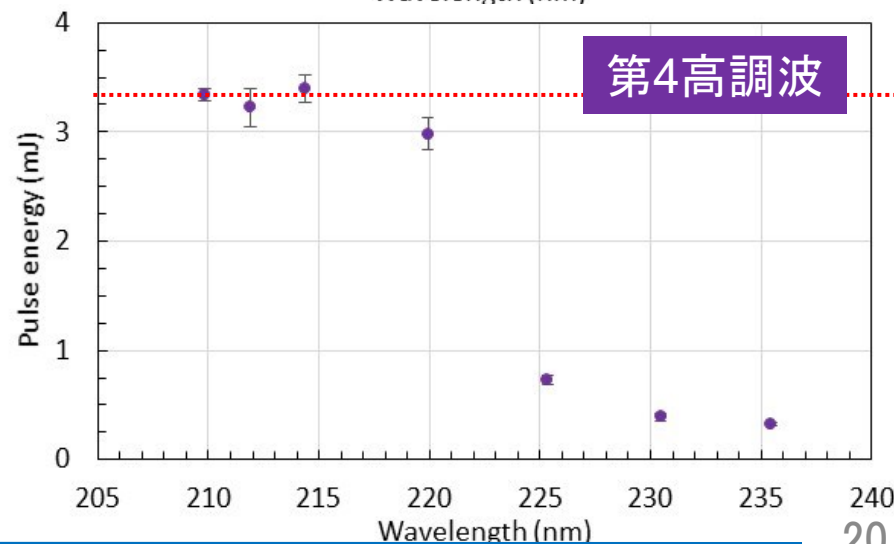
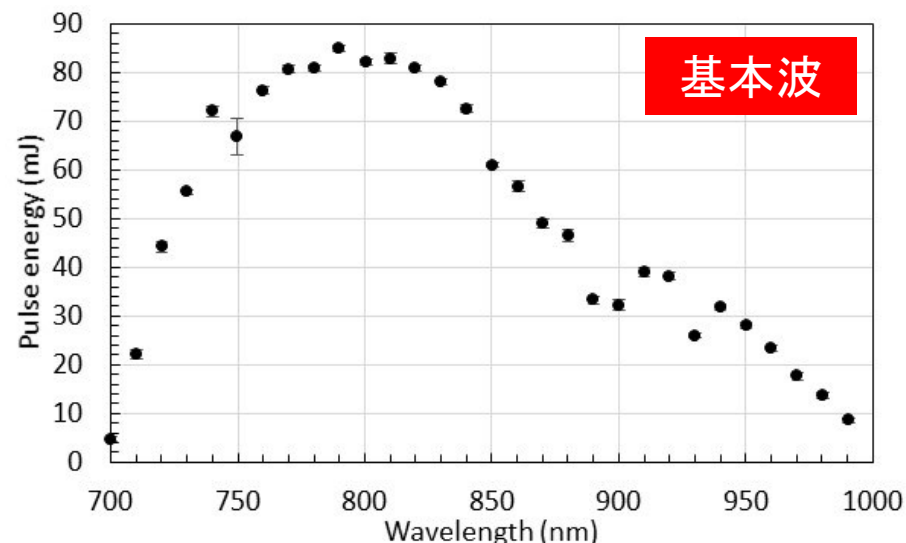


図. 高出力波長可変Ti:Sレーザーの波長変換を利用した
深紫外波長可変光源

波長掃引210~250 nm以上、パルスエネルギー
3.4 mJ(214 nm)まで高出力化！

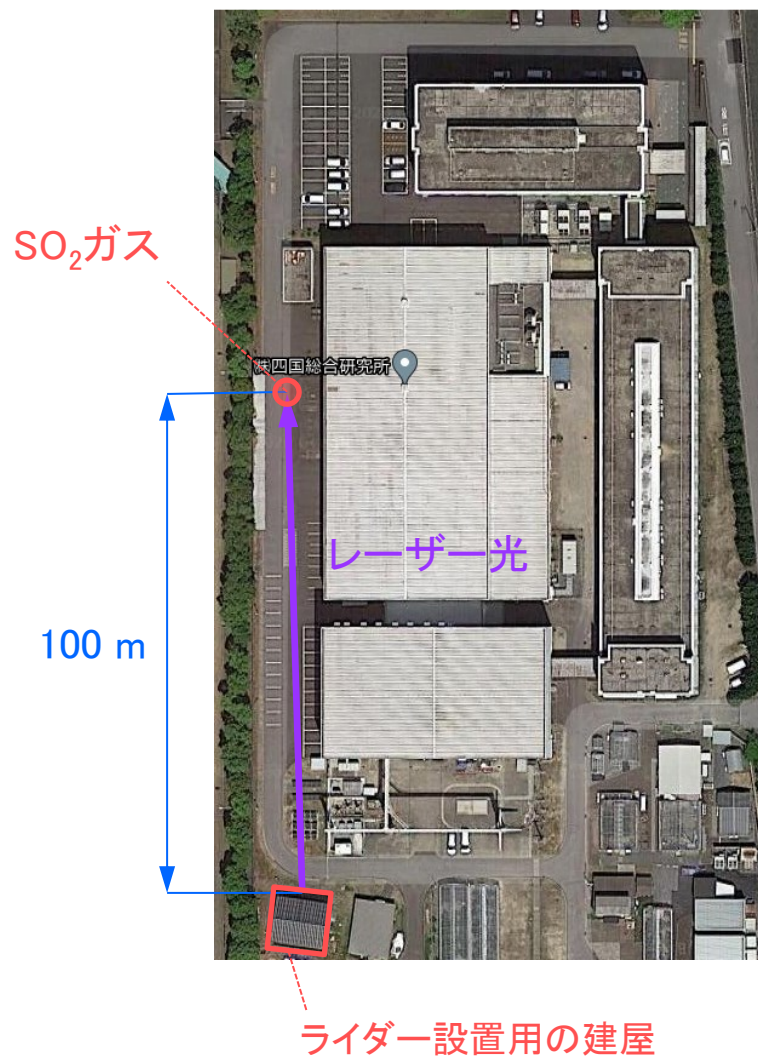


100 m先のSO₂ガスの漏えいを
共鳴ラマンライダーにより評価

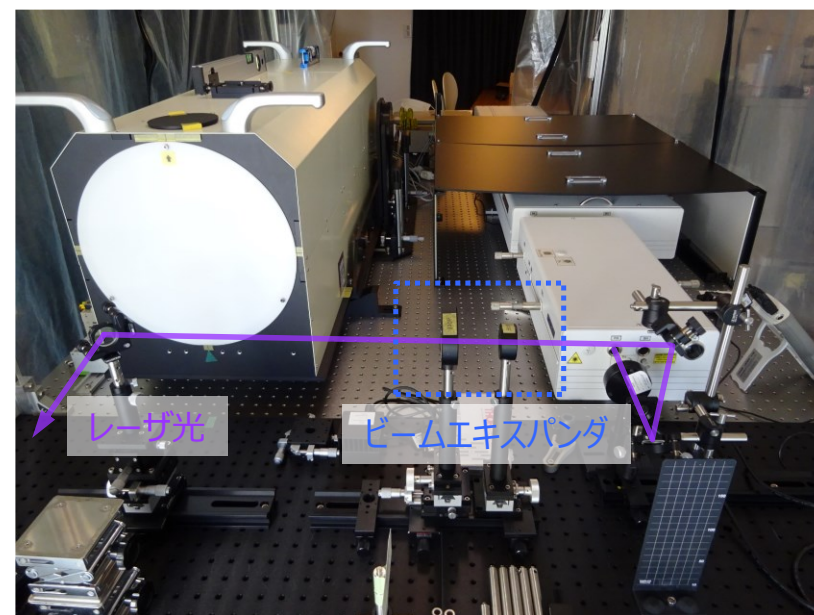


四国総研での共鳴ラマンライダー実証試験

共鳴ラマンライダー実証試験配置図



ライダー設置用の建屋外観



共鳴ラマンライダーの実験条件

●試験条件

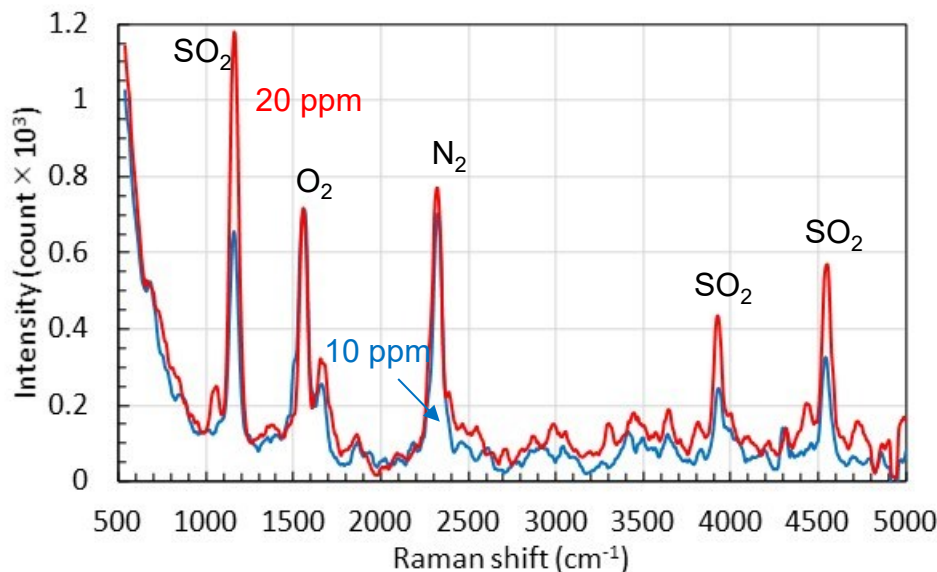
計測対象	
離隔距離	100m
使用ガス	SO ₂ 標準ガス(N ₂ バランス)
目標濃度	1ppm以下
励起波長, パルスエネルギー	
レーザー装置	Ti:S 深紫外波長可変レーザー
励起波長	211.79nm
パルスエネルギー	1.4mJ

データ収集条件	
エッジフィルタ	212nm
スリット幅	50 μ m
グレーティング	2400Lines/mm
ゲート幅	5ns
ゲイン	ICCD:100, EM:50
OnCCD Acc.	100
Exp.Frame	5

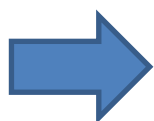
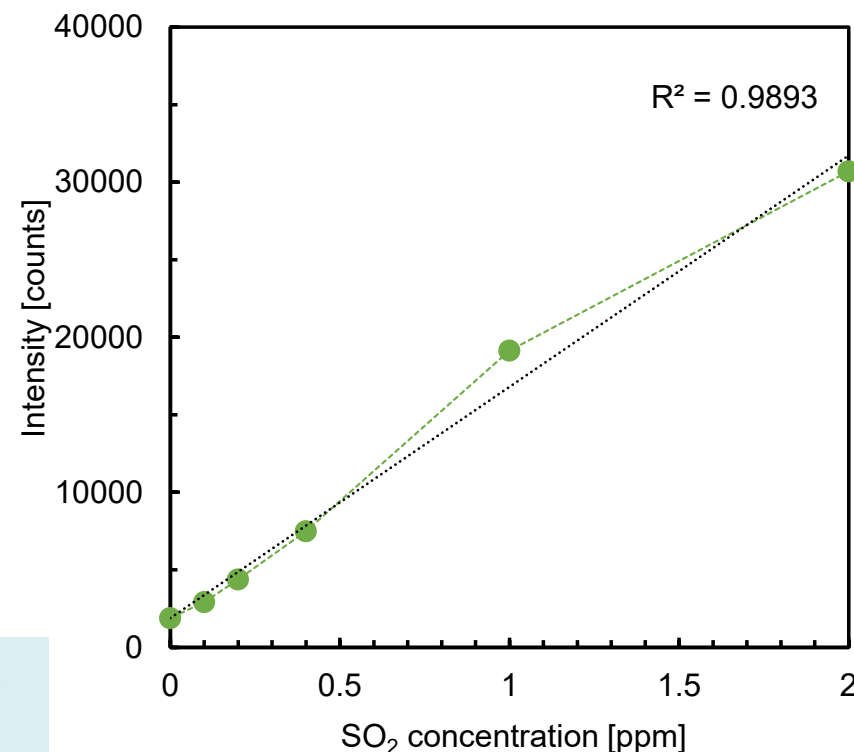
●ガス放出方法

- ・ 風の影響を抑制し, 一定区間滞留している状況を再現する.
- ・ 直径約2mmの放出口を3mmピッチで100 mmの区間直線状に配置.
- ・ その周囲を直径120 mm長さ250 mmのカバーで覆った.
- ・ 放出流量は約10L/min.



100 m先のSO₂ガスの共鳴ラマンライダー結果● 共鳴ラマンスペクトルのSO₂濃度依存性

共鳴ラマン強度と放出したSO₂の濃度は100ppb程度まで相関(対流幅: 約250 mm)

● 1151cm⁻¹ピーク強度のSO₂濃度依存性

- SO₂ガスで約20ppb程度まで検知が可能
- NH₃ガスや、爆発物擬剤の観測も実施

共鳴ラマンライダーによって遠隔から大気中微量有害物質の検知が可能に！

海洋プラスチックごみ

私たちの生活の身近にあるビニール袋、ペットボトルなどのプラスチック製品ごみが海洋に流出した「海洋プラスチックごみ」による海洋汚染は地球規模で深刻化

●海洋プラスチックごみが漂着した海岸



(<https://www.env.go.jp/en/focus/jeq/issue/vol23/feature2.html>)

●海洋プラスチックごみが絡まったウミガメ



(環境省_令和2年版 環境・循環型社会・生物多様性白書 状況第1部第1章第3節 海洋プラスチックごみ汚染・生物多様性の損失 (env.go.jp))

生態系を含めた海洋環境の悪化や海岸機能の低下、景観への悪影響、船舶航行の障害、漁業や観光にも影響

2050年には魚よりもごみの量が多くなると予想！

大阪ブルー・オーシャン・ビジョン

2019年のG20大阪サミットで、海洋プラスチックごみに関して2050年までに追加的な汚染をゼロにすることを目指す「大阪ブルー・オーシャン・ビジョン」をG20首脳間で共有

●わがまちクリーン大作戦(吹田市)



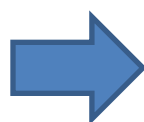
[\(わがまちクリーン大作戦の実施結果\(令和4年11月実施分\)|吹田市公式ウェブサイト\(city.suita.osaka.jp\)\)](https://city.suita.osaka.jp/)

●大阪・関西万博 ブルーオーシャンドーム



[\(https://www.expo2025.or.jp/domestic-pv/zeri/\)](https://www.expo2025.or.jp/domestic-pv/zeri/)

「大阪ブルー・オーシャン・ビジョン」の実現に向けて、海洋資源の持続的活用と海洋生態系の保護をテーマとした、来館者が楽しみながら環境保護の考え方を学べるパビリオン



プラスチックの使用削減に関する取り組みだけでなく、**海洋プラスチックごみの発生経路や被害を正確に評価するために、効率的・効果的なモニタリング手法の確立が必要**

プラスチックごみはどのように評価されているのか？

海洋プラスチックごみのモニタリング手法は、採取・採水測定が一般的で、実体顕微鏡などによる目視識別で誤判定が多い5 mm以下のマイクロプラスチックでは赤外吸収やラマン分光によってプラスチックの同定を実施

樹脂判別ハンディセンサー



RICOH HANDY PLASTIC SENSOR B150
(樹脂判別ハンディセンサー(RICOH HANDY PLASTIC SENSOR B150) | 産業向け製品 | リコー)

ラマン顕微鏡



LabRAM Odyssey
(<https://www.horiba.com/jpn/scientific/products/detail/action/show/Product/labram-odyssey-1882/>)

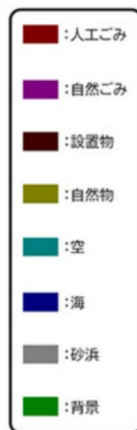
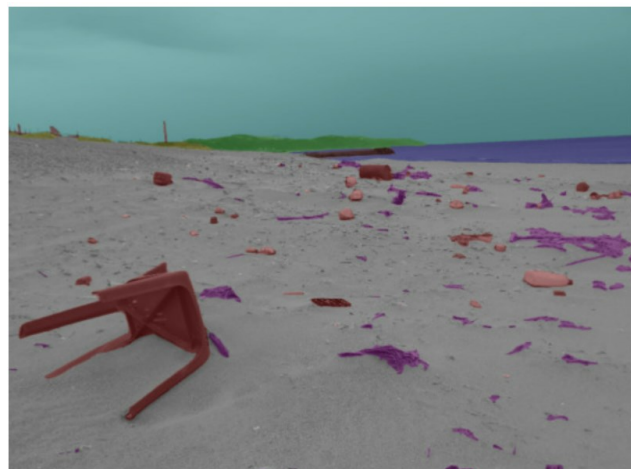
現状の採取・採水測定では評価の頻度や評価可能なエリアに限度があり、広範囲にわたる領域を短時間でモニタリングできる手法の開発



広範囲に点在する海洋プラスチックごみ対策には効率的なリモートセンシング手法が有効か？

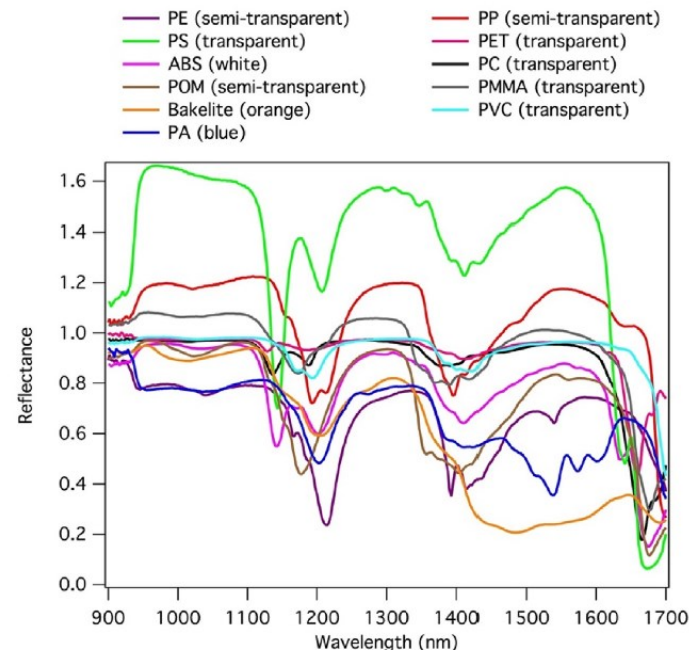
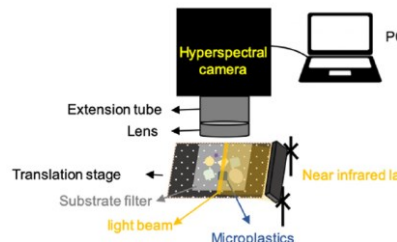
海洋プラスチックごみのリモートセンシングはどこまでできているか？

●海岸の写真からごみをAIで自動分析



(「海ごみAI」～海岸の写真からごみを自動で分析 | JAMSTEC BASE)

●赤外反射画像からプラスチックを識別



赤外ハイパースペクトルカメラによるプラスチックの測定結果
(Zhuo et al., 2020)

ドローン搭載カメラで広範囲計測が可能に

様々な用途で使用するプラスチックは色、形状が様々であり、可視画像での識別には限界があり、特徴の少ない赤外反射スペクトルによるプラスチックの同定は困難である。また、水による赤外光の吸収は大きいいため、海岸・沿岸などの陸域に使用は制限

レーザーを用いたリモートセンシング技術であるライダーで海洋プラスチックごみを効率的に把握できないか？

プラスチックはラマン散乱でどう見えるか？

ラマン分光実験配置図

発泡ポリエチレン

発泡スチロール

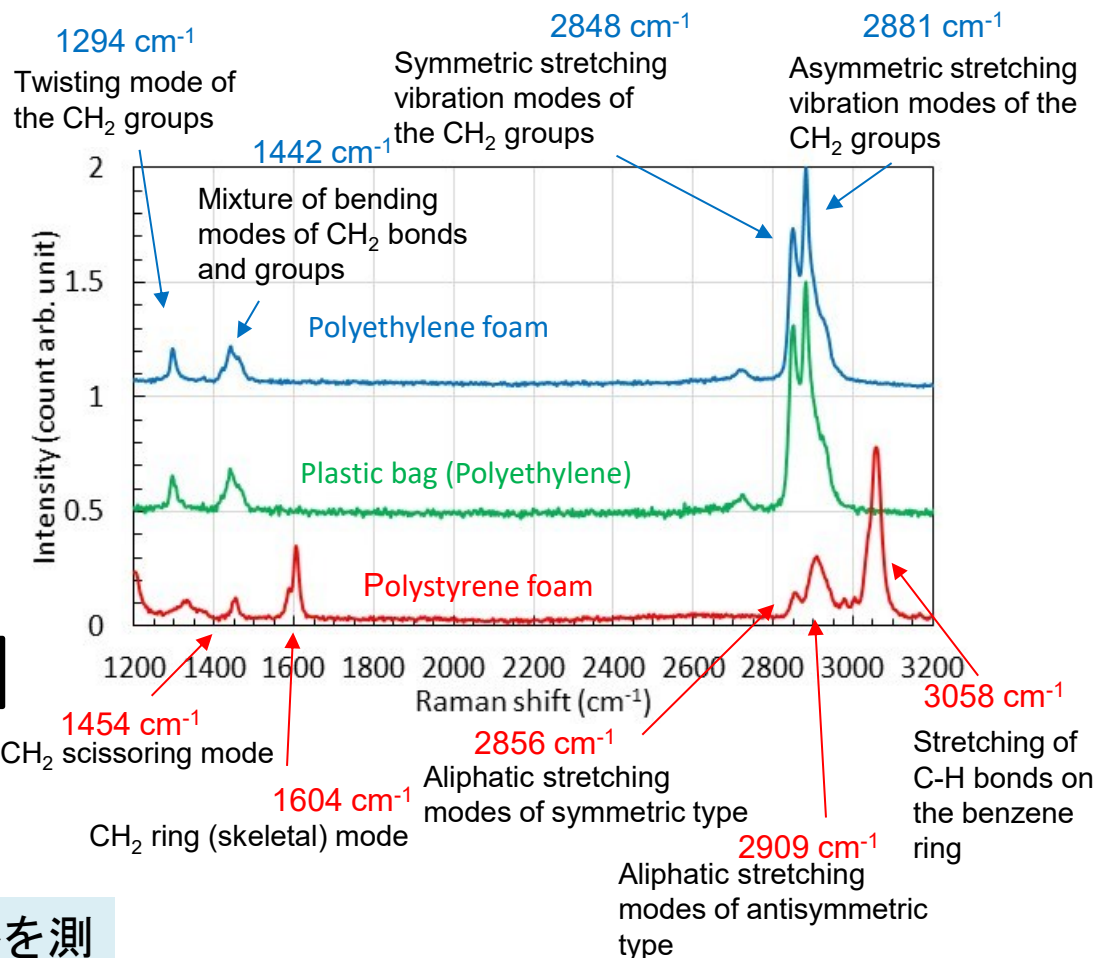


ビニール袋 (ポリエチレン)

Wavelength : 532 nm
Pulse energy: 20 mJ
Pulse width: 5 ns
Repetition rate: 20 Hz

Spectrometer

Spectral resolution : 0.6 nm
Average: 500



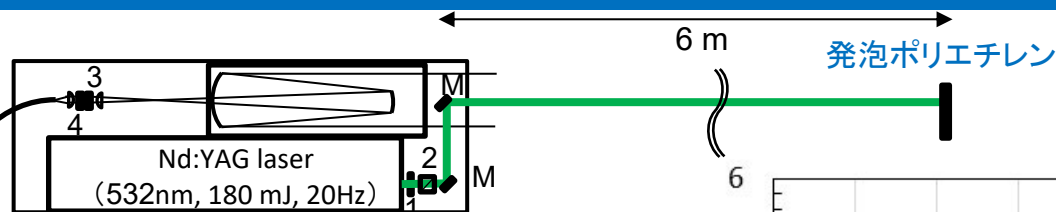
1200～3200 cm⁻¹のラマンスペクトルを測定することで、プラスチックの識別が可能！

図. 発泡ポリエチレン、ビニール袋、発泡スチロールのラマンスペクトル

ラマン散乱光を利用したラマンライダー技術で、プラスチックの遠隔識別が可能か？

遠くにあるプラスチックでもラマンライダーで識別が可能か？

ラマンライダーによるプラスチックの識別試験配置図



- 1: Half wave plate
- 2: Polarizing beamsplitter cube
- 3: Edge filter
- 4: Notch filter

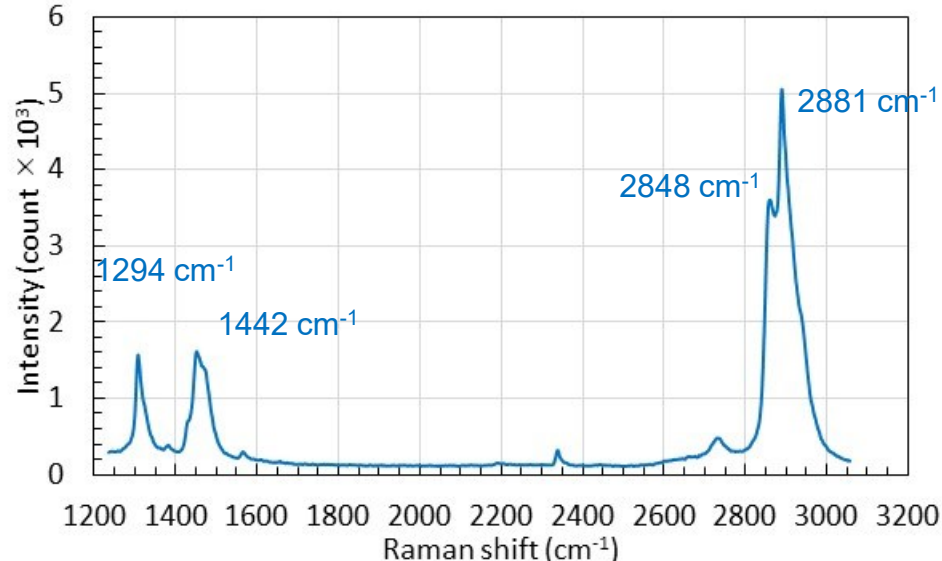


図. 6 m先の発泡ポリエチレンのラマンスペクトル

ポリエチレン特有のラマンスペクトルから6 m先のプラスチックの識別は可能

ラマンスペクトルの記録に露光時間の長い普通のCCDカメラを利用しており、レーザー照射光路すべての信号が積算されるため、位置情報が得られない...



時間ゲート測定が可能なICCDカメラを利用して、ラマンスペクトルの位置分解測定を実施

時間ゲート測定が可能なICCDカメラを利用したリモートセンシング

●TOF (Time Of Flight) 方式

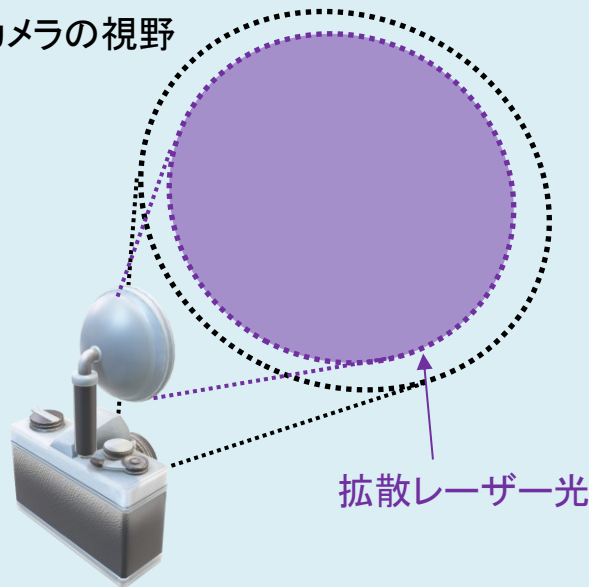


ある1点の高精度な観測は可能であるが、空間分布情報を得るにはライダーシステムを走査する必要がある

●フラッシュ方式

カメラ撮像のように、カメラの視野内にレーザーを拡散照射することによって得られる**2Dイメージの取得時間を時間的に掃引**することで3Dイメージを撮像

カメラの視野



拡散レーザー光

ナノ秒間隔でコマ撮り

レーザーの走査が不要であることから、撮像画面内の時刻ずれのないイメージの取得が可能

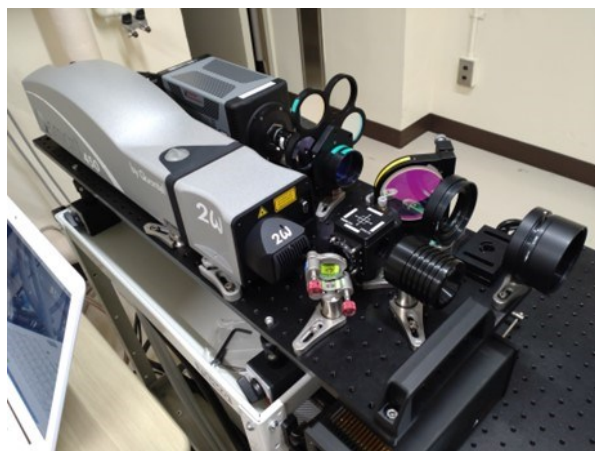
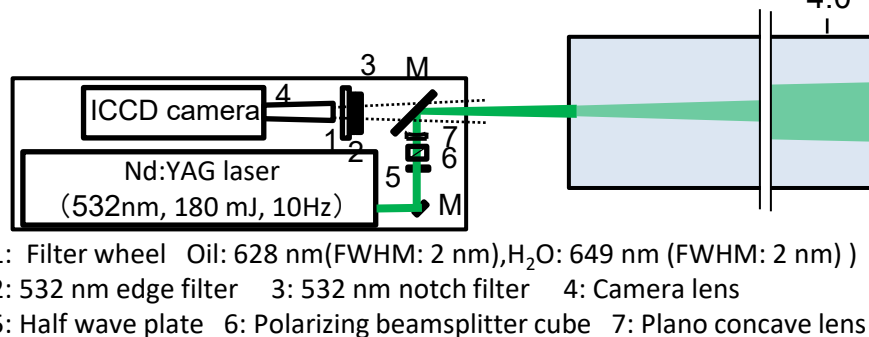
観測視野を広げるほど、単位面積当たりのレーザー強度が弱くなり計測が困難…

フラッシュ方式で効率的な空間モニタリングが可能

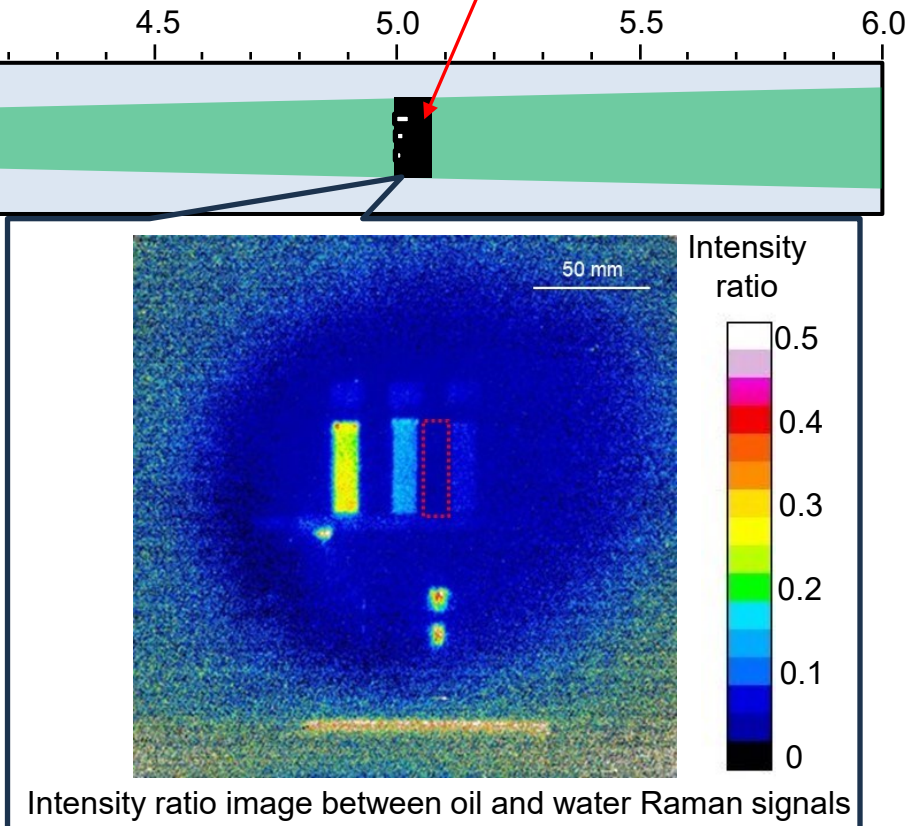
- 共鳴ラマン効果を利用したSO₂ガスの検知 (Somekawa et al., 2022)
- 水中油の広範囲可視化技術の開発 (Somekawa et al., 2023)

水中油の広範囲可視化技術の開発(Somekawa et al., 2023)

●フラッシュラマンライダーによる水中油可視化



Oil cells with optical path lengths of 5, 10, and 20 mm



干渉フィルター(油:649 nm、水: 628 nm)をスペクトル測定ごとに切り替え(チューナブルバンドパスフィルター方式)、波長比を取ることで、位置情報を持つ広範囲なラマンイメージの取得が可能に！

チューナブルバンドパスフィルター方式では、複数の測定対象の同時評価が不可能

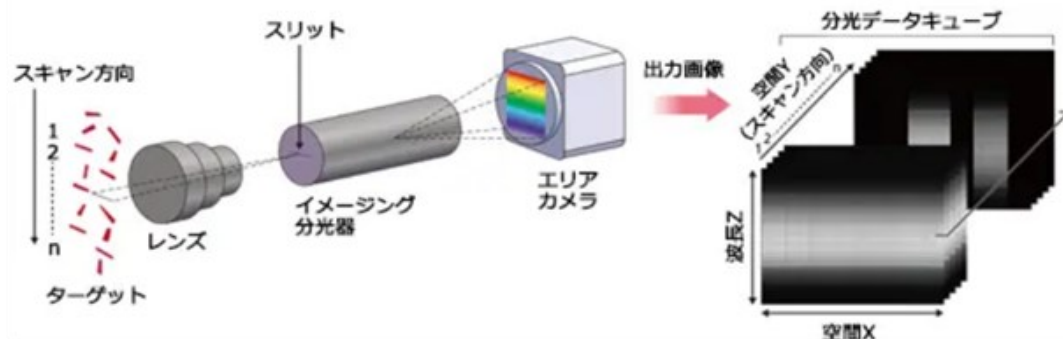


グレーティング方式のハイパースペクトルライダーの開発へ

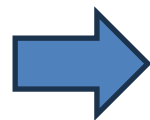
ハイパースペクトルラマンイメージングライダーの開発

ハイパースペクトルカメラの原理

カメラレンズでカメラに結像するのは普通のカメラと同様であるが、レンズ後方のスリットで直線状となった光が、回折格子を搭載したイメージング分光器を通過することにより、スリットと垂直な方向に分光され、カメラに結像される。後方のカメラの水平軸に位置情報が、垂直軸に波長情報が記録され、カメラ素子数分の分光情報が得られる

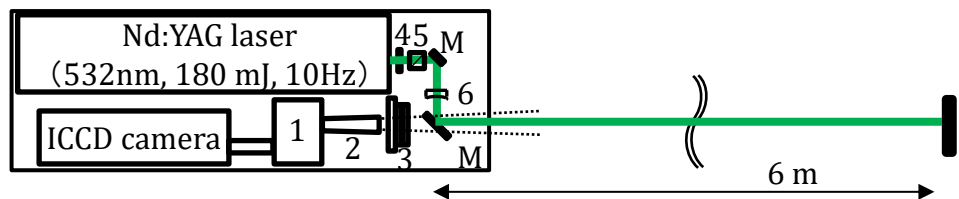


(<https://www.jfe-tec.co.jp/product/hikari/hyperspectral-camera.html>より)



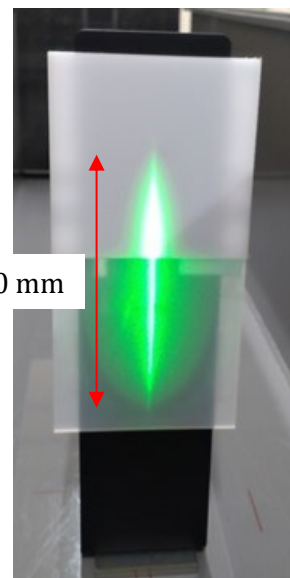
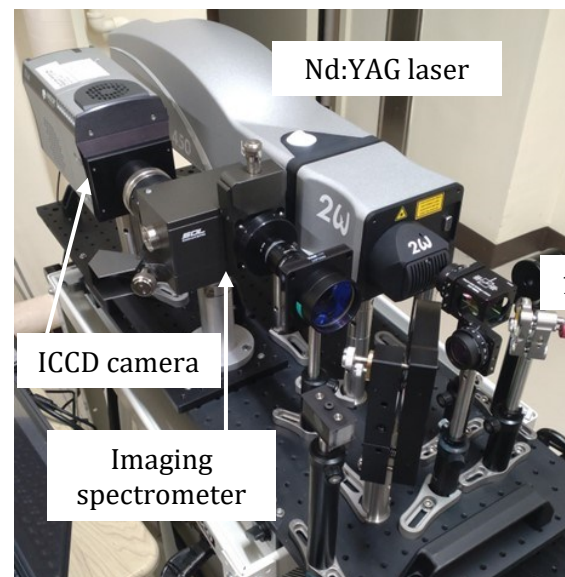
ハイパースペクトルイメージングでは観測視野は直線状のスリット形状と狭くなるが、この直線スリット観測視野の垂直方向にシステムを走査させるだけで、効率的なマッピング観測が可能

●ハイパースペクトルラマンイメージングライダーの開発



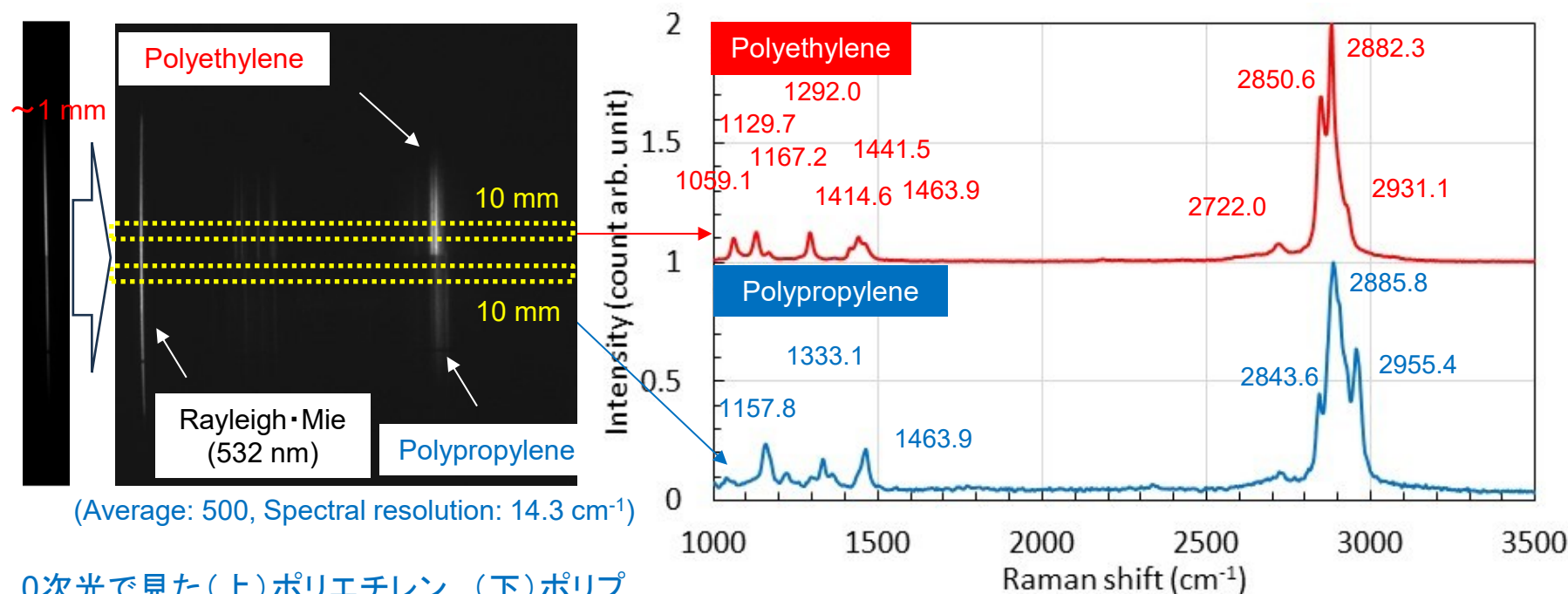
- 1: Imaging spectrometer 2: Camera lens 3: 532 nm notch filter
4: Half wave plate 5: Polarizing beamsplitter cube
6: Plano concave cylindrical lens

広視野 $1 \times 150 \text{ mm}^2$ 、空間分解能 0.75 m で $1000 \sim 4000 \text{ cm}^{-1}$ のラマンスペクトルを同時に取得が可能



ハイパースペクトルラマンイメージングライダーによる測定結果

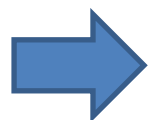
ハイパースペクトルイメージング画像(スリット幅: 20 μm)



0次光で見た(上)ポリエチレン、(下)ポリプロピレンに対応するラマンスペクトル(1000 – 3500 cm^{-1})が測定可能

図. ハイパースペクトルラマンイメージングライダーによる6 m先に設置したプラスチックのラマンスペクトル

新しく開発したハイパースペクトルラマンイメージングライダーでは比較的広い1 × 150 mm^2 の観測視野の縦方向のそれぞれの位置で、時間分解したラマンスペクトルの取得が可能



スリット視野の垂直方向に装置を走査することで、マッピング観測が可能に！



Remote detection and identification of plastics with hyperspectral Raman imaging lidar

TOSHIHIRO SOMEKAWA,^{1,2,*} SHINRI KURAHASHI,¹ SHOHEI MATSUDA,^{1,3} AKIFUMI YOGO,² AND HIROAKI KUZE⁴

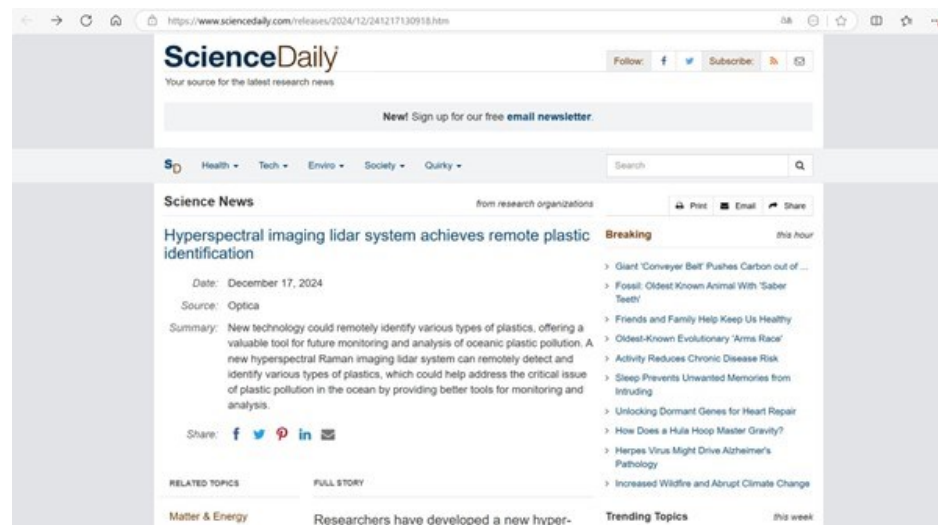
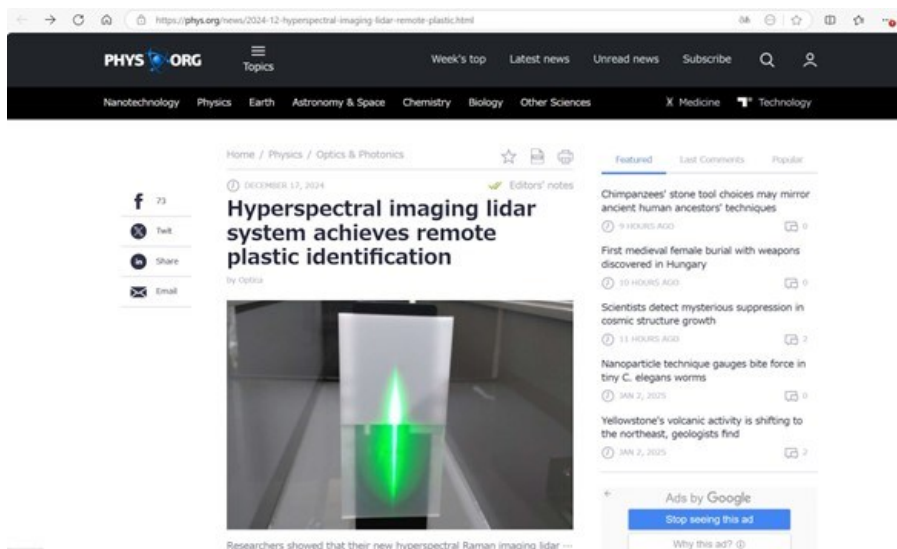
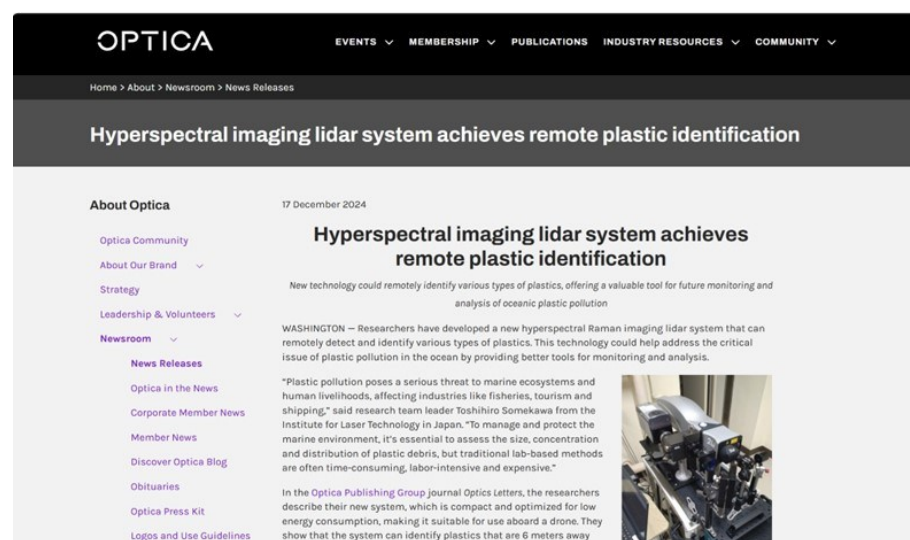
¹Institute for Laser Technology, 2-6 Yamadaoka, Suita, Osaka 565-0871, Japan

²Institute of Laser Engineering, Osaka University, 2-6 Yamadaoka, Suita, Osaka 565-0871, Japan

³Materials Sciences Research Center, Japan Atomic Energy Agency, 1-1-1 Kouto, Sayo-cho, Sayo-gun, Hyogo 679-5148, Japan

⁴Center for Environmental Remote Sensing (CEReS), Chiba University, 1-33, Yayoi-cho, Inage-ku, Chiba 263-8522, Japan
*somekawat@ilt.or.jp

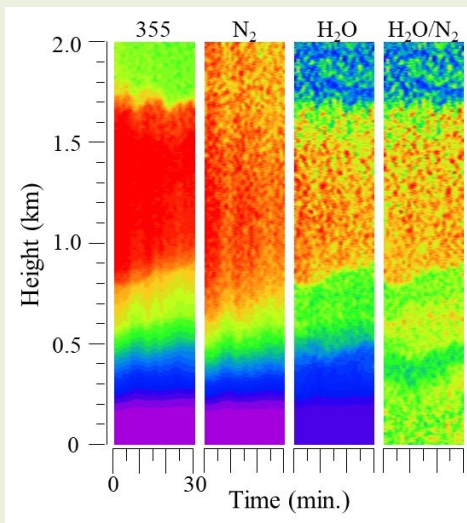
Received 4 October 2024; accepted 5 November 2024; posted 13 November 2024; published 17 December 2024



まとめと現在の研究展開

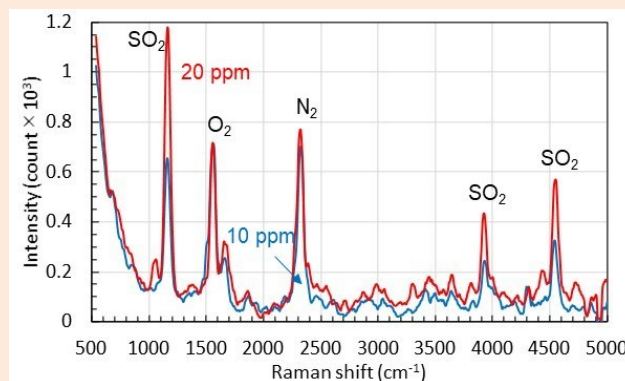
目に見えない対象物の空間分布情報の把握から、様々な用途に応用可能

大気中の水蒸気の分布情報から豪雨災害を予測

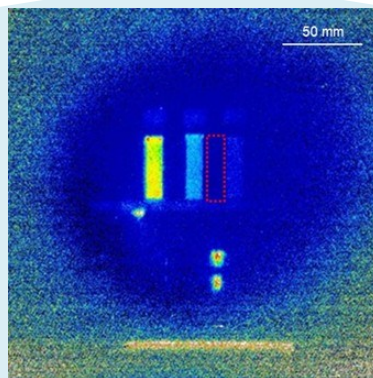


福島第一原子力発電所の原子炉格納容器からの放射性物質の漏洩検知に向けた検討

CBRNE災害時の大気中微量物質を遠隔から把握



- 多光子共鳴ラマンライダーの開発
- ダブルパルスリモートLIBSの開発



- 海洋プラスチックごみの検出
- ブルーカーボンによる海洋カーボン吸収効率の評価
- 海底下CCS実施での漏洩モニタリング手法の開発

水中ラマンライダー技術で、海底開発や地球温暖化対策に貢献