

令和 3 年度 防衛装備庁
安全保障技術推進制度

研究成果報告書
共鳴ラマン効果による
大気中微量有害物質遠隔計測技術の開発

令和 4 年 5 月
株式会社四国総合研究所

本報告書は、防衛装備庁の安全保障技術研究推進制度による委託業務として、株式会社四国総合研究所が実施した令和3年度「共鳴ラマン効果による大気中微量有害物質遠隔計測技術の開発」の成果を取りまとめたものです。

目次

0.	研究背景	1
1.	委託業務の目的	1
1.1	研究課題の最終目標	1
1.2	最終目標を実現するために克服又は解明すべき要素課題	2
1.3	要素課題に対する実施項目及び体制	3
2.	研究開始時に設定した研究目標の達成度	9
3.	業務委託における研究の方法及び成果	14
	実施項目1 共鳴ラマン効果による微量有害物質計測原理検証	14
1-a	共鳴ラマンスペクトル計測装置の製作	14
1-a-1	計測原理(共鳴ラマン効果)	14
1-a-1-1	技術的背景	14
1-a-1-2	共鳴ラマン効果	16
1-a-2	共鳴ラマンスペクトル計測装置の設計・製作(励起線幅 10^2 nmオーダー)	18
1-a-2-1	波長可変レーザー	18
1-a-2-2	分光検出器	21
1-a-2-3	共鳴ラマンスペクトル計測装置	22
1-a-3	共鳴ラマンスペクトル計測装置の機能評価(励起線幅 10^2 nmオーダー)	24
1-a-3-1	励起波長線幅の評価	24
1-a-3-2	分光感度特性の評価	26
1-a-4	共鳴ラマンスペクトル計測装置の設計・製作(励起線幅 10^3 nmオーダー)	27
1-a-4-1	Dye(色素)レーザー	27
1-a-4-2	共鳴ラマンスペクトル計測装置	33
1-a-5	共鳴ラマンスペクトル計測装置の機能評価(励起線幅 10^3 nmオーダー)	38
1-a-5-1	励起波長掃引特性	38
1-a-5-2	発振線幅	40
1-a-5-3	分光感度特性	41
1-a-6	励起及び観測方法	41
1-a-7	遮断波長可変フィルタユニットの製作	43
1-b	共鳴ラマン効果の原理検証及び共鳴ラマン励起最適条件の確立	56
1-b-1	SO ₂ 、NH ₃ 、アセフェート等の基本情報の調査	56
1-b-1-1	SO ₂ 、NH ₃ 、アセフェート等の分子構造等基本情報	56
1-b-1-2	SO ₂ 、NH ₃ 、アセフェート等の電子準位間遷移エネルギーの分布	63
1-b-2	有害物質の物性等基本情報に関する調査	64
1-b-3	共鳴ラマン効果を用いた計測に関する先行技術調査	82
1-b-4	ガスの共鳴ラマンスペクトル計測	90
1-b-4-1	SO ₂ の共鳴ラマンスペクトル計測	90
1-b-4-2	NH ₃ の共鳴ラマンスペクトル計測	98
1-b-5	有機リン系化合物の共鳴ラマンスペクトル計測	103
1-b-5-1	アセフェートの共鳴ラマンスペクトル計測	103
1-b-5-2	DMMPの共鳴ラマンスペクトル計測	113
1-b-6	揮発性有機化合物の共鳴ラマンスペクトル計測	123
1-b-6-1	エタノール、メタノールの共鳴ラマンスペクトル計測	124
1-b-7	微生物の共鳴ラマンスペクトル計測	129
1-b-7-1	微生物(細菌)の概要	129
1-b-7-2	枯草菌(栄養細胞)の共鳴ラマンスペクトル計測	131
1-b-7-3	枯草菌(芽胞)の共鳴ラマンスペクトル計測	137
1-b-7-4	大腸菌の共鳴ラマンスペクトル計測	142
1-b-7-5	その他の微生物の共鳴ラマンスペクトル計測	145
1-b-7-6	共鳴ラマン分光法による微生物の識別	148
1-b-7-7	アミノ酸・核酸の共鳴ラマンスペクトル	151

1-b-8	微粒子（爆発物擬剤）の共鳴ラマンスペクトル計測.....	153
1-b-8-1	爆発物擬剤の選定.....	153
1-b-8-2	亜硝酸ナトリウムの共鳴ラマンスペクトル計測.....	155
1-b-8-3	ヘキサメチレンテトラミンの共鳴ラマンスペクトル計測.....	157
1-b-8-4	ペンタエリスリトールの共鳴ラマンスペクトル計測.....	158
1-b-8-5	爆発物擬剤及びその他白色粉末の識別.....	160
1-b-9	共鳴ラマンスペクトルの励起レーザ波長線幅依存性.....	161
1-b-10	ラマン散乱の共鳴励起に関する考察.....	164
1-b-11	遠隔計測に向けた光源及び受光系の仕様検討.....	168
実施項目 2	深紫外高感度分光機能を備えたライダ受光系の製作.....	169
2-a	受光系の製作.....	169
2-a-1	受光系の性能に関する試算.....	169
2-a-1-1	全体概要.....	170
2-a-1-2	レーザ光の空間伝搬.....	171
2-a-1-3	ラマン散乱光の空間伝搬.....	174
2-a-1-4	望遠鏡の性能.....	174
2-a-1-5	分光器および検出器の性能.....	175
2-a-1-6	信号対ノイズ強度比の計算.....	177
2-a-2	受光系の設計及び製作.....	179
2-a-3	受光系の性能評価に向けた実験系の構築.....	184
2-a-3-1	ランプ光源による望遠鏡の性能確認用実験系の構築.....	184
2-a-3-2	レーザによるラマン光の遠隔計測用実験系の構築.....	191
2-a-4	受光系の性能評価.....	198
2-a-4-1	サンプルレートの評価.....	198
2-a-4-2	波長分解能の評価.....	199
2-a-4-3	検知距離の評価.....	203
2-b	解析ソフトの構築.....	212
2-b-1	解析アルゴリズムの開発.....	212
2-b-1-1	解析アルゴリズムの提案.....	212
2-b-1-2	解析性能の評価.....	221
2-b-2	グラフィックユーザインターフェースの構築.....	223
2-b-2-1	プログラムの調査.....	223
2-b-2-2	プログラムの開発.....	225
2-b-2-3	操作性の評価.....	227
実施項目 3	深紫外波長可変レーザ光源の製作.....	228
3-a	波長可変レーザを用いた深紫外光の評価手法の確立と深紫外光生成シミュレーションの製作.....	228
3-a-1	波長可変レーザを用いた深紫外光の評価手法の確立.....	228
3-a-1-1	光強度の計測.....	229
3-a-1-2	パルス幅の計測.....	230
3-a-1-3	中心波長・線幅の計測.....	231
3-a-1-4	ビーム品質 (M^2 値、波面) の計測.....	232
3-a-2	紫外光生成シミュレーションの製作.....	237
3-a-2-1	2倍高調波発生.....	237
3-a-2-2	波長変換シミュレーションコードの作成.....	238
3-a-2-3	位相不整合の際の波長変換効率の評価.....	240
3-a-2-4	温度上昇における位相整合条件の評価.....	241
3-a-2-5	波長変換におけるパルス幅、ビーム径の影響評価と出力特性.....	243
3-a-2-6	深紫外波長可変レーザの波長変換.....	244
3-b	波長可変 Ti:S レーザを用いた深紫外光の発生実験.....	245
3-b-1	波長可変 Ti:S レーザの高調波変換で発生させた深紫外光ビーム特性評価.....	245
3-b-1-1	光強度の計測.....	247
3-b-1-2	パルス幅の計測.....	249
3-b-1-3	中心波長・線幅の計測.....	251

3-b-1-4	ビーム品質 (M^2 値、波面) の計測.....	253
3-b-2	深紫外光への波長変換過程のシミュレーション.....	257
3-b-2-1	第2 高調波発生.....	257
3-b-2-2	第3 高調波発生.....	259
3-b-2-3	第4 高調波発生.....	263
3-b-3	SO ₂ ガスの共鳴ラマン計測.....	265
3-b-3-1	深紫外波長可変レーザを利用した共鳴ラマン計測.....	266
3-b-3-2	Ti:S レーザの発振線幅による共鳴ラマン効果の比較.....	269
3-b-4	波長可変 Ti:S レーザシステムによる中間目標の達成評価.....	272
実施項目 4	共鳴ラマンライダによる微量有害物質遠隔計測機能の実証.....	273
4-a	遠隔計測の実現性評価.....	273
4-a-1	微量有害物質計測装置の製作と機能評価.....	273
4-a-1-1	微量有害物質計測装置の製作.....	273
4-a-1-2	微量有害物質計測装置による有害物質の共鳴ラマンスペクトル計測.....	276
4-a-1-3	共鳴によるラマン信号増強効果の評価.....	277
4-a-2	遠隔計測の実現性評価.....	279
4-a-2-1	近距離共鳴ラマンライダの製作.....	279
4-a-2-2	SO ₂ の遠隔計測実験.....	280
4-a-2-3	有害物質遠隔計測実現性評価.....	285
4-b	微量有害物質共鳴ラマンライダシステムの構築.....	285
4-b-1	ライダ技術.....	285
4-b-2	微量有害物質共鳴ラマンライダシステムの製作.....	287
4-b-3	共鳴ラマンライダシステムによる屋内における有害物質遠隔計測機能試験.....	290
4-b-3-1	実験配置.....	290
4-b-3-2	レイリーエコーの計測.....	293
4-b-3-3	共鳴ラマンライダによる SO ₂ の遠隔計測.....	294
4-b-3-4	NH ₃ 遠隔計測における検出限界の推定.....	300
4-b-4	共鳴ラマン散乱光信号補正による対象ガス濃度計測方法の検討.....	301
4-c	フィールドにおける実証試験.....	303
4-c-1	共鳴ラマンライダシステムの構築.....	303
4-c-1-1	システムの構築.....	303
4-c-1-2	大気成分の計測.....	307
4-c-2	SO ₂ の遠隔計測.....	309
4-c-2-1	ガス放出系の製作.....	309
4-c-2-2	SO ₂ の遠隔計測 (離隔距離 50 m).....	310
4-c-2-3	SO ₂ の遠隔計測 (離隔距離 100 m).....	313
4-c-3	NH ₃ の遠隔計測.....	318
4-c-4	有機リン系化合物の遠隔計測.....	321
4-c-5	爆発物擬剤の遠隔計測.....	322
4-c-6	検出限界の評価・まとめ.....	325
実施項目 5	深紫外高感度分光機能を備えた小型受光系の製作.....	326
5-a	小型受光系の製作.....	326
5-a-1	波長分解能及びサンプルレートの検討.....	326
5-a-2	検知距離の検討.....	330
5-a-3	小型受光系の製作.....	334
5-b	データ収集系の製作.....	335
5-c	小型受光系を用いた実証試験.....	339
5-c-1	遠隔計測実験.....	339
5-c-1-1	ICCD を用いた遠隔計測.....	339
5-c-1-2	小型受光系と解析ソフトとの連携.....	346
5-c-1-3	マルチアノード検出器を用いた遠隔計測.....	347
5-c-1-4	小型受光系の小型微量有害物質共鳴ラマン計測装置への組み込み.....	350
5-c-2	小型受光系の性能評価.....	351

5-c-3	受光系の改良	353
5-c-3-1	受光系の検知距離向上に関する課題	353
5-c-3-2	バンドルファイバを用いた伝送効率の向上	354
5-c-3-3	遠隔計測実験による伝送効率向上の検証	361
5-c-3-4	解析ソフトの改良による伝送効率の向上	366
5-c-3-5	受光系の実運用に向けた今後の課題	371
実施項目 6	小型深紫外波長可変レーザー光源の製作	372
6-a	小型深紫外光源の製作に向けた光源の製作	372
6-a-1	波長可変 Ti:S レーザの励起レーザーの最適化実験	372
6-a-2	波長可変 Ti:S レーザの短パルス化の検討	378
6-a-2-1	深紫外光波長変換過程シミュレーションの光源開発へのフィードバック (パルス幅)	378
6-a-2-2	誘導ブリルアン散乱 (SBS) によるパルス圧縮の初期検討	378
6-a-2-3	波長可変 Ti:S レーザの多波長での誘導ブリルアン散乱 (SBS) によるパルス圧縮	382
6-a-2-4	波長可変 Ti:S レーザの SBS パルス圧縮試験の最適化の検討	388
6-a-3	波長可変 Ti:S レーザの高出力化の検討	390
6-a-3-1	深紫外光波長変換過程シミュレーションの光源開発へのフィードバック (高出力)	390
6-a-3-2	深紫外波長可変 Ti:S レーザの高出力化	390
6-a-4	小型深紫外波長可変レーザー光源の開発	395
6-b	小型深紫外光源を用いた実証試験	396
6-b-1	可搬型小型深紫外波長可変レーザー光源への改良	396
6-b-2	深紫外波長可変レーザー光源を利用した実証試験	397
6-b-2-1	可搬型小型深紫外波長可変レーザー光源を利用した室内実証試験	397
6-b-2-2	高出力深紫外波長可変レーザー光源を利用した遠隔ライダ実証試験	398
6-b-3	深紫外波長可変光源を利用した共鳴ラマンライダの高効率化に向けて	400
6-b-3-1	共鳴フラッシュラマンライダーによる SO ₂ ガスの可視化システムの開発	400
6-b-3-2	深紫外用光学素子の設計	404
実施項目 7	小型微量有害物質共鳴ラマン計測装置の機能検証と評価	409
7-1	小型微量有害物質共鳴ラマン計測装置の製作	409
7-2	小型計測装置による SO ₂ の遠隔計測	411
7-3	小型計測装置による NH ₃ の遠隔計測	412
7-4	小型計測装置による爆発物擬剤の遠隔計測	414
実施項目 8	プロジェクトの総合的推進	417
8-1	研究機関の相互連携	417
8-2	成果の公表	417
4.	委託業務全体の成果	422
4. 1	計画時に想定していなかった成果 (副次的成果) や、目標を超える成果	422
4. 2	研究課題の発展性 (間接的成果を含む)	425
4. 3	研究成果の発表・発信に関する活動	426
5.	プロジェクトの総合的推進	427
5. 1	研究実施体制とマネジメント	427
5. 2	経費の効率的執行	429
6.	まとめ、今後の予定	429
7.	研究発表、知的財産権等の状況	435

0. 研究背景

有害物質の遠隔計測技術は、産業界における幅広い分野において恒常的に新技術の開発・導入が求められており、また近年急速に新たな社会的ニーズが増大している。これらのニーズの代表例を以下に示す。

- (1) 排ガス成分の空間濃度分布遠隔計測
 - ・ 自動制御、効率化、環境モニタリング/電気事業、自動車製造業、船舶製造業
 - ・ 対象：SOX、NOX、NH₃ 他
- (2) 農薬成分の空間分布遠隔計測
 - ・ 環境モニタリング、最適化/農林業
 - ・ 対象：各種農薬、殺虫剤成分
- (3) 可燃性ガスの漏洩拡散挙動の可視化と空間濃度分布計測
 - ・ 新エネルギー利用関連技術開発/ガス事業
 - ・ 対象：メタン、水素、大気成分
- (4) 室内芳香成分の拡散挙動の可視化
 - ・ 製品開発、広告利用/製薬業
 - ・ 対象：芳香化合物ガス
- (5) プロセスガス挙動の可視化と空間濃度分布計測
 - ・ プロセス技術開発/医薬品製造業
 - ・ 対象：滅菌用有機化合物ガス

これらのうち、現在までに技術開発がなされ、実用化に至っているケースはごく一部である。またこれらのニーズは、検出対象物質はもとより、物理的状态（気体・液体・固体等）が多岐に亘り、これら全てに対応できる遠隔計測技術は未だ実現されていない。

また、近年では特に、公共の安全や治安維持の分野において喫緊且つレベルの高いニーズが存在する。イスラム過激派組織等による世界的な無差別テロ活動や、戦争の勃発など、緊迫する国際情勢が継続する中、我が国においても、化学剤や爆発物など危険性が極めて高い有害物質を使用した CBRNE 災害が発生する可能性がある。したがって、国内における保安水準の向上やテロ対策強化の一環として、警察や消防、自衛隊の活動において、各種神経剤、シアン化物等の化学剤や硫化水素、一酸化炭素等の有毒ガス、或いは爆発物、細菌など、各種有害物質をより迅速かつ的確に、また遠隔から安全に検出することができる技術が強く望まれている。

これらのニーズもまた、検出対象物質と物理的状态が多岐に亘るため、個々に限定的な条件下において検出できる技術は一部実現されているものの、包括的にこれらに対応できる優れた遠隔計測技術は未だ実現されていない。

1. 委託業務の目的

1.1 研究課題の最終目標

本委託業務では、多種多様な有害物質に適用できる高感度遠隔計測装置の実現を目的として、共鳴ラマン効果*を原理とする遠隔計測技術に関する基礎研究を行う。

具体的には、3年目の中間評価までに複数の有害物質（大気汚染物質としてSO₂、NH₃、農薬成分としてアセフェートを想定）について、共鳴ラマン効果によりラマン散乱断面積が増強することを実証し、有害物質の計測に適した共鳴ラマンの励起条件を明らかにする。並行して微量

有害物質共鳴ラマンライダシステムに組み込む光源及び受光系を設計する。この設計に共鳴ラマン効果の計測結果を反映することで、有害物質の計測に適した光源及び受光系を製作する。

4年目以降は、製作した光源及び受光系を組み込んだ微量有害物質共鳴ラマンライダシステムを構築し、本システムを用いてフィールド（屋外環境下）で微量有害物質の遠隔計測試験を行い、共鳴ラマン効果を原理とする微量有害物質の遠隔計測が実現可能であることを実証する。

併せて、光源と受光系の小型化に取り組み、これらを組み込んだ小型微量有害物質共鳴ラマン計測装置を製作する。本装置を用いて代表的な有害物質としてSO₂についてラボ内での計測結果を基に、装置小型化の実現可能性を明らかにする。

なお、3年目終了時点において、微量有害物質共鳴ラマンライダシステムの光源及び受光系について新たな課題が明らかになった場合、研究終了までに光源及び受光系について改良等を行うことで、微量有害物質共鳴ラマンライダシステムの性能向上を図る。

* 共鳴ラマン：対象物質の電子準位間遷移に一致する又は近傍の波長のレーザ光を用いて、励起することにより、ラマン散乱光が増大する現象のこと。

本研究課題の最終目標は、次のとおりである。

- (1) 微量有害物質共鳴ラマンライダシステムを製作し、昼間屋外環境下において、有害物質（SO₂、NH₃やアセフェート等）を対象として、離隔距離50 m以上で濃度100 ppm以下の計測が可能であることを実証する。なお、共鳴ラマン効果によりラマン散乱断面積の1万倍以上の増強を実現することができた場合には、離隔距離50 m以上で濃度数 ppm程度の遠隔計測の実証を目指す。
- (2) 共鳴ラマン効果による有害物質計測において重要となる光源及び受光系のパラメータ（波長可変レーザ：掃引波長域やエネルギー変換効率等、受光系：波長分解能やサンプルレート等）について、(1)と同等の性能を維持した小型の光源及び受光系の実現を図るとともに、これらを組み込んだ小型微量有害物質共鳴ラマン計測装置を製作する。製作した装置を用いて、代表的な有害物質としてSO₂を対象として実験室環境において遠隔計測試験を実施し、装置小型化の実現可能性を明らかにする。
- (3) 微生物や微粒子（爆発物等）への適用可能性を明確にする。微生物については構造が類似する無害な2種の微生物（菌又はウイルス等）、微粒子については有害物質と構造が類似する無害な分子で構成された2種の粉体・ミスト等の微粒子を選定して、分離識別の可否を明らかにする。

1.2 最終目標を実現するために克服又は解明すべき要素課題

前項で示した最終目標を実現するために克服又は解明すべき要素課題は以下の通りである。

要素課題1 共鳴ラマン効果による微量有害物質計測原理検証

各種有害物質の共鳴ラマン効果に関する基礎データ（共鳴ラマンスペクトル、最適励起波長等）については、限られた物質に対してのみ研究されており、様々な有害物質（SO₂、NH₃やアセフェート等）に対する適用性については、現在のところ明らかにされていない。このため、有害物質（SO₂、NH₃やアセフェート等）の共鳴ラマンスペクトルを取得し、有害物質等に関する共鳴ラマン効果発現の有無やラマン散乱断面積の増強について明らかにする必要がある。

要素課題 2 深紫外高感度分光機能を備えたライダ受光系の製作

(1) 受光系の製作

深紫外光は大気中の O_2 分子などにより吸収され、光強度が著しく減衰するため、深紫外波長域において共鳴ラマンスペクトルを高効率で集光・分光・検出することができる受光系の製作が課題となる。また、大気による散乱の影響や狭い受光立体角等の原理的に受光感度が低下する観測条件下において、受光感度を確保する手法を確立する必要がある。

(2) 解析アルゴリズムの構築

共鳴ラマンスペクトルを計測して有害物質 (SO_2 、 NH_3 やアセフェート等) の同定を行うため、既存のラマンスペクトル解析手法をベースに励起光波長の変化によるラマンスペクトル応答の情報を加えた解析アルゴリズムを構築する必要がある。

要素課題 3 深紫外波長可変レーザ光源の製作

(1) 深紫外波長可変レーザ光源の製作

共鳴ラマン効果の最適な励起条件を実現する光源として、深紫外波長域において波長掃引ができる高出力パルスレーザ光源を製作する必要がある。技術的に困難とされる深紫外域の波長変換において高い光学的効率を実現する波長変換光学系配置・構成を明らかにする必要がある。

要素課題 4 共鳴ラマンライダによる微量有害物質遠隔計測機能の実証

共鳴ラマン効果を原理とする遠隔計測技術を評価するために、フィールドで機能する微量有害物質共鳴ラマンライダシステムを製作する必要がある。

共鳴ラマン散乱を捉えるライダシステムを実現するためには、送受信光学系の最適構成及び配置を明らかにし、受光信号から大気による光吸収・散乱の影響を除去する手法を確立し、フィールドにて微量有害物質遠隔計測機能を検証する必要がある。

要素課題 5 深紫外高感度分光機能を備えた小型受光系の製作

小型微量有害物質共鳴ラマン計測装置に組み込む小型受光系を製作する必要がある。この際、小型化に伴う受光感度の低下を抑制するために新たな光学系配置・構成を明らかにする必要がある。

要素課題 6 小型深紫外波長可変レーザ光源の製作

小型化によってレーザ出力が低下するため、これを克服する新たな光学的手法を見出し、小型微量有害物質共鳴ラマン計測装置に組み込む小型光源を製作する必要がある。

要素課題 7 小型微量有害物質共鳴ラマン計測装置の機能検証と評価

装置小型化の実現可能性を明らかにするため、小型微量有害物質共鳴ラマン計測装置を製作し、実験的に機能検証を行う必要がある。

1.3 要素課題に対する実施項目及び体制

これらの要素課題に取り組むために、株式会社四国総合研究所では、実施項目 1 共鳴ラマン効果による微量有害物質計測原理検証、実施項目 4 共鳴ラマンライダによる微量有害物質遠隔計測機能の実証、実施項目 7 小型微量有害物質共鳴ラマン計測装置の機能検証と評価及び実施項目 8 プロジェクトの総合的推進を実施する。

一般財団法人電力中央研究所では、実施項目 2 深紫外高感度分光機能を備えたライダ受光系の製作及び実施項目 5 深紫外高感度分光機能を備えた小型受光系の製作を実施する。

公益財団法人レーザー技術総合研究所では、実施項目 3 深紫外波長可変レーザ光源の製作及び実施項目 6 小型深紫外波長可変レーザ光源の製作を実施する。

なお、本研究課題では中間評価は 2019 年度末頃までに実施するものとする。ただし、実施項目の進捗によっては、委託契約書第 48 条に定める外部の専門家からなる評価を別途行うものとする。

実施項目 1 共鳴ラマン効果による微量有害物質計測原理検証（担当：株式会社四国総合研究所）

1-a 共鳴ラマンスペクトル計測装置の製作

共鳴ラマンスペクトルを高効率で励起及び観測するために、光パラメトリック発振システム及び色素レーザーシステムの併用により、掃引波長域 210～250 nm 以上、励起波長線幅 10^{-2} nm 及び 10^{-3} nm オーダが実現できる既製の深紫外波長可変パルスレーザ光源と、観測波長域 210～300 nm 以上、波長分解能 10^{-2} nm オーダ以下、量子効率 20%以上（全観測波長域）の既製の分光装置を組合せた共鳴ラマンスペクトル計測装置の設計・構築を行う。

1-b 共鳴ラマン効果の原理検証及び共鳴ラマン励起最適条件の確立

紫外可視近赤外分光光度計を用いて、有害物質（SO₂、NH₃やアセフェート等）の紫外吸収スペクトルを計測し、各有害物質（SO₂、NH₃やアセフェート等）の電子準位間遷移エネルギーの分布を明らかにする。この結果を基に、共鳴ラマンスペクトル計測装置により、共鳴ラマン効果を生じる励起波長において、励起波長及び散乱波長を考慮したラマン散乱断面積が、非共鳴励起条件時と比較して増強する現象を確認する。

これに併せて、各有害物質（SO₂、NH₃やアセフェート等）について、共鳴ラマンスペクトルデータを収集する。励起光エネルギーを変化させた場合のラマン散乱光強度の変化曲線（励起プロファイル）を明らかにし、物質毎に前期共鳴条件、真正共鳴条件のデータ収集と蓄積を行う。また、微生物（菌又はウィルスのいずれかで構造が類似する無害な種から 2 種）、微粒子（有害物質と構造が類似する無害な分子で構成された粉体・ミスト等から 2 種）に対し同様の実験を行い、これらの物質に対する共鳴ラマン効果を用いて、検知・識別が可能かを明らかにする。

得られた励起プロファイルを励起・検出条件（励起パルスエネルギー、パルス幅、波長域等）の観点から比較・整理し、有害物質（SO₂、NH₃やアセフェート等）等の計測における共鳴ラマン励起の最適条件を選定する。同様に、分子種や物理的状態に対する相関を整理し、幅広い物質に対応するための光源及び受光系の性能を明らかにする。これらの結果を分担研究機関と共有し、実施項目 2 及び 3 の受光系及び光源の製作に反映する。

（中間評価時の達成目標）

- ・微量有害物質計測装置を用いて、共鳴条件の波長で励起した有害物質（SO₂、NH₃、アセフェート）のラマンスペクトルにおける特定のラマンシフトのピーク信号強度が、非共鳴励起条件時と比較して 1000 倍以上増強することを目指す。
- ・微生物（菌類、ウィルス等）への適用性を明らかにする。また、2 種の微生物（無害な種

から選定) について、分離識別の可否を明らかにする。

(研究課題終了時の達成目標)

- ・微粒子(爆発物等)への適用性を明らかにする。2種の微粒子(有害物質と構造が類似する無害な分子で構成された粉体・ミスト等から選定)について、分離識別の可否を明らかにする。

実施項目2 深紫外高感度分光機能を備えたライダ受光系の製作(担当:一般財団法人電力中央研究所)

2-a 受光系の製作

遠方のラマン光を集光する望遠鏡並びにラマン光を高分解能且つ高感度に検出する分光器及び検出器を用いて、深紫外計測に適した受光系を製作する。計測距離やラマン光の波長、望遠鏡のレンズ有効径等を考慮して、光線追跡手法を用いた数値計算を行い、受光系の設計を行う。また、実施項目1-bで得られた共鳴ラマンスペクトルの励起プロファイルの解析結果を装置の設計に反映し、受光系を製作する。受光光学素子の一部を可動式にすることにより、ラマン光が発生する位置にて焦点合わせを行う機構を製作する。

なお、中間評価では、受光系については、光学系配置において十分な感度が得られると推定される波長分解能0.5 nm以下、サンプルレート10 Hz、検知距離検知距離25 mを目標とする。焦点位置の最適化等の改良や実施項目4-bで微量有害物質ラマンライダシステム全体を最適化することで、検知距離50 mを目指す。

2-b 解析ソフトの構築

膨大な共鳴ラマンスペクトルデータベースと実施項目1-bの計測によって得られた共鳴ラマンスペクトルデータを基に多変量解析を用いて、有害物質を同定する解析アルゴリズムを構築する。また、グラフィカルユーザインターフェース(GUI)を備えたアプリの製作が可能な統計解析ソフトを用いて、得られたデータを入力すると同定した有害物質の物質名及び推定濃度が図示されるソフトを構築する。

(中間評価時の達成目標)

- ・波長分解能0.5 nm以下、サンプルレート10 Hz、検知距離25 mの受光系を製作する。
- ・複数の有害物質の検出に適用できる共鳴ラマンスペクトル解析アルゴリズムを確立する。

実施項目3 深紫外波長可変レーザー光源の製作(担当:公益財団法人レーザー技術総合研究所)

3-a 波長可変レーザーを用いた深紫外光の評価手法の確立と深紫外光生成シミュレーションの製作

小型で比較的パルスエネルギーが大きいレーザーをシード光源に用いる紫外波長可変レーザーを利用して、深紫外光の光強度、スペクトル、ビーム品質等の評価手法を確立する。Nd:YAGレーザーの波長1064 nmを2倍波の波長532 nmに変換し、更に3倍波の波長355 nmに変換する。この波長355 nmのレーザーを用いて光パラメトリック発振によって400 nm以上の可視光領域のレーザーを生成し、さらに2倍波に波長変換することで、210~250 nmの深紫外領域のレーザー出力を得る。

また、深紫外光発生条件の最適化のため、時間領域差分法(FDTD)を用いた深紫外シミュレーションのコードを構築し、波長変換に関する計算を行う。

3-b 波長可変 Ti:S レーザを用いた深紫外光の発生実験

環境温度変化の影響を受けにくいと考えられる 800~1000 nm の広帯域で発振波長が可変であるチタンサファイア (Ti:S) レーザを用いた深紫外光発生を検討する。BBO (ベータバリウムボライト: β -BaB₂O₄) 結晶を用いて波長変換することで深紫外光を発生させる。

Ti:S を用いた波長変換手法及び実施項目 3-a の光パラメトリック発振を用いた波長変換手法の両手法に関して、実施項目 3-a で構築した深紫外シミュレーションを実施し、パルスエネルギー、パルス幅、波長変換結晶の温度等をパラメータとして、深紫外光発生に最適な条件を選定する。この結果を基に、掃引波長域 210~250 nm 以上、エネルギー変換効率 0.25% (ピーク波長) 以上、パルスエネルギー 1.5 mJ (ピーク波長) 以上、発振線幅 9 cm⁻¹ 以下 (ピーク波長) の光源の製作を目指す。

(中間評価時の達成目標)

- ・深紫外光の評価手法を確立するとともに、掃引波長 210~250 nm 以上、エネルギー変換効率 0.25% (ピーク波長) 以上、パルスエネルギー 1.5 mJ (ピーク波長) 以上、発振線幅 9 cm⁻¹ 以下 (ピーク波長) の光源の製作を目指す。

実施項目 4 共鳴ラマンライダによる微量有害物質遠隔計測機能の実証 (担当: 株式会社四国総合研究所)

4-a 遠隔計測の実現性評価

実施項目 1 において明らかにした共鳴ラマン励起の最適条件を基に、実施項目 2-a 及び 3-b において製作した受光系及び光源を組み込んだ微量有害物質計測装置を製作する。本装置を用いて、有害物質 (SO₂、NH₃ やアセフェート等) の共鳴ラマンスペクトルを計測し、有害物質のラマンスペクトルにおける特定のラマンシフトのピーク信号強度が、非共鳴励起条件時と比較して 1000 倍以上増強することを確認する。

4-b 微量有害物質共鳴ラマンライダシステムの構築

実施項目 2-a 及び 3-b において明らかにした深紫外パルスレーザー光源及び受光系の最適構成を反映させ、送受信光学系を組み合わせた共鳴ラマンライダシステムを構築する。50 m 以上の遠隔の微量物質を計測するために、coaxial 型ライダ形式をベースに光学系の最適設計を行う。

有害物質の種類と位置の特定を行うため、共鳴ラマン散乱光の応答として、励起プロファイルと時間波形を取得するが、送受信光は大気中を伝搬することにより光吸収・散乱の影響を受けるため、これを補正する必要がある。ここでは新たに、送信レーザー波長のレイリー散乱光を観測することにより観測空間に存在する物質による差分吸収信号を取得し、共鳴ラマン散乱光信号を補正することにより、精度の高い濃度分布計測を実現する手法の確立を目指す。なお、微量有害物質共鳴ラマンライダシステム全体を最適化することにより、検知距離として 50 m を目指す。実施項目 4-c のフィールド試験の前に、屋内においてガスセルに充填した有害物質 (SO₂、NH₃ やアセフェート等) を本システムから 50 m 程度の遠方に設置し、共鳴ラマン信号を取得することにより有害物質の種別及び濃度を特定することを目指す。

4-c フィールドにおける実証試験

微量有害物質共鳴ラマンライダシステムを用いて、フィールドとして昼間屋外環境下に

において、ガスセルに充填した濃度 100 ppm 以下の有害物質 (SO₂、NH₃ やアセフェート等) を本システムから 50 m 遠方に設置し、共鳴ラマン信号を取得することにより有害物質の種別及び濃度を特定することで、遠隔計測機能を実証する。また、ノズルから大気中に有害物質 (SO₂、NH₃ やアセフェート等) を放出し、時空間分解能の評価も行う。この計測結果を基に、微量有害物質共鳴ラマンライダシステムの検知可能な、離隔距離及び検出限界について、明らかにする。

併せて、有害物質 (SO₂、NH₃ やアセフェート等) の濃度について、微量有害物質共鳴ラマンライダシステムの検知精度向上を目的として、本システムの共鳴ラマンスペクトルの補正に用いるレイリー散乱を差分吸収分光法などにより同時計測し、検出限界等の検知精度について定量的な比較を通じて、検知精度向上のための課題を抽出する。

(中間評価時の達成目標)

- ・微量有害物質計測装置を用いて、非共鳴条件の波長で励起した有害物質 (SO₂、NH₃ やアセフェート等) のラマンスペクトルにおけるラマン散乱断面積が、非共鳴励起条件時と比較して 1000 倍以上増強することを目指す。
- ・微量有害物質計測装置を用いて、有害物質 (SO₂、NH₃ やアセフェート等) が遠隔で検知できる距離を明確にする。

(研究課題終了時の達成目標)

- ・微量有害物質共鳴ラマンライダシステムを製作し、昼間屋外環境下において、有害物質 (SO₂、NH₃ やアセフェート等) について、離隔距離 50 m 以上で濃度 100 ppm 以下の計測が可能であることを実証する。なお、共鳴ラマン効果によりラマン散乱断面積の 1 万倍以上の増強を実現することができた場合には、離隔距離 50 m 以上で濃度 数 ppm 程度の遠隔計測の実証を目指す。

実施項目 5 深紫外高感度分光機能を備えた小型受光系の製作 (担当: 一般財団法人電力中央研究所)

中間評価を踏まえて、以下の内容を実施する。

5-a 小型受光系の製作

実施項目 2-a で製作した受光系を基に、受光系の各装置の小型化を検討し、計測範囲や検出限界を評価するとともに、小型化可能な寸法と性能を明らかにする。また、小型化に適した検出器及び分光器の選定を行うことにより、受光系の小型化に関する設計を行う。これにより、可搬性を考慮した小型受光系を製作する。

5-b データ収集系の製作

小型受光系のスペクトルデータ収集機能として、実施項目 2-b において製作する解析ソフトと連携してデータ収集が行える小型のデータ収集系を製作する。データ収集系のシステム製作では、既製のデータ収集装置の活用又はスペクトルデータ収集に特化した装置の製作も検討する。

5-c 小型受光系を用いた実証試験

小型受光系の試験では、実施項目 5-a で製作した小型受光系と、実施項目 2-a で製作した受光系が同等の性能 (波長分解能 0.5 nm 以下、サンプルレート 10 Hz、その他の性能については中間評価を踏まえて決定) を持つことを目標として、実施項目 5-a で製作した小

型受光系の改良を行う。また、データ収集装置に、物質の種類とそのスペクトルの測定結果を表示し、データの解析が適切に行われているかを確認する。

また、実施項目 7 で小型受光系を小型微量有害物質共鳴ラマン計測装置に組み込み、受光系が動作することを確認し、受光系の小型化の実現可能性を明らかにする。

(研究課題終了時の達成目標)

- ・波長分解能及びサンプルレートについて、実施項目 2 の受光系と同等の性能（波長分解能 0.5 nm 以下、サンプルレート 10 Hz、その他の性能については中間評価を踏まえて決定）が実現できる受光系の小型化を目指す。小型微量有害物質共鳴ラマン計測装置の受光系として動作することを確認し、受光系の小型化の実現可能性を明らかにする。

実施項目 6 小型深紫外波長可変レーザ光源の製作（担当：公益財団法人レーザー技術総合研究所）

中間評価を踏まえて、以下の内容を実施する。

6-a 小型深紫外光源の製作に向けた光源の製作

実施項目 3 で明らかにした効率の良い波長変換手法を利用した最適な小型深紫外光源を製作する。Ti:S レーザをベースとした深紫外光源を選択した場合は、励起レーザに従来使用されている緑色レーザではなく、吸収効率の高い青色レーザで励起することで高効率・小型化を目指すことが考えられる。また、小型深紫外光源に関しても、実施項目 3 の深紫外シミュレーションを用いて、制御パラメータの最適化を行い、これをもとに小型深紫外光源を製作する。

6-b 小型深紫外光源を用いた実証試験

製作した小型深紫外光源を用いて実証試験を実施する。実施項目 6 で製作した小型深紫外光源と、実施項目 3 で製作した光源が同等の性能（掃引波長域 210～250 nm 以上、0.5%（ピーク波長）以上、その他の性能については中間評価を踏まえて決定）を持つことを目標として、実施項目 6-a で製作した小型深紫外光源の改良を行う。

また、実施項目 7 で小型深紫外光源を小型微量有害物質共鳴ラマン計測装置に組み込み、小型深紫外光源が動作することを確認し、光源の小型化の実現可能性を明らかにする。

(研究課題終了時の達成目標)

- ・掃引波長域及びエネルギー変換効率について、実施項目 3 の光源と同等の性能（掃引波長域 210～250 nm 以上、エネルギー変換効率 0.5%（ピーク波長）以上、その他の性能については中間評価を踏まえて決定）が実現できる波長可変レーザ光源の小型化を目指す。
- ・小型有害物質共鳴ラマン計測装置の光源として動作確認を実施すると共に、光源の小型化の実現可能性を明らかにする。

実施項目 7 小型微量有害物質共鳴ラマン計測装置の機能検証と評価（担当：株式会社四国総合研究所）

中間評価を踏まえて、実施項目 5 及び 6 において製作した小型の光源及び受光系を用いて小型微量有害物質共鳴ラマン計測装置を製作し、実証試験を行う。具体的には、本装置を用いて、ラボ内において代表的な有害物質として SO₂ の共鳴ラマンスペクトルを計測し、ラマンスペクトルにおける特定のラマンシフトのピーク信号強度をもとに、大気伝搬に伴う送受信光

の吸収・散乱等の影響を考慮し、本計測装置により微量有害物質の遠隔計測が実現可能であることを実証する。

(研究課題終了時の達成目標)

- ・小型の光源及び受光系を用いて構築した小型微量有害物質共鳴ラマン計測装置により、対象物を SO₂とした計測機能試験を実施し、実施項目 4 の微量有害物質共鳴ラマンライダシステムの計測結果と比較することにより、装置小型化の実現可能性を明らかにする。

実施項目 8 プロジェクトの総合的推進 (担当：株式会社四国総合研究所)

本委託業務に参画する研究機関の相互連携を図るために、研究推進会議 (全研究機関が参加) 並びに研究代表機関、各分担研究機関及び分担研究機関からなる連携会議を設置し、進捗の管理と緊密な情報連携を行う。電子メール、テレビ会議等の情報通信技術を積極的に活用し、研究員間の緊密な連携を図る。

本委託業務の実施により得られた成果について、国内外の学会等において積極的に発表し、本研究の更なる進展に努める。なお、研究成果の発表にあたっては、委託契約書の定めに従い事前に発表内容等を通知する。

2. 研究開始時に設定した研究目標の達成度

実施項目	細目	研究目標	成果概要	達成度 ◎: 目標以上 ○: 達成 △: 未達成
実施項目 1 共鳴ラマン効果による微量有害物質計測原理検証 (担当：株式会社四国総合研究所)	1-a 共鳴ラマンスペクトル計測装置の製作	(1) 共鳴ラマンスペクトル計測装置(波長線幅 10 ⁻² nm)の製作 (2) 共鳴ラマンスペクトル計測装置(波長線幅 10 ⁻³ nm)の製作	(1) 波長線幅 10 ⁻² nm 以下の計測装置の製作を完了した。 (2) 波長線幅 10 ⁻³ nm 以下の計測装置の製作を完了した。	○
	1-b 共鳴ラマン効果の原理検証及び共鳴ラマン励起最適条件の確立	(1) 有害物質(SO ₂ 、NH ₃ 、アセフェート等)の紫外吸収スペクトルデータの取得 (2) 有害物質(SO ₂ 、NH ₃ 、アセフェート等)の共鳴ラマンスペクトルデータの取得 (3) 微生物(菌類、ウイルス等)への適用性を明らかにする。また、2種の微生物(無害な種から選定)について、分離識別の可否を明らかにする。 (4) 微粒子(爆発物等)への適用性を明らかにする。2種の微粒子(有害物質と構造が類似する無害な分子で構成された粉体・ミスト等から選定)について、分離識別の可否を明らかにする。	(1) 有害物質(SO ₂ 、NH ₃ 、アセフェート等)の紫外吸収スペクトルデータを取得を完了した。 (2) 有害物質(SO ₂ 、NH ₃ 、アセフェート等)の共鳴ラマンスペクトルデータの取得を完了した。 (3) 微生物(枯草菌、大腸菌、酵母、古細菌)に適用でき、分離識別可能であることを検証した。 (4) 爆発物(亜硝酸ナトリウム、ペンタエリスリトール、ヘキサメチレンテトラミン)に適用でき、分離識別可能であることを検証した。	○

<p>実施項目2 深紫外高感度分光機能を備えたライダ受光系の製作 (担当：一般財団法人電力中央研究所)</p>	<p>2-a 受光系の製作</p>	<ul style="list-style-type: none"> 受光系の製作(波長分解能 0.5nm 以下、サンプルレート 10 Hz、検知距離 25 m) 	<ul style="list-style-type: none"> 波長分解能 0.5 nm 以下、サンプルレート 10 Hz、検知距離 25 m の性能を有する受光系を開発した。 	○
	<p>2-b 解析ソフトの構築</p>	<ul style="list-style-type: none"> 解析アルゴリズムの構築 	<ul style="list-style-type: none"> 共鳴ラマンスペクトルデータを基に多変量解析を用いて、有害物質を同定する解析アルゴリズムを構築した。また、グラフィカルユーザインターフェースを備えた有害物質の特定するためのソフトを構築した。 	○
<p>実施項目3 深紫外波長可変レーザー光源の製作 (担当：公益財団法人レーザー技術総合研究所)</p>	<p>3-a 波長可変レーザーを用いた深紫外光の評価手法の確立と深紫外光生成シミュレーションの製作</p>	<p>(1) 光パラメトリックを用いた波長変換による深紫外光発生試験</p> <p>(2) 深紫外シミュレーションコードの構築</p>	<p>(1) 波長 355 nm のレーザーを用いて光パラメトリック発振、2 倍波長変換により、210~250 nm の深紫外領域のレーザー出力を得た。</p> <p>(2) 紫外波長可変レーザーを用いて、光強度、パルス幅、中心波長・線幅、ビーム品質 (M^2 値、波面) の評価手法を検討した。また、深紫外光生成の最適化に向けて、時間領域差分法 (FDTD) を用いたシミュレーションコードを作り、深紫外の波長毎のレーザー強度を計算し、波長変換効率を導出した。</p>	○
	<p>3-b 波長可変 Ti:S レーザを用いた深紫外光の発生実験</p>	<p>(1) Ti:S を用いた波長変換による深紫外光発生試験の実施</p> <p>(2) 深紫外シミュレーションによる励起条件の最適化</p>	<p>(1) Ti:S レーザを波長変換する波長可変光源により深紫外光を発生させ、その光強度、パルス幅、波長可変領域、ビーム品質 (M^2 値、波面) などを評価した。この光源を用いて SO₂ の共鳴ラマン散乱測定も実施し、Ti:S レーザの共振器内にエタロンを挿入し、発振線幅を狭くした際に得られる SO₂ の共鳴ラマン測定に及ぼす影響も評価した。</p> <p>(2) 3-a に示した FDTD を用いた深紫外シミュレーションコードを波長可変 Ti:S レーザ用に改良し、パルスエネルギー、パルス幅について、深紫外光発生の最適条件を検討した。</p>	○

<p>実施項目 4 共鳴ラマンライダによる微量有害物質遠隔計測機能の実証 (担当：株式会社四国総合研究所)</p>	<p>4-a 遠隔計測の実現性評価</p>	<p>(1) 微量有害物質計測装置の製作</p> <p>(2) 微量有害物質計測装置を用いて有害物質(SO₂、NH₃、アセフェート等)のラマンピーク強度が1000倍以上増強することを実証</p> <p>(3) 微量有害物質計測装置を用いて、有害物質(SO₂、NH₃、アセフェート等)が遠隔で検知できる距離を明確にする。</p>	<p>(1) 微量有害物質計測装置の製作を完了した。</p> <p>(2) 微量有害物質計測装置を用いてSO₂は40000倍程度、NH₃は8000倍程度、アセフェートは1200倍程度ラマンピーク強度が増強することを実証した。</p> <p>(3) SO₂、NH₃は50m先でそれぞれ5ppm、25ppm程度の検知(分布幅10mm程度として)が可能であると試算した。 アセフェートはラマン散乱断面積が小さく、増強しても50m先で%オーダーの検知が可能と試算した。</p>	○
	<p>4-b 微量有害物質共鳴ラマンライダシステムの構築</p>	<p>(1) 微量有害物質共鳴ラマンライダシステムの構築</p> <p>(2) 大気による光吸収・散乱の補正手法の確立</p>	<p>(1) 微量有害物質共鳴ラマンライダシステムの製作を完了した。</p> <p>(2) 大気による光吸収・散乱の補正手法として、当初差分吸収信号の利用を検討していたが、想定以上に大気成分の信号が明瞭に観測できたことから、より簡便且つ効果的な、窒素の信号強度を基準にエコー信号を補正する手法を適用した。</p>	○
	<p>4-c フィールドにおける実証試験</p>	<p>・フィールドにおいて離隔距離50m以上、100ppm以下で有害物質(SO₂、NH₃、アセフェート等)が計測可能であることを実証</p>	<p>・離隔距離100mで実証実験を行い、実験結果から数十～数百ppbレベルの微量検知(滞留幅約1.5m(パルス幅相当)として)が可能であることを示した。 アセフェートは、4-aにおける試算のとおり微量物質検知が困難であったが、代わりに有機リン化合物DMMP(神経剤の擬剤)について50ppmレベルの検知が可能であることを示し、加えて揮発性有機化合物、爆薬等多くの物質について微量物質検知が可能であることを示した。</p> <p>・計画外であるがフラッシュライダによる微量ガスの可視化について、実現の端緒を得た。</p>	◎

実施項目 5 深紫外高感度分光機能を備えた小型受光系の製作 (担当：一般財団法人電力中央研究所)	5-a 小型受光系の製作	<ul style="list-style-type: none"> 小型受光系の設計製作 	<ul style="list-style-type: none"> 実施項目 2 で製作した受光系よりも小型の物 (体積比 1/2 以下、重量比 1/3 以下) を設計及び製作した。 	○
	5-b データ収集系の製作	<ul style="list-style-type: none"> データ収集系の製作 	<ul style="list-style-type: none"> 開発した解析ソフトと連携可能なデータ収集系を調査し、インテンシファイア付き CCD 及びマルチアノード検出器を選定した。そして、それらを用いてデータ収集系を構築した。 	○
	5-c 小型受光系を用いた実証試験	<ul style="list-style-type: none"> 小型受光系の製作 (波長分解能 0.5 nm 以下、サンプルレート 10 Hz) 及び改良 小型有害物質共鳴ラマン計測装置の受光系として動作するか確認 	<ul style="list-style-type: none"> 波長分解能 0.42 nm、サンプルレート 111 Hz の性能を確認した。 小型受光系を用いた大気を対象とした遠隔計測実験を行い、実施項目 2 で製作した受光系と同等の性能を持つことを実験的に実証すると共に、取得したデータを用いて解析が適切に行えることを確認した。また、実施項目 7 で小型受光系を小型微量有害物質共鳴ラマン計測装置に組み込み、受光系が動作することを確認し、受光系を小型化できる可能性を示した。 	○
実施項目 6 小型深紫外波長可変レーザー光源の製作 (担当：公益財団法人レーザー技術総合研究所)	6-a 小型深紫外光源に向けた光源の製作	<ul style="list-style-type: none"> 小型光源の製作とシミュレーションによる最適化 	<ul style="list-style-type: none"> 波長可変 Ti:S レーザの小型化に向けた検討を実施した。実施項目 3 でのシミュレーション結果より、波長変換効率が向上すると予想された高出力・短パルス化に向け、高出力波長可変 Ti:S レーザの波長変換試験や、広帯域な波長可変領域での誘導ブリルアン散乱パルス圧縮技術についても検討した。これらの結果をもとに、波長可変 Ti:S レーザをベースとした小型深紫外波長可変光源として、1200×750 mm の架台に設置可能な光源を製作した。 	○
	6-b 小型深紫外光源を用いた実証試験	<ol style="list-style-type: none"> 小型光源の改良 (掃引波長 210~250 nm 以上、エネルギー変換効率 0.5%以上) 小型有害物質共鳴ラマン計測装置の光源として動作するか確認 	<ol style="list-style-type: none"> 小型光源の改良により、掃引波長 210~250 nm 以上、エネルギー変換効率 5.8%以上、パルスエネルギー 3.4mJ、発振線幅 1.1 cm⁻¹を得た。 実施項目 7 のとおり、ラボ内において動作確認を実施し、光源として機能することを確認した。 	○

<p>実施項目7 小型微量有害物質共鳴ラマン計測装置の機能検証と評価 (担当：株式会社四国総合研究所)</p>	<p>—</p>	<ul style="list-style-type: none"> ・小型の光源及び受光系を用いて構築した小型微量有害物質共鳴ラマン計測装置により、対象物をSO₂とした計測機能試験を実施し、実施項目4の微量有害物質共鳴ラマンライダシステムの計測結果と比較することにより、装置小型化の実現可能性を明らかにする。 	<ul style="list-style-type: none"> ・小型微量有害物質共鳴ラマン計測装置および小型微量有害物質共鳴ラマンライダシステムの製作を完了した。 ラボ内において遠隔計測機能評価試験を行い、実験結果に基づき、離隔距離50 mにおいてppmオーダの微量物質検知が十分可能であることを示し、装置の小型化が可能であることを確認した。 ・計画外であるが、対象物質を特定することで、超小型ライダシステムによる微量ガス検知が実現できる端緒を得た。 	<p>○</p>
<p>実施項目8 プロジェクトの総合的推進 (担当：株式会社四国総合研究所)</p>	<p>—</p>	<ul style="list-style-type: none"> ・参画する研究機関の相互連携を図る ・国内外の学会等において積極的に成果発表を行う 	<ul style="list-style-type: none"> ・研究推進会議26回、連携会議4回を開催し、緊密な相互連携を図った。 ・国内外における学会発表計26件、講演2件、展示2件を実施し、学術論文2件がアクセプトされ、特許4件を出願した。 	<p>○</p>

3. 業務委託における研究の方法及び成果

実施項目1 共鳴ラマン効果による微量有害物質計測原理検証

1-a 共鳴ラマンスペクトル計測装置の製作

1-a-1 計測原理（共鳴ラマン効果）

1-a-1-1 技術的背景

遠隔から非接触で物質の存在及びその位置と量を特定するためには、電磁波を空間に照射し、対象物からの応答を受信する手法が合理的である。このうち、送信側に光の波長域の電磁波を用いる遠隔計測技術はライダ (Light Detection And Ranging : 光による検出と測距) [1]と呼ばれている。即ち、ライダでは、空間中に照射した光と対象物質の間に生じる相互作用 (ライダエコー) を捉え、物質の同定と量の特定を行う。

一般に、大気中に存在する特定のガス分子等を検出する場合、近～中赤外波長域 (800 nm ~ 20 μm 程度) [2]の光の吸収を捉える場合が多い。これは、多くの物質固有の吸収線が当該波長域に存在するためである。

しかし、これらの波長域には大気中に常に存在する水蒸気の吸収線が複数存在し[3]、対象物質の分離識別が困難となる場合がしばしば生じる。また、光吸収を捉える手法は、光源の波長が対象物質の吸収波長から外れていると、一切の応答が得られないため、単一の装置を用いた多種多様な物質への対応に関しては、原理的な課題がある。

これに対し、ライダエコーとしてラマン効果を用いる手法がある[4]。ラマン効果は、分子による光の非弾性散乱の一種であり、光と物質を構成する分子の間におけるエネルギーの交換によって、入射光と異なる波長の光が散乱される現象である (図 1)。入射光に対する散乱光の波長の変化量は物質固有の値を有し、これをラマン散乱光と呼ぶ。

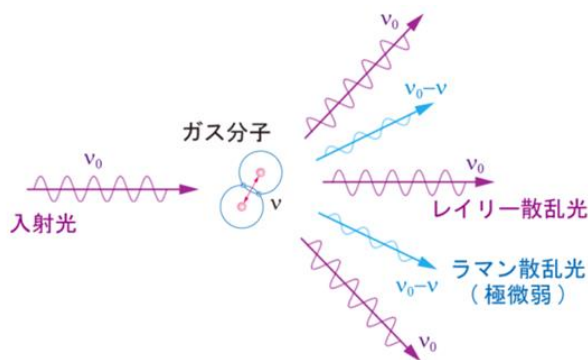


図 1 ラマン効果の概念

気体の検知においては一般的に、分子の内部エネルギーに対応するラマンシフト ν に応じ、入射光波長 $\lambda (= 1/\nu_0)$ に対して長波長側に発生する 1 次ストークス光を用いる。分子 x によるラマン散乱波長 λ_x は $1/\lambda_x = \nu_0 - \nu$ により定まる。即ち、複数種の物質が混在する雰囲気中に、任意波長のレーザー光を照射すると、ラマン効果は各物質固有の内部エネルギーに対応する複数の波長の散乱光となってそれぞれに生じる。図 2 に波長 355 nm のレーザー光により励起した大気主成分である N_2 、 O_2 及び代表的な可燃性ガス種である CH_4 、 H_2 のラマンスペクトルをそれぞれ示す。

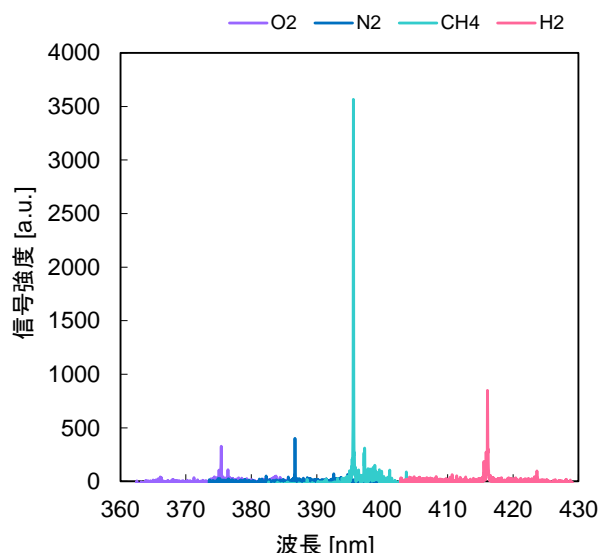


図 2 大気成分及び可燃性ガスのラマンスペクトル事例

図 2 に示すように、複数種の物質が混在している場合でも、単一波長のレーザー照射に伴い、各分子固有の波長に散乱光が生じる。したがって、励起レーザー波長により定まる対象分子種のラマン散乱波長のみ注目し応答を捉えることにより、雰囲気中に存在する特定分子の検出が可能であり、分光計測を行うことによりマルチ成分の同時観測が可能となる。

また、ラマン散乱光の強度は、励起領域中に存在する分子の密度に比例するため、ラマン散乱光の強度から、濃度の定量化が可能となる。

このように、ラマン効果は、他の分光計測を含む各種計測手法と比較し極めて高い優位性を有することに注目し、これまでに、小型ラマンライダによるガス濃度遠隔計測装置、ラマンイメージングによるガス可視化など、主に産業用途向けの遠隔計測技術或いは特殊環境における非接触計測技術の開発[5]-[7]が進められてきた。ガス濃度遠隔計測装置については、とりわけ他の手法による選択的な検知が困難であった水素ガスを遠方から検知できる画期的な技術としてコンセプトモデルの完成に至っており、水素エネルギー利用に向けた次世代検知技術として大いに期待されている。

しかしながら、ラマン効果を用いた物質の遠隔計測装置として現時点で実用化されている製品はごく僅かである。その最大の要因は、ラマン散乱が他の光-物質間相互作用と比較して、極めて弱いためである。表 1 に代表的な光-分子間相互作用の断面積の典型値を示す。

表 1 各種光-分子間相互作用の断面積の典型値[8]

過程	断面積 σ [cm^2]
紫外吸収	10^{-18}
赤外吸収	10^{-20}
蛍光	10^{-19}
レイリー散乱	10^{-26}
ラマン散乱	10^{-29}

表 1 に示すように、一般にラマン散乱は、他の光-物質間相互作用と比較し、概ね 1/1000 以下の発生確率（断面積）であり、非常に微弱な作用であることがわかる。また、これはラ

マン散乱光の観測が、背景光即ち観測環境における光学的な状態にも大きな影響を受けることを意味する。

このように、ラマン効果は、極めて優秀な基本特性を有する一方で、これらの理由から、ごく限られた環境下においてのみ用いることができる分光計測手法とされており、これまでの開発実績においても、水素ガスの遠隔計測として、30 m の遠隔における検出限界 0.6% という性能に留まっている。対象成分が有害物質となれば、極微量の検出が必要であり、安全性を確保するためには、より遠方から対象物を検知できる技術が必要となる。

以上、ラマン効果を用いることのメリットとデメリットを示したが、これらは即ち、ラマン効果において、光強度が極めて弱いという点をクリアすることができれば、極めて革新的な計測技術が実現する可能性を示唆している。

これらの背景を踏まえ、研究代表機関らは、ラマン効果を大幅に増強することができる共鳴ラマン効果を原理とする微量有害物質遠隔計測技術（特許出願済）の開発を行うこととした。

1-a-1-2 共鳴ラマン効果

共鳴ラマン散乱は、励起光エネルギーが共鳴している電子励起状態と基底電子状態間の電子振動遷移に活性な振動モードが共鳴効果によって強度の増大を示す現象である。ラマン散乱は、分子内における電子の相互作用 \mathcal{H}' を摂動とする 2 次の現象であり、量子論により、始状態 m から終状態 n への遷移によるラマン散乱強度 I_{mn} は、

$$I_{mn} = \frac{2^7 \pi^5}{3^2 c^4} I_0 (\nu_0 - \nu_{mn})^4 \sum_{\rho, \sigma} |(\alpha_{\rho\sigma})_{mn}|^2 \quad (1.1)$$

$$\left[(\alpha_{\rho\sigma})_{mn} = \sum_{e \neq m, n} \left[\frac{\langle m | R_\sigma | e \rangle \langle e | R_\rho | n \rangle}{h(\nu_e - \nu_m - \nu_0)} + \frac{\langle m | R_\rho | e \rangle \langle e | R_\sigma | n \rangle}{h(\nu_e - \nu_n + \nu_0)} \right] \right] \quad (1.2)$$

と表される [9]。ここで、 I_0 は振動数 ν_0 の励起光強度、 $\alpha_{\rho\sigma}$ はラマン分極率テンソルの ρ 、 σ 成分、 e は m と n を除く全ての電子状態、 R_ρ と R_σ はそれぞれ電子双極子モーメント演算子の ρ 、 σ 成分を示す。また、図 3 にラマン散乱のエネルギー準位図を示す。

励起光波長が共鳴条件を満たさない場合のラマン散乱は非共鳴ラマン散乱と呼ばれ、図 3 (a) に相当する。励起光に対象物質の電子吸収バンド内の波長を選択すると、図 3 (b)、(c) の場合、即ち共鳴ラマン散乱となる。ここで、(1.2) 式に示したラマンテンソルの第 1 項において、電子吸収帯のエネルギーは $h(\nu_e - \nu_m)$ 、励起光エネルギーは $h\nu_0$ となり、分母の値は極めて小さくなる。従って、ラマンテンソルの値は非常に大きくなり、ラマン散乱光が著しく強くなる。理論上、対象物質の電子吸収線と完全に一致した条件である真正共鳴条件下における散乱断面積（散乱の確率を示す値、分子毎の散乱強度の指標となる）の増強率は $10^4 \sim 10^6$ 以上と試算されている。

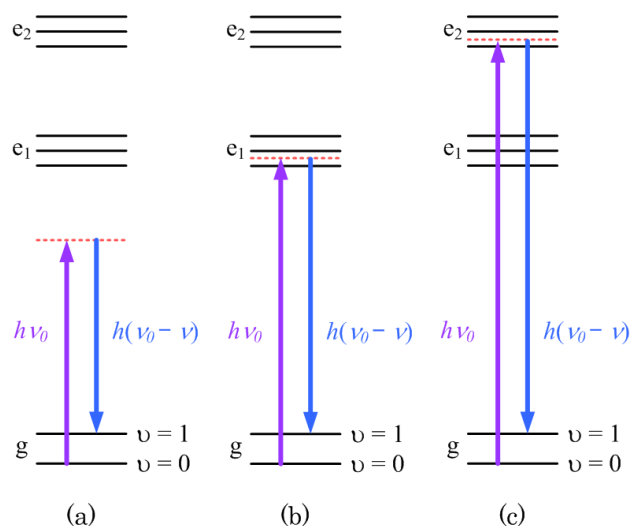


図 3 ラマン散乱のエネルギー準位図

このように共鳴ラマン効果により、対象物質の電子準位間遷移に一致する（又は近傍の）波長のレーザー光を用いて励起することで、共益な振動モードに対応するラマン散乱光を大幅に増強することができる。

計測の観点から、対象物質への共鳴ラマン効果の適用可能性は、当該物質の電子準位間遷移エネルギーを示す紫外～可視吸収スペクトルのパターンが一つの指標となる。現在のレーザー技術をもって発振することができる波長域に、対象物質の電子準位間遷移エネルギーが存在すれば、共鳴ラマン効果が生じる可能性がある。本研究において対象とする大気汚染物質や毒性化学物質の殆どは、深紫外～近紫外波長域（200～350 nm）に吸収を有する物質である（図 4）ことから、共鳴によるラマン散乱断面積の増強が期待できる。

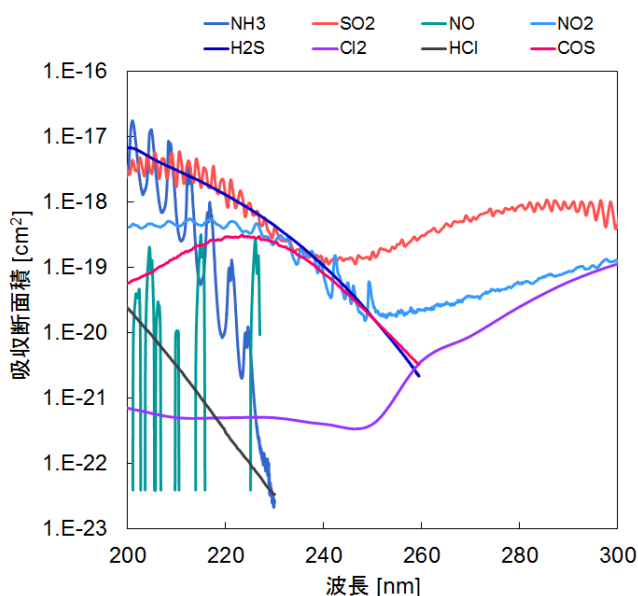


図 4 有害物質の紫外領域における光吸収[10]

実際には、共鳴増強に加え一般的な散乱光の特性である ν^4 則（散乱光強度が励起光エネルギーの 4 乗に比例し増強する）に従う増強が反映されるため、更に高い感度が期待できる。

また、観測に使用する光の波長域は主に 300 nm 以下の深紫外領域となり、太陽光中に殆ど含まれない（ソーブラインドエリア）。したがって、背景光の影響を受けることなく環境条件に対する高い適応性を持った計測技術が実現できる原理であると言える。更に、非共鳴ラマン散乱が不活性な振動モードでも、共鳴ラマン散乱は活性になりうる。

これらを総括すると、本原理を用いることで、多種多様な物質に適用可能な高感度遠隔計測技術を実現できる可能性があると言える。

1-a-2 共鳴ラマンスペクトル計測装置の設計・製作（励起線幅 10^{-2} nm オーダ）

前述のとおり、共鳴ラマン効果は、物質毎に異なる波長で励起する必要があるが、これまでに、その具体的な特性に関する情報は明らかにされていない（詳細は後述の先行技術調査において述べる）。従って、遠隔計測装置の開発に先立ち、対象物質の共鳴ラマンスペクトル及び、ラマンスペクトルの波長依存性を示す励起プロファイルを計測する装置を設計・製作した。

励起条件の最適化を図るためには、励起光の中心波長の他、励起波長の発振線幅の寄与を実験的に明らかにする必要があるため、本研究では、励起波長線幅 10^{-2} nm オーダ（数十 pm オーダ）及び 10^{-3} nm オーダ（数 pm オーダ）以下の任意波長で励起することができる装置を製作することとした。本項では励起波長線幅 10^{-2} nm オーダの共鳴ラマンスペクトル計測装置の製作について述べる。

共鳴ラマンスペクトル計測装置の主要機器構成は、励起光源として波長可変パルスレーザ、分光検出器として、高分解能分光器と EM-ICCD 光検出器となる。

1-a-2-1 波長可変レーザ

波長可変パルスレーザには、様々な波長変換方式が存在するが、ここでは波長変換後の発振エネルギーが最も高く高速波長掃引が可能な方式として、OPO（Optical Parametric Oscillator：光パラメトリック発振器）を用いた波長可変方式とした。励起波長域は、対象物質の電子遷移エネルギー相当であるため、一般的には紫外～可視領域が中心となる。本研究では、前述のとおり、共鳴ラマン効果による散乱光の増強に加え、 ν^4 則による散乱光の増強効果及び、遠隔計測の際にソーブラインドエリアを中心とすることによる SNR（Signal-to-Noise Ratio）の向上を狙いとしていることから、DUV（Deep Ultra-Violet：深紫外）から UV（Ultra-Violet：紫外）領域、具体的には 210～300 nm を主体に励起波長掃引を行う。したがって、励起光源はこれが実現できる深紫外波長可変レーザが必要となる。また、共鳴ラマンスペクトルの基礎データを収集するためには、深紫外波長域においても mJ オーダ以上の高いエネルギーが必要となる。

以上の要件を踏まえ、共鳴ラマンスペクトル計測装置の励起光源として Spectra-Physics 社製 Quanta-Ray Pro-250-10 及び primoScan/ULD/400 により構成される DUV 波長可変レーザを用いた。当該レーザ装置の外観を図 5 に、構成機器の主な仕様を表 2 にそれぞれ示す。



図 5 DUV 波長可変レーザーの外観

表 2 DUV 波長可変レーザー光源の主な仕様

フラッシュランプ励起 Nd:YAG レーザ : Spectra-Physics 社製 Quanta-Ray Pro-250-10	
Wavelength	355 nm
Pulse energy	475 mJ
Pulse repetition rate	10 Hz
Pulse width	2~3 ns
Short term energy stability	±4%
Long term energy stability	< 6%
Beam diameter	< 13 mm
Beam divergence (FWHM)	< 0.5 mrad
Linewidth	< 1.0 cm ⁻¹
Timing jitter	< 0.5 ns
Head size (L×W×H)	1170×510×310 mm
Head weight	84 kg
OPO 波長可変レーザーシステム : Spectra-Physics 社製 primoScan ULD/400 (DUV カスタム)	
Maximum 355nm pump energy	400 mJ
Maximum output energy	112 mJ
Maximum output energy UV (345 nm)	32 mJ
Maximum output energy UV (260nm)	16 mJ
Maximum output energy UV (200nm)	4 mJ
Beam diameter	< 10 mm
Tuning range (Signal+Idler)	405~2750 nm
Tuning range (UV)	190~405 nm
OPO pulse width	3 ns
Beam divergence (FWHM)	< 2 mrad
Polarization (UV)	Vertical
Wavelength shift time	< 100 ms
Size (L×W×H)	470×420×317 mm
Weight	29 kg

ポンプ光源にはフラッシュランプ励起 Nd:YAG レーザ第 3 高調波 (波長 $\lambda = 355\text{nm}$) を用いた。深紫外域への波長変換後に mJ オーダ以上のパルスエネルギーを得るため、ポンプ光のパルスエネルギーは 400 mJ 以上に設定した。OPO 波長可変システムの光学系配置概要を図 6 に示す。ポンプ光として波長 355 nm のパルス光を用いるが、波長可変システムには Nd:YAG

レーザの基本波、第2高調波が共に入射する構成となっている。ポンプ光から 355 nm のビームを分離し、エネルギー密度を調整した後 OPO へ導入する。OPO は BBO (β -BaB₂O₄ : ベータバリウムポーレート) 結晶と光共振器から構成され、OPO シグナルとして波長 405~709 nm のビームが得られる。さらに、250~405 nm の波長域は UV-L BBO 結晶により、OPO シグナルからそれぞれ紫外~深紫外領域の波長変換がなされる仕組みになっている。なお、DUV 領域については、ポンプ光の OPO 導入直後に分離した Nd:YAG レーザの基本波と OPO シグナルの和周波を用いている。

Optical configuration : OPO

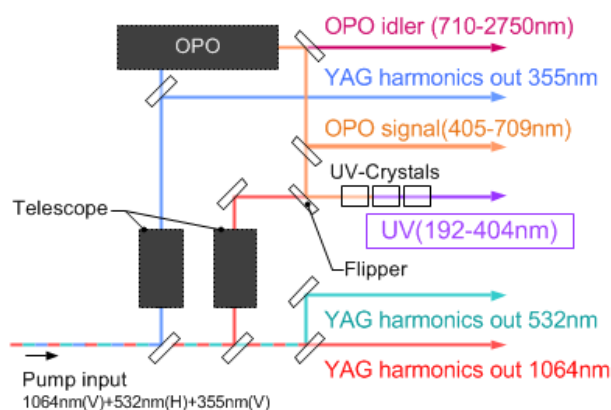


図 6 OPO 波長可変システムの光学系配置概要

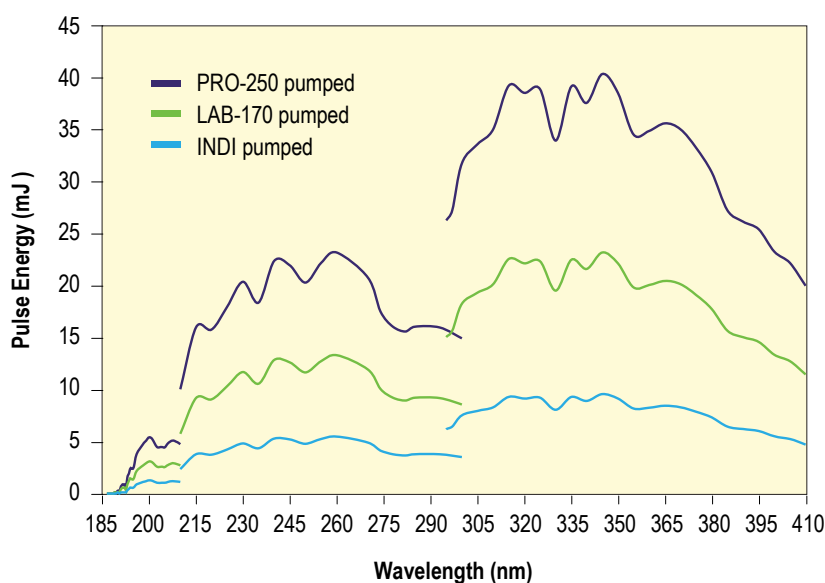


図 7 DUV 波長可変レーザパルスエネルギーの波長依存性[11]

図 7 に示すように、本構成のレーザを用いることで、215~300 nm の波長域において 10 mJ 以上、200~215 nm の波長域において 5 mJ 程度のパルスエネルギーが得られる。また、本 OPO では光学系の駆動機構として精密回転アクチュエータを中心とした構成がなされていることから、従来の波長シフト時の所要時間が数十秒オーダーであったのに対し、本装置では数十~百 ms となり、大幅な高速化が実現されている。

1-a-2-2 分光検出器

共鳴ラマンスペクトル計測装置に用いた分光器及び光検出器の主な仕様を表 3 に、両者から成る高感度分光器の外観を図 8 にそれぞれ示す。

表 3 分光器及び光検出器の主な仕様

分光器 : Princeton Instruments 社製 IsoPlane320	
Focal length	320 mm
Aperture ratio	F / 4.6
Usable wavelength range	190nm to mid-IR
CCD resolution (With 3600 grooves/mm grating)	0.015 nm
Grating size	68×68 mm
Wavelength accuracy	±0.01 nm
Wavelength repeatability	±0.0015 nm
Drive step size	0.002 nm
Size (L×W×H)	518×450×216 mm
Head weight	25 kg
光検出器 : Princeton Instruments 社製 PI-MAX4 : 1024EMB	
CCD image sensor	e2v CCD 201 Scientific grade Back-illuminated CCD
CCD format	1024×1024 imaging pixels 13.0×13.0 μm pixels
Intensifiers available	18 mm
Method of coupling to the CCD	1:1 fiber optic
Intensifier type	GenII-UV, GenIII-HBf
Size (L×W×H)	114×273×114 mm



図 8 高感度分光検出器の外観

ラマン散乱光は極めて微弱であることから、実験において検出器の感度は高いほど有利である。従って、ここでは現在光検出器として最も感度が高いとされている EM-ICCD 検出器を採用した。ICCD 検出器は、導入された光を I. I. (Image Intensifier) の光電面において光-電子変換した後、MCP (Micro-Channel Plate) により $10^3 \sim 10^5$ 倍に増幅し、再度電子-光

変換をした後、CCD 検出器に結合するものであるが、EM-ICCD 検出器は、EM-CCD 検出器と呼ばれる電子増幅機能をもった CCD 検出器に結合することで、読み出しノイズを増やすことなく電気的な増幅を加えるものである。本研究では、深紫外から可視領域の広範囲でスペクトル計測を行う必要がある。従って、DUV～UV 領域と可視領域に波長域を分割し、それぞれの領域で感度特性の優れた検出器を用いることとした。

ラマンスペクトルの観測に当たっては、分光器の波長分解能を狭く設定することで、より細かなスペクトル構造が観測できる。一方で、波長分解能は感度とトレードオフの関係にある。ここでは、単純な分子構造を有する気体分子のラマンスペクトル線幅が、概ね励起光線幅に等しくなることから、これを比較的良好に再現できる程度の波長分解能として、数十 pm が実現でき、且つ EM-ICCD 検出器との親和性が高い分光器を採用した。内蔵するグレーティングは、1200、2400、3600 grooves/mm とし、3600 grooves/mm のグレーティング使用時、波長分解能が約 15 pm となる構成を用いた。

1-a-2-3 共鳴ラマンスペクトル計測装置

前述の光源及び分光検出器を用いた共鳴ラマンスペクトル計測装置の構成を図 9 に示す。

DUV 波長可変レーザから出力された紫外光を、パルスエネルギー調整を行う光学系に導入する。パルスエネルギーの調整は、波長域毎に対応する偏光ビームスプリッタを用いて行われる。エネルギー調整後、ビームを整形し、サンプルが導入されたセル内に照射する。セル内からラマン散乱光が生じ、本装置ではこれをレーザ光軸に対し 90° の直角方向から観測する。セル内から放射されるラマン散乱光を含む光をレンズで平行光に整形し、照射レーザ波長に適合するロングパスエッジフィルタを用いて光に含まれているレーザ光成分を大幅に遮断する。その後、バンドパスフィルタと波長板等から成る透過波長可変フィルタを透過し、分光検出器に導入する構成となっている。励起レーザ光は、セルへの導入直前で一部サンプリングし、パルスエネルギー等のパラメータを常時モニタリングする。また、観測対象が時間的な物性変化を伴う物質であった場合は、サンプルをセル内にフローさせ、セル内部に導入するサンプルとセルから排出されるサンプルをモニタリングし、観測時の対象物の量や変化の程度を把握する機構を設ける（対象物質の特性に合わせ適宜実施）。

これらの設計概念に基づき、製作した共鳴ラマンスペクトル計測装置の外観を図 10、図 11 に示す。

Sample monitoring system

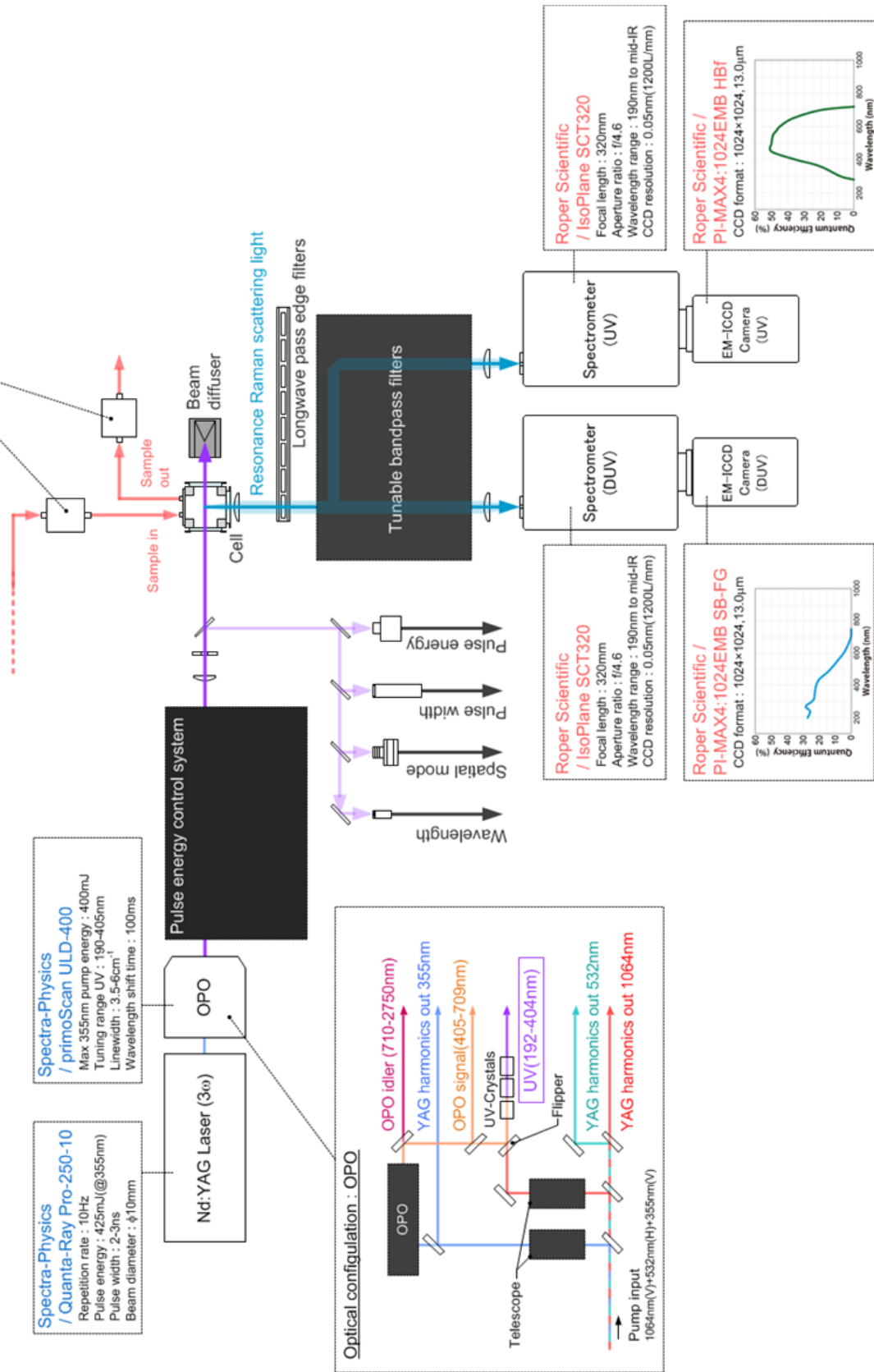


図 9 共鳴ラマンスペクトル計測装置の光学系構成



図 10 共鳴ラマンスペクトル計測装置の外観①



図 11 共鳴ラマンスペクトル計測装置の外観②

1-a-3 共鳴ラマンスペクトル計測装置の機能評価（励起線幅 10^{-2} nm オーダ）

ここでは、前項のとおり製作した共鳴ラマンスペクトル計測装置の機能評価を行ったので、その結果について述べる。

1-a-3-1 励起波長線幅の評価

光源である DUV 波長可変レーザ（表 2）の発振線幅の波長依存性を計測し、共鳴ラマン効果の励起波長線幅を評価した。観測には分光検出器（表 3、3600 grooves/mm）を用いた。図 12 に (a) 210~300 nm の範囲を 10 nm 毎に波長掃引した場合を、(b) 260~270 nm の範囲を 1 nm 毎に波長掃引した場合、(c) 270~271 nm の範囲を 0.1 nm 毎に波長掃引した場合の計測結果をそれぞれ示す。

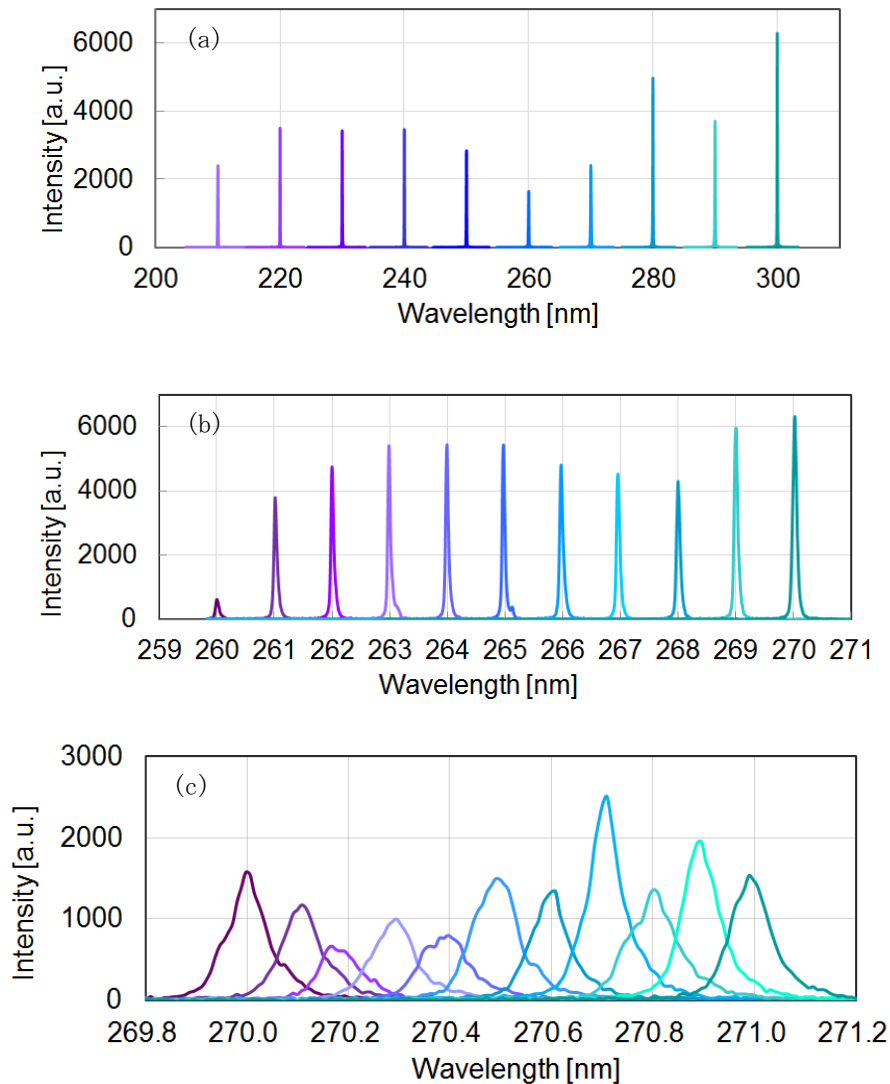


図 12 DUV 波長可変レーザによる波長掃引と発振線幅
 (a) 210~300 nm/10 nm、(b) 260~270 nm/1 nm、(c) 270~271 nm/0.1 nm

図 12 によると、波長掃引の精度は正確になされており、(c)に示す 0.1 nm ピッチでもピークが僅かにずれる場合が認められるものの、概ね良好に制御されていることがわかる。また、図 12(a)の計測結果から発振波長線幅（半値全幅：FWHM）を求めた結果を図 13 に示す。

図 13 によると、観測波長域である DUV~UV 波長域全般において概ね 40~80 pm の発振線幅となっていることがわかる。

以上により、励起波長線幅 10^{-2} nm の共鳴ラマンスペクトル計測装置の機能を実験的に検証した。

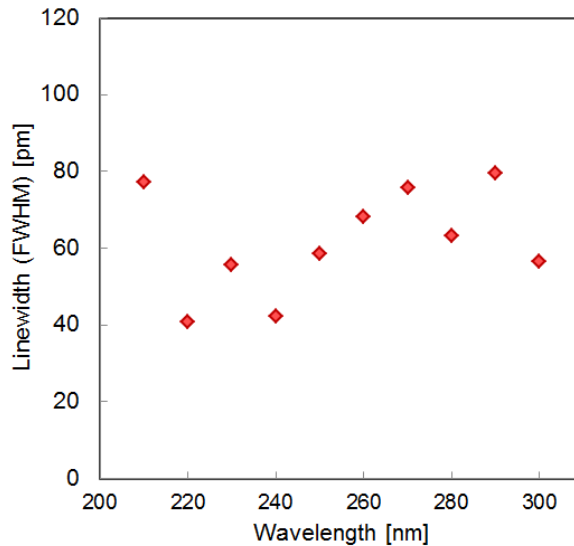


図 13 発振線幅の波長依存性 (210~300 nm)

1-a-3-2 分光感度特性の評価

共鳴ラマンスペクトル計測装置の分光感度特性について、既知の発光スペクトルを有する光源 (D₂ ランプ、HAMAMATSU 社製 L10671) から照射した光を高感度分光検出器に結合し、得られたスペクトルデータを光源の発光スペクトルで除することにより評価した。分光感度特性は、分光器の光学的な感度の波長依存性を示すパラメータであり、主に分光器に内蔵されるグレーティングの回折効率、ミラーの分光反射率、光検出器の量子効率の波長依存性から総合的に決まる特性である。ここでは高感度分光検出器単体の相対的な特性を評価した。実験結果事例を図 14 に示す。

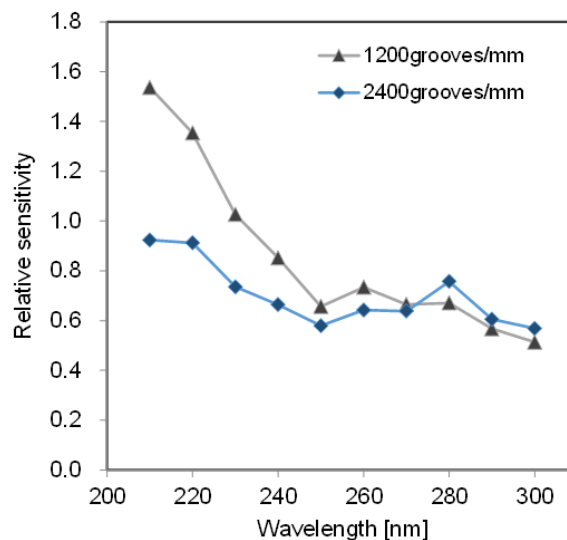


図 14 高感度分光検出器の分光感度特性 (DUV 領域、グレーティング 1200、2400 grooves/mm の場合)

図 14 は、共鳴ラマンスペクトル計測装置の DUV 領域の高感度分光検出器における 1200 と 2400 grooves/mm のグレーティングを用いた場合を比較したものである。観測領域は共鳴ラマンスペクトルの観測に用いる主要な波長域である 210~300 nm とした。本装置では、210~230 nm 付近の短波長領域において感度が高く、他の領域は概ね同等の分光感度を示している。また、グレーティングの刻線数をみると、1200 grooves/mm で相対的に短波長側の感度が高くなっていることがわかるが、これは主に刻線数（分散）と回折効率がトレードオフの関係になるグレーティングの基本特性が反映されたものである。

以上のように、本装置を用いた共鳴ラマンスペクトルの計測では、励起レーザー光の発振線幅やエネルギーをはじめとする各パラメータと、分光検出器そのものの分光感度特性を常時把握しながら、ラマン信号強度の励起波長依存性を評価することとなる。

1-a-4 共鳴ラマンスペクトル計測装置の設計・製作（励起線幅 10^{-3} nm オーダ）

前項では、励起波長線幅 10^{-2} nm オーダの共鳴ラマンスペクトル計測装置の製作について述べた。本項では、励起波長線幅 10^{-3} nm オーダの共鳴ラマンスペクトル計測装置の製作について述べる。本装置の主要機器構成は、励起光源として波長可変 Dye レーザ、分光検出器として、高分解能分光器と ICCD 光検出器となる。

1-a-4-1 Dye（色素）レーザー

Dye レーザは、液体レーザーの一種であり、

- ・ レーザ媒質の成分調整や光学的均一性の確保が比較的容易である
- ・ レーザ媒質のサイズを任意に選択できる
- ・ 循環によってレーザー媒質の冷却が容易に行える
- ・ 気体レーザーと比較して活性中心が高濃度であり、高利得・高出力が得られる

等、固体レーザーと気体レーザーの両者の特徴を有するレーザー装置である。波長可変レーザーとしては最も早く実用化され、Ti:S (Ti:Sapphire) レーザや OPO レーザなど、固体波長変換デバイスが進化するまでの 1970 年代から 90 年代に亘り、レーザー分光学の躍進に大きく寄与した [12]。Dye レーザ発振機構の概要を以下に述べる。

Dye レーザは、有機分子の励起一重項から基底一重項状態への許容遷移を利用したものである。有機色素のエネルギー準位図を図 15 に示す。

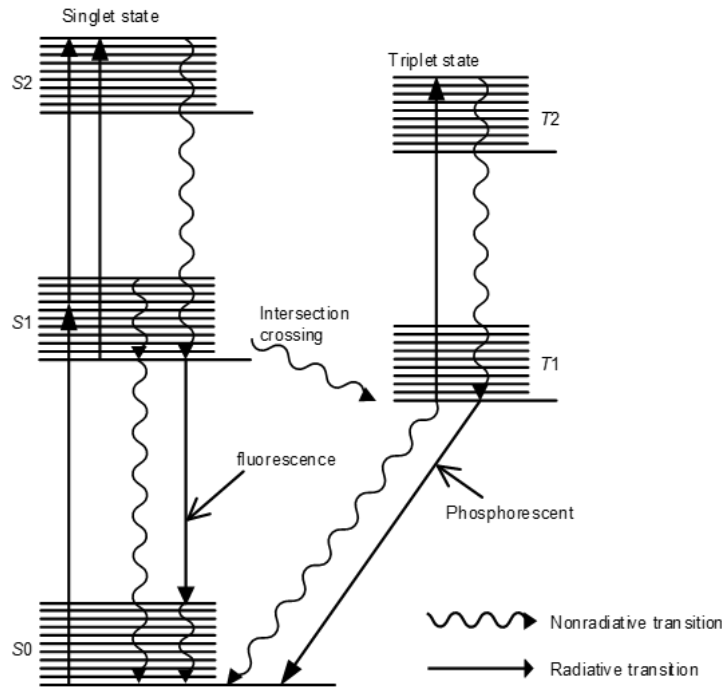


図 15 有機色素のエネルギー準位図

図 15 において、 S_0 は基底電子状態であり、スピンの互いに反平行となっている一重項状態 (Singlet state)、 S_1 、 S_2 は励起状態におけるスピンの反平行、平行の一重項状態、 T_1 、 T_2 は同様に三重項状態 (Triplet state) である。

Dye レーザ発振の終端準位は基底準位より高く、反転分布の形成が比較的容易な 4 準位系レーザの動作を行う。代表的なレーザ色素であるローダミン 6G を使用する場合を例にすると、 S_0 から S_1 、 S_2 への遷移は、可視域から紫外域における光吸収として現れる。フランク・コンドン (Franck-Condon) の原理により、励起直後の分子は高い振動・回転エネルギーを有し、数 ps 程度の間 S_1 の最下準位に緩和する。 S_1 から S_0 遷移に伴い生じる発光を蛍光と呼び、色素レーザの発振にはこれを利用する。蛍光スペクトルは吸収スペクトルよりも長波長側に観測され、両者は鏡像の関係を示す場合が多い。フランク・コンドン状態からの分子の最配向に伴いエネルギーが消失するため、このように蛍光スペクトルが吸収スペクトルの長波長側へシフトする。

Dye レーザ励起用のパルスレーザとしては、Nd:YAG レーザ第 2 高調波、第 3 高調波など、ナノ秒パルスレーザが一般的である。ナノ秒パルスレーザを用いることにより、寿命が長い三重項遷移の影響を無視することができ、より理想的な 4 準位系レーザの発振動作に近づくようになる。また、上準位の寿命が極めて短く、同じく 4 準位系レーザである固体レーザにおいてしばしば発生する緩和振動が生じないため、準安定的な動作を得ることができる。また、発振パルスの波形は、励起パルス波形に追従する [13]。

図 16 に、本研究において採用したナノ秒パルス Dye レーザシステムの光学系構成を、表 4 に基本仕様をそれぞれ示す。

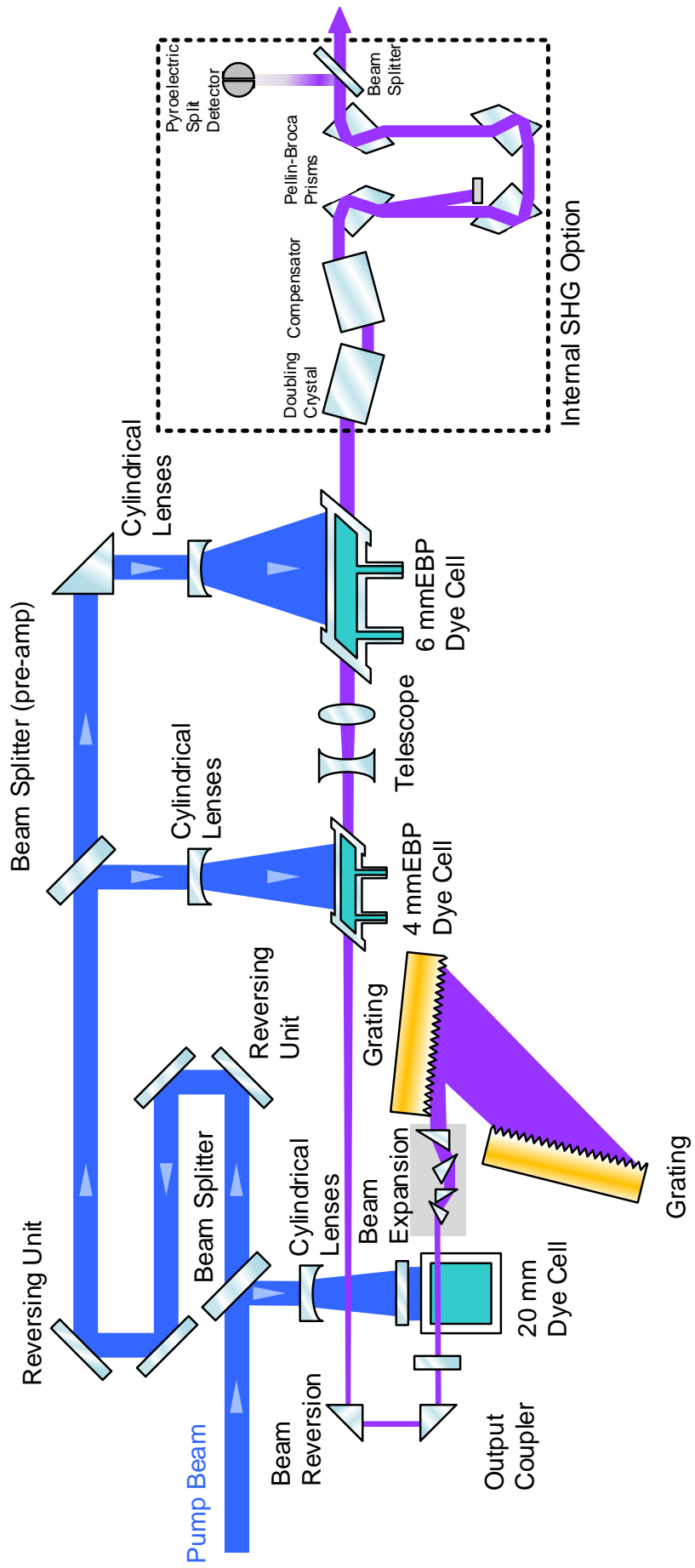


図 16 Dye レーザシステム光学系構成[14]

表 4 ナノ秒 Dye レーザシステムの主な仕様

フラッシュランプ励起 Nd:YAG レーザ : Spectra-Physics 社製 Quanta-Ray Pro-290-10	
Wavelength	355 nm
Pulse energy	600 mJ
Pulse repetition rate	10 Hz
Pulse width	2~3 ns
Linewidth	< 1.0 cm^{-1}
Beam diameter	< 10 mm
Beam divergence (FWHM)	< 0.5 mrad
Short term energy stability	$\pm 4\%$
Long term energy stability	< 6%
Timing jitter	< 0.5 ns
Head size (L×W×H)	1170×510×310 mm
Head weight	84 kg
波長可変 Dye レーザシステム : Sirah 社製 Precision Scan PSCAN-LG-30	
355nm pump energy	350 mJ
Groove density of grating	3000 lines/mm
Wavelength tuning range	370~620 nm
Wavelength tuning range (SHG)	206~300 nm
Absolute wavelength accuracy	<15 pm
Wavelength resetability	<2 pm
Wavelength stability	1.5 pm/°C
Pulse width	6~20 ns
Linewidth	1.4 pm/0.05 cm^{-1}
Beam diameter	<7 mm
Beam divergence (typical)	0.4 mrad
Polarization	98% (vertical)
Size (L×W×H)	1086×466×345 mm

本 Dye レーザシステムでは、Dye レーザ (Sirah 社製 Precision Scan PSCAN-LG-30) の励起光としてフラッシュランプ励起 Nd:YAG レーザ第 3 高調波 (Spectra-Physics 社製 QuantaRay PRO-290-10、波長 355 nm) を用いる。本システムは、Dye レーザ発振を行うレゾネータ、一段階目の光増幅を行う 1st アンプ、2 段階目の光増幅を行う 2nd アンプにより構成され、2 段階の増幅によって高い出力を得ることができる。それぞれに色素セルを配置し、レーザ装置外部に設置されたサーキュレータによりセル内の色素を循環させる。Nd:YAG レーザから放射された励起光は、初段のビームスプリッタにより分配され、色素発振用のレゾネータ及び 1st アンプ、2nd アンプに導入される (図 17)。レゾネータは同調素子として回折格子を用いた斜入射型共振器構造となっている。同調素子とは、色素などの広い利得バンド幅を示すレーザ媒質を用いた共振器内に配置し、発振スペクトル幅を狭帯域化すると同時に、機械的に駆動させることで、レーザ媒質の利得領域内で発振波長を変化させることができる、波長選択性を有する光学素子である。同調素子の配置によって光学的損失が生じるため、一定量の出力は低下する。一般に、回折格子の他、エタロンやプリズムなどが用いられるが、ここでは回折格子を用いて斜入射型共振器を構成している。回折格子を 85° 以上の入射角で配置し、格子面でビームを拡大すると共に、高次回折光を利用することで、回折格子のみで数 pm 程度の極めて狭い発振線幅を得ることができる。

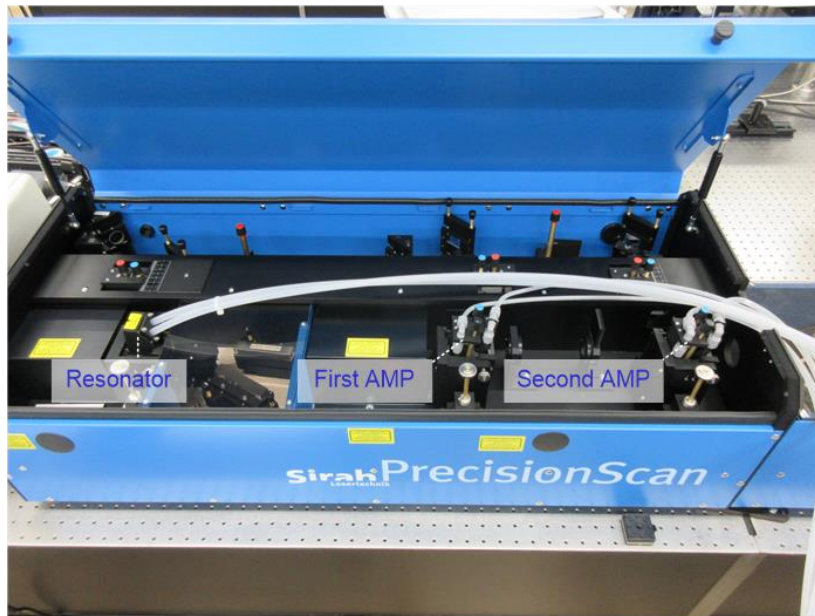


図 17 Dye レーザシステム光学系外観

Dye レーザでは、使用する色素を交換することで、広帯域のレーザ発振が可能となる。図 18 に UV～可視域における代表的なレーザ色素とその同調域の事例を示す。

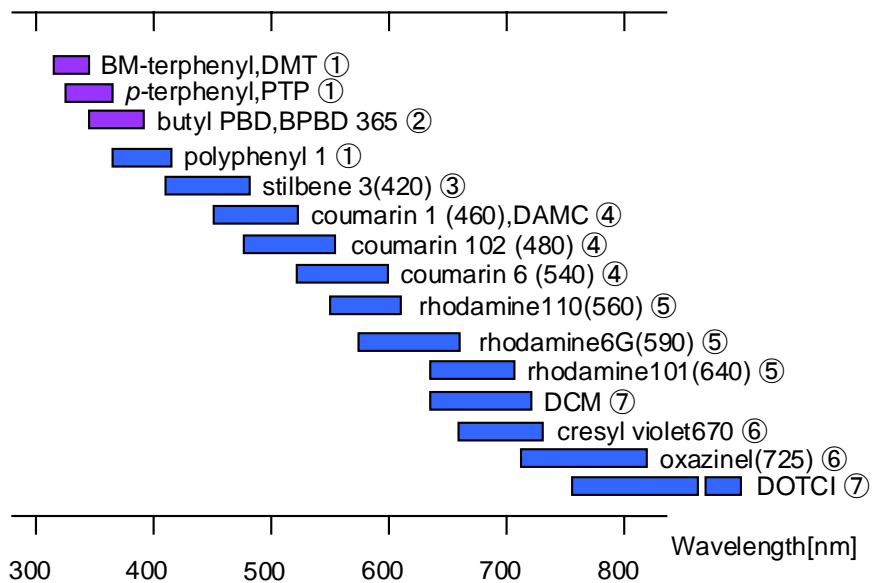


図 18 代表的なレーザ色素とその同調域の事例

(①p-oligophenylene 類、②oxazole、oxadiazole 誘導体、③stilbene 誘導体、④coumarin 誘導体、⑤xanthene 系色素、⑥oxazine 系色素、⑦cyanine、styryl 系色素)

Dye レーザで発振できる波長域は 308～1020 nm 程度である。図 18 に示す各色素の同調域は代表的な値であり、実際には使用条件（励起方式、共振器構造、色素濃度、媒質等）で異なる。また、同調域の端では効率が低下するため、これらを勘案して色素を選定する必要がある。レーザ色素は、その化学構造により分類することができ[15][16]、図 18 において①～⑦の符号で示している。

本研究において用いたレーザ色素、溶媒、濃度についてレゾネータ・1st アンプ・2nd アンプ毎の使用条件事例を表 5 に示す。

表 5 本研究で用いたレーザ色素と使用条件事例

色素名	ピーク波長 [nm]	波長レンジ [nm]	色素濃度 [g/L]			溶媒
			Resonator	1st AMP cell	2nd AMP cell	
Exalite 411	411	404~417	0.14	0.05	0.02	10%Eth. + 90% p-Dioxane
Exalite 417	419	413~422	0.20	0.07	0.03	10%Eth. + 90% p-Dioxane
Stilbene 3	425	419~434	0.22	0.07	0.03	70%Eth. + 30% H ₂ O
Coumarin 120	441	429~460	0.25	0.08	0.03	Ethanol
Coumarin 102	473	452~500	0.40	0.13	0.05	Ethanol

Dye レーザの発振に伴い、これらの色素は程度に違いはあるものの、必ず劣化する。特に短波長側のレーザ発振では劣化が顕著であり、短いものでは 3 時間程度で発振が停止する。したがって、レーザ装置の動作中は必ずサーキュレータ (図 19) により色素を循環する必要があり、また、頻りにレーザ色素を交換する必要がある。これらの点から、Dye レーザは基礎実験においては極めて有用な性能を有する波長可変レーザであると言えるが、実用の装置における光源としてみると多くの課題が残る。

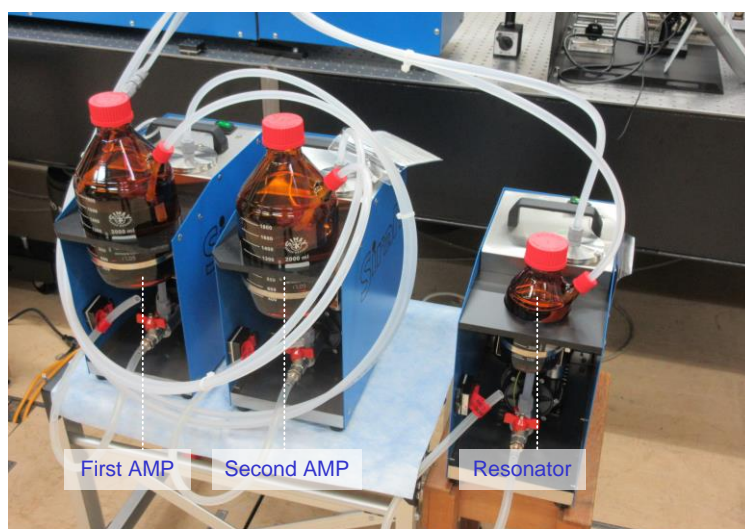


図 19 サーキュレータ外観

本研究では、主に 250 nm 以下の DUV 領域のレーザ光を用いて共鳴ラマンスペクトルの観測を行う。図 18 に示したように、この波長域においてレーザ色素による直接発振は不可能であるため、図 20 に示す SHG (Second Harmonic Generation) 変換を用いて Dye レーザの出力を 2 倍高調波に変換することで、DUV 領域のパルス光を得る構成とした。SHG 変換に伴い、理想的には Dye レーザによる線幅数 pm オーダの出力が、更に 1/2 の狭線幅となって発振される。

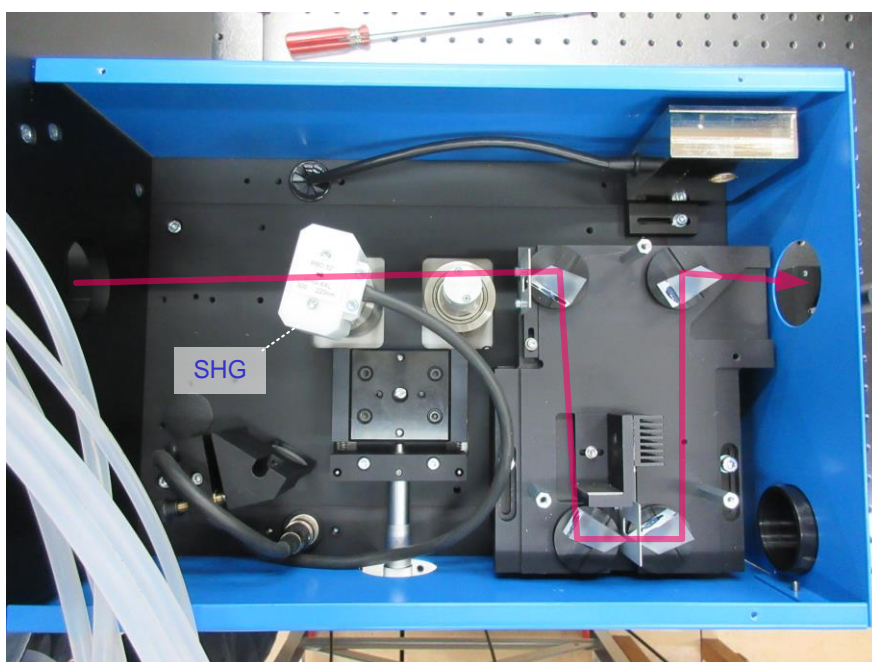


図 20 SHG 変換ユニット

1-a-4-2 共鳴ラマンスペクトル計測装置

1-a-2 項において製作した励起波長線幅 10^{-2} nm オーダの共鳴ラマンスペクトル計測装置に、前項で述べた Dye レーザシステムを組み込み製作した励起波長線幅 10^{-3} nm オーダの共鳴ラマンスペクトル計測装置の構成を図 21 に示す。

Dye レーザから出力された UV 光を、パルスエネルギー調整を行う光学系に導入する。パルスエネルギーの調整は、波長域毎に対応する PBC (Polarizing Beamsplitter Cube: 偏光ビームスプリッタキューブ) を用いて行われる。本研究において主な観測対象としている波長 200 ~ 300 nm の DUV 領域に対応する PBC は汎用品がないため、特注により製作した。その際、単一で全観測域に対応する素子の製作は技術的に困難であったため、DUV 領域を 200 ~ 255 nm、225 ~ 255 nm、255 ~ 300 nm の 3 波長域に分割し、それぞれに対応する PBC を製作した。DUV-PBC の外観を図 22 に、光学特性を図 23 ~ 図 25 にそれぞれ示す。

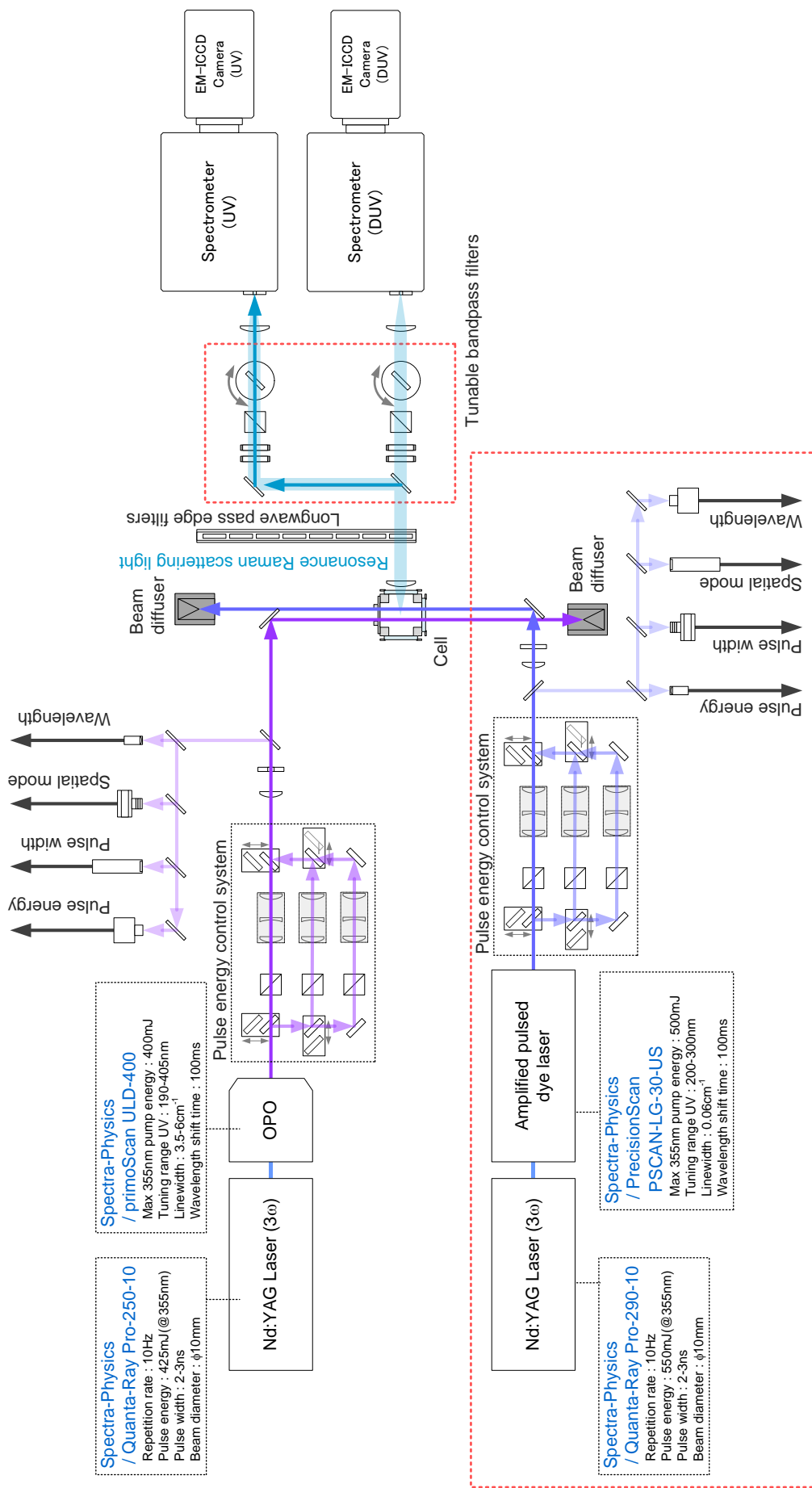


図 21 共鳴ラマンスペクトル計測装置の構成



図 22 DUV-PBC の外観

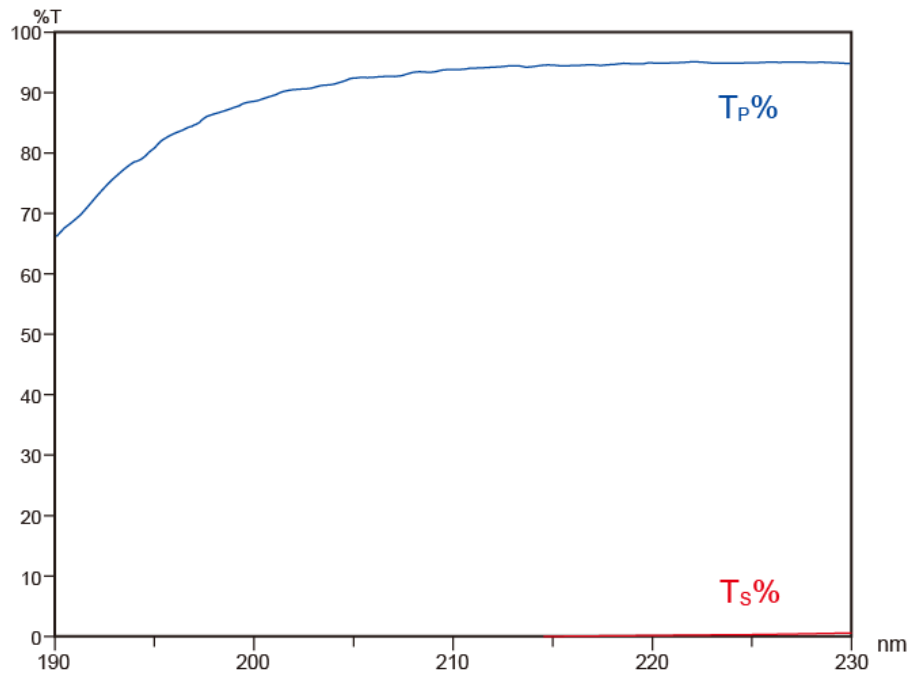


図 23 DUV-PBC 光学特性 (200~225 nm 対応)

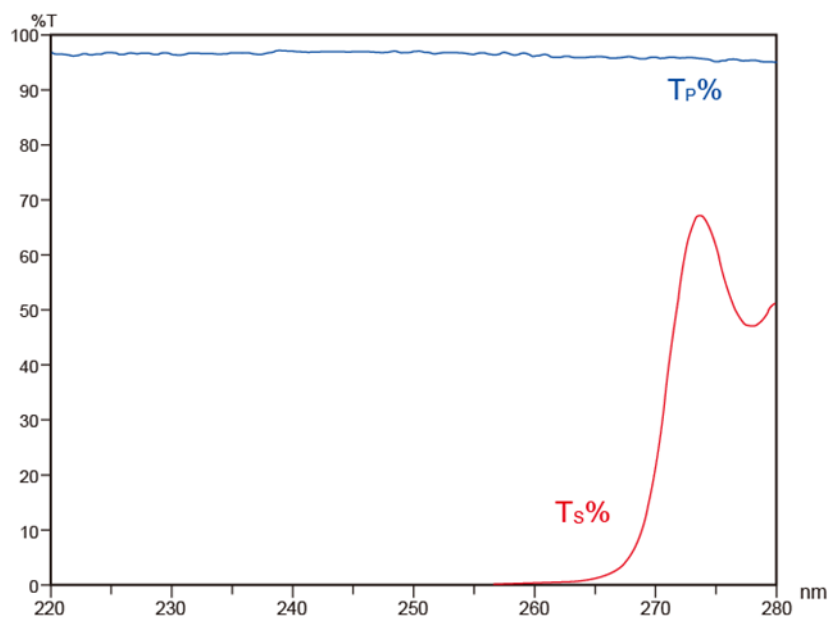


図 24 DUV-PBC 光学特性 (225~255 nm 対応)

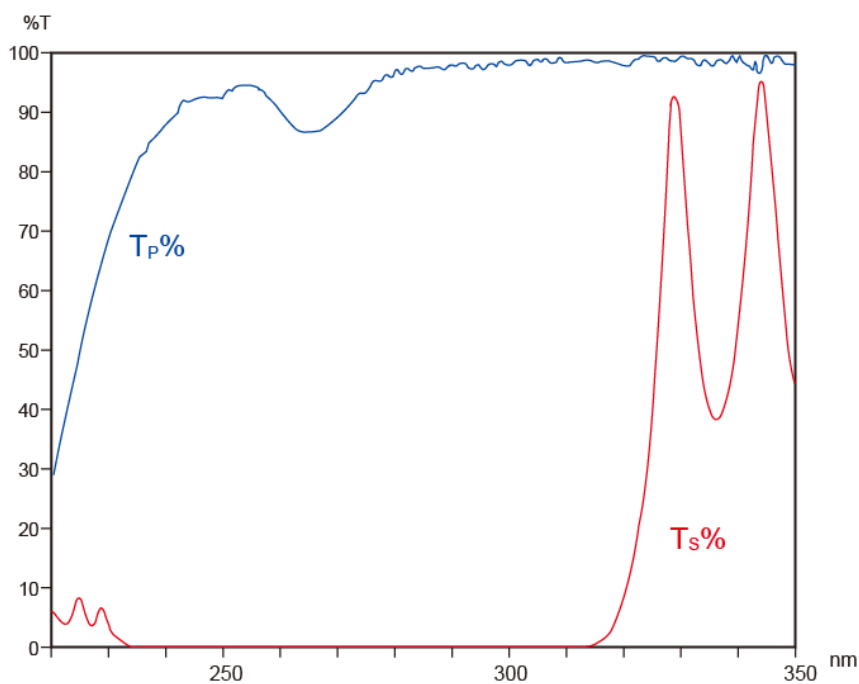


図 25 DUV-PBC 光学特性 (255~300nm 対応)

エネルギー調整後、ビームを整形し、サンプルが導入されたセル内に照射する。共鳴ラマンスペクトルの観測にあたっては、レーザー光の偏光方向を変化させる必要がある。一般に、偏光方向の制御はHWP (Half Wave Plate) によって行うが、PBCの場合と同様に DUV 領域の HWP は市販されていないため、特注により製作した。適用波長域は 200~400 nm である。製作した DUV-HWP の外観を図 26 に、光学特性を図 27 にそれぞれ示す。



図 26 DUV-HWP 外観

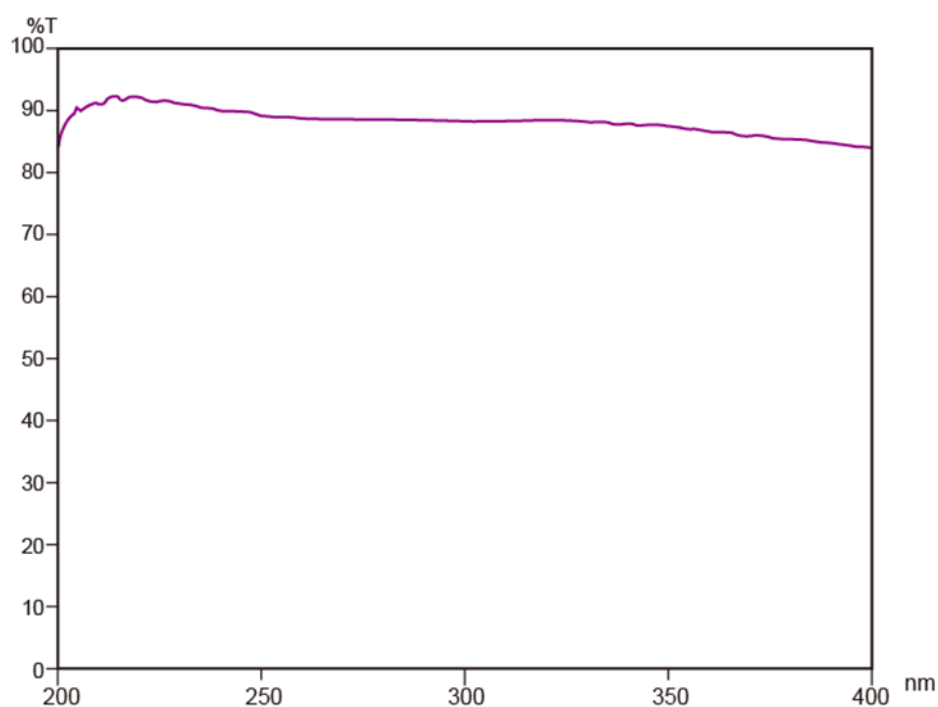


図 27 DUV-HWP 分光透過率特性

セル内からラマン散乱光が生じ、本装置ではこれをレーザー光軸に対し 90° の直角方向から観測する。セル内から放射されるラマン散乱光含む光をレンズで平行光に整形し、光に含まれているレーザー光成分を大幅に遮断する。ここでは、照射レーザー波長に適合するロングパスエッジフィルタを用いてレーザー光の遮断を行う。但し、励起波長或いは観測波長域によっては、汎用のエッジフィルタによるレーザー光の遮断が困難である。したがってここでは、遮断波長を任意に設定することができる遮断波長可変フィルタの実現性を検討した。この点については後述する。これらの経緯を経て、ラマン散乱光は分光検出器に導入され、EM-ICCDにより検出される構造となっている。

分光器及び EM-ICCD 検出器については、1-a-2 にて適用した装置を用いた。これらの基本仕様は表 3 に示したとおりである。

励起レーザー光は、セルへの導入直前で一部サンプリングし、パルスエネルギー等のパラメータを常時モニタリングする。また、観測対象が時間的な物性変化を伴う物質であった場合は、サンプルをセル内にフローさせ、セル内部に導入するサンプルとセルから排出されるサンプルをモニタリングし、観測時の対象物の量や変化の程度を把握する機構を設ける（対象物質の特性に合わせ適宜実施）。

これらの設計概念に基づき、製作した共鳴ラマンスペクトル計測装置の外観を図 28 に示す。



図 28 共鳴ラマンスペクトル計測装置の外観

1-a-5 共鳴ラマンスペクトル計測装置の機能評価（励起線幅 10^{-3} nm オーダ）

ここでは、製作した共鳴ラマンスペクトル計測装置の機能評価を行ったので、その結果について述べる。

1-a-5-1 励起波長掃引特性

光源である波長可変 Dye レーザの励起波長の掃引特性について評価した。本 Dye レーザシステムに使用できる有機色素及びその同調波長域は、図 29 に示すとおりである。ここでは、レーザー色素として Exalite417 を用いた場合の波長掃引特性の評価事例を示す。

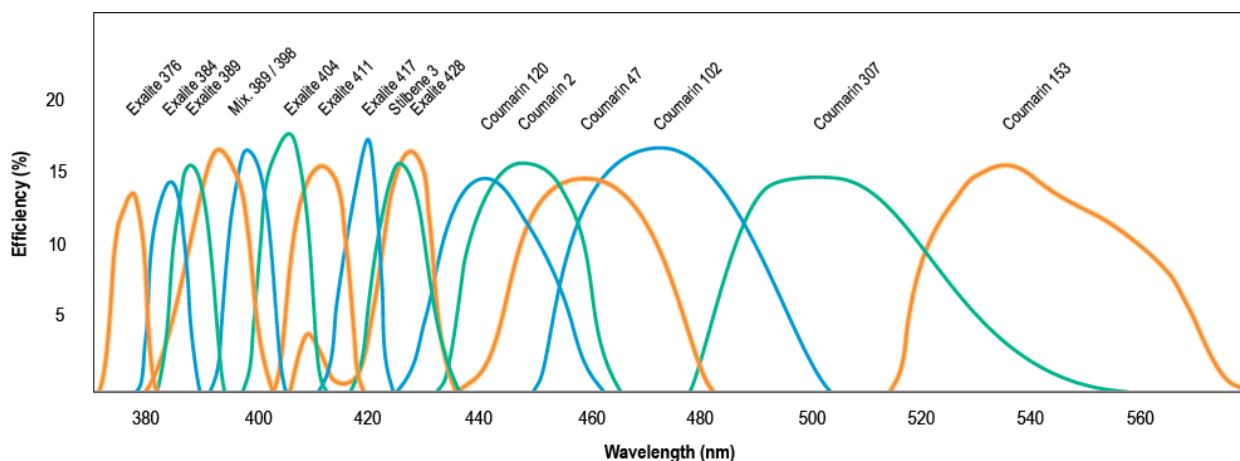


図 29 本研究に用いた Dye レーザの有機色素同調波長域[14]

図 29 に示すように、Exalite417 が同調する中心波長は 419 nm、同調域は概ね 413～422 nm である。したがって、DUV 出力の波長域は約 206.5～211 nm となる。同波長域において、レゾネータ内の回折格子を駆動し、0.5 nm ピッチで波長掃引した結果を図 30 に示す。また、各発振波長におけるパルスエネルギーの推移を図 31 に示す。

図 30 によると、波長掃引の精度は、0.5 nm ピッチで正確になされており、良好に制御可能であることがわかる。

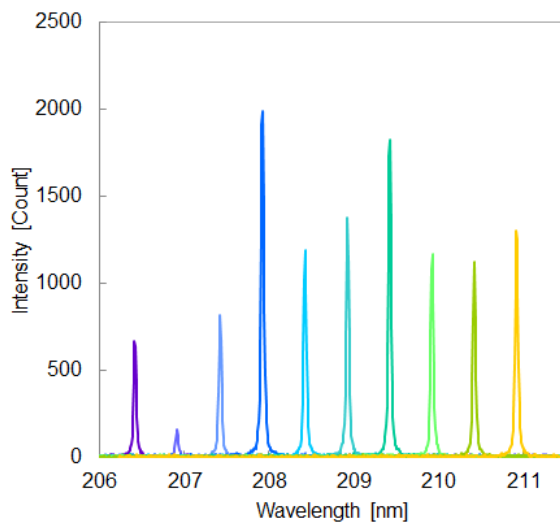


図 30 Exalite417-Dye レーザ波長掃引特性

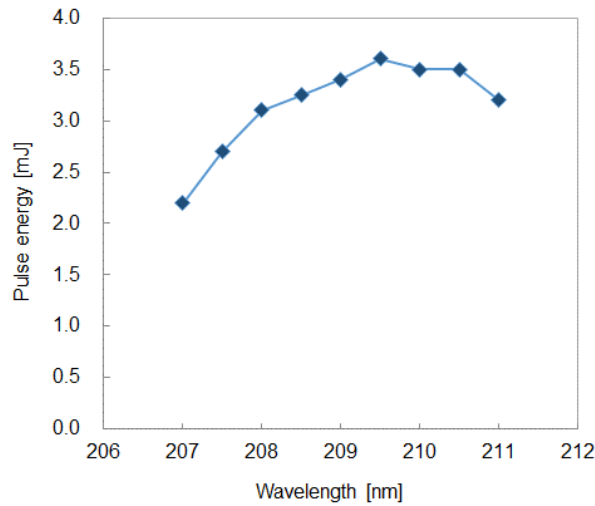


図 31 Dye レーザパルスエネルギーの発振波長依存性

1-a-5-2 発振線幅

発振波長線幅（半値全幅：FWHM）の測定結果事例を図 32 に示す。現在、DUV 領域における狭帯域の線幅を直接計測する製品は市販されていない。したがってここでは、Exalite417 を用いた場合の SHG 変換前における Dye レーザの発振線幅の計測結果を示している。理論的には、SHG 変換により、線幅は変換前の 1/2 になるが、実際には 80%程度の狭帯域化に留まる。

図 32 によると、ピーク波長に対し概ね 2 pm の発振線幅となっていることが確認できる。したがって、本装置では SHG 変換後、2 pm 以下 1 pm 以上の発振線幅で動作する。また、本機構の Dye レーザにおける発振線幅は、発振線幅は斜め入射型共振器を構成する回折格子の刻線数及び光学系配置に依存するため、UV から DUV 領域全域に亘り、同等の発振線幅で動作する。

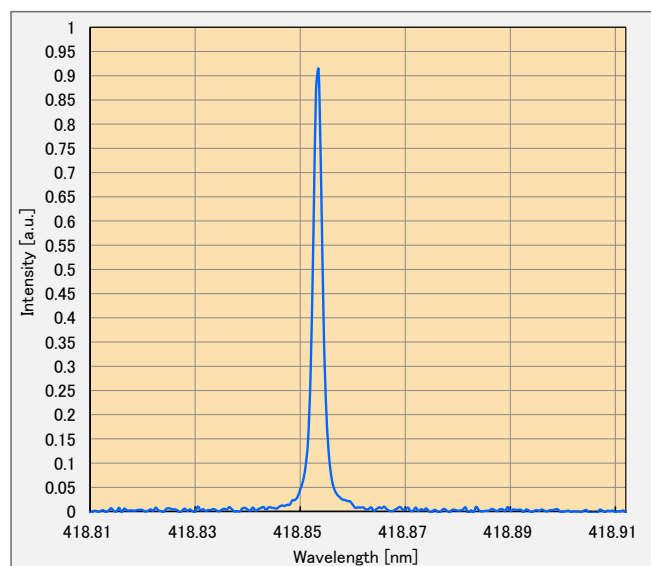


図 32 Dye レーザ発振線幅計測結果事例

1-a-5-3 分光感度特性

検出器側の分光感度特性については、1-a-3 項において述べた励起波長線幅 10^{-2}nm オーダの共鳴ラマンスペクトル計測装置と同一の装置を使用するため、「1-a-3-2 分光感度特性の評価」で述べたとおりである。

1-a-6 励起及び観測方法

本事業では、図 21 に示した共鳴ラマンスペクトル計測装置の Cell 部で、気体、液体、固体、ミストなどの様々な状態の物質を観測するため、対象物質の状態に合わせ、励起及び観測方法を変更して計測を実施した。図 33～図 38 に励起及び観測方法の事例を示す。

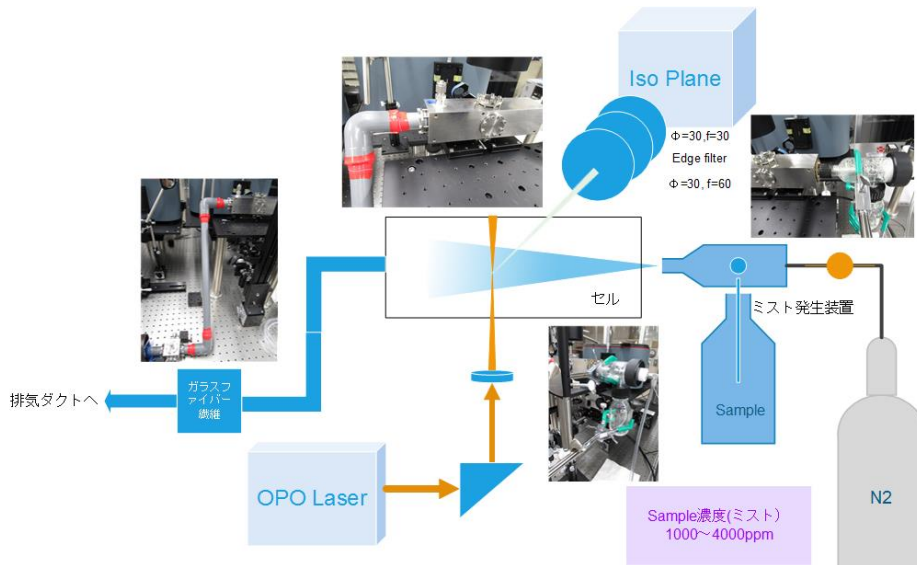


図 33 ミストを対象とした場合の励起、観測条件

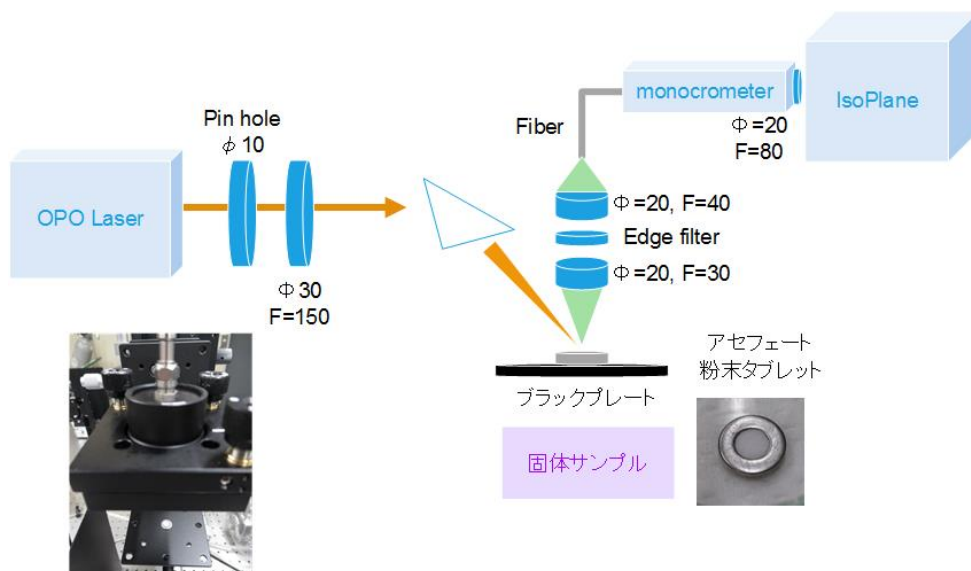


図 34 粉末タブレットを対象とした場合の励起、観測事例

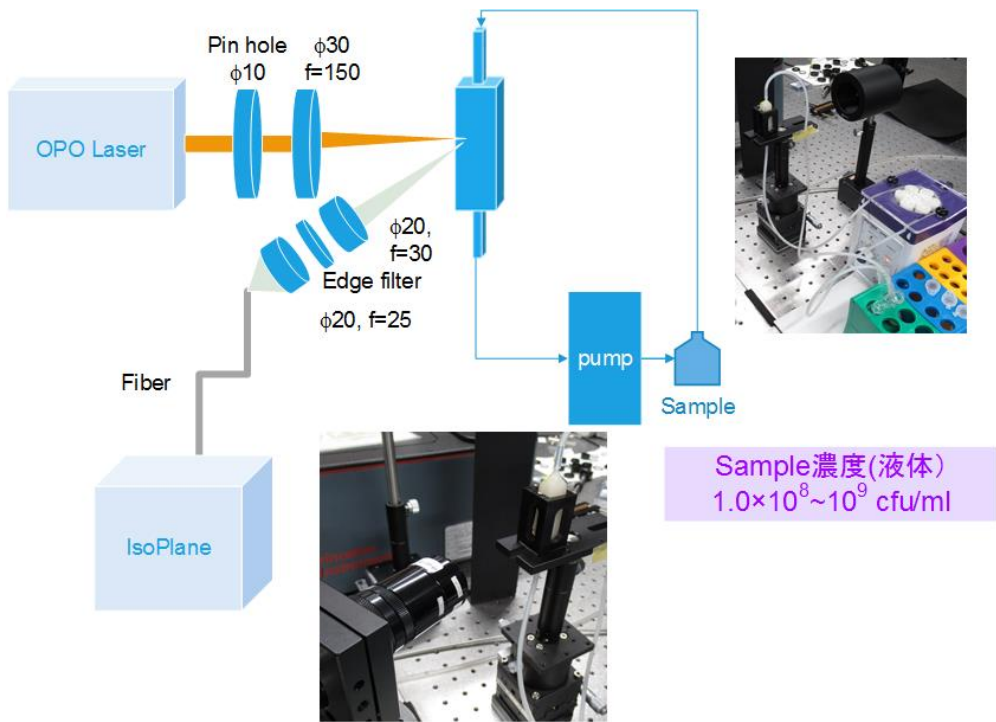


図 35 微生物水溶液を対象とした場合の励起、観測事例①

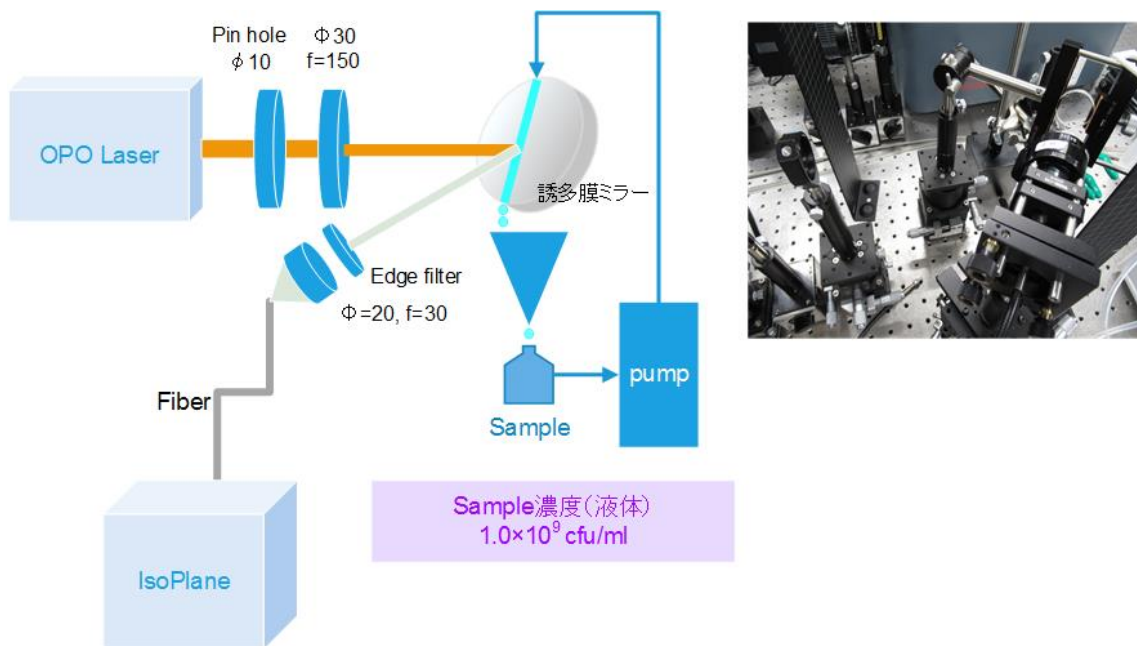


図 36 微生物水溶液を対象とした場合の励起、観測事例②

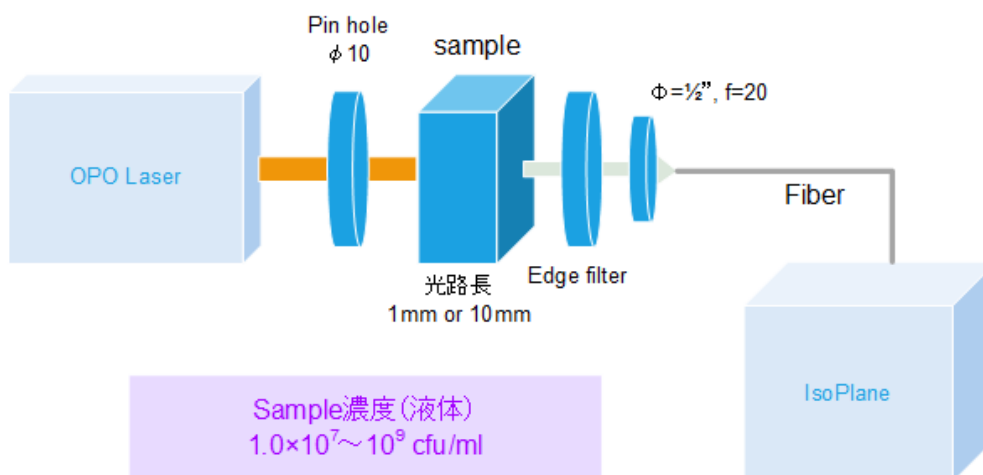


図 37 微生物水溶液を対象とした場合の励起、観測事例③（前方散乱）

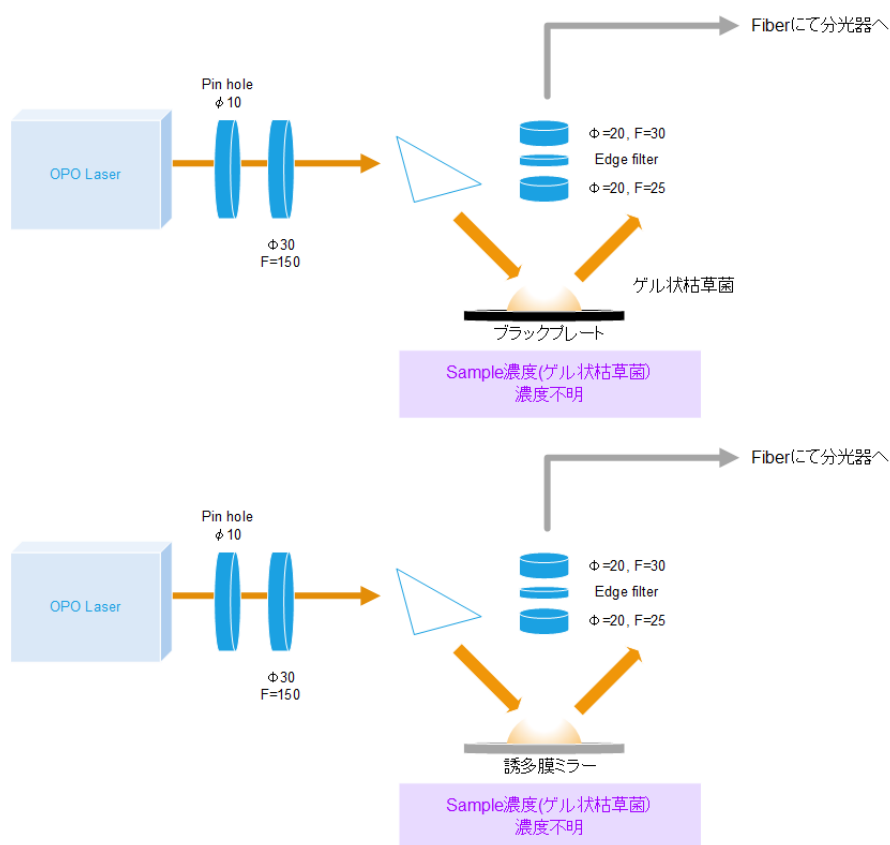


図 38 微生物（ゲル状）を対象とした場合の励起、観測事例

1-a-7 遮断波長可変フィルタユニットの製作

本研究における共鳴ラマンスペクトル計測では、DUV 波長可変レーザを用い、励起波長を変化させ計測を実施する。従来のレーザラマン分光法を用いたガス計測においては、一般に流通しているレーザを用い、励起波長を変化させることなく計測を実施する。ラマン計測では、レイリー散乱光やレーザ光の迷光に起因する励起波長の散乱光が大きな外乱となり、特にラマンシフトの小さい励起波長近傍の波長域を観察する場合、その影響が顕著である。一般に流通して

いるレーザを用いる場合、発振波長ごとに、ラマン分光用エッジフィルタ（ロングパスフィルタ）が市販されており、励起波長の光を精度良く遮断し励起波長近傍からのラマン散乱光の観測が可能である（励起波長 355 nm の場合、OD (Optical Density) >6 at 355 nm、エッジ急峻度 140 cm^{-1} ）。前述したとおり、本研究では励起波長を変化させて計測を実施するため、遮断波長が固定されている市販品のエッジフィルタを適用することは不可能である。エッジフィルタのように屈折率の異なる誘電体光学薄膜を複数層蒸着した干渉フィルタは、光の入射角度に依存して光学薄膜内での光路長が変化することにより干渉条件が変化し、分光透過特性が変化する。この特性を活用することにより、連続的に遮断波長を変化させることが可能なフィルタを製作する。

通常、膜設計は入射角度 0° で実施され、 0° 入射で分光特性が設計データに近付くように調整される。入射角度による分光特性は、シミュレーションデータの傾向から予測する。遮断波長可変フィルタに用いるロングパスフィルタの代表的なシミュレーション値を図 39 及び図 40 に示す。図 39 はエッジ波長 240 nm のロングパスフィルタに対し、光線の入射角度を 0° 、 15° 、 30° 、 45° と変化させた場合の透過率であり、図 40 は OD を示す。

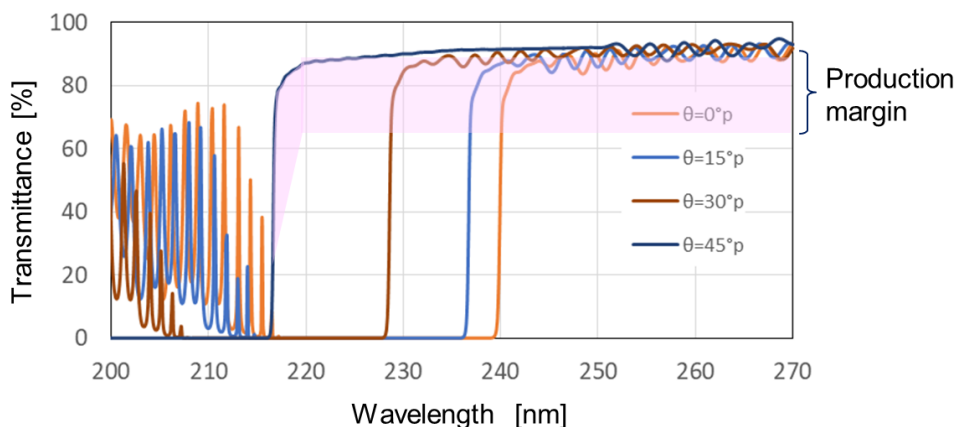


図 39 ロングパスフィルタ（エッジ波長 240nm）のシミュレーション値（透過率）

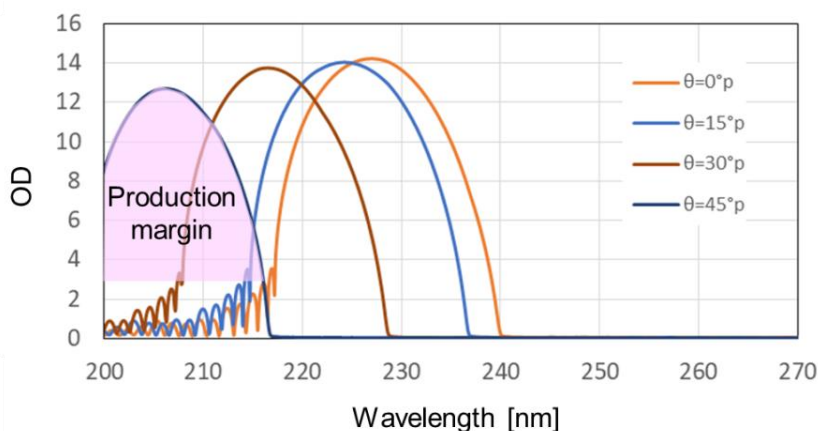


図 40 ロングパスフィルタ（エッジ波長 240nm）のシミュレーション値（OD）

図 39 及び図 40 で得られた結果より、入射角度 0° として設計した場合の 15、30、 45° における特性を試算することができた。図 39 及び図 40 において桃色塗りで示した部分は、設計値に基づきロングパスフィルタを製作した場合の製作マージンであり、製作マージンを含め、入射角度 45° における透過率は $\geq 65\%$ (225~240 nm)、OD は ≥ 3 (at 210 nm) であった。設計エッジ波長 240 nm に対し、入射角度を変化させることで、20 nm 程度エッジ波長を短波長側へシフトさせることが可能であることから、励起光を 210~330 nm としたときの遮断波長可変フィルタについて、図 41 に示す構成を考案した。表 6 及び表 7 はロングパスフィルタ及びダイクロイックミラーの仕様を示す。

図 41 に示したとおり、共鳴ラマン散乱光を含む入射光は、ダイクロイックミラーにより短波長側から順に反射される。反射された入射光はロングパスフィルタにより励起光波長以下の光が遮断され、後段のダイクロイックミラーにより受光器へ入射する仕組みとした。

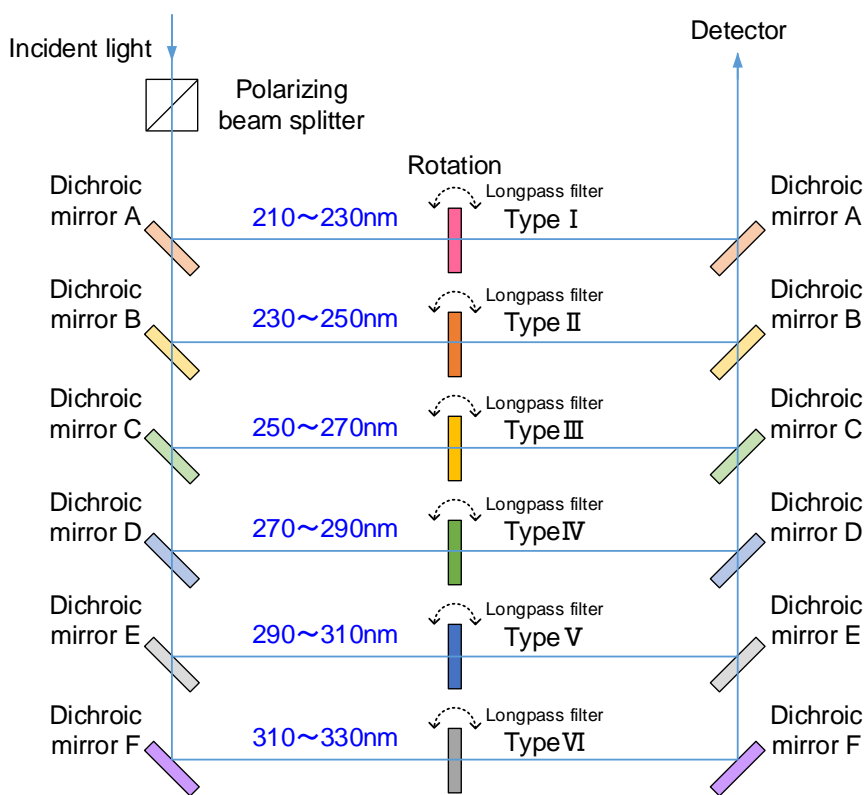


図 41 遮断波長可変フィルタ（遮断波長 210~330 nm）の構成
（ロングパスフィルタ、ダイクロイックミラーにより構築）

表 6 ロングパスフィルタ (Type I ~VI) の仕様

名称	項目	仕様値
共通仕様	形状	
	外形 (公差)	φ 30 mm (+0/-0.1 mm)
	厚さ (公差)	3 mm (±0.1 mm)
	平行度	5 秒以下
	面精度	λ/10
	入射角度	0~45°
	入射偏光	P 偏光
Type I	入射角度	45°
	透過帯域	波長 215~240 nm
	透過率	80%以上
	透過限界	波長 210 nm
	光学濃度	OD4 以上
	遮断帯域	波長 190~205 nm
	光学濃度	OD3 以上
	裏面 AR	波長 210~240 nm
	反射率	0.5%以下
Type II	入射角度	45°
	透過帯域	波長 235~260 nm
	透過率	85%以上
	透過限界	波長 230 nm
	光学濃度	OD4 以上
	遮断帯域	波長 220~225 nm
	光学濃度	OD3 以上
	裏面 AR	波長 230~260 nm
	反射率	0.5%以下
Type III	入射角度	45°
	透過帯域	波長 254~280 nm
	透過率	90%以上
	透過限界	波長 250 nm
	光学濃度	OD5 以上
	遮断帯域	波長 240~246 nm
	光学濃度	OD4 以上
	裏面 AR	波長 250~280 nm
	反射率	0.5%以下
Type IV	入射角度	45°
	透過帯域	波長 273~300 nm
	透過率	90%以上
	透過限界	波長 270 nm
	光学濃度	OD5 以上
	遮断帯域	波長 260~267 nm
	光学濃度	OD4 以上
	裏面 AR	波長 270~300 nm
	反射率	0.5%以下
Type V	入射角度	45°
	透過帯域	波長 293~320 nm
	透過率	90%以上
	透過限界	波長 290 nm
	光学濃度	OD5 以上
	遮断帯域	波長 280~287 nm
	光学濃度	OD4 以上
	裏面 AR	波長 290~320 nm
	反射率	0.5%以下
Type VI	入射角度	45°
	透過帯域	波長 313~340 nm
	透過率	90%以上
	透過限界	波長 310 nm
	光学濃度	OD5 以上
	遮断帯域	波長 300~307 nm
	光学濃度	OD4 以上
	裏面 AR	波長 310~340 nm
	反射率	0.5%以下
入射角度	0~45°	

表 7 ダイクロイックミラーA～F の仕様

名称	項目	仕様値
共通仕様	形状	
	外形 (公差)	$\phi 30 \text{ mm } (+0/-0.1 \text{ mm})$
	厚さ (公差)	$3 \text{ mm } (\pm 0.1 \text{ mm})$
	平行度	5 秒以下
	面精度	$\lambda/10$
	入射角度	45°
	入射偏光	P 偏光+S 偏光
ダイクロイックミラーA	透過帯域	波長 透過率
		235～350 nm 85%以上
	反射限界	波長 反射率
		230 nm 90%以上
ダイクロイックミラーB	透過帯域	波長 透過率
		254～350 nm 90%以上
	反射限界	波長 反射率
		250 nm 95%以上
ダイクロイックミラーC	透過帯域	波長 透過率
		273～350 nm 90%以上
	反射限界	波長 反射率
		270 nm 95%以上
ダイクロイックミラーD	透過帯域	波長 透過率
		293～350 nm 90%以上
	反射限界	波長 反射率
		280 nm 95%以上
ダイクロイックミラーE	透過帯域	波長 透過率
		313～350 nm 90%以上
	反射限界	波長 反射率
		310 nm 95%以上
ダイクロイックミラーF	反射帯域	波長 反射率
		250～370 nm 99%以上

図 41 に示す構成を実現するためには、6 種の特注ロングパスフィルタが各 1 枚、6 種のダイクロイックミラーが各 2 枚必要となる。DUV 域の特注フィルタは誘電体光学薄膜の材料種が乏しいことに加え、蒸着の条件出し等が容易ではなく、一般的に高価であることから、低コストな遮断波長可変フィルタを目指し、ダイクロイックミラーの代用としてロングパスフィルタを用いる構成を検討した。図 42 にロングパスフィルタのみを用いた場合の遮断波長可変フィルタの構成を示す。

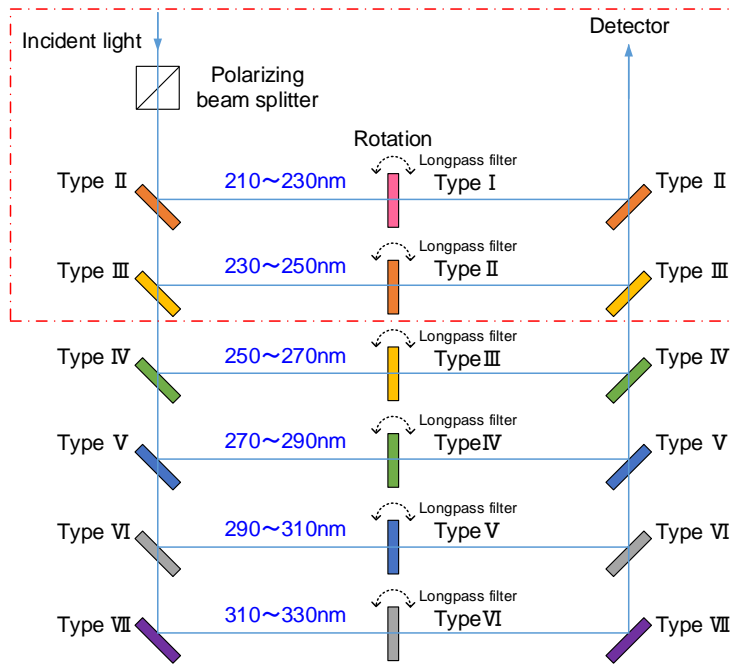


図 42 遮断波長可変フィルタ（遮断波長 210～330 nm）の構成
（ロングパスフィルタのみで構築）

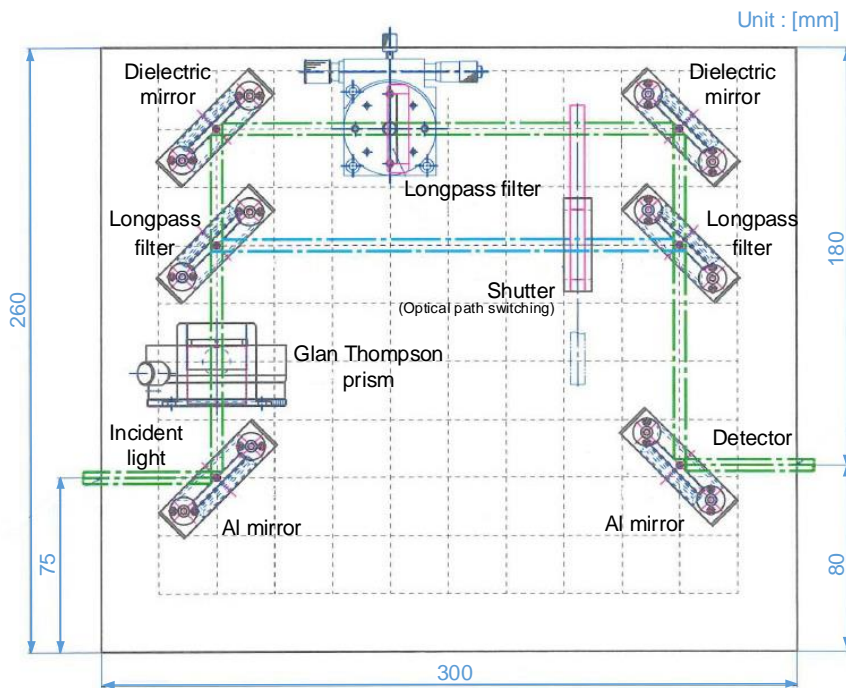


図 43 断波長可変フィルタユニット試作機的设计図

表 8 遮断波長可変フィルタユニットの光学素子仕様

名称	項目	仕様値	
ロングパスフィルタ (特注品)	形状		
	外形	φ 30 mm	
	厚さ	3 mm	
	平行度	5 秒以下	
	面精度	λ/10	
	入射角度	0~45°	
	入射偏光	P 偏光	
	透過帯域*	波長	255~360 nm
		透過率	90%avr.
	遮断帯域*	波長	240~245 nm
		光学濃度	OD6
	裏面 AR*	波長	230~260 nm
		反射率	1.5%以下
	※入射角度 0°における仕様		
Al ミラー 型式 TFAE-30C05-10	形状		
	外形	φ 30 mm	
	厚さ	5 mm	
	平行度	3 秒以下	
	面精度	λ/10	
	入射角度	45°	
	レーザー耐力	0.25 J/cm ² (パルス幅 10 ns, PRF20 Hz)	
	反射率	85%以上 avr.	
誘多膜平面ミラー 型式 TFM-30C05-248	形状		
	外形	φ 30 mm	
	厚さ	5 mm	
	平行度	3 秒以下	
	面精度	λ/10	
	入射角度	45° ± 3°	
	レーザー耐力	2 J/cm ² (パルス幅 10 ns, PRF20 Hz)	
	反射率	99%以上	
グラントムソンプリズム 型式 GTPB-10-24.5SN	形状		
	開口径	φ 10 mm	
	長さ	25.4 mm	
	ビーム偏角	3 秒以下	
	波面精度	λ/4	
	レーザー耐力	0.3 J/cm ² (パルス幅 10 ns)	
	適用波長	200~900 nm	
	消光比	5×10 ⁻⁶ 以下	

図 42 に示した遮断波長可変フィルタにより励起波長の光を確実に遮断するためには、各光路において設計どおりの反射・透過特性を有する必要がある。干渉フィルタは適用波長が短波長であるほど設計仕様どおりに製作することが困難であるため、ここでは、図 42 において最も短波長側のユニットに着目し、Type II のロングパスフィルタを 3 枚用いて図 42 の赤鎖線内の部分を簡素化した遮断波長可変フィルタユニットを試作して機能検証を実施した。図 43 に遮断波長可変フィルタユニット試作機的设计図を示す。また、表 8 に試作機に用いた光学素子の仕様を図 44 に遮断波長可変フィルタユニットの外観を示す。

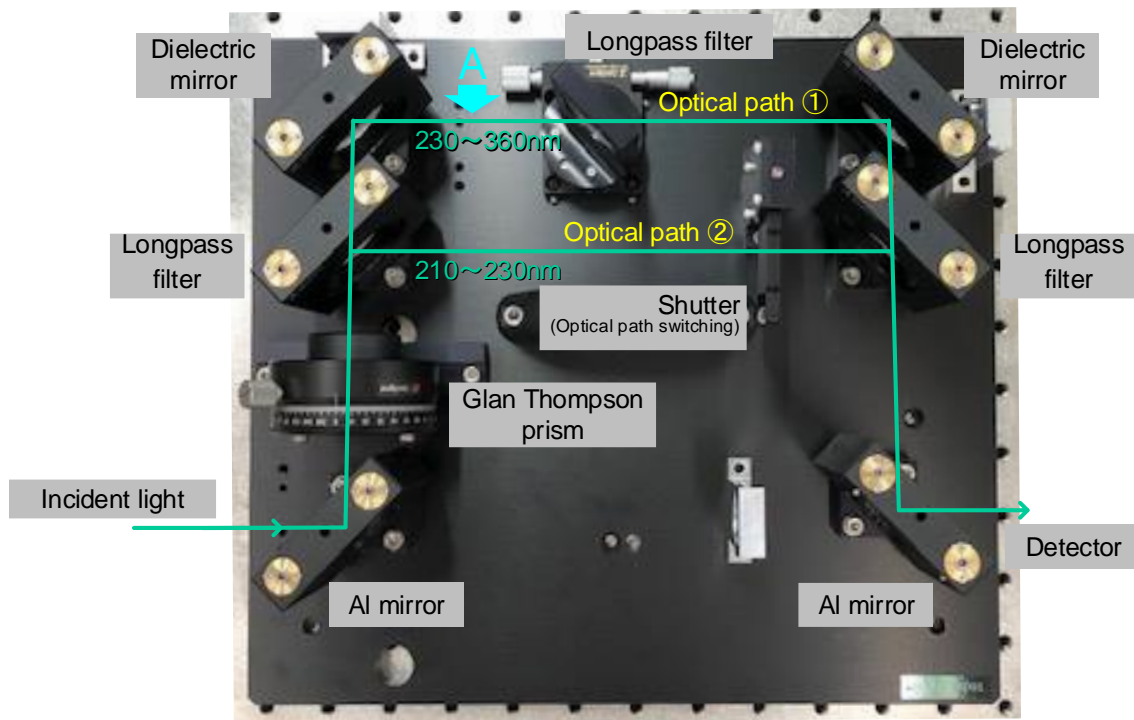


図 44 遮断波長可変フィルタユニット試作機の外観

図 43 に示したとおり、フィルタユニットに光を入射し、Al ミラーによりグラントムソンプリズム側へ反射した。ロングパスフィルタは P 偏光と S 偏光で分光特性が異なるため、グラントムソンプリズムを用い P 偏光成分のみを選択した。グラントムソンプリズムを通過した入射光のうち 210～230 nm の成分をロングパスフィルタにより反射し、230～360 nm の成分を透過させた。反射した 210～230 nm の成分については本試験では評価しないため、シャッタで遮断した。透過した 230～360 nm の成分を誘多膜平面ミラーにより反射し、その後段に配置したロングパスフィルタへの入射角度を調整することにより遮断波長を変化させ、必要な波長成分のみを透過させた。透過光を誘多膜平面ミラーにより反射し、ロングパスフィルタを介し、Al ミラーにより反射し、ディテクタに導入し、フィルタユニットの波長透過特性を検証した。

フィルタユニットの機能検証前に、フィルタユニットを構成する各光学素子の透過・反射特性を分光光度計により計測した。図 45 にロングパスフィルタの透過特性（入射角度 0、15、30、45°）を、図 46 にロングパスフィルタの反射特性（入射角度 45°）を、図 47 に Al ミラーの反射特性を、図 48 に誘多膜平面ミラーの反射特性を、図 49 にグラントムソンプリズムの透過特性を示す。

また、図 45～図 49 に示した各光学素子の特性に基づき、フィルタユニットの透過率を表 9 に示す 5 条件について試算した。試算結果を図 50 に示す。

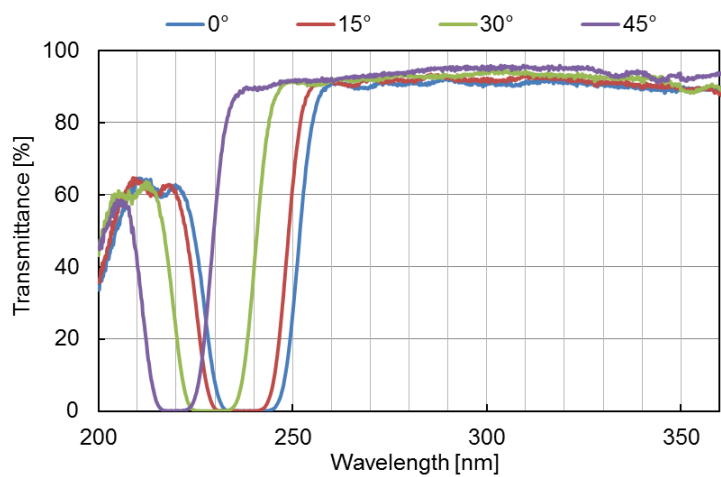


図 45 ロングパスフィルタの透過特性 (入射角度 0、15、30、45°)

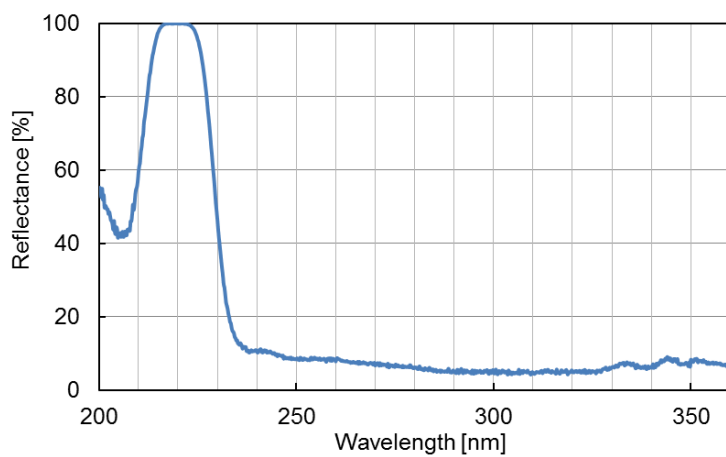


図 46 ロングパスフィルタの反射特性 (入射角度 45°)

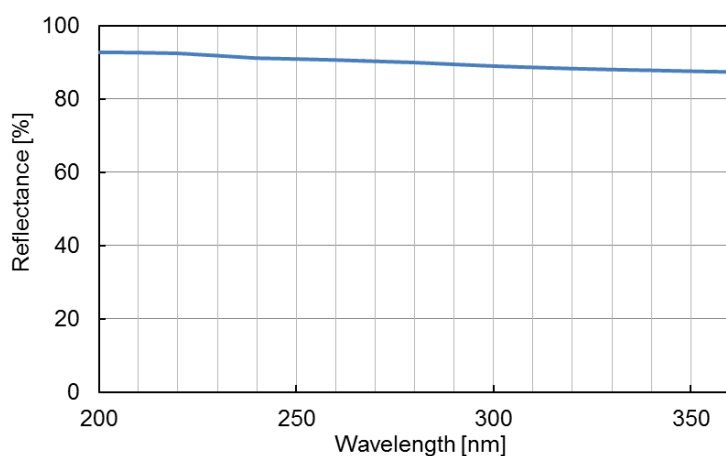


図 47 Al ミラーの反射特性

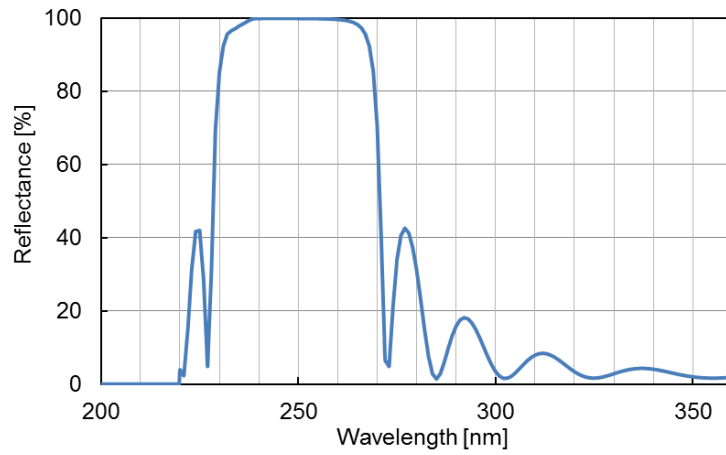


図 48 誘多膜平面ミラーの反射特性

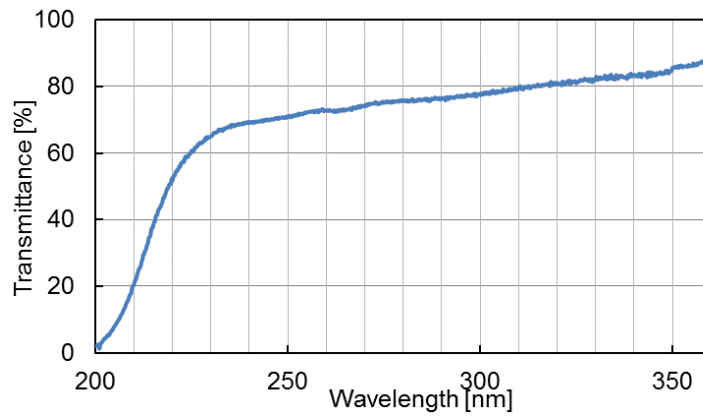


図 49 グラントムソンプリズムの透過特性

表 9 フィルタユニットの透過率試算条件

条件	0°	15°	30°	45°	開放
光路①	開放	開放	開放	開放	開放
光路②	遮断	遮断	遮断	遮断	開放
フィルタ入射角度	0°	15°	30°	45°	45°

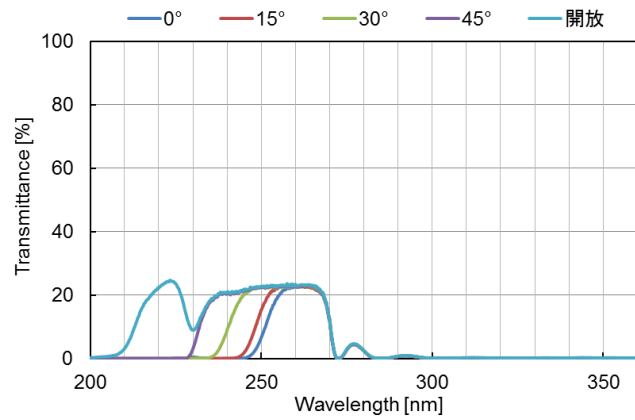


図 50 フィルタユニットの透過率試算結果

次に、フィルタユニットの分光特性計測試験を実施した。計測には分光光度計（日立社製 U-4000）を用い、図 51 に示すとおり、分光光度計の試料室内にフィルタユニットを設置して計測を実施した。図 52 に計測結果と試算結果の比較を示す。

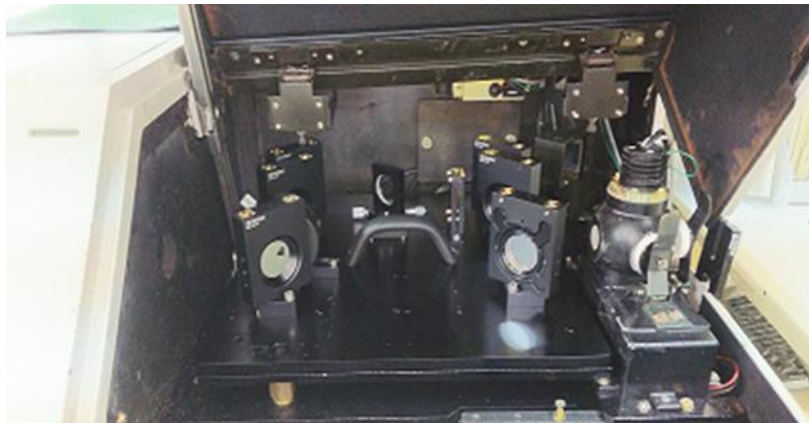


図 51 分光光度計へのフィルタユニット設置状況

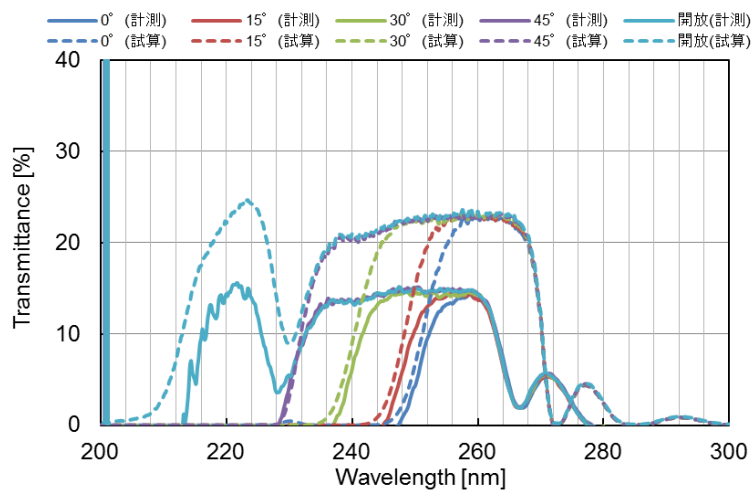


図 52 フィルタユニット透過率の計測結果と試算結果の比較

図 52 の計測結果と試算結果を比較すると、試算に対する計測の透過率が 65%程度と低くなったが、波長特性はほぼ一致していることが分かった。この透過率の減少は、分光光度計の計測ビームがフィルタユニットの長い光路を取り回されることで徐々に発散し、ビームの規格値 (18 mm) を越え、フィルタユニットのホルダや分光光度計の積分球の窓に遮られ、光量が欠損していると考えられる。分光光度計 U-4000 の通常のビーム光路の長さは約 340 mm であるが、フィルタユニットを通過したビーム光路はおよそ 2 倍の約 640 mm となる。ここで、ビーム発散の影響を緩和するため、図 44 の A の位置にレンズを挿入し、透過率を計測した。本計測では、レンズ挿入によるレンズ表面反射の損失を校正するため、ベースライン (光量 100%の基準値) 取得も光路にレンズを挿入して実施した。レンズを挿入した場合のフィルタユニットの透過率計測結果を図 53 に示す。

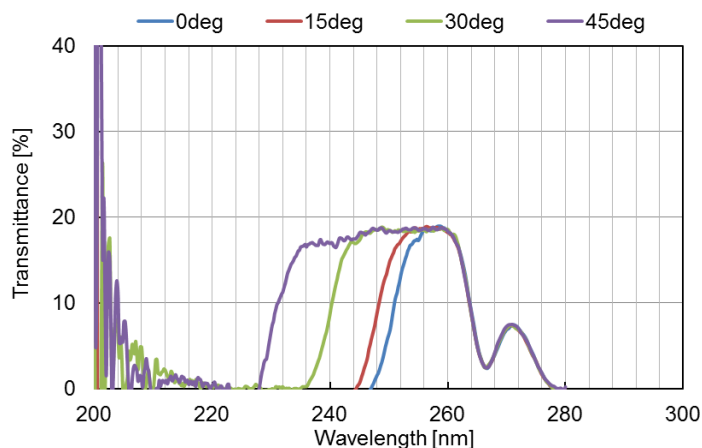


図 53 レンズを挿入した場合のフィルタユニットの透過率

図 53 に示したとおり、光路の途中にレンズを挿入することにより、透過率は約 15%から約 19%まで上昇した。これにより、試算の透過率より計測結果が低くなる主な原因は分光光度計の発散ビームであることが確認された。レンズ挿入をした場合においても透過率が試算値である 22%まで上昇しなかったが、これは、分光光度計のビーム発散がレンズを挿入するだけでは完全に抑制できないことに起因し、発散がないコリメートビームにより計測することで、試算値に近づくものと思われる。

以上のことから、ロングパスフィルタを用い入射角度を調整することにより遮断波長を可変するフィルタの構築が可能であることが検証された。しかしながら、試作機の透過率は 20%程度であり、共鳴ラマン装置の感度向上の観点では、フィルタの透過率が高いことが望ましい。試作機の透過率を低下させている第一の要因として、グラントムソンプリズムの深紫外域での透過率が挙げられる。試作機製作のために選定したグラントムソンプリズムは α -BB0 製で適応波長が 200~900 nm であるが、素子の透過率実測値は図 49 のとおりであり、250 nm 付近を境にそれ以下の波長域で徐々に透過率が低下する。これを改善するためには、深紫外域で透過特性の良いプリズムを用いる必要がある。図 54 に DUV グラントムソンプリズム等の波長透過特性を示す。

図 54 に示したとおり、グラントムソンプリズムには、 α -BB0 より透過特性の良い DUV グラントムソンプリズムも存在する。 α -BB0 グラントムソンプリズムを DUV グラントムソンプリズム

ム（200～250 nm における透過率：約 85%）に置き換えた場合の試作機の透過率の試算結果は図 55 のとおりとなる。

図 55 より、DUV グラントムソンプリズムを適用することでユニットの透過率を約 2 倍向上させることが可能となる。本検証試験では、1 ユニットのみを試作し計測を実施したが、多数のロングパスフィルタを用い広波長域に対応する波長可変遮断フィルタを製作する場合、光の損失を可能な限り小さくするため、透過率が極力高い素子を用いること及びフィルタの枚数を可能な限り少なく構築することが重要である。

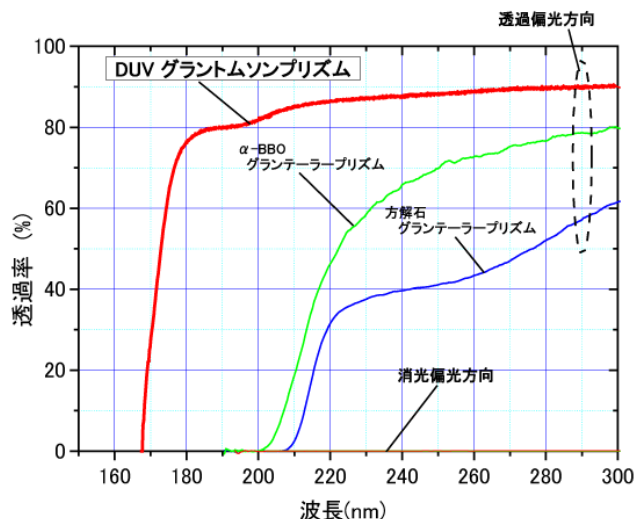


図 54 DUV グラントムソンプリズム等の波長透過特性

出典：株式会社光学技研 (<https://www.kogakugiken.co.jp/products/polarizer02.html>)

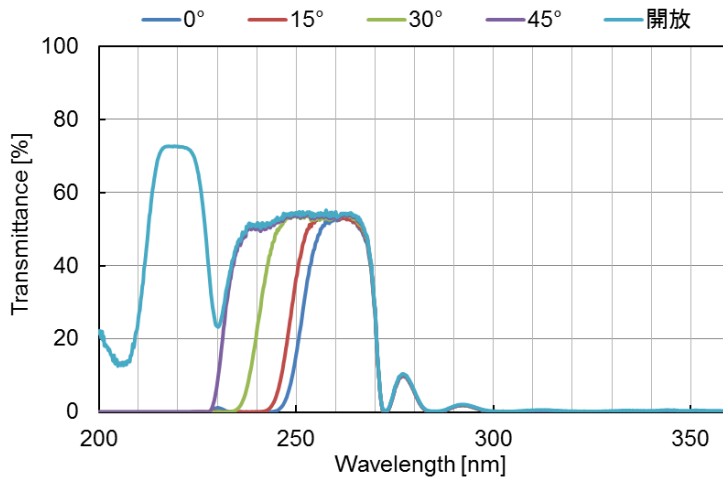


図 55 DUV グラントムソンプリズムを適用した場合の試作機の透過特性

1-b 共鳴ラマン効果の原理検証及び共鳴ラマン励起最適条件の確立

1-b-1 SO₂、NH₃、アセフェート等の基本情報の調査

1-b-1-1 SO₂、NH₃、アセフェート等の分子構造等基本情報

(1) 二酸化硫黄 (SO₂)

[物質概要]

化学名 二酸化硫黄 (Sulphur dioxide)

分子式 SO₂

分子量 64.06

CAS No. 7446-09-5

[物理的及び化学的性質]

表 10 SO₂の物理的及び化学的性質

項目	内容
外観	無色の気体
臭い	特有の刺激臭
pH	水に溶け、酸性を示す。pH とその濃度関係は明らかではない。
融点・凝固点	-73.15℃
沸点・所留点及び沸騰範囲	-10.02℃
引火点	データなし
燃焼又は爆発範囲の上限/下限	データなし
蒸気圧	339 kPa
蒸気密度	2.668 kg/m ³ (気体、25℃、0.1013MPa) 1.434 g/cm ³ (液体、0℃)
比重 (相対密度)	2.2 (空気=1)
溶解度	8.5 mg/100 mL H ₂ O (25℃)
n-オクタノール/水分配係数	log Pow = -2.20
自然発火温度	なし (不燃性)
分解温度	データなし

[許容濃度]

日本産業衛生学会 (2014 年) : 設定なし

ACGIH (2014 年) TLV*¹-TWA*² : 設定なし

TLV-STEL*³ : 0.25 ppm

*1 許容濃度 (Threshold Limit Value) : ACGIH (米国産業衛生専門家会議) で設定されている労働者が作業環境中で暴露される大気中化学物質の許容濃度。

*2 時間加重平均値 (Time Weighted Average) : 毎日繰返し暴露したときほとんどの労働者に悪影響がみられない大気中の物質濃度の時間加重平均値で、通常、労働時間が 8 時間/日、及び 40 時間/週での値。

*3 短時間暴露限界値 (Short Term Exposure Limit) : 労働者が作業中の任意の時間にこの値を超えて暴露してはならない 15 分間の時間加重平均値。

[特性]

SO₂は硫黄や硫黄混合物が燃焼したときに生じるガスであり、火山噴火で放出される一般的なガスのひとつである。SO₂は無色の気体で、独特の刺激臭を持つ。この臭いは個人

の感受性によって認識できるレベルが異なるが、一般的には0.3～1.4 ppmで感知されるようになり、3 ppmで容易に認識される。SO₂は目、喉、気道に強い刺激を与え、SO₂に曝されすぎると短期の場合、それらの部位に炎症や痛みを引き起こす。水に非常に溶けやすい性質があり、湿ったものに接触すると、硫酸(H₂SO₄)となり、目や粘膜、皮膚に強い刺激を伴った影響を与える。

ハロゲン、金属酸化物等と接触・混合で危険な反応を起こす可能性がある。また、水と空気との接触により硫酸と硫黄を生成する。吸湿時、金属に対して腐食性、還元性が強い。

[構造]

図 56 に SO₂ の立体モデルを示す。SO₂ 電子線回折[17]およびマイクロ波分光[18]によると、S-O 距離が 1.430 Å、O-S-O 核が 119° 5' である。

¹⁶S は最外殻の M 殻に 6 個の電子を持ち、¹⁶O は最外殻の L 殻に 6 個の電子を持つ。一方の S と O は二重結合を形成し、もう一方の S と O は配位結合を形成することにより、オクテット則を満たし安定となるが、前述したとおり二酸化硫黄の分子構造は、2つの S-O 結合の距離はまったく等しい。これは SO₂ 分子において O=S-O と O-S=O との間を電子が自由に移動し、相互に変換可能な共鳴混成体として存在しているためである。

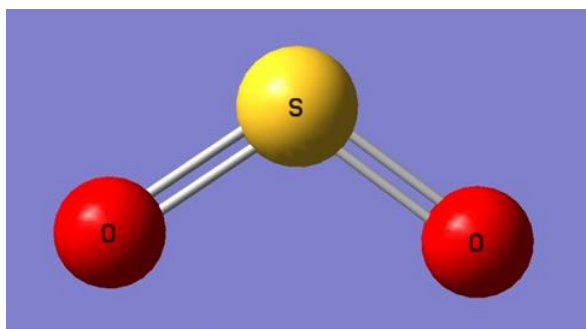


図 56 SO₂ の立体モデル

(2) アンモニア (NH₃)

[物質概要]

化学名 アンモニア (ammonia)

分子式 NH₃

分子量 17.03

CAS No. 7664-41-7

[物理的及び化学的性質]

表 11 NH₃の物理的及び化学的性質

項目	内容
外観	無色の気体
臭い	刺激臭
pH	11.0 (1.0 N 水溶液)、11.1 (0.1 N 水溶液)、10.6 (0.01 N 水溶液)
融点・凝固点	-77.7℃
沸点・所留点及び沸騰範囲	-33.35℃
引火点	132℃
燃焼又は爆発範囲の上限/下限	16~25%
蒸気圧	10 atm (25.7℃)
蒸気密度	0.705 kg/m ³ (1atm, 21.1℃)
比重 (相対密度)	0.588 (1 atm, 21.1℃、空気=1)
溶解度	4.82*10 ⁵ mg/L (24℃)
n-オクタノール/水分配係数	log Pow=0.23
自然発火温度	651℃
分解温度	データなし

[許容濃度]

日本産業衛生学会 (2014 年) : 25 ppm 17 mg/m³

ACGIH (2014 年) TLV*¹-TWA*² : 25 ppm

TLV-STEL*³ : 35 ppm

[特性]

NH₃は窒素を含む低分子の物質。常温で刺激臭のする気体で、空気より軽い。水に溶け易く、水溶液は塩基性を示す (アンモニア水)。NH₃そのものは比較的安定であるが、酸やハロゲンと極めてよく反応する。ハロゲン、強酸類と接触すると爆発性化合物を生成する。銅、銅合金を腐食させるため、材料の選択に注意が必要である。鉄、ニッケル等の触媒の元では約 300℃で H₂と N₂に分解する。

アンモニアは眼・皮膚・気道粘膜表面の水分と反応して、腐食損傷の原因となるアンモニア水 (水酸化アンモニウム) を生成する。損傷の程度は濃度と暴露時間に依存し、傾向では軽度な紅斑から重篤な全層熱傷、吸入では軽度な咳から喉頭浮腫、致命的な肺水腫まで様々である。

[構造]

図 57 に NH₃ の立体モデルを示す。N-H 結合距離は 1.012 Å、H-N-H 結合角は 106.7°である [19]。

⁷N は最外殻の L 殻に 5 個の電子を持ち、3 個の ¹H と共有結合を形成し、2 個の非共有電子対を含めオクテット則を満たす。非共有電子対を含めた ⁷N まわりの構造は正四面体であり、NH₃ としての分子構造は三角錐型となる。

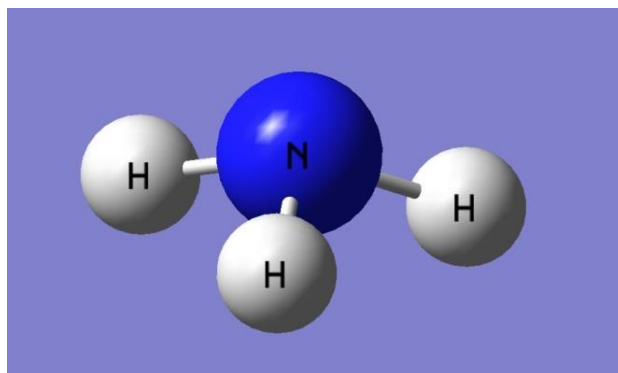


図 57 NH₃の立体モデル

(3) アセフェート (C₄H₁₀NO₃PS)

[物質概要]

化学名 0,S-ジメチル＝アセチルホスホロアミドチオアート (0,S-Dimethyl acetylphosphoramidothioate)

アセフェート (Acephete)

分子式 C₄H₁₀NO₃PS

分子量 183.17

CAS No. 30560-19-1

[物理的及び化学的性質]

表 12 アセフェートの物理的及び化学的性質

項目	内容
外観	無色～白色の固体
臭い	特有の臭気
pH	データなし
融点・凝固点	88～90℃、82～93℃
沸点・所留点及び沸騰範囲	データなし
引火点	データなし
燃焼又は爆発範囲の上限/下限	データなし
蒸気圧	0.226 mPa (24℃)
蒸気密度	データなし
比重 (相対密度)	1.35 g/cm ³ (20℃)
溶解度	818 g/L H ₂ O (25℃)、151 g/L acetone、>100 g/L ethanol、0.1 g/L hexane、16 g/L benzene、35 g/L ethylacetate
n-オクタノール/水分配係数	log Pow=-0.89
自然発火温度	データなし
分解温度	無色～白色の固体

[一日摂取許容量 (ADI)]

0.0024 mg/kg 体重/日

[特性]

アセフェートは、米国シェブロン・ケミカル社によって開発された有機リン系殺虫剤であり、アセチルコリンエステラーゼ活性を阻害することによって殺虫活性を示す。水

によく溶け、植物への浸透性に優れ、加えて植物体内で移動しやすい性質のため、1回の散布で効果が持続し、予防薬として適している。世界各地で広く使用されており、製剤は粒剤、水和剤、水溶剤、乳剤、液剤、エアゾル剤等があり、適用作物は果樹、野菜、いも、豆、飼料作物、花き、樹木、芝等がある。

アセフェートは多数の植物に対し無害であると考えられているが、加水分解生成物であるメタミドホスは有害である。また、加熱によって分解し、リン、窒素、および硫黄の酸化物の有害ガスを放出する。

コリンエステラーゼ活性阻害により人体へ以下の症状が出現する。

軽症：倦怠感、違和感、頭痛、めまい、胸部圧迫感、嘔気、嘔吐、唾液分泌過多 等

中等症：（軽症の諸症状に加え）縮瞳、筋線維性れん縮、歩行困難、言語障害 等

重症：縮瞳、意識混濁、対光反射消失、全身けいれん、肺水腫 等

[構造]

図 58 にアセフェートの立体モデルを示す。前述したとおり、アセフェートは有機リン系殺虫剤である。有機リン剤の構造の基本形は、(RO)(RO)POX (R：アルキル基、X：アルコール(アミン))であり、その構造には様々なバリエーションがある。

アセフェートの加水分解生成物であるメタミドホスは化学兵器のサリンと類似の化学構造を有することで知られているが、ヒトに対する毒性はサリンに比べはるかに低い。アセフェートはメタミドホスのアミノ基がアセチル化された物質であり、サリンと類似の化学構造を持つが、家庭園芸等でも広く利用されている殺虫剤でありその毒性は低い。

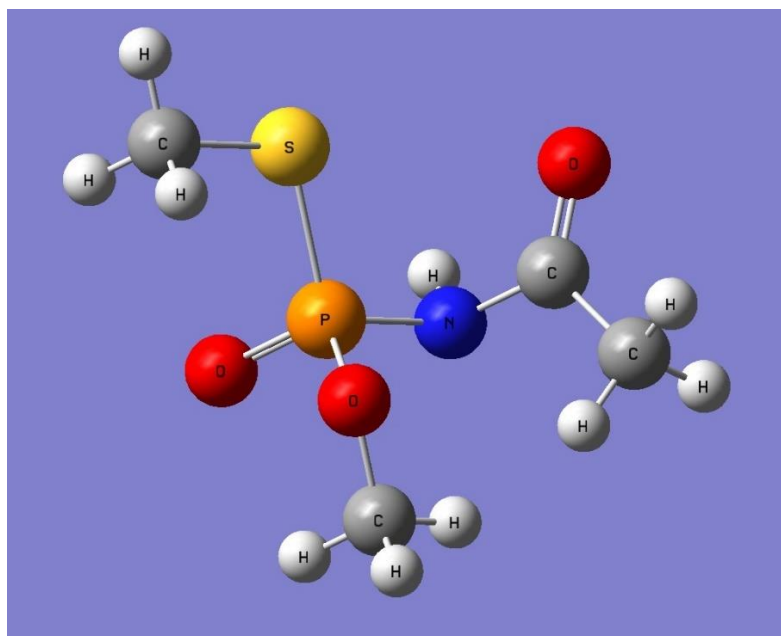


図 58 アセフェートの立体モデル

(4) マラチオン (C₁₀H₁₉O₆PS₂)

[物質概要]

化学名 ジチオリン酸 0,0-ジメチル-S-1,2-ビス (エトキシカルボニル) エチル (S-1,2-bis (ethoxycarbonyl) ethyl 0,0-dimethylphosphorodithioate)
マラチオン (malathion)、マラソン (marathon)

分子式 C₁₀H₁₉O₆PS₂

分子量 330.36

CAS No. 121-75-5

[物理的及び化学的性質]

表 13 マラチオンの物理的及び化学的性質

項目	内容
外観	無色の液体
臭い	特有の臭気
pH	データなし
融点・凝固点	2.85℃ (融点)
沸点・所留点及び沸騰範囲	約 210℃付近から分解のため測定不能、156～157℃ (0.7 mmHg)
引火点	163℃ (密閉式)
燃焼又は爆発範囲の上限/下限	データなし
蒸気圧	0.0053 Pa (30℃)
蒸気密度	データなし
比重 (相対密度)	1.2 g/cm ³ (20℃)
溶解度	60.5 mg/L H ₂ O (20℃)
n-オクタノール/水分配係数	log Pow=2.74
自然発火温度	データなし
分解温度	データなし

[一日摂取許容量 (ADI)]

0.3 mg/kg 体重/日

[特性]

マラチオンは、アメリカン・サイアナミド・カンパニー社が開発した有機リン系殺虫剤の一種である。作用機能はアセフェートと同様であり、アセチルコリンエステラーゼ活性を阻害し、正常な神経伝達機能を阻害することにより殺虫活性を示す。選択性及び速効性を有し、浸透移行性はあるが残効性は低く、低毒性である。製剤は粒剤、水和剤、乳剤、油剤があり、適用作物は稲、麦、果樹、野菜、いも、豆、花き、樹木等がある。

水にはほとんど溶けず、酸・アルカリにより加水分解される。光には安定であるが、過熱により分解される。

急性毒性は低いが、中毒症状として以下に示す症状を呈す。

軽症：嘔気、嘔吐、唾液分泌過多、発汗過多、下痢、腹痛、軽い縮瞳 等

中等症：(軽症の諸症状に加え) 縮瞳、筋線維性れん縮、言語障害、視力減退、徐脈 等

重症：縮瞳、意識混濁、対光反射消失、肺水腫、血圧上昇 等

[構造]

図 59 に馬拉チオンの立体モデルを示す。馬拉チオンは、前述のアセフェートと同様に有機リン系殺虫剤であり、有機リン剤の基本構造である (RO) (RO)POX を有する。

馬拉チオンは毒性の強いマラオクソン（酸化により P に二重結合で結合している S が O となる）へ代謝されることで殺虫効果を発揮する。温血動物においては加水分解により阻害活性が低い物質となるため、哺乳類に対する毒性は低い。

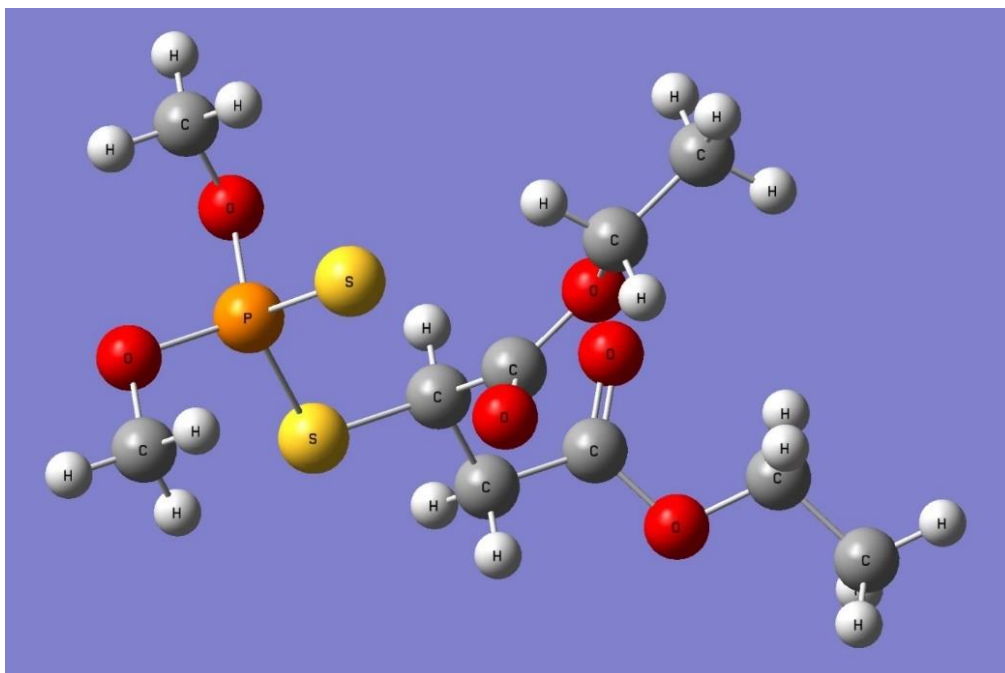


図 59 マラチオンの立体モデル

1-b-1-2 SO₂、NH₃、アセフェート等の電子準位間遷移エネルギーの分布

前述のとおり、対象とする物質が共鳴ラマン効果を示すか否かについては、同物質の電子遷移エネルギーが手掛かりとなる。即ち、対象物の紫外吸収スペクトルを観測することにより、励起すべき波長域を把握することができる。ここでは、本研究において計測の対象物質としている SO₂、NH₃、アセフェート等について、紫外吸収スペクトルを実測し、そのパターンから、共鳴ラマンスペクトル計測に向けた励起波長の検討を行った。図 60 に SO₂ 及び NH₃ の紫外吸収スペクトル計測結果を示す。図中の縦軸は吸収断面積で表記しており、これは、当該波長における各物質の光吸収量の多寡を表す指標である。また、実測に用いた試料は N₂ ベース濃度 100 ppm 標準ガスである。

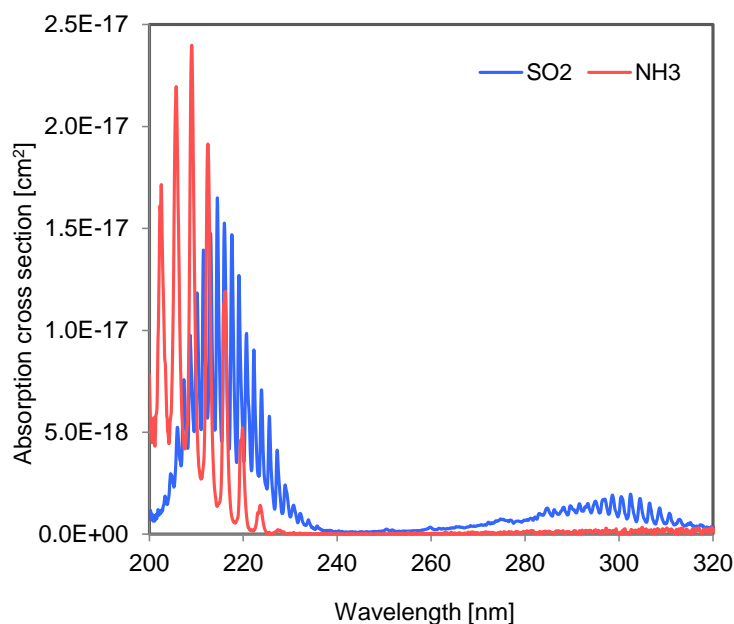


図 60 SO₂ 及び NH₃ の紫外吸収スペクトル

図 60 に示すように、SO₂ (青実線) は 200~240 nm と 260~320 nm 付近に光吸収を示し、短波長側でより強い吸収を示す。また、詳細には、それぞれの波長域において細かな櫛歯状の特徴的な分布を示している。

NH₃ (赤実線) については 200~230 nm 付近の光吸収を示し、波長によってはその吸収量が SO₂ よりも多い。NH₃ についても櫛歯状の分布を示すが、その凹凸は SO₂ よりも粗くコントラストは強い。

共鳴ラマン効果の特性について、現時点では詳細が明らかになっていないが、物質によってはラマン散乱断面積の増強と紫外吸収量の両者の波長依存性には相関があるとされている。したがって、SO₂ は 200~240 nm と 260~320 nm、NH₃ は 200~230 nm を中心に励起波長掃引を行い、ラマンスペクトルを観測する。また、紫外吸収量の櫛歯状の分布に対しラマン散乱断面積がどのように変化するかについても解析する必要があるものと考えられる。

図 61 にアセフェート及び農薬の一種であるフェニトロチオン、マラチオンの紫外吸収スペクトルを示す。計測に用いた試料は、メタノールを溶媒とする液体である。

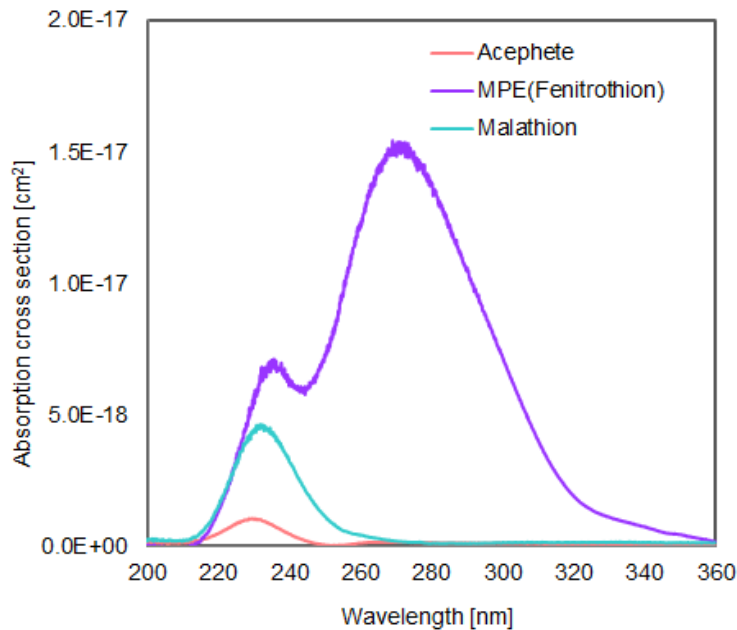


図 61 アセフェート、フェニトロチオン、マラチオンの紫外吸収スペクトル

図 61 に示すように、いずれの成分も比較的ブロードな分布を示している。アセフェートについてみると、215～250 nm に吸収帯が存在する。また、比較的低いものの、260～280 nm 付近にも吸収帯がある。フェニトロチオンは 220～360 nm までの非常に幅広い領域に吸収帯が存在し、マラチオンは 215～280 nm の波長域で吸収が生じる。それぞれの吸収量はフェニトロチオンが非常に高く、次いでマラチオン、アセフェートとなっている。

したがって、共鳴ラマンスペクトル計測においては、これらの波長域において励起波長掃引を行う必要がある。

また、これらの物質の重要な特徴として、経時的な物性の変化が比較的大きいことが挙げられる。物性変化は液体として生成した直後から生じ、変化の速度は様々である。また、変化が生じる要因も、光化学反応、大気成分との反応など、物質により異なる。これらの特徴は、神経剤等のより有害な物質にも同様に認められる特徴である。従って、共鳴ラマンスペクトルの計測においては、対象物質の物性の経時変化を考慮したデータ収集を行う必要がある。

1-b-2 有害物質の物性等基本情報に関する調査

本研究では、大気汚染物質、農薬等の比較的身近な有害物質を対象とした遠隔計測技術の確立を目指しているが、将来的には、近年世界各国で発生している紛争や無差別テロ等に使用される可能性が有る化学剤、毒性微生物、爆発物等の検知への応用を視野に入れている。

ここでは、それらの特殊な有害物質について各カテゴリにおける代表的なものを抽出すると共に、分子構造や化学的特性等について調査・整理した。今後、本研究では、これらの情報に基づき、本技術の適用可能性評価に用いる擬似物質の選定を行う予定としている。

以下に、主な調査結果を示す。

表 14 神経剤の物性

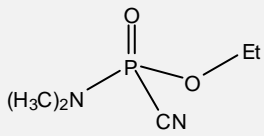
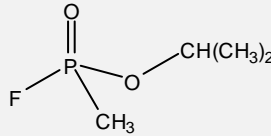
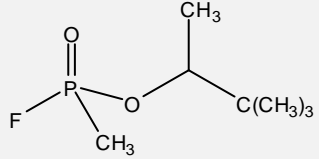
化学物質名	タブン (GA)	サリン (GB)	ソマン (GD)
CAS	77-81-6	107-44-8	96-64-0
化学名	ジメチルアミノエトキシホスホリルホルモニトリル	2-(Fluoro-methylphosphoryl)oxypropane	P-メチルホスホノフルオリド酸-1,2,2-トリメチルプロピル
構造式			
化学式	$(\text{CH}_3)_2\text{NP}(=\text{O})(\text{CN})\text{OC}_2\text{H}_5$	$\text{CH}_3\text{P}(=\text{O})(\text{F})\text{OCH}(\text{CH}_3)_2$	$\text{CH}_3\text{P}(=\text{O})(\text{F})\text{OCH}(\text{CH}_3)\text{C}(\text{CH}_3)_3$
旧陸軍呼称	—	—	—
性状とにおい	無色～茶色液体 かすかに果実臭、純品は無臭	無色 液体純品は無臭	純品は無色 液体果実臭、不純物がある場合は樟脳臭がある
融点、凝固点	-50°C	-56°C	-42°C
沸点	248°C	150°C	198°C (分解)
蒸気密度 (空気=1)	5.6	4.8	6.3
蒸気圧 (mmHg)	0.057 (25°C)	25 (25°C)	0.4 (25°C)
揮発性 (mg/m ³ またはmg/L)	500 (25°C)、330 (20°C)	18,700 (25°C)、1.6×10 ⁴ (25°C)	3,900 (25°C)、4,000 (25°C)
致死量 (mg・min/m ³)	400 (気体)	100 (気体)	40～70 (気体)
半数致死曝露量: LC ₅₀ (mg・min/m ³) ^{*2}	70 (2 min, 吸入、眼) 15,000 (30～360 min, 経皮)	35 (2 min, 吸入、眼) 12,000 (30～360 min, 経皮)	35 (2 min, 吸入、眼) 3,000 (30～360 min, 経皮)
半数致死量: LD ₅₀ (mg・min/m ³)	—	70～100 (吸気)	—
半数致死量: LD ₅₀ (mg) ^{*3}	1,500	1,700 (経皮)	350
加水分解 (半減時間)	pH4～5: 7 h, pH7.0: 8.5 h	中性域: 30 h, 酸性 (pH1.8): 7.5 h, アルカリ性: 速やかに	pH7.0 (20°C): 82 h, 5%NaOH: 5 min
作用を及ぼす速さ	速い	速い: 即効性、通常 15 min 以内	速い
持久性、一時性	一時性 サリンより残存しやすい	一時性	一時性 サリンより残存しやすい

表 14 神経剤の物性 (続き)

化学物質名	シクロサリン (GF)	VX
CAS	329-99-7	50782-69-9
化学名	P-メチルフルオロホスホン酸シクロヘキシル	Ethyl-2-diaaopropyl-aminoethyl-methyl phosphate
構造式		
化学式	CH ₃ P(O)(F)OC ₆ H ₁₁	CH ₃ P(O)(OEt)SCH ₂ CH ₂ N(i-propyl) ₂
旧陸軍呼称	—	—
性状とにおい	無色液体純品 無臭	純品は無色液体で無臭
融点、凝固点	-30~-50℃	-50℃以下 (-39℃、-20℃)
沸点	228℃	292℃
蒸気密度 (空気=1) *2	6.2	9.2
蒸気圧 (mmHg)	0.093 (25℃)	0.00087 (25℃)
揮発性 (mg/m ³ またはmg/L)	900 (25℃)	12.6 (25℃)、10 (20℃)
致死量 (mg・min/m ³)	—	0.1
半数致死曝露量: LC ₅₀ (mg・min/m ³) *3	35 (2min、吸入、眼) 3,000 (30~360 min、経皮)	15 (2~360 min、吸入、眼) 150 (30~360 min、経皮)
半数致死量: LD ₅₀ (mg・min/m ³)	—	50~100 (吸気)
半数致死量: LD ₅₀ (mg) *4	350	5~10 (経皮)
加水分解 (半減時間)	—	pH2~3: 100日程度、 pH14: 1.3 min、pH13: 16 min、 pH8.0 (25℃): 184 h、 pH7.0 (25℃): 996 h
作用を及ぼす速さ	速い	速い; 即効性、通常 15 min 以内
持久性、一時性	一時性 サリンより残存しやすい	持久性

*1: 物性等の数値は各種資料によって異なるため、参考文献[20]のデータを中心に記載した。

*2: 蒸気密度が1より大きい場合は、当該物質の蒸気は空気より重いため地面近くに漂う。蒸気圧および揮発性は、数値が大きいほど蒸発しやすい。

*3: () 内は曝露時間および曝露経路。経皮曝露は蒸気への曝露。いずれも1分間の換気量が15Lの場合。

*4: 液体に経皮曝露した場合 (70 kg 男性)。

表 15 びらん剤

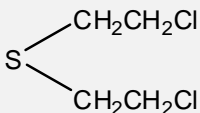
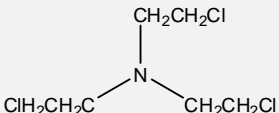
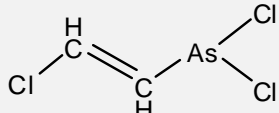
化学物質名	硫黄マスタード (HD)、マスタードガス、イペリット	窒素マスタード (HN-3)	ルイサイト (L)
CAS	505-60-2	555-77-1	541-25-3
化学名	Bis(2-chloroethyl)sulfide	—	Dichloro(2-chlorovinyl)arsine
構造式			
化学式	$\text{ClCH}_2\text{CH}_2\text{SCH}_2\text{CH}_2\text{Cl}$	$\text{N}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Cl})_3$	$\text{ClCH}=\text{CHAs}(\text{Cl})_2$
旧陸軍呼称	きい 1 号	—	きい 2 号
性状とにおい	淡黄～茶色の油状液体、純品は無色 ニンニク臭または西洋わさび（ホースラディッシュ）のよう なにおい	暗色の油状液体、純品は無色 無臭不純物を含む場合はゼラニ ウム臭	茶色の液体、純品は無色 無臭不純物を含む場合はゼラニ ウム臭
融点、凝固点	14°C	-3.7°C	-45～-1.8°C（純度等に依存）
沸点	218°C（分解）	257°C（分解）	196°C（分解）
蒸気密度（空気=1）	55	7.1	7.1
蒸気圧（mmHg）	0.106（25°C）	0.011（25°C）	3.46（25°C）、0.394（20°C）
揮発性（mg/m ³ またはmg/L）	906（25°C）	120（25°C）	3,860（25°C）
致死量（mg・min/m ³ ）	1,500（エアロゾル）	—	1,500
半数致死曝露量：LC ₅₀ （mg・min/m ³ ） ^{*2}	1,000（2 min、吸入、眼） 10,000（30～360 min、経皮）	1,000（2～360 min、吸入、眼） 10,000（30～360 min、経皮）	1,000（暫定値、2～360 min、吸 入、眼） 5,000～10,000（暫定値 130～360 min、経皮）
半数致死量：LD ₅₀ （mg・min/m ³ ）	1,500（吸入） 10,000（皮膚呼吸）	—	1,200～5,000（吸入） 100,000（皮膚吸収）
半数致死量：LD ₅₀ （mg） ^{*3}	1,400	31,400	1,400（暫定）
加水分解（半減時間）	遅い：最初の兆候が現れるまで 4 ～6 h、長いとき 24 h	—	水に対する溶解度が低い→限定的 C-Cl 結合が切断される
作用を及ぼす速さ	遅延（数 h～数日）	遅延（12 h 以上）	速い：30 min 以内に紅斑、びら んは 13 h 後、高濃度のものを吸 入すると 10 min で死亡
持久性、一時性	持久性	持久性	持久性マスタードより残存しに くい

表 15 びらん剤（続き）

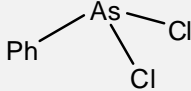
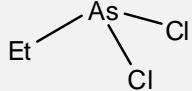
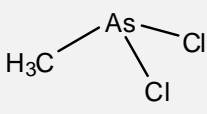
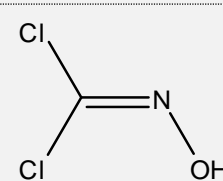
化学物質名	フェニルジクロロアルシン (PD)	エチルジクロロアルシン (ED)
CAS	696-28-6	598-14-1
化学名	—	エチルジクロロアルシン
構造式		
化学式	$C_6H_5AsCl_2$	$CH_3CH_2AsCl_2$
旧陸軍呼称	—	—
性状とにおい	無色～黄色の液体無臭	無色液体果実臭および刺激臭
融点、凝固点	-22.5°C	-65°C以下
沸点	233°C	156°C（分解）
蒸気密度（空気=1） ^{*2}	7.7	6
蒸気圧（mmHg）	0.022（25°C）	2.29（215°C）
揮発性（mg/m ³ またはmg/L）	264（25°C）	22,000（20°C）
致死量（mg・min/m ³ ）	—	—
半数致死曝露量：LCt ₅₀ （mg・min/m ³ ） ^{*3}	2,600（暫定値、2～360 min、吸入、眼）	—
半数致死量：LDt ₅₀ （mg・min/m ³ ）	—	—
半数致死量：LD ₅₀ （mg） ^{*4}	—	—
加水分解（半減時間）	—	—
作用を及ぼす速さ	眼には瞬時、皮膚には約1h遅れる	刺激作用は速いびらん作用は遅れ
持久性、一時性	持久性マスタードより残存しにくい	残存しにくい

表 15 びらん剤（続き）

化学物質名	メチルジクロロアルシン (MD)	ボスゲンオキシム (CX)
CAS	593-89-5	1794-86-1
化学名	—	—
構造式		
化学式	CH ₃ AsCl ₂	CCl ₂ NOH
旧陸軍呼称	—	—
性状とにおい	無色液体強い刺激臭、純品は無臭	無色の固体不快臭と刺激臭低濃度では刈りたての干し草のにおい
融点、凝固点	-55℃	39℃
沸点	133℃	129℃ (分解)
蒸気密度 (空気=1) *2	5.5	3.9
蒸気圧 (mmHg)	7.59 (20℃)	2.43 (50℃)
揮発性 (mg/m ³ またはmg/L)	66,800 (20℃)	—
致死量 (mg・min/m ³)	—	—
半数致死曝露量: LC ₅₀ (mg・min/m ³) *3	—	3,200 (暫定値、2 min、吸入、眼)
半数致死量: LDT ₅₀ (mg・min/m ³)	—	—
半数致死量: LD ₅₀ (mg) *4	—	—
加水分解 (半減時間)	—	—
作用を及ぼす速さ	刺激作用は速いびらん作用は遅れる	ほとんど瞬時
持久性、一時性	残存しにくい	比較的残存しにくい

*1: 物性等の数値は各種資料によって異なるため、参考文献[20]のデータを中心に記載した。

*2: 蒸気密度が1より大きい場合は、当該物質の蒸気は空気より重いため地面近くに漂う。蒸気圧および揮発性は、数値が大きいほど蒸発しやすい。

*3: () 内は曝露時間および曝露経路。経皮曝露は蒸気への曝露。いずれも1分間の換気量が15 Lの場合。

*4: 液体に経皮曝露した場合 (70 kg 男性)。

表 16 窒息剤

化学物質名	ホスゲン (CG)	ジホスゲン (DP)
CAS	75-44-5	503-38-8
化学名	Carbonyl chloride	—
化学式	COCl ₂	C1C00CCl ₃
旧陸軍呼称	あを1号	—
性状とにおい	液化しやすい無色の気体かびくさし汗し草のにおいまたは腐敗果実臭	無色の油状液体かびくさし汗し草のにおい
融点、凝固点	-128°C	-57°C
沸点	7.8°C	127°C
蒸気密度 (空気=1) *2	3.4	6.8
蒸気圧 (mmHg)	1,400 (25°C)、760 (8°C)	4.4 (20°C)
揮発性 (mg/m ³ またはmg/L)	7,460,000 (25°C)	47,700 (20°C)
致死量 (mg・min/m ³)	3,200	—
半数致死曝露量: LCt ₅₀ (mg・min/m ³) *3	1,500 (2 min、吸入、眼)	1,500 (暫定値、2 min、吸入、眼)
半数致死量: LDt ₅₀ (mg・min/m ³)	—	—
半数致死量: LD ₅₀ (mg) *4	—	—
加水分解 (半減時間)	水にあまり溶けない 気状で水分に触れると速やかに加水分解し、HCl と CO ₂ になる	—
作用を及ぼす速さ	瞬時～3 h、濃度に依存 (高濃度曝露の場合は速い)	瞬時～3 h、濃度に依存 (高濃度曝露の場合は速い)
持久性、一時性	一時性	一時性ホスゲンより残存しやすい

*1: 物性等の数値は各種資料によって異なるため、参考文献[20]のデータを中心に記載した。

*2: 蒸気密度が1より大きい場合は、当該物質の蒸気は空気より重いため地面近くに漂う。蒸気圧および揮発性は、数値が大きいほど蒸発しやすい。

*3: () 内は曝露時間および曝露経路。経皮曝露は蒸気への曝露。いずれも1分間の換気量が15 Lの場合。

*4: 液体に経皮曝露した場合 (70 kg 男性)。

表 17 血液剤（シアン化物）

化学物質名	シアン化水素、青酸（AC）	塩化シアン（CK）
CAS	74-90-8	506-77-4
化学名	Hydrogen cyanide	Cyanogen chloride
化学式	HCN	CNCl
旧陸軍呼称	ちゃ1号	—
性状とにおい	無色で揮発性の高い液体、または気体 苦味のあるアーモンド臭	無色の気体強い刺激臭と流涙作用 低濃度でも耐えられない臭い
融点、凝固点	-13.3℃	-6.9℃
沸点	25.5℃	12.8℃
蒸気密度（空気=1）*2	0.93	2.1
蒸気圧（mmHg）	746（25℃）	680（10℃）
揮発性（mg/m ³ またはmg/L）	1,080,000（25℃）	2,370,000（10℃）
致死量（mg・min/m ³ ）	濃度により変化	2,000
半数致死曝露量：LCt ₅₀ （mg・min/m ³ ）*3	2,860（暫定値、2 min、吸入、眼）	—
半数致死量：LD ₅₀ （mg）*4	—	—
加水分解（半減時間）	遅い：NH ₃ やNCOOHを生じる	遅い：HClとCNOHを生成する
作用を及ぼす速さ	速い：致死量を吸入して15 min以内に死亡	速い
持久性、一時性	一時性	一時性

*1：物性等の数値は各種資料によって異なるため、参考文献[20]のデータを中心に記載した。

*2：蒸気密度が1より大きい場合は、当該物質の蒸気は空気より重いため地面近くに漂う。蒸気圧および揮発性は、数値が大きいほど蒸発しやすい。

*3：（）内は曝露時間および曝露経路。経皮曝露は蒸気への曝露。いずれも1分間の換気量が15 Lの場合。

*4：液体に経皮曝露した場合（70 kg 男性）。

表 18 無能力剤

化学物質名	3-キヌクリジニルベンジラート (BZ)	リゼルグ酸ジエチルアミド (LSD)
CAS	6581-06-2	50-37-3
化学名	1-azabicyclo[2.2.2]oct-3-yl 2-hydroxy-2,2-diphenylacetate	(6aR, 9R)- N, N- diethyl- 7- methyl- 4, 6, 6a, 7, 8, 9- hexahydroindolo- [4, 3-fg] quinoline- 9-carboxamide
構造式		
化学式	C ₂₁ H ₂₃ N ₃ O ₃	C ₂₀ H ₂₅ N ₃ O
旧陸軍呼称	—	—
性状とにおい	白色の固体無臭	—
融点、凝固点	167.5°C	—
沸点	412°C	—
蒸気密度 (空気=1) *2	11.6	—
蒸気圧 (mmHg)	ほとんどない	—
揮発性 (mg/m ³ またはmg/L)	ほとんどない	—
行動不能効果量 (mg・min/m ³)	—	—
半数致死曝露量: LC ₅₀ (mg・min/m ³) *3	—	—
半数致死量: LD ₅₀ (mg) *4	—	—
加水分解 (半減時間)	—	—
作用を及ぼす速さ	遅延 (曝露条件により 1~4 h)	—
持久性、一時性	—	—

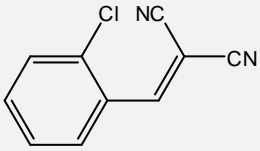
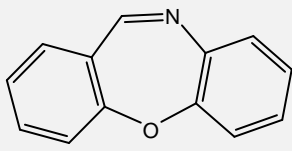
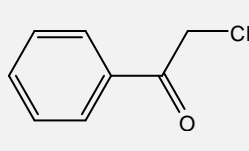
*1: 物性等の数値は各種資料によって異なるため、参考文献[20]のデータを中心に記載した。

*2: 蒸気密度が1より大きい場合は、当該物質の蒸気は空気より重いため地面近くに漂う。蒸気圧および揮発性は、数値が大きいほど蒸発しやすい。

*3: () 内は曝露時間および曝露経路。経皮曝露は蒸気への曝露。いずれも1分間の換気量が15 Lの場合。

*4: 液体に経皮曝露した場合 (70 kg 男性)。

表 19 催涙剤：暴徒鎮圧剤

化学物質名	2-クロロベンジリデンマロノニ トリル (CS)	ジベンゾ-1,4-オキサゼピン (CR)	2-クロロアセトフェノン (CN)
CAS	2698-41-1	257-07-8	532-27-4
化学名	—	—	—
構造式			
化学式	C ₆ H ₄ ClC ₂ (CN) ₂	C ₁₃ H ₉ NO	C ₆ H ₅ COCH ₂ Cl
旧陸軍呼称	—	—	みどり1号
性状とにおい	白色の固体カラン様のおい こしょう臭	淡黄色の固体カラン様のおい	無色～灰色の固体鋭い刺激臭 りんごの花のおい
融点、凝固点	95～96℃	73℃	57℃
沸点	310～315℃	—	244℃
蒸気密度 (空気=1) *2	6.5	6.7	5.3
蒸気圧 (mmHg)	0.00034 (20℃)	—	0.005 (20℃)
揮発性 (mg/m ³ またはmg/L)	0.71 (25℃)	—	—
行動不能効果量 (mg・min/m ³)	10～20	—	1.5
半数致死曝露量: LCt ₅₀ (mg・min/m ³) *3	52,000～61,000 (暫定値 5～90 min 吸入、眼)	—	—
半数致死量: LD ₅₀ (mg) *4	—	—	—
加水分解 (半減時間)	—	—	—
作用を及ぼす速さ	瞬時	瞬時	瞬時
持久性、一時性	一時性 (エアロゾルの場合)	CS より残存しやすい	一時性 (エアロゾルの場合)

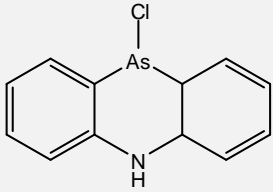
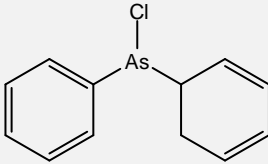
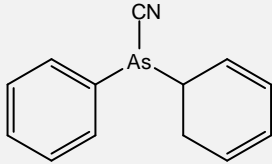
*1: 物性等の数値は各種資料によって異なるため、参考文献[20]のデータを中心に記載した。

*2: 蒸気密度が1より大きい場合は、当該物質の蒸気は空気より重いため地面近くに漂う。蒸気圧および揮発性は、数値が大きいほど蒸発しやすい。

*3: () 内は曝露時間および曝露経路。経皮曝露は蒸気への曝露。いずれも1分間の換気量が15 Lの場合。

*4: 液体に経皮曝露した場合 (70 kg 男性)。

表 20 嘔吐剤（くしゃみ剤）：暴徒鎮圧剤

化学物質名	アダムサイト (DM)	ジフェニルクロロアルシシ (DA)	ジフェニルシアノアルシシ (DC)
CAS	578-94-9	712-48-1	23525-22-6
化学名	—	—	—
構造式			
化学式	C ₁₂ H ₉ AsClN	C ₁₂ H ₁₀ AsCl	(C ₆ H ₅) ₂ AsCl
旧陸軍呼称	—	—	赤1号
性状とにおい	淡黄色～緑色の固体 特ににおいはないが刺激臭がある	無色の固体 純品の場合無臭	無色の固体 ニンニクと苦味のあるアーモンドのにおい
融点、凝固点	195℃	39～44℃	31.2℃
沸点	410℃ (分解)	383℃ (分解)	341℃ (分解)
蒸気密度 (空気=1) *2	9.6	9.1	8.8
蒸気圧 (mmHg)	ほとんどない	0.018 (50℃)	0.0007 (35℃)
揮発性 (mg/m ³ またはmg/L)	ほとんどない	236 (50℃)	9.56 (35℃)
行動不能効果量 (mg・min/m ³)	—	—	—
半数致死曝露量: LC ₅₀ (mg・min/m ³) *3	11,000 (暫定値、2 min、吸入、眼)	—	—
半数致死量: LD ₅₀ (mg) *4	—	—	—
加水分解 (半減時間)	—	—	—
作用を及ぼす速さ	速い	速い	速い
持久性、一時性	一時性 (エアロゾルの場合)	一時性 (エアロゾルの場合)	一時性 (エアロゾルの場合)

*1: 物性等の数値は各種資料によって異なるため、参考文献[20]のデータを中心に記載した。

*2: 蒸気密度が1より大きい場合は、当該物質の蒸気は空気より重いため地面近くに漂う。蒸気圧および揮発性は、数値が大きいほど蒸発しやすい。

*3: () 内は曝露時間および曝露経路。経皮曝露は蒸気への曝露。いずれも1分間の換気量が15 Lの場合。

*4: 液体に経皮曝露した場合 (70 kg 男性)。

表 21 生物兵器の種類一覧

名称	説明
ウイルス 天然痘	<ul style="list-style-type: none"> ・天然痘ウイルスによる感染症で、人間のみに感染し発病する。 ・症状には高熱、頭痛、皮膚への発疹や、内臓への発疹が発生する。また、肺や呼吸器官に発生する発疹により呼吸困難で死亡する場合がある。 ・致死率は40%近くあるとされる。 ・1958年にWHO（世界保健機関）により「世界天然痘根絶計画」が可決され、1980年5月8日に根絶宣言が出された。 ・生物兵器やテロに使用される恐れがあり、CIAはイラク、北朝鮮、ロシア、フランスなどが天然痘ウイルスのサンプルを持っているとしている。なお、アメリカ自身も天然痘ウイルスを保持している。 ・1755年から1763年に北アメリカで行われたフレンチ・インディアン戦争では、イギリス軍が天然痘ウイルスに汚染された毛布等をインディアンに送って、生物兵器として使用されたという話もある。
オウム病 (オウム熱)	<ul style="list-style-type: none"> ・クラミジアの一種である、オウム病クラミジアの感染により引き起こされる感染症で、人間や他の動物に感染する。 ・症状には、インフルエンザの様な症状から、肺炎、気管支炎を引き起こす場合がある。 ・適切な治療を受けない場合の致死率は15～20%とされているが、適切な治療を受けた場合の致死率は1%以下とされている。
日本脳炎	<ul style="list-style-type: none"> ・フラビウイルス科フラビウイルス属の日本脳炎ウイルスを持った蚊に刺される事で感染する感染症である。 ・症状には高熱、痙攣、意識障害などがあり、回復しても脳へのダメージが大きく、身体の麻痺などが残る。 ・致死率は約20%とされており、対処法には予防接種がある。
黄熱	<ul style="list-style-type: none"> ・フラビウイルス科に属する黄熱ウイルスを持った蚊に刺される事で感染する感染症である。 ・症状には、発熱、頭痛、嘔吐、等があり重症の場合には鼻や歯茎からの出血、黄疸などが見られる。 ・死亡率はその流行状態などにより5～50%と広い幅がある。
エボラ出血熱	<ul style="list-style-type: none"> ・フィロウイルス科エボラウイルス属のウイルスによる感染症で、スーダン、コンゴ、ガボン、西アフリカで発症している。 ・症状には、発熱、悪寒、筋肉痛、腹痛、嘔吐、下痢、などがあり、進行すると口内や歯茎、皮膚、鼻、消化器などから出血が発生する。 ・致死率は非常に高く50～89%とされており、生物兵器への転用が危惧されている。
クリミア・ コンゴ出血熱	<ul style="list-style-type: none"> ・ブニヤウイルス科ナイロウイルス属に属するクリミア・コンゴ出血熱ウイルスを持ったダニに刺されることで発症する感染症である。 ・症状には40℃近い高熱、頭痛、筋肉痛、結膜炎、下痢などがある。 ・致死率は状態により15～30%とされている。
マールブルグ 熱	<ul style="list-style-type: none"> ・フィロウイルス科のマールブルグウイルスにより発病する感染症である。 ・症状には、発熱、頭痛、嘔吐、下痢、吐血、下血、播種性血管内凝固症候群(DIC：血管内での血液の凝固)などがあり、死亡することもある。 ・致死率は80～90%と非常に高く、生物兵器への転用が危惧されている。
ラッサ熱	<ul style="list-style-type: none"> ・アレナウイルス科ラッサウイルスによる感染症で、マストミスと呼ばれるげっ歯類が宿主となっている。 ・症状には、発熱、頭痛、関節痛、吐血、下血、粘膜からの出血があり、場合によっては脳炎を引き起こすこともある。 ・致死率は1～2%とされている。
南米出血熱	<ul style="list-style-type: none"> ・フニンウイルスによる「アルゼンチン出血熱」、チャパレウイルスとマチュポウイルスによる「ボリビア出血熱」、グアナリトウイルスによる「ベネズエラ出血熱」、サビアウイルスによる「ブラジル出血熱」の総称で、それぞれアレナウイルスに属している。 ・症状には、発熱、悪寒、筋肉痛、嘔吐、高熱、歯茎の出血、皮下の出血、粘膜からの出血、があり、場合によっては昏睡、痙攣などの神経症状を引き起こすこともある。 ・致死率は30%以上とされている。

表 21 生物兵器の種類一覧（続き）

名称	説明
細菌 炭疽菌	<ul style="list-style-type: none"> ・細菌の一種で、炭疽症の原因にもなっている。 ・炭疽菌による炭疽症には、皮膚炭疽症、肺炭疽症、腸炭疽症がある。 ・皮膚炭疽症は炭疽菌が皮膚から進入する事で発症し、発疹が発生し高熱が出ることであり、致死率は未治療の場合 10～20%となっている。 ・肺炭疽症は炭疽菌が呼吸などから肺に進入することで発症し、咳、痰、高熱、呼吸困難などを引き起こし、致死率は未治療の場合 90%以上となっている。 ・腸炭疽症は炭疽菌が食物と共に体内に侵入することで発症し、高熱、腹痛、嘔吐、下痢、腹水の発生、リンパ節炎などを引き起こし、致死率は未治療の場合 25～50%となっている。 ・炭疽菌は致死率の高さから生物兵器としての研究開発が行われ、アメリカ、ソビエト、イラクなどが保有しており、1946 年の連合軍による「グリュナード島への炭疽菌爆弾の投下実験」、1979 年の「ロシアスヴェルドロフスクの研究所の炭疽菌漏出事故」、内戦時の「ローデシア（ジンバブエ）の炭疽流行」等の生物兵器関連事件が起こっている。 ・また、テロにも使用されることがあり、オウム真理教の炭疽菌散布未遂事件やアメリカ同時多発テロ事件時の炭疽菌郵送事件などで使用された。
ブルセラ症	<ul style="list-style-type: none"> ・ブルセラ属の細菌により引き起こされる感染症で、マルタ熱とも呼ばれている。 ・症状には、発熱、頭痛、脳炎、髄膜炎、中枢神経の炎症、骨髄炎などがある。 ・致死率は 2～5%とされている。
コレラ	<ul style="list-style-type: none"> ・コレラ菌より引き起こされる感染症で、これまで世界で 7 回の大流行（パンデミック）が発生した。 ・症状には、激しい下痢、低体温、脱水、血圧低下、筋肉の痙攣などがあり、場合によっては死に至る事もある。 ・致死率は治療を受けた場合 1～3%程度だが、受けない場合数十%まで上昇する。 ・生物兵器としては、旧日本軍の 731 部隊によるコレラ菌の散布や、コレラ菌を撒いた河川を決壊させたという話もある。
ペスト	<ul style="list-style-type: none"> ・ペスト菌により引き起こされる感染症で、感染すると皮膚が黒くなる事から「黒死病」と呼ばれている。 ・症状には倦怠感や高熱があり、リンパ腺が感染する「腺ペスト」、肺が感染する「肺ペスト」、皮膚が感染する「皮膚ペスト」、ペスト菌が血液に入って全身に回る「ペスト敗血症」がある。 ・致死率は腺ペストで 50～70%、肺ペストでほぼ 100%となっている。 ・生物兵器としては、旧日本軍の 731 部隊がペスト菌に感染したネズミやダニを放す、ペスト菌を注入した食料をばら撒くなどしたとされている。
赤痢	<ul style="list-style-type: none"> ・血便を伴う大腸感染症で、細菌性赤痢とアメーバ性赤痢がある。 ・細菌性赤痢は赤痢菌により引き起こされる感染症で、症状には 40℃近い高熱、血や膿などが混じる下痢などがある。 ・アメーバ性赤痢は赤痢アメーバにより引き起こされる伝染病で、大腸・直腸・肝臓に腫瘍を発生させ、ゼリー状の血や粘液の混じった便が出る。 ・テロに使用されたことがあり、1996 年にアメリカ合衆国テキサス州の聖パウロ医療センターにおいて、赤痢菌に汚染された菓子により 12 人が感染した事件がある。
野兔病	<ul style="list-style-type: none"> ・野兔病菌により引き起こされる感染症で、人、野ウサギ、野生のげっ歯類などに感染する。 ・症状には熱、頭痛、嘔吐、感染部分の化膿や腫瘍の発生がある。 ・適切な治療を受ければほぼ回復するが、受けない場合の致死率は 30%近くになる。 ・感染率が非常に高いことから、生物兵器への使用が懸念されている。
鼻疽	<ul style="list-style-type: none"> ・鼻疽菌に感染することで引き起こされる感染症で、人や、ウマ、ロバ、犬、猫、ヒツジなどに感染する。 ・症状には肺炎、膿胸、敗血症などがある。
類鼻疽	<ul style="list-style-type: none"> ・類鼻疽は類鼻疽菌により引き起こされる感染症で、人や、牛、馬、ブタ、イノシシ、ヒツジ、ヤギなどに感染する。 ・症状には、発熱、リンパ節や臓器への腫瘍などがある。 ・適切な治療を行わない場合や敗血症になった場合は致死率が 100%近くになるが、適切な治療を行った場合は 10%になる。 ・また、旧ソ連（ソビエト）が生物兵器としての研究・開発を行っていた。
腸チフス	<ul style="list-style-type: none"> ・チフス菌により引き起こされる感染症で、腸チフス患者の尿や便などから感染する。 ・症状には腹痛、発熱、頭痛、関節痛、下痢、血便などがあり、バラ疹と呼ばれるピンクの斑点が現れることもある。 ・治療を受けなかった場合の致死率が 30%近くになるとされている。

表 21 生物兵器の種類一覧（続き）

名称	説明
真菌 クリプトコッカス	<ul style="list-style-type: none"> クリプトコッカス属に属する真菌で、人間以外にも犬や猫などに感染する。 症状には髄膜炎、脳炎、発熱、頭痛、記憶障害、昏睡などがあり、感染した際の致死率は12%程度となっている。
リッチケア (Rickettsia 属の微生物の総称)	<ul style="list-style-type: none"> リッチケアの一つである <i>Rickettsia prowazekii</i> を原因とする感染症で、自然界ではシラミやダニを媒介としている。 症状には発熱・頭痛・悪寒などから、高熱・全身に発生する発疹、精神の錯乱などの脳障害がある。 致死率は20歳までは5%以下、60歳以上ではほぼ100%年齢が上がるほど死亡率も高くなる。 生物兵器としては日本軍の731部隊が研究していたと言われている。
ロッキー山紅斑熱	<ul style="list-style-type: none"> リッチケアの一つである <i>Rickettsia rickettsii</i> を原因とする感染症で、斑点熱、ダニ熱、ダニチフスとも呼ばれている。 1930年ごろにアメリカ合衆国のロッキー山脈周辺でこの感染症が発見されたため、「ロッキー山紅斑熱」と名づけられた。 ロッキー山紅斑熱は自然界ではマダニにより媒介し、人間以外にもげっ歯類、鳥類、羊、ウサギなどが感染する。 症状には皮膚の赤い発疹があり、致死率は約4%となっている。
Q熱	<ul style="list-style-type: none"> コクシエラ菌を原因とする感染症で、ニュージーランド以外の世界各地で発症が発見されている。 人間以外にも牛、ヒツジ、ヤギ、犬、猫などに感染し、人間には感染した動物の糞や、コクシエラ菌を持っているダニなどから感染する。 感染率は非常に高く、菌を1つ吸い込んだだけでも感染することがある。 症状には、高熱、頭痛、悪寒、筋肉痛、倦怠感などのインフルエンザに症状や、肺炎、肝炎などになる場合がある。 致死率は1~2%程度となっている。 アメリカ合衆国ではかつてQ熱を生物兵器として研究している。
毒素 ボツリヌス毒素 (ボツリヌストキシン)	<ul style="list-style-type: none"> ボツリヌス菌が生産する毒素で、食中毒の原因にもなっている。 ボツリヌス毒素の症状には、下痢、嘔吐、眩暈、頭痛、視力低下、神経障害、身体の麻痺などを引き起こす。 ボツリヌス毒素は非常に毒性が高く、致死量は1 µg/kgとされている。 ボツリヌス毒素は第二次世界大戦中に生物兵器として開発・研究が行われ、湾岸戦争時にイラクが兵器として保有していた。また、テロへの利用も危惧され、オウム真理教がボツリヌス毒素の精製・散布を行おうとしたが失敗に終わった。
ブドウ球菌性腸毒素	<ul style="list-style-type: none"> 黄色ブドウ球菌が排出する毒素の一つで、下痢や腹痛を引き起こす。 また、黄色ブドウ球菌の毒素により、化膿性疾患、肺炎、内膜炎、菌血症、食中毒、とびひ、骨髄炎、関節炎などを引き起こすこともある。
破傷風菌毒素	<ul style="list-style-type: none"> クロストリジウム属の真正細菌である破傷風菌による毒素で、破傷風の原因にもなっている。 破傷風菌毒素の症状(破傷風)には、運動の抑制や筋肉の麻痺、痙攣などがあり、場合によっては痙攣や発作で死に至る場合がある。 破傷風の死亡率は成人で15~60%、新生児では80~90%とされている。
リシン	<ul style="list-style-type: none"> タンパク質の一種で、トウゴマ(ヒマ)の種子から抽出される有毒物質である。 リシンの毒素による症状はタンパク質合成の停止があり、それにより生命の維持が困難となるため死亡することがある。 リシンの毒素は非常に強く、致死量は0.03 mg/kgである。 リシンを生物兵器として使用した事例はないが、アメリカではホワイトハウス宛の郵便物にリシンが混入されていた事件が2003年と2013年に発生している。
貝毒	<ul style="list-style-type: none"> 貝毒とは渦鞭毛藻などの有毒プランクトンを食べた貝が体内に蓄えた毒素で、食中毒の原因にもなっている。 貝毒の種類には下痢性貝毒、麻痺性貝毒、神経性貝毒、記憶喪失性貝毒、巻貝(ツブ)中毒があり、麻痺性貝毒の場合は呼吸困難で死に至る場合がある。 また、貝自体が持っている毒素による症状も、貝毒に含まれる場合がある。

表 22 固体爆薬リスト[20]-[29]

名称	物性	化学式	分子構造	材料	疑似物質	その他
黒色火薬	発火温度 290~300°C 炎、摩擦、静電気、衝撃に 対して敏感	混合物である。	—	硝酸カリウム (75%) 又 は過塩素酸カリウム 硫黄 (10%) 木炭 (15%)	—	花火の発射薬や導火 線
アミドブルー	—	—	—	硝酸カリウム (14%) 硫酸アンモニウム (37%) 木炭 (49%)	—	無煙火薬に交代
綿火薬 (ニトロセル ローズ)	引火点 4.4°C 融点 160~170°C	—		セルロース 硝酸 硫酸	—	無煙火薬やダイナマ イトの製造に用い る。
下瀬火薬	引火点 150°C 自然発火温度 300°C	—	—	ピクリン酸 (主成分)	—	TNT や RDX に代替
含水爆薬	(硝酸アンモニウム) 210°Cで亜酸化窒素 (助燃 剤)、650°Cで爆発	—	—	硝酸アンモニウム (94%) 軽油 (6%)	—	他の爆薬に比べて衝 撃や摩擦に対して安 全性が高い爆薬
硝安油剤爆薬	同上	—	—	同上	—	—
スラリー爆薬	同上	—	—	微粉状アルミニウム 硝酸アンモニウム	—	—
Tovex (スラリー爆薬)	—	—	—	硝酸アンモニウム 硝酸メチルアンモニウ ム	—	一般的に「ウォー タージェル」と呼ば れる。
カーリット (黒)	(過塩素酸アンモニウム) 酸化性物質 分解温度 130°C 自然発火温度 400°C	—	—	過塩素酸アンモニウム (75%) ケイ素鉄 (16%) 木粉 (6%) 重油 (3%)	—	一酸化炭素や塩化水 素ガス発生 硝安油剤爆薬・含水 爆薬に交代
ペンスリット (PETN) 別名: ニペリット、四 硝酸ペンタエリスリ トール	(ペンタエリトール) 融点・凝固点 238°C 眼刺激性	$C(CH_2ONO_2)_4$		ペンタエリトリトール 硝酸又は硫酸	—	プラスチック爆弾の 材料。導爆線の心薬・ 雷管の添装薬
TNT	沸点 240°C (分解) 融点 80.1°C 発火点 475°C	$C_7H_5N_3O_6$		トリニトロトルエン	—	—
ヘキソゲン (RDX) 別名: トリメチレント リニトロアミン	沸点 234°C 融点 205.5°C	$C_3H_6N_6O_6$		ヘキサメチレンテトラ ミン 硝酸アンモニウムと無 水酢酸 又は硝酸	HMX EDNA	現存する高性能爆薬 の一つ
オクトーゲン (HMX) 別名: シクロテトラメ チレンテトラニトラ ミン	沸点、初留点 280°C (分解)	—		ヘキサメチレンテトラ ミン 無水酢酸	RDX	RDX 製造の副生 高性能耐熱爆薬 現存する爆薬中最高 爆速

表 22 固体爆薬リスト[20]-[29] (続き)

名称	物性	化学式	分子構造	材料	疑似物質	その他
TATP (過酸化アセトン)	融点 91°C 沸点 97~160°C	C ₆ H ₁₂ O ₄ (dimer) C ₉ H ₁₈ O ₆ (trimer)		過酸化水素、アセトン 塩酸、硫酸、硝酸	ニトログリコール トリアセチン	—
笛薬	—	—	—	テレフタル酸水素カリウム 過塩素酸カリウム	—	ロケット花火
ニトログリコール 別名：液状エチレングリコールジニトレート 別名二硝酸エチレングリコール	融点-22°C 沸点、初留点及び沸騰範囲 114°C (爆発) 自然発火温度 257°C (5s)	C ₂ H ₄ N ₂ O ₆		エチレングリコール 硝酸 硫酸	—	爆発物マーカとして添加することが国際的に義務付けられている。
EMERGENCY RESPONSE	—	—	—	ニトログリセリン 珪藻土又は綿薬 (ニトロセルロース)	—	—
ニトログリセリン	(ニトログリセリン) 融点 14°C 沸点 60°C、218°C(爆発) 爆速 7700 m/s	—		グリセリン	—	常温において液体状の高性能爆薬
プラスチック爆弾 (コンポジション C-4)	—	—	—	RDX (91%) ジメチルジニトロブタン (0.1%) セバシン酸ジオクチル (5.3%) ポリイソブチレン (2.1%) 界面活性剤 (1.5%) RDX (45.5 g) ポリイソブチレン (10.5g) モーターオイル(0.5 g) セバシン酸ジオクチル (2.65 g) ガソリン (25 ml)	—	陸上自衛隊の新隊教育爆破訓練でも使用
プラスチック爆弾 セムテックス H 又は A	—	—	—	ペンシリット (49.8%・94.3%) RDX (50.2%・5.7%) アゾ化合物 (Sudan I・IV) N-フェニル-2-ナフチルアミン ジ-n-オクチルフタレート トリブチルシタレート スチレン ブタジエンゴム 染料 スーダン I 赤 橙～黄 (0.5%)	—	極めて探知困難 容易に入手可能 爆発物マーカとしてニトログリコールを配合する

表 22 固体爆薬リスト[20]-[29] (続き)

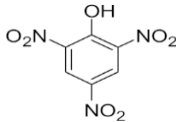
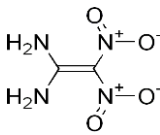
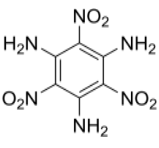
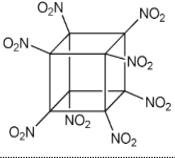
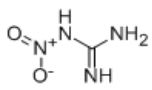
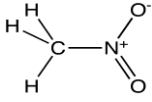
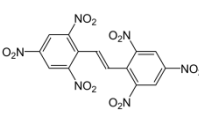
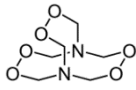
名称	物性	化学式	分子構造	材料	疑似物質	その他
プラスチック爆弾 セムテックス H 又は A	—	—	—	ペンスリット (49.8%・94.3%) RDX (50.2%・5.7%) アゾ化合物 (Sudan I・IV) N-フェニル-2-ナフチルアミン ジ-n-トリブチルシタレート スチレン ブタジエンゴム 染料 スーダン I 赤橙～黄 (0.5%)	—	極めて探知困難 容易に入手可能 爆発物マークとしてニトログリコールを配合するようになっている。
セムテックス 10 (1A)	—	—	—	ペンスリット (76%) RDX (4.6%) バインダ スチレン-ブタジエン(9.4%) 可塑剤 n-オクチルフタレート、トリブチルシタレート (9%) 抗酸化剤 N-フェニル-2-ナフチルアミン (0.5%) 染料 スーダン IV (赤褐色～赤色) 0.5%	—	—
ピクリン酸	—	$C_6H_2(NO_2)_3OH$		フェノール 濃硫酸 濃硝酸	—	—
液体酸素爆薬 (LOX)	(液化酸素) 融点・凝固点-218.4℃ 沸点-183℃ 支燃性・酸化性	—	—	液体酸素 木炭粉 アルミニウム粉末	—	現在、貯蔵・取扱が不便のため製造も使用もされていない。
コンポジション爆薬 A-3	—	—	—	RDX (91%) 合成ワックス (9%)	—	PBX 爆薬へ交代
コンポジション爆薬 B	—	—	—	RDX (59.5%) TNT (38.9%) 鈍感剤 (1%) 水分 (0.2%)	—	成分比率違いで 5 種類あり。 (77/23) が軍用弾頭
PBX 爆薬	—	—	—	HMX RDX PETN AP HNS など	—	基剤とバインダの組み合わせ多数
FOX-7	融点 238℃ 爆速 8870 m/s	—		2-メトキシ-2-メチル-4,5-イミダゾリジノン 2-ジニトロメチル-4,5-ジニトロミタゾール	—	RDX より僅かに優れた威力。低コストで大量生産可能な合成ルートが見つかると見られる。第二世代 LOVA ガンパウダ

表 22 固体爆薬リスト[20]-[29] (続き)

名称	物性	化学式	分子構造	材料	疑似物質	その他
トリアミノトリニトロベンゼン (TATB)	融点 350°C 爆速 7350 m/s	—		—	—	RDX より弱い TNT より強い 核兵器で使用。 耐熱性に優れている。
オクタニトロキュバン	密度 1.979 g/cm3	—		キュバンカルボン酸	—	理論上最強の爆薬 製造コストが非常に高く純金並みの価格のため実用されていない
ニトログアニジン	融点 239°C 沸点 225°C 自然発火温度 257°C	—		硝酸グアニジン 濃硫酸	—	ジシアンジアミドと硝酸アンモニウムを混合融解
アンホ爆薬 (硝安油剤爆薬)	(硝酸アンモニウム) 融点 170°C 分解 210°C 分解で亜酸化窒素と水を生成	—	—	硝酸アンモニウム 94%	—	起爆には他の爆薬を雷管として起爆し電爆する
塩素酸塩粉末	(塩素酸カリウム) 融点 368°C 分解 400°C	—	—	塩素酸カリウム 塩素酸ナトリウム 塩素酸アンモニウム	—	—
Double based propellant	—	—	—	ニトログリセリン ニトロセルロース	—	—
過塩素酸塩粉末	(過塩素酸カリウム) 沸点 610°C 融点 400°C 分解温度 400°C	—	—	過塩素酸カリウム 過塩素酸ナトリウム 過塩素酸アンモニウム その他	—	—
PLX 通称：ピカティニ	(ニトロメタン) 沸点 101°C 融点 -28°C 分解温度 315°C 自然発火温度 415°C	—		ニトロメタン 95% エチレンジアミン 5%	—	起爆直前に混合する。
ヘキサニトロスチルベン 別名：JD-X	融点 316°C 爆速 8350 m/s	—		トリニトロトルエン ナトリウムメトキシド 次亜塩素酸ナトリウム	—	極めて高い耐熱性と 実用レベルで 10 年以上保証の使用年数
ヘキサメチレントリペルオキシドジアミン 別名：HMTD	融点 75°C	—		過酸化水素水 ヘキサメチレンテトラミン	—	自家製爆弾 (自爆テロ) として使われ続けている。 2005 年ロンドン同時爆発事件でも使用

1-b-3 共鳴ラマン効果を用いた計測に関する先行技術調査

本研究の計測原理としている共鳴ラマン効果を用いた物質の検知に関する研究開発について、先行技術調査を行った。

国内においては、現時点で遠隔計測に係る同種の研究開発事例は認められない。従って、ここでは主に海外の研究開発事例を中心に調査し、対象物質ごとにその成果や使用した装置の構成等について整理した。

総括して、研究開発事例は少ないものの、米国における研究が最も先行している状況にある。

SO₂等の大気汚染物質については、1970～1990年代に検討されていたものの、遠隔計測の実現性については机上検討までに留まっている。

神経剤については、米軍の研究グループにおいて適用検討がなされているが、本調査の範囲では励起プロフィールの取得には至っていない。

微生物については、遠隔計測に係る先行事例はないものの、分光計測による種の分離識別に関する研究は行われている。これらの事例は、本技術の微生物への適用可能性を示唆するものである。

爆発物については、2007年以降米国を中心に遠隔計測技術の開発が進められており、概ね実現可能であるとの結論に達している。

以下に、主な調査結果を示す。

表 23 先行技術：大気汚染物質

No.	題名・媒体	発行年・国名・ 著者・所属	概要	対象物・計測手法・装置構成
1	Remote detection of pollutants using resonance Raman scattering (共鳴ラマン散乱を用いた汚染物質の遠隔計測) Applied Optics	1975 U. S. A. H. Rosen, P. Robrish, and O. Chamberlain University of California (カリフォルニア大学)	<ul style="list-style-type: none"> 計測した汚染物質共鳴ラマンスペクトルから散乱断面積を求め、その結果を基に、遠隔計測の実現可能性について評価する。 NO₂、SO₂等について、非共鳴の場合と比較して100~1000倍の劇的な共鳴増強を示す。 計測結果に基づき理論的に考察し、SO₂検出限界1 ppm以下(1 km、SNR10、280 nm励起、積算時間100 s)と試算した。 	[気体] (汚染物質) NO ₂ 、SO ₂ 共鳴ラマン分光法、遠隔計測机上検討 (装置構成の記載なし)
2	A Laboratory Study for a Resonance Raman Lidar System (共鳴ラマンライダーシステムのラボ内における検討) Applied Spectroscopy	1976 Germany J. G. Hochenbleicher, W. Kiefer, and J. Brandmuller Uniuersitiit Munchen (ミュンヘン大学)	<ul style="list-style-type: none"> ガスセルを用いた汚染ガスの共鳴ラマンスペクトルを計測し、その結果を基に、遠隔計測における検出限界等を理論的に考察。 90°配置の場合ヨウ素検出限界30 ppbを検証(212 cm⁻¹)。 遠隔計測では10 m先で検出限界22.4 ppmと試算。 	[気体] (汚染物質) ヨウ素・臭素 共鳴ラマン分光法、遠隔計測机上検討 [光源] ・Ar ⁺ レーザー(4 or 15 W) [分光器] ・ダブルモノクロメータ(1 m) [検出器] ・100 MHz フォトンカウンティングシステム
3	Remote detection of trace effluents using resonance raman spectroscopy: Field results and evaluation (共鳴ラマン分光法を用いた微量溶出液の遠隔検出: フィールド結果と評価) BNL-49542 Conf. 9311173-2	1995 U. S. A. Arthur J. Seadlcek, Carl L. Chen Brookhaven National Laboratory (ブルックヘイブン国立研究所)	<ul style="list-style-type: none"> 化学物質の遠隔計測技術の確立に向け、共鳴ラマンライダーシステムを構築し、SO₂の検出を実証した。 実験結果から、パワー0.15 Wのレーザー、開口38 cmの望遠鏡を用いて、500 m先における70 ppmのSO₂の計測が可能であると見積もることができる。 	[気体] (汚染物質) SO ₂ 共鳴ラマンライダー (検知距離500mは机上検討) [光源] ・波長可変レーザー (Spectra-Physics/730MOP0 System, 3~5 mJ, 3~4 ns) [望遠鏡] ・口径16インチカセグレン [分光器] ・シングル(1200 Lines/mm) [検出器] ・UV強化ICCD検出器

表 24 先行技術：神経剤

No.	題名・媒体	発行年・国名・著者・所属	概要	対象物・計測手法・装置構成
1	The UV Absorption Spectra of Chemical Agents and Simulants (神経剤および擬剤の紫外吸収スペクトル) Applied Spectroscopy	1986 U. S. A. Robert T. Rewick, Maryl Schumacher, and Daniell Haynes SRI International (スタンフォード研究所インターナショナル)	<ul style="list-style-type: none"> 神経剤の 350~200 nm における紫外吸収スペクトルを測定した。 230 nm における紫外吸収の強さは、一般的傾向 L > VX > GA > HD > GD > GB > DMMP に従った。 HD および L を除き、神経剤のスペクトルは紫外吸収による遠隔検出に有用な固有の特徴を欠いていた。 	<p>[神経剤] GA、GB、GD、VX、HD、L、DMMP (擬剤)</p> <p>紫外吸収分光法 分光光度計</p>
2	Raman Cross Sections of Chemical Agents and Simulants (神経剤と擬剤のラマン散乱断面積) Applied Spectroscopy	1988 U. S. A. Steven D. Christesen U. S. Army Chemical Research (米軍化学研究所)	<ul style="list-style-type: none"> 神経剤 GA、VX、HD、GB および擬剤 DIMP および DMMP のラマン散乱断面積励起波長依存性を実験的に調査した。 DMMP は、363.8 nm までの励起波長において断面積の前期共鳴増強を示さなかった。 363.8 nm の励起で、DIMP および GB の P-C 伸縮モードおよび GA の C-N 伸縮の増強が観察された。 神経剤のラマン強度を優位に高めるためにはより短波長での励起が必要である。 リモートセンシングへの応用では、短波長域の観測は大気透過率の減少が課題となる。 	<p>[神経剤] GA、VX、HD、GB DIMP、DMMP (擬剤)</p> <p>共鳴ラマン分光法 [光源] ・514.5、488.0、457.9、363.8 nm : Ar⁺ レーザ (Coherent/Innova12) [分光器] ・Spex/Ramalog spectrometer [検出器] ・PMT (RCA 31034A) + フォトンカウンティング</p>
3	Ultraviolet Raman spectra and cross-sections of the G-series nerve agents (G-シリーズ神経剤の紫外ラマンスペクトルおよび散乱断面積) Applied Spectroscopy	2008 U. S. A. Steven D. Christesen, Jay Pendell Jones, Joseph M. Lochner, and Aaron M. Hyre U. S. Army Edgewood Chemical Biological Center (米軍エッジウッド化学生物学センター)	<ul style="list-style-type: none"> 紫外ラマン分光法は、物体表面の化学物質汚染の検出に適用されている。 G シリーズ神経剤および麻酔剤 (DIMP) の紫外ラマンスペクトルを測定した。 248 nm および 262 nm、ならびにそれらの UV ラマンおよび UV 吸収断面計測し、GA のみが優位な前期共鳴増強を示した。 262 nm から 248 nm へ励起波長の短くすることで、サンプルの蛍光によるバックグラウンドからラマンスペクトルをシフトさせることができ、検出能力が改善される。 	<p>[神経剤] G シリーズ DIMP (擬剤)</p> <p>共鳴ラマン分光法 [光源] 40 mW ・514.5, 488.0, 457.9, 363.8, 248.5 nm : Ar⁺ レーザ (Coherent/I300C Motofred) ・262nm : Nd:YLF レーザ 4 ω (CrystaLaser) [分光器] ・$\Delta\lambda=4 \text{ cm}^{-1}$ ・VIS-UV : EIC Lab. / エシエル分光器 at 248 nm ・シングル (Spex/270M) ・785 nm : EIC Lab. / NIR700 [検出器] ・電子冷却型 CCD 検出器 (Andor) at 248 nm ・Liq. N₂ 冷却型 CCD 検出器</p>

表 25 先行技術：微生物等

No.	題名・媒体	発行年・国名・著者・所属	概要	対象物・計測手法・装置構成
1	A resonance Raman method for the rapid detection and identification of algae in water (水中における藻類の迅速な検出と同定のための共鳴ラマン法) Applied Spectroscopy	1983 U. S. A. S. K. Brahma, P. E. Hargraves, W. F. Howard, Jr., and W. H. Nelson University of Rhode Island (ロードアイランド大学)	<ul style="list-style-type: none"> 海洋プランクトンの共鳴ラマンスペクトルを計測した。 488 nm または 457.9 nm で得られたスペクトルは、藻類クラスレベルおよび、属レベルでもクロンを区別するのに十分である。 カロテノイド色素の ν (c=c) および ν (c-c) に関連して、1527、1158 cm^{-1} 付近で最も強いピークが生じる。 クロフィルのピークもかなり顕著である。 この技術の感度および迅速性は、遠隔検知用途において有用であり得ることを示唆している。 	<p>[微生物] 海洋プランクトン</p> <p>共鳴ラマン分光法 [光源] ・Ar⁺レーザー (Laser Innovations/Coherent Radiation Model1401) ・Ar⁺レーザー (Spectra-Physics/Model164) [分光器] ・Spex/Model1401 ・Jarrell-Ash 25-400 [検出器] ・フォトンカウンティングシステム</p>
2	An Ultraviolet (242 nm Excitation) Resonance Raman Study of Live Bacteria and Bacterial Components (生菌および細菌成分の紫外 (242nm 励起) 共鳴ラマン計測) Applied Spectroscopy	1987 U. S. A. R. A. Dalterio, W. H. Nelson, D. Britt, and J. F. Sperry University of Rhode Island (ロードアイランド大学)	<ul style="list-style-type: none"> 5 種類の細菌の共鳴ラマンスペクトルを計測した。 再現性の高いラマンスペクトルは、ピークの強度とエネルギーの両方に大きな違いを示した。 このようなスペクトルは、各タイプの生物に存在する固有のフィンガープリントを提供する。 おそらく、242 nm 放射線によって励起されるスペクトルの特徴の多くは、細胞 RNA、DNA、およびアミノ酸チロシンおよびトリプトファンから生じる。 バックグラウンド蛍光はごくわずかである。 	<p>[菌類] (病原菌) 枯草菌 エンテロバクター・クロアカ シュードモナス・フルオレッセン 表皮ブドウ球菌</p> <p>共鳴ラマン分光法 [光源] ・波長可変色素レーザー (Spectra-Physics/Quanta-Ray DCR-1A, PDL-2+WEX) ・Nd:YAG レーザ (Spectra-Physics/Quanta-Ray) [分光器] ・シングル (Spex/Model11702、3600 Lines/mm) [検出器] ・PMT (HAMAMATSU/R166UH)</p>
3	UV resonance Raman spectra of bacteria, bacterial spores, protoplasts and calcium dipicolinate (細菌、細菌孢子、プロトプラストおよびジピコリン酸カルシウムの UV 共鳴ラマンスペクトル) Microbiological Methods II	1990 U. S. A. R Manoharan, E Ghiamati, RA Dalterio, K. A. Britton, W. H. Nelson and J. F. Sperry University of Rhode Island (ロードアイランド大学)	<ul style="list-style-type: none"> 菌類の共鳴ラマンスペクトルを計測した。 4 種の菌について、それぞれ 222.65、230.72、242.39、250.96 nm 励起において共鳴ラマンスペクトルが得られた。 251 nm 励起で、細菌の核酸スペクトルが選択的に得られる。 核酸もまた、242 nm の光によって強く励起されるが、その波長で芳香族アミノ酸のスペクトルが検出される。 芳香族アミノ酸スペクトルは、専ら 231 nm で観察され、222 nm 励起でいくつかの新しい強い核酸のピークと共に現れる。 これらの結果は、菌類の迅速な同定方法の基礎技術として応用できる、細菌の固有の共鳴ラマンスペクトルが生じることを示唆している。 	<p>[菌類] (病原菌) 枯草菌 エンテロバクター・クロアカ シュードモナス・フルオレッセン 表皮ブドウ球菌</p> <p>共鳴ラマン分光法 (装置構成の記載なし)</p>

表 25 先行技術：微生物等（続き）

No.	題名・媒体	発行年・国名・ 著者・所属	概要	対象物・計測手法・装置構成
4	Differentiating bacterial spores from hoax materials by Raman Spectroscopy (ラマン分光法によ る細菌胞子と偽物質 の判別) Proceedings of the SPIE	2004 U. K. Stuart Farquharson and Wayne Smith Real-Time Analyzers (リアルタイムアナ ライザーズ社)	<ul style="list-style-type: none"> 炭疽菌、および偽物質として使用される可能性のある 30 の一般的な物質のラマンスペクトルを計測した。 785 nm または 1064 nm で励起した場合のラマンスペクトルを比較した。 郵便物内の炭疽菌を識別子、偽物質であればその成分を同定できる可能性がある。 	[菌類・粉体] 炭疽菌 その擬剤 共鳴ラマン分光法 (装置構成の記載なし)

表 26 先行技術：爆薬

No.	題名・媒体	発行年・国名・著者・所属	概要	対象物・計測手法・装置構成
1	Absolute Raman cross-sections of some explosives: Trend to UV (爆薬のラマン散乱断面積：紫外域での傾向) Optical Materials	2007 Israel L. Nagliab, M. Gafta, Y. Flegerc, M. Rosenbluhc Tel Aviv University (テルアビブ大学)	<ul style="list-style-type: none"> 爆薬の紫外域におけるラマン散乱断面積を計測。 対象として全ての爆発性物質について、紫外領域における顕著な前共鳴増強が観測された。 ラマン散乱信号は、532 nm 励起と比較して、248 nmUV 励起で 100~200 倍強力である。 したがって、爆発物の遠隔検出のための IR-VIS 励起ラマンと比較して有利である。 一部の条件では、ν_4 則から外れ信号が低下した。 多数の電子遷移が分子分極率に寄与し、ある遷移の部分的な相殺による可能性がある。 或いは紫外光励起によりサンプルが消失した可能性がある。 	[爆薬] NO ₃ 、硝酸アンモニウム、RDX、TNT、PETN、TATP 共鳴ラマン分光法 [光源] ・Nd:YAG レーザ (2ω 、 3ω 、 4ω) ・エキシマレーザ (248 nm) ・OPO (700~500nm、260~266 nm、245~249nm) 0.5~1.0 mJ、6 ns [分光器] ・シングル (Oriel Instruments/260i) [検出器] ・ICCD 検出器 (Andor/iStar) $\Delta\lambda=10\text{cm}^{-1}$
2	Deep Ultraviolet Resonance Raman Excitation Enables Explosives Detection (深紫外共鳴ラマン励起による爆薬検出) Applied Spectroscopy	2010 U. S. A. David D. Tuschel, Aleksandr V. Mikhonin, Brian E. Lemoff, and Sanford A. Asher University of Pittsburgh (ピッツバーグ大学)	<ul style="list-style-type: none"> 爆薬の 229 nm 励起 UV ラマン散乱断面積を測定した。 229 nm 励起のラマン散乱断面積は、近赤外および可視スペクトル領域で励起されたものよりも 1000 倍大きい。 深紫外共鳴ラマン分光法は、10 億分の 1 (ppb) の濃度で爆薬を検出することを可能にし、爆薬のスタンドオフ分光検出に有用である可能性がある。 	[爆薬] TNT、PETN、RDX、HMX 硝酸アンモニウム溶液 共鳴ラマン分光法 (装置構成の記載なし)

表 26 先行技術：爆薬（続き）

No.	題名・媒体	発行年・国名・著者・所属	概要	対象物・計測手法・装置構成
3	Deep-Ultraviolet Resonance Raman Excitation Profiles of NH ₄ NO ₃ , PETN, TNT, HMX, and RDX (NH ₄ NO ₃ , PETN, TNT, HMX, RDX の深紫外共鳴ラマン励起プロファイル) Applied Spectroscopy	2012 U. S. A. Manash Ghosh, Luling Wang, Sanford A. Asher University of Pittsburgh (ピッツバーグ大学)	<ul style="list-style-type: none"> 爆薬の紫外共鳴ラマン散乱断面積は、励起波長が 204 nm へ低下するにつれ劇的に増加する。 NH₄NO₃, PETN, および RDX は、204 nm の励起によって最も強く増強され、TNT および HMX の最適励起波長は約 230 nm である。 TNT の励起プロファイルは、およそその吸収プロファイルに従う。 各爆発で励起プロファイルが異なり、これは多重励起波長スペクトルが重複していないことを示し、存在する種についての追加情報を提供することができる。 これらの結果は、爆薬同定のためのスタンドオフ深紫外ラマン法の開発が有望であることを示している。 	<p>[爆薬] NH₄NO₃, PETN, TNT, HMX RDX</p> <p>共鳴ラマン分光法・150° 後方散乱計測</p> <p>[光源] ・229, 244, 257 nm (CW) : Ar⁺レーザ (Coherent/Innova 300 FREd+2 倍波結晶) ・204 nm : Nd:YAG レーザ 3ω (Coherent/Infinity, 100 Hz, 3 ns) +ラマンセル⇒5 次アンチストークス光</p> <p>[分光器] ・トリプルスペクトロメータ (Jobin Yvon/SPEX1877) ・ダブルモノクロメータ (Jobin Yvon/SPEX1401) at 204nm</p> <p>[検出器] ・Liq. N₂ 冷却 CCD 検出器 (Prinston Instruments/Spec-10:400B)</p> <p>[ソフトウェア] ・データ取得 : Winspec/Roper Scientific ・解析 : Grams/32 AI 8.0/Thermo Electron Corporation</p>
4	Stand-off detection of explosives vapors by resonance-enhanced Raman spectroscopy (共鳴増強ラマン分光法による爆薬蒸気のスタンドオフ検出) Proceedings of the SPIE	2013 Sweden Johansson, Ida; Ceco, Ema; Ehlerding, Anneli; Östmark, Henric Swedish Defence Research Agency (スウェーデン国防総省)	<ul style="list-style-type: none"> 共鳴ラマン分光法に基づくスタンドオフ蒸気検出システム RRS-LIDAR の開発に向けた基礎研究を行っている。 現在、11~13 m のスタンドオフ距離で屋外でニトロメタンおよびモノニトロトルエンの蒸気を検出を確認した。 照射波長および試料濃度に対するシグナル依存性を、実験的に検証した。 試料蒸気からの後方散乱ラマン信号を望遠鏡で収集し、円形スリット光ファイバを使用して、収集した光を最小損失で分光器に伝送した。 ニトロメタンの断面積が、532 nm の値と比較して、220 nm 励起では 30,700 倍を超える共鳴増強を示すことを検証した。 これらの結果は、試料濃度の低下が、試料中の吸収および自己吸収の減少のために、検出感度にプラスの効果となることを示す。 	<p>[爆薬 (Vapor)] ニトロメタン モノニトロトルエン</p> <p>共鳴ラマンライダ (検知距離 13 m、応答時間 100 s)</p> <p>[光源] ・波長可変レーザ (Nd:YAG レーザ 3ω, 6 ns, 10 Hz, 2~5 mJ+OPO) ・Nd:YAG レーザ 4ω</p> <p>[望遠鏡] ・集光レンズ開口 55 mm</p> <p>[分光器] ・ツェルニ・ターナ (2400 Lines/mm)、スペクトルレンジ 1000~3000cm⁻¹</p> <p>[検出器] ・ICCD 検出器</p>

表 26 先行技術：爆薬（続き）

No.	題名・媒体	発行年・国名・著者・所属	概要	対象物・計測手法・装置構成
5	Review of explosive detection methodologies and the emergence of standoff deep UV resonance Raman (深紫外共鳴ラマンによる爆発物の検出手法) Raman Spectroscopy	2016 U. S. A. Katie L. Gares, Kyle T. Hufziger, Sergei V. Bykov and Sanford A. Asher University of Pittsburgh (ピッツバーグ大学)	<ul style="list-style-type: none"> UV 励起された爆発物のラマン共鳴増強を調べることにより、スタンドオフ DUVRR 法を開発している。 数多くの爆発物の検出に最適な励起波長を決定した。 UV 励起は、爆薬の UVRR スペクトルの変化を生じる光化学を引き起こす。 爆薬の光化学効果を調べ、光化学変化に由来するスペクトル変化を特定した。 分光器とレーザの最近の改良により、ハイスループットのスタンドオフ UV ラマン計測器の開発が可能になった。 直径 5cm の集光レンズを使用して 2.2 m のスタンドオフ距離で、高分解能・高スループット Echelle 分光器により、NaNO₃ の検出限界 100 μg/min が実現できる。 今後は、最近開発された深紫外光結晶を利用した爆発物検出用のスタンドオフラマンイメージングシステムを開発する。 	<p>[爆薬] TNT、RDX、NaNO₃、NH₄NO₃</p> <p>共鳴ラマンライダ（検知距離 2.2 m）</p> <p>[光源] ・ Nd:YVO₄ レーザ（213 nm、15 ns、30 kHz、30 mW/cm²）</p> <p>[集光レンズ] ・ 口径 5 cm</p> <p>[分光器] ・ 高分散エシエル分光器</p>
6	Portable Deep-Ultraviolet (DUV) Raman for Standoff Detection (スタンドオフ検出のためのポータブル深紫外線 (DUV) ラマン) Applied Spectroscopy	2016 U. S. A. Adam J. Hopkins, Justin L. Cooper, Luisa T.M. Profeta Alakai Defense Systems	<p>Alakai Defense Systems 社製/PRIED (Portable Raman Improvised Explosive Detector) について</p> <ul style="list-style-type: none"> 人が携帯可能な紫外線ラマン分光システムを開発した。 ポータブルラマン爆発物検出器は、爆発物、麻薬等を対象とするが、それらに限定されない、エンドユーザーに関心のある化学物質の迅速なスタンドオフ検出を提供するように設計された。 既存の当社製品と比較して、麻薬製造に関連するいくつかの共通材料、ならびにコカインおよびヘロインに関するスペクトルおよび機器性能データを示した。 	<p>[爆薬等] ・ 固体・液体 ・ 麻薬等</p> <p>DUV ラマンライダ (検知範囲 10m)</p> <p>[光源] ・ Nd:YLF レーザ 4 ω (262 nm、10 ns、数 kHz)</p> <p>[分光器] ・ 小型分光器</p> <p>[集光レンズ] ・ 口径 101 mm</p> <p>[検出器] ・ ICCD 検出器</p>

1-b-4 ガスの共鳴ラマンスペクトル計測

1-b-4-1 SO₂の共鳴ラマンスペクトル計測

(1) SO₂の紫外吸収スペクトル

ここでは、1-b-1-2にて述べたSO₂の紫外吸収スペクトルの詳細について述べる。

対象物質の共鳴励起波長は、その電子遷移エネルギー即ち、紫外可視吸収スペクトルから予測することができる。図 62 に SO₂ の紫外吸収スペクトルを示す。SO₂ の電子吸収帯は、深紫外波長域の長波長側に $\tilde{A}(^1B_1)$ 電子吸収帯 (260~340 nm)、短波長側に $\tilde{C}(^1B_2)$ 電子吸収帯 (180~235 nm) の二つのバンドが存在する。吸収断面積は $\tilde{C}(^1B_2)$ 電子吸収帯が大きく、 $\tilde{A}(^1B_1)$ 電子吸収帯に対してピーク波長において 8 倍程度となる。これらのバンド内に位置する波長により SO₂ を励起し、共鳴ラマンスペクトルを観測した。

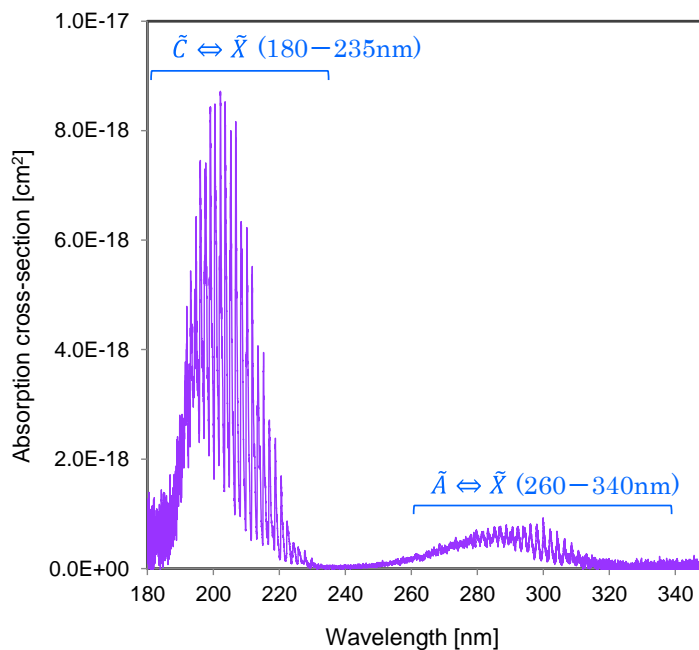


図 62 SO₂の電子吸収帯

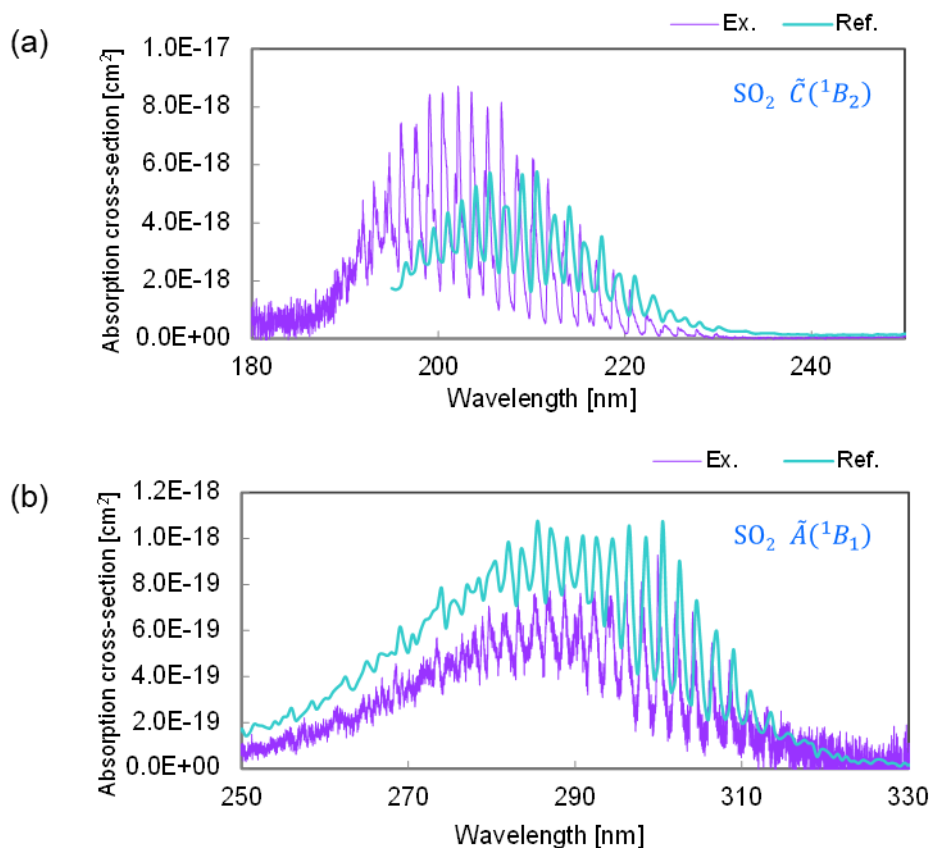


図 63 SO₂ の電子吸収帯の文献値との比較[30]
 (a) $\tilde{C}(^1B_2)$ 電子吸収帯、(b) $\tilde{A}(^1B_1)$ 電子吸収帯

図 63 は実験により取得した図 62 の紫外吸収スペクトルを文献値と比較したものである。いずれの吸収帯についても、ピーク波長、吸収断面積共に概ね一致している。文献データによって吸収パターンのピークとボトムのギャップが異なるのは、分光器の波長分解能が異なるためである。詳細に見ると、ピーク波長に 1 nm 以下程度の僅かなズレが確認できる。特に SO₂ のように吸収断面積の変化が大きい物質については、共鳴ラマンスペクトルを観測する分光検出器を用いて取得した紫外吸収スペクトルに基づき、励起波長を設定する必要がある。

(2) SO₂ の共鳴ラマンスペクトル

図 64 に SO₂ の非共鳴ラマンスペクトル計測結果を示す。励起条件は波長 355 nm、パルスエネルギー 100 mJ である。SO₂ のラマンシフトは 1151.5 cm⁻¹ であり、これは SO₂ の振動モード(1, 0, 0)に帰属するものである。また、非共鳴条件では単峰のスペクトル形状を示す。

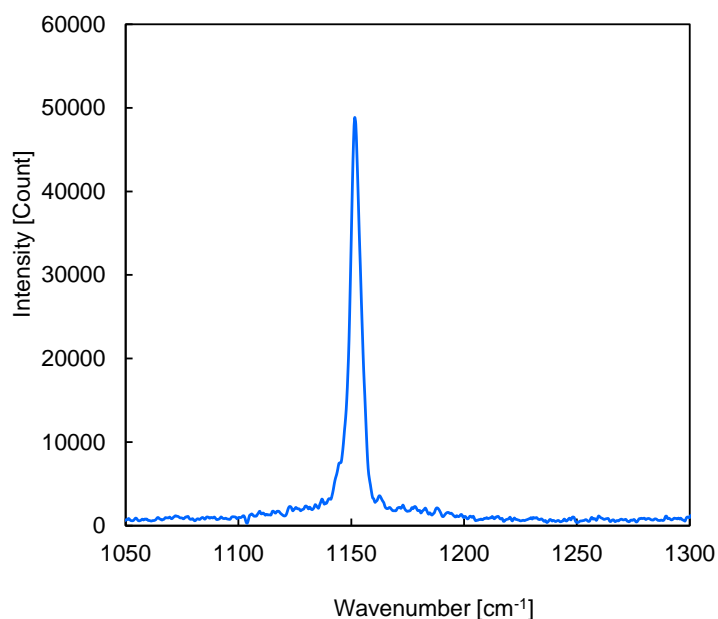


図 64 SO₂の非共鳴ラマンスペクトル

これに対し、図 65 に、 $\tilde{C}(^1B_2)$ バンドにおける吸収断面積のピークの一つである 216.98 nm と、その近傍で吸収断面積のボトムとなる 218.51 nm、及びその中間点として 217.75 nm でそれぞれ励起した場合の共鳴ラマンスペクトル計測結果事例を示す。

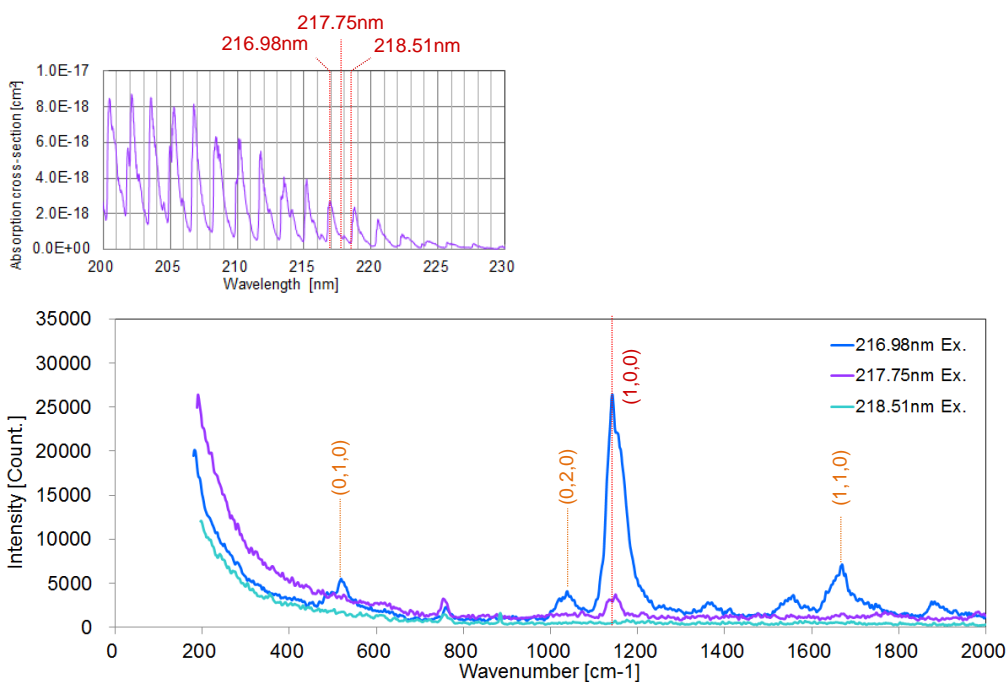


図 65 SO₂の $\tilde{C}(^1B_2)$ バンド共鳴ラマンスペクトル計測結果解析

218.51 nm 励起では、SO₂のラマンスペクトルはほぼ観測することができない。一方、216.98 nm 励起では SO₂の振動モード(1, 0, 0)に帰属する極めて強いラマンスペクトルのピーク (1151 cm⁻¹) が観測された。また、非共鳴条件では観測されない他の振動モードに帰属するスペクトルも観測されている。217.75 nm 励起においても、ラマン散乱光強度

の増強が確認できるが、その程度は 216.98 nm 励起と比較すると大幅に低い。また、励起波長によって出現するピークのパターンやその強度比が異なる。

$\tilde{C}(^1B_2)$ バンドに対し、波長 196~220 nm で励起した場合における SO₂ の励起プロファイルを図 66 に示す。

平面の2軸はラマンシフトと励起レーザ波長であり、鉛直軸は散乱強度を示している。これらのデータは、励起レーザ出力や検出器の増幅率等を補正し、散乱強度は散乱断面積に対応する値となっている。このように、共鳴ラマン散乱光を観測することにより、信号強度の大幅な増強のみならず、一種の物質を特定するための情報が大幅に増加する。

図 67 は、SO₂ の励起プロファイルと電子吸収パターンの比較である。ラマン信号強度の増強度は、吸収断面積の強弱に追従していることがわかる。また、 $\tilde{C}(^1B_2)$ 電子吸収帯励起においてラマンシフト 1151 cm⁻¹ の散乱強度は、非共鳴条件 (355 nm 励起) と比較して、最大 4×10^4 倍であった。また、図 68 に同じくラマンシフト 1151 cm⁻¹ のピークを用いて計測した、共鳴ラマン信号強度の SO₂ 濃度依存性を示す。

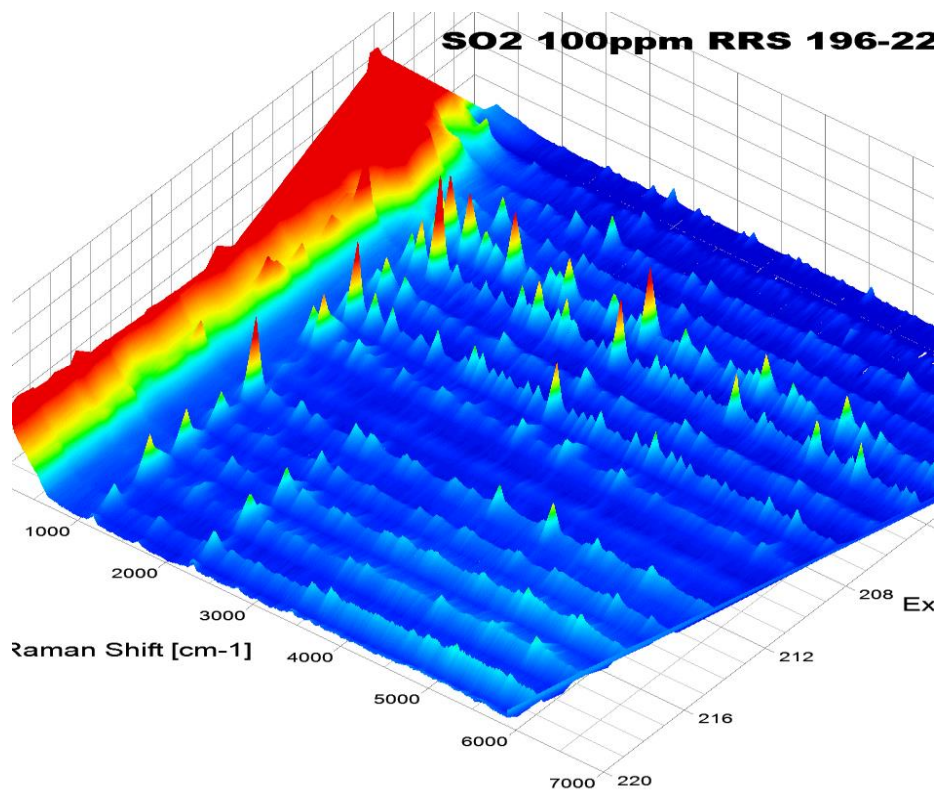


図 66 SO₂ の $\tilde{C}(^1B_2)$ バンド共鳴ラマン励起プロファイル

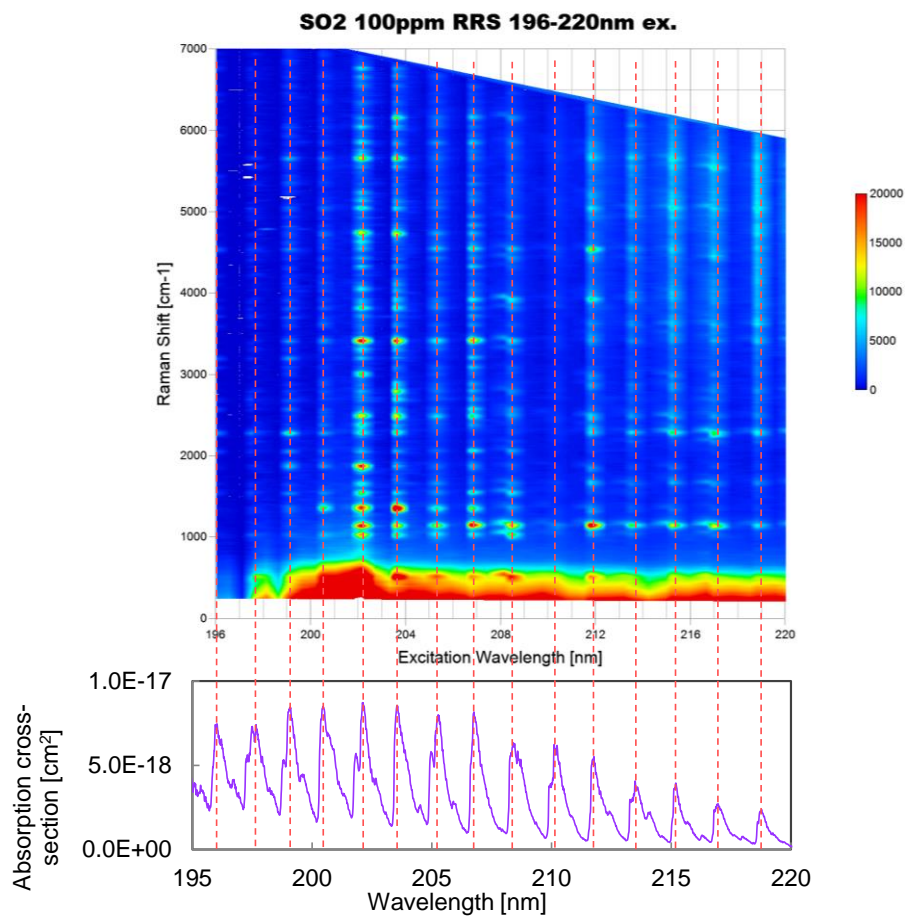


図 67 SO_2 の $\tilde{C}(^1B_2)$ バンド共鳴ラマン励起プロファイルと電子吸収帯の相関

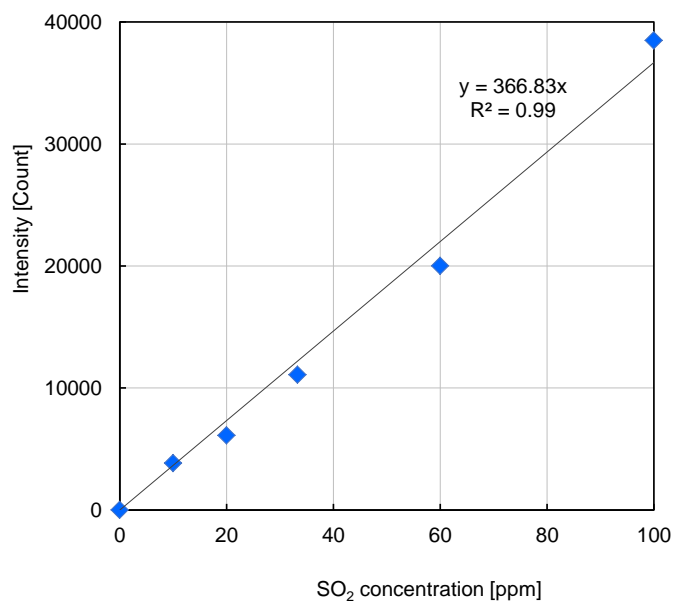


図 68 共鳴ラマン信号強度の SO_2 濃度依存性

本実験において、SO₂濃度と共鳴ラマン散乱光強度は良好な線形の相関を示した。

次に、 $\tilde{A}(^1B_1)$ 電子吸収帯について共鳴ラマンスペクトルの計測を行った。図 69 に計測結果事例を示す。

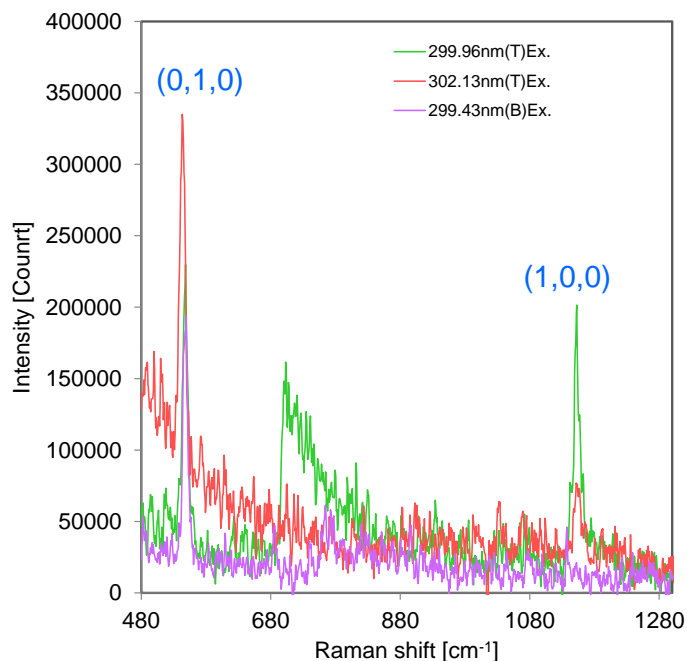


図 69 SO₂の $\tilde{A}(^1B_1)$ バンド共鳴ラマンスペクトル計測結果事例

$\tilde{A}(^1B_1)$ 電子吸収帯においては、共鳴ラマン散乱と共に強い蛍光が観測された。多くの励起条件において、蛍光強度の影響により共鳴ラマンスペクトルの観測が困難であったが、図 69 に示すように、299～302 nm の波長域において比較的明確に共鳴ラマンスペクトルが観測された。本実験では、1151 cm⁻¹に振動モード(1, 0, 0)に帰属する強いラマンスペクトルのピークが認められ、 $\tilde{C}(^1B_2)$ 電子吸収帯励起の場合と同様に、励起波長によりスペクトルパターンが変化することを確認した。

図 70 は $\tilde{A}(^1B_1)$ バンドに対し、波長 266 nm から 315 nm で励起した場合における SO₂ の励起プロファイルである。顕著なピークは励起波長の変化に伴い波数がシフトしていることがわかる。図 71 は図 70 の波数軸を波長表記としたものである。励起波長の変化に対し、スペクトルのピーク波長は固定されていることがわかる。これは、ここに観測されている現象がレーザー誘起蛍光であることを意味している。即ち、 $\tilde{A}(^1B_1)$ 電子吸収帯においては、共鳴効果によるラマン散乱光の増強は生じるものの、レーザー誘起蛍光の発現がより顕著であり、共鳴ラマンスペクトルの観測に用いることができる波長域はごく限られた範囲となる。したがって、 $\tilde{A}(^1B_1)$ 電子吸収帯を利用して SO₂ を計測する場合、前述の蛍光の影響が少ない 299～302 nm の波長域における共鳴ラマンスペクトルを観測するか、これらの蛍光の励起プロファイルを利用する方法が考えられる。

$\tilde{A}(^1B_1)$ 電子吸収帯励起において、ラマンシフト 1151 cm⁻¹ の散乱強度は、非共鳴条件 (355 nm 励起) と比較して、最大 8×10^2 倍であり、 $\tilde{C}(^1B_2)$ バンドと比較して 2 桁程度低い倍率となった。このことから、電子吸収帯における吸収断面積と共鳴による増強度に相関性が認められると言える。

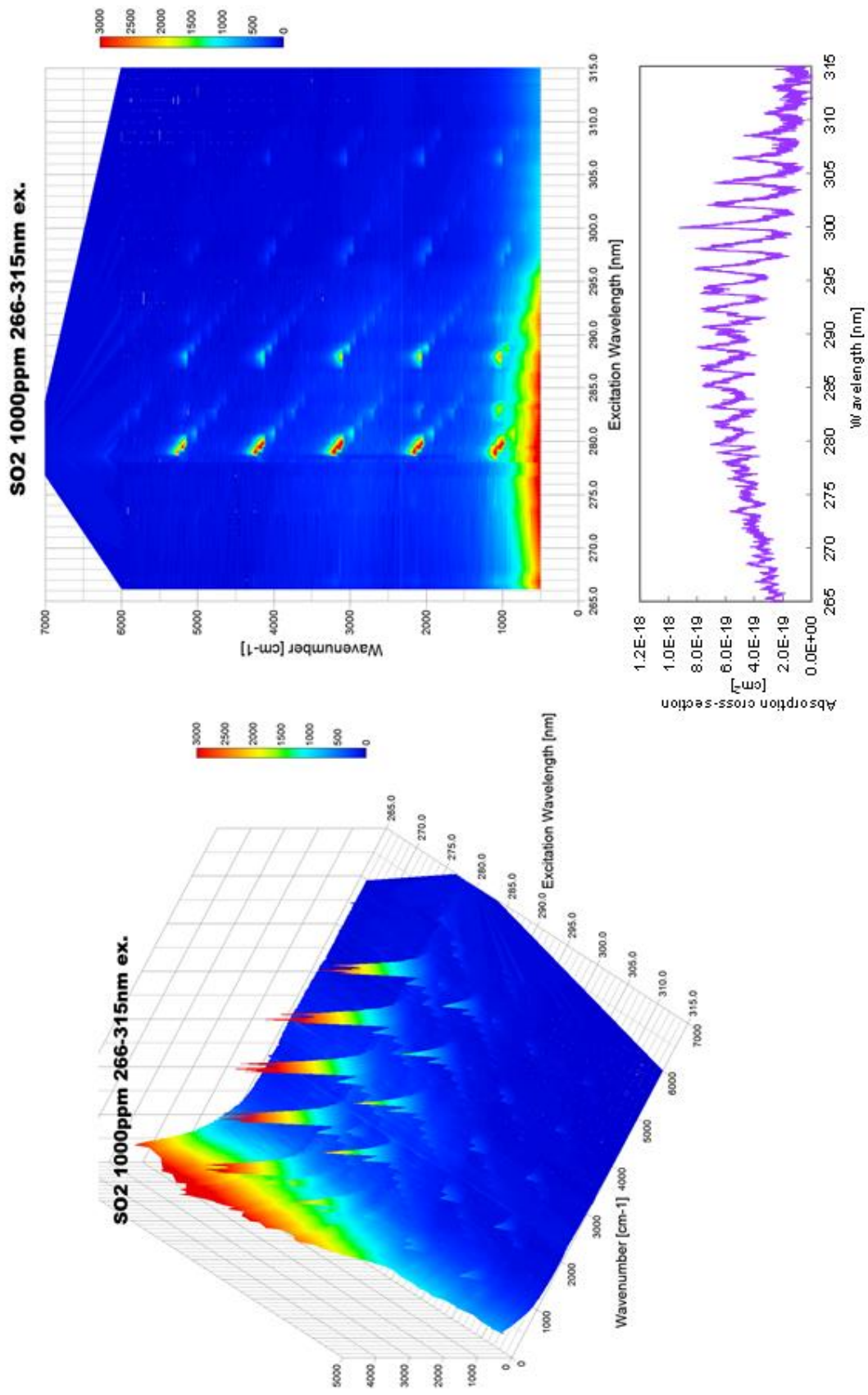


図 70 SO₂ の $\tilde{A}(^1B_1)$ バンド共鳴ラマン励起プロファイル (波数表示)

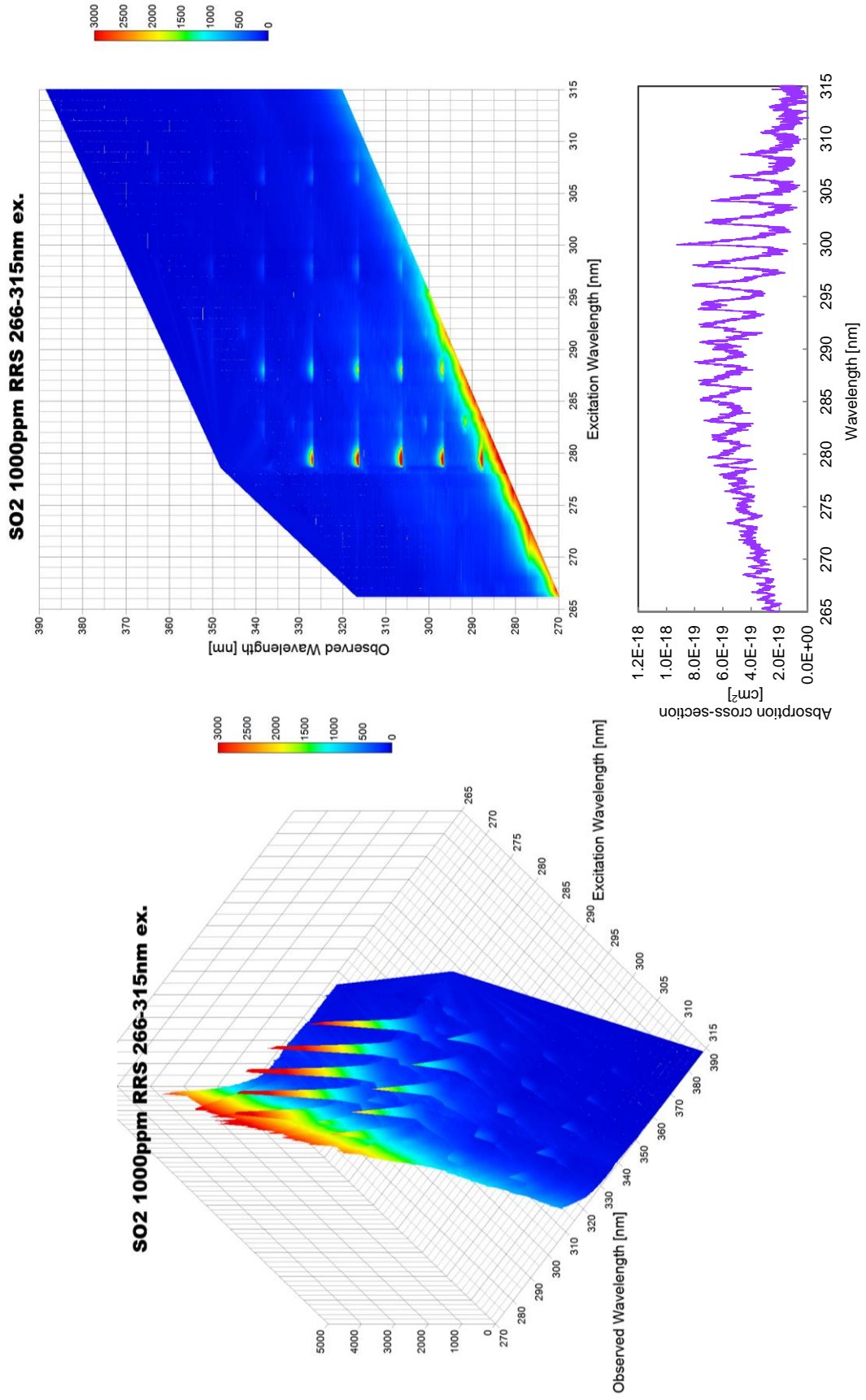


図 71 SO₂の $\tilde{A}(1B_1^+)$ バンド共鳴ラマン励起プロファイル (波長表示)

1-b-4-2 NH₃の共鳴ラマンスペクトル計測

(1) NH₃の紫外吸収スペクトル

ここでは、1-b-1-2にて述べたNH₃の紫外吸収スペクトルの詳細について述べる。

図 72 に、実測したNH₃の紫外吸収スペクトルを示す。

NH₃の電子吸収帯は、220 nm以下の深紫外域に存在し、SO₂よりも粗い櫛歯状の特徴的なパターンを示す。図 73 は文献値と比較した結果である。更に短波長まで観測すると、NH₃には二つの吸収バンドがあり、170~217 nmが $\tilde{A}(^1A_2'')$ 電子吸収帯、140~169 nmが $\tilde{B}(^1E'')$ 電子吸収帯である。本研究では長波長側の $\tilde{A}(^1A_2'')$ 電子吸収帯のみを対象とする。文献値と比較すると、吸収断面積のパターンはほぼ一致している。一方で、吸収断面積について見ると、特に短波長側のピーク値について実験結果が小さくなる傾向にあった。

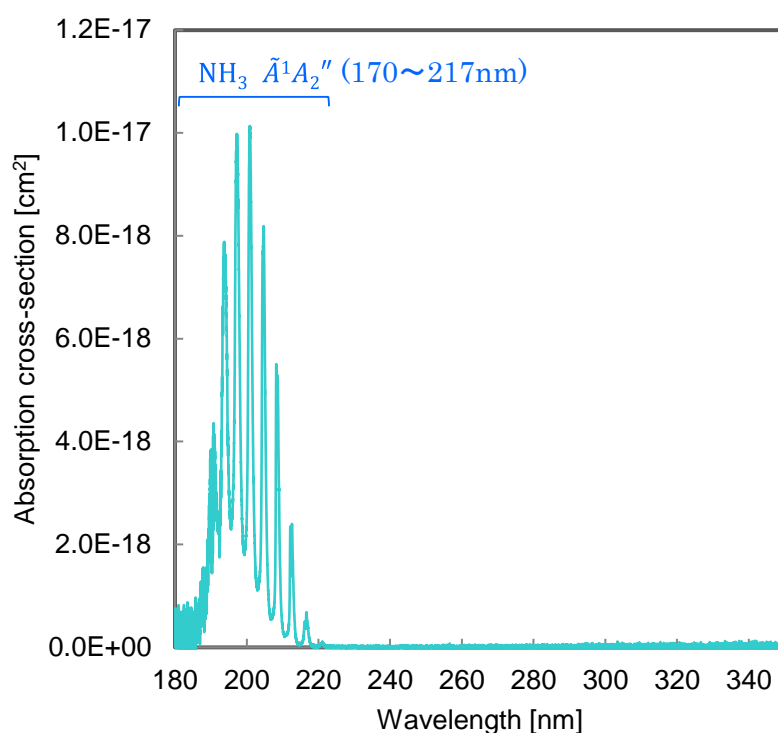


図 72 NH₃の電子吸収帯

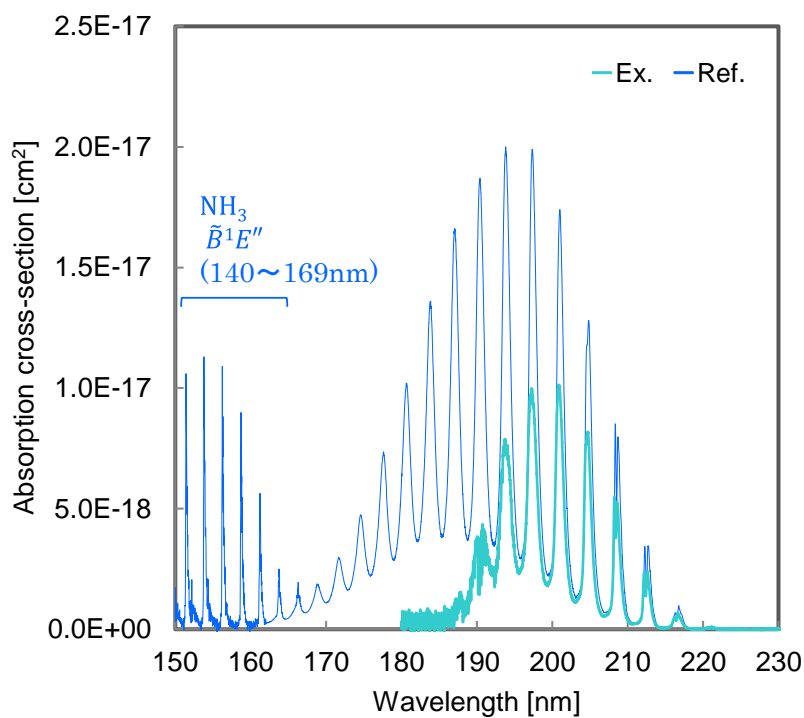


図 73 NH₃ の電子吸収帯の文献値との比較[31]

(2) NH₃ の共鳴ラマンスペクトル

図 74 に NH₃ の非共鳴ラマンスペクトルの計測結果を示す。励起条件は、波長 355 nm、パルスエネルギー 100 mJ である

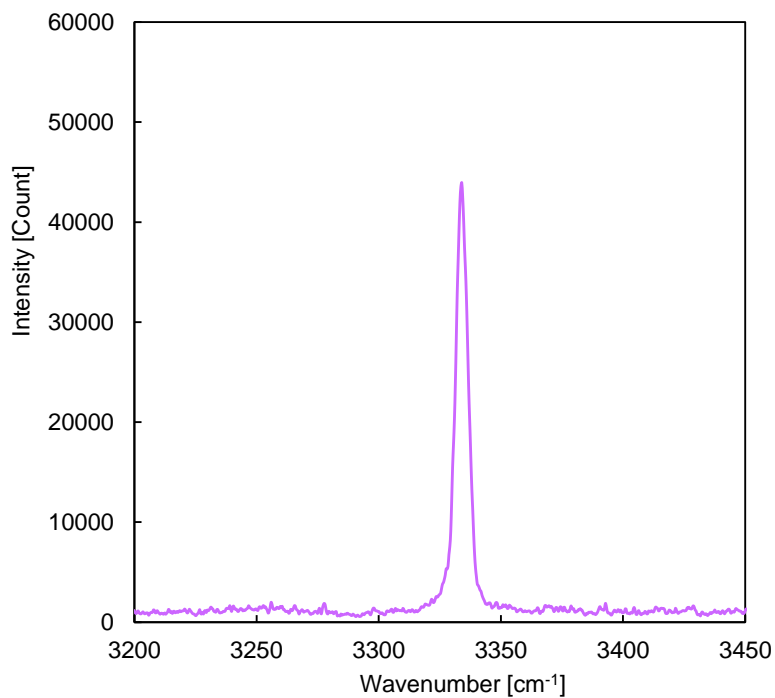


図 74 NH₃ の非共鳴ラマンスペクトル

NH₃のラマンシフトは3334 cm⁻¹であり、SO₂と同様に単峰のスペクトル形状を示す。

図 75 に NH₃ の共鳴ラマンスペクトル計測結果事例を示す。励起波長は $\tilde{A}(^1A_2)$ 電子吸収帯における長波長側から四番目の単峰のピークに注目し、ピークとボトムに相当する3点とした。

図 75 に示すこれらのスペクトルは、励起波長に依存せず固定された波数を示していることから、ラマンスペクトルであると考えられる。吸収のピーク波長においてラマンスペクトルの最も顕著な増強が観測され、SO₂と同様に、増強の程度は紫外吸収パターンに追従する傾向が確認された。また、非共鳴励起の場合のラマンシフトである(1, 0, 0)振動モードに由来する3334 cm⁻¹のピークの増強が顕著であった。

次に、 $\tilde{A}(^1A_2)$ 電子吸収帯における長波長側から二つ目の双峰のピークに注目し、励起波長はピークとボトムに相当する5点とした場合の結果を図 76 に示す。

この場合、共鳴ラマンスペクトル強度はSO₂と同様に吸収断面積の大きさに追従して変化する一方で、図 75 において観測されたピークとは異なるスペクトルの増強が顕著に現れ、(1, 0, 0)振動モードに帰属する3334 cm⁻¹でのピークは常時観測されないことがわかる。

図 77 は、NH₃の励起プロファイルと電子吸収パターンの比較である。ラマン信号強度の増強度は、吸収断面積の強弱に追従していることがわかる。

$\tilde{A}(^1A_2)$ 電子吸収帯励起においてラマンシフト 3334 cm⁻¹の散乱強度は、非共鳴条件(355 nm 励起)と比較して、最大8×10³倍であった。

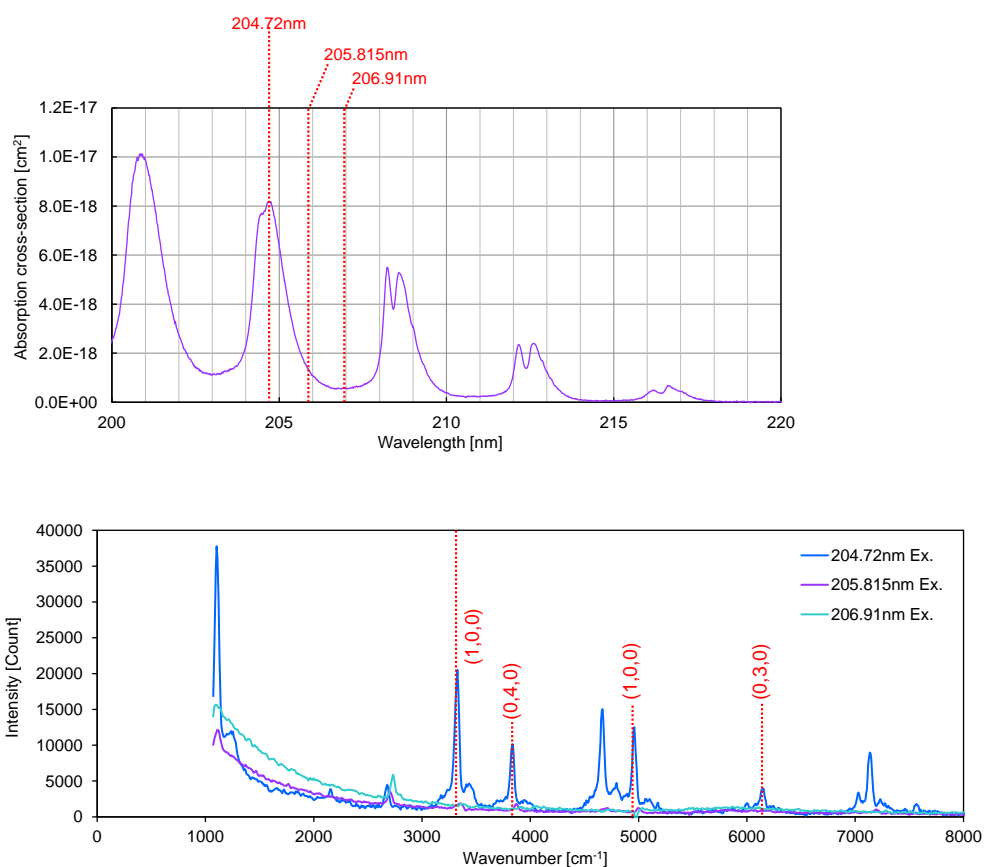


図 75 NH₃の $\tilde{A}(^1A_2)$ 電子吸収帯共鳴ラマンスペクトル計測結果事例①

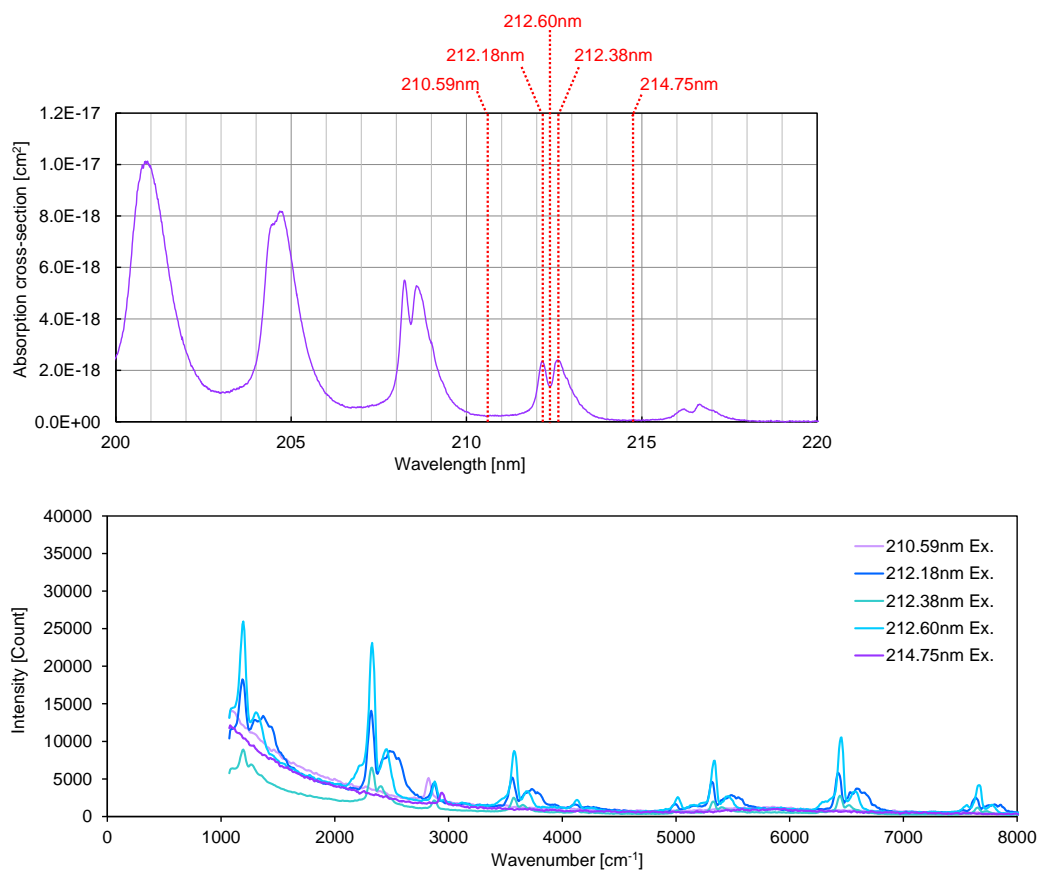


図 76 NH_3 の $\tilde{A}(^1A_2)$ 電子吸収帯共鳴ラマンスペクトル計測結果事例②

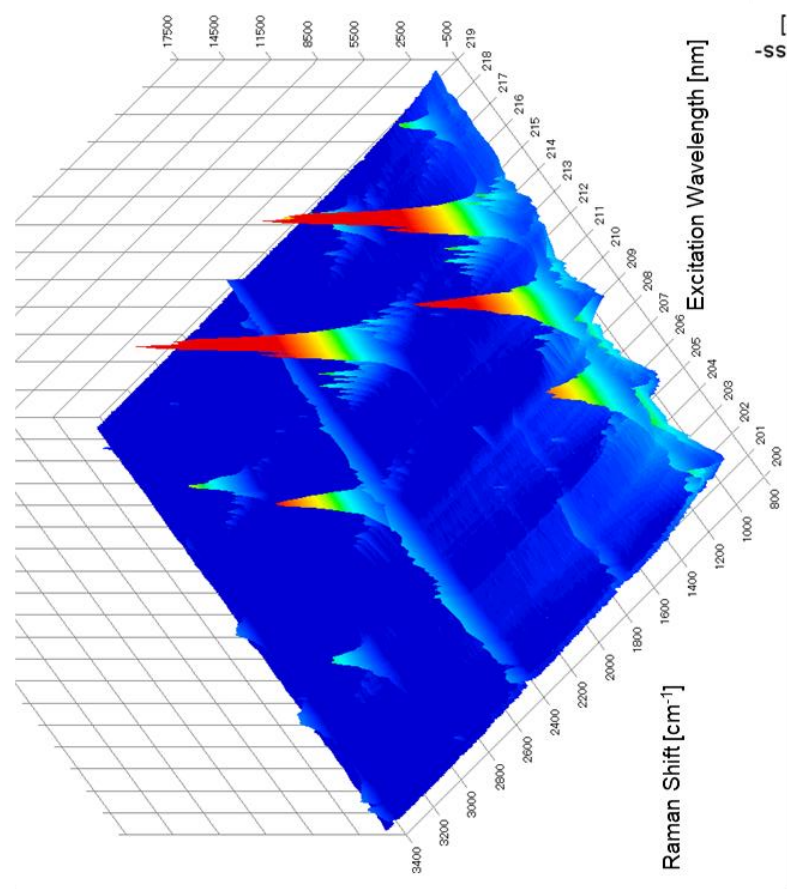
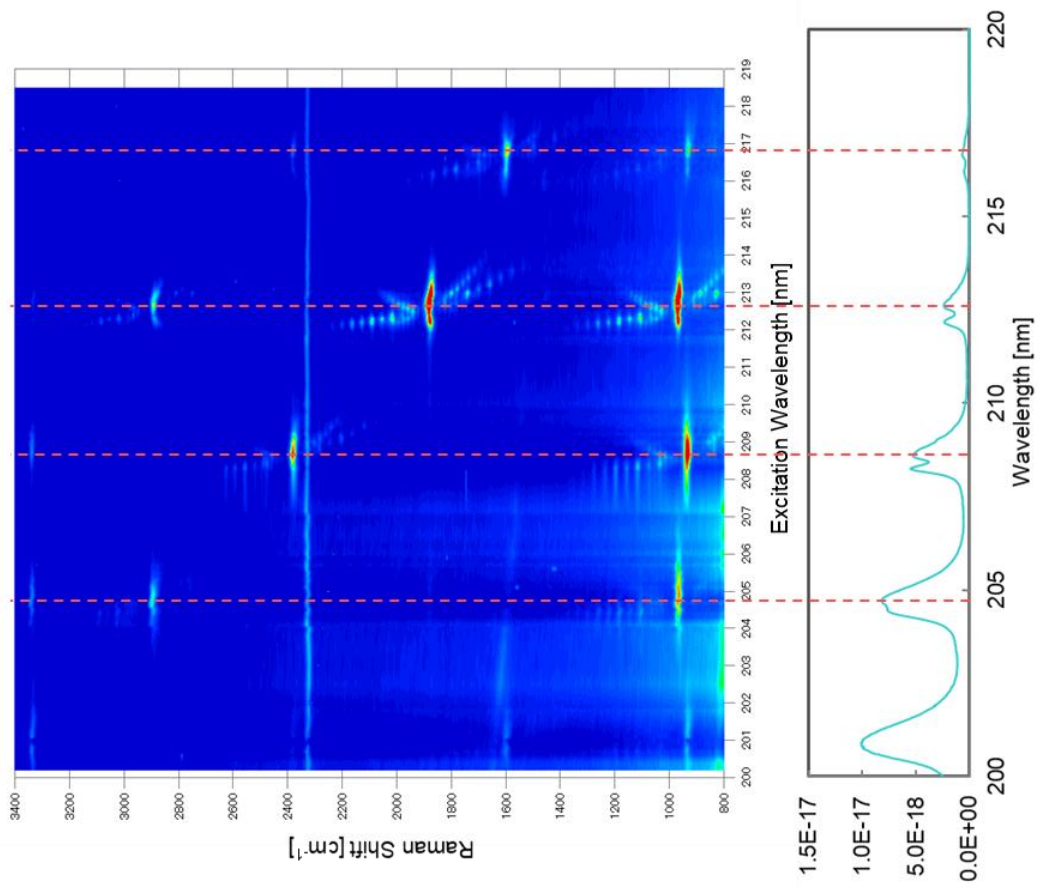


図 77 NH_3 の $\tilde{A}(1A_1')$ 共鳴ラマン励起プロファイル

1-b-5 有機リン系化合物の共鳴ラマンスペクトル計測

1-b-5-1 アセフェートの共鳴ラマンスペクトル計測

(1) アセフェートの紫外吸収スペクトル

ここでは、1-b-1-2 にて述べたアセフェートの紫外吸収スペクトルの詳細について述べる。

図 78 に、アセフェート 100 ppm 水溶液の紫外吸収スペクトル計測結果を示す。

アセフェートの電子吸収帯は、波長 250 nm 以下の深紫外領域において、比較的ブロードに広がっている。210~250 nm の範囲に、緩やかなピークが、210 nm 以下により急峻なピークが確認できる。

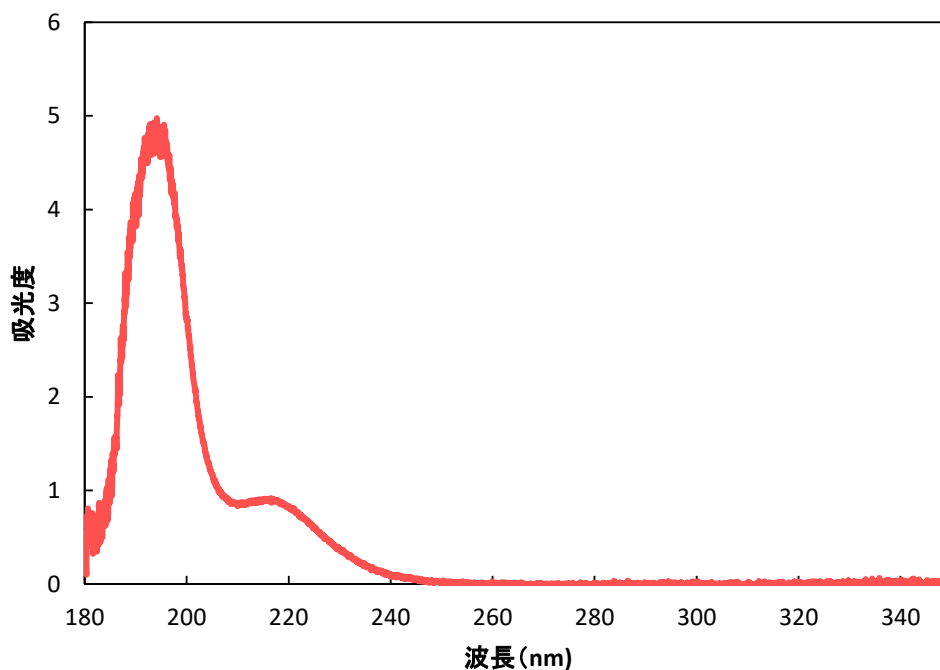


図 78 アセフェートの電子吸収帯

(2) アセフェート（水溶液）の共鳴ラマンスペクトル

1000 ppm アセフェート水溶液を試料とし、励起波長 208 nm で共鳴ラマンスペクトルを計測した結果を図 79 に示す。

700 cm^{-1} 付近、1250 cm^{-1} 付近、1700 cm^{-1} 付近にアセフェート由来と考えられるピークが確認できる。

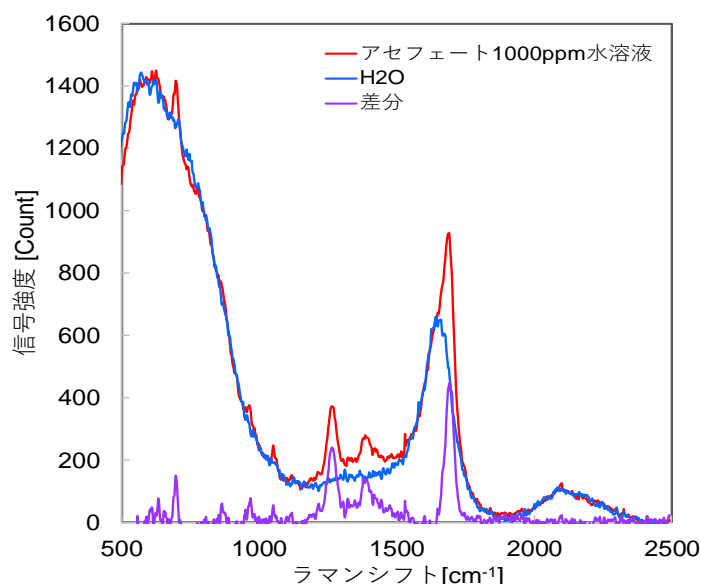


図 79 アセフェート水溶液の共鳴ラマンスペクトル (208 nm 励起)

共鳴によるラマンスペクトルの増強率を評価するため、ほぼ吸収がない (非共鳴) と考えられる波長 355 nm でもラマンスペクトル計測を行った。355 nm 励起によるアセフェート水溶液 (5000 ppm) のラマンスペクトル計測結果を図 80 に示す。

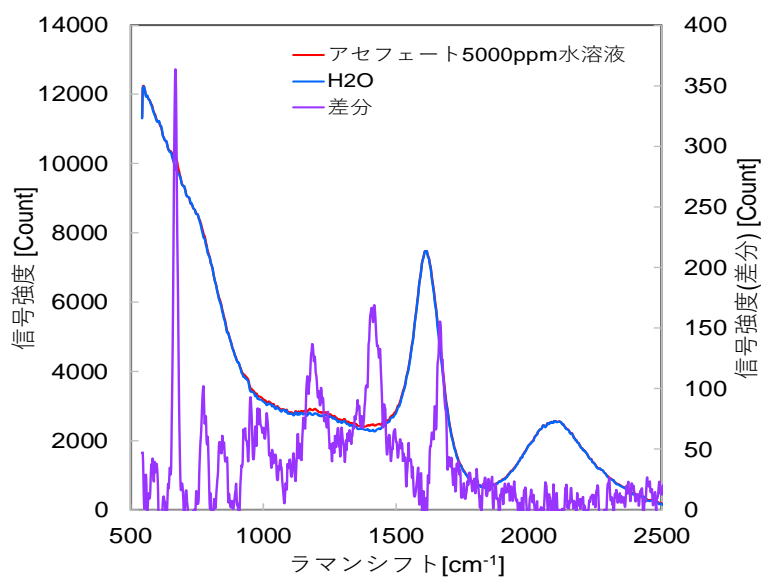


図 80 アセフェート水溶液の共鳴ラマンスペクトル (355 nm 励起)

355 nm 励起の場合にはラマンスペクトルの強度が小さいが、 H_2O のラマンスペクトルとの差分を取ると、208 nm 励起の場合と同様のピークが確認できる。1600 cm^{-1} 付近の H_2O のラマン散乱断面積は $0.205 \times 10^{-30} \text{ cm}^{-2}\text{sr}^{-1}$ であり、これを基に計算すると、アセフェートのラマン散乱断面積は 208 nm 励起の場合 $8.3 \times 10^{-28} \text{ cm}^{-2}\text{sr}^{-1}$ 、355 nm 励起の場合 $6.9 \times 10^{-31} \text{ cm}^{-2}\text{sr}^{-1}$ となった。この場合の共鳴によるラマンスペクトルの増強率は、およそ 1200 倍程度と見積もられた。

(3) アセフェート（固体）の共鳴ラマンスペクトル

図 81 にアセフェート固体の非共鳴ラマンスペクトルを示す。

アセフェートは、通常溶媒に溶かした状態で用いられるが、ここでは、固体（粉末状）のアセフェートについても共鳴ラマンスペクトル計測を行った。励起条件は波長 355 nm、パルスエネルギー 100 mJ である。

図 81 において、ブランクはアセフェート固体を観測する際に用いた容器に付属する石英によるラマンスペクトルを示している。アセフェート固体のラマンスペクトルは、これに重畳する形で得られており、1300、1600、3000 cm^{-1} 付近に幾つかのピークを有する比較的複雑なスペクトル構造を示した。

図 82 にアセフェート固体の共鳴ラマンスペクトル計測結果事例を示す。観測において用いるエッジフィルタの遮断波長に合わせ、ここではアセフェートの電子吸収帯に差し掛かる 244.5 nm 励起での結果を示している。比較的低い吸収断面積値を示す励起波長であるものの、非共鳴励起の場合と比較してラマンシフト 1600、3000 cm^{-1} 付近におけるピークが増強されていることが確認された。

1300 cm^{-1} 以下の低波数側で顕著に観測されているピークは石英のラマンスペクトルである。

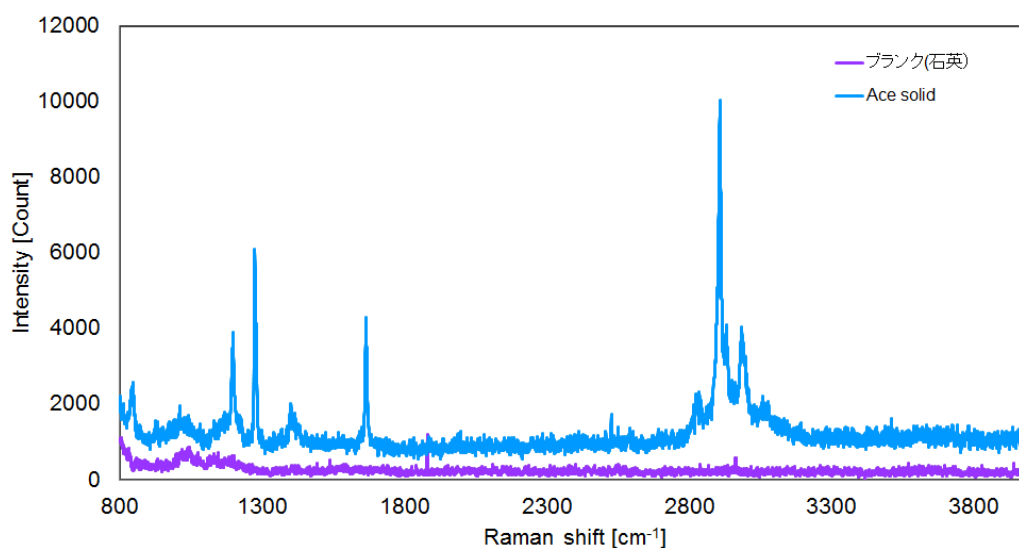


図 81 アセフェート固体の非共鳴ラマンスペクトル

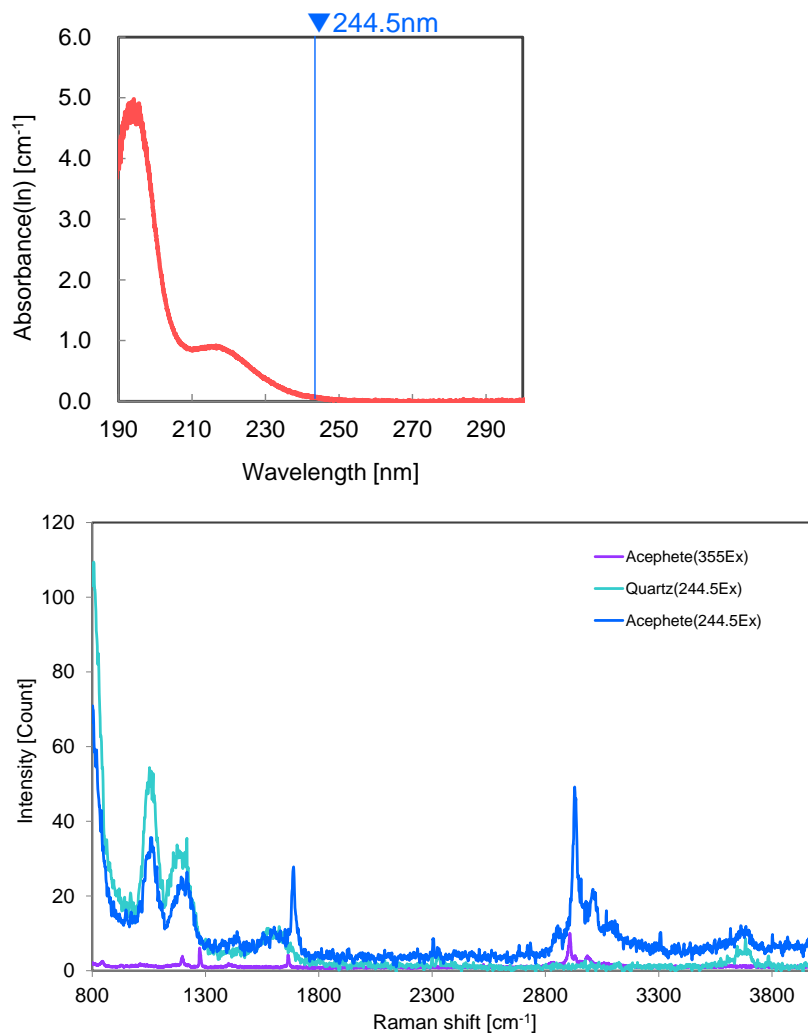


図 82 アセフェート固体の共鳴ラマンスペクトル計測結果事例①

続いて、励起波長をアセフェートのより強い電子吸収帯に一致させるように短波長側へ掃引すると、図 83 に示すように、ラマンスペクトルピーク強度の低下が確認された。

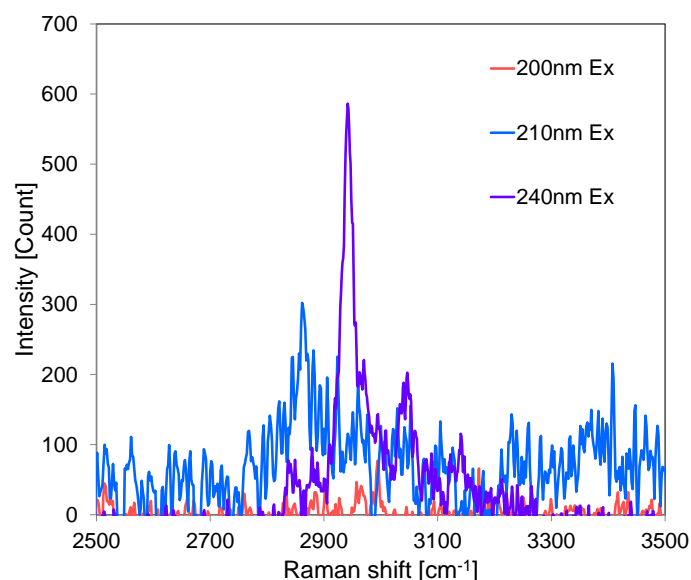


図 83 アセフェート固体の共鳴ラマンスペクトル計測結果事例②

これは、主に固体の状態で使用しているアセフェートサンプルの自己吸収に起因する現象であると考えられる。アセフェートは液体、ミストなど、様々な状態で存在する。これらの状態のアセフェートサンプルを観測する場合、アセフェートの絶対量が大幅に低下するために、自己吸収の影響は大きく低減されるものと考えられる。一方で、これらの状態の物質を観測する場合、液中における励起光の伝搬、或いは粒子状の物体から生じるレイリー・ミー散乱により励起波長において強い散乱光が生じることが予想される。したがって、対象物質が液体やミスト状の物質である場合、共鳴ラマンスペクトルパターンによっては、励起波長の光を可能な限り減衰させることが、良好なデータ取得の必須条件となる。

以上を踏まえ、本研究で取得したアセフェート固体の励起プロファイルを図 84 に示す。固体のアセフェートを対象とした場合、最適励起波長域は 240～250 nm 付近であり、増強倍率は最大 10 倍程度であった。

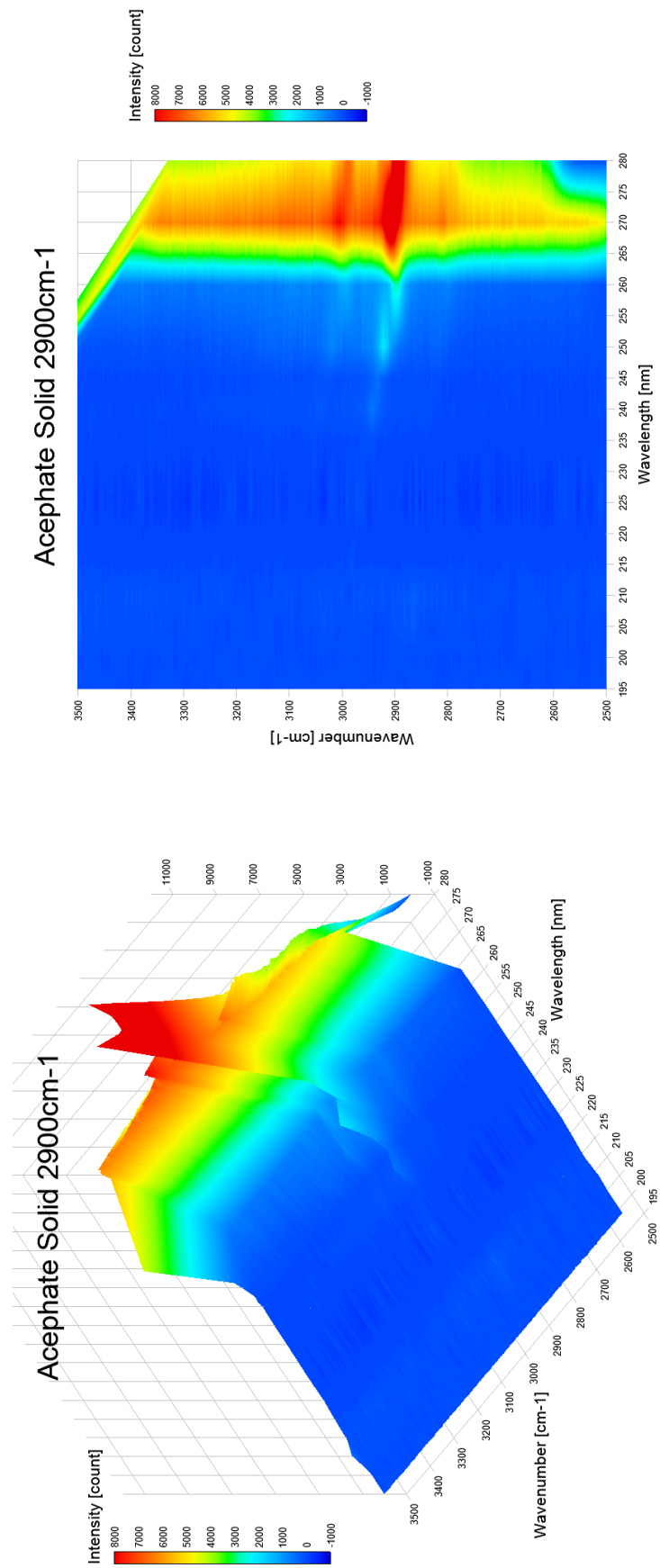


図 84 アセフェート固体の共鳴ラマン励起プロファイル

アセフェートは強い光によって分解する性質があり、スペクトル計測実験を進めていく中で、本事業で使用している高出力ナノ秒パルスレーザーによる励起では、パルスの照射によって短時間で分解もしくは劣化することが分かったため、試料を回転ステージ（Thorlabs 社製 DDR25/M）上に固定し、回転させながら励起することによって、試料の分解による影響を抑制する実験系を構築した。構築した実験系を図 85 に示す。

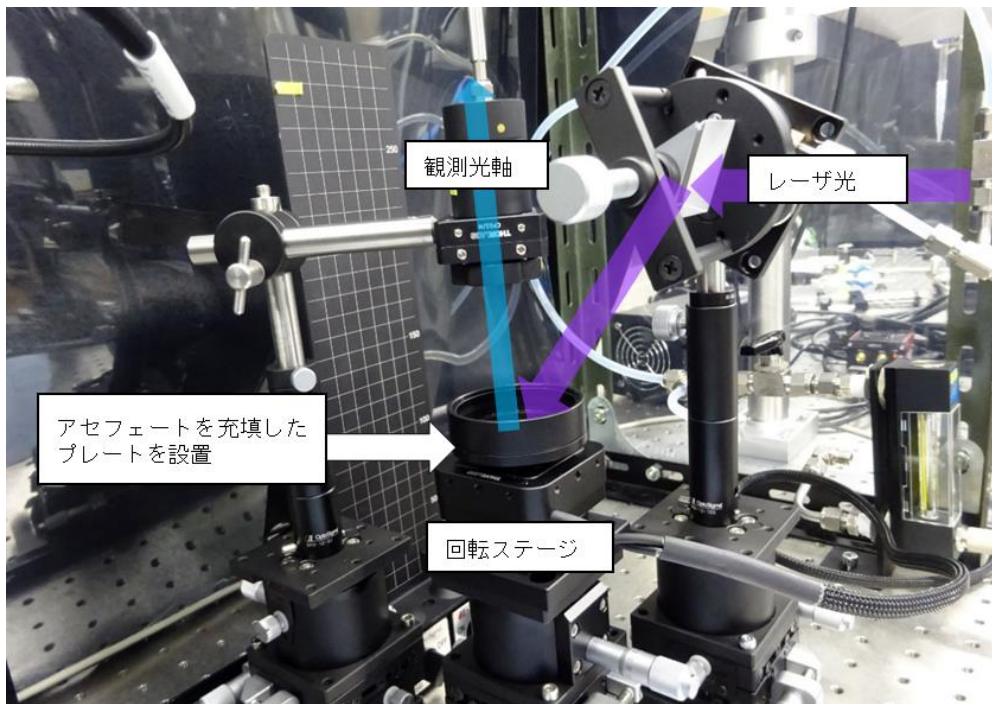


図 85 アセフェート固体 RRS 計測実験系

試料は回転ステージ上部の円筒部分（直径 50 mm）に金属あるいは Si 製のプレートに載せて固定した。スペクトル計測時には、毎秒 5 回転の速度でステージを回転させ、計測を行った。計測時のレーザーのパルスエネルギーは 1 mJ となるよう調整した。

試料を載せるプレートは、直径 50 mm のアルミ製の円盤を加工し、中央部に試料を充填するための凹みを設けた。凹みの直径は 10 mm、深さは 0.25 mm である。製作したプレートを図 86 に示す。



図 86 アセフェート固体 RRS 計測用アルミプレート
(左)プレートのみ、(右)アセフェート充填後

また、微量の試料を計測する場合には、半導体ウェハ製造用の Si 基板の上に試料を載せて計測を行った。Si 基板を用いることで余分なレーザの散乱が減少し、スペクトル計測時のバックグラウンドを低減することができる。

アセフェートをアルミプレートに充填し、励起波長を変えて計測したスペクトル計測結果を図 87 に示す。また、励起波長とアセフェート水溶液の紫外吸収スペクトルの関係を図 88 に示す。

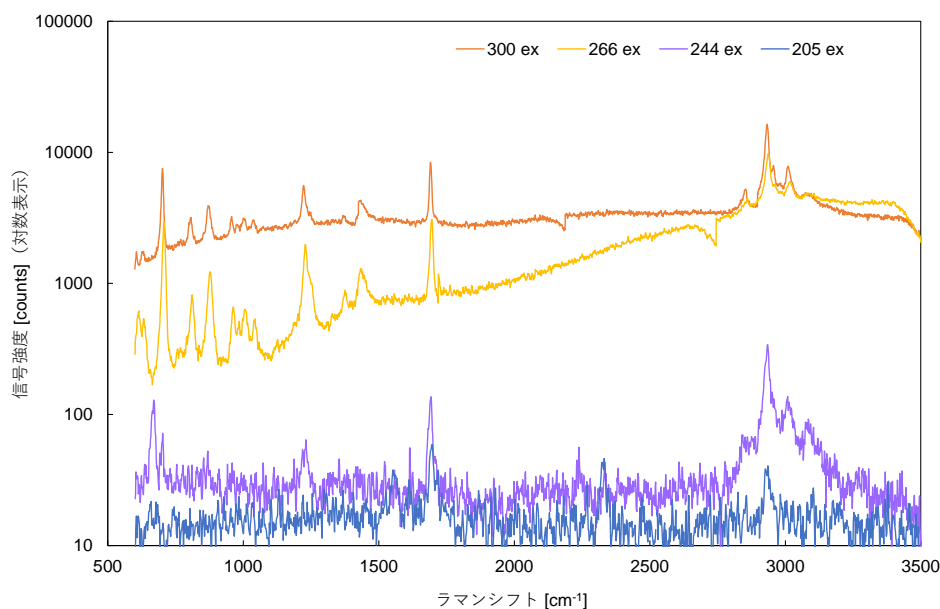


図 87 アセフェート固体の共鳴ラマンスペクトル (アルミプレート充填)

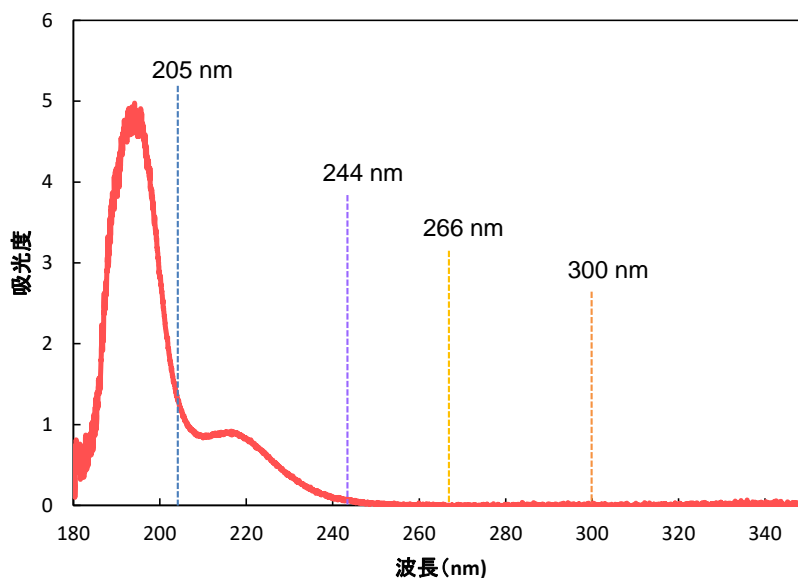


図 88 励起波長とアセフェート紫外吸収スペクトルの関係

図 87 において、 $700\sim 1700\text{ cm}^{-1}$ 及び 3000 cm^{-1} 付近に見られる複数のピークは、アセフェートのラマンスペクトルであると考えられる。300 nm 励起、266 nm 励起の場合に強

いスペクトルが観測される一方、吸光度の大きくなる 244 nm 励起、205 nm 励起の場合には大幅にスペクトル強度が低下している。これは、現時点では、吸光度の大きな固体試料の場合には、分子が密集しているため、発生したスペクトルが外界へ出てくる前に吸収されてしまう（自己吸収）ことが原因であると思われる。また、吸収が大きくなると、レーザが試料に入り込む深さが減少するため、励起される分子の数が減少することもスペクトル強度の低下につながると考えられる。

このため、固体や液体の共鳴ラマンスペクトル計測においては、計測する試料の量あるいは厚みがスペクトルの強度に大きく影響すると考えられる。

この点を検証するため、Si 基板上に微量のアセフェートを置き、アルミプレートに充填した場合と比較して大幅に試料の量を減らして共鳴ラマンスペクトル計測を行った。計測に使用した Si 基板上のアセフェート固体の外観を図 89 に、スペクトル計測結果を図 90 に示す。

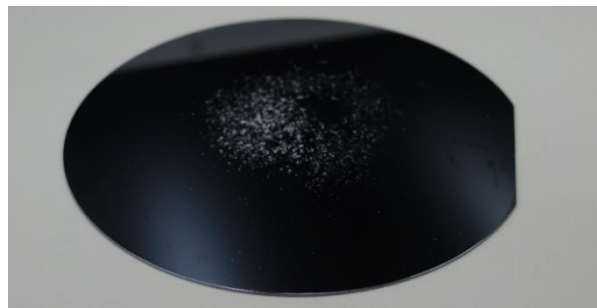


図 89 Si 基板上のアセフェート固体

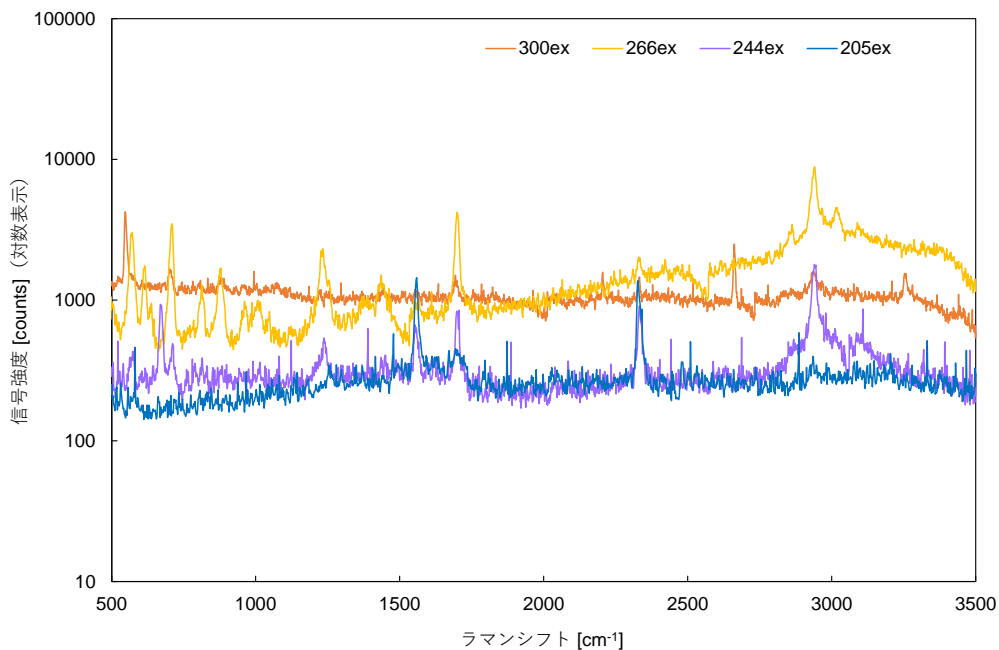


図 90 アセフェート固体の共鳴ラマンスペクトル（微量、Si 基板上）

図 90 に示すとおり、図 87 のアルミプレートを使った場合のスペクトルとは、明確な違いが見られた。300 nm 励起の場合には、全体的にスペクトル強度が低下し、各ピークの強度も大きく低下している。それに対して 266 nm 励起では、明瞭なピークが確認できる。また、244 nm 励起と 205 nm 励起の場合には、スペクトルの強度がアルミプレート計測の場合よりも高く、自己吸収によるスペクトル強度の低下が小さくなっている。図 87 及び図 90 の計測結果を、励起波長を横軸、ラマンシフトを縦軸とする励起プロファイルにして比較した結果を図 91 に示す。

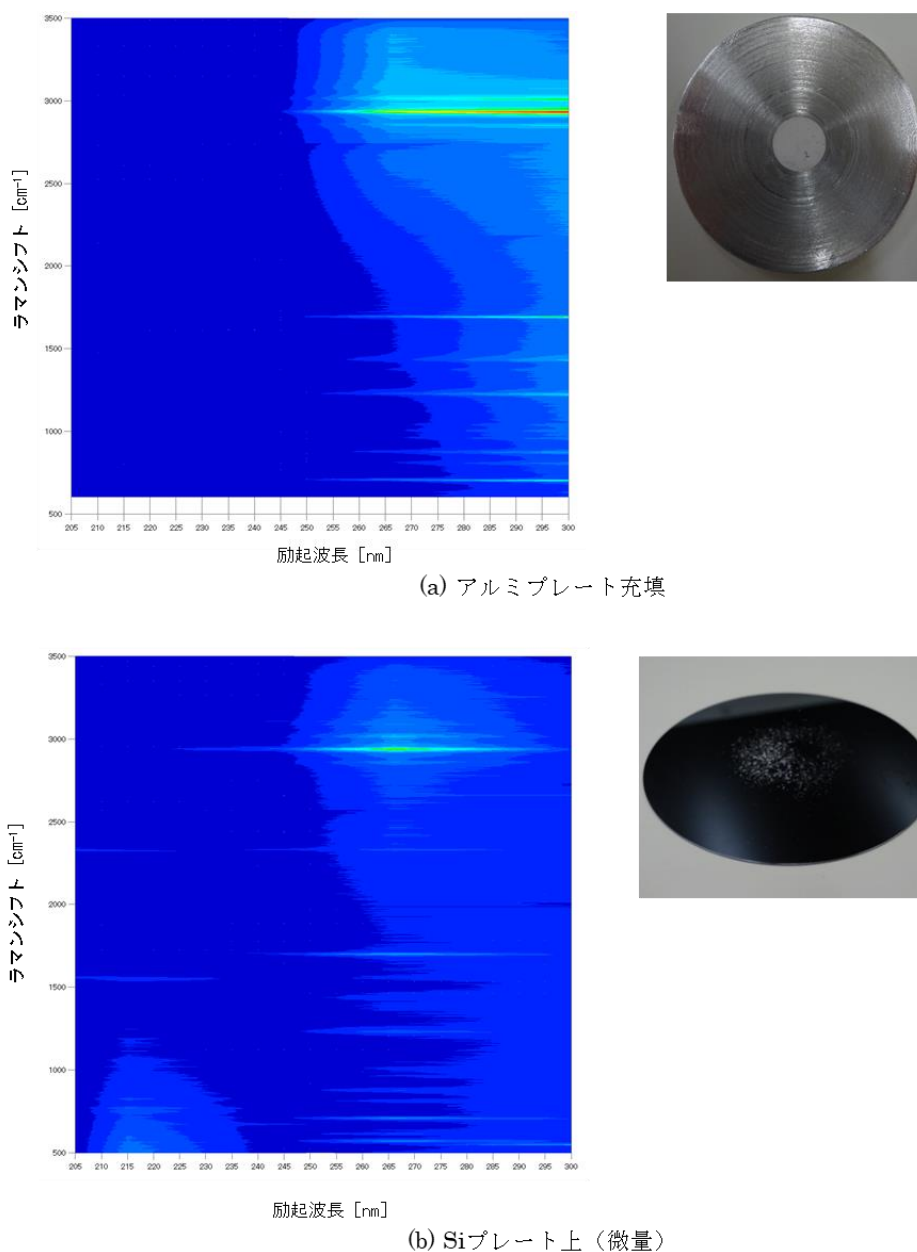


図 91 アセフェート固体の共鳴ラマン励起プロファイルの比較

図 91 からは、計測するアセフェートの量によって、スペクトル強度の励起波長依存性が変化することが分かる。量が少なくなると、全体的に短波長で励起した場合のスペクトル強度が相対的に高くなる。これは、試料の量が少なくなると、自己吸収の影響が小さ

くなり、共鳴効果によるラマンスペクトルの増強が優位になるため、相対的にスペクトル強度が高まるためであると考えられる。よって、共鳴ラマン分光法によって固体や液体の計測を行う場合、特に微量の対象物を計測する場合に、通常のラマン分光法と比較して優位である可能性が高いと考えられる。逆に、計測対象物質の量が多い場合や紫外吸収が小さい場合には、通常の非共鳴波長におけるラマン分光計測の方が優位となることもありうる。特定の対象物質を計測する場合、励起波長をどう設定するかは、対象物質の量や紫外吸収の程度、光分解のしやすさなどを考慮した上で、最も明瞭なスペクトルが得られる波長を選定する必要があると考えられる。

1-b-5-2 DMMP の共鳴ラマンスペクトル計測

(1) DMMP の分子構造等基本情報

アセフェート以外の有機リン系化合物として、サリンの擬剤として用いられる DMMP (メチルホスホン酸ジメチル) を対象としたスペクトル計測実験を行った。DMMP は常温常圧下では無色透明の液体である。以下に DMMP の基本情報を示す。

[物質概要]

化学名 メチルホスホン酸ジメチル (Dimethyl methylphosphonate)

分子式 $\text{CH}_3\text{P}(\text{O}(\text{CH}_3)_2)$

分子量 124.08

CAS No. 756-79-6

[物理的及び化学的性質]

表 27 DMMP の物理的及び化学的性質

項目	内容
外観	無色の液体
臭い	特有の臭気
融点	-51℃
沸点	181℃
引火点	61℃
蒸気圧	78.5 Pa (20℃)
比重 (密度)	1.145 g/cm ³ (25℃)
溶解度	水に可溶 (徐々に加水分解) ベンゼン、アセトン、アルコール、エーテルに可溶

[特性]

DMMP (メチルホスホン酸ジメチル) は、無色液体の有機リン系化合物である。化学兵器禁止条約におけるスケジュール 2 剤であり、塩化チオニルと反応するとメチルホスホン酸ジクロリドを生成し、これはサリンやソマンなどの神経剤の原料に用いられる。神経ガス検出装置の校正用に、サリンの代替物質として用いられる。民間における主な用途は難燃剤であり、ガソリンの早期着火防止剤などに用いられる。

[構造]

図 92 に DMMP の立体モデルを示す。比較のため図 93 にサリンの立体モデルを示した。双方とも、リン原子 P と酸素原子 O との二重結合を中心とし、周辺にメチル基 -CH₃ が結合した構造となっている。

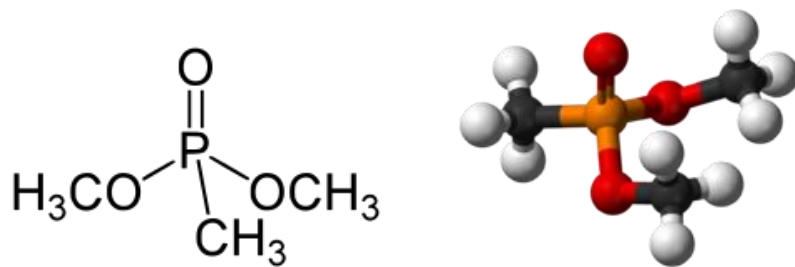


図 92 DMMP の立体モデル

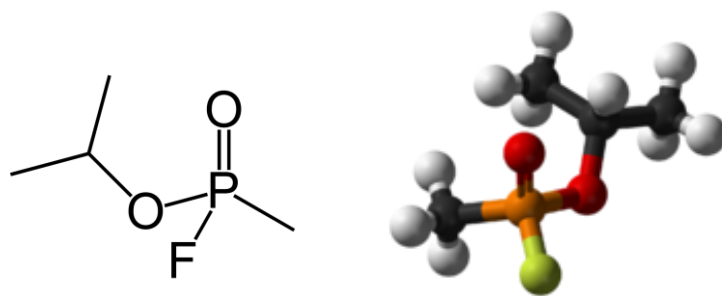


図 93 サリンの立体モデル

DMMP 液体の共鳴ラマンスペクトル計測の参考とするため、紫外吸収スペクトルを計測した。DMMP（東京化成工業、> 97.0%）を光路長 10 mm の石英ガラスセルに注入し、紫外可視分光光度計（島津製作所社製 UV-3600Plus）で計測を行った。計測結果を図 94 に示す。

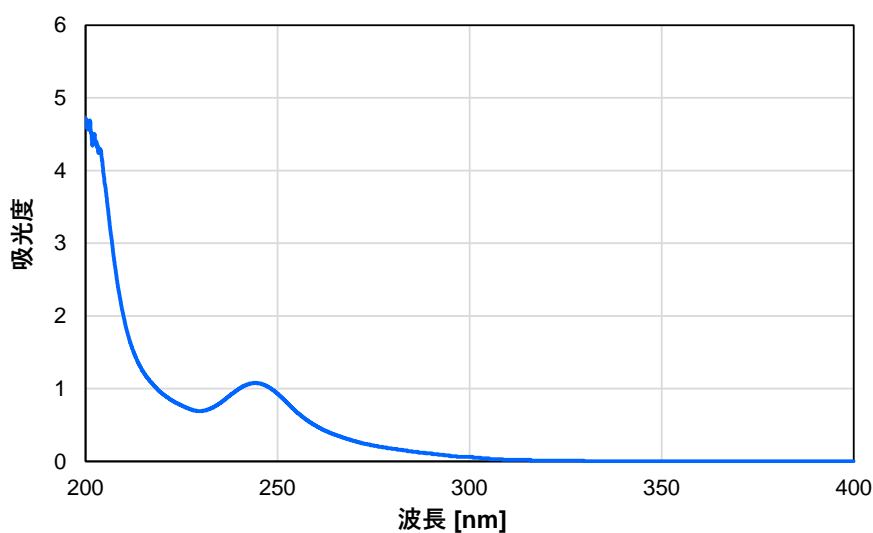


図 94 DPPM 液体の紫外吸収スペクトル

液体の DMMP は、300 nm 台の前半から徐々に吸光度が増加し、240 nm 付近で極大となり、200 nm 付近に向かって大きく吸光度が増加する。

(2) DMMP (液体) の共鳴ラマンスペクトル計測

DMMP 液体の共鳴ラマンスペクトル計測では、図 85 のアルミプレートを用いたアセフェート固体の計測実験系と同様の実験系を構築し、アルミプレート上に DMMP を 40 μ L 滴下し、計測を行った。励起光源は OPO 波長可変レーザを使用し、パルスエネルギー 1 mJ となるように出力を調整した。430、407 nm 励起のスペクトルを図 95 に、343、325、300、277 nm 励起のスペクトルを図 96 に、257、226、215 nm 励起のスペクトルを図 97 にそれぞれ示す。各スペクトルは、補完曲線を用いてベースラインを補正した。

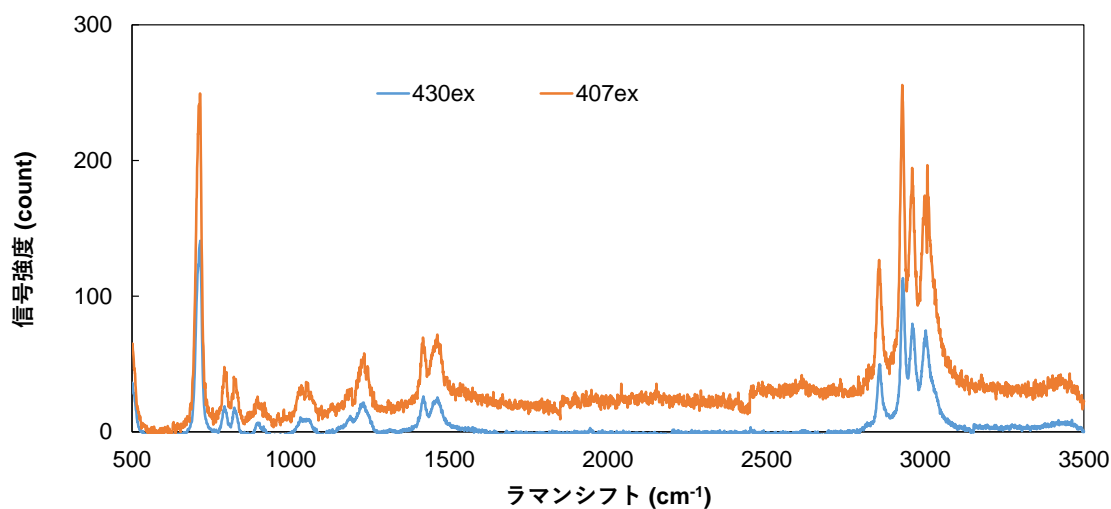


図 95 DMMP 液体の共鳴ラマンスペクトル (430、407 nm 励起)

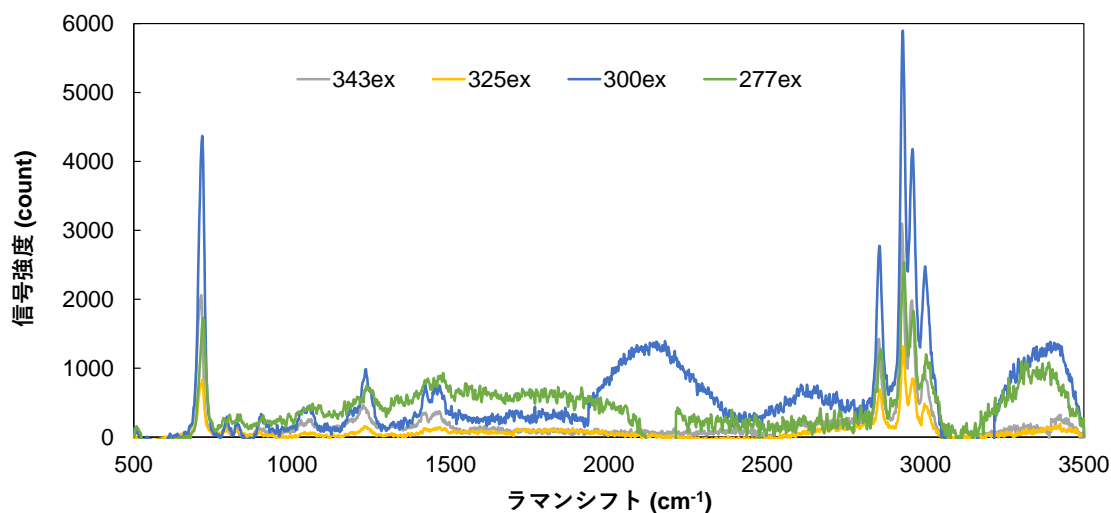


図 96 DMMP 液体の共鳴ラマンスペクトル (343、325、300、277 nm 励起)

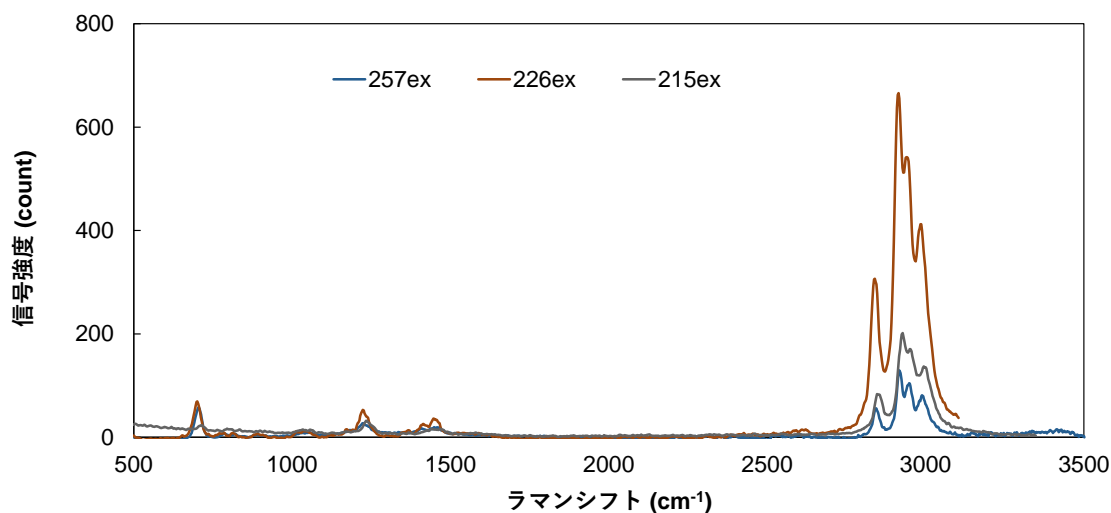


図 97 DMMP 液体の共鳴ラマンスペクトル (257、226、215nm 励起)

DMMP 液体のスペクトルは、 710 cm^{-1} 付近の鋭いピークが特徴的であり、すべての励起波長において確認できる。このピークは、リン原子 P を含む結合の振動に由来し、サリン等の有機リン系神経剤に共通して見られることが先行研究[32][33]において報告されている。 2800 cm^{-1} から 3000 cm^{-1} 付近のスペクトルは、メチル基- CH_3 の C-H 伸縮振動によるものと考えられる。全体的なスペクトル強度は 300 nm の周辺で極めて高くなり、 300 nm 台後半から 400 nm 以上、あるいは 200 nm 台ではスペクトル強度が低下する。図 94 の紫外吸収スペクトルと合わせて考えれば、 400 nm 付近ではほとんど吸収がないのに比べ 300 nm 付近では吸収が増加し始めるため、 300 nm 励起の場合に 430 nm や 407 nm 励起の場合と比べて大幅にスペクトル強度が増すのは、共鳴効果による増倍によるものと考えられる。 200 nm 台においてスペクトル強度が低下するのは、紫外吸光度が大きすぎるために自己吸収の影響が支配的になるためと考えられる。

図 95～図 97 の実験結果を基に作成した DMMP 液体の励起プロファイル (スペクトル強度の波長依存性) を図 98 に示す。

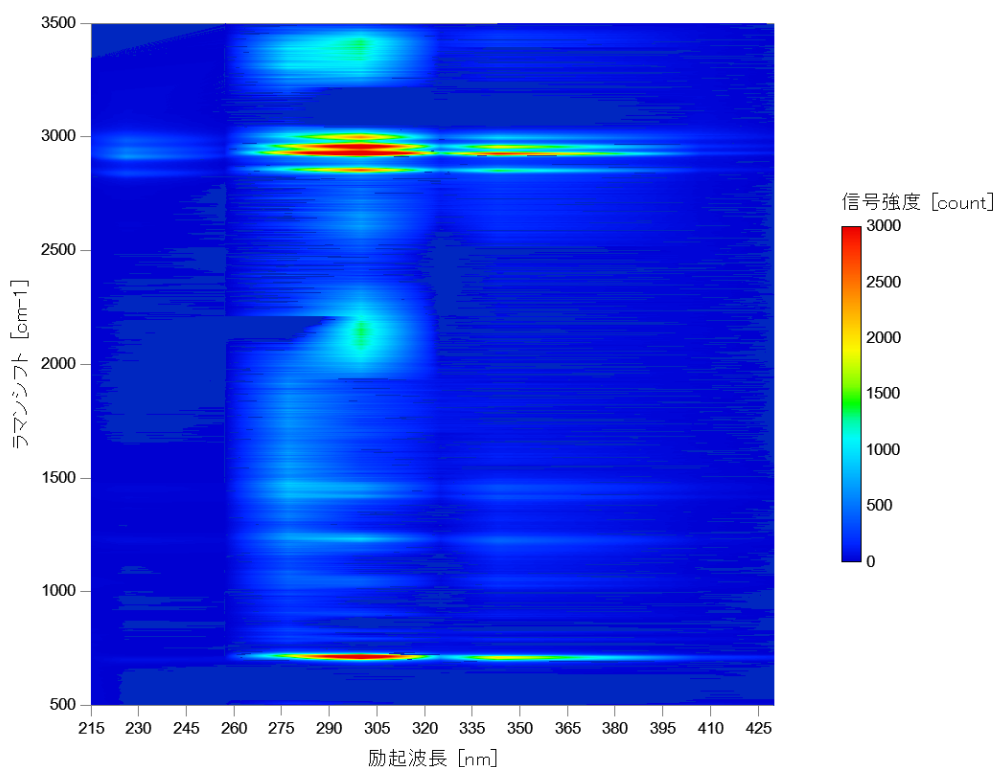


図 98 DMMP 液体の共鳴ラマン励起プロファイル

(3) DMMP (気体) の共鳴ラマンスペクトル計測

DMMP は、有機リン系化合物の中では比較的気化しやすく、蒸気圧の高い物質である。サリン等の神経ガスには、気化することによって拡散し、被害を拡大させる性質をもつものも多いため、気化した状態で計測できることが望ましい。よって、ここでは、DMMP を気化させ、蒸気となった状態での計測を試みた。表 28 に、温度ごとの DMMP の蒸気圧を示す。

表 28 DMMP の蒸気圧 (文献値) [34]

温度 [°C]	蒸気圧 [Pa]
15	52.8
20	78.5
53	653.3
57	799.9
66	1387
84	3346

表 28 から分かるように、DMMP の蒸気圧は温度の上昇とともに急激に増加する。蒸気圧が高いほど気化する分子も多くなると考えられるため、温度を変化させて DMMP 蒸気の計測を行い、スペクトル強度の変化を調べた。

共鳴ラマンスペクトル計測の参考とするため、DMMP の気化した状態での紫外吸収スペクトルを計測した。計測に使用した実験系を図 99、図 100 に示す。

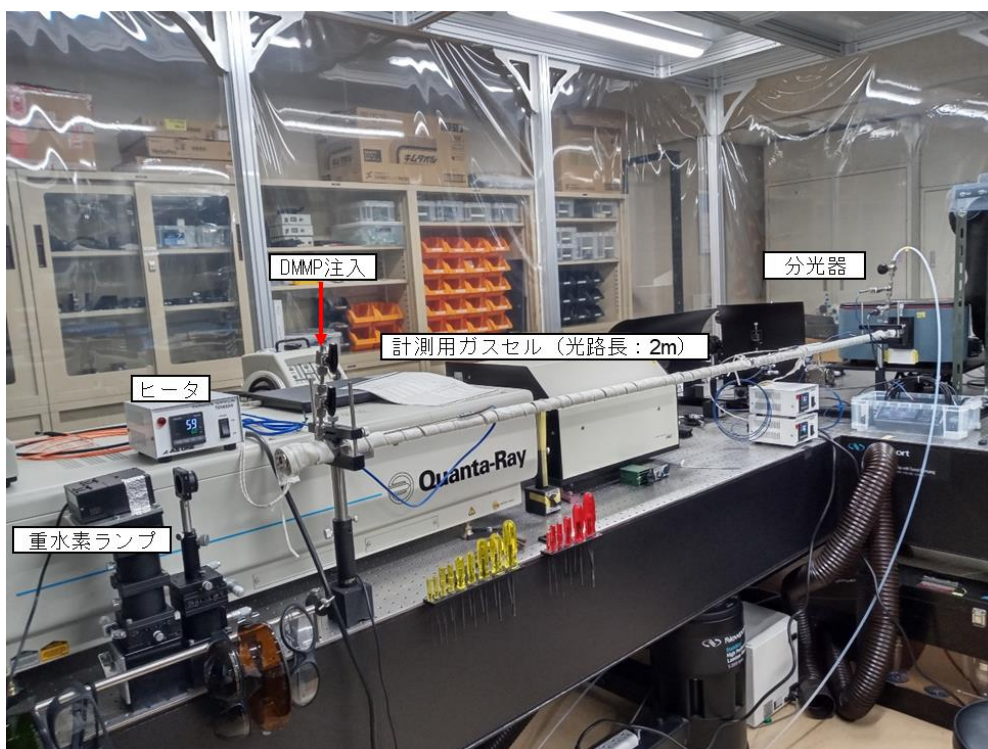


図 99 DMMP 気体の紫外吸収スペクトル計測実験系（全体）



図 100 DMMP 気体の紫外吸収スペクトル計測実験系（セル窓部分）

紫外吸収スペクトルの計測には光路長 2 m の SUS 製ガスセルを使用し、セル内部を一度真空にした後、液体の DMMP を上部から注入し、セル内部で気化させて計測を行った。気化する分子の量を増やして計測を容易にするため、ガスセル全体をリボンヒータで巻き、加温した状態で実験を行った。また、ガスセルの窓の部分には外気との温度差で DMMP が液化し結露することを防ぐため、二重窓構造とした。60°C に加温した状態で 5 μ L から 100 μ L まで分量を変えて DMMP を注入し、計測した紫外吸収スペクトルを図 101 に示す。真空状態の計測結果をレファレンスとし、差分を取って吸収スペクトルを算出した。

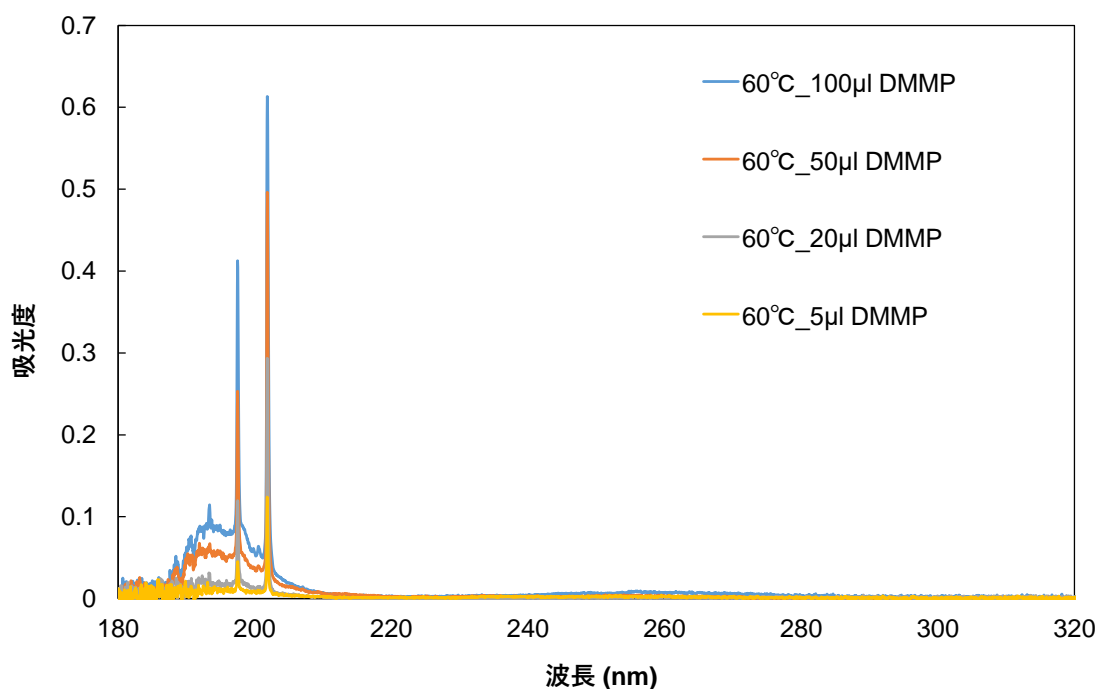


図 101 DMMP 気体の紫外吸収スペクトル

計測した紫外吸収スペクトルには、190～210 nm にブロードな吸収が見られるとともに、197.5 nm 及び 201.8 nm に液体の場合には見られなかった 2 つの鋭い吸収ピークが存在することが分かった。このような鋭い吸収ピークが生じる理由については現時点では明らかでないが、吸光度は DMMP の注入量が増えるのに連動して増加していることから、気化した DMMP あるいは DMMP 由来の物質の吸収スペクトルであると考えられる。また、260 nm 付近にも強度は低いブロードな吸収帯が存在する。

DMMP 蒸気の励起スペクトル計測実験系を図 102 に示す。図 86 のアセフェート固体の計測に使用したものと同様の金属プレートの凹部に DMMP を滴下し、プレートの下にヒータと熱電対を設置して、温度を調整できるようにして行った。励起光源は波長可変色素レーザーの第 2 高調波を使用し、波長は気体の紫外吸収スペクトルを参考に吸収の立ち上がり始める 210 nm 付近とした。レーザーのビームは焦点距離 60 mm の合成石英レンズで集光し、DMMP の液面直上を水平に通過するようにアライメントした。気化した DMMP 蒸気にレーザーが当たって生じた発光を、鉛直上方から軸外し放物面鏡で集光し、分光器へと導入した。励起波長を 210 nm (パルスエネルギー 5 mJ) とし、DMMP の温度を 25°C から 80°C まで変化させて計測したスペクトルを図 103 に示す。

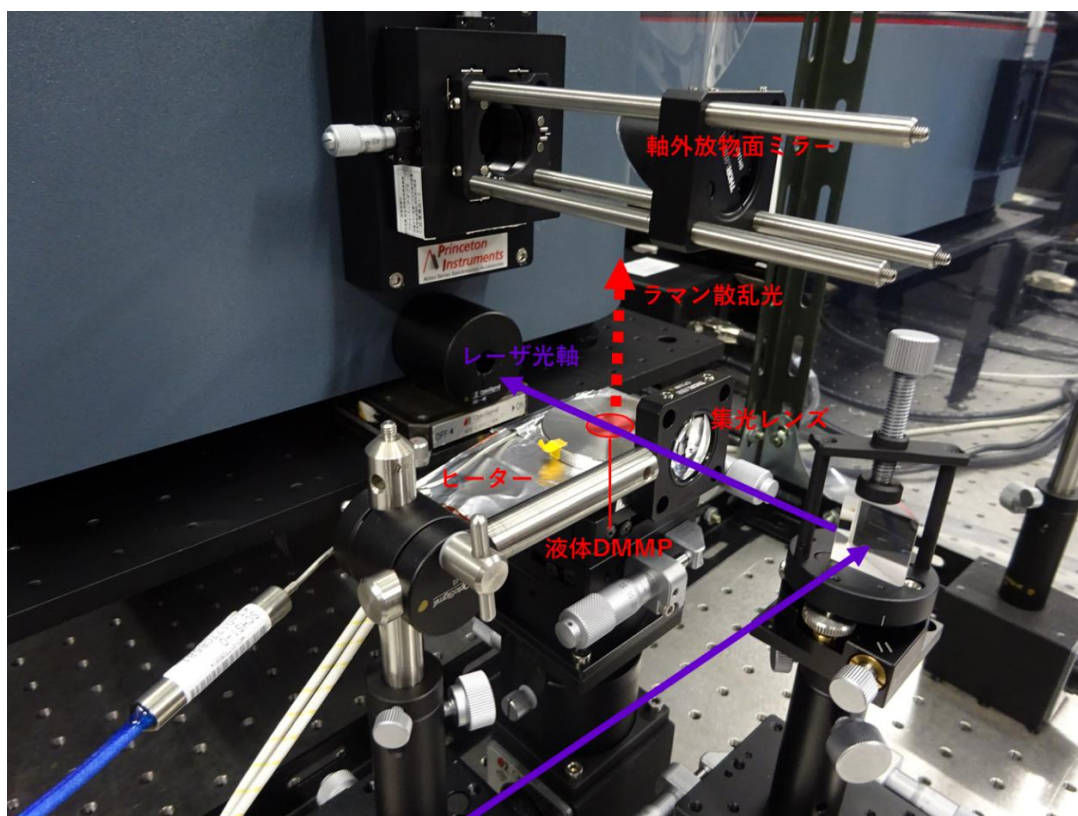


図 102 DMMP 蒸気の励起スペクトル計測実験系

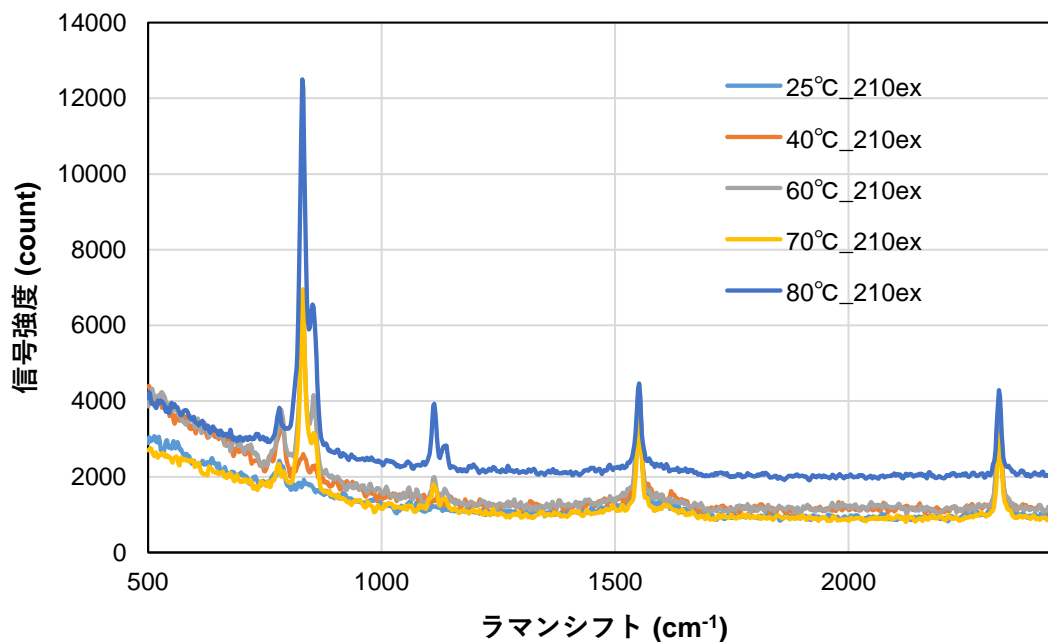


図 103 DMMP 気体の共鳴励起スペクトル

1550 cm^{-1} 付近に見えるピークは大気中の O_2 、2330 cm^{-1} 付近のピークは N_2 である。温度が上昇するにつれて 800 cm^{-1} 付近に大きなピークが立ち上がってきている。80°Cでは、観測波数域全体に亘りバックグラウンドシグナルが増加した。また、1100 cm^{-1} 付近にも

温度に比例したピークが見られる。これらの温度とともに上昇してくるピークは、加温によって DMMP の蒸気圧が高くなり、気化する DMMP の量が急激に増加することによって生じていると考えられる。

次に、60°Cに加温した状態で 208~211 nm において 1 nm 刻みで励起波長を変化させ、DMMP 蒸気のスเปクトル計測を行った。横軸を励起波長からのシフト量 (波数) として整理した結果を図 104 に、横軸を波長とした結果を図 105 に、それぞれ示す。

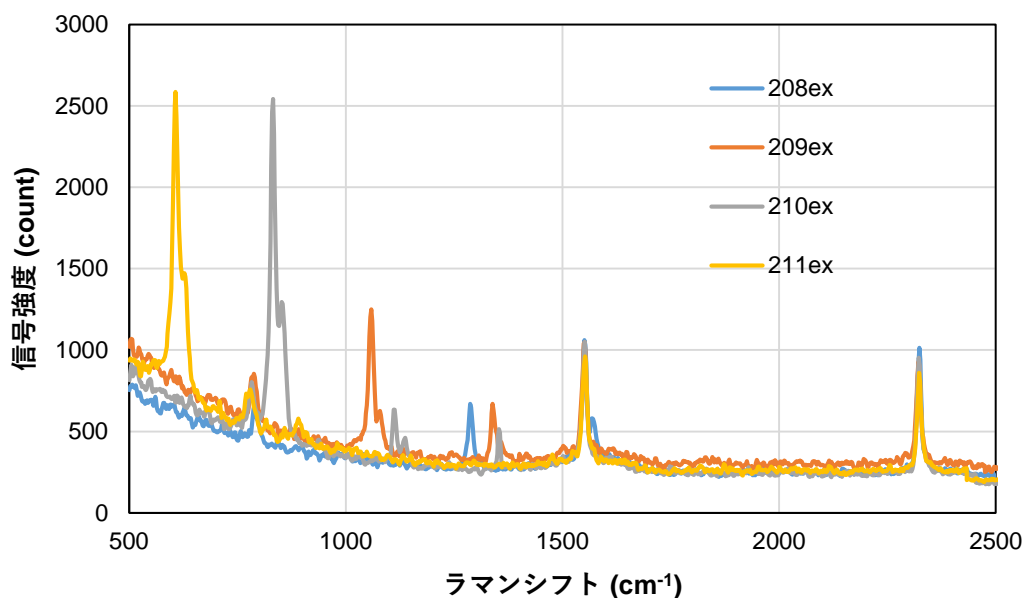


図 104 DMMP 気体の共鳴励起スペクトル (波長掃引、横軸波数)

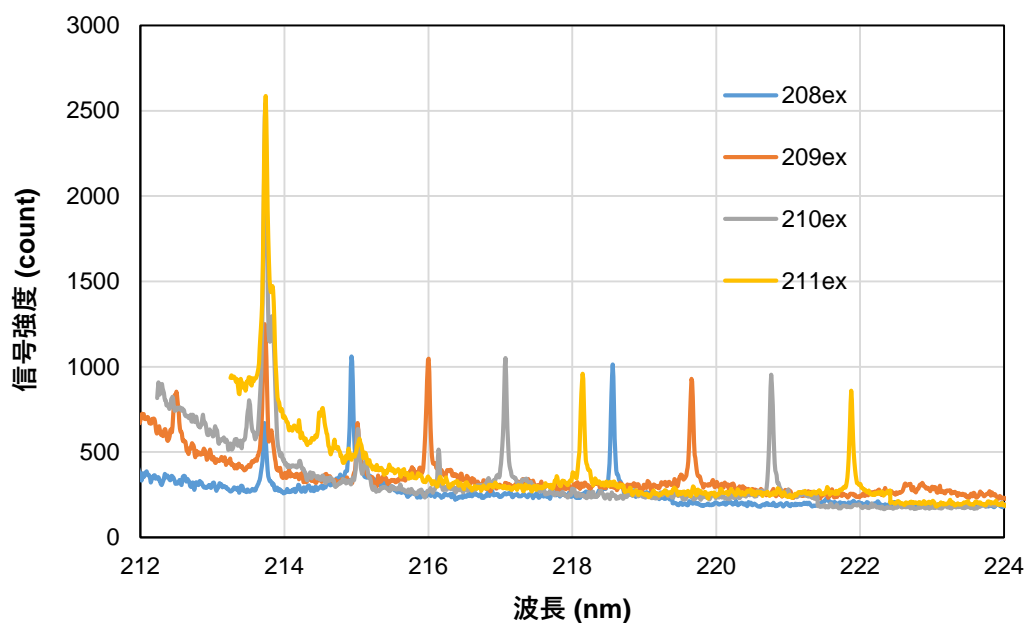


図 105 DMMP 気体の共鳴励起スペクトル (波長掃引、横軸波長)

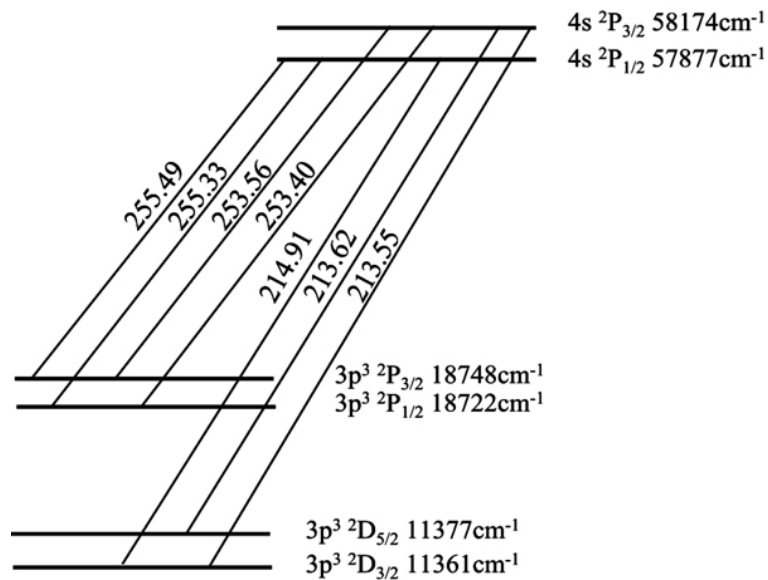
図 104、図 105 の結果から、DMMP 蒸気の発光であると思われる最も大きなピークは、励起波長に関係なく一定の波長であることが分かった。一般に、ラマンスペクトルは励

起波長に対し、エネルギーシフト量が一定であり、励起波長により散乱波長が異なるが、蛍光は励起波長に対し、エネルギーシフト量が一定の値を取らず、同一の波長に散乱するため、上記の DMMP のピークは共鳴ラマンスペクトルではなく蛍光の一種である可能性があることが分かった。

これについて文献調査を行ったところ、214 nm 付近に観測された波長固定のピークは、DMMP 分子が分解して生じたリン原子 P の発光であることが判明した。レーザを集光して励起しているため、いわゆる LIBS (Laser Induced Breakdown Spectroscopy: レーザ誘起ブレイクダウン分光法) 計測と同様の現象が生じていると考えられる。図 106 に、リン原子の発光スペクトルに関する文献情報を示す[35]。

リンの原子発光であることを確認するため、図 106 に従ってリン原子の吸収線である 213.5 nm 付近の波長で DMMP の蒸気を励起したところ、励起波長を吸収線に合わせた場合にスペクトル強度が最大となり、かつ文献値通りの波長 (253.5 nm 及び 255.5 nm 付近) にリン原子の発光であると思われるスペクトルが観測されることを確認した。実験結果を図 107 に示す。

LIBS による原子発光の計測では、ラマン分光とは違って分子の構造に関する情報を得ることは難しい。実際、確認のために上記と同様の実験系を使って DMMP と同じくリンを含む化合物であるアセフェートやフェニトロチオン (MEP) のスペクトルを計測したところ、DMMP の場合と同様にリン原子の発光が観測された。しかしながら、LIBS 法によってターゲットの組成 (含まれる原子の種類と割合) を知ることができるため、LIBS 法も有害物質の遠隔計測においては重要な選択肢の一つであると言える。上記の場合には、少なくともターゲットにリンが含まれているかどうかについては、LIBS 法によって判定でき、スペクトル強度も高いため、検出感度の点でも期待できる。ただし LIBS では、高強度のレーザを集光して励起する必要があるため、遠隔計測に適用するには技術的なハードルがある。このため、適用範囲が広くかつ精度の高い遠隔計測技術を開発するためには、ターゲットとする物質の種類や濃度、離隔距離等の諸条件に応じて、共鳴ラマン分光法と LIBS や蛍光分析等の手法を組み合わせたシステムを構築することが有効であると考えられる。



出典：近藤(2014), p. 36

図 106 リン原子のエネルギー準位と発光スペクトル

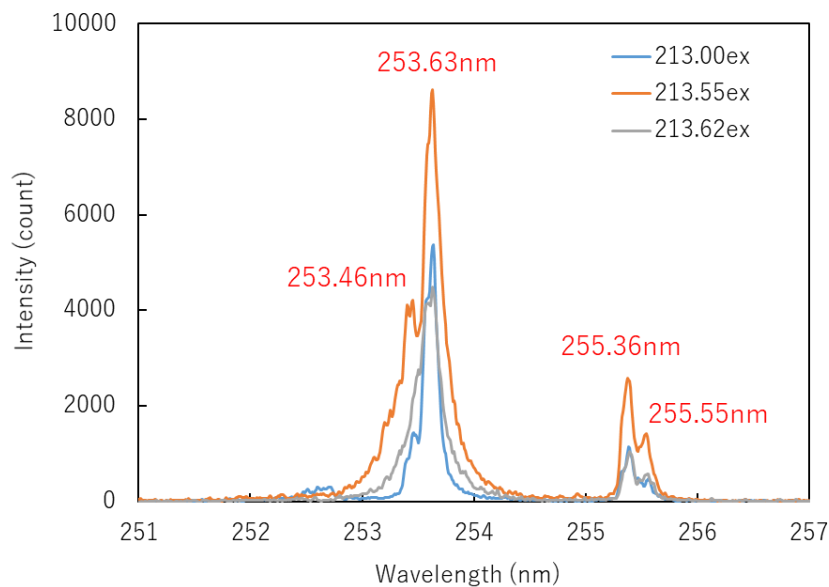


図 107 DMMP 蒸気が発光スペクトル (213.5 nm 励起)

1-b-6 揮発性有機化合物の共鳴ラマンスペクトル計測

神経ガスの中には、空気中で気化し、蒸気となって人体に取り込まれることにより作用するものがある。例えばサリンは、常温常圧では無色の液体であるが、揮発性が高いため、直接液体に触れなくても、気化した蒸気が気道や皮膚から人体に取り込まれることにより被害が生じる。そのため、有害物質の遠隔検知では、常温常圧下で液体もしくは固体である物質であっても、その気化した蒸気を検出できることが望ましいと考えられる。ここでは、揮発性の高い有害物質

の検知に向けた基礎検討として、代表的な高揮発性有機化合物であるエタノール及びメタノールの共鳴ラマンスペクトル計測を行った。表 29 にエタノール、メタノールの基本情報を示す。

表 29 エタノール、メタノールの基本情報

項目	エタノール	メタノール
外観	無色の液体	無色の液体
分子式	C ₂ H ₅ OH	CH ₃ OH
分子量	46.07	32.04
比重 (密度)	0.789	0.7918
融点	-114.14℃	-97℃
沸点	78.29℃	64.7℃
引火点	13℃	11~12℃
蒸気圧	5.95 kPa (20℃)	13 kPa (20℃)
溶解度	水と任意に混和	水と任意に混和

1-b-6-1 エタノール、メタノールの共鳴ラマンスペクトル計測

(1) エタノール、メタノールの紫外吸収スペクトル計測

共鳴ラマンスペクトル計測における励起波長選定の参考とするため、エタノール及びメタノールの紫外吸収スペクトルを計測した。それぞれ液体と気体の両方の状態での吸収スペクトルを計測した。液体の場合には、光路長 10 mm の石英セルに注入し、紫外可視分光光度計を用いて計測した。気体の場合には、真空にした光路長 20 cm のガスセルに液体試料を注入し、常温で気化させて計測を行った。光源は重水素ランプを使用し、分光検出器 (Princeton Instruments 社製 Iso Plane 320+PI-MAX4:1024EMB) によりスペクトルを計測した。計測したエタノール及びメタノールの紫外吸収スペクトルを、図 108 に示す。

エタノールとメタノールを比較すると、メタノールの方が観測波長域全体に亘って吸光度が高い。液体の場合には、両者とも 260 nm 付近から吸収が増加するが、メタノールは 300 nm 付近まで吸収スペクトルの裾が広がっている。気体の状態では、両者とも吸収スペクトルが短波長側にシフトしており、210 nm 付近から吸光度が立ち上がっている。

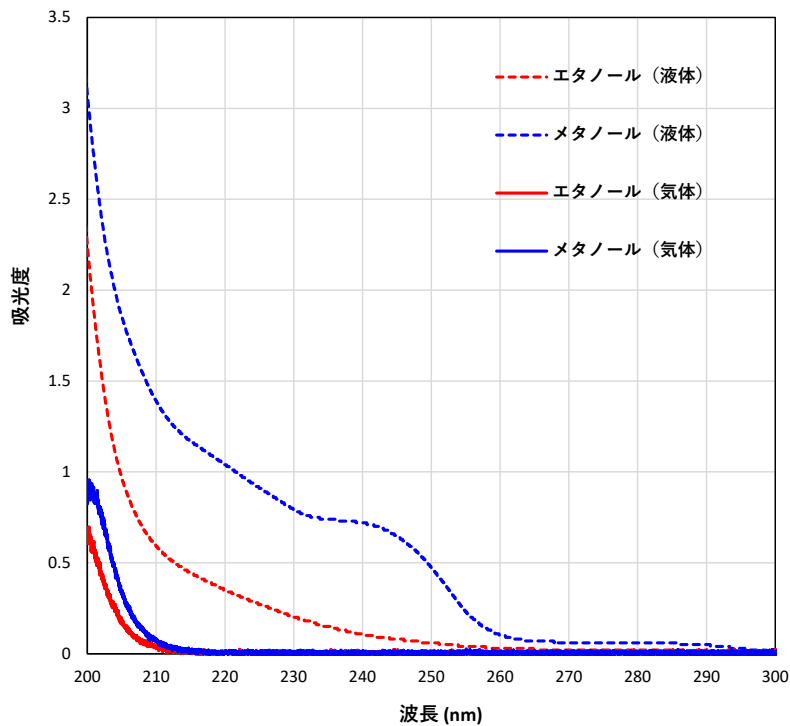


図 108 エタノール及びメタノールの紫外吸収スペクトル

(2) エタノール、メタノールの共鳴ラマンスペクトル計測

まず、エタノール液体について、205～215 nmにおいて励起波長を変化させ、ラマンスペクトル強度の波長依存性を調べる実験を行った。実験により得られたスペクトルを図 109 に、図 109 の結果を基に作成した液体エタノールの励起プロファイルを図 110 にそれぞれ示す。

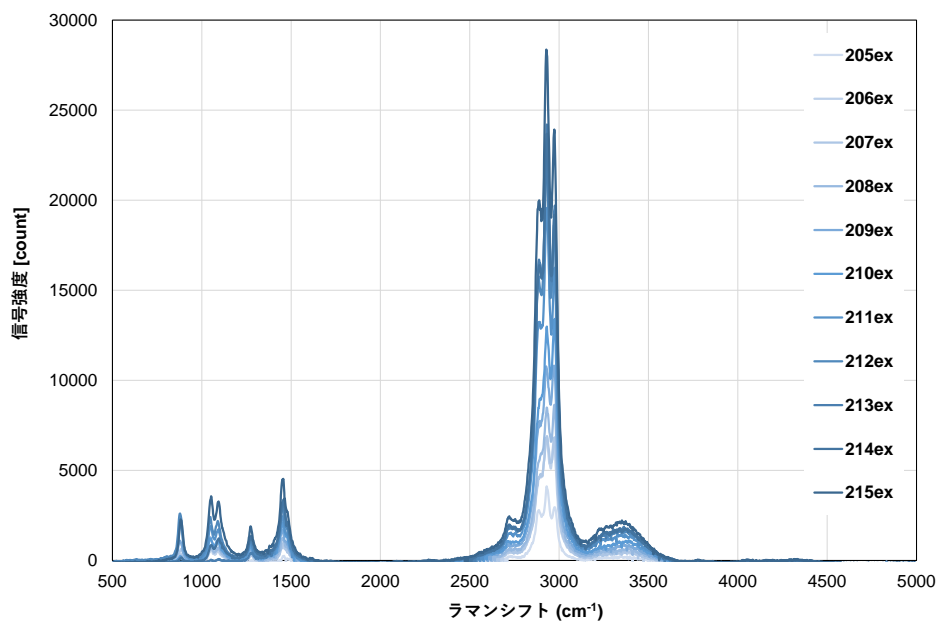


図 109 エタノール液体のラマンスペクトル (205～215 nm 励起)

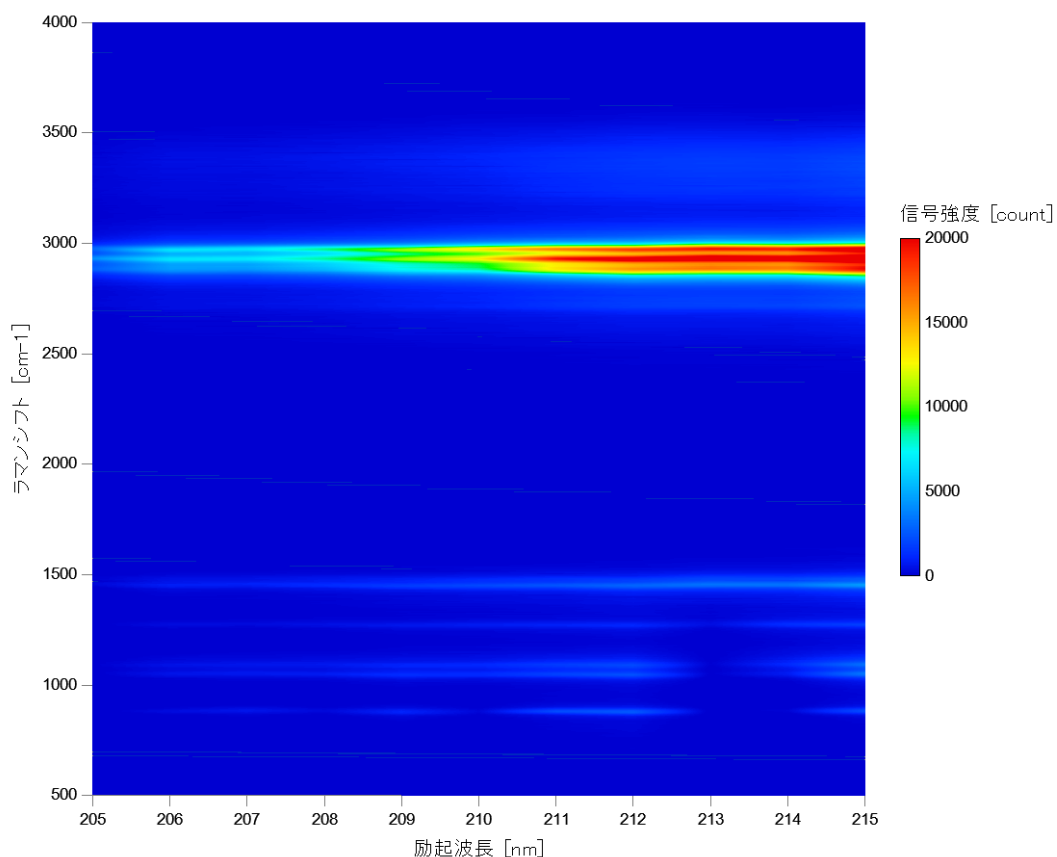


図 110 エタノール液体の励起プロファイル (205~215 nm)

2800 cm^{-1} から 3000 cm^{-1} 付近に C-H 結合の伸縮振動による強いラマンスペクトルが見られた。1000 cm^{-1} から 1500 cm^{-1} 付近のいわゆる分子の指紋領域にも複数のピークが見られる。全体的なスペクトル強度は、励起波長が短波長になるほど低下している。エタノールの吸光度は図 108 のとおり短波長側ほど高いので、共鳴効果があるとすればスペクトル強度は短波長ほど高くなるはずであるが、実際の計測結果はその逆となった。これは、液体の状態では分子が密集しているため、アセフェートや DMMP の場合と同様に、自己吸収の影響が共鳴による増強を上回っているためであると考えられる。

次に、エタノール及びメタノールの気体状態でのラマンスペクトルを計測する実験を行った。エタノール・メタノールは蒸気圧が高いため、DMMP のように加温することはせず、液面近傍にレーザを照射し、常温で大気中に自然に蒸発する気体のラマンスペクトルを計測した。ほぼ吸収がなく、非共鳴励起であると考えられる 266 nm 励起と、共鳴励起となる 206 nm 励起の場合のエタノール蒸気のラマンスペクトル計測結果の比較を図 111 に示す。

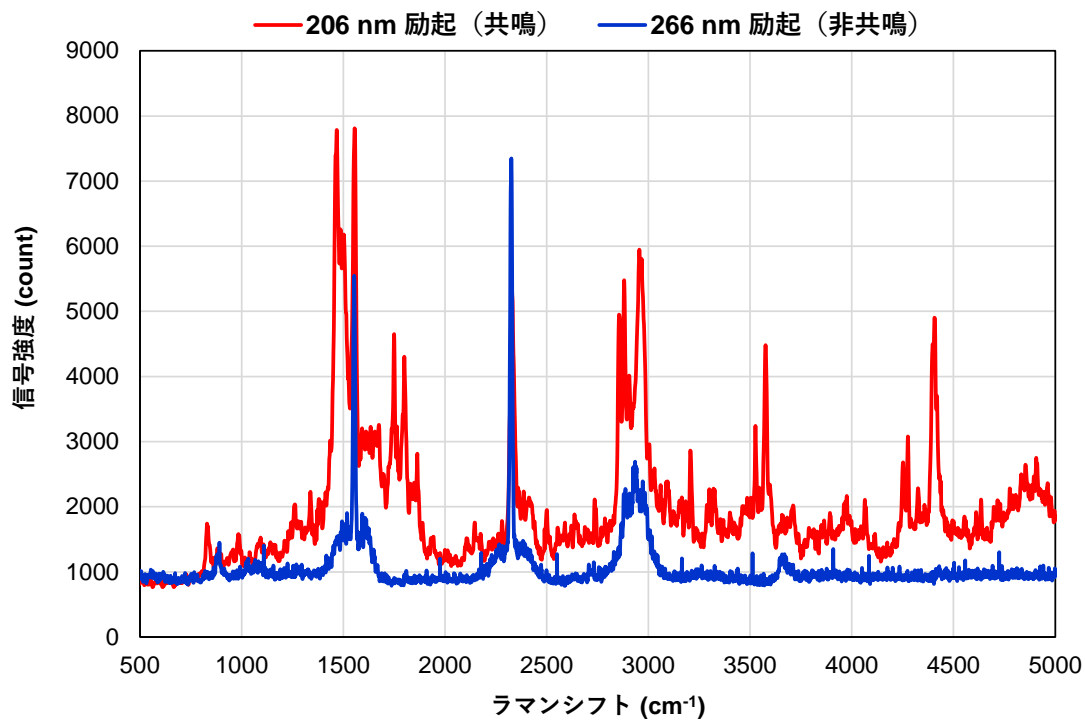
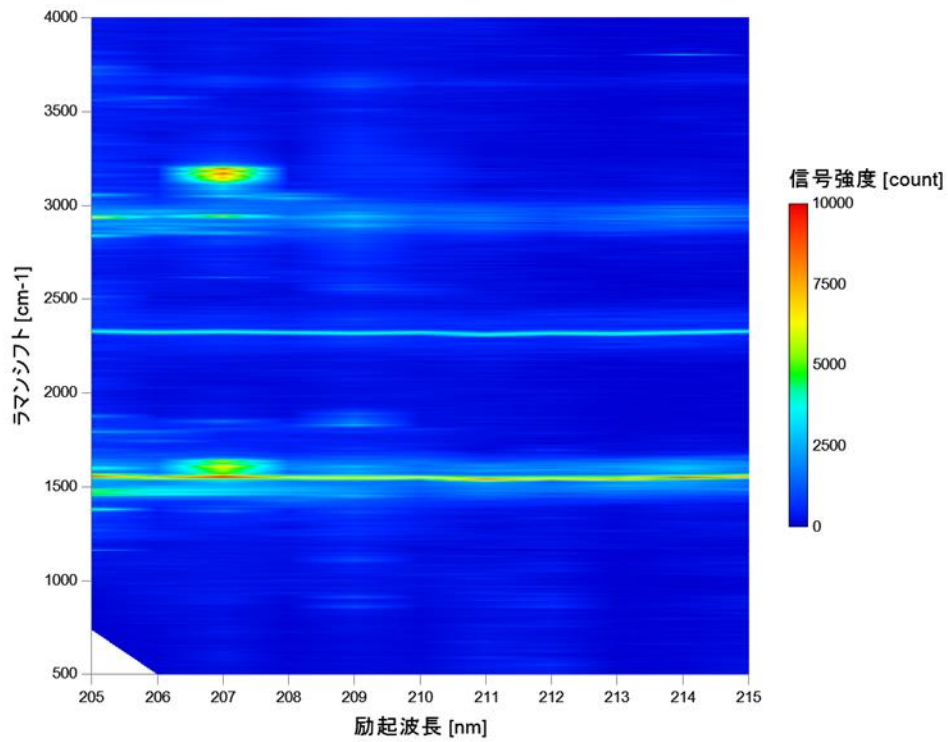


図 111 エタノール蒸気の共鳴ラマンスペクトル (206 nm 励起)

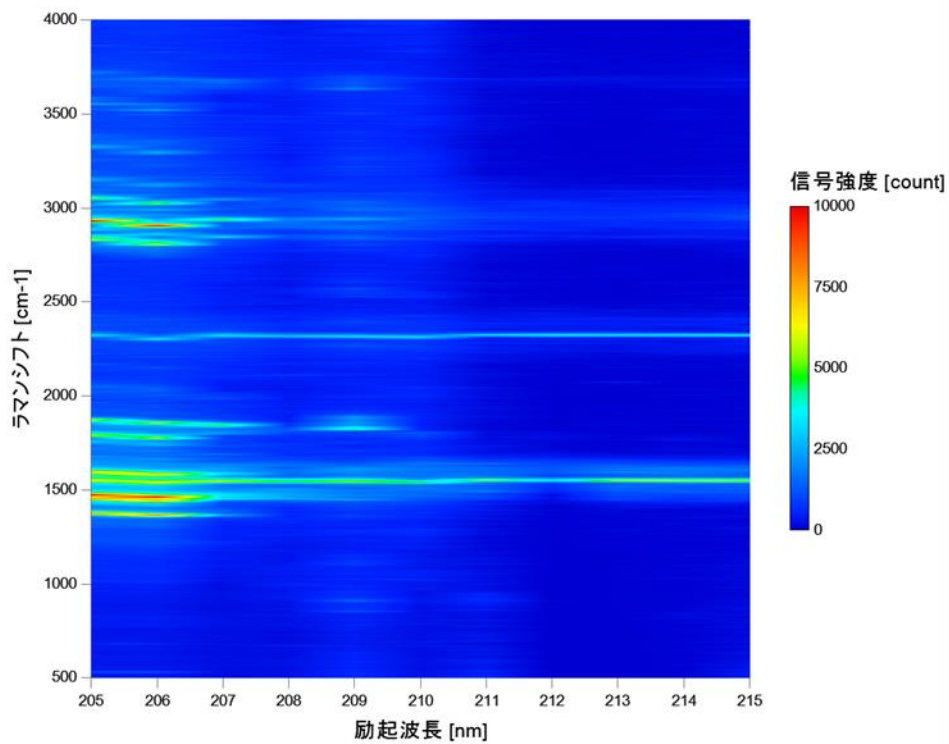
206 nm 励起の場合、液体の場合とは異なり、共鳴によるラマンスペクトルの増強が顕著に認められる。266 nm での非共鳴励起の場合には、1550 cm^{-1} 付近の O_2 、2330 cm^{-1} 付近の N_2 以外のエタノール由来のスペクトルは、2900 cm^{-1} 付近の C-H 伸縮振動によるピーク以外はほとんど観測できない強度であるのに対し、206 nm 励起では共鳴効果によって 2900 cm^{-1} 付近のピーク強度が高くなるだけでなく、266 nm 励起の場合には見られなかった多数のスペクトルが観測された。

図 112 に、励起波長を 205 nm から 215 nm まで 1 nm ずつ掃引して取得したエタノール蒸気及びメタノール蒸気の共鳴ラマンスペクトル励起プロファイルを示す。図から明らかのように、エタノールとメタノールでは、明確に異なる励起プロファイルとなった。励起プロファイルの取得にあたっては、励起レーザのパルスエネルギーを 1 mJ 程度に調整した上で、2330 cm^{-1} に見られる N_2 のラマンスペクトル強度を基準として全体のスペクトル強度を規格化した。エタノールは、207 nm 付近の励起で見られる 1600 cm^{-1} 及び 3200 cm^{-1} 付近の強い発光が特徴的であり、メタノールの場合にはこれらの発光は見られない。気体の状態での吸光度が大きく増す 205 nm、206 nm 励起では、エタノール、メタノールともに共鳴効果が見られ、多数のスペクトルピークが観測された。

以上の結果から、共鳴ラマン分光法によってエタノールとメタノールの蒸気が識別可能であることを確認した。他の揮発性有機化合物についても、共鳴ラマン分光法の適用の可能性について順次検証を行っていきたい。液体状態での計測は、自己吸収の強い影響を受けるため、場合によって非共鳴のラマン分光と組み合わせて計測を行うことが有効であると考えられる。



(a) エタノール蒸気の共鳴ラマンスペクトル



(b) メタノール蒸気の共鳴ラマンスペクトル

図 112 エタノール、メタノール蒸気の励起プロファイル (205~215 nm)

1-b-7 微生物の共鳴ラマンスペクトル計測

1-b-7-1 微生物（細菌）の概要

一般に肉眼でその存在が判別できず、観察のために顕微鏡などを必要とする生物を微生物と呼ぶ。微生物の分類を図 113 に示す。また、図 114 に細菌の基本構造を示す。微生物は地球上のあらゆる場所に存在し、人間との関わりも深い。本事業では、微生物のうち、細菌（バクテリア）を対象として、共鳴ラマン散乱を用いた検出手法の適用可能性を検討する。

細菌に対する共鳴ラマン法の適用については、主に海外において先行研究事例が存在し、細菌の検出、同定に有効な手法であることが示されている[36]-[39]。

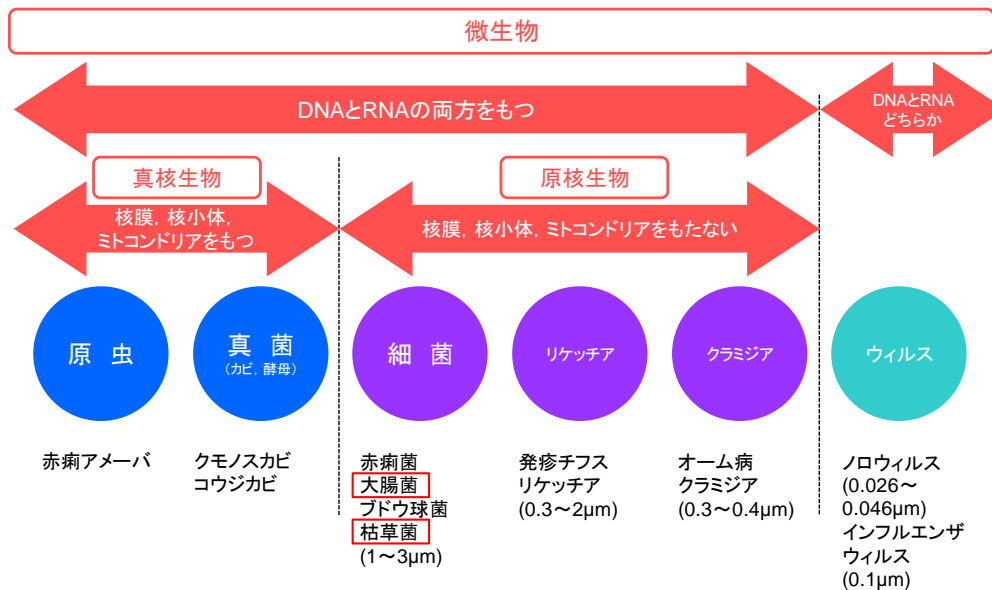


図 113 微生物の分類

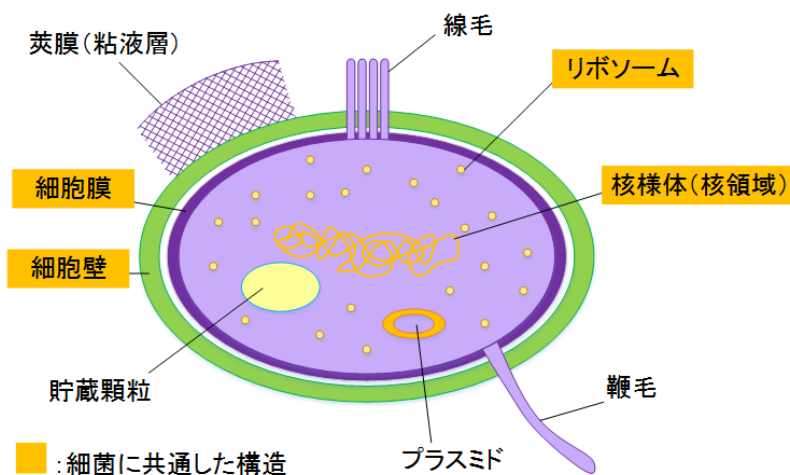


図 114 細菌の基本構造

細菌（バクテリア）は、細胞膜及び細胞壁を持つ単細胞生物であり、原核生物に分類される。動植物等の真核生物と同様に DNA はあるが、細胞核を持たない点で真核生物と異なる。細菌は、納豆菌や乳酸菌など人間にとって有用なものから炭疽菌や結核菌など病原性のあるものまで多種多様であり、古くから研究の対象とされてきた。現代でも、感染症の予防や新薬の開発等に関連し、重要な研究対象となっている。また、炭疽菌等の極めて病原性の高い細菌類は、細菌兵器としてテロリズムの道具ともなりうるものであり、安全保障上の観点からも、細菌の迅速な検出同定が可能な手法を開発することは、意義のあることであると考えられる。また、共鳴ラマン分光法は、将来的にウィルスの迅速検知技術の開発につながる可能性があり、近年のコロナウィルスの世界的流行という状況下において、研究開発の重要性がますます高まっている。

細菌の大きさは通常 1~10 μm 程度であり、形状は球状の球菌、棒状の桿菌、螺旋状のらせん菌が一般的である。細菌を分類する際に用いられる重要な手法として、グラム染色と呼ばれる手法がある。色素による染色で紫色に染まるものをグラム陽性、紫色に染まらずに赤く見えるものをグラム陰性として区別する。この染色性の違いは細胞壁の構造によるものである。細菌の細胞壁には、細胞膜のすぐ外側にペプチドグリカンと呼ばれる高分子化合物の層が存在するが、その厚みはグラム陽性菌の場合 20~80 nm 程度である一方、グラム陰性菌では 7~8 nm 程度であり、大きな差がある。乾燥重量で比較すると、細胞全体の質量に占める細胞壁の割合は、グラム陰性菌では 10%程度であるのに対し、グラム陽性菌では 90%に達する。従って、グラム陽性か陰性かによって細菌の光学的特性も大きく異なることが想定される。

本事業では、一般によく知られ研究の蓄積も豊富な常在細菌である枯草菌（学名：*Bacillus subtilis*）と大腸菌（学名：*Escherichia coli*）を選定し、共鳴ラマンスペクトル計測実験を行った。枯草菌はグラム陽性菌であるのに対し大腸菌はグラム陰性菌であり、同じ桿菌でありながら細胞の構造が異なるため、本手法によって両者の識別が可能であるか評価を行った。また、グラム陽性菌である枯草菌は、芽胞と呼ばれる極めて環境耐性の高い形態に転化することが知られている。炭疽菌等の生物兵器が使用される際には、この芽胞の状態にして散布される事例が多いことから、芽胞状態の枯草菌についても計測・分析を行った。

大腸菌と枯草菌は、芽胞形成の有無や、細胞壁の厚さに違いがある。グラム陽性菌である枯草菌にはペプチドグリカンと呼ばれる厚い層が存在するため、細胞壁が厚く乾燥重量の 9 割にも達するのに対し、グラム陰性菌である大腸菌のペプチドグリカン層は薄く、細胞壁の乾燥重量は全体の 1 割程度である。また、両者の持つ遺伝子数はほぼ同等であるが、共通する遺伝子は全体の半分以下であり、残りの遺伝子はそれぞれに固有のものである。

細菌細胞の内部には、リボソームを始めとするタンパク質複合体や、核酸（DNA 及び RNA）が存在する。大腸菌では、タンパク質が全体質量の 15%、核酸が 7%を占めている。タンパク質はチロシン、トリプトファン等のアミノ酸から構成され、核酸にはアデニン、グアニン等核酸塩基が含まれるが、光学的手法による細菌の計測においては、これら細胞の構成物質によるスペクトルが観測されることになる。本事業では、微生物を構成する核酸、アミノ酸等の物質単独での共鳴ラマンスペクトルについても計測を行い、本手法による微生物の識別能力に関する分析・検討を行った。また、大腸菌、枯草菌以外に古細菌及び酵母についても計測し比較を行った。

1-b-7-2 枯草菌（栄養細胞）の共鳴ラマンスペクトル計測

(1) 枯草菌（栄養細胞）の基本情報

枯草菌（学名：Bacillus subtilis）は、土壌や植物に普遍的に存在する常在細菌の一種であり、グラム陽性桿菌の代表的な種である。人体に対する病原性はない。納豆菌は枯草菌の一種である。大きさは $0.7\sim 0.8\times 2\sim 3\ \mu\text{m}$ 程度の棒状で、最適生育温度は $25\sim 35^\circ\text{C}$ である。枯草菌は有芽胞菌であり、生育環境が悪化すると芽胞を形成し休眠状態に入る。芽胞に対して通常の状態を栄養細胞と呼ぶ。分子生物学の分野では、枯草菌はグラム陽性桿菌のモデル生物とされており、古くから研究の対象とされてきた。1997年にすべてのゲノム解読が完了しており、遺伝子研究や遺伝子組み換えによる有用微生物の開発に用いられている。

(2) 枯草菌（栄養細胞）の紫外吸収スペクトル

共鳴ラマンスペクトル計測実験の参考とするため、重水素ランプを光源として枯草菌の紫外吸収スペクトルを計測した。計測に使用したサンプルの濃度は 3.3×10^7 cfu/mL、計測セルの光路長は 1 cm である。計測結果を図 115 に示す。

図 115 に示すとおり、枯草菌の紫外吸収スペクトルは、波長が短いほど吸光度が高くなっており、細かくみると、200 nm 付近、240 nm 付近、270 nm 付近、300 nm 付近に変曲点を有する。この吸収スペクトルは、枯草菌の細胞を構成する多様な物質の吸収スペクトルが合わさった結果として表れたものであると考えられる。

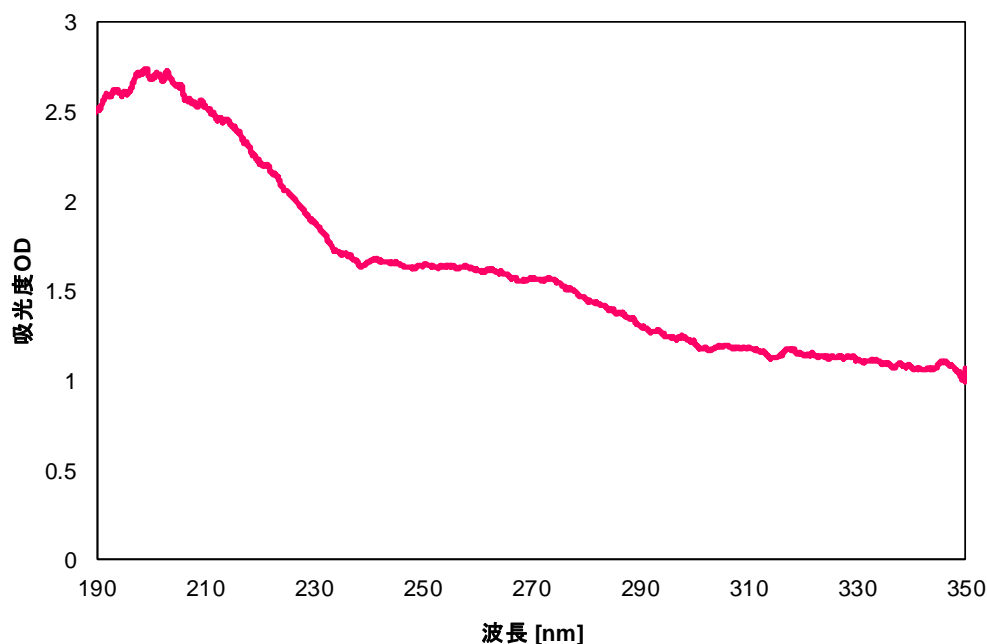


図 115 枯草菌栄養細胞の紫外吸収スペクトル

(2) 枯草菌（栄養細胞）の共鳴ラマンスペクトル

枯草菌の共鳴ラマンスペクトル計測に先立ち、励起波長を吸光度が比較的低い波長に設定した場合におけるラマンスペクトルの計測を行った。吸収が低い波長域における計測では、微生物を構成する各種生体物質から生じる蛍光（自家蛍光）と予想される発光が

幅広い帯域で生じ、ラマンスペクトルの観測が困難であった。蛍光スペクトルの事例を図 116 に示す。

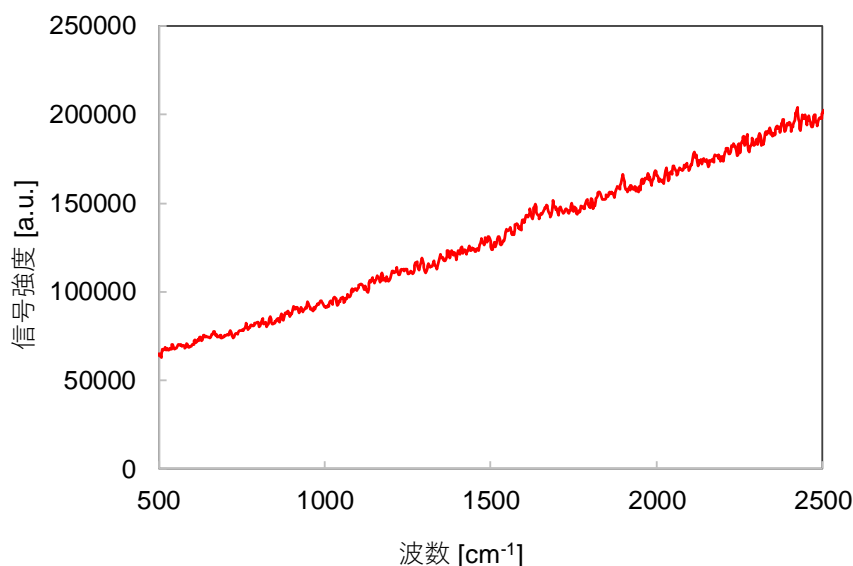


図 116 細菌の蛍光スペクトル事例

多くの生体物質において波長 270~500 nm での励起に対し、自家蛍光が生ずるとされており、本研究に用いた細菌サンプルはいずれも同様の応答を示した。

次に、共鳴ラマンスペクトルの計測を行った。OPO 波長可変レーザを光源として、枯草菌栄養細胞の共鳴ラマンスペクトル計測を行った。細菌類の共鳴ラマンスペクトル計測実験では、レーザの照射によって試料が損傷する可能性があるため、試料の同一部位に長時間レーザが照射されるのを避けることが望ましい。本実験においても、当初は通常の計測セルを使用したが生体試料を観測することが困難であったため、ポンプによって試料をセル内で循環させるようにした。しかし、その場合にもセルの石英ガラスのラマン散乱が外乱となったため、最終的にはセルを使用せず、空気中で菌を含む試料溶液を循環させながら直接励起する方法を取った。スペクトル観測光学系は、観測光軸が励起レーザ光軸と直交する 90° 散乱の光学配置を取り、φ20 mm の合成石英レンズ 2 枚で集光した散乱光を分光器に導入した。レイリー散乱光を除去するため、2 枚のレンズの間に励起波長に応じたロングパスエッジフィルタを挿入して計測を行った。枯草菌は培地で培養、集菌した後、蒸留水で希釈し、試料として使用した。本節の実験で使用した試料の菌数は、 2.0×10^8 cfu/mL である。

図 117 に、励起波長 226 nm における枯草菌栄養細胞の共鳴ラマンスペクトル計測結果を示す。

可視光を励起光源とするラマン分光による生体計測では、しばしば蛍光が外乱となりラマンスペクトルの計測が困難になる場合が多い。しかし、250 nm 以下の深紫外波長域における励起では、蛍光の影響を受けずにスペクトルを観測することが可能である。また、細胞の成分であるタンパク質及び核酸は深紫外波長域に吸収をもつため、共鳴効果によるラマンスペクトルの増強が期待できる。

先行研究[36]を参考として、図 117 の共鳴ラマンスペクトルの各ピークの帰属を試みた。結果を表 30 に示す。各ピークの位置は、先行研究の値 (222 nm 励起) とよく一致した。各ピークの帰属成分については、文献により多少の異同があるため、複数の文献 [36]–[39]を参考に帰属を行った。各ピークは、タンパク質を構成するアミノ酸であるトリプトファン (Trp) 及びチロシン (Tyr)、核酸塩基であるアデニン (A)、グアニン (G)、チミン (T) のいずれか、あるいはそれらのうちの複数が合算したスペクトルとして帰属された。なお、1500~1700 cm^{-1} にかけてのブロードなピークは、溶媒である水の分子振動によるものである。

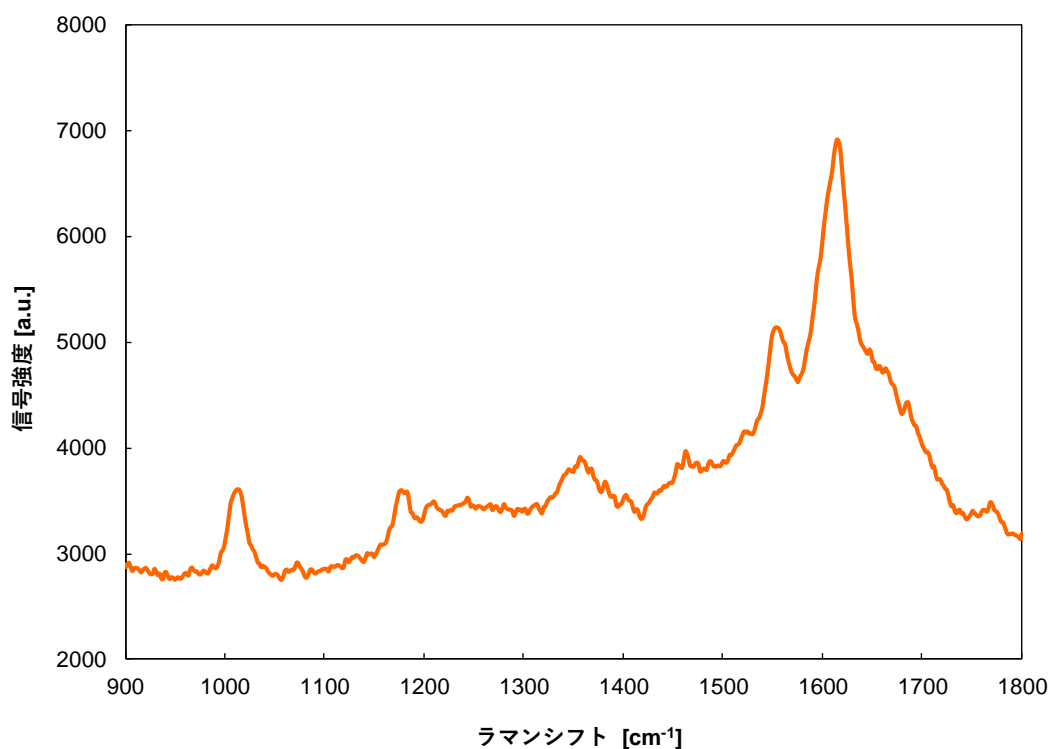


図 117 枯草菌栄養細胞の共鳴ラマンスペクトル (266 nm 励起)

表 30 枯草菌栄養細胞のスペクトルピーク帰属 (266 nm 励起)

ラマンシフト [cm^{-1}]		帰属成分
本研究	先行研究*	
1616	1614	Trp + Tyr
1554	1556	Trp
1462	1462	A + G
1356	1356	A + T
1012	1016	Trp

次に、244 nm 励起の場合に得られた枯草菌栄養細胞の共鳴ラマンスペクトルを図 118 に示す。

244 nm 励起の場合には、226 nm 励起の場合とは大きく異なる形状のスペクトルが得ら

れた。最も大きな差異は、226 nm 励起では見られなかった大きなピークが 1480 cm^{-1} 付近に見られることである。このピークは、核酸塩基の成分であるアデニン (A) 及びグアニン (G) によるものである。図 118 に見られる各ピークの帰属を、表 31 に先行研究[40]と比較して示した。各ピークの位置は先行研究の値から 5 cm^{-1} 以内の範囲に収まっていることを確認した。

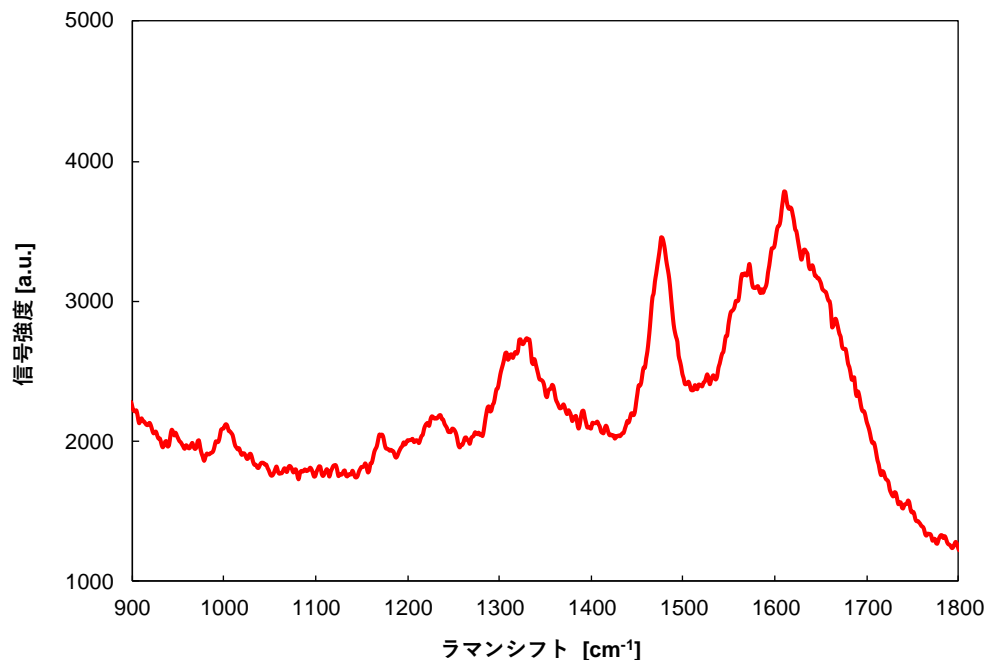


図 118 枯草菌栄養細胞共鳴ラマンスペクトル (244 nm 励起)

表 31 枯草菌栄養細胞のスペクトルピーク帰属 (244 nm 励起)

ラマンシフト [cm^{-1}]		帰属成分
本研究	先行研究*	
1633	1638	T
1610	1607	Trp + Tyr
1572	1567	A + G
1526	1524	C
1477	1475	A + G
1358	1359	A + T
1323	1324	A + G + Tyr
1248	1247	A + G + U
1172	1172	Tyr
1003	-	Trp

1480 cm^{-1} 付近のピークに関して、226 nm 励起と 244 nm 励起で違いが見られることについて、先行研究[36]では、細胞内のリボソームを構成するタンパク質の吸収による影響、あるいは DNA、RNA 内部での各核酸塩基間の相互作用が原因ではないかとの指摘があ

る。

さらに、226 nm と 244 nm の中間に位置する 235 nm 励起における枯草菌栄養細胞の共鳴ラマンスペクトルを取得し比較した結果を図 119 に示す。

比較しやすいようにスペクトルごとの相対強度は補正してある。1480 cm^{-1} 付近のピークについてみると、226 nm 励起ではほとんどピークが見られないのに対し、235 nm 励起ではピークが見え始め、244 nm 励起では非常に高いピークとなる様子が見て取れる。

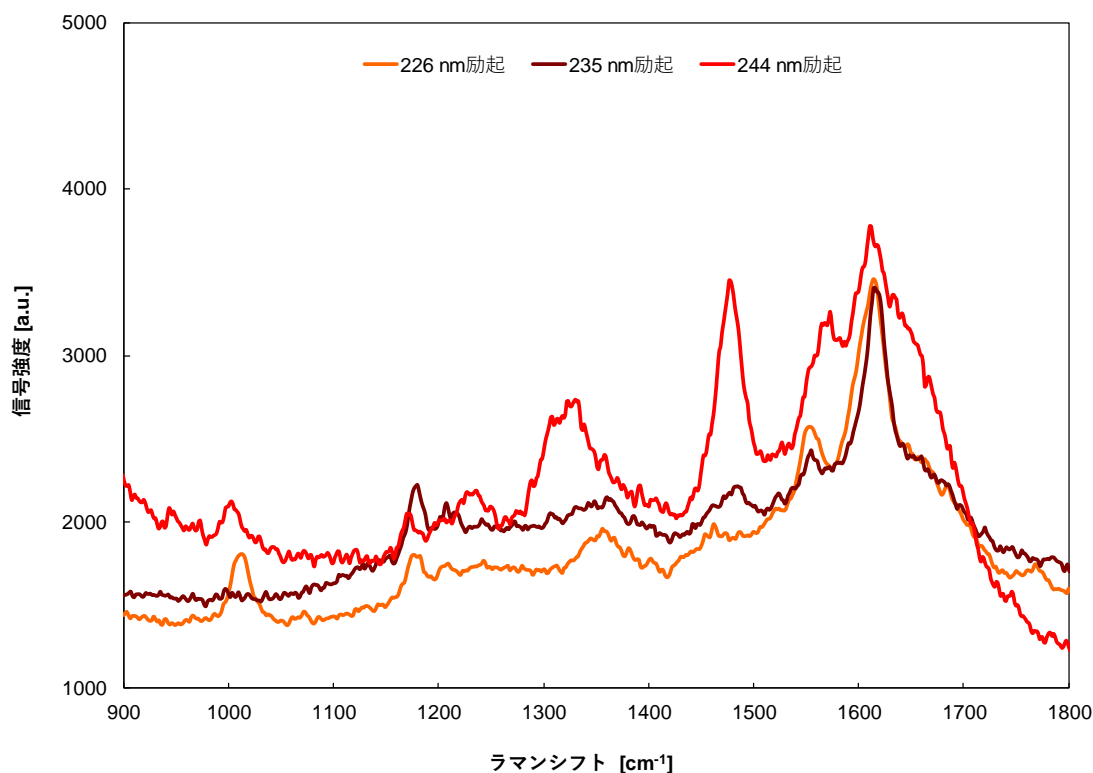


図 119 枯草菌栄養細胞共鳴ラマンスペクトル (226、235、244 nm 励起比較)

続いて図 120、図 121 に、210～255 nm の範囲で取得した枯草菌栄養細胞の励起プロフィールを示す。各励起波長における共鳴ラマンスペクトルは、レーザーのパルスエネルギー 1 mJ あたりの強度に規格化した。また、水のスペクトルや、全体に重畳する蛍光等のブロードなスペクトルを取り除き、ラマンスペクトルのみを抽出するため、フーリエ変換による周波数分離によって低周波成分を分離する解析ソフトウェアを制作し、励起プロフィールの構築に使用した。

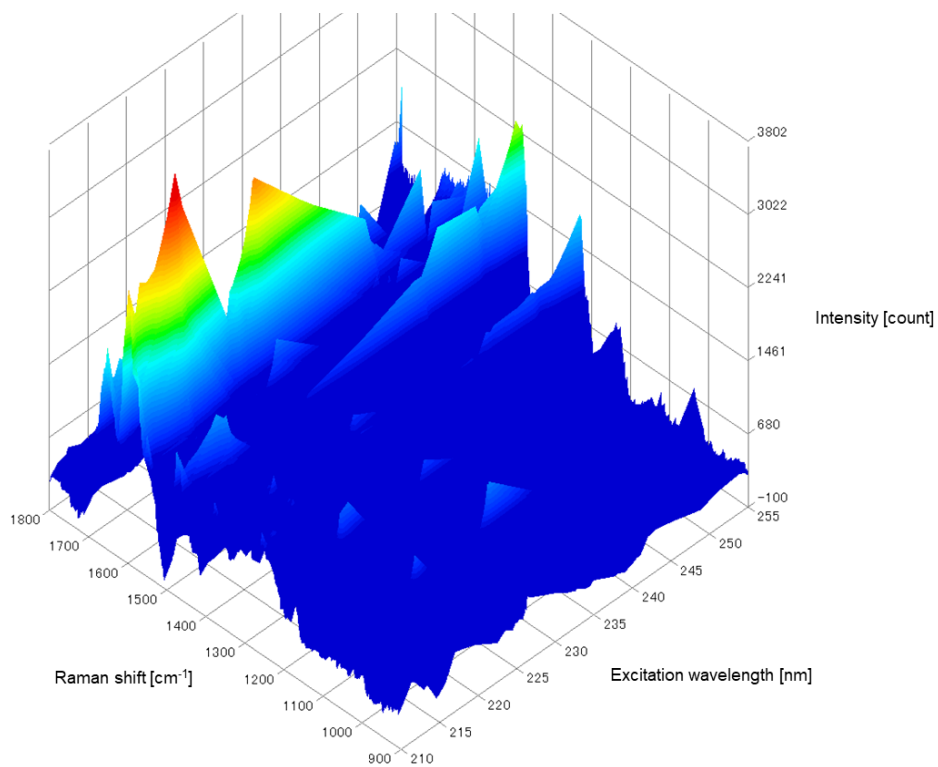


図 120 枯草菌栄養細胞の励起プロファイル① (210~255 nm)

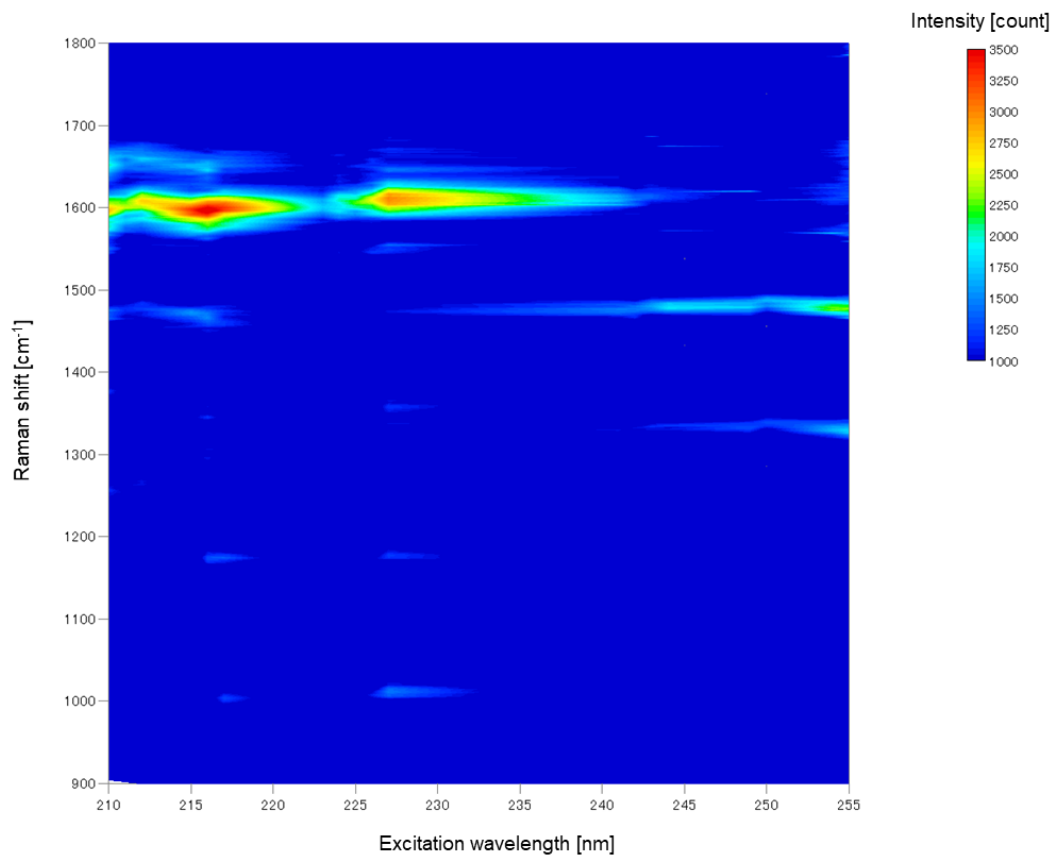


図 121 枯草菌栄養細胞の励起プロファイル② (210~255 nm)

1-b-7-3 枯草菌（芽胞）の共鳴ラマンスペクトル計測

(1) 枯草菌（芽胞）の基本情報[41][42]

細菌の中には、外部の環境が悪化すると、芽胞と呼ばれる極めて耐久性の高い細胞構造に変化する種があり、有芽胞菌と呼ばれる。枯草菌は有芽胞菌である。炭疽菌も枯草菌と同じバシラス属の有芽胞菌であり、2001年のアメリカ同時多発テロ直後には、炭疽菌芽胞の入った郵便物がアメリカ国内の複数の場所に送り付けられる事件が発生し、被害を出している。

芽胞は、熱、酸、アルカリ、放射熱、消毒薬、抗菌薬などへの抵抗性を持つ。医療器具等から芽胞産生菌を完全に殺滅するためには、オートクレーブによる湿熱滅菌（121℃ 20分、2気圧）が必要となる。芽胞を形成していない状態の菌を栄養細胞と呼ぶが、栄養枯渇、高温、強酸、強アルカリ、放射線照射、消毒薬処置、抗菌薬投与などの、菌にとってストレスとなる種々の要因により、栄養細胞は自身の菌体内に芽胞を形成する。栄養細胞由来の成分は溶出して、単独の芽胞となる。この状態の芽胞を休眠芽胞、静止芽胞、成熟芽胞などと呼ぶ。芽胞が存在する環境より上記のストレス要因が消失して、十分な栄養素が存在した場合、芽胞は発芽芽胞となり、芽胞から栄養細胞が出現する。この過程を発芽という。図 122 に、芽胞（休眠芽胞）の構造図を示す。

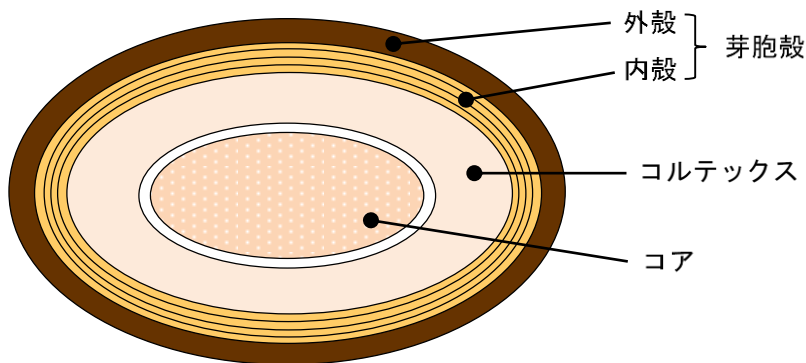


図 122 枯草菌芽胞の構造図

芽胞は外側から芽胞殻、コルテックス、コアからなる。コアは発芽後、栄養細胞に戻る部分である。コルテックスはペプチドグリカンの主成分とする白色の厚い層であり、その外側にはタンパク質性の芽胞殻が存在する。電子顕微鏡で観察すると、芽胞殻には内殻と外殻の2種類の層が観察される。芽胞殻は少なくとも70種類以上のタンパク質によって構成されることが分かっている。枯草菌の芽胞殻は非常に厚く、容積、重量ともに芽胞全体の約50%を占める。

また、栄養細胞から芽胞が形成される過程で、ジコピリン酸（DPA）と呼ばれる有機化合物が生成されることが知られている。ジコピリン酸は、芽胞の乾燥重量の5～15%を占めるが、栄養細胞には含まれない。したがって、ジコピリン酸の有無を調べることにより、芽胞が形成されているかどうかを判定することができる。

(2) 枯草菌（芽胞）の紫外吸収スペクトル

枯草菌芽胞の共鳴ラマンスペクトル計測に先立ち、紫外吸収スペクトルの計測を行っ

た。使用した枯草菌芽胞の濃度は、 9.2×10^5 cfu/mL である。栄養細胞との光学特性の違いを比較するため、同一濃度 (1.0×10^7 cfu/mL) に規格化し、1 cm あたりの吸光度を求めた結果を、図 123 に示す。

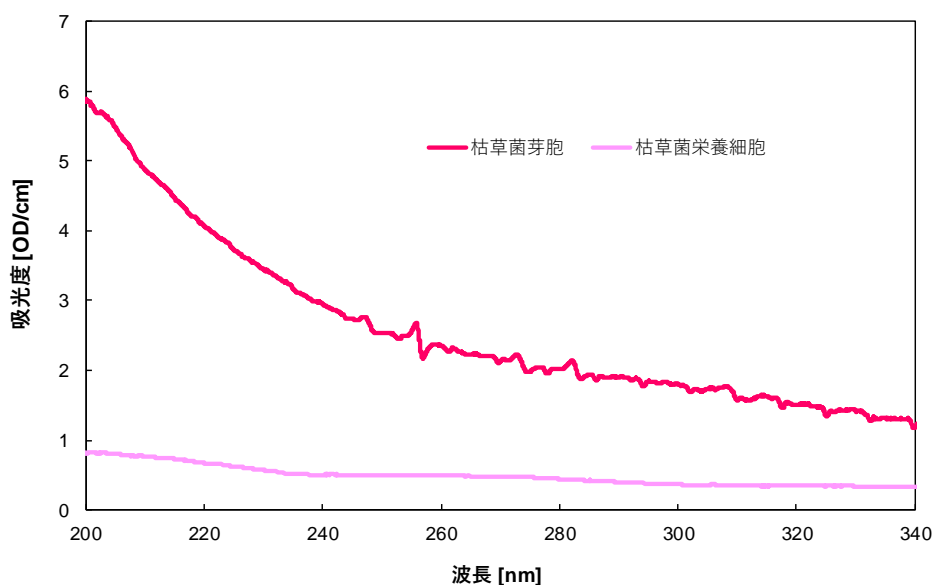


図 123 枯草菌芽胞の紫外吸収スペクトル

枯草菌芽胞の吸光度は、同一濃度の栄養細胞の場合と比較して大幅に大きい。これは、厚い芽胞殻の形成により、光の透過が妨げられることが原因であると考えられる。吸収曲線全体としては、波長が短くなるほどほぼ一様に吸光度が高くなる傾向が認められた。

(3) 枯草菌（芽胞）の共鳴ラマンスペクトル

枯草菌芽胞の共鳴ラマンスペクトル計測実験では、栄養細胞の場合と比べて菌体試料溶液の光学密度が高いため、 90° 散乱ではなく後方散乱（後方 135° 散乱）の光学配置を取って計測を行った。計測に使用した枯草菌芽胞水溶液の濃度は、 1.8×10^8 cfu/mL である。複数の励起波長について共鳴ラマンスペクトルを計測し、栄養細胞との比較を行ったが、最も顕著な差異が見られたのは、240 nm 付近の励起波長を選択した場合であった。図 124 に、242 nm 励起における枯草菌芽胞の共鳴ラマンスペクトルを、栄養細胞の場合と比較して示す。なお、比較のため、信号の相対強度は調整してある。

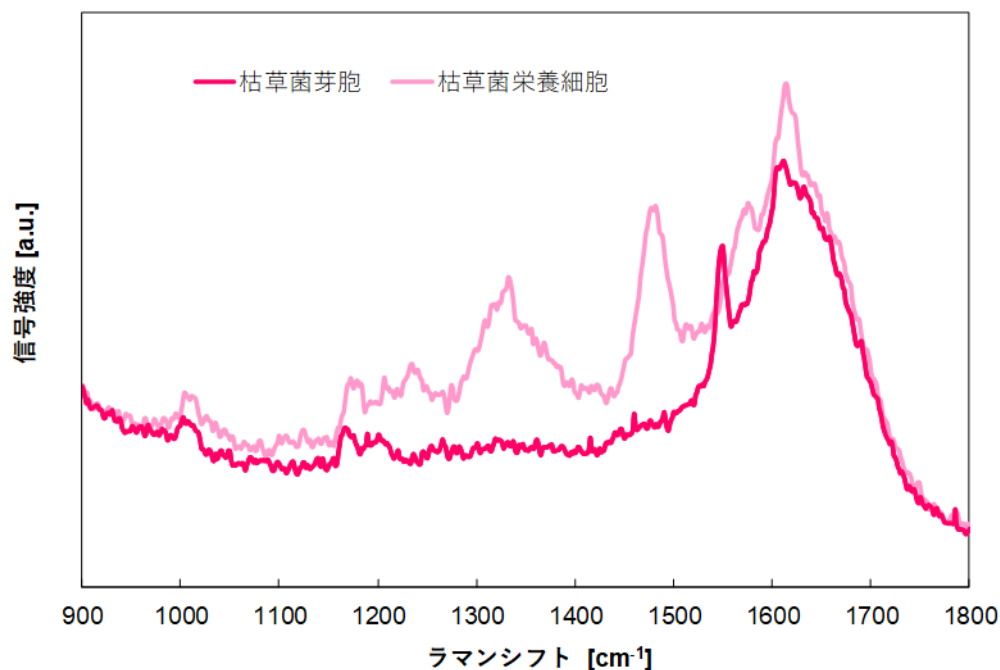


図 124 枯草菌芽胞の共鳴ラマンスペクトル (242 nm 励起)

242 nm 励起の場合、枯草菌の栄養細胞と芽胞のスペクトルは大きく異なっている。栄養細胞のスペクトルでは 1350 cm^{-1} 付近、 1480 cm^{-1} に見られた大きなピークが、芽胞の場合にはほとんど観測されなかった。これら 2 つのピークはともに核酸に由来するピークであるため、厚い芽胞殻に覆われた芽胞の場合には、コアの部分に存在する核酸のスペクトルが見えなくなるためであると考えられる。なお、芽胞の 1550 cm^{-1} 付近に見えるピークは大気中の酸素のラマンスペクトルである。

次に、226 nm 励起の場合のスペクトルを、栄養細胞のスペクトルと比較して図 125 に示す。

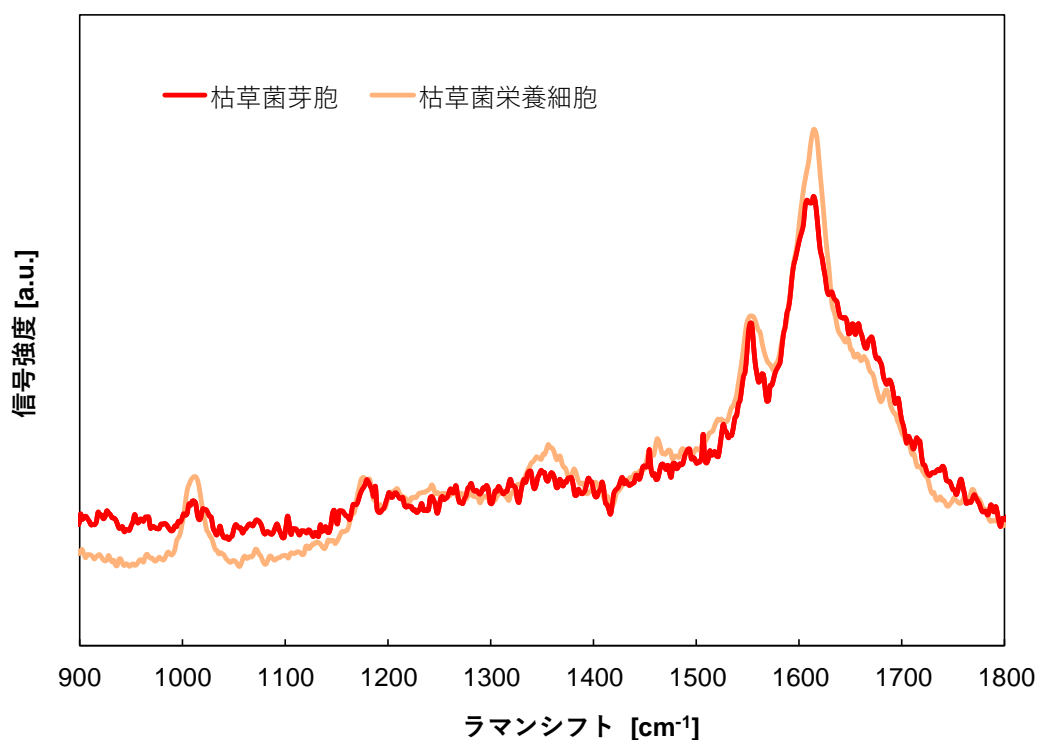


図 125 枯草菌芽胞の共鳴ラマンスペクトル (226 nm 励起)

242 nm 励起の場合と異なり、226 nm 励起の場合には、栄養細胞のスペクトルと極めて似通ったスペクトルが得られた。先行研究[38]においても、242 nm 付近励起の場合に芽胞と栄養細胞のスペクトルの違いが最も顕在化することが示されている。単一波長励起でのスペクトルによる比較の場合には、適切な励起波長を選択することにより、栄養細胞と芽胞を識別することが可能であると考えられる。

(4) 枯草菌芽胞と栄養細胞の励起プロファイルの比較

栄養細胞の場合と同様に、励起波長を掃引してデータを取得し、ブロードなバックグラウンドシグナルを除去して構築した枯草菌芽胞の励起プロファイルと、栄養細胞のプロファイルと比較して図 126 に示す。

励起プロファイルを構築して比較することにより、単一の励起波長では差が明確でないケースにおいても、はっきりとした差異のある部分を見出すことが容易になり、種の識別能力が飛躍的に高まる。枯草菌の芽胞と栄養細胞についても、励起プロファイルにおいて、210～215 nm や 245～255 nm の範囲などに明確な違いが認められるため、適切な識別アルゴリズムの構築によって識別可能であると考えられる。

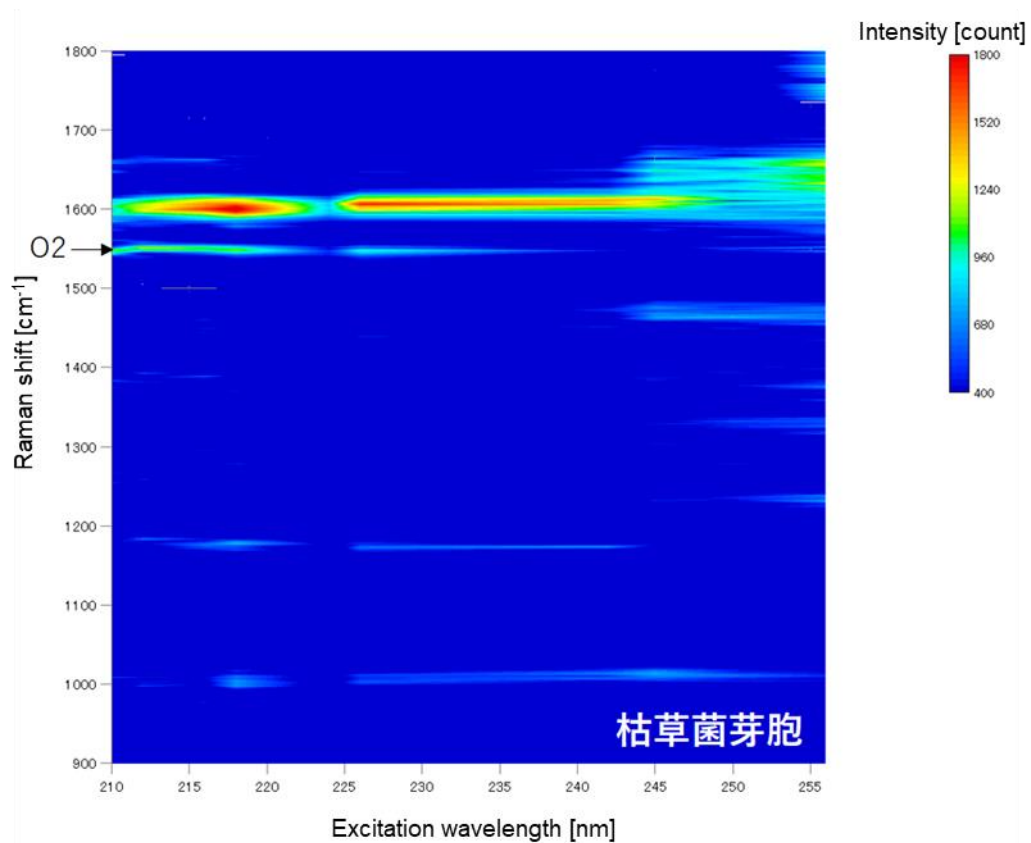
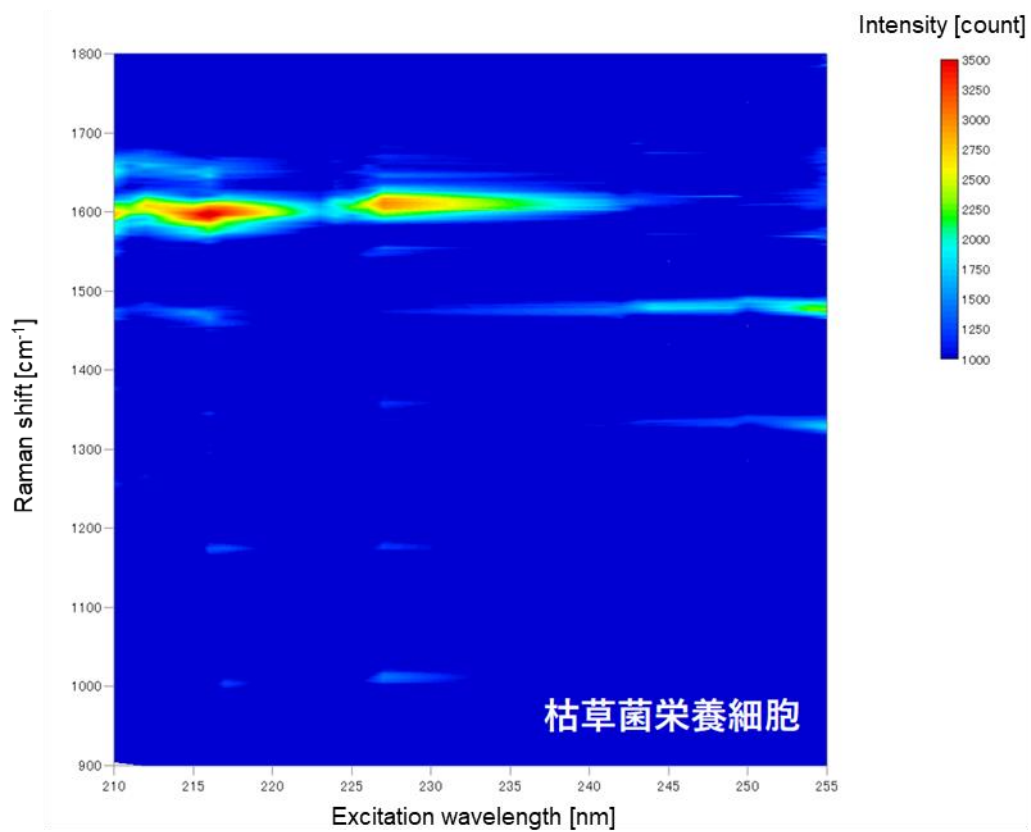


図 126 枯草菌栄養細胞と芽胞の励起プロファイルの比較

1-b-7-4 大腸菌の共鳴ラマンスペクトル計測

(1) 大腸菌の基本情報

大腸菌（学名：Escherichia coli）は、グラム陰性の桿菌で通性嫌気性菌に属し、環境中に存在する細菌の主要な種の一つである。腸内細菌でもあり、鳥類、哺乳類等の消化管内、特にヒトの場合には大腸に生息する。大きさは通常短軸 $0.4\sim 0.7\ \mu\text{m}$ 、長軸 $2\sim 4\ \mu\text{m}$ である。細菌の代表としてモデル生物の一つとなっており、各種の研究で材料とされるほか、遺伝子を組み込んで化学物質の生産にも利用される。

大腸菌はそれぞれの特徴によって「株」と呼ばれる群に分類されており、これは動物で言う品種に相当する。大腸菌には非常に多数の株があり、その中には病原性をもつものも存在する。本事業では、人体に無害な株 NBRC3301 を培養し試験体として使用した。なお、大腸菌は有芽胞菌ではないため、芽胞を形成することはない。

グラム陰性菌である大腸菌は、大きさは枯草菌と大差ないが、ペプチドグリカンを主成分とする細胞壁が、枯草菌と比較して大幅に薄い。このことは大腸菌の光学的特性に影響を与えるものと考えられる。以下では、大腸菌の紫外吸収スペクトル及び共鳴ラマンスペクトル計測の結果について報告する。

(2) 大腸菌の紫外吸収スペクトル

計測した大腸菌の紫外吸収スペクトルを図 127 に示す。使用した試料の濃度は、 $9.0\times 10^6\ \text{cfu/mL}$ 、光路長は $1\ \text{cm}$ である。比較のため、濃度 $1.0\times 10^7\ \text{cfu/mL}$ 、光路長 $1\ \text{cm}$ あたりの吸光度に換算し、枯草菌栄養細胞と比較して表示した。

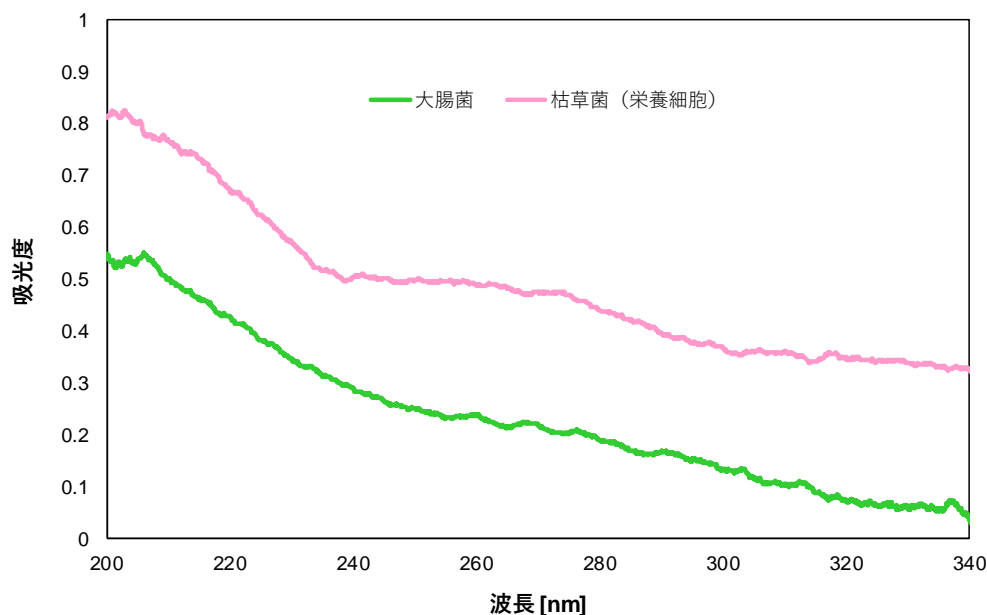


図 127 大腸菌の紫外吸収スペクトル

大腸菌の紫外吸収スペクトルは、枯草菌と比較すると、全体的に吸光度が低かった。これは、厚い細胞壁を持つグラム陽性の枯草菌に対し、グラム陰性である大腸菌は薄い細胞壁しか持たないため、光学的密度が低くなることが原因であると考えられる。スペク

トル全体の形状としては、枯草菌に比べて変曲点が目立たず、概ね短波長ほど吸光度が高い傾向であった。

(3) 大腸菌の共鳴ラマンスペクトル

枯草菌栄養細胞の場合と同様に、90° 散乱の光学配置を取り、循環させた大腸菌水溶液を OPO 波長可変レーザによって励起し、発生する散乱光を分光計測した。計測に使用した大腸菌水溶液の濃度は、 9.0×10^9 cfu/mL である。

226 nm 励起及び244 nm 励起の大腸菌共鳴ラマンスペクトル計測結果を図 128 に示す。また、表 32 に図 128 において確認されたラマンスペクトルピークの帰属を示す。

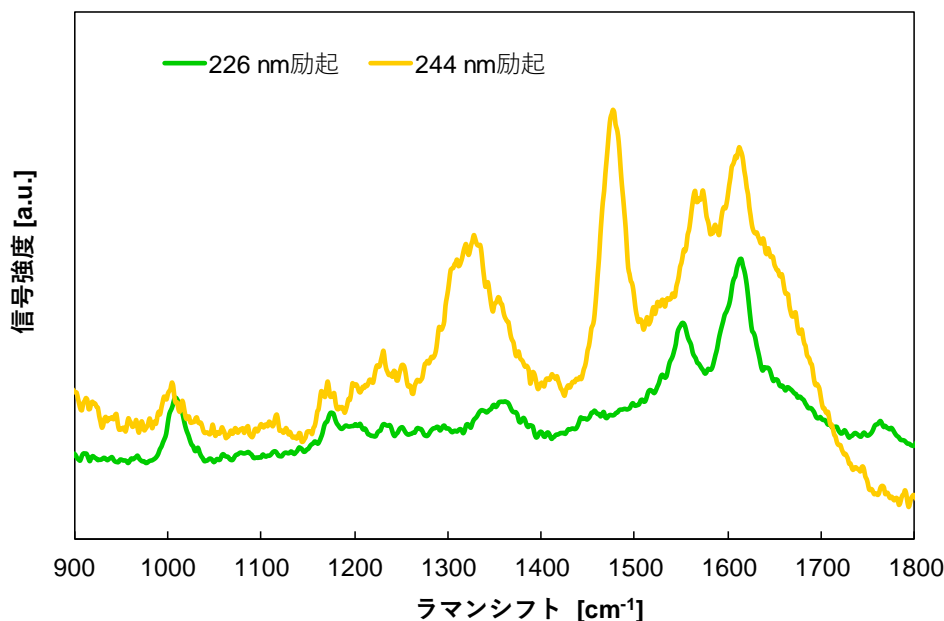


図 128 大腸菌の共鳴ラマンスペクトル (226 nm 及び 244 nm 励起)

表 32 大腸菌共鳴ラマンスペクトルピーク帰属

ラマンシフト [cm ⁻¹]	帰属成分
1003	Trp
1172	Tyr
1248	A + G + U
1323	A + G + Tyr
1358	A + T
1477	A + G
1526	C
1572	A + G
1610	Trp + Tyr

大腸菌も、枯草菌と同様、励起波長によって異なる特徴をもつ共鳴ラマンスペクトルが得られた。226 nm 励起と 244 nm 励起のスペクトルを比較すると、244 nm 励起の場合には、 1323 cm^{-1} 、 1477 cm^{-1} など、核酸に由来するピークの強度が高いことが特徴である。

これは、核酸の吸光度のピーク波長がアミノ酸と比べて長波長側に存在するためである。このように、細菌の共鳴ラマンスペクトル計測では、励起波長によって発現するスペクトルのピークに違いがある。また、可視波長域でのラマン分光による生体計測では、ブロードな蛍光の影響でラマンスペクトルの計測が困難になる場合が多いが、260 nm以下の波長域での励起では、蛍光による干渉をほとんど受けずに観測することが可能である。

波長を掃引して取得した共鳴ラマンスペクトルから、枯草菌の場合と同様にしてバックグラウンドシグナルを除去し、励起プロファイルを構築した。図 129、図 130 に、大腸菌の励起プロファイルを示す。

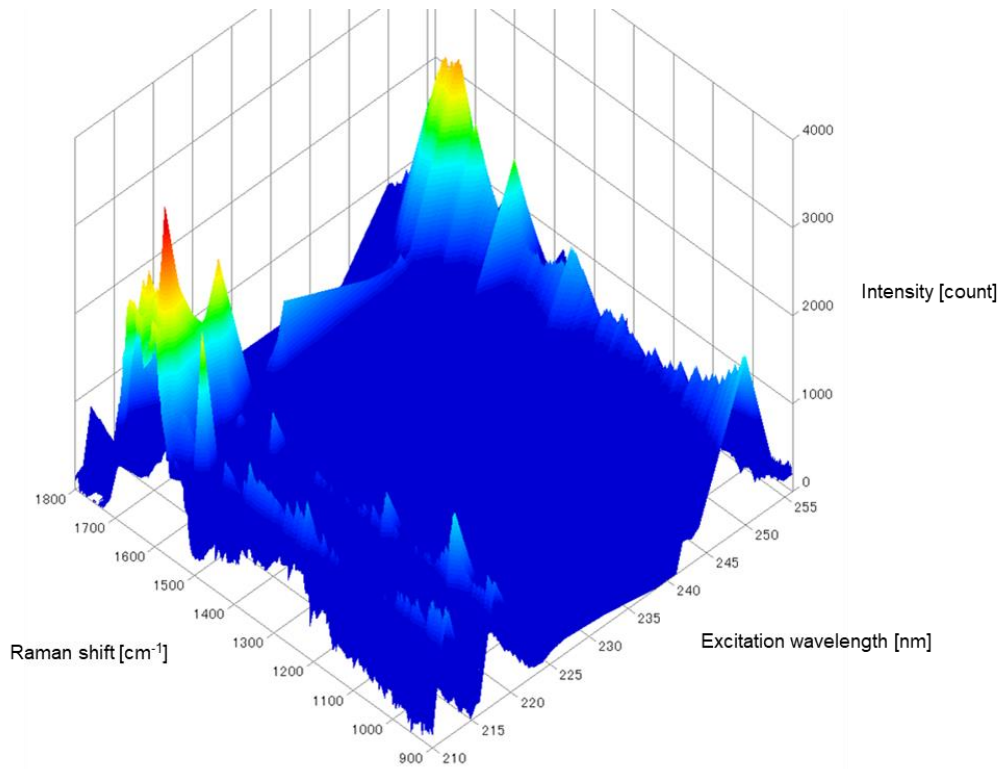


図 129 大腸菌の励起プロファイル① (210～255 nm)

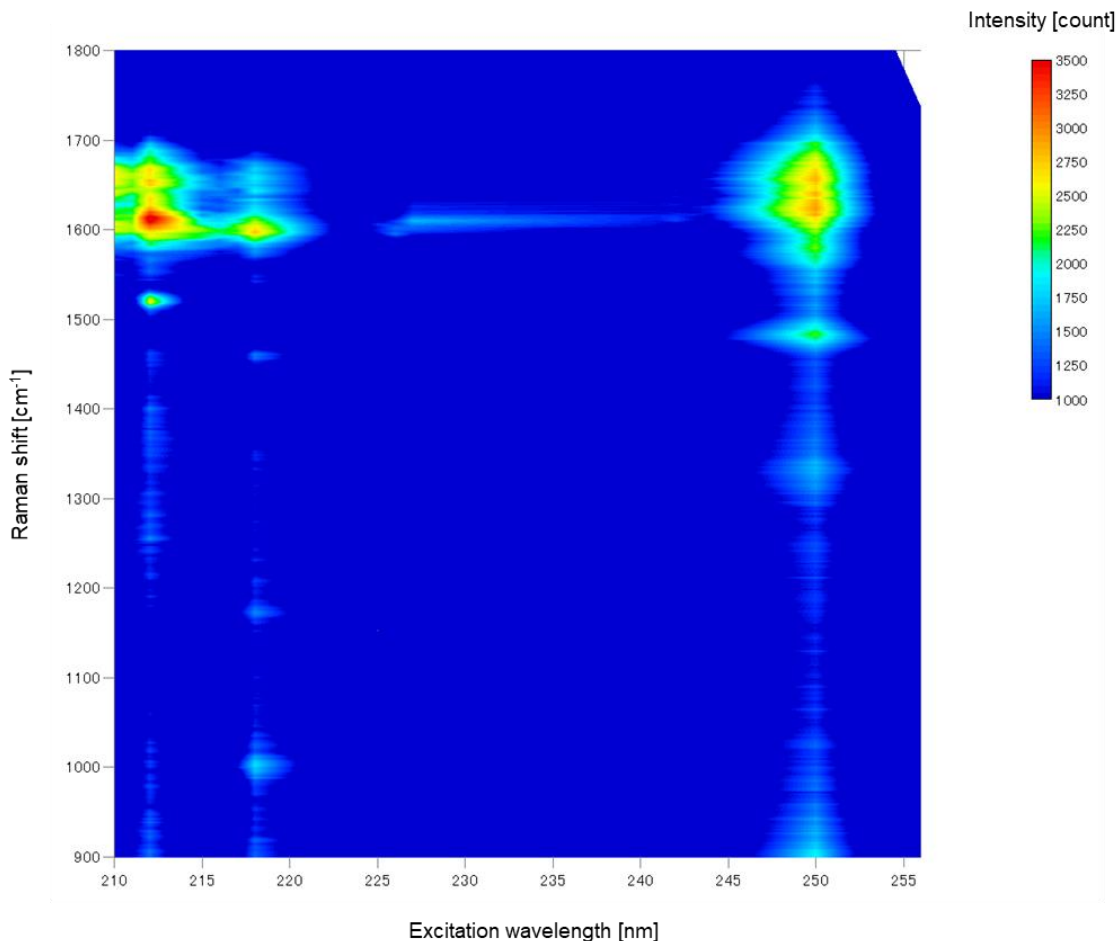


図 130 大腸菌の励起プロファイル② (210～255 nm)

1-b-7-5 その他の微生物の共鳴ラマンスペクトル計測

これまで述べてきた枯草菌・大腸菌に加え、古細菌及び酵母についても共鳴ラマンスペクトルの計測を行った。

(1) 古細菌 (*Haloarcula japonica* TR-1 株) の基本情報

古細菌には多様な微生物が含まれ、代表例はメタン菌や高度好塩菌、高度好熱菌がある。大きさは 1 μm 程度の球形、棒状あるいは不定形の単細胞生物で、細胞の形や大きさでは真正細菌との区別はつかない。核を持たない原核生物であるにも関わらず、生化学的性質を調べると真正細菌よりも真核生物に近い性質を持っている。

本研究で使用した *Haloarcula japonica* TR-1 株は富山県の塩田土壌から採取された高度好塩性の古細菌で、通常の細菌に対しては致死的な塩濃度 20% が至適生育環境である。三角形の特異な細胞形態と細胞分裂様式を持つことから、細胞分裂機構の普遍性と多様性を解明するためのモデルとして重要である。

(2) 古細菌 (*Haloarcula japonica* TR-1 株) の共鳴ラマンスペクトル

古細菌の共鳴ラマンスペクトル計測結果から構築した励起プロファイルを図 131、図 132 に示す。

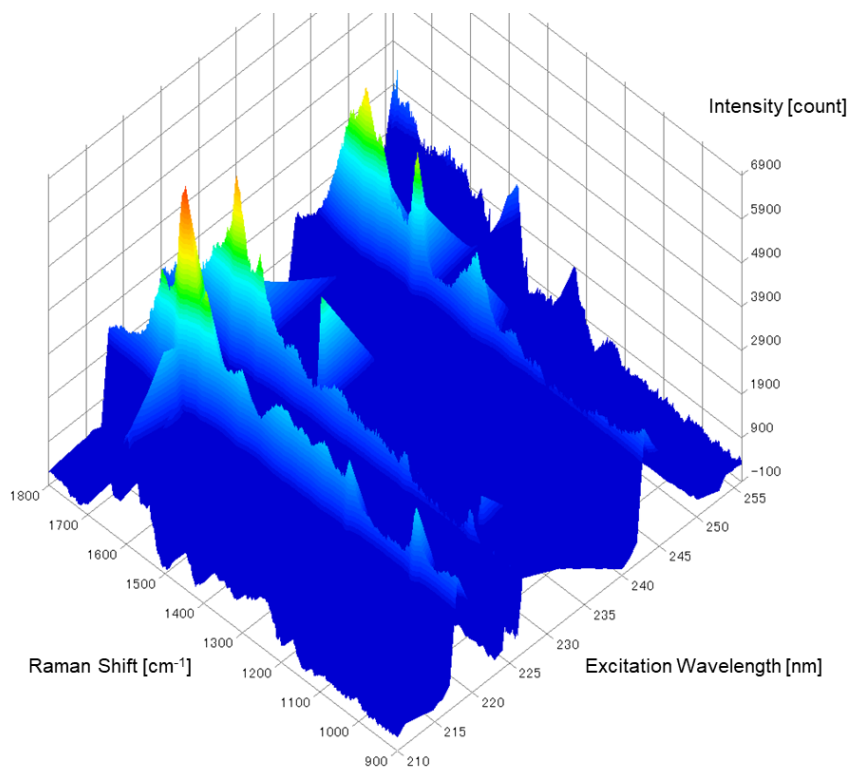


図 131 古細菌の励起プロファイル① (210~255 nm)

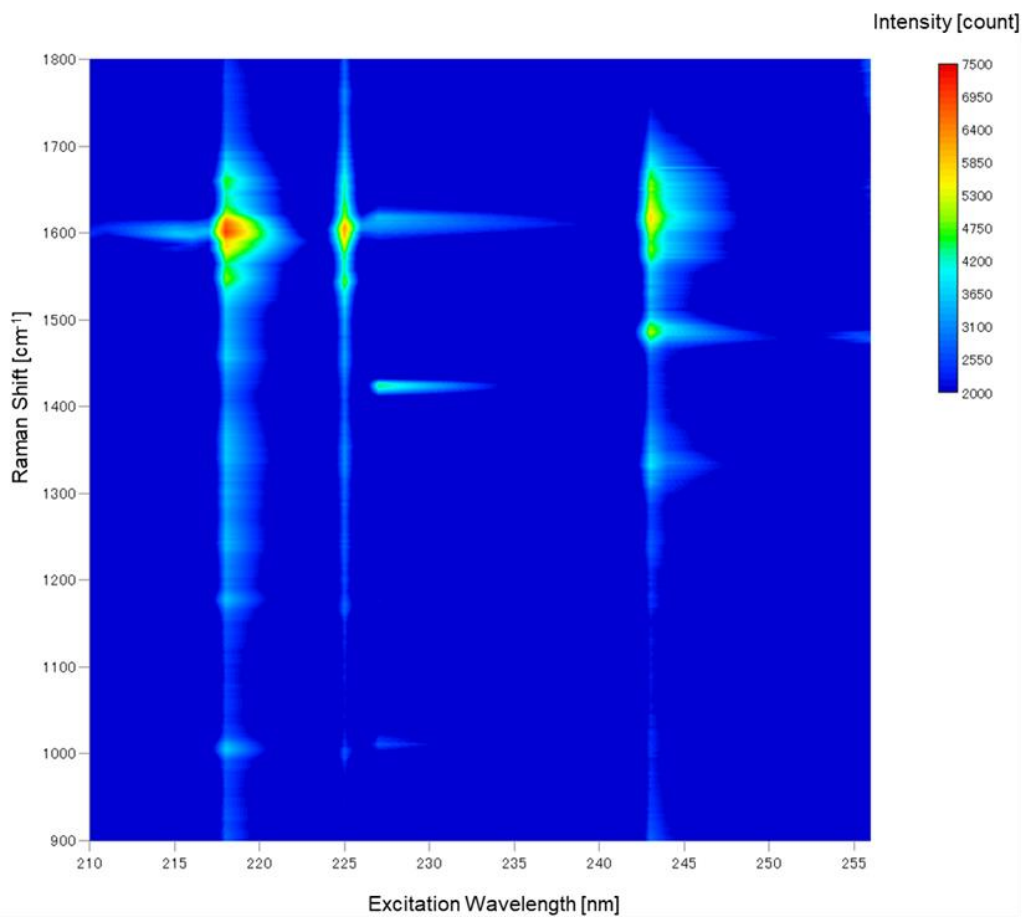


図 132 古細菌の励起プロファイル② (210~255 nm)

古細菌の励起プロファイルは、枯草菌や大腸菌とはかなり異なったパターンを示すことが分かった。古細菌は、細菌、真核生物と共に全生物界を三分割するドメインの一つを構成しており、生物学的な分類上大きく異なる種であるため、励起プロファイルにも大きな違いが生じるものと考えられる。

(3) 酵母 (*Saccharomyces cerevisiae* NBRC0244) の基本情報

Saccharomyces cerevisiae は酵母の一種で、「出芽酵母」や「パン酵母」と呼ばれる酵母である。「出芽酵母」という名前の通り、一つの母細胞から出芽してくる娘細胞が徐々に大きくなり、元の細胞と同じ大きさになった時点で分裂し二つの細胞に分かれることで増殖する。細胞は直径 $5\mu\text{m}$ 位の卵形をしており、両端が多少とがったようなレモン型をしている。*Saccharomyces cerevisiae* は細胞核を持つ真核単細胞生物であることから、様々な研究領域で真核細胞のモデル生物として利用されている。パンや酒（ビール、ワイン、清酒など）を作る際に用いられているものもあり、人類にとって最も馴染みの深い有用微生物の一つである。

本研究で用いた NBRC0244 は日本酒の「もと」から分離された。

(4) 酵母 (*Saccharomyces cerevisiae* NBRC0244) の共鳴ラマンスペクトル

酵母の共鳴ラマンスペクトル計測結果から構築した励起プロファイルを図 133、図 134 に示す。

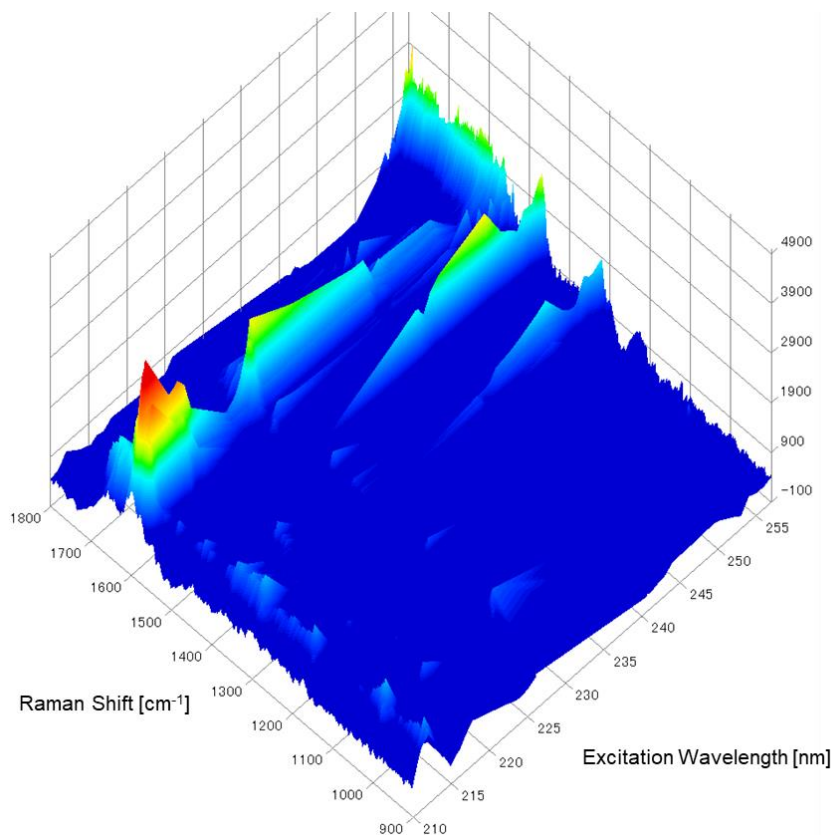


図 133 酵母の励起プロファイル① (210~255 nm)

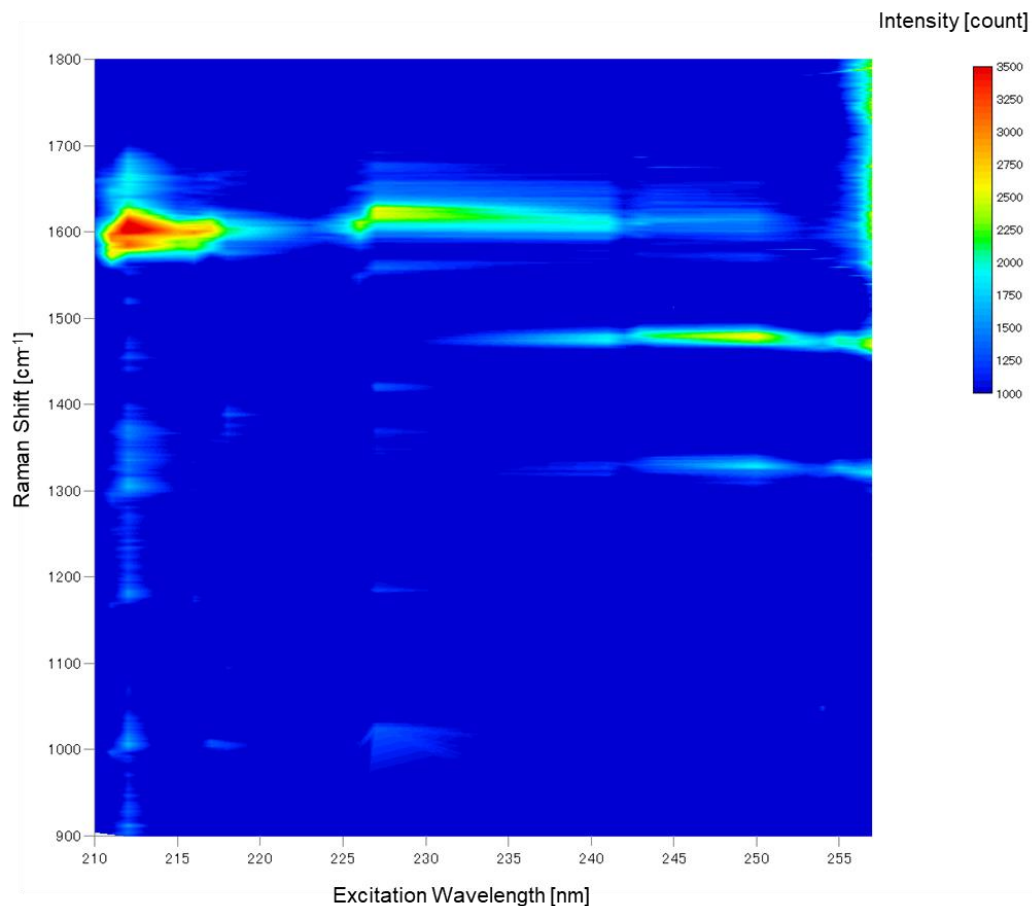


図 134 酵母の励起プロファイル② (210～255 nm)

酵母の励起プロファイルも、古細菌と同様に枯草菌や大腸菌とは大きく異なったパターンを示すことが分かった。実験に使用した酵母 (*Saccharomyces cerevisiae*) は、真核生物に分類され、原核生物である細菌や古細菌とは生物学上の分類が異なる。このため、励起プロファイルにも大きな違いが生じるものと考えられる。

1-b-7-6 共鳴ラマン分光法による微生物の識別

まず、単一の励起波長による共鳴ラマンスペクトルから菌種を識別する方法について述べる。ここでは例として、大腸菌と枯草菌 (栄養細胞) の識別について考察する。一見すると、大腸菌と枯草菌の共鳴ラマンスペクトルは極めて類似しており、違いがないように思われるが、細かく見ると、菌種の違いによるスペクトルの差が確認できる。励起波長 226 nm における大腸菌と枯草菌の共鳴ラマンスペクトルの比較を図 135 に示す。

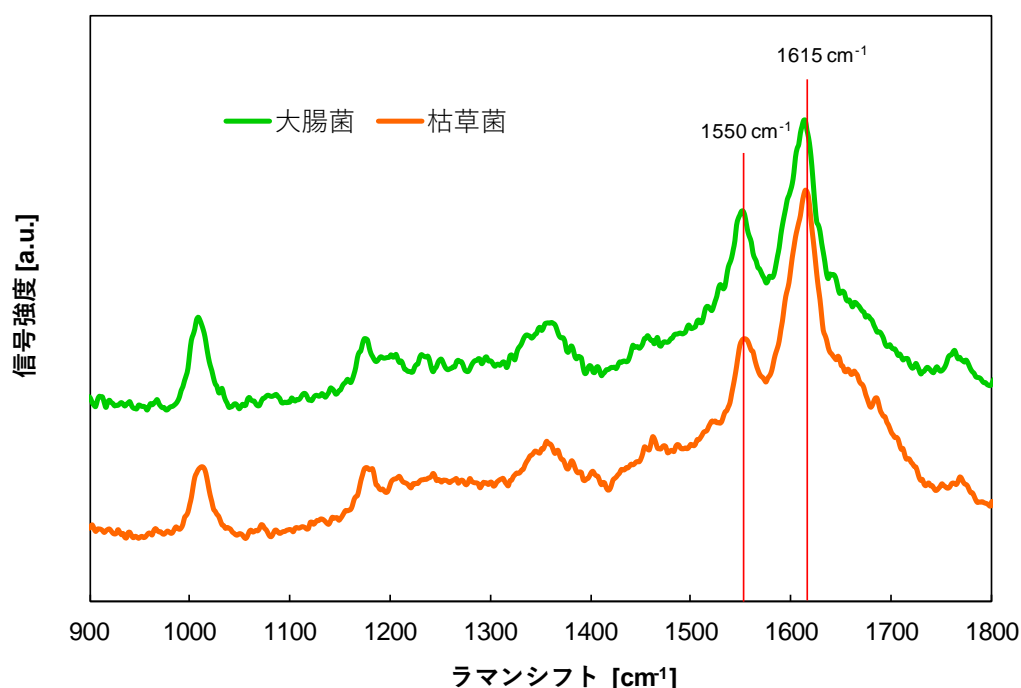


図 135 大腸菌と枯草菌の共鳴ラマンスペクトルの比較 (226 nm 励起)

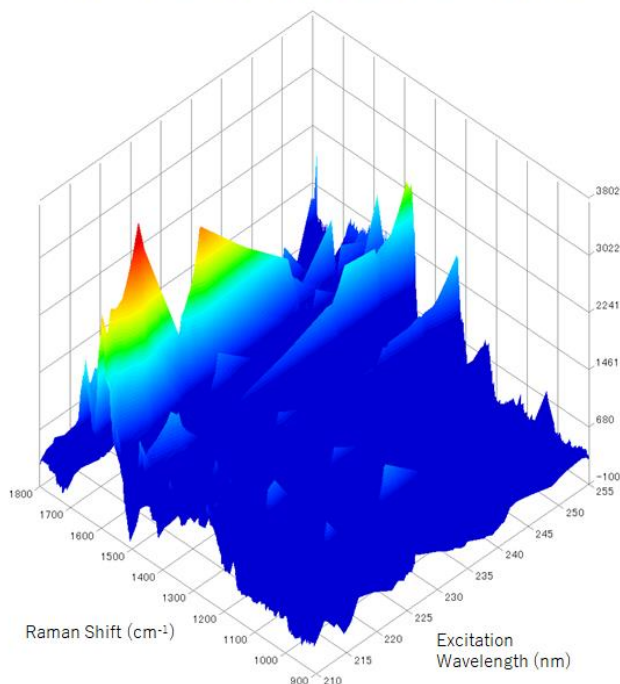
先行研究[36]において、222 nm 励起の共鳴ラマンスペクトルから、複数の菌種についてグラムタイプの違いを正確に識別できることが示されている。

具体的には、グラム陽性陰性の違いは、共鳴ラマンスペクトルの各ピークの相対強度比の違いとなって表れる。特に、 1550 cm^{-1} 付近と 1615 cm^{-1} 付近の 2 つのピークの強度比を取ることで、細菌のグラムタイプが識別可能である。図 135 に示したスペクトルの場合、 $1550\text{ cm}^{-1} / 1615\text{ cm}^{-1}$ のピーク強度比は、大腸菌の場合には 0.86、枯草菌の場合には 0.74 となっており、グラム陰性である大腸菌の方が 1550 cm^{-1} の強度が相対的に高い。この強度比を取ると、常にグラム陰性菌の方が高い比率を示すことが知られており、これによって細菌のグラムタイプの識別が可能である。また、 1010 cm^{-1} 付近のピークに関して、大腸菌の方が相対的に高くなっている。こうした差異が生じる理由については、両ピークの強度に関係するアミノ酸であるトリプトファン (Trp) の細胞内の分布の違いによるものではないかとの指摘がある[36]。本研究においても、取得した大腸菌と枯草菌のピーク強度比には明確な差異が認められ、細菌のグラムタイプに関して、共鳴ラマンスペクトルによる識別が可能であることが確認できた。

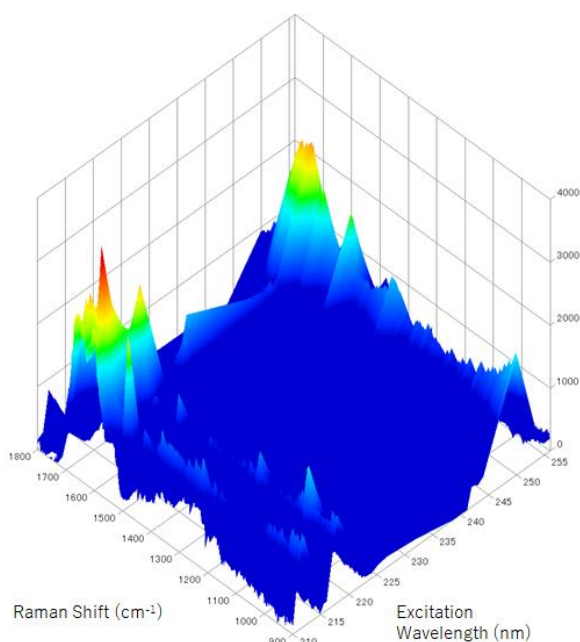
また、英国の E. Consuelo López-Díez らは、2004 年の論文[40]で、単一の励起波長 (244 nm) による共鳴ラマンスペクトルをクラスター分析により解析することで、バチルス属の細菌類を、種のレベルまで正確に識別することが可能であることを示している。単一波長励起のスペクトルであっても、データの蓄積と適切な解析アルゴリズムの組み合わせによって、微生物の種を識別することは可能であると考えられる。

次に、励起プロファイルによる微生物の識別について述べる。先に述べた枯草菌、大腸菌、古細菌、酵母の 4 種の微生物の励起プロファイルの比較を図 136 に示す。

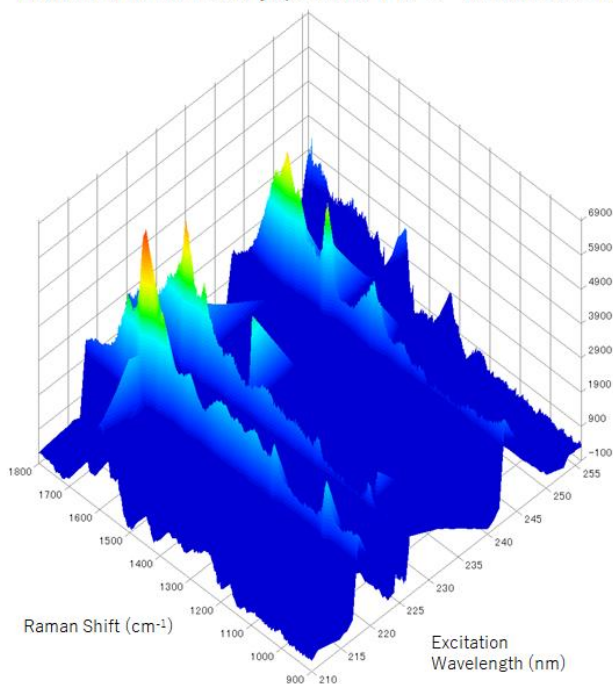
枯草菌 (*Bacillus subtilis* NBRC3301)



大腸菌 (*Escherichia coli* NBRC3301)



古細菌 (*Haloarcula japonica* TR-1^T NBRC101032^T)



パン酵母 (イースト) NBRC0244

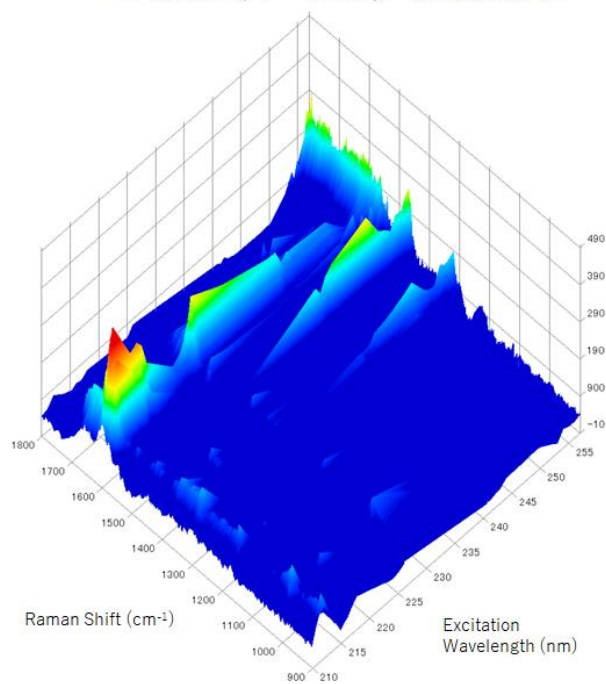


図 136 微生物の励起プロファイル比較 (210~255 nm 励起)

図 136 から明らかなように、微生物の種によって明確に異なった励起プロファイルの形状を示すことが分かる。単一の励起波長で取得したスペクトルデータに比べ、識別に資する情報量が圧倒的に多いため、励起プロファイルの構築によって、微生物の識別能力は大幅に向上すると考えられる。本事業においては、上記 4 種の微生物について計測を行ったが、より多くの種についてデータを蓄積し、適切な解析アルゴリズムと組み合わせることにより、

高い精度で微生物の種を特定できるシステムの構築が可能であると考えられる。また、共鳴ラマンスペクトルは微生物の生体構造に由来する応答であり、微生物を構成する核酸塩基やアミノ酸などに由来するものであることから、共鳴ラマンスペクトルを観測することにより、他の化学物質との識別も可能であるものと考えられる。例えば、無生物の微粒子の場合、励起波長と等しい波長に生じるレイリー・ミー散乱、あるいは微粒子を構成する化学物質由来のラマンスペクトルが得られることから、生物、無生物の識別も可能であると考えられる。

このような共鳴ラマン分光法の適用による微生物の分類識別に関しては、主に米国や英国において先行研究[40][43]があり、スペクトルを細胞を構成するアミノ酸や核酸のピークに分解し、多変量解析と組み合わせることにより、種の識別が可能であることが示されている。米国の研究者らは、SWOrRD (Swept Wavelength Optical Resonant Raman Detector) システムと呼ばれる波長掃引共鳴ラマン計測システムによって複数の細菌類の共鳴ラマン励起プロファイルを取得し、種の識別だけでなく他の化学物質等が混在する環境下での計測可能性を検討するなど、この分野での研究をリードしている[43][45]。

今後、我が国において共鳴ラマン分光法による微生物の識別手法を確立するためには、微生物の励起に適した深紫外波長可変レーザー光源の開発や、異なる励起波長におけるスペクトル強度の補正手法の確立等によって計測精度を高めるとともに、多種の微生物による共鳴ラマンスペクトルデータを蓄積し、種の識別を可能とする解析手法やアルゴリズムを開発するなど、さらに研究を進めていく必要がある。

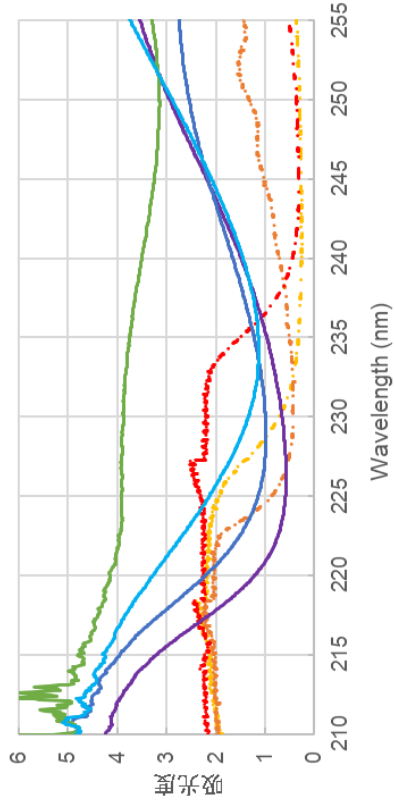
本手法は、原理的にはウイルス等、より微小な生物についても検知・分析できる可能性をもつ数少ない技術であるため、さらなる研究開発の進展が望まれる。

1-b-7-7 アミノ酸・核酸の共鳴ラマンスペクトル

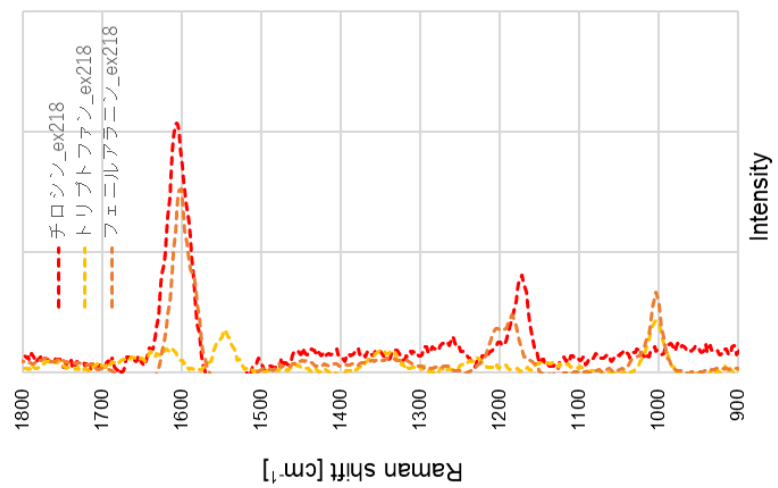
前述のとおり、微生物の共鳴ラマンスペクトル計測において、観測されるスペクトルの形状を決定するのは、細菌細胞に含まれるアミノ酸及び核酸であると考えられる。両者とも 200～300 nm の深紫外波長域に吸収をもち、共鳴効果によるラマン散乱の増強が生じる。微生物の共鳴ラマンスペクトルについての考察及び分析アルゴリズムの構築に向けた取り組みとして、微生物細胞に含まれるアミノ酸及び核酸の紫外吸収スペクトル及び共鳴ラマンスペクトルの計測を行った。

図 137 に、微生物を構成する代表的なアミノ酸（トリプトファン、フェニルアラニン、チロシン）及び核酸塩基を含むヌクレオシド（アデノシン、グアノシン、シチジン、チミジン）の紫外吸収スペクトルと共鳴ラマンスペクトルを、大腸菌の励起プロファイルと比較して示す。

紫外吸収スペクトル



アミノ酸の共鳴ラマンスペクトル



核酸の共鳴ラマンスペクトル

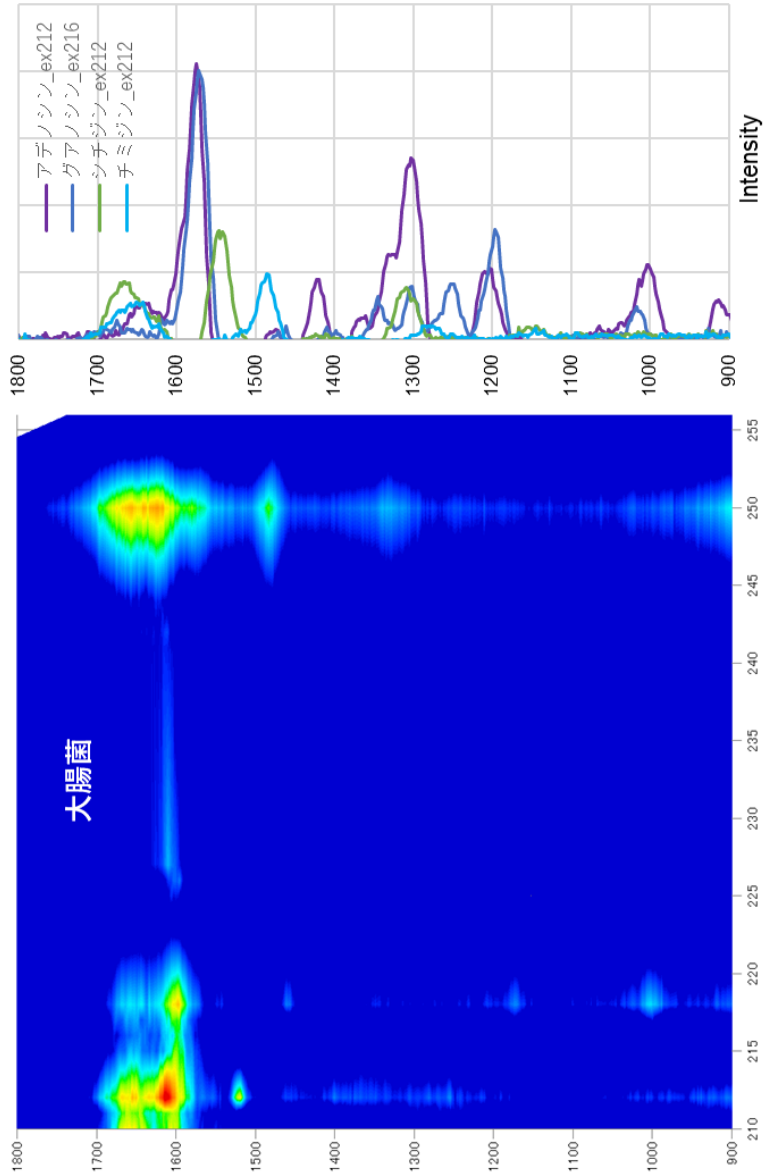


図 137 アミノ酸・核酸の共鳴ラマンスペクトルと大腸菌の励起プロファイルの比較

図 137 の結果から、各物質はそれぞれ異なる吸収特性をもつことが分かる。共鳴ラマンスペクトルの強度は吸光度に依存するため、これらの紫外吸収スペクトルの傾向が微生物の共鳴ラマン励起プロファイルに現れるものと考えられる。大腸菌の共鳴ラマンスペクトルに見られるピークとアミノ酸・核酸の共鳴ラマンスペクトルのピークの位置（ラマンシフト）はよく一致しており、大腸菌の励起プロファイルに見られるピークは、アミノ酸・核酸のスペクトルが重畳したものであると考えられる。225～240 nm 付近で大腸菌のスペクトル強度が全体的に低下しているのは、アミノ酸・核酸の吸光度がこの波長域で相対的に低くなっていることと対応している。

一般に、微生物の共鳴ラマンスペクトルは、組成物であるこれらアミノ酸や核酸のスペクトルが重畳したものであり、個々の成分のスペクトル全体への寄与を数値化し、その傾向を分析することにより、微生物の識別や細胞の構造解析等が可能になると考えられる。

1-b-8 微粒子（爆発物擬剤）の共鳴ラマンスペクトル計測

1-b-8-1 爆発物擬剤の選定

(1) 爆発物擬剤の基本情報

共鳴ラマン効果原理検証試験に使用する爆発物の擬剤を選定するにあたり、爆発物（爆薬）に関する技術調査を行った。一般に、化学的またはエネルギー的に不安定であり、刺激や衝撃によって爆発を起こす物質を爆発物と呼ぶ。よく知られた爆発物としては、古くから火器に使用されてきた黒色火薬やダイナマイト、TNT（トリニトロトルエン）などがある。この他、現在爆薬として多く用いられている物質に、RDX（トリメチレントリニトロアミン）、TATP、ペンスリットなどがある。以下に RDX に関する基本情報を示す。

[RDX（トリメチレントリニトロアミン）の基本情報]

RDX の構造を図 138 に示す。

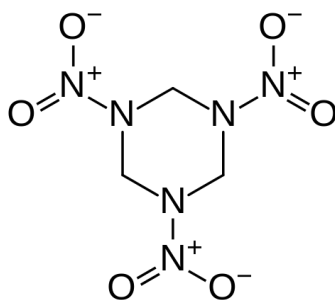


図 138 RDX（トリメチレントリニトロアミン）の構造

概要：非常に強力な軍用炸薬として多用され、プラスチック爆弾の主成分にもなっている。白い粉末状で、水には溶けないがアセトンには可溶。TNT や可塑剤と混ぜて使用されることが多い。

原材料：硝酸アンモニウム、無水酢酸、硝酸、ヘキサメチレンテトラミン

本研究では、海上技術安全研究所の報告[46]を参考に、RDX の擬剤として、亜硝酸ナト

リウム NaNO_2 及びヘキサメチレンテトラミンを選定し、共鳴ラマン分光法の適用可能性評価を行うこととした。また、ペンスリット (PETN) の原料であるペンタエリスリトールについても、評価実験を行った。これら三種の試料に関する基本情報を以下に示す。また、分子構造を図 139 に示す。

[亜硝酸ナトリウム (Sodium nitrite)]

化学式 NaNO_2 で表される白色または黄色の結晶である。市販品は粉末・棒状また粒状のものが多い。吸湿性・潮解性を示し、水によく溶けて水溶液はアルカリ性となる。金属の表面処理、発泡剤、熱処理剤のほかに、ニトロ化合物や酸化窒素の製造に用いられる。食品分野では食品添加物として加工品の発色剤・防腐剤として使われている。

[ヘキサメチレンテトラミン]

4 個の窒素原子がメチレンによってつながれた構造を持つ複数環化合物である。白色粉末で水に溶けやすく、エタノールには溶けにくいという性質を持つ。膀胱炎、尿路感染症、腎盂腎炎の治療に用いられており、化学工業においては樹脂や合成ゴムなどを製造する際の硬化剤として用いられる。RDX 爆薬を製造する際の原料ともなる。

[ペンタエリスリトール]

多価アルコール類の一種で分子内に OH を 4 個持つ有機化合物で、白色の粉末または顆粒である。水及びエタノールに溶け、アセトンにはほとんど溶けない。主に樹脂や界面活性剤、化粧品の有機合成原料として用いられる。爆薬の原料としても使われる。

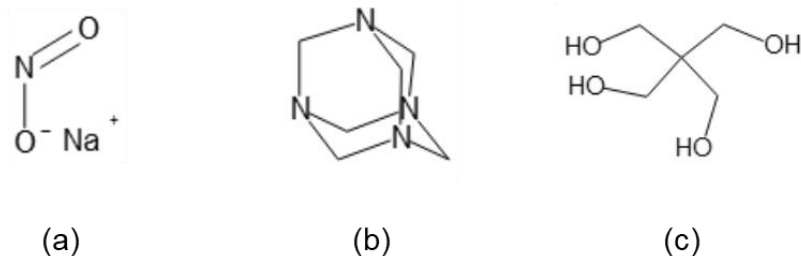


図 139 RDX 擬剤の分子構造

(a)亜硝酸ナトリウム、(b)ヘキサメチレンテトラミン、(c)ペンタエリスリトール

(2) 爆発物擬剤の紫外吸収スペクトル計測

共鳴ラマンスペクトル計測実験の参考とするため、亜硝酸ナトリウム、ヘキサメチレンテトラミン、ペンタエリスリトールの紫外吸収スペクトルを計測した。三種とも水溶性であるため、水溶液として光路長 10 mm の石英ガラスセルに入れ、紫外可視分光光度計 (島津製作所社製 UV-3600Plus) で計測した。三種の物質は、化学的な構造の違いにより紫外波長域での吸光度が大きく異なるため、比較しやすいように亜硝酸ナトリウムは 0.01 mg/mL、ヘキサメチレンテトラミンは 0.1 mg/mL、ペンタエリスリトールは 1.0 mg/mL、と水溶液の濃度を調整して計測した結果を、図 140 に示す。

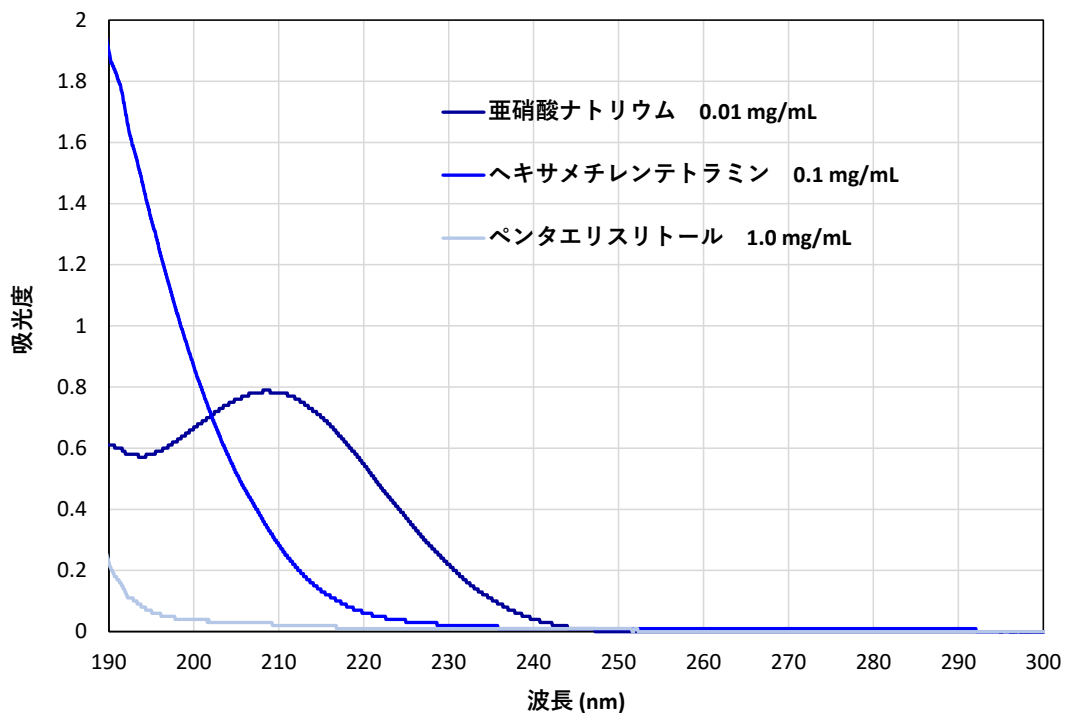


図 140 爆発物擬剤の紫外吸収スペクトル

深紫外波長域での吸光度は、同じ濃度で比較すれば、亜硝酸ナトリウムが最も高く、210 nm 付近と 195 nm 付近に変曲点をもつ吸収スペクトルとなっている。ヘキサメチレンテトラミンは、波長が短くなるにしたがって吸光度が単調増加する。ペンタエリトリールも同様に短波長側に向かって吸光度が単調増加するが、他の二種と比べてかなり吸光度が低い。

1-b-8-2 亜硝酸ナトリウムの共鳴ラマンスペクトル計測

計測実験に使用した亜硝酸ナトリウムの顕微鏡拡大写真を図 141 に示す。使用サンプルは肉眼では白色の粉末であり、他の 2 種の擬剤と比較してやや粒が大きい。

図 85 のアセフェート固体の共鳴ラマンスペクトル計測実験系と同様の実験光学系を構築し、亜硝酸ナトリウムの共鳴ラマンスペクトルを計測した。励起レーザーは波長可変 OPO レーザを使用し、試料の劣化による影響を防ぐため、円形の金属プレート（半導体ウェハ製造用の Si 基板）に載せた試料を回転させながらスペクトルの計測を行った。試料の量は 0.25 mg/cm^2 となるよう調整し、レーザーのパルスエネルギー 1 mJ、積算時間 1 分（600 ショット）の条件で計測を行った。

亜硝酸ナトリウムの共鳴ラマンスペクトル計測結果（励起プロファイル）を図 142 に示す。

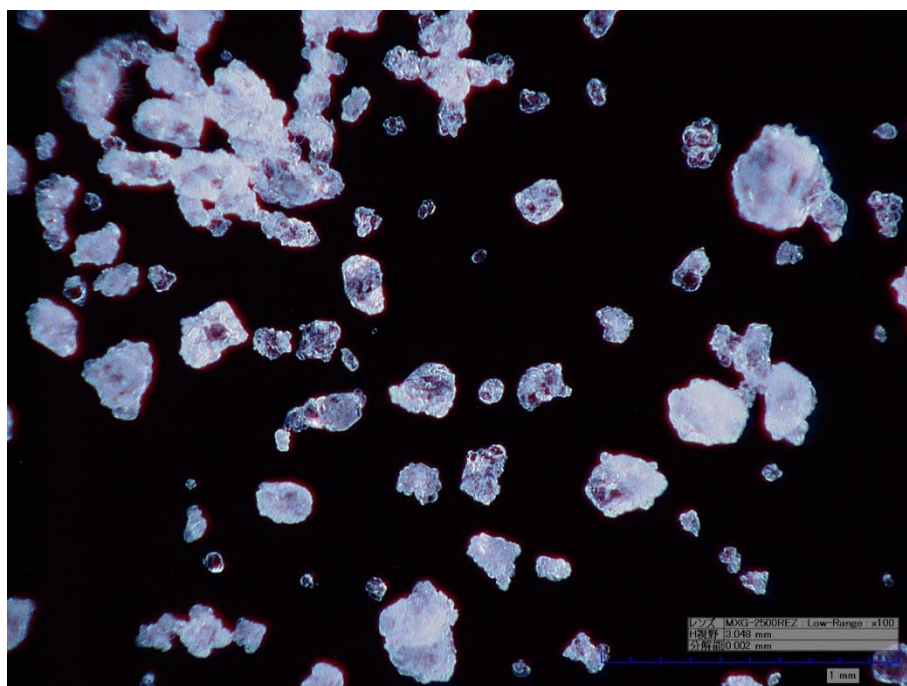


図 141 亜硝酸ナトリウムの顕微鏡拡大写真 (倍率 100 倍)

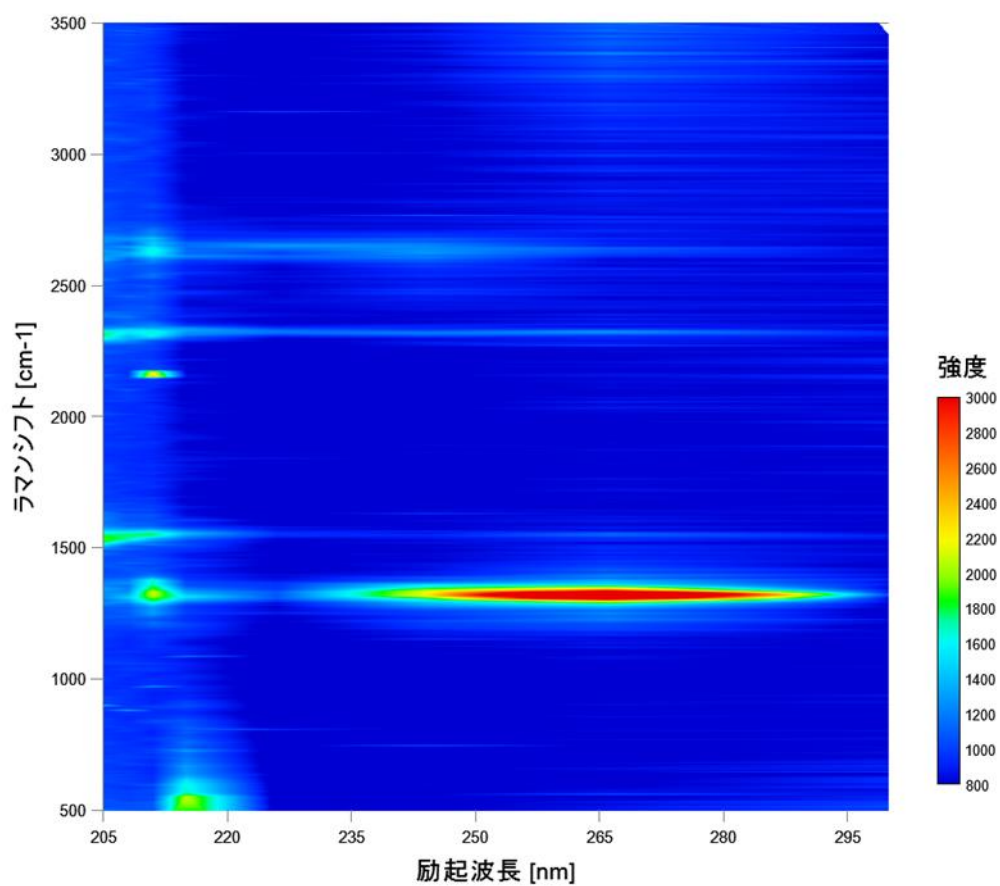


図 142 亜硝酸ナトリウムの励起プロファイル (205~300 nm)

1300 cm^{-1} 付近に見られる強いピークは亜硝酸ナトリウムのピークであり、先行研究[47]の値とも一致する。2600 cm^{-1} 付近に見える弱いピークはその倍音であると考えられる。1550 cm^{-1} 、2330 cm^{-1} のピークはそれぞれ大気中の O_2 、 N_2 のスペクトルである。1300 cm^{-1} 付近のピークは、266 nm 励起の場合に最も強かった。220 nm よりも短波長励起では、1300 cm^{-1} 以外に複数のピークが見られる。一般に共鳴ラマンスペクトルの強度を考える際には、共鳴効果による増強だけではなく、試料の自己吸収による影響や光分解の影響についても考量しなければならない。亜硝酸ナトリウムは紫外波長域における吸光度が非常に高い物質であり、自己吸収によるスペクトル強度の減少や、パルスレーザの照射による光分解が生じている可能性があり、それらが励起プロファイルに反映されていると考えられる。また、固体アセフェートの共鳴ラマンスペクトル計測の例からも明らかなように、試料の量や粒の大きさによっても励起プロファイルが変化すると思われる。

1-b-8-3 ヘキサメチレンテトラミンの共鳴ラマンスペクトル計測

計測実験に使用したヘキサメチレンテトラミンの顕微鏡拡大写真を図 143 に示す。粒径は亜硝酸ナトリウムよりもやや小さい。

亜硝酸ナトリウムと同様の実験系により、ヘキサメチレンテトラミンの共鳴ラマンスペクトルを計測した。得られた共鳴ラマンスペクトル計測結果（励起プロファイル）を図 144 に示す。

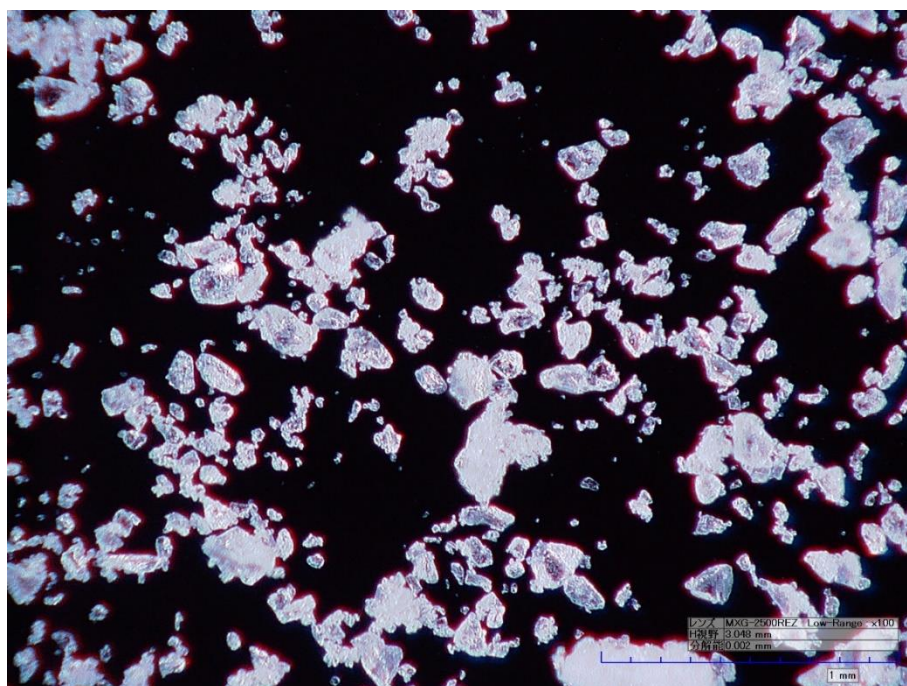


図 143 ヘキサメチレンテトラミンの顕微鏡拡大写真（倍率 100 倍）

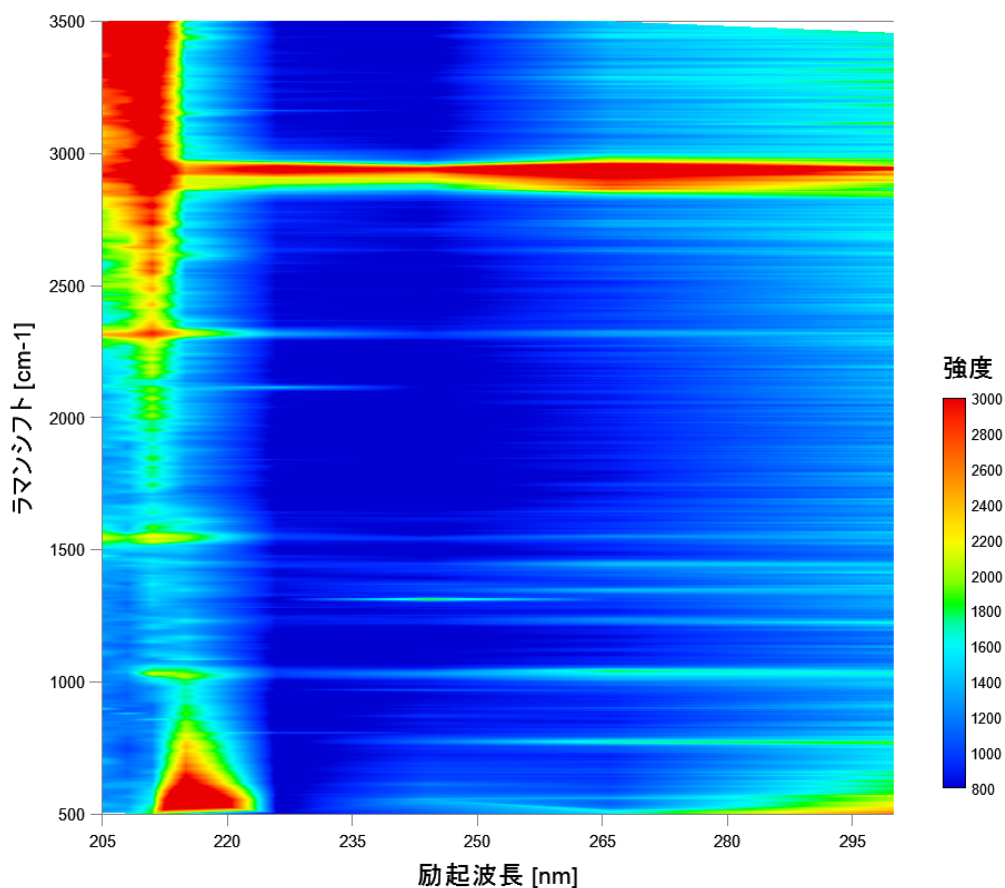


図 144 ヘキサメチレンテトラミンの励起プロファイル (205~300 nm)

ヘキサメチレンテトラミンの励起スペクトルでは、計測を行った 205~300 nm の全域に亘って 2900 cm^{-1} 付近に C-H 伸縮振動による強いラマンスペクトルが見られた。 770 cm^{-1} 付近、 1040 cm^{-1} 付近にもピークが見られる。220 nm 以下で見られるブロードで強度の高い発光は、蛍光や光分解に伴う発光である可能性がある。

1-b-8-4 ペンタエリスリトールの共鳴ラマンスペクトル計測

計測実験に使用したペンタエリスリトールの顕微鏡拡大写真を図 145 に示す。ペンタエリスリトールは、選定した 3 種類の爆発物擬剤の中では、最も粒径が小さかった。

亜硝酸ナトリウム、ヘキサメチレンテトラミンと同様の実験系により、ペンタエリスリトールの共鳴ラマンスペクトルを計測した。得られた共鳴ラマンスペクトル計測結果 (励起プロファイル) を図 146 に示す。

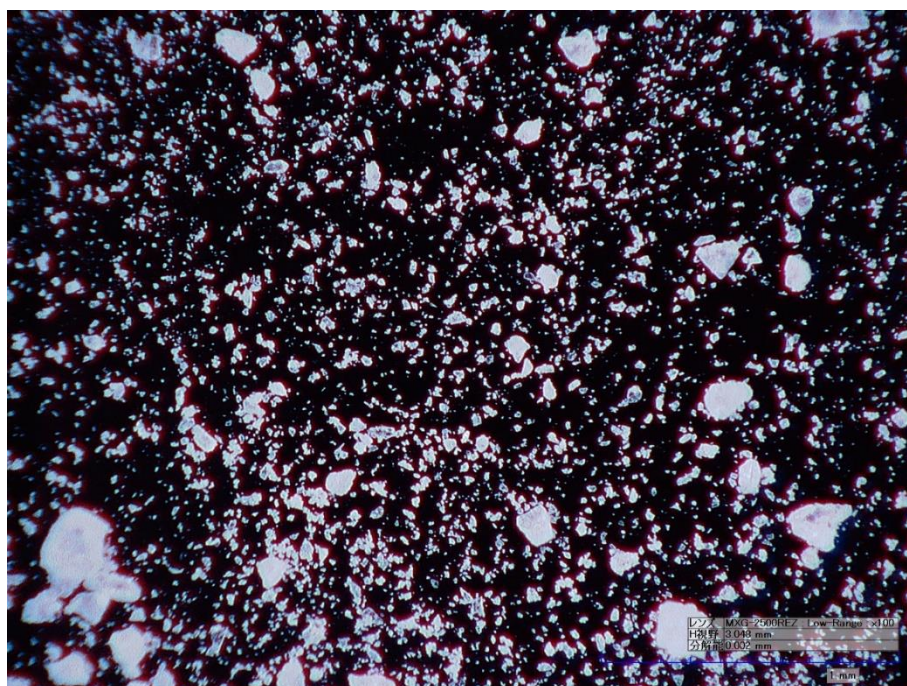


図 145 ペンタエリスリトールの顕微鏡拡大写真（倍率 100 倍）

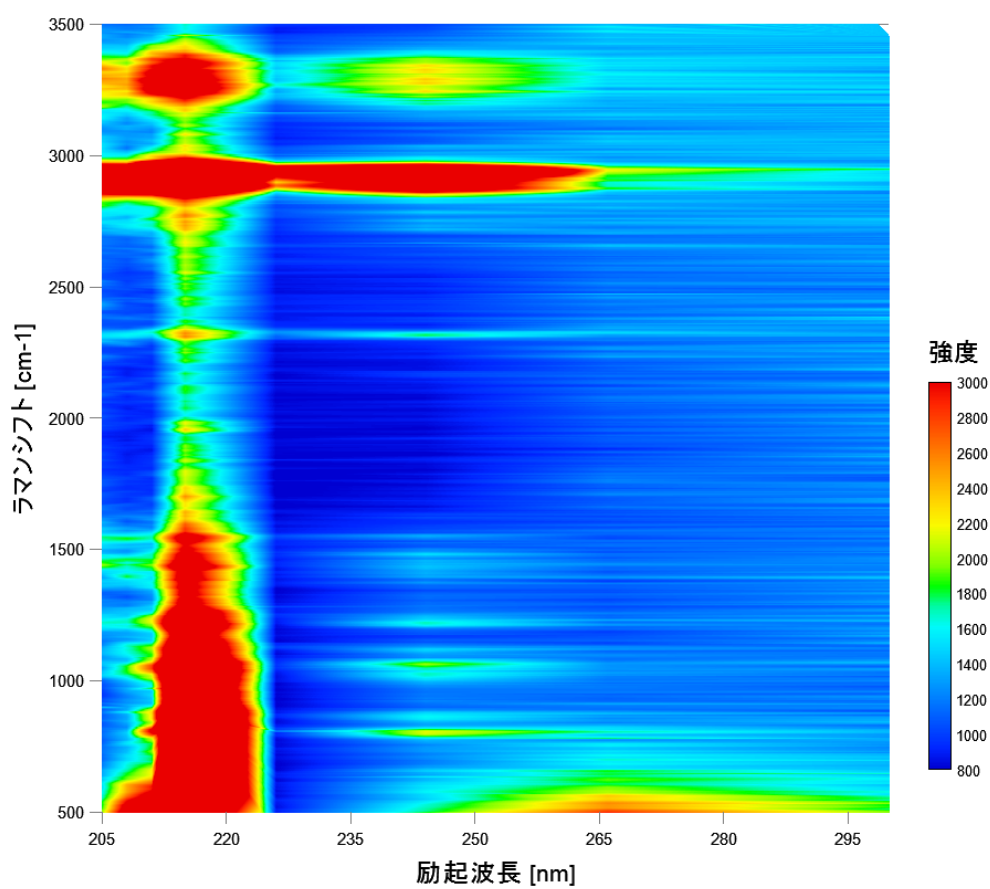


図 146 ペンタエリスリトールの励起プロファイル（205～300 nm）

ペンタエリスリトールの励起スペクトルには、ヘキサメチレンテトラミンと同様、C-H伸縮振動による 2900 cm^{-1} 付近の強いピークが見られる。また、 220 nm 以下では、スペクトルの強度が大きく増加している。

1-b-8-5 爆発物擬剤及びその他白色粉末の識別

亜硝酸ナトリウム、ヘキサメチレンテトラミン、ペンタエリスリトールはすべて外観が白色粉末であり、目視での判別は容易ではないが、1-b-8-2～1-b-8-4 で示したとおり、共鳴ラマンスペクトルの励起プロファイルには明確な違いがあるため、これら三種の物質を共鳴ラマン分光法によって識別することは比較的容易である。具体的には、亜硝酸ナトリウムは $250\sim 290\text{ nm}$ 励起で 1300 cm^{-1} 付近に強いピークを持つことが特徴的であり、このピークを使って識別できる。ヘキサメチレンテトラミンとペンタエリスリトールの励起プロファイルは全体的には類似しているが、特に分子の指紋領域と呼ばれる $800\sim 1600\text{ cm}^{-1}$ 付近のパターンに明確な違いがあるため、容易に識別が可能であると考えられる。

また、爆発物でない他の一般的な白色粉末との識別可能性を評価するため、小麦粉、上白糖、食塩、片栗粉についても共鳴ラマンスペクトルの計測を行い、爆発物擬剤のスペクトルと比較を行った。計測に使用したサンプルの顕微鏡拡大写真を図 147 に示す。

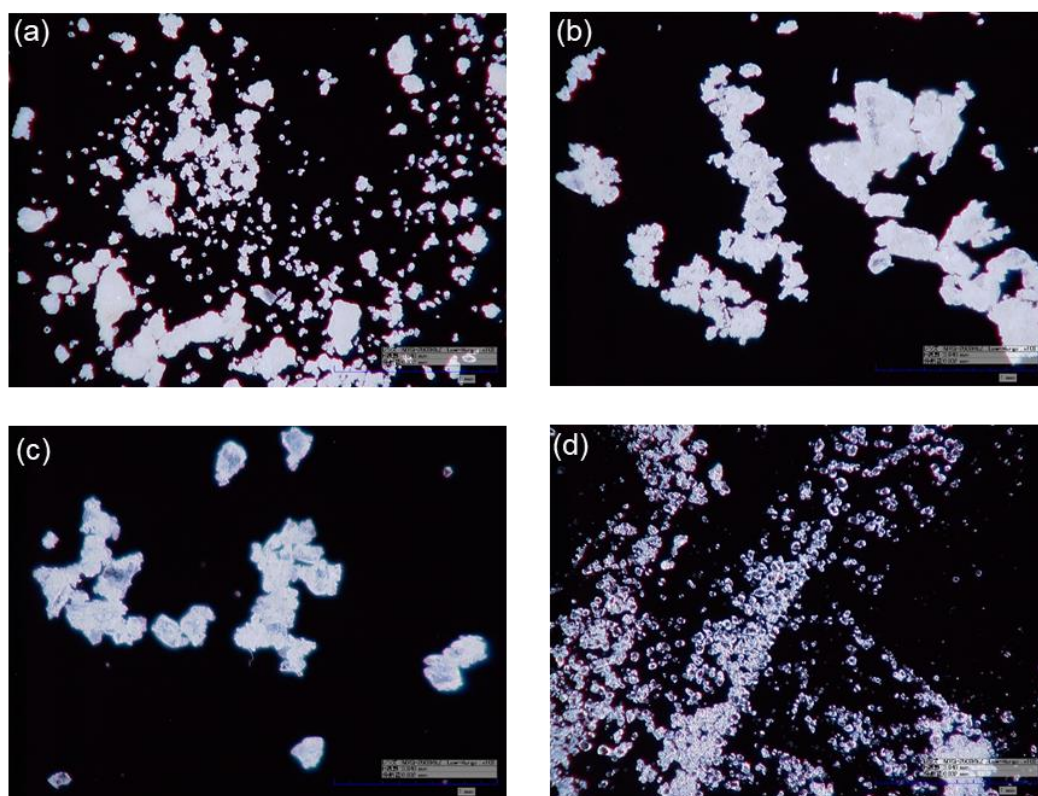


図 147 計測した白色粉末の顕微鏡拡大写真（倍率 100 倍）
(a)小麦粉、(b)上白糖、(c)食塩、(d)片栗粉

これら 4 種の白色粉末の共鳴ラマンスペクトルを計測し、爆発物擬剤のスペクトルと比較した結果を図 148 に示す。励起波長はすべて 244 nm である。比較しやすいよう信号強度の相対値を補正し、縦軸方向にオフセットして表示した。

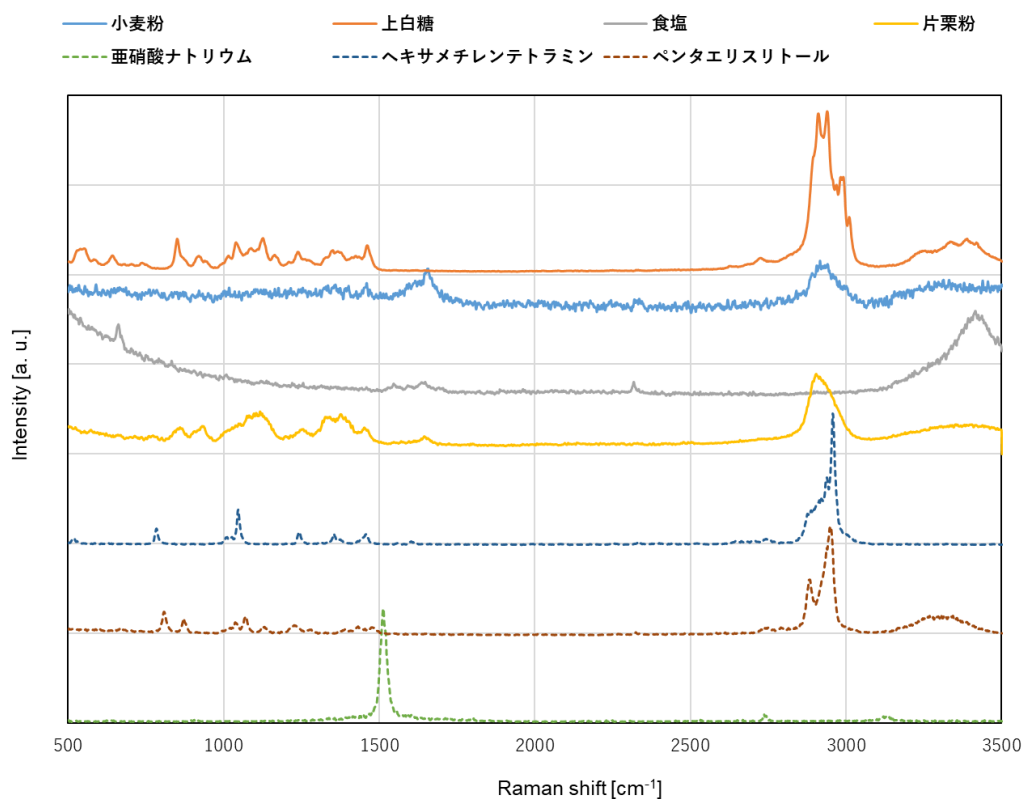


図 148 白色粉末の共鳴ラマンスペクトル比較 (244 nm 励起)

図 148 の結果から明らかなように、7 種の白色固体粉末はすべて特徴的な共鳴ラマンスペクトルを持ち、244 nm の単一波長励起によって明確に識別可能であることを確認した。2900 cm^{-1} 付近に見られるピークは CH 伸縮振動のラマンスペクトルであり、C-H 結合を多く持つ物質で強く観測されている。800~1600 cm^{-1} 付近はいわゆる分子の指紋領域であり、それぞれ異なるパターンのスペクトル形状となっている。食塩と亜硝酸ナトリウムはイオン結合性の結晶であるため、結晶の格子振動に由来するラマンスペクトルが観測されている。

本実験で評価した範囲であれば、単一波長励起のスペクトルから十分に識別可能であるが、例えば爆発物が他の粉末と混合されている場合など、複数種の物質の混合物を分析する場合には、より高い分析能力が求められるため、微生物の場合のように励起プロファイルを取得して分析する手法の必要性が高まるものと考えられる。

1-b-9 共鳴ラマンスペクトルの励起レーザ波長線幅依存性

ここでは、共鳴によるラマン散乱光増強に対する励起レーザ線幅の寄与について実験的に明らかにする。

1-a-2~1-a-5 で示したとおり、製作した共鳴ラマンスペクトル計測装置により、励起波長線幅が 10^{-2} nm オーダと 10^{-3} nm オーダの任意波長における共鳴ラマン励起が可能となった。したがって、同一のサンプルに対し、励起線幅以外のパラメータ (サンプル濃度、励起中心波長、励起エネルギー、検出器の増幅率) を一致させた場合に、共鳴ラマンスペクトルがどのように変化するかについて確認した。サンプルは SO_2 (濃度 100 ppm) とし、図 149 に示す $\tilde{C}(^1B_2)$ 電子吸収帯励起の 220~223.5 nm に現れるピークにおける共鳴増強効果を確認した。Dye レーザに用いた色素は Coumarin 120/Ethanol (215~225 nm) とした。

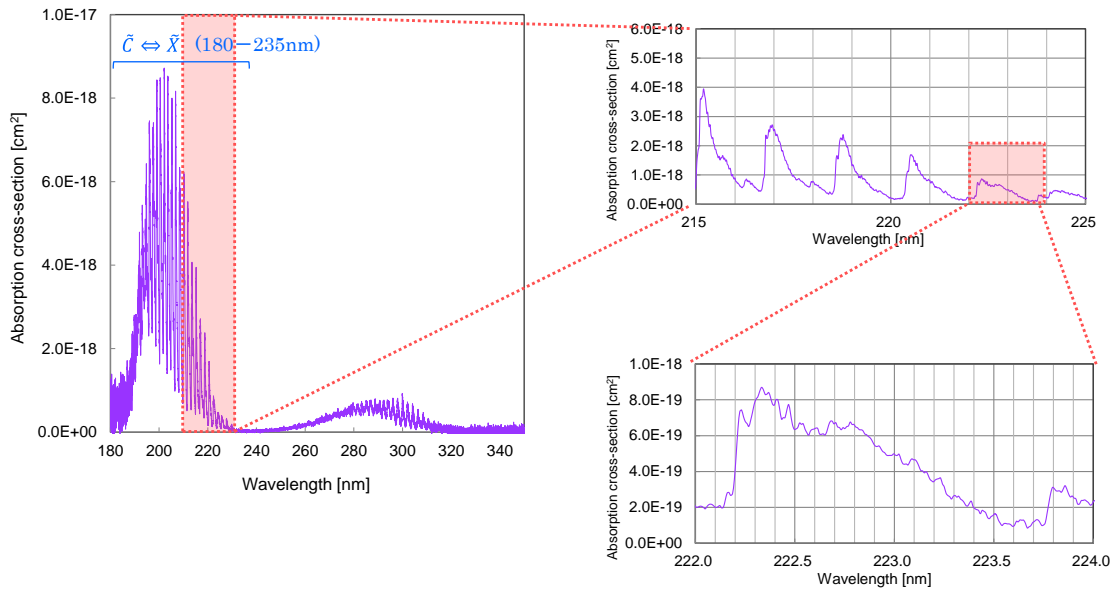


図 149 励起線幅依存性評価に用いる SO₂ の電子吸収帯

実験結果を図 150、図 151 にそれぞれ示す。OPO レーザ励起の場合と Dye レーザ励起の場合を比較すると、明らかに Dye レーザ励起について、共鳴ラマンスペクトルのピーク強度が高いことが確認できる。図 151 に示すように、各励起波長について比較すると、いずれの条件においても同様の効果が現れている。これは、励起線幅が狭いほど、分子の電子励起準位に集中的にエネルギーを与えることができるため、共鳴ラマン効果がより顕著に現れるものと考えられる。また、特に OPO 励起の場合に見られる、低波数側のスペクトルに重畳するブロードなスペクトルはレーザ光が一部分光検出器内に結合し検出されたスペクトルの裾であるが、Dye レーザ励起の場合これが大幅に減少し、より純粋なサンプルの応答に近いスペクトルが得られていることがわかる。この点についても、発振線幅が 1 桁異なることで生じる差異であるものと考えられる。本研究において製作した共鳴ラマンスペクトル計測装置の波長分解能は 10^{-2} nm オーダであるため、 10^{-3} nm オーダのスペクトルを正確に再現することは困難であり、Dye レーザ励起の計測結果は、幾分コントラストの低下が生じているものと考えられる。しかしながら、増強は顕著に観測されているため、分光検出器の波長分解能を向上させることで、より高いピーク強度が観測できる可能性がある。ただし、波長分解能は感度とトレードオフの関係にあるため、この点は最適化を図る必要があるものと考えられる。

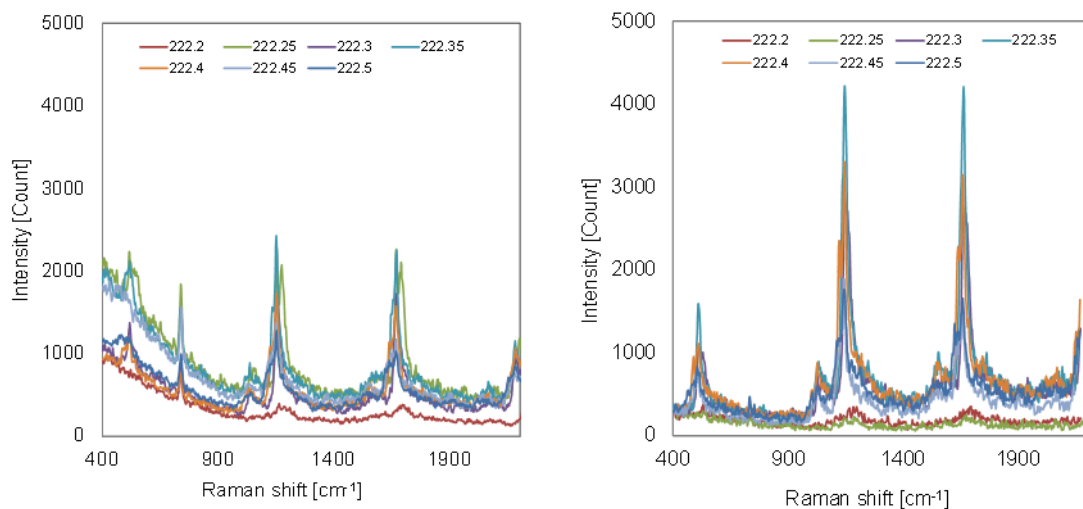


図 150 SO₂の共鳴ラマンスペクトルの励起線幅依存性①

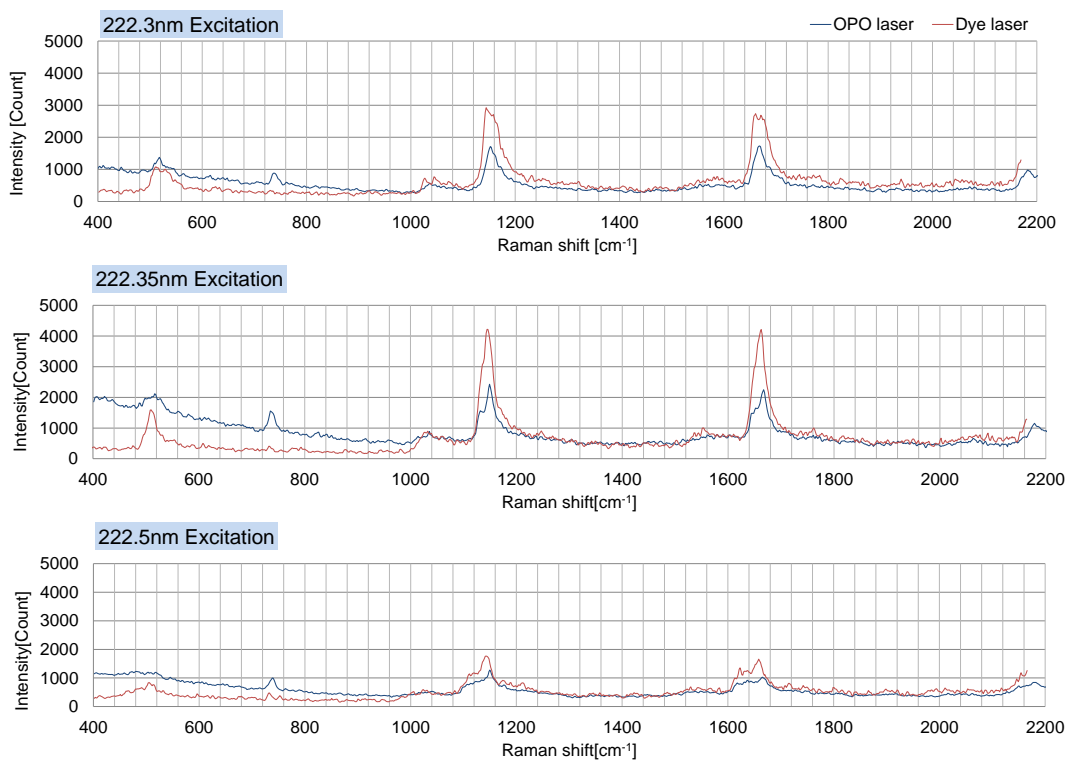


図 151 SO₂の共鳴ラマンスペクトルの励起線幅依存性②

図 152 は、それぞれの発振線幅の SO₂ 励起プロファイルと比較したものである。
Dye レーザ励起により全体的に光応答が強くなっていることがわかる。一方で低波数側の迷光成分が低減されていることが確認された。

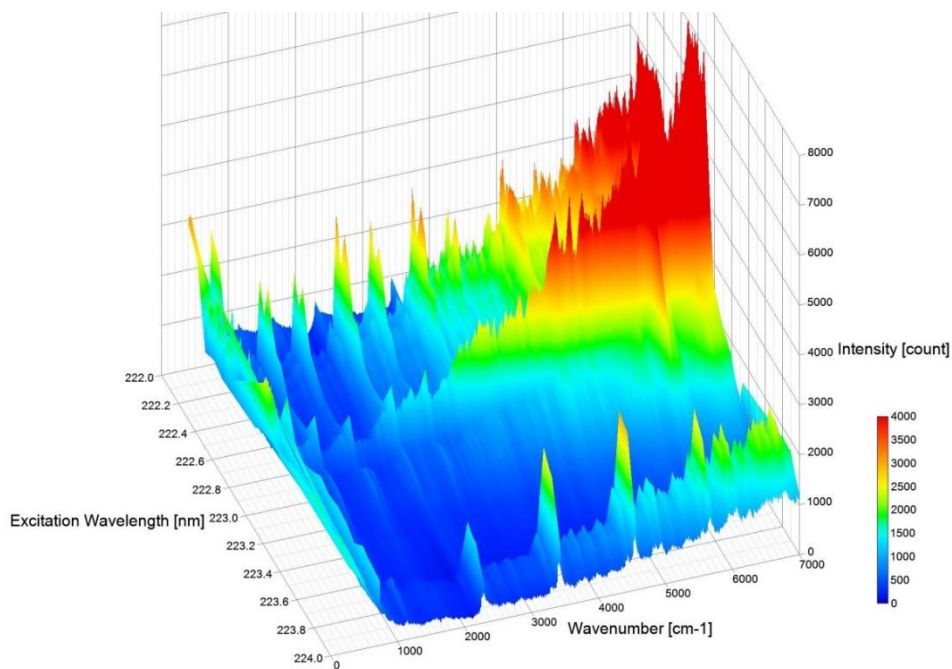
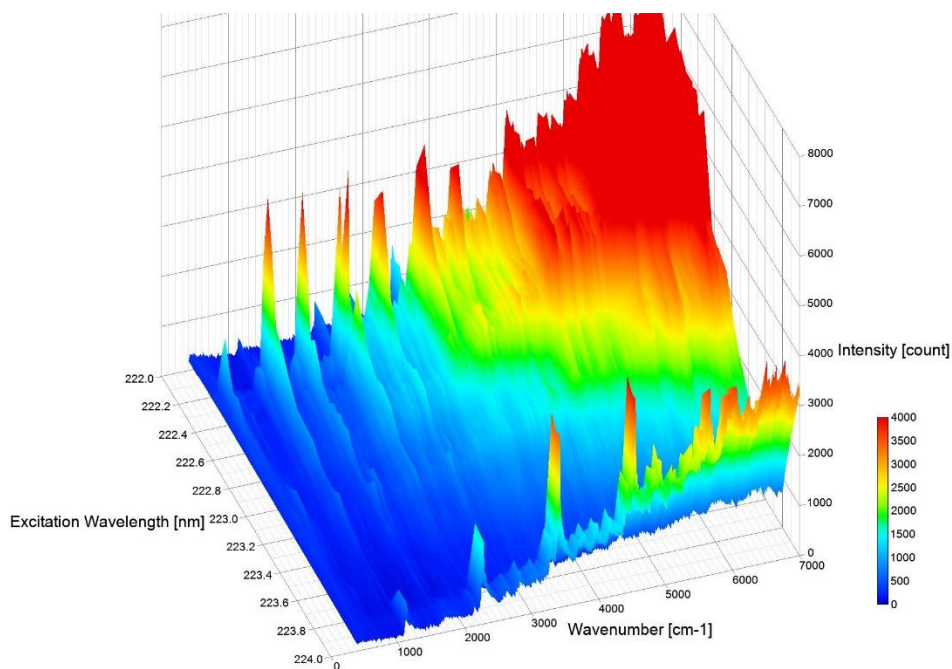


図 152 SO₂ の共鳴ラマン励起プロファイルの比較
 (上)Dye レーザ励起、(下)OPO レーザ励起

1-b-10 ラマン散乱の共鳴励起に関する考察

ここでは、共鳴によるラマン散乱光の増強について、SO₂ を例に考察する。

202.13 nm 励起及び 203.56 nm 励起の SO₂ 共鳴ラマンスペクトルについて解析を行った。図 153 に示すように、202.13 nm と 203.56 nm は SO₂ の紫外吸収スペクトルにおける隣接する 2 つの吸収ピーク波長である。

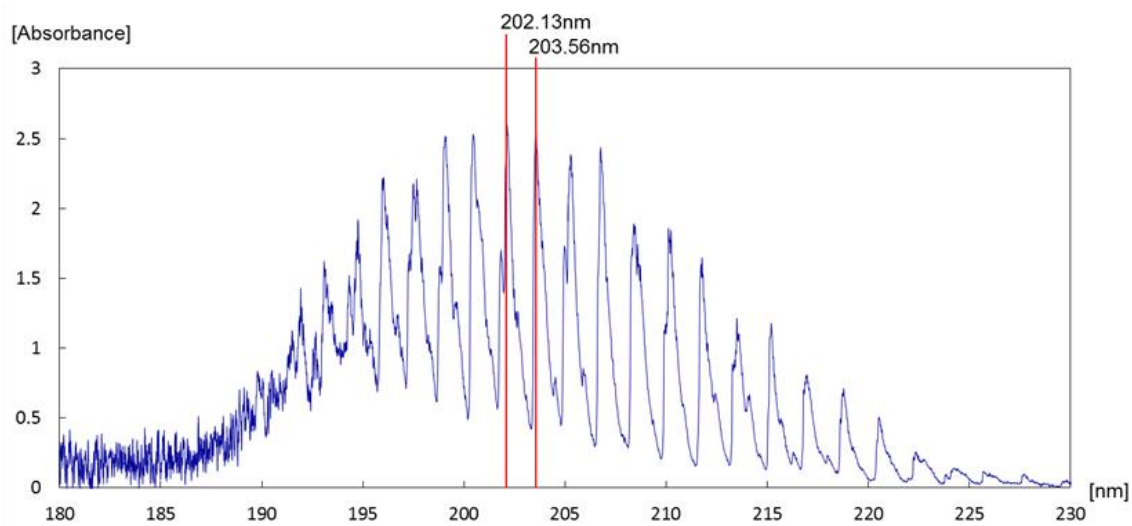


図 153 SO₂ 紫外吸収スペクトルにおける励起波長の位置

202.13 nm 励起及び 203.56 nm 励起の SO₂ 共鳴ラマンスペクトルと、その間に位置する吸収ポトム波長である 203.34 nm 励起で取得したスペクトルを図 154 に示す。3 つのスペクトルを比較すると、共鳴による増強効果が顕著に認められる。

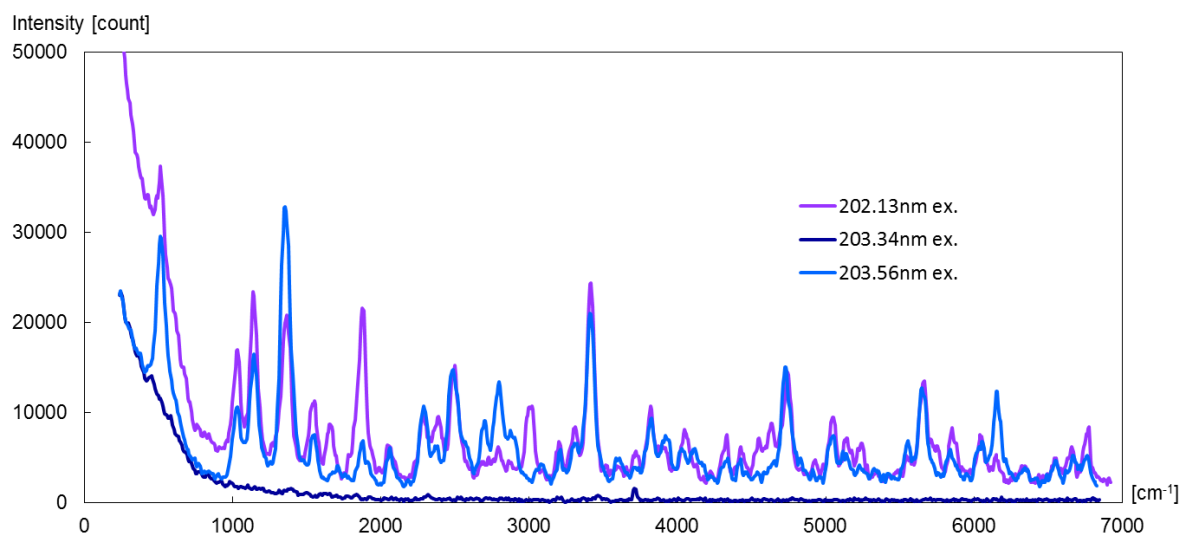


図 154 202.13 nm 励起及び 203.56 nm 励起 SO₂ 共鳴ラマンスペクトル

一般にラマンスペクトルには、計測対象となる分子の電子準位及び振動準位が反映される。通常的环境下では、ほぼすべての分子が最もエネルギーの低い基底状態の電子準位にある。SO₂ の基底電子準位 (X^1A_1) における振動には、それぞれ 1151.3 cm⁻¹、517.6 cm⁻¹、1361.7 cm⁻¹ に相当するエネルギーをもつ 3 つの基準振動モードがある (図 155)。基底電子状態にある SO₂ 分子は、この 3 つの基準振動の組み合わせによって生じる振動状態にある。

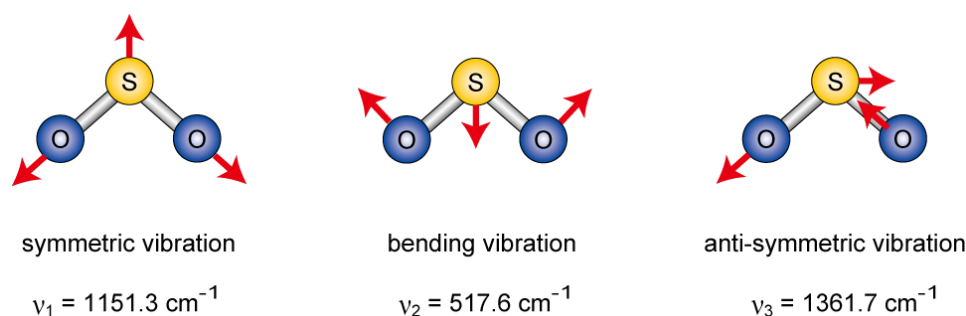


図 155 SO₂分子の基準振動

一般の多原子分子には、分子を構成する原子数を N として $3N-6$ 個の基準振動が存在するが、そのすべてがラマン効果に関係するわけではない。通常のラマン散乱においては、分子の基準振動のうち、選択律によって許容されるものだけがスペクトルとして観測される。具体的には、分子の基準振動のうち、分子の分極率が変化するものだけがラマン活性となる。図 155 に示す SO₂ の基準振動のうち、分子の分極率が変化するものは 1151.3 cm^{-1} の対称伸縮振動のみであり、通常のラマン散乱スペクトルにおいてはこの振動モードに対応するラマンシフトのみが観測される。

しかしながら、共鳴ラマン散乱においては、図 154 から明らかなように、 1151.3 cm^{-1} 以外のピークも多数観測される。これは、共鳴ラマン散乱においては、通常のラマン散乱とは異なる選択律が存在することを示している。

図 153 の吸収スペクトルは、SO₂ の X^1A_1 (基底電子状態) から、より上位の電子軌道である C バンドもしくは D バンドへの電子遷移に対応していると考えられ、スペクトルに見られる多数の櫛歯状の構造は、電子状態に付随する振動状態を反映したものであると考えられる。共鳴ラマン散乱では、この振動状態を含めた電子遷移 (振電遷移) のエネルギーに合わせて励起を行うため、基底電子状態における振動状態間の遷移だけではなく、上位の電子状態との間での相互作用も考慮する必要があるため、通常のラマン散乱とは異なる選択律が成立するものと考えられる。

一般に、振動電子状態間の遷移確率に関して、フランク=コンドンの原理「電子遷移に伴って起こる振動エネルギー準位間の遷移は、電子遷移をまたいだ 2 つの振動状態の波動関数の重なりが大きい程生じやすい。」が成り立つことが知られている。

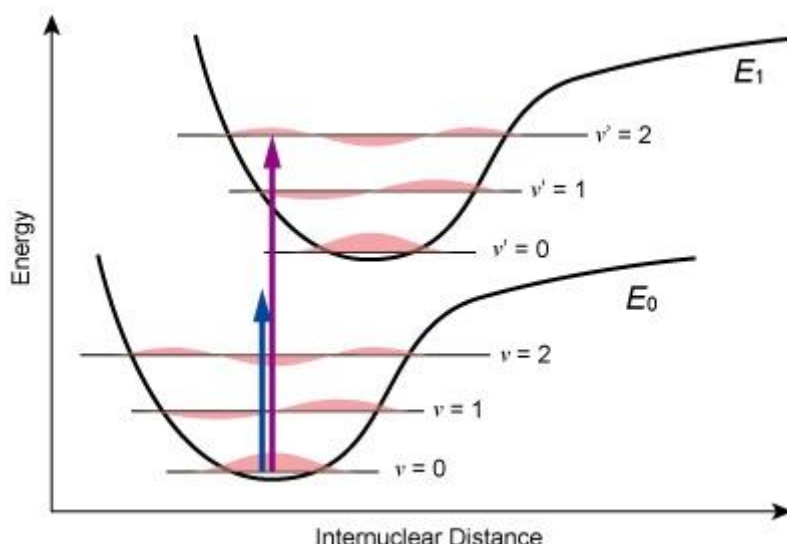


図 156 フランク=コンドンの原理

図 156 に基底電子状態 E_0 から上位の電子状態 E_1 に遷移する場合の模式図を示した。2 つの太い曲線は原子核間距離を横軸とした時の各電子状態におけるポテンシャルエネルギーを表す。 E_0 、 E_1 には、それぞれ、 $v = 0, 1, 2, \dots$ 、 $v' = 0, 1, 2, \dots$ で表される振動準位が付随している。各振動準位の薄赤の波形は、その振動準位の波動関数の振幅を示している。フランク=コンドンの原理によれば、の場合には、波動関数の重なりが大きい $v = 0$ から $v' = 2$ の状態に遷移する確率が高くなるため、これら 2 つの状態のエネルギー差に相当する波長の光の吸光度が高くなる。

このように、振動準位だけでなく電子準位も含めた遷移が関係する場合、吸収もしくは放出される光の強度は、分子の振動状態を表す波動関数の重なりや、電子軌道のポテンシャルエネルギー曲線に影響された複雑なスペクトルとなる。共鳴ラマン散乱の場合は、光吸収による蛍光とは異なる現象ではあるが、電子遷移による吸収波長に合わせて励起を行うため、フランク=コンドンの原理がある程度あてはめられるのではないかと考えられる。通常非共鳴ラマン散乱においては、図 156 の青い矢印で例示したように電子遷移エネルギーよりも励起エネルギーが低いため、このようなことは起こらない。

実際に、図 154 の共鳴ラマンスペクトルを見ると、各ピークの相対強度が異なっていることが分かる。これは、202.13 nm 励起の場合 203.56 nm 励起よりも 1 つ上の振動準位に共鳴して励起しているため、波動関数の重なり方が異なることが原因ではないかと考えられる。

共鳴ラマンスペクトルの解析にあたっては、他の分光学的手法と同様に、基底電子状態における振動状態が重要な手掛かりとなる。 SO_2 の基底電子状態における振動状態は、図 155 の 3 つの基準振動の線形結合によって表される。したがって、共鳴ラマン散乱におけるスペクトルでは、この 3 つの基準振動のエネルギーに対応するラマンシフト及びその整数倍（倍音）、さらにそれらの和（結合音）にあたる位置にピークが観測されると考えられる。表 33 に SO_2 の 3 つの基準振動の線形結合によって生じるラマンシフトの計算値を、図 157 に観測スペクトルと計算値の比較を示す。

表 33 SO₂ 共鳴ラマンシフト計算値

記号	a	b	c	d	e	f	g
ν_1	0	0	1	0	0	1	0
ν_2	1	2	0	0	3	1	1
ν_3	0	0	0	1	0	0	1
ラマンシフト [cm ⁻¹]	517.6	1035.2	1151.3	1361.7	1552.8	1668.9	1879.3

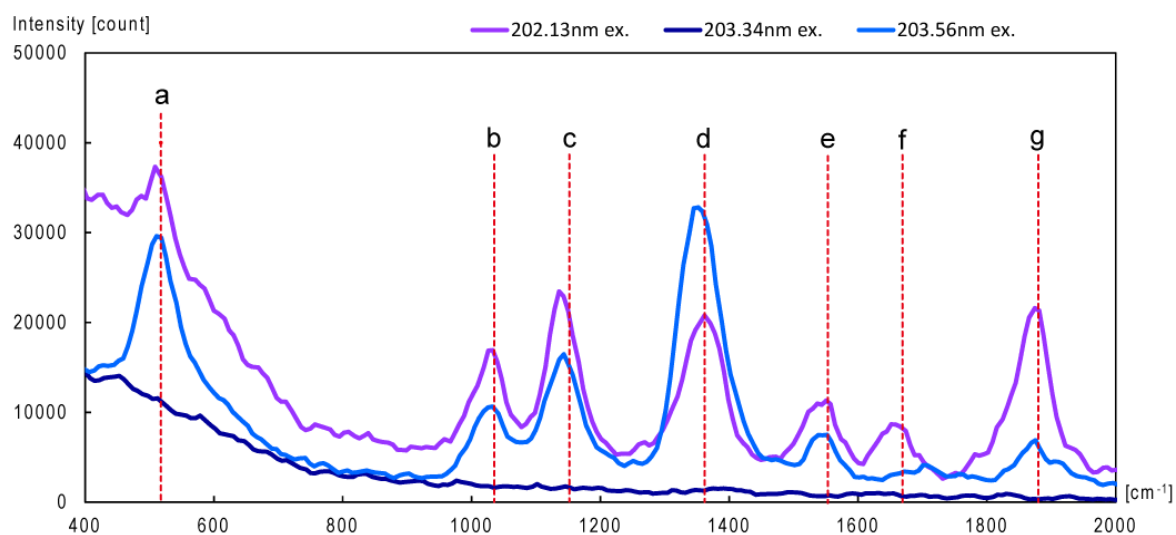


図 157 SO₂ 共鳴ラマンスペクトルと計算値の比較

図 157 から分かるように、202.13 nm 励起及び 203.56 nm 励起で観測された 2 つの SO₂ 共鳴ラマンスペクトルは、表 33 の計算値とよく一致した。2 つの共鳴スペクトルにおける各ピークの相対強度が異なるのは、前述のように、異なる振動状態に励起されるため、波動関数の重なり方が違ってくことに起因すると考えられる。表 33 及び図 157 には 2000 cm⁻¹ までの領域における結果を示したが、2000 cm⁻¹ 以上の高波数領域においては、計算値と観測値の乖離が大きくなる傾向が見られた。

1-b-11 遠隔計測に向けた光源及び受光系の仕様検討

前述した各種実験結果を踏まえ、光源及び受光系が必要とする性能について検討した。

(1) 励起レーザ発振波長域

共鳴ラマン効果による微量有害物質計測原理検証試験結果及び図 4 に示した有害物質の紫外領域における光吸収の特性に基づく以下の理由により、励起レーザ発振波長域は 250 nm 以下、更に絞り込むと 230 nm 以下の深紫外領域を選択することが妥当であると考えられる。

- ・ 多くの有害物質が電子遷移準位を有する波長域であり、吸収断面積が比較的大きい。
- ・ 背景光として多くの場合に存在する太陽光に含まれる成分が非常に少ないため、昼間の野外における計測に優位である。
- ・ 本研究で実施した実験条件の範囲においては、電子吸収帯の波長域で励起した場合に

生じる、いわゆるレーザ誘起蛍光（共鳴蛍光ではなく、ブロードなスペクトルを有する一般的な蛍光）の影響が少なく、共鳴ラマンスペクトルの観測に有利である。

(2) 励起波長線幅

励起波長線幅は、少なくとも本研究で実施した 10^{-3} nm オーダまでは狭帯域である程共鳴によるラマン信号の増強が得られるものと考えられる。一方で、一般にレーザの発振線幅の狭窄化は出力の低下を伴うため、前述の発振波長域において、発振線幅と出力が両立する発振方式を選定する必要がある。

(3) 観測波長域

観測波長域は、本研究においてターゲットとしている物質について考えると、概ね 5000 cm^{-1} 付近までの観測ができれば、共鳴ラマンスペクトルの主な特徴を捉えることができるものと考えられる。したがって、 300 nm 以下の深紫外域を観測できれば十分であるものと考えられる。

(4) 波長分解能

波長分解能については、検出感度に直接的に影響するパラメータであり、最終的に観測に用いる各物質のラマンシフトを決定した段階で、検出限界と衡量しつつ検討を進めるべきであると考えられる。したがってここでは、当初計画通りひとまず 0.5 nm 以下の分解能を目指すものとする。

実施項目2 深紫外高感度分光機能を備えたライダ受光系の製作

受光系の製作では、始めにその性能に関して試算し、製作する各機器の要求仕様を明らかにした[48]。次に、その内容を元に受光系の設計と製作を行った。また、受光系の性能評価に必要な遠隔計測に関する実験系を構築し、主に SO_2 と大気を対象とした遠隔計測を行った[49]。その結果を基に受光系の性能を評価した。

2-a 受光系の製作

2-a-1 受光系の性能に関する試算

受光系を製作するにあたり、受光系に使用する機器の調査結果およびライダで得られるラマン光の信号ノイズ強度比 (SNR) の計算結果について述べる。本節で述べる主な記号の一覧を表 34 に示す。

表 34 記号一覧

ϕ_l	レーザー装置出射端でのビーム径
m_b	ビームエキスパンダの倍率
m_t	望遠鏡の横倍率
θ_l	レーザー光の広がり角
ϕ_r	計測対象物のある位置でのビーム径
L	受光系から計測位置までの距離
h	プランク定数
c	光速
R_m	ミラーの反射率
n_l	1回の計測におけるレーザーパルス数
λ_l	レーザー波長
α	大気中での吸収および散乱に関する消散係数
α_g	ガス中での吸収および散乱に関する消散係数
E	レーザーエネルギー
N_l	ラマン光発生位置でのレーザー光の光子数
ΔL	受光系の距離分解能
τ_l	レーザー光のパルス幅
N_g	計測対象ガスの数密度
$d\Omega_r/d\theta$	対象ガスのラマン散乱に関する微分散乱断面積
A_r	共鳴ラマン効果による散乱断面積の増幅率
Ω_a	対象ガスの吸収断面積
λ_r	ラマン光波長
N_{r1}	望遠鏡に到達するラマン光の光子数
ϕ_t	望遠鏡の入射瞳
N_{b2}	望遠鏡に到達する背景光の光子数
R_r	ラマン光に対する背景光の強度比
R_t	主鏡に対する副鏡の面積遮蔽率
T_t	望遠鏡の伝送効率
T_r	リレー光学系の伝送効率
m_t	望遠鏡の横倍率
w_s	分光器の入射スリット幅
R_s	分光器の入射スリットでの光通過割合
R_g	グレーティングの反射率
T_s	分光器の伝送効率
N_{r2}	検出器表面に到達するラマン光の光子数
N_{b2}	検出器表面に到達する背景光の光子数
N_{b3}	検出器の読み出しノイズ、暗電流ノイズ、背景光ノイズ、ショットノイズで生じる光電子数
G	インテンシファイアでの電子増幅率
SNR	ラマン光の信号ノイズ強度比
τ_r	ラマン光の発光寿命

2-a-1-1 全体概要

受望遠鏡と分光器、検出器などから構成される紫外受光系を設計するに当たり、ラマン光に関する信号ノイズ強度比 SNR を概算した。ここでは SO_2 などのガスを計測することを想定した。ここで考慮したライダ装置全体の概要を図 158 に示す。本受光系では、ビームエキスパンダを用いて紫外レーザー光の直径を拡大し、実効的にビーム広がりを抑えることにより、狭い範囲でラマン光を生じさせる。これにより、分光器の入射スリット表面でラマン光を結像する際に、結像サイズを小さくすることが可能となる。ビームエキスパンダを透過した後のレーザー光は、ガス分子との相互作用によりラマン光が発生する。受光系は、このラマン光

を集光する望遠鏡と集光した光を分光器入射スリットに導くリレー光学系、分光器と検出器から構成される。分光器と検出器はコンピュータで制御する。また、遅延パルス発生器を用いて、レーザの発振と検出器の露光タイミングを同期させ、レーザ光照射直後に発光するラマン光を時間分解分光する。紫外光用蒸着膜は、ビームエキスパンダや望遠鏡の主鏡と副鏡、リレー光学系、分光器内部にあるコリメートミラーで使用される。

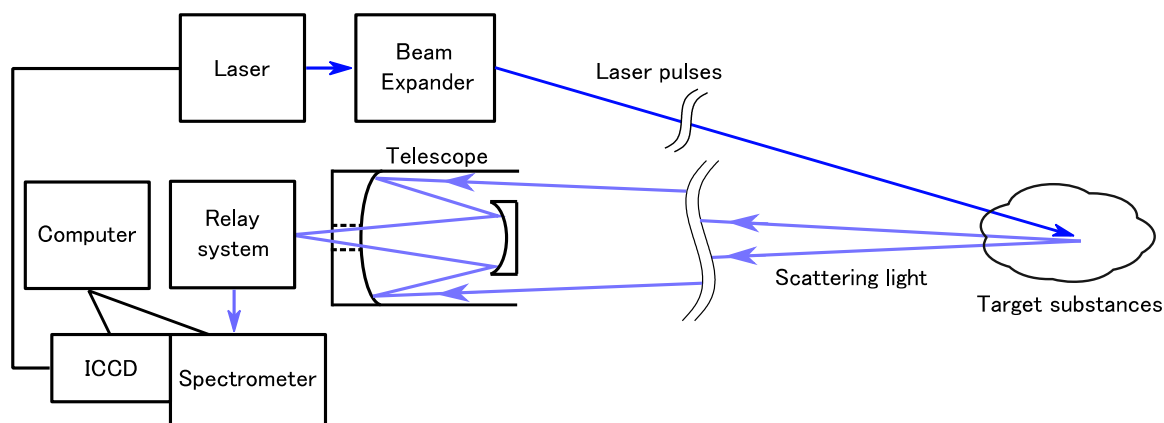


図 158 受光系の概要

2-a-1-2 レーザ光の空間伝搬

ラマン光を励起するレーザ光は空間中を伝搬する過程で広がり、計測対象物位置でのビーム径 ϕ_r は以下ようになる。

$$\phi_r = m_b \phi_l + L \tan(\theta_l / m_b) \quad (2.1)$$

レーザ装置の典型的な仕様として、 $\phi_l = 8$ (mm)、 $\theta_l = 3$ (mrad) とした場合の ϕ_r を、図 159 に示す。ビームエキスパンダを用いない場合 ($m_b = 1$ の場合)、 $L = 100$ (m) では $\phi_r \sim 300$ (mm) となるが、 $m_b = 5$ の場合は $\phi_r \sim 100$ (mm) となる。 ϕ_r が小さくなることで、分光器入射スリットにて結像するラマン光の像が小さくなり、より多くのラマン光が分光器に内へ通過するため、SNR を高めるためには適切な m_b となるビームエキスパンダを利用する必要がある。 $L = 10^1 \sim 10^2$ (m) の場合、 $m_b = 5$ 程度であれば ϕ_r が L に対して顕著に変化しないため適切な倍率と考えられる。

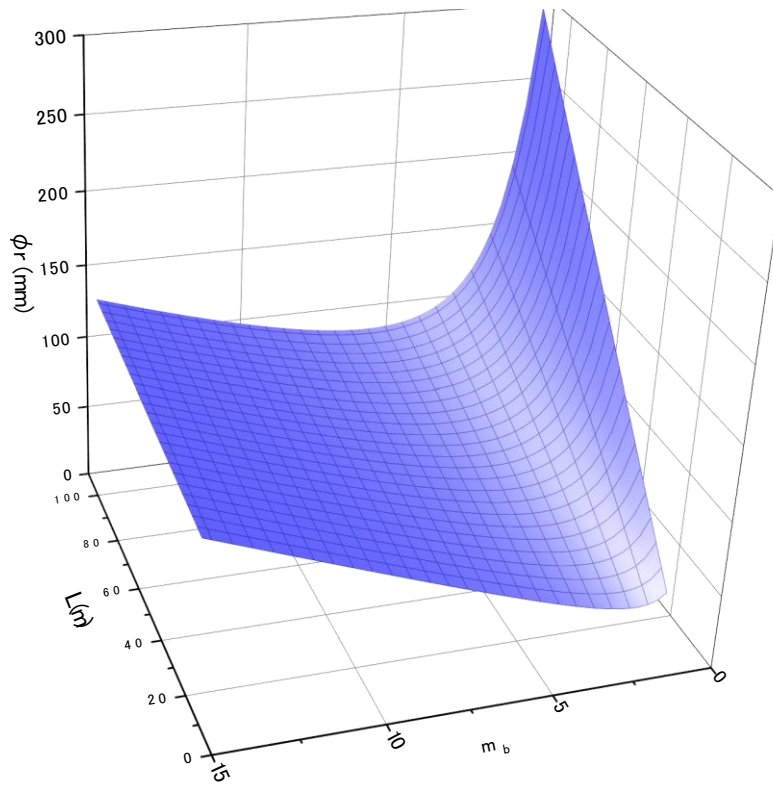


図 159 ビーム径の離隔距離及び倍率依存性

レーザー光は、ミラーでの反射および空気中およびガス中での散乱および吸収により減衰するため、 N_l は以下の式で表される。

$$N_l = n_l \frac{E\lambda_l}{hc} R_m^4 \exp(-\alpha(\lambda_l)L - \alpha_g(\lambda_l) \Delta L) \quad (2.2)$$

αL はレーザー光の大気中での減衰に関する項であり、 $\alpha_g \Delta L$ はレーザー光のガス中での減衰に関する項である。ここでは、ビームエキスパンダが2枚のミラーで構成され、レーザー光のアライメント用に別途ミラーを2枚使用して、合計4枚のミラーで反射してからガスに照射される系とした。レーザーエネルギーは本研究の目標数値である $E = 1.5$ (mJ/pulse) とした。また、ガスは ΔL の範囲に局所的に分布していると仮定した。

α については、エアロゾルによるミー散乱、大気分子によるレイリー散乱を考慮した。エアロゾルのミー散乱に関する消散係数は、視程を 10 km、オングストローム指数 1.3 として、文献値[50]より算出した。大気分子によるレイリー散乱に関する消散係数は、文献値[51]を参考にした。図 160 に消散係数の計算結果を示す。今回仮定したパラメータでは、210~400 nm においてはレイリー散乱よりもミー散乱による影響が大きく、250 nm 以下の範囲でレイリー散乱の α が顕著に大きくなることが分かった。ここでは、地表付近でのライダーの使用を想定しているため、大気の大擾乱や大気分子の数密度の空間的変化はほとんどないと考え、消散係数の距離依存性は考慮していない。消散係数には波長依存性があるが、2つの消散係数の和を3次の多項式で近似した式を用いて α を算出することにした。

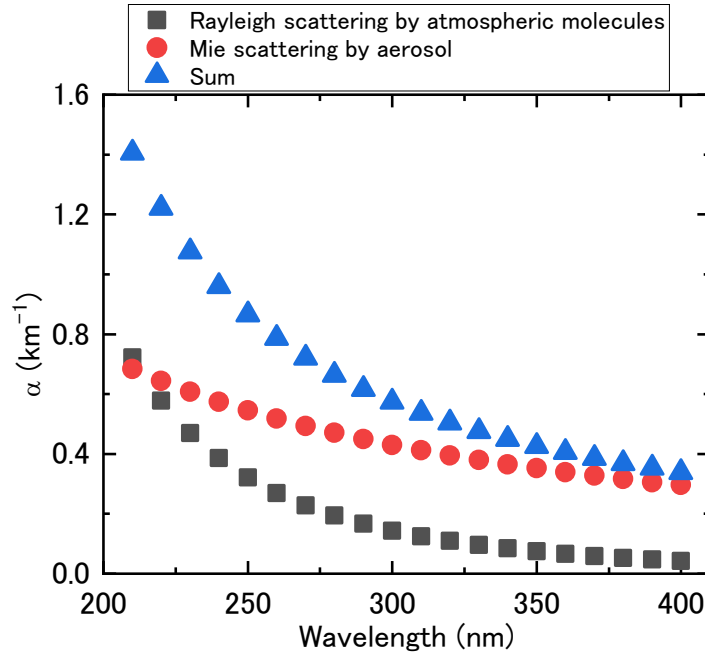


図 160 レイリー散乱およびミー散乱に関する消散係数の波長依存性

ライダの場合、 ΔL は $c\tau_l/2$ で表される。ここでは、Q スイッチレーザでの典型的な値である $\tau_l = 10$ (ns) とした。 α_g では、レーザ光のガスによる吸収とレイリー散乱および共鳴ラマン散乱を考慮する必要がある。しかし、大気分子に比べてガスの数密度は小さいため、レイリー散乱はほとんど無視することができ、 α_g は以下の式で表すことができる。

$$\alpha_g = N_g \left(4\pi \frac{d\Omega_r}{d\theta} A_r + \Omega_a \right) \quad (2.3)$$

ここで、右辺第 1 項目は共鳴ラマン散乱に関する消散係数であり、右辺第 2 項はガスの吸収に関する消散係数である。右辺第 1 項では、ラマン光は全球方向に亘って散乱すると考え、立体角 4π を乗じている。例えば SO_2 ガスを考えた場合、220~300 nm の範囲で Ω_a は最大 10^{24} m^{-2} 程度となる [52]。共鳴ラマン散乱の微分散乱断面積はまだ明らかとなっていないため、ここでは非共鳴ラマン散乱の典型的な値として、文献 [51] より $d\Omega_r/d\theta = 4.8 \times 10^{-33} \text{ (m}^2/\text{sr)}$ を用い、共鳴ラマン散乱では微分散乱断面積がそれよりも A_r 倍増加すると表現した。例えば、 $A_r = 10^3$ 、 $\tau_l = 10$ (ns)、 SO_2 ガス濃度を 100 ppm とした場合、 $\exp(-\alpha_g \Delta L) \sim 0.996$ となる。すなわち、レーザ光がガス中を伝搬する過程でレーザエネルギーは 0.4% 程度減少する。一方、 $L = 10$ (m) の場合には、 $\exp(-\alpha_g \Delta L) \sim 0.927$ となり、レーザ光が大気中を伝搬する過程でレーザエネルギーは 7.3% 程度減少する。このことから、大気中に比べてガス中でのレーザ光の吸収および散乱の寄与は小さいといえる。以上のことから、微量ガスを計測する場合、式は以下の様に近似することができる。

$$N_l = n_l \frac{E\lambda_l}{hc} R_m^4 \exp(-\alpha(\lambda_l)L) \quad (2.4)$$

ここでは、繰り返し周波数 10 Hz の紫外レーザを 5 秒間照射することを想定して、 $n_l = 50$

とした。

2-a-1-3 ラマン散乱光の空間伝搬

ガスまで到達したレーザー光がラマン散乱し、ラマン光が大気中で減衰しながら望遠鏡にまで達する N_{r1} は、望遠鏡の主鏡もしくはレンズが張る立体角 $\pi\phi_t^2/4L^2$ を用いて、以下の式で表される。

$$N_{r1} = N_l N_g \frac{\tau_l c}{2} \phi_r A_r \frac{d\Omega_r}{d\theta} \frac{\pi\phi_t^2}{4L^2} \exp(-\alpha(\lambda_r)L) \quad (2.5)$$

ここで、背景光について考える。望遠鏡に入射する背景光として考えられるものは、太陽光と計測対象物以外の蛍光が考えられる。一般的に、可視域を計測するライダでは太陽光の影響が大きいため、*SNR* の解析では背景光として太陽光を考慮する。共鳴ラマン光の波長が本検討時点で明らかでないが、ラマンシフトが $2 \times 10^3 \text{ cm}^{-1}$ 程度と想定し、 $\lambda_r = 230 \text{ (nm)}$ とした。一方、280 nm 以下の太陽光はオゾン層で吸収されてしまうため、そのほとんどが地表まで達しない。さらに、 τ_r と同等の時間分解能で分光計測することを想定しているため、1回の計測で受光する太陽光の強度は非常に小さい。以上のことから、本研究の場合は背景光として太陽光を考慮しなくてよいと考えられる。蛍光については、レーザー誘起蛍光 (LIF) をラマン光と同時に計測する可能性がある。特に、レーザー光が有機物質に照射された場合は波長依存性の弱いスペクトルが観測される場合があり [52]、LIF とラマン光が重畳する可能性がある。LIF とラマン光の発光寿命は異なる可能性があるため、時間分解分光により LIF を受光しないことも可能と考えられるが、共鳴ラマン光の特徴は現時点で明らかでないため、ここでは背景光としてラマン光と同一波長の LIF を考える。LIF の強度は対象物濃度およびレーザーエネルギーとともに増加する。そのため、ガスで発生した LIF が望遠鏡まで達する N_{b1} を以下の様に表した。

$$N_{b1} = R_r N_{r1} \quad (2.6)$$

レーザーエネルギーと共に N_{r1} も N_{b1} も増加し、LIF を発する物質の濃度が高い場合は R_r が高くなる。

2-a-1-4 望遠鏡の性能

望遠鏡は屈折型と反射型の2種類に大別される。屈折型の場合、300 nm 以下の光を透過するレンズが必要となる。そのため、レンズの材料として合成石英もしくは蛍石を使用する必要がある。*SNR* を高めるために望遠鏡の直径を大きくすることが必要であるが、これらの材料は直径の大きいものを調達することが困難である。また、本研究では離隔距離を変化させながら計測を行うことが想定されるが、屈折型望遠鏡で離隔距離を変化させた場合、屈折型望遠鏡を構成するレンズもしくは望遠鏡の後部に別途設置するミラーなどを用いて適切に焦点位置を分光器入射スリット表面に合わせる必要がある。いずれの場合も、光学素子を多く配置する必要があるため、装置全体が大型化し、光軸調整のずれによって機器に入射した光が通過する割合 (伝送効率) が低下する可能性がある。一方、反射型望遠鏡の場合、直径 300 mm までの主鏡が市販されており、屈折型望遠鏡よりも望遠鏡の大型化に向いている。また、副鏡を可動式にすることにより、望遠鏡のみを用いて焦点位置合わせを行うことが可能

である。ライダや天体望遠鏡では、反射型望遠鏡としてニュートン式もしくはカセグレン式が用いられる場合が多いが、ここでは副鏡の移動が比較的容易なカセグレン式を使用する前提で検討を進めた。

$\phi_t = 300$ (mm)、副鏡直径 100 mm のカセグレン式反射望遠鏡に関して、ある位置から放射される光線がどのように結像されるかを計算すること（光線追跡）により、横倍率の離隔距離依存性を求めた結果を、図 161 に示す。

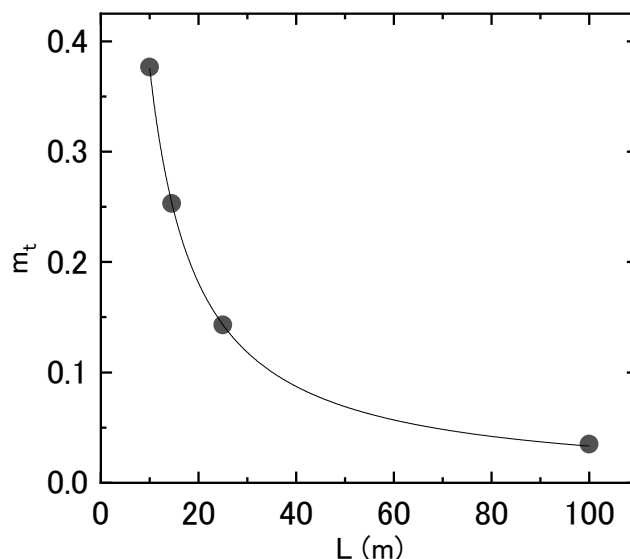


図 161 望遠鏡横倍率の離隔距離依存性

図では、離隔距離 10、15、25、100 m における m_t を光線追跡により求め、それらのプロットを $m_t = aL^b$ で近似した時の結果を示している。ここで、 a と b は定数であり、本条件で近似した場合は $a = 4.25$ 、 $b = -1.05$ となった。

次に、望遠鏡およびリレー光学系の伝送効率について考える。望遠鏡では、副鏡および副鏡を支持するスパイダが主鏡の一部を遮り、2 枚のミラーで光が反射されるため、 T_t は以下の様に表される。

$$T_t = (1 - R_t)R_m^2 \quad (2.7)$$

ここでは、副鏡の寸法を直径 120 mm とし、副鏡および副鏡を支持するスパイダが主鏡を遮る面積を考慮して、 $R_t = 0.2$ とした。リレー光学系では、横倍率を 1 とし、3 枚のミラーで構成されるとした場合、 T_r は以下の様になる。

$$T_r = R_m^3 \quad (2.8)$$

2-a-1-5 分光器および検出器の性能

分光器については、高い波長分解能および紫外波長域での高い反射率を得るために、反射型グレーティングを用いたツェルニターナ型を選定した。正確に波長分解能を検討する場合は、CCD の受光面積や分光器の逆線分散などを考慮する必要があるが、市販されている分光器および CCD の性能を調査した結果、焦点距離 300 mm、刻線数 1200 g/mm の回折格子を用い

ることにより、目標である波長分解能 0.5 nm 以下を達成することが可能であると考えられる。

次に SNR について考える。望遠鏡により m_t 倍に縮小された光は、図 162 の様に入射スリット表面に結像される。

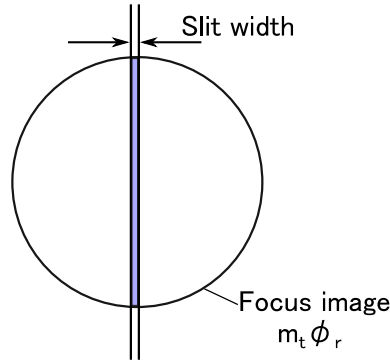


図 162 入射スリットを通過するラマン光の割合

図の着色した範囲を通過する光が入射スリットを通過するため、 R_s は以下の様に近似できる。

$$R_s = \frac{m_t \phi_r w_s}{\pi(m_t \phi_r / 2)^2} \quad (2.9)$$

ここでは、波長分解能 0.5 nm 以下を達成するために、 $w_s = 15$ (μm) とした。分光器内部では光が 2 枚のコリメートミラーおよびグレーティングにて反射するため、 R_s を用いて T_s は以下の様に表される。

$$T_s = R_s R_m^2 R_g \quad (2.10)$$

次に、分光器に入射した光が分光されて、検出器表面に到達する場合を考える。望遠鏡とリレー光学系、分光器を通過するため、 N_{r2} と N_{b2} は以下の様に表される。

$$N_{r2} = N_{r1} T_t T_r T_s \quad (2.11)$$

$$N_{b2} = N_{b1} T_t T_r T_s \quad (2.12)$$

実際には、異なる波長の光は別々の検出器の素子に入射するが、ここでは単一波長の光について考え、その光がある一つの検出器の素子に入射する場合を考える。本受光系の検出器には、光電子増倍管やインテンシファイア付き CCD (ICCD) が考えられるが、ラマンスペクトルを計測するために、ここでは複数の素子が列状に配置されている ICCD を選定した。検出器として ICCD を用いることを想定した場合、 SNR は以下の式で表される。

$$SNR = \frac{N_{r2}}{N_{b2} + N_{b3}} \quad (2.13)$$

ここでは、ノイズ成分として N_{b2} と ICCD の読み出しノイズ、暗電流ノイズ、背景光ノイズ、ショットノイズの合計 N_{b3} を考慮した。

2-a-1-6 信号対ノイズ強度比の計算

(2.13)式を用いて、今回検討したライダの SNR を計算した。ここでは、 $\tau_r = 10$ (ns)、 SO_2 濃度 100 ppm、 $R_m = 0.8$ 、 $R_r = 0.8$ 、 $A_r = 10^3$ 、 $\lambda_l = 220$ (nm) を設定値の基本とし、これらのパラメータを変化させて SNR の離隔距離依存性を求めた。

図 163 に、 R_r を変化させた時の SNR の離隔距離依存性を示す。図より、 R_r が 2 以下になると SNR が顕著に大きくなるのが分かる。これは、背景光に起因するノイズと ICCD のショットノイズが小さくなるのが原因と考えられる。このことから、LIF の影響を小さくすることが重要であることが分かった。

図 164 に、 SO_2 濃度を変化させた時の SNR の離隔距離依存性を示す。50 ppm 以上になると SNR は顕著に変化しないのに対して、50 ppm 以下の場合には SNR が大きく低下する。これは、ICCD に入射するラマン光の光電子数が低下することで、ショットノイズの影響が相対的に大きくなるためと考えられる。

図 165 に、 R_m を変化させた時の SNR の離隔距離依存性を示す。レーザ光伝送およびラマン光の受光にてミラーでの反射が多いため、 R_m に対する SNR の変化は大きくなった。受光系の製作では可能な限りミラーの枚数を低減する構成とし、紫外波長域における反射率が高い蒸着膜を形成することが必要である。

図 166 に、 A_r を変化させた時の SNR の離隔距離依存性を示す。 A_r に対して SNR は大きく変化し、特に A_r が 10^3 以下の場合には SNR が大きく低下し、その傾向は L が大きいほど顕著であった。この結果より、共鳴ラマン条件を正確に把握し、共鳴波長にレーザ波長を正確に設定することが重要であることを定量的に示した。

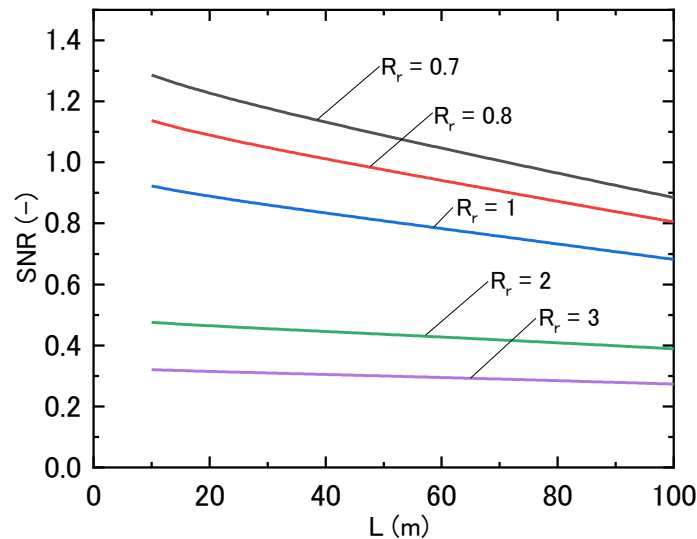


図 163 ラマン光に対する背景光の強度比を変化させた場合の SNR の推定結果

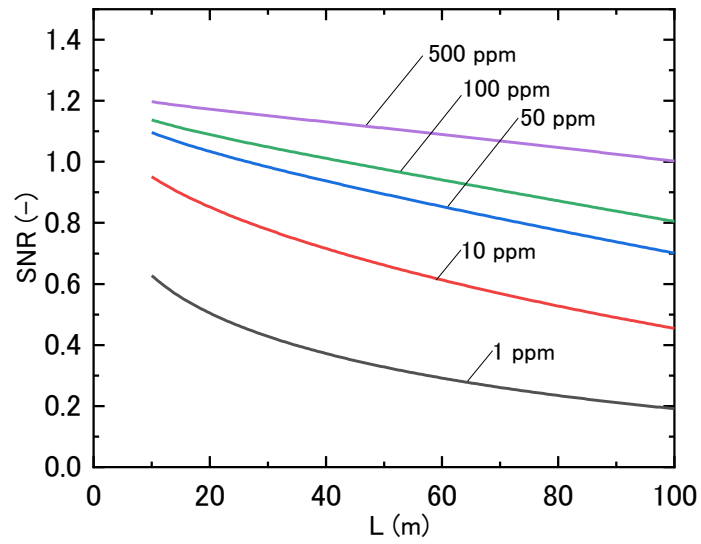


図 164 ガス濃度を変化させた場合の SNR の推定結果

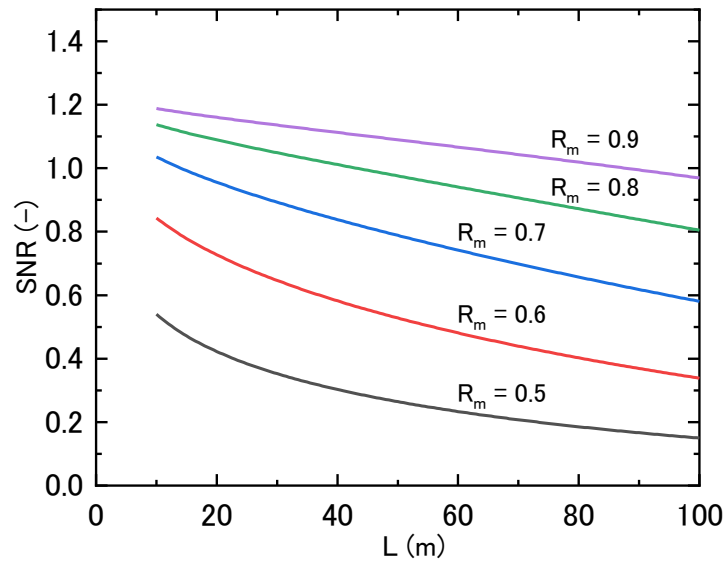


図 165 ミラーの紫外波長域の反射率を変化させた場合の SNR の推定結果

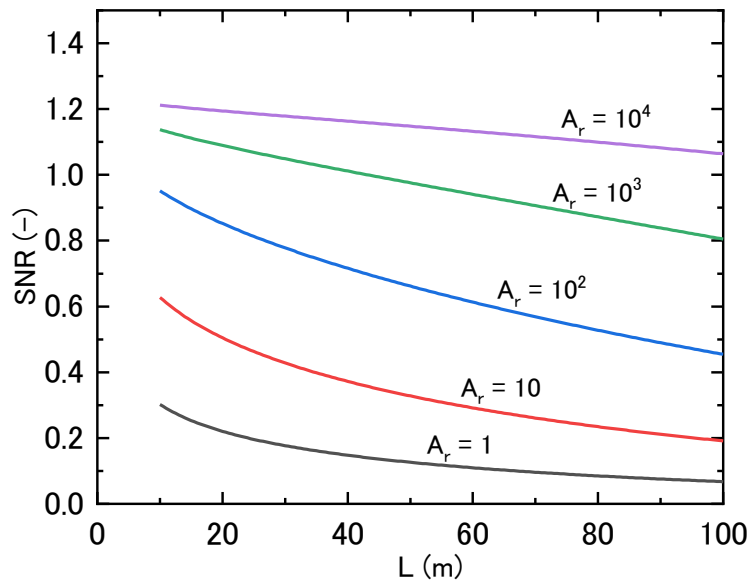


図 166 共鳴ラマン効果によるラマン散乱断面積の増幅率を変化させた場合の SNR の推定結果

以上の結果より、受光系を構成する主要な機器である望遠鏡、分光器及び検出器について性能調査を実施し、紫外領域の計測に適した製品もしくは方式を選定した。望遠鏡ではカセグレン式反射望遠鏡を選定し、光線追跡やミラーの反射率測定結果を基に、ライダ全体を考慮した SNR の見積もりを行った。その結果、各設計パラメータの SNR に対する感度を定量的に計算することができるようになった。SNR の計算結果より、パラメータの中でも、共鳴ラマン効果によるラマン散乱に関する微分散乱断面積の増加割合と、ミラーの絶対反射率およびラマン光と背景光との強度比が、特に SNR に寄与することが分かった。また、 $R_r < 0.8$ 、 $A_r > 10^3$ 、 $R_m > 0.8$ となるようにライダを設計することにより、受光系に関して観測波長域 220 nm 以上、波長分解能 0.5 nm 以下、サンプルレート 10 Hz 以上、離隔距離 50 m 以下の装置仕様にて、SNR = 1 の条件で 100 ppm の SO₂ ガスを計測可能である見通しを得た。これらの結果を基に、受光系の製作に着手した。

2-a-2 受光系の設計及び製作

望遠鏡を用意するために、以下のことを検討した。

1. 市販されている望遠鏡を調達する。
2. 市販されている望遠鏡の部品を用いるか改造する。
3. 専用に設計して製作する。

ここで、1. については実施する可能性があったが、今回は見送ることとした。共鳴ラマン効果により生じたラマン光はガスに吸収され、その特性は Lambert-Beer's 則に従うことが実験的に示されている [50]。このことは、レーザー光視線方向にガスが分布していたとしても、ガス中で発生したラマン光は再度ガス中で吸収されることを意味しており、受光可能なラマン光は受光系から見た時のガスとその他のガスとの境界で発生した成分がほとんどとなることが予想される。共鳴ラマン効果が生じる場合は、その位置におけるレーザー光の減衰が顕著となるため、この傾向がさらに顕著になると考えられる。したがって、従来のライダのように無限遠に焦点を合わせている望遠鏡を用いた場合は、受光効率が非常に低下することが

考えられるため、合焦可能な望遠鏡が望ましい。

副鏡が可動式のカセグレン式望遠鏡は市販品でもあるが、収差調整のための機構であり、有限距離に焦点を合わせるほどの可動範囲はない。そのため、市販の望遠鏡を用いると望遠鏡から物体までの距離 (L) に応じて、望遠鏡の像点位置が変化することになる。その場合、像点位置が変わっても分光器スリット位置に光が結像されるようにリレー光学系に機能を持たせるか、分光器スリットを移動可能な構造にする必要がある。また、カセグレン式望遠鏡に限らず、市販の反射望遠鏡の多くは、像の歪を補正するために補正板と呼ばれる透過型のガラス基材を副鏡の位置に設置している場合が多い。補正板により広い視野に亘って像が歪むことなく観測することが可能となるが、補正板に使用される基材の特性により、300 nm 以下の波長域での透過率は著しく小さい。これは、天体を観測するために、可視波長域での透過率が高く設計されているためである。ライダでも補正板のあるカセグレン式望遠鏡が多用されており、例えばレーザ波長 532 nm の Nd:YAG レーザとシュミットカセグレン型の望遠鏡を用いてラマンスペクトルの遠隔計測が行われている [53]。もし補正板を取り外して使用した場合は、像が著しくゆがみ、結像性能が著しく低下することが予想される。共鳴ラマン効果を利用した遠隔計測装置では、レーザ波長 262 nm の Nd:YLF レーザをビームエキスパンダで照射し、 $L = 10$ (m) で NaHCO_3 のラマンスペクトルを計測しているが、受光部に関する明確な説明が乏しい [54]。リッチクレンチアン型望遠鏡では、補正板が使用されていないため、市販品の中で唯一有望な物であると思われるが、非点収差と像面湾曲が強いため、有限距離に合焦する場合に収差が非常に大きくなることが予想される。また、主鏡と副鏡に使用されている蒸着膜の反射率データを得ることができず、300 nm 以下の光を受光できるか確認できなかった。以上のことから、本研究では補正板を使用していない反射望遠鏡を用いる必要があると考えられたが、適した望遠鏡を見つけるまでに至らなかったため、1. の案は見送ることとした。

市販の望遠鏡の中には、三脚と赤道儀が含まれていない鏡筒のみ別途販売されているものもある。そのため、2. の方針も検討した。鏡筒には観測視野以外から到達する光 (迷光) を遮蔽し、観測対象を視認しやすくする機能がある。また、主鏡と副鏡が同軸となるように、副鏡を保持するホルダに微調整ねじがあり、どのような角度に鏡筒を向けたとしても観察に支障がない程度の剛性を有している。さらに、迷光が鏡筒内に入射して乱反射するのを防ぐために、鏡筒の内面には黒色塗装や反射防止材が施工されている。その他にも、三脚へ接続できる治具が付属され、鏡筒内の気流が穏やかになるように通気口が設けられている。このように、市販の鏡筒には観測に重要な機能が多数あり、主鏡と副鏡を製作して市販の鏡筒に取り付けることも検討した。しかし、以下の 2 つの理由により、今回は見送ることとした。

① 結像性能の保証

本研究で使用するためには、主鏡および副鏡の深紫外波長域での反射率が高いことが必要であるが、市販の望遠鏡でそのような仕様の望遠鏡は見当たらず、主鏡と副鏡の再蒸着を行うことが必須である。蒸着では、望遠鏡で集光した像が歪まないように、再蒸着後の主鏡および副鏡の面精度が十分に高いことが必要となる。蒸着後の面精度は、主に蒸着する面の面精度に依存するが、面精度が保証された主鏡および副鏡を備えた市販の鏡筒を調達することは非常に困難である。そのため、結像性能について設計仕様を満

たすものに市販望遠鏡の主鏡および副鏡を改造することは困難と考えられた。

② 蒸着の実施可能性

今回の受光系では主鏡の有効光線直径を 300 mm で設計しているが、光学基材の蒸着においてはこのような主鏡は大型に分類される。光学薄膜の蒸着は真空蒸着装置を用いて行われるが、大型の基材の有効蒸着面全体に対して高い面精度で蒸着することに高度な技術が要求される。また、すでに蒸着されている主鏡および副鏡に対して蒸着することになるが、主鏡および副鏡の最表面に蒸着されている光学薄膜の種類により、蒸着する光学薄膜の密着性が変化する。光学薄膜の密着性が低い場合には、温度変化や経年により、最悪の場合は光学薄膜の剥離が生じる可能性がある。本研究では屋外での計測も想定しているため、光学薄膜の密着性は重要である。しかし、市販の鏡筒の中で候補となる製品を調査した結果、主鏡および副鏡に蒸着されている光学薄膜の情報を得ることができなかった。そのため、再蒸着された光学薄膜の密着性を保証することができず、再蒸着は困難であると考えられた。

以上の結果を踏まえ、3. の方針で望遠鏡を製作することとした。光学設計にて目標とした望遠鏡の主な仕様を表 35 に示す。口径を大きくすることにより、集光効率を更に高めることが可能であるが、主鏡が大きくなるほど、基材内部の泡や異物が少ないものの調達や主鏡の曲率を設計通りに研磨することが困難になるため、主鏡の口径を 300 mm に設定した。

表 35 望遠鏡の主な光学設計仕様

項目	仕様
構成	レンズ等の透過部品を含まないこと。
主鏡口径	300 mm
RMS 半径	20 μ m

望遠鏡の設計では、初めに光学設計を行い、その次に機械設計を行った。光学設計では、計算機にて主鏡と副鏡を配置し、光線追跡により主鏡と副鏡の最適な曲率および間隔を計算した。計算では、光学設計ソフトウェア (Zemax Inc, OpticStudio ver. 18.9) を用いた。図 167 に計算で用いた光学系のレイアウトを示す。図で示す円盤は主鏡および副鏡であり、主鏡の後方にある面は望遠鏡の像点である。色付きの線は一つ一つが光線であり、これらが結像した場合の像を評価した。

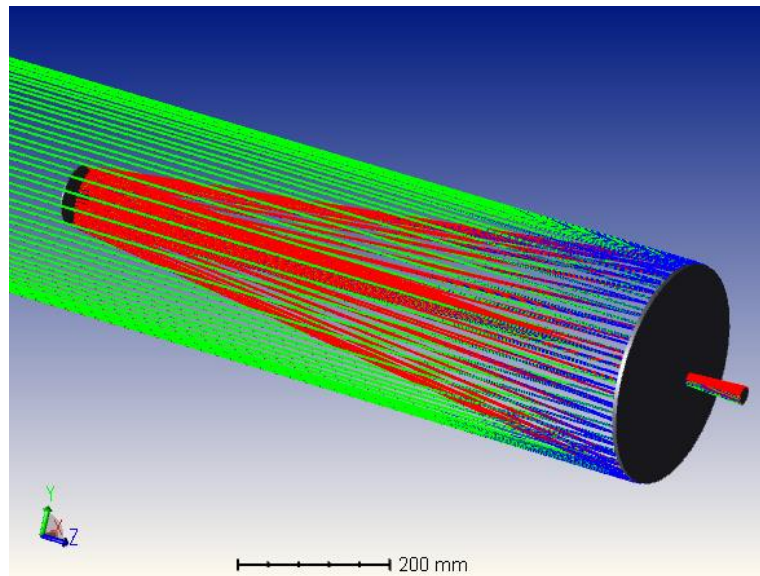


図 167 光学設計におけるカセグレン式望遠鏡のレイアウト

図の左側より主鏡に光線が入射し、光線が主鏡と副鏡で反射した後に、主鏡の中心にある穴を通過して結像される。図 168 に、光軸上における像の Root Mean Square (RMS) 半径の離隔距離依存性を示す。RMS 半径は、開口絞りの中心を通過する主光線とその他の光線との距離の二乗平均平方根であり、光学系の収差の大きさの目安となる。ここでは、 $L = 25$ (m) にて RMS 半径が最小となるように最適化計算を行った。その結果、 $L = 20 \sim 100$ (m) の範囲において、RMS 半径は $14 \mu\text{m}$ 以下となった。 $L < 20$ (m) にて急激に RMS 半径が大きくなるのは、望遠鏡の倍率が L に対して反比例の関係にあり、図 169 の様に L が小さいほど急激に倍率に変化し、副鏡の移動量も大きくなるためである。光軸から点光源までの高さ（物体高）が 5 mm の場合でも、図 170 に示すような光軸上に点光源がある場合と比較して、RMS 半径の離隔距離依存性にほとんど違いはなかった。物体高別にスポットダイアグラムを確認しても、図 170 に示すように像のぼやけが顕著に発生していなかった。このことから、計測位置におけるレーザ光の半径が 5 mm 程度かつレーザ光が照射された範囲全体にわたってラマン光が発生したとしても、望遠鏡にて結像できると考えられる。また、計測位置におけるレーザ光の半径は、RMS 半径に対して 400 倍程度となり、望遠鏡で結像する際に収差の影響が非常に小さいと考えられる。

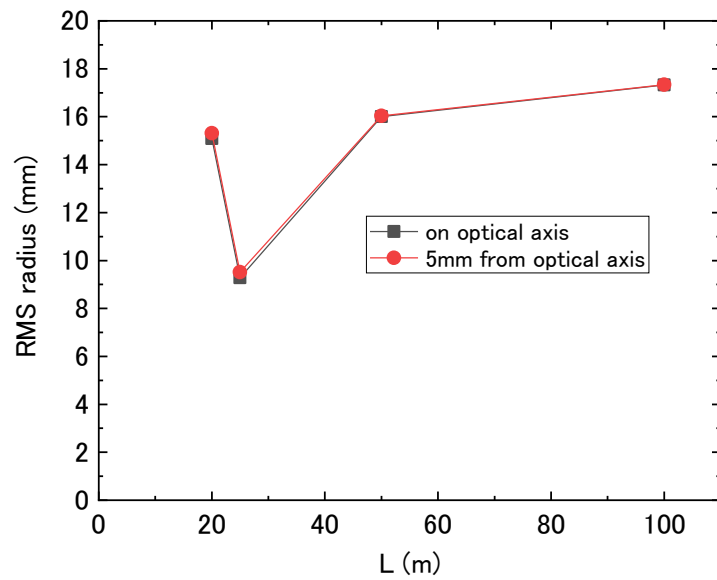


図 168 RMS 半径の離隔距離依存性

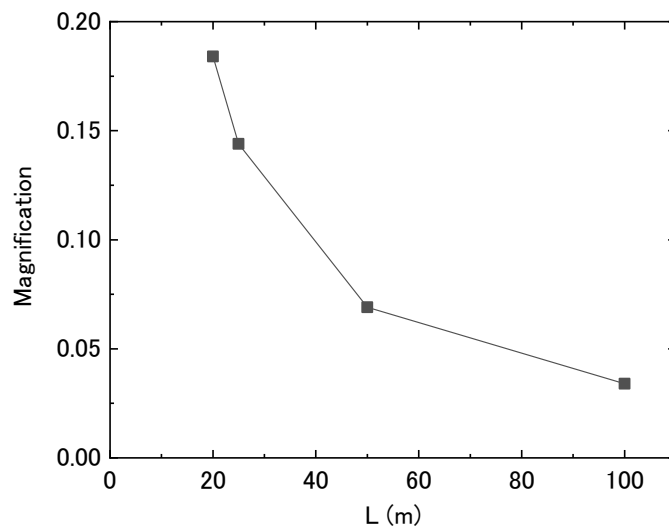


図 169 望遠鏡の横倍率の離隔距離依存性

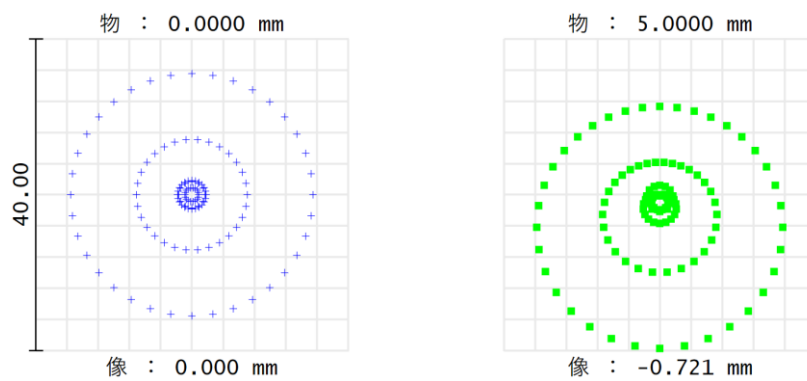


図 170 $L = 25$ m における軸上および物体高 5 mm におけるスポットダイヤグラム

以上の光学設計に基づき、望遠鏡の機構設計を行った。ラマン光は局所的に発生するため、望遠鏡の視野を変更しやすいように、可能な限り望遠鏡の全長は短くすることとした。また、 $L = 20$ (m) ~無限遠にて合焦可能となるように副鏡の可動範囲を決定し、副鏡により視野が遮る面積が小さくなるように、副鏡の直径を小さくする方針とした。

衛星搭載機器のような温度変化の激しい温度環境に曝される機器では、金薄膜を貼り付けることで機器自体の輻射を低減したり、スーパーインバー合金の様な低膨張合金を使用したりして、機器全体の熱膨張を抑制する工夫が採られる。本研究の場合、屋外での使用が想定され、気温の変化が機器の熱膨張に影響する可能性が考えられる。しかし、光学設計の結果より、主鏡および副鏡の間隔がミリメートル単位で変化したとしても、スポット径に顕著な変化が生じないことが分かったため、望遠鏡の鏡筒や副鏡を支持するスパイダの材質はアルミを採用した。一方、主鏡および副鏡の熱膨張による像のゆがみは計測に影響すると考えられるため、熱膨張係数が非常に小さい硝材として、主鏡にはクリアセラム (CLEARCERAM-Z)、副鏡にゼロデュアー (クラス2) を用いることとした。

2-a-3 受光系の性能評価に向けた実験系の構築

受光系の性能評価では、遠方で発生する深紫外波長域のラマン散乱光を受光系で計測する必要がある。そのための実験系を構築した。

2-a-3-1 ランプ光源による望遠鏡の性能確認用実験系の構築

今回製作する受光系の特徴の一つとして、深紫外波長域での計測が挙げられる。受光系の性能を確認するためには、深紫外波長域のラマン光に加えて、結像状態を確認するための深紫外波長域での発光強度が時間的に安定した点光源が必要である。そこで、紫外ランプ (Hamamatsu Photonics, L10290) を用いて、深紫外波長域の分光計測を行う予備実験を行った。本光源は、タングステンハロゲンランプと重水素ランプの2つの光源を切り替えて発光させることが可能であり、スイッチ操作ですぐに光を利用することが可能である。また、出射端が SMA コネクタとなっており、SMA ファイバを直接取り付けることが可能である。

始めに、ランプの深紫外波長域のスペクトル特性を把握するための実験を行った。実験では、図 171 に示す通り、ランプの出射端より 75 mm の位置に分光器 (Roper Scientific, SP2500i) のスリットを設置し、検出器として ICCD (Roper Scientific, PI-MAX 1k) を用いて紫外光を計測し、計算機でスペクトルデータを取得した。実験では、スリット幅を 25 μ m、スペクトル積算数 50 回に設定し、光源の種類や露光時間、グレーティングの刻線数を変更して計測を行った。ここでは、ランプから放射される光の広波長域におけるスペクトルおよび深紫外波長域における詳細なスペクトルを計測するために、刻線数 300 grooves/mm、2400 grooves/mm および 3600 grooves/mm のグレーティングを用いた。また、分光器と検出器を制御する専用ソフトウェアの機能の一つである、計測したスペクトル同士を自動的に連結するデータ処理 (Step & Glue; 以降では連結処理と呼ぶ) を行った。

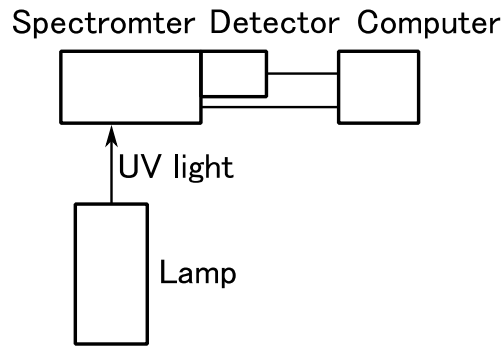


図 171 ランプの放射光計測用実験配置図

図 172 に、ICCD のゲイン 1、露光時間 0.2 s、刻線数 2400 grooves/mm の本実験条件にて、ランプの電源を停止し、室内灯を点灯させた状態で計測した時のスペクトルを示す。このスペクトルは本実験における背景光のスペクトルに相当する。周期的に見られるスパイク上のピークは、ICCD のノイズである。連結処理を行っているためノイズが周期的に見えるが、200~400 nm の範囲において背景光のスペクトル強度はノイズレベル程度であった。以降に示す実験条件でも、背景光のスペクトル強度は概ねノイズレベルであったことから、室内灯の影響は無視できるほど小さいと考えて、室内灯を点けた条件で計測を行った。

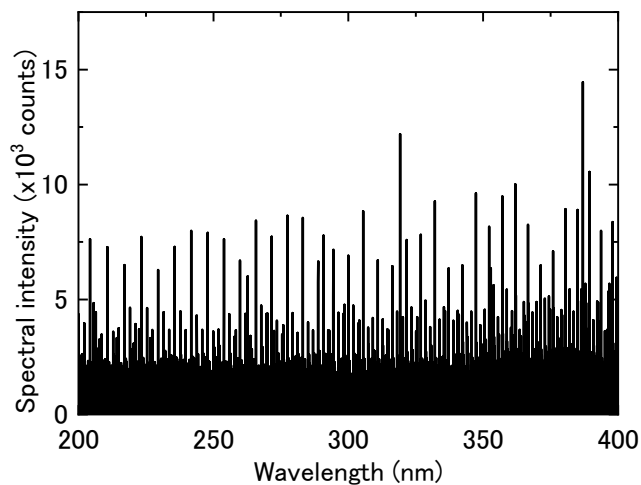


図 172 光源からの発光がない場合のスペクトル

ランプおよびグレーティングを変えて計測した場合の結果を、図 173~図 176 に示す。刻線数 2400 grooves/mm および 3600 grooves/mm のグレーティングを用いた場合には、ICCD の露光時間を 0.2 s および 0.5 s に設定した。各スペクトルとも周期的な構造を有しているが、これは 1 回の計測で得られるスペクトルが長波長ほど単調増加するような形状であり、それらを連結処理により繋げたためである。刻線数 3600 grooves/mm よりも 2400 grooves/mm のグレーティングを用いた時に周期構造が明瞭に観測されたことから、迷光が十分に除去できずに ICCD で検出されたことが理由と考えられる。ツェルニターナ型分光器の迷光除去の性能は高いが、ランプのような広い波長範囲にわたって強い光を生じる光源を計測した場合、分光器に入射する信号光（ここでは観測波長域の光）よりも迷光の強度の方が非常に大きく

なるため、迷光がスペクトルの形状に影響したと考えられる。そのことは、重水素ランプよりもタングステンハロゲンランプの発光を計測した場合に、周期構造が明瞭に観測されたことから推測される。タングステンハロゲンランプの方が、紫外波長域よりも可視波長域にてスペクトル強度が高く、今回の計測条件では迷光の強度が大きかったと考えられる。

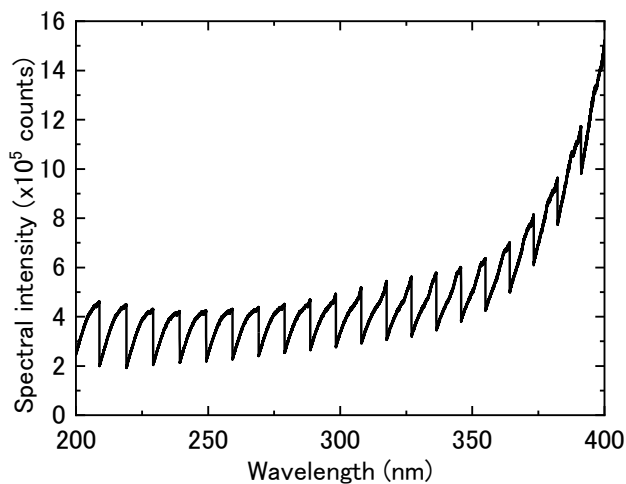


図 173 刻線数 2400 grooves/mm のグレーティングでタングステンハロゲンランプを計測した時のスペクトル

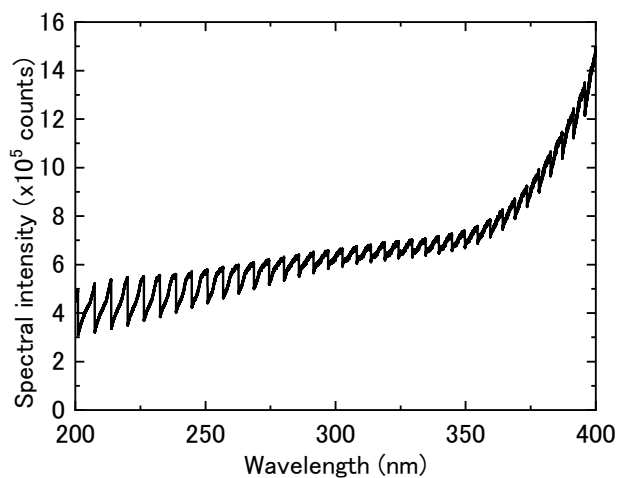


図 174 刻線数 3600 grooves/mm のグレーティングでタングステンハロゲンランプを計測した時のスペクトル

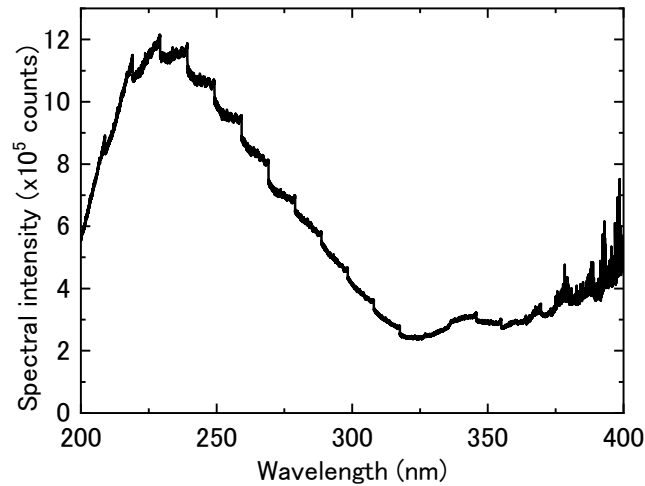


図 175 刻線数 2400 grooves/mm のグレーティングで重水素ランプを計測した時のスペクトル

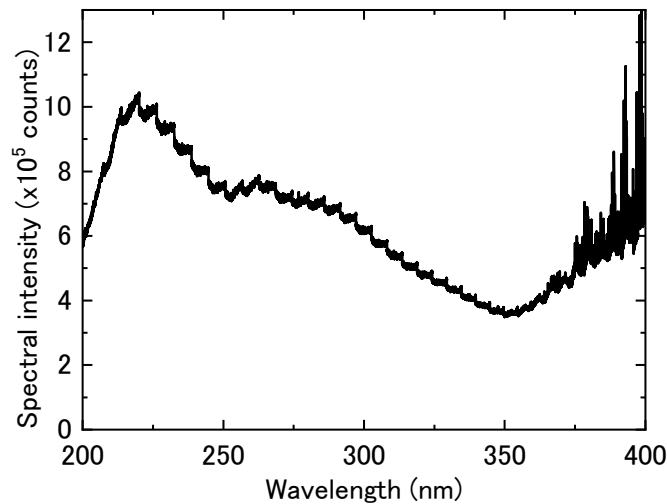


図 176 刻線数 3600 grooves/mm のグレーティングで重水素ランプを計測した時のスペクトル

迷光を除去するためには、紫外波長以外の光を分光器に入射させないことが必要である。そのために2つの方法が挙げられる。

1. レーザ光などの特定波長の光しか放射しない光源を用いる。広い波長範囲における受光系の波長感度評価を行う場合は、レーザ波長を変更する必要があるが、深紫外波長域における波長可変光源は限られる。
2. 紫外波長域以外の光をフィルタなどで除去してから分光器に光を入射する。これはランプを用いる分光光度計などで用いられる方法であり、ある波長範囲の光のみ透過するバンドパスフィルタやダブル分光器を用いる。

1の方法では光量が安定しない可能性があるため、結像状態の確認には2の方法がより適している。しかし、深紫外波長域で透過率を調整可能な蒸着材料は限られており、適したバンドパスフィルタを製作することは技術的に非常に困難である。そこで、ラマン分光用に製

作した深紫外波長域に対応したロングウェーブパスフィルタ（カットオン波長 240 nm）を用いた。本フィルタは、ラマン分光法のように、ある特定の波長（レーザ波長）の光を遮断して、それより波長の長い光を受光する時に用いられるのが一般的である。今回は、本フィルタの表面で反射した光を分光器に入射し、深紫外波長域より長い波長域の光がフィルタを通過することにより、深紫外波長域の光のみ分光計測した。

本方法の有効性を検証するために、図 177 の実験配置で計測を行った。実験ではフィルタで 90° に反射した光が分光器のスリットに入射するようにした。ランプ出射端から分光器スリットまでの距離は 160 mm である。

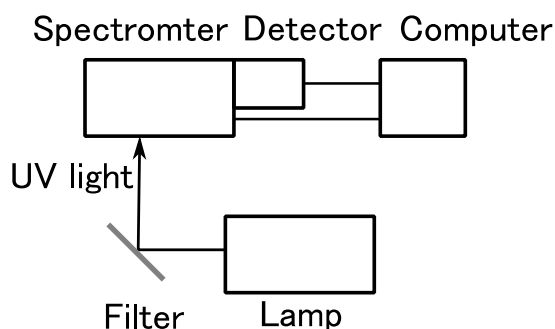


図 177 フィルタを用いたランプの放射光計測用実験配置図

フィルタで反射した重水素ランプの発光を計測した結果を、図 178 および図 179 に示す。カットオン波長である 240 nm 以上の光はフィルタを通過するため、強度はほとんど零に近い値となった。一方、240 nm 以下の波長範囲では、スペクトルのピークで不連続な箇所が観測されたが、前述のような周期的構造が 200~240 nm の範囲でほとんど観測されなかった。このような結果は、刻線数 2400 grooves/mm および 3600 grooves/mm のグレーティングを用いた場合でも同様であり、図 171 の実験配置と比較して迷光の影響が大きく低減されたと考えられる。重水素ランプの放射スペクトルは、190 nm 近傍をピークとして、それよりも長波長側に指数関数的に単調減衰する形状であるが、観測されたスペクトルは 220 nm 近傍でピークを持つスペクトルである。これは、220 nm 以下の範囲における分光器と ICCD の波長感度が相対的に低いことが理由である。

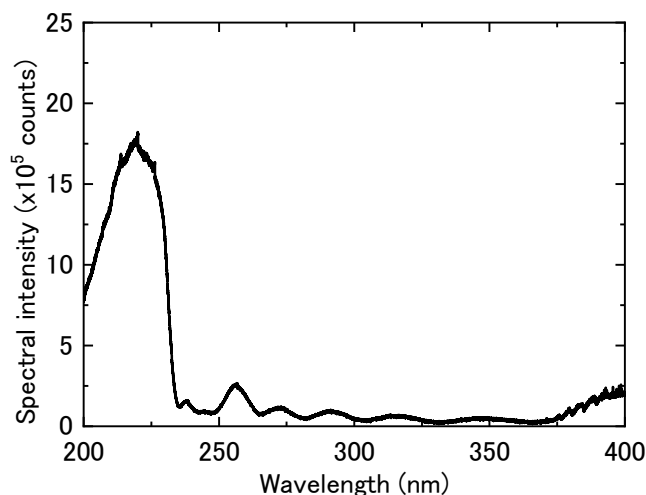


図 178 刻線数 2400 grooves/mm のグレーティングを用いてフィルタで反射した重水素ランプの発光を計測した時のスペクトル

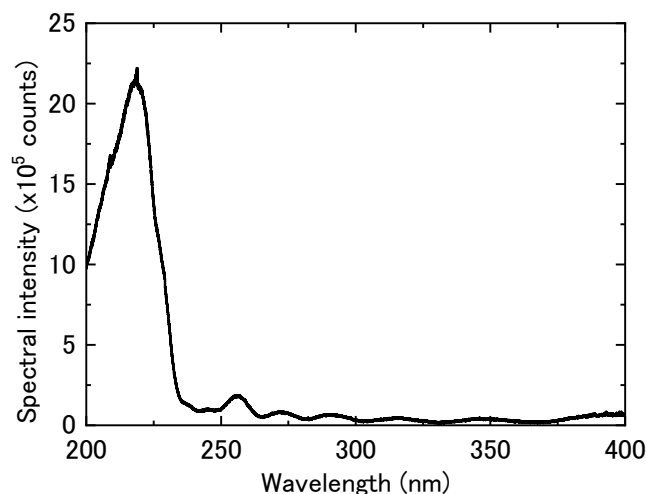


図 179 刻線数 3600 grooves/mm のグレーティングを用いてフィルタで反射した重水素ランプの発光を計測した時のスペクトル

今回使用したランプは、出射端に SMA コネクタ付きファイバを直接接続できる構造となっている。ファイバを用いることで、任意の位置より光を放射することが可能となるが、一般的に深紫外波長域のファイバの透過率は小さいことが知られている。本実験では、長さ 1 m、コア直径 800 μm のファイバをランプ光源に接続して、重水素ランプの発光をフィルタで反射した条件で計測した。ここでは、ファイバの透過率を見積もるために、図 177 の実験配置においてファイバ出射端からスリットまでの距離を 160 mm に設定した。スペクトルのノイズを低減するためにファイバの有無で計測したスペクトルに対して、それぞれ 1001 ピクセル分の隣接平均処理を行い、平均処理後のスペクトルの比を求めた。図 180 および図 181 に、ファイバの有無で計測したスペクトル強度の比を示す。ここで示す周期的な構造は、フィルタの透過率のスペクトルと対応しているため、フィルタでの光の多重反射による透過率の変動を反映したものであると考えられる。ここで求めたスペクトルの比は、厳密には分光器

や ICCD、波長フィルタの波長感度特性の影響は受けないはずであるが、フィルタの波長感度特性は光の入射角に応じて大きく変化するため、ファイバを設置した時のわずかなアライメントずれが、計測結果に影響したと考えられる。スペクトルの比は、ファイバの透過率に対応するものであるが、200~400 nm の範囲において 5~25%程度であり、刻線数 2400 grooves/mm および 3600 grooves/mm のグレーティングを用いた場合でその値は概ね同様であった。遠隔計測では、紫外光を検出するためにある程度の光量が必要となるため、ファイバを用いずにランプ光源を使用することが適切であると考えられる。

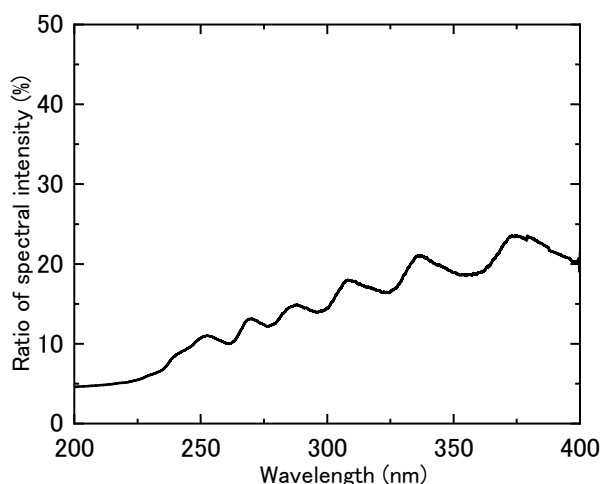


図 180 刻線数 2400 grooves/mm のグレーティングを用いてファイバの有無別に重水素ランプの発光を計測した時のスペクトルの比

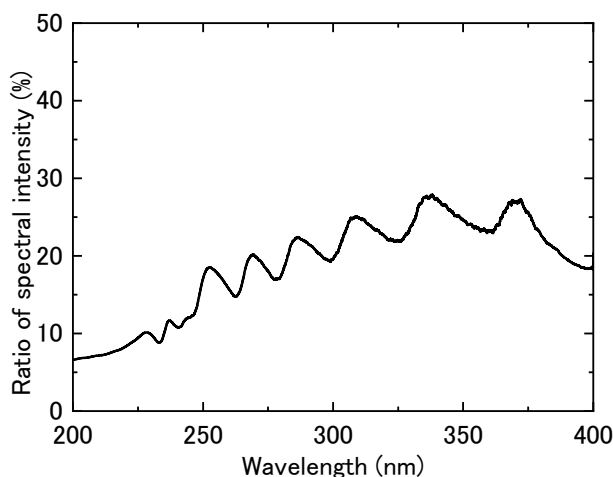


図 181 刻線数 3600 grooves/mm のグレーティングを用いてファイバの有無別に重水素ランプの発光を計測した時のスペクトルの比

以上の結果より、紫外ランプとフィルタを深紫外波長域で発光強度が時間的に安定した点光源として利用できることを確認した。タングステンハロゲンランプの発光を計測した結果、どの計測条件でも先述の周期的構造が確認され、迷光除去に関する改善は見られなかった。これは、もともとタングステンハロゲンランプが 400 nm 以下の波長域よりもそれ以上の波長域におけるスペクトルの強度が非常に大きく、フィルタを用いても迷光が十分に除去でき

なかったと考えられる。また、ファイバを用いる場合、400 nm 以下の光強度が著しく低下するため、遠隔計測にて使用する場合に適していないことが分かった。

2-a-3-2 レーザによるラマン光の遠隔計測用実験系の構築

ラマン分光を用いた遠隔計測では、単一波長のレーザを用いる場合がほとんどである。一方、共鳴ラマン効果を利用したラマン分光では、物質ごとに共鳴ラマン効果が見られるレーザ波長が異なる。本研究では、深紫外波長域でのラマン分光を行うために、光源として光パラメトリック変換 (Optical Parametric Oscillator; OPO) レーザ (Opotek、Radiant HE 355 LD) を用いた。主要な仕様を表 36 に示す。レーザは 1064 nm の Q スイッチ YAG レーザをシード光として出力し、非線形結晶を用いて 2 倍波及び 3 倍波のレーザ光に変換した後に、OPO により $\lambda_l = 410 \sim 600$ (nm) のレーザ光に変換した後に、再度 2 倍波に変換して $\lambda_l = 210 \sim 300$ (nm) のレーザ光を発生させる。レーザ及び波長変換機構はすべてレーザヘッド内部に収められており、専用のソフトウェアを用いてレーザ波長を変更する。

表 36 OPO レーザの主要なカタログスペック

項目	仕様
出力波長範囲	210~2500 nm
ピークエネルギー	210 nm にて 3 mJ/pulse 以上 250 nm にて 5 mJ/pulse 以上 410 nm にて 50 mJ/pulse 以上
ビーム広がり角	2 mrad 以下
パルス幅	5 ns
繰返し周波数	10 Hz
OPO 寸法	699×417×279 mm
電源ユニット寸法	508×279×508 mm
冷却方式	水冷

本装置の性能を確認するために、深紫外波長域におけるレーザエネルギーとレーザ光の中心波長を計測した。レーザエネルギーを計測するために、エネルギーディテクタ (Gentec-E0、QE50LP-H-MB-D0) 及び表示機 (Gentec-E0、Maestro) を用いた。図 182 に示すようにレーザ光を発泡スチロールに照射し、その散乱光を分光器 (Andor、Kymera328i) と ICCD (Andor、iStar DH334T) を用いて計測した。

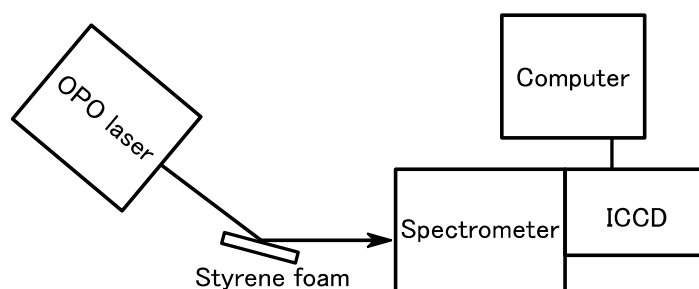


図 182 レーザ光のスペクトル計測を行った場合の実験配置

レーザ光のスペクトルの計測結果を図 183 に示す。図に示す色別に波長を変えながら、レーザ光のスペクトルを計測した。レーザ光の波長を実際に計測したスペクトルピークの波長と定義し、本値と OPO レーザを制御するソフトを用いて設定したレーザ波長との差 $\Delta\lambda$ を求めた。

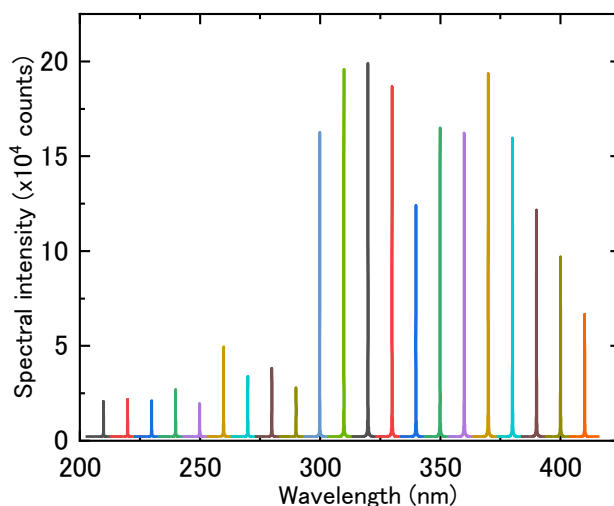


図 183 レーザ光のスペクトル

特に深紫外波長域でのレーザエネルギー特性を詳しく調べるために、 SO_2 の共鳴ラマン効果が確認されている 217 nm 付近の波長域を中心にレーザ波長の設定値を変更して計測した。1 nm 及び 0.1 nm 間隔でレーザエネルギー及び中心波長の偏差を計測した結果を図 184 及び図 185 に示す。ここで、パルス安定性 (Pulse-To-Pulse stability; PTP stability) とはパルスごとのエネルギーのばらつきの指標であり、以下の様に定義される。

$$PTP = \frac{E_{max} - E_{min}}{E_{avg}} \quad (2.14)$$

ここで、 E_{max} 、 E_{min} 、 E_{avg} はそれぞれ計測したエネルギーの最大値、最小値及び平均値である。これらの値は、表示機の統計機能を用いて 100 個以上のレーザパルスのエネルギーから算出した。図に示す波長範囲において、計測結果はカタログスペックと同等の特性を持っており、例えば 210 nm において 3 mJ/pulse 以上となった。別途行われている共鳴ラマン光発生実験の結果より、深紫外波長域にて 0.1 mJ/pulse 程度のエネルギーを持つレーザ光が得られれば、共鳴ラマン光効果を確認できることが分かっている。レーザ光を長距離伝搬することを考慮しても、本 OPO レーザを用いて共鳴ラマン光を計測するのに十分に高いエネルギーでレーザ光を発生させることが可能と考えられる。また、レーザ波長の設定間隔を短くした場合、計測した波長範囲におけるレーザエネルギーの波長依存性は小さくなる一方、レーザエネルギーの標準偏差はレーザ波長の設定間隔に大きく依存しなかった。共鳴ラマン効果を得るためには 0.1 nm 以下の波長設定精度が求められる場合があるが、そのような状況でも安定してレーザエネルギーは得られると考えられる。

計測した波長範囲にてパルス安定性は約 20%程度であり、レーザ波長の設定間隔に大き

く依存しなかった。このことから、217 nm 近傍においてはラマン光のスペクトル強度のばらつきがレーザー波長に依存しないことが予想される。

$\Delta\lambda_l$ は、210~400 nm において 0.1%以下であり、210~226 nm においては 0.04%以下となった。このことから、共鳴ラマン効果を得るのに必要なレーザー波長の設定精度を有していると評価した。ただし、ライダを行う場合には、実際に出力されるレーザー波長を正確に把握しておく必要があるため、レーザー波長をモニタしながら計測を行う必要があると考えられる。

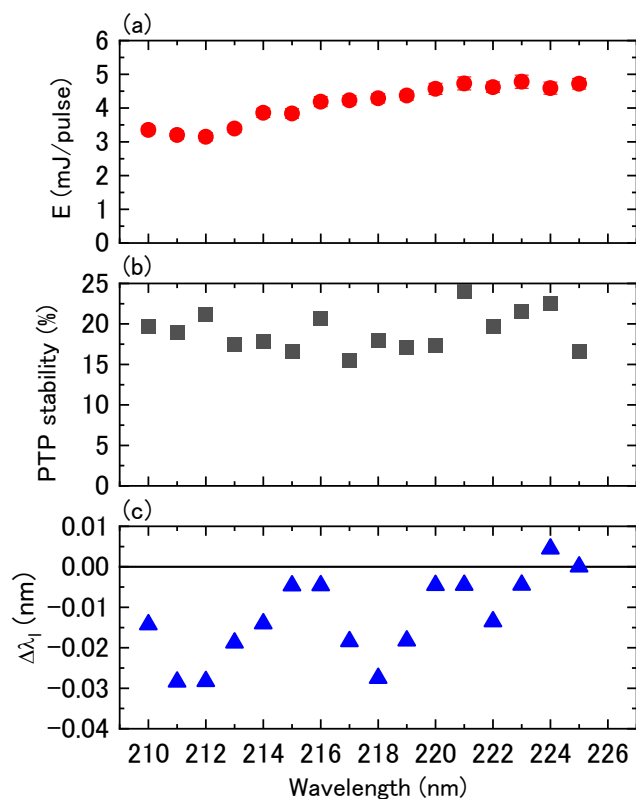


図 184 1 nm 間隔で計測した (a) レーザエネルギーの平均値、(b) パルスごとのエネルギー安定性、(c) 設定波長と観測波長の差

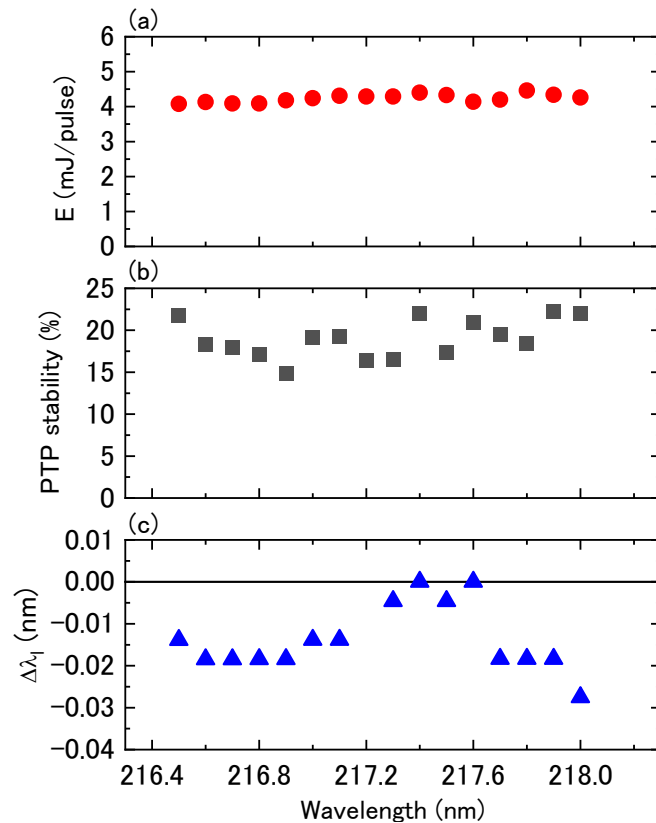


図 185 0.1 nm 間隔で計測した (a) レーザエネルギーの平均値、(b) パルスごとのエネルギー安定性、(c) 設定波長と観測波長の差

実環境に近い条件で遠隔計測を行うためには、レーザ光を遠隔伝搬させ、対象物質に正確に照射する必要がある。ランプと比較してレーザ光は一方向に伝搬する能力が非常に高いが、レーザ光がわずかに広がり角を有するために、レーザ光を長距離伝搬させるとレーザ光の直径が大きくなり、単位断面積当たりのレーザエネルギーは低下してしまう。この状態で対象物質に照射しても、レーザ光と物質とが相互作用する確率が著しく低下するため、ラマン光はほとんど観測されない。広がり角を抑える方法として、ビームエキスパンダを使用することが挙げられる。ビームエキスパンダは、レーザ光の直径を拡大することを目的とした光学系であるが、拡大されたレーザ光の広がり角は小さくなるため、遠隔伝搬させることが可能となる。可視光用のビームエキスパンダは光学メーカーより販売されているが、深紫外波長域に対応したものはほとんどない。更に、レーザ波長や離隔距離に応じてビームエキスパンダの倍率を変更する必要があるが、倍率を変更できるビームエキスパンダは可視光用の物しか販売されていない。そのため、深紫外波長域に対応し、かつ倍率変更可能なビームエキスパンダの設計と製作を行った。

ビームエキスパンダの設計では、使用するレーザ光の半径や開口数が必要となるが、OP0 レーザ内部には複数の非線形結晶が設置されており、レーザ光が非線形結晶を通過するごとにビームの開口数は少しずつ変化する。そのため、OP0 レーザの出射端における開口数は設定波長によって異なり、カタログスペックでは典型的な数値しか示されていない。そこで、レーザ光を実測してその半径や開口数を評価した。

実験では 217 nm のレーザ光を発振させ、所定の位置に蛍光ペンで塗られた方眼紙を設置

した。このようにすることで、深紫外波長域のレーザー光が蛍光に変換され、目視観察することができる。目視観察の結果より、図 186 の様にレーザー光は画面横長方向に広がっていることが分かった。このレーザー光にはわずかに波長変換前の別の波長の光も重畳しており、横方向にビームが広がるのはそれらの光が漏れ出てくるためと考えられる。そこで、217 nm のレーザー光の短径を計測し、その値を 217 nm のレーザー光の直径と仮定した。

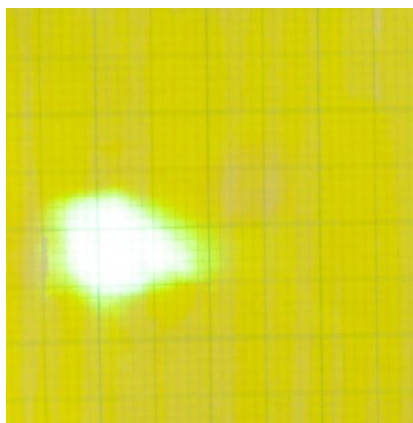


図 186 レーザ光の断面様相

図 187 にレーザー光半径の結果を示す。横軸は、OP0 レーザ内部にある深紫外波長域の光に変換するダブリング機構の位置を基準とした計測位置までの距離を示している。実線は実測したビーム半径の直線近似、破線はカタログスペックより計算されるビーム直径を示している。直線近似で得られた直線の切片は 3.5 mm、傾きが 1.5×10^{-3} となった。カタログスペックよりもビーム広がり大きいのは、深紫外波長域のレーザー光に変換する場合に、レーザー光が最も多くの非線形結晶を通過するためであり、典型的なビーム広がり値よりも大きくなると考えられる。また、カタログスペックよりもビーム径が小さく評価されたが、これは観測したビームの短径を計測したためと考えられる。開口数 NA は、屈折率を n 、ビーム広がり角を θ_l とした時に、 $NA = n \sin \theta_l$ と表される。大気中をレーザー光が伝搬すると考えると、直線近似の結果より、 $NA = \sin \theta_l = 1.5 \times 10^{-3}$ となる。以上の結果より、半径 3.5 mm、 $NA = 1.5 \times 10^{-3}$ のレーザー光がレーザー装置から出射する想定で光線追跡を行った。

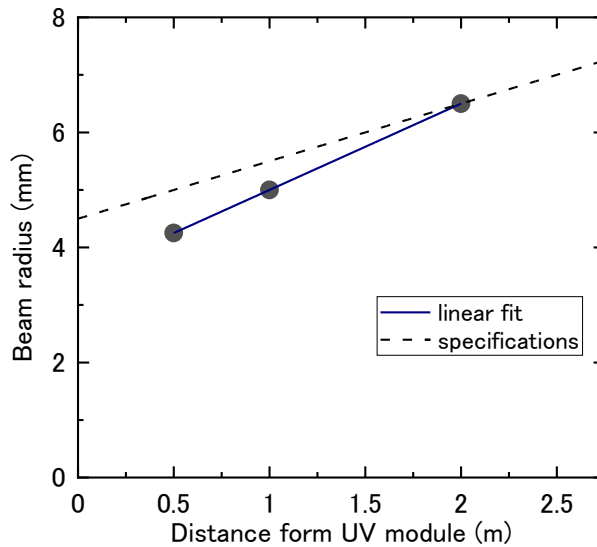


図 187 レーザ光半径の離隔距離依存性

実験結果を踏まえて、ビームエキスパンダの光学設計を行った。ビームエキスパンダには、大別してガリレイ式とケプラー式がある。ケプラー式はビームエキスパンダ内部にて焦点を結ぶのに対して、ガリレイ式は焦点を結ばない。高エネルギーのレーザー光を伝搬させる場合、ケプラー式では焦点にてレーザー光の単位面積当たりの強度が非常に高くなるため、大気中でプラズマが生じる可能性がある。そこで、ここでは図 188 の様なガリレイ式を検討した。また、レーザー光のビーム広がりやビームエキスパンダ通過後のビーム直径を考慮して、ビームエキスパンダの倍率を5倍とした。光線追跡では、光学設計ソフト (Zemax、OpticStudio18.9) を用いて、物体高±3.5 mm の位置から $NA = 3 \times 10^{-3}$ の広がりを持ってビームが伝搬するように設定し、 $L = 20 \sim 40$ (m) の位置における波長 210、217、250 nm の光のスポットダイアグラムを求めた。

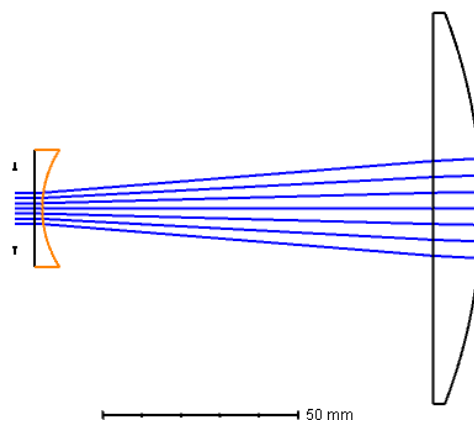


図 188 光線追跡で用いたビームエキスパンダのモデル

図 189 に、光線追跡で得られたスポットダイアグラムの一例を示す。ビームエキスパンダから $L = 20 \sim 40$ (m) の範囲において、波長 210~250 nm のレーザー光の広がり角 (図中の像に示す数値) が 0 rad に近かった。この結果より、市販の合成石英製の平凸レンズ及び平凹

レンズの構成で、広がり角の非常に小さいスポットダイヤグラムを得られることが分かった。

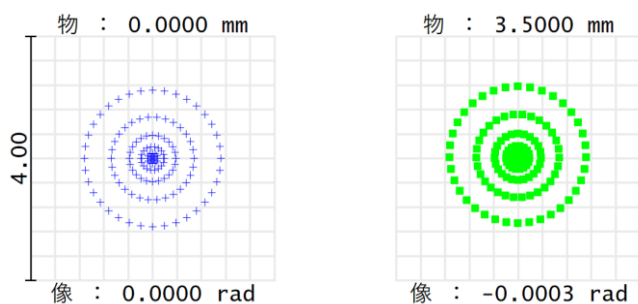


図 189 レーザ波長 217 nm、 $L = 20$ (m) におけるスポットダイヤグラム

光学設計の結果を踏まえて、ビームエキスパンダの鏡筒の設計を行った。図 190 にビームエキスパンダの鏡筒の設計図を示す。鏡筒を 2 つの部品で構成し、それぞれの部品にレンズをリングねじにて固定する。そして、2 つの部品を摺り動かすことでレンズ間隔を調整する構造とした。本設計を基に製作を行い、以降に示す遠隔伝搬に関する実験で使用した。

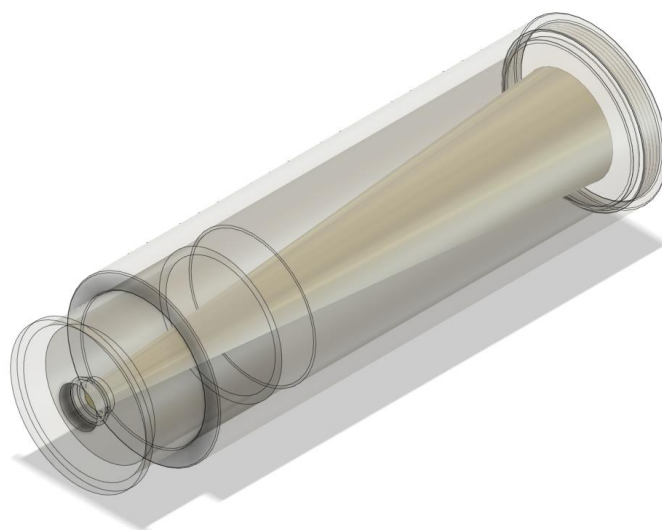


図 190 ビームエキスパンダの鏡筒の機構設計図

製作したビームエキスパンダの性能を確認するために、レーザ光を遠隔伝搬する実験を行った。実験では、OPO レーザから出射した光をビームエキスパンダに通過させ、所定の位置にエネルギーメータを設置してエネルギーを測定した。

$\lambda_l = 217$ (nm) のレーザ光のエネルギー計測結果を図 191 に示す。ここでの L は OPO レーザから計測位置までの距離を示す。ビームエキスパンダを用いない場合、 $L > 30$ (m) の条件でエネルギーがエネルギーメータの検出下限以下になり、エネルギーが計測できなかった。一方、ビームエキスパンダを用いた場合、離隔距離ごとにレンズ間隔を調整することにより、エネルギーメータの検出面内にレーザ光を収束させることができ、 $L = 50$ (m) の条件にて 0.2 mJ/pulse 程度のエネルギーであった。

以上の結果より、ビームエキスパンダを用いることで、50 m以下の距離でレーザー光の広がりを抑制できることを確認した。

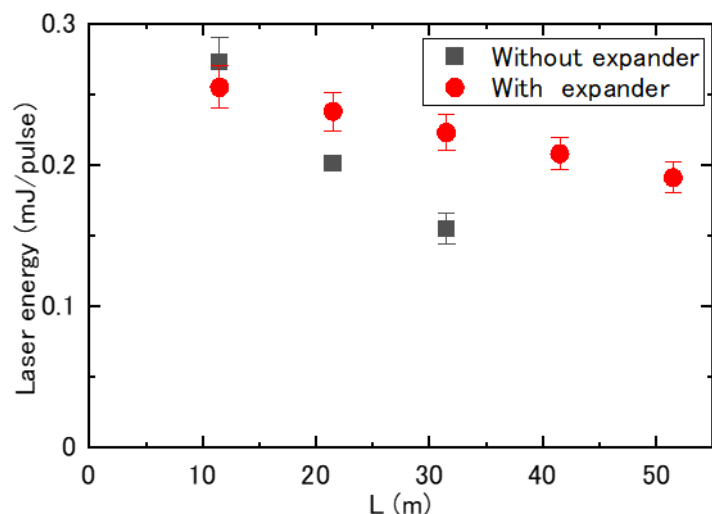


図 191 $\lambda_l = 217$ (nm) におけるレーザーエネルギーの離隔距離依存性

以上の結果より、望遠鏡の性能確認にランプ光源、ラマン光の遠隔計測用に OPO レーザ及び製作したビームエキスパンダを用いることで、深紫外波長域の光を遠隔計測できる実験系を構築できることを確認した。

2-a-4 受光系の性能評価

2-a-4-1 サンプルレートの評価

使用する ICCD は二次元的に画素が配置されており、ピクセル横方向が波長に相当する。スリット幅 $50 \mu\text{m}$ における 0 次光のイメージ像を図 192 に示す。図の色が黒であるほど光量が多いことを示している。一般的に、ツェルニターナ型の分光器は、分光器に使用されているミラーの収差等により、CCD 受光エリアの端部において波長分散された光が広がる。そのため、受光エリアの中央部の画素のみを使用して光を計測すると、波長分解能の高いスペクトルが得られる。一方、受光エリアの端部まで使用して光を計測すると、受光量が増大するためスペクトル強度が増加する。このように、波長分解能と信号ノイズ強度比とにトレードオフの関係があり、目的に応じて使用する画素の範囲を選択する。分光器と ICCD を用いる場合は、ピクセル縦方向の信号強度を足し合わせる (ビニング) することにより、スペクトルを計測する。ここでは、ピクセル縦方向全てをビニングする場合 (Full Vertical Binning; FVB) と、画面中央の範囲のピクセル情報のみをビニングする場合 (Multi Track; MT) で計測を行った。

図 193 にビニング範囲を変えた時のサンプルレートを示す。使用する ICCD の画素は 1024×1024 ピクセルのため、ビニング範囲 1024 ピクセルの場合は FVB に相当する。FVB の条件で約 72 Hz、縦 100 ピクセル分をビニングする場合で約 85 Hz となった。ラマン分光では、OPO レーザの繰り返し周波数 (10 Hz) に合わせて計測を行っているが、レーザーの繰り返し周波数を高めることにより、より高いサンプルレートで計測が可能であることが分かった。

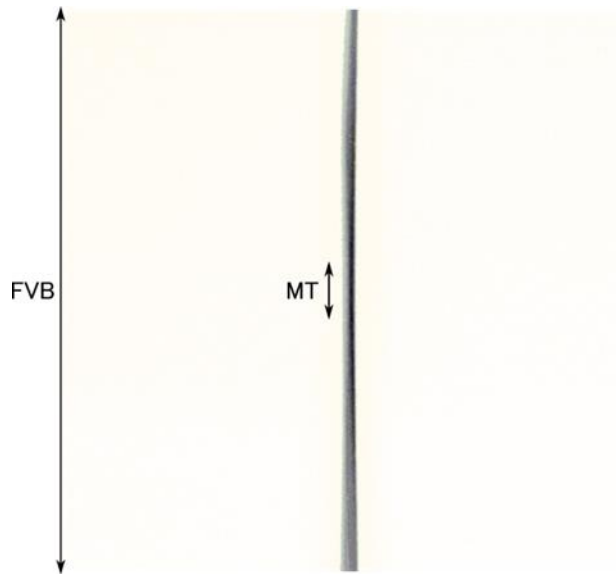


図 192 0次光のイメージ像とビニング範囲

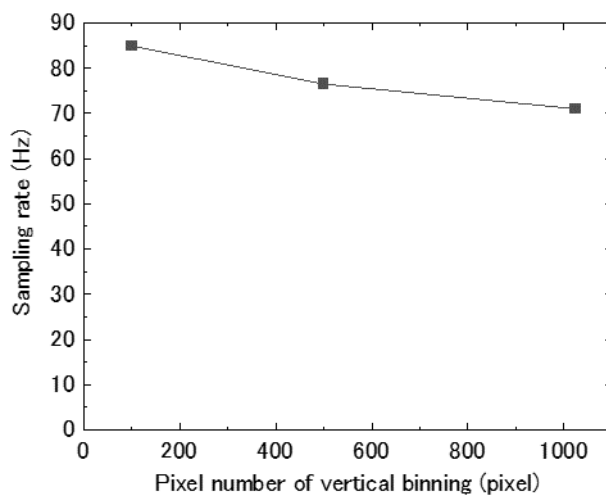


図 193 サンプルレートのビニング範囲依存性

2-a-4-2 波長分解能の評価

波長分解能を評価する実験では、OPO レーザの性能を確認する際に用いた実験配置(図 182)を用いた。波長分解能は分光器及び ICCD の仕様や計測条件で決まり、分光器に入射する光の条件に依存しないため、ここでは受光系の内、分光器と ICCD を使用した。実験では、OPO レーザの光を散乱体として設置した発泡スチロールに照射し、そこからの散乱光を分光した。レーザ波長は深紫外波長域での計測を想定して、 $\lambda_l = 210、230、250$ (nm) に設定し、刻線数 300、600、1200、2400 grooves/mm のグレーティングを用いた。ICCD のビニングについて、MT では高さ方向 100 ピクセル分を用いた。

図 194 に、計測したレーザ光のスペクトルの一例を示す。レーザ光の線幅は 10 pm 程度であり、分光器の波長分解能よりも非常に小さいため、観測されるスペクトルの半値全幅 (Full

Width at Half Maximum; FWHM) を分光器の波長分解能と定義することができる。観測されるスペクトルは、ガウス関数とローレンツ関数の畳み込みである Voigt 関数で表される。図の赤の破線は Voigt 関数の近似であり、観測したスペクトルを正確に近似できている。観測したスペクトル強度は波長方向に対して離散的な値を取るため、スペクトルより正確な FWHM を直接求めることは困難である。そこで、近似した Voigt 関数のパラメータを用いて FWHM を求めた。

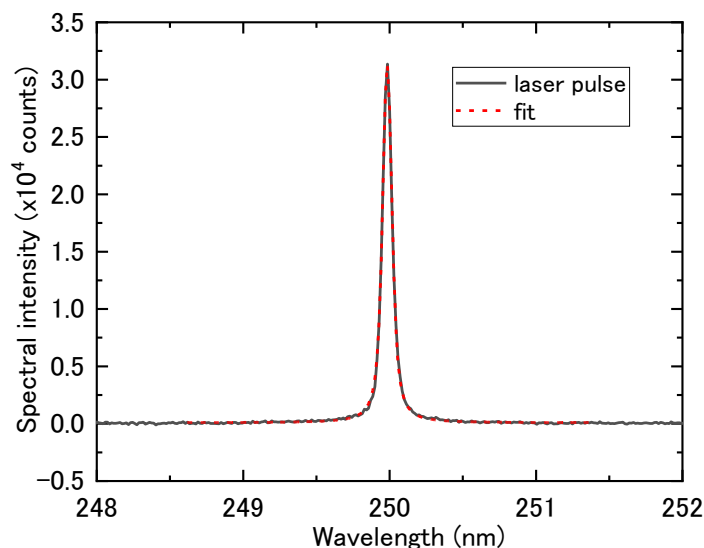


図 194 レーザ光のスペクトルの近似

Voigt 関数の FWHM である α_V は、次の無次元数を用いて評価した [55]。

$$\beta = 0.023665 \exp(0.6d) + 0.00418 \exp(-1.9d) \quad (2.15)$$

$$d = (\alpha_L - \alpha_D) / (\alpha_L + \alpha_D) \quad (2.16)$$

$$R = 1 - \alpha(1 - d^2) - \beta \sin \pi d \quad (2.17)$$

$$R = \frac{\alpha_V}{\alpha_L + \alpha_D} \quad (2.18)$$

ここで、 d 及び R は無次元数であり、 α_L 、 α_D は Voigt 関数の半値幅のローレンツ関数成分、ガウス成分である。また、 $\alpha = 0.18121$ である。近似より求めた α_L 、 α_D を用いて FWHM を求めた結果を、図 195～図 198 に示す。刻線数 2400 grooves/mm の条件では分光器の入射スリット幅に対して FWHM が単調に増加するが、刻線数 300～1200 grooves/mm の条件では、FWHM がスリット幅 50 μm 以下で一定となった。これは、スリット幅を狭くすることにより波長分解能が向上するが、刻線数の小さい条件では FWHM をスリット幅 50 μm の時よりも小さくすることができないためである。どの刻線数の条件でも、スリット幅が 20 μm 以下の場合にレーザ波長と共に FWHM がわずかに大きくなった。これは、分

光器の特性により、分光器に入射する光の波長が短いほど、波長分散を大きくすることができるためである。一方、スリット幅が $20 \mu\text{m}$ 以上では FWHM のレーザ波長依存性はほとんどなかった。これは、FWHM を決める上で波長よりもスリット幅の方が影響は大きいためである。最も FWHM に寄与するパラメータはスリット幅であり、いずれの刻線数においても、スリット幅が $50 \mu\text{m}$ 以上になると FWHM がスリット幅と共に単調増加した。スリット幅が $150 \mu\text{m}$ になるとスペクトルのピークが平坦になり、台形の形状となった。重水素ランプの様に広い波長範囲に亘ってスペクトルの強度がある光を計測する場合には、FWHM が大きくても観測されるスペクトルが大きく変化しないが、ラマンピークのように単峰的なピークを計測する場合には、スペクトルのピークが実際よりも低く観測され、隣接するピークと分離できなくなる可能性がある。各刻線数にて、FVB と MT による FWHM の違いは小さかった。これは、ICCD の画素エリアの端にて広がる光の影響が大きいことを意味しており、ラマン光の SNR を高くするには FVB が有効であると考えられる。刻線数が大きいほど FWHM は小さくなり、刻線数 2400 grooves/mm 、スリット幅 $10 \mu\text{m}$ の条件にて FWHM は 75 pm と最小になった。

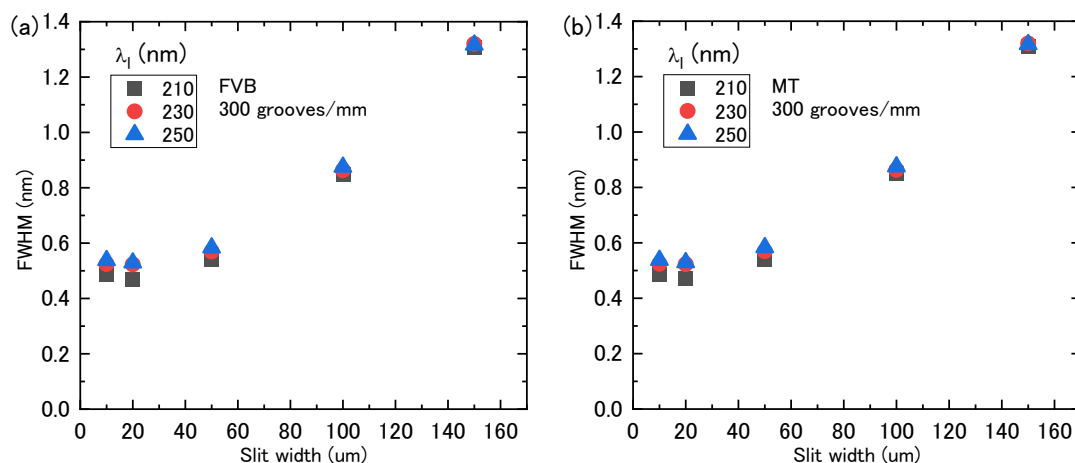


図 195 刻線数 300 grooves/mm の回折格子を (a)FVB 及び (b)MT の条件で用いた時の FWHM

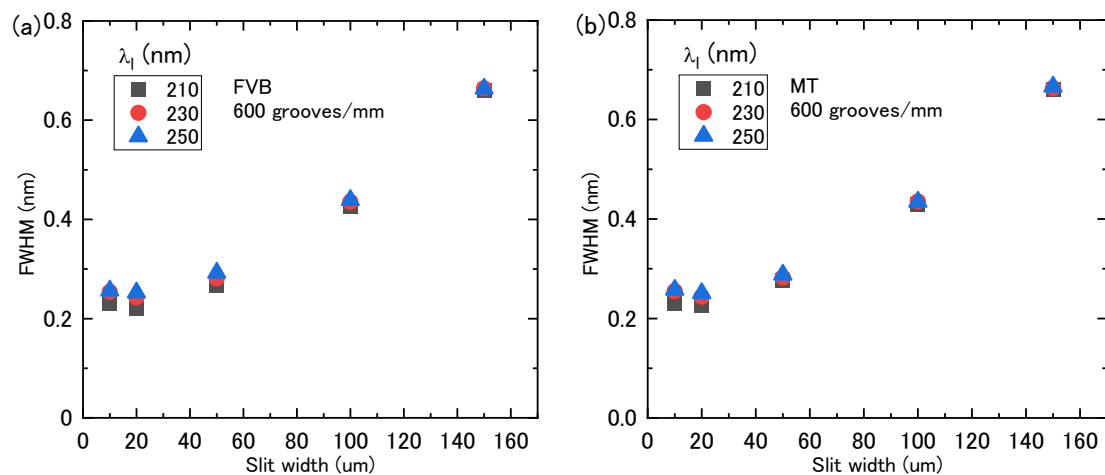


図 196 刻線数 600 grooves/mm の回折格子を(a)FVB 及び(b)MT の条件で用いた時の FWHM

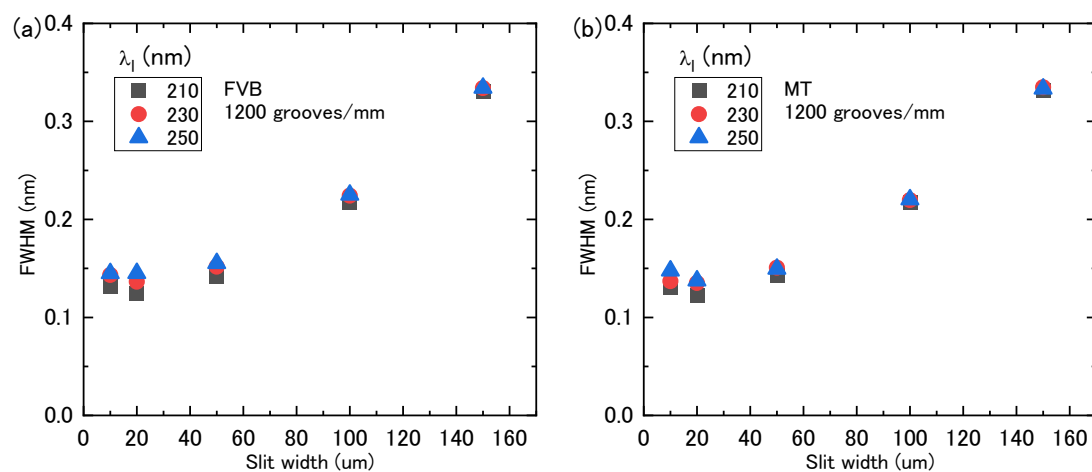


図 197 刻線数 1200 grooves/mm の回折格子を(a)FVB 及び(b)MT の条件で用いた時の FWHM

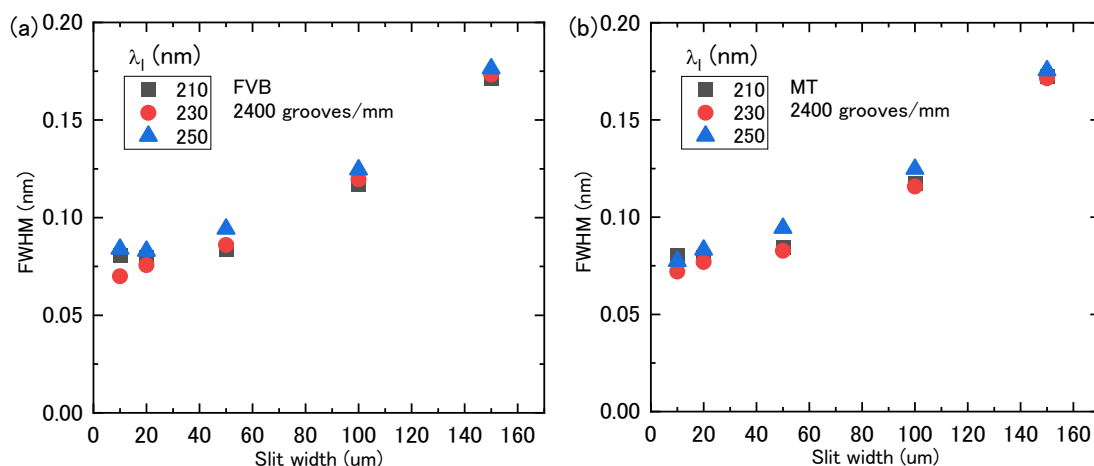


図 198 刻線数 2400 grooves/mm の回折格子を (a)FVB 及び (b)MT の条件で用いた時の FWHM

以上の結果より、受光系の FWHM は回折格子の刻線数、スリット幅、ビニング範囲、波長の順に影響が大きく、典型的な計測条件である 1200 grooves/mm、スリット幅 50 μm、FVB の条件では、FWHM が 0.15 nm 程度となることが分かった。

2-a-4-3 検知距離の評価

初めに、望遠鏡の合焦とリレー光学系の光軸調整が行えることを確認するために、図 199 (a)に示す、ランプを用いた遠隔計測を行った。実験では、 $L = 20 \sim 40$ (m) に重水素ランプ (Hamamatsu Photonics、L10290) を設置した。重水素ランプは、深紫外波長域から赤外波長域まで連続的なスペクトルの光を放射するため、迷光の影響が非常に大きい。実験では、迷光を低減するために、製作した波長フィルタ (カットオン波長 240 nm) で反射させた光を計測した。

次に、ライダを行うのに最も近い条件として、図 199 (b)の実験配置で遠隔計測を行った。開発したビームエキスパンダを用いて、レーザ光を遠隔伝搬させた。SO₂ を計測する場合には、ガスセルにレーザ光を照射した。有害物質の遠隔検知が本研究の目的であるが、安全上の都合から、大気で生じるラマン散乱光を計測し、その結果を基に検知距離について評価した。実験は建屋内で行ったが、窓から日射が差す条件で計測を行ったため、屋外の日中に近い環境といえる。実験中は、衝立等の安全対策用品を用いてレーザ光の散乱光を遮蔽すると共に、レーザ光照射時はパトランプを点灯させ、通行者に対して注意喚起を行った。また、意図せずレーザ光が目に入らないように、作業者はレーザ保護メガネを装着した。

図 200 に ICCD の検出面における重水素ランプの光の結像状態を示す。実験では、副鏡位置を走査しながら、望遠鏡焦点での結像状態を目視で確認して合焦した後に、リレー光学系を設置して結像を観測した。図の白枠は ICCD の画素エリア (1024×1024 pixel) で計測された分光されていない光 (0 次光) の像である。像の白いところほど光量が多いことを示しており、像の直径は 50 μm 程度であった。図に示す像は望遠鏡が合焦した時の様子であるが、焦点からわずかにずれた条件では像が一方向に伸長し、楕円の形状になった。これは、主に非点収差による像の肥大であり、リレー光学系にて軸外し放物面鏡を使用していることが原因と考えられる。一方、焦点での結像状態は離隔距離に関係なく同様であり、合焦が良

好に行えていると判断した。

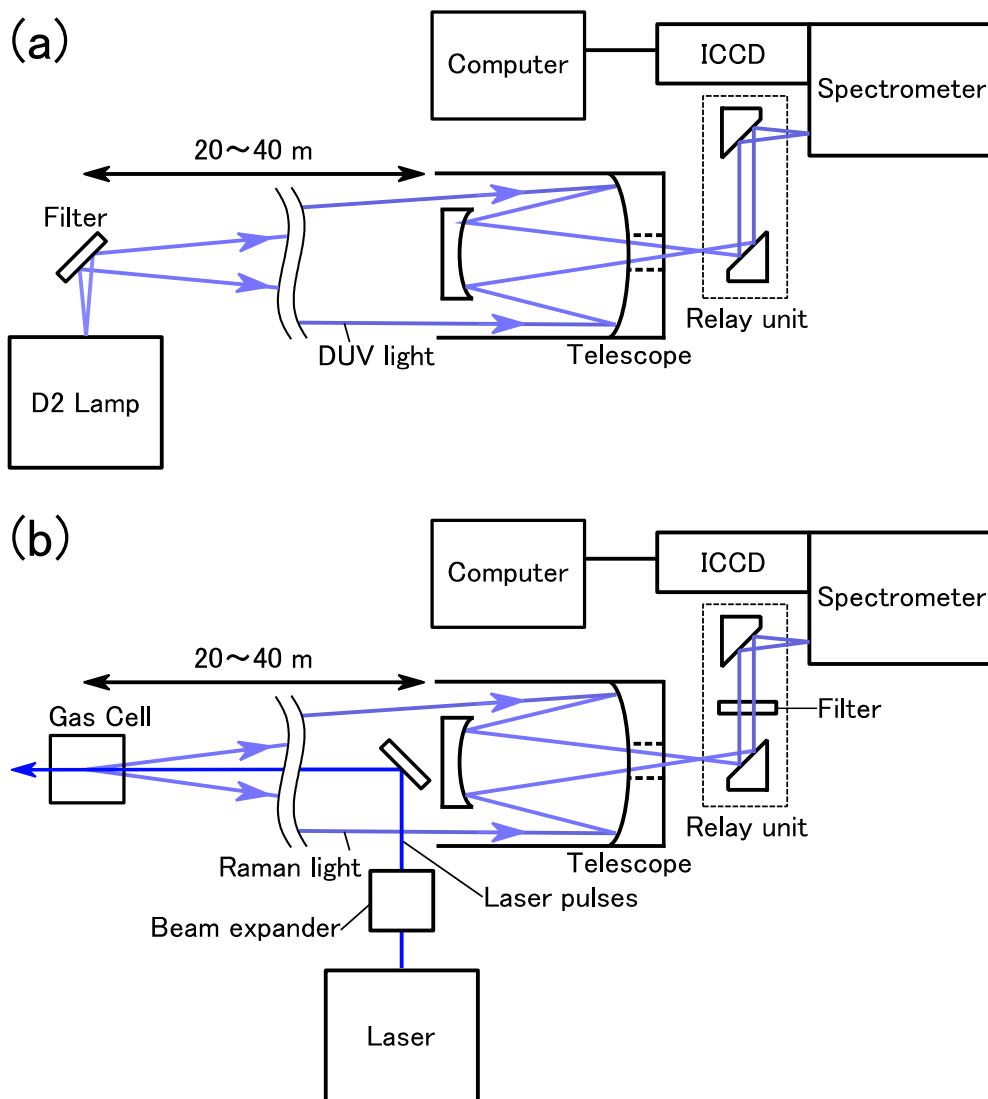


図 199 遠隔計測の実験配置
(a) ランプ光源を設置する配置、(b) 受光系とレーザー光が同軸の配置

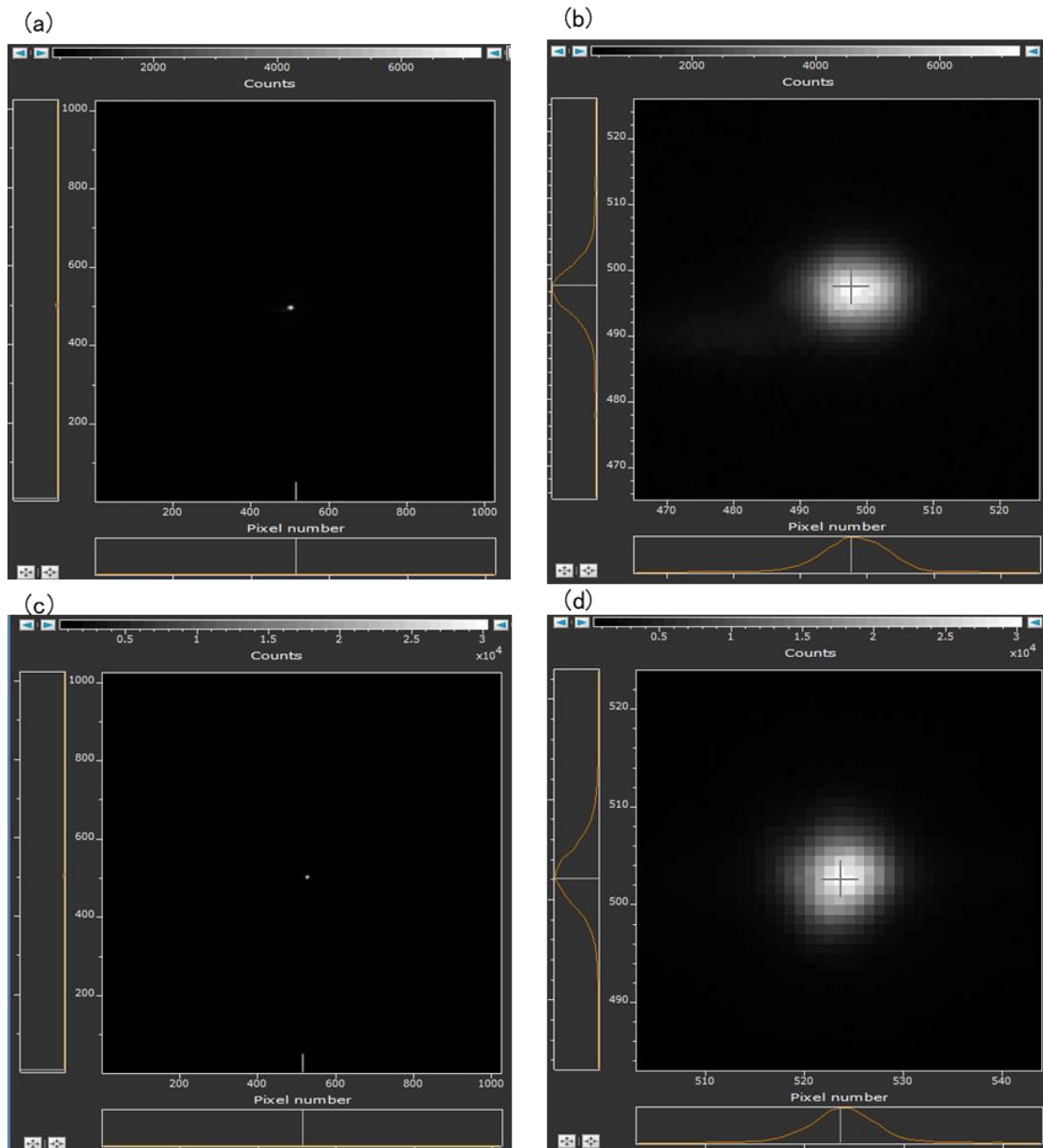


図 200 0次光の強度分布
 $L = 25$ (m) における (a)受光面全体及び(b)受光面中心
 $L = 40$ (m) における (c)受光面全体及び(d)受光面中心

検知距離を評価するために、図 199(b)の実験配置で遠隔計測を行った。計測では、ゲート幅を 5 ns に設定し、計測範囲が目標とする L に対して $L \pm 0.4$ m となる様にゲート遅延時間を設定した。ただし、実際にはレーザー光のパルス幅及びジッタの影響により、更に広い範囲を計測していることに注意が必要である。また、 $L = 45$ (m) に衝立を設置し、レーザー光を終端させた。レーザー光は、望遠鏡の光軸に対して斜めになるように非同軸の条件で入射した。そして、エキスパンダを用いてレーザー光が概ね平行になるようにした。また、リレー光学系の内部にカットオン波長が 217 nm のフィルタを挿入し、レーザー光を遮断した。各離隔距離の位置にパワーメータを設置し、レーザーエネルギーを計測した。

図 201 に合成空気を封入したガスセルを離隔距離別に設置した時のラマンスペクトルを示す。比較のために、合焦しない条件では望遠鏡の焦点が設計上無限遠となる位置に副鏡を

移動させた。これは、通常の天体望遠鏡の光学配置に相当する。図より、焦点位置を無限遠に設定した条件では、 $L = 40$ (m) においてレイリー散乱光と思われるスペクトルが観測されたが、 $L < 40$ (m) ではほとんどスペクトルが観測されなかった。この条件では、離隔距離が短い位置から放射された光を集めることができないことを意味している。一方、合焦した条件では、 $L = 20 \sim 40$ (m) で明確にレイリー光と N_2 分子及び O_2 分子のラマンスペクトルを観測した。

図 202 にガスセルを設置しない条件、すなわち大気を離隔距離別に遠隔計測した結果を示す。焦点位置を無限遠に設定した条件ではスペクトルが観測されなかったが、合焦した条件では、 $L = 20 \sim 40$ (m) で明確に N_2 分子及び O_2 分子のラマンスペクトルを観測した。レイリー光成分がほとんど観測されないことから、ガスセルを使用した場合には、ガスセル内部で多重反射した光やガスセル窓で表面反射した光が望遠鏡まで到達していると考えられる。

N_2 のラマンスペクトルピーク強度は、図 203 に示す様に離隔距離に対して単調減少した。一般的に、レーザ光の散乱光は離隔距離の二乗に反比例し、レーザ光が照射される範囲と望遠鏡の視野の重なる割合（重なり関数）に依存する。近距離かつレーザ光と望遠鏡の光軸が一致していない非同軸の条件で計測する場合、受光量は主に重なり関数に依存し、離隔距離に対して単調増加する。本実験も非同軸の条件であるにも関わらず、距離に対してスペクトル強度が単調増加しなかったのは、望遠鏡の合焦機能により短い距離でも効率的に集光できたためと考えられる。図 203 (b) に N_2 のラマンピークの SNR に対する離隔距離依存性を示す。ここで、 SNR はラマンピーク強度に対するバックグラウンドノイズの比より求めた。バックグラウンドノイズは、ピークが計測されない 64 ピクセル分の波数成分 ($6049 \sim 6359 \text{ cm}^{-1}$) の平均二乗誤差と定義した。図より、ピーク強度と同様に SNR も離隔距離に対して単調減少となった。図に示す直線近似の直線を後述する検知距離の評価に用いた。

$L = 20$ (m) に、濃度 1000 ppm の SO_2 ガスが封入したガスセルを設置した時に計測したラマンスペクトルを、図 204 に示す。レーザ波長は、 SO_2 分子に関する共鳴ラマン効果が確認された 217.0 nm に設定した。1151 cm^{-1} 近傍及び 3000 cm^{-1} 以上で観測される複数のピークは、 SO_2 のラマンスペクトルである。レーザ光照射によりガスが分解するため、他の実験で確認されたラマンスペクトルよりもスペクトル強度が相対的に低い。本受光系を用いて深紫外波長域における有害ガス由来のラマンスペクトルを初めて観測した。しかし、近距離で計測した SO_2 のラマンスペクトルと形状が異なった。

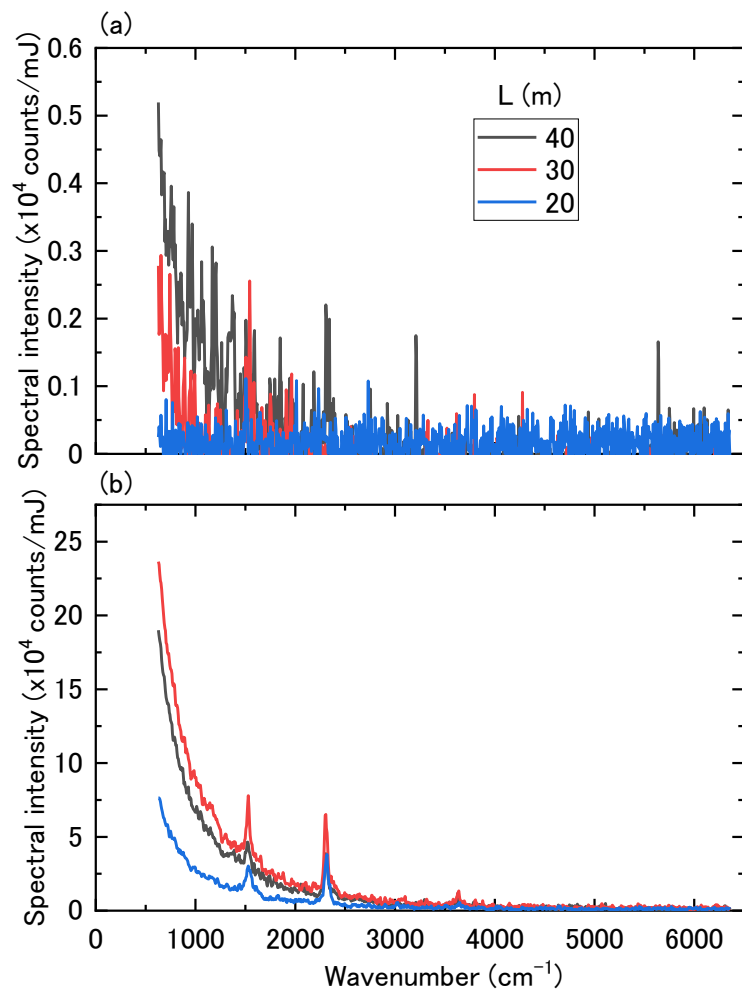


図 201 (a)無限遠及び(b)ガスセルに合焦した条件で合成空気が大気圧で封入されたガスセルを遠隔計測した時のラマンスペクトル

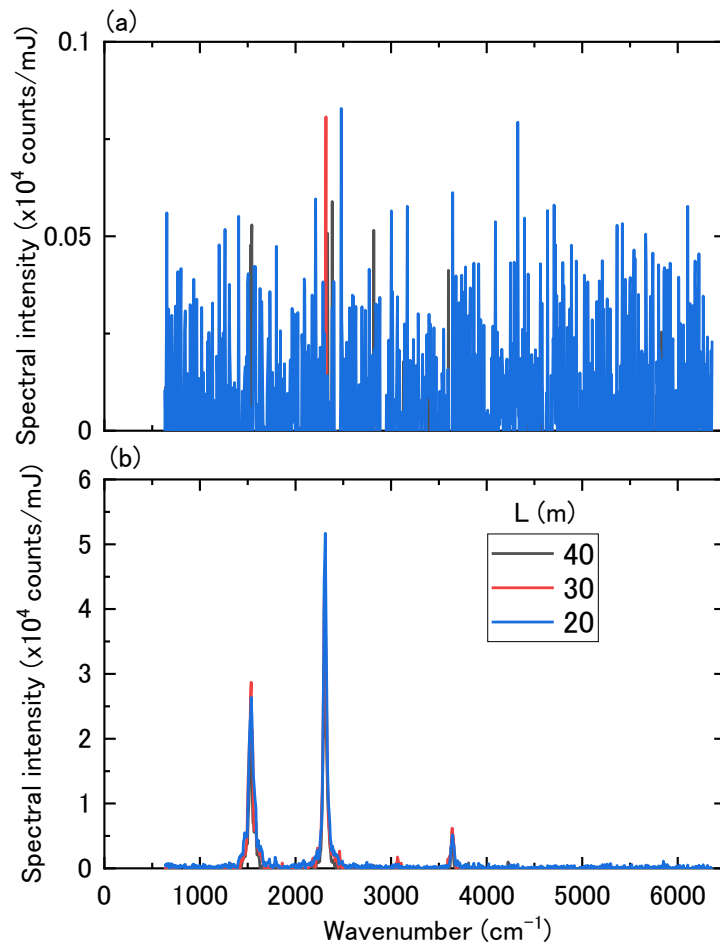


図 202 (a) 無限遠及び(b)各離隔距離に合焦した条件で大気を遠隔計測した時のラマンスペクトル

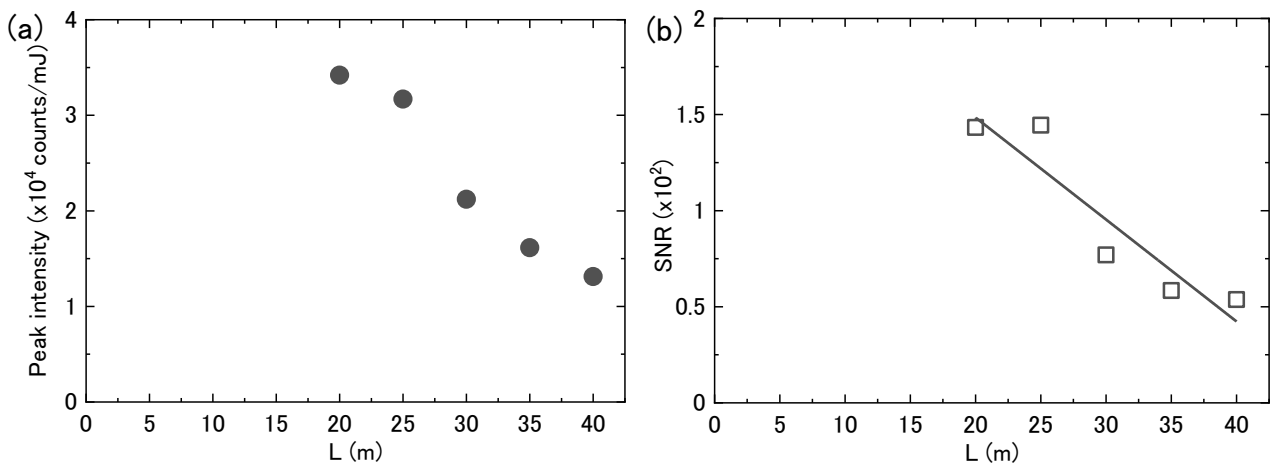


図 203 各離隔距離に合焦した条件で大気を遠隔計測した時における N₂ のラマンスペクトルの (a) ピーク強度及び(b) SNR の離隔距離依存性 (直線: SNR を直線近似した時の関数)

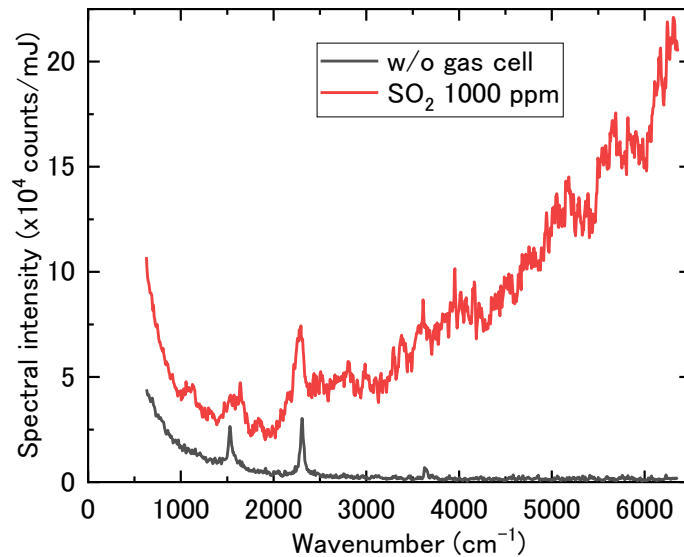


図 204 $L = 20$ (m) に濃度 1000 ppm の SO_2 ガスを封入したガスセルを設置して計測した時のラマンスペクトル

遠隔計測実験にて SO_2 のラマンスペクトルが観測されなかった原因を調べるために、ガスセルを用いた近距離計測を行った。図 205 に実験配置を示す。リレー光学系の代わりに、平凸レンズを 2 枚使用して、その間にカットオン波長 217 nm のフィルタを設置し、ガスセル内部で生じるレーザ散乱光をレーザの光軸と垂直な方向から計測した。ゲート幅を $1 \mu\text{s}$ に設定し、その他の条件は遠隔計測と同じ数値に設定した。

遠隔計測で使用した SO_2 ガスが封入されたガスセルを計測した時のラマンスペクトルを図 206 に示す。遠隔計測結果と異なり、 SO_2 由来のラマンピークが明瞭に観測された。本実験で SO_2 由来のラマンピークが明瞭に観測されたことから、遠隔計測時に SO_2 ガスはラマンスペクトルが計測できる程度に十分に残留していたことが分かる。そこで、レーザ光を繰り返し照射した時のラマンスペクトルの時間変化を調べた。

1137 cm^{-1} におけるラマンピークのスペクトル強度のレーザ光照射回数依存性を図 207 に示す。照射回数 6000 回は 100 秒間の連続照射に相当するが、100 秒を超えてもスペクトル強度はノイズレベルよりも有意に高く、少しずつ減少していることが分かった。このことから、遠隔計測時に SO_2 由来のラマンピークが観測されなかったことについて、レーザ光照射による SO_2 分子の分解が原因ではないことが分かった。遠隔計測及び近距離計測での実験配置を比較すると、最も異なるのは散乱光を観測する光軸とレーザの光軸の向きである。遠隔計測の様にレーザの後方散乱光を計測する配置の場合、ガスセルの窓やその内部で多重反射した散乱光が受光系にまで到達する。一方、近距離計測の様に 2 つの光軸が直行である場合、このような多重反射した散乱光はほとんど受光系に到達しない。したがって、ガスセルを使用せずにガスを計測するか、多重反射が生じにくいガスセルを製作することにより、遠隔計測においてもガス由来のラマンスペクトルを計測することが可能と考えられる。

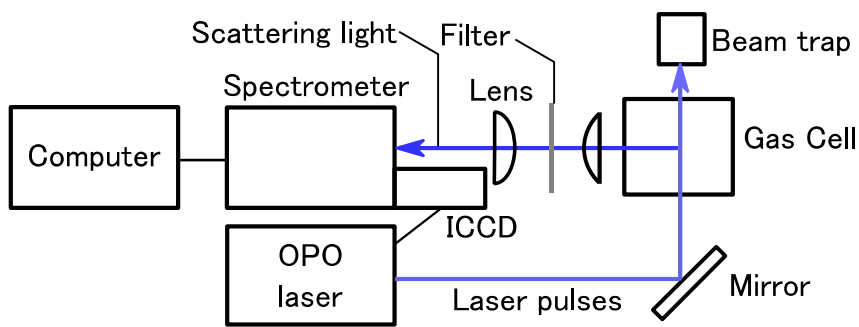


図 205 近距離計測用実験配置

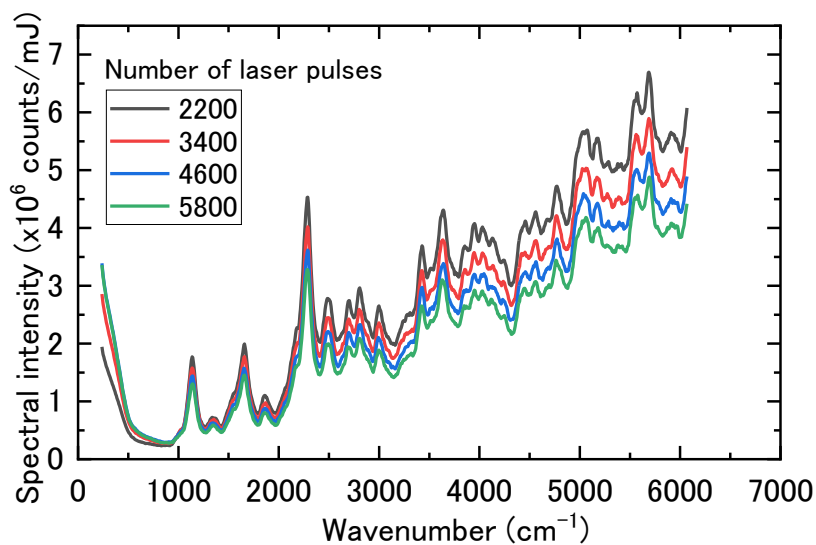


図 206 SO₂ ガスが封入されたガスセルを計測した時のラマンスペクトル

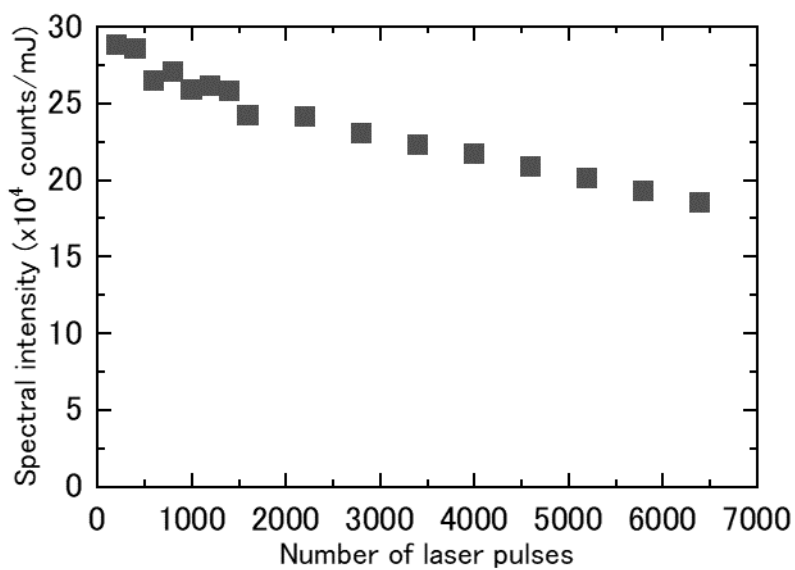


図 207 ラマンピークのスペクトル強度のレーザ照射回数依存性

これまでの結果を踏まえて検知距離を評価した。一般的に、検知距離は物理量が計測可能な最大距離を意味するが、有害物質の遠隔検知において、計測する物理量はガスであれば濃度に相当する。検知可能な最低濃度と検知可能な最大距離はトレードオフの関係であり、最低濃度を高く設定すると検知可能な最大距離は大きくなる。また、濃度を設定したとしても、物質の種類や計測条件によって検知可能な最大距離は異なる。このように、複数のパラメータが相互に関係しているため、全ての条件を勘案して検知距離を定義することは困難である。一方、本研究課題の最終目標の一つに「有害物質 (SO₂、NH₃ やアセフェート等) を対象として、離隔距離 50 m 以上で濃度 100 ppm 以下」を挙げている。そこで、濃度 100 ppm の SO₂ を計測可能な最大距離を検知距離と定義した。

図 205 に示す実験配置で、217 nm のレーザ光を 200 回照射し、濃度 1000 ppm の SO₂ ガスを計測した時のラマンスペクトルを図 208 に示す。図の矢印で示す 1151 cm⁻¹ にある SO₂ 分子由来のラマンピークと 2331 cm⁻¹ にある N₂ 分子由来のラマンピークの強度比は、約 0.41 であった。

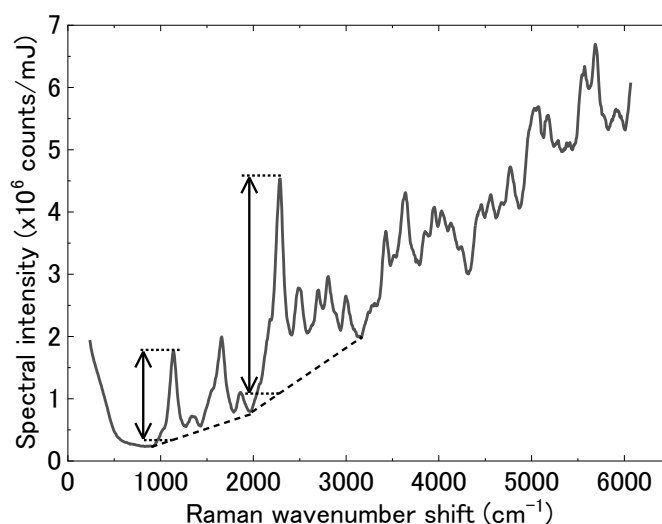


図 208 濃度 1000 ppm の SO₂ ガスが封入されたガスセルに対してレーザ光を 200 回照射した時のラマンスペクトル (破線はピーク強度を求める時に用いたベースライン、矢印はピーク強度を示す)

2つのピークの波数は大きく離れておらず、これらの光の大気中での減衰特性や受光系に使用しているミラーの反射率等のパラメータはほとんど同じであると言える。また、SNRの算出で使用するノイズ成分はICCDに依存し、ラマンピークの種類に依存しないことから、SO₂とN₂のラマンピークに関するSNRの比率は0.41:1になると仮定した。本結果は、濃度1000 ppmのSO₂ガスを計測した時の結果であるため、濃度100 ppmのSO₂ガスを計測した時のSNRの比は0.041になる。実験で使用したガスはSO₂ガスをN₂ガスで希釈しているため、このガスにおけるN₂ガスの体積率は100%に近い値となる。一方、大気におけるN₂の体積率は78.08%である。そこで、図203(b)に示すN₂のラマンピークに関するSNRの近似直線関数に0.0525(～0.041/0.7808)倍した以下の式を、受光系1型を用いた場合の大気に含まれる濃度100 ppmのSO₂分子由来のラマンピークに関するSNRの関数とした。

$$SNR = -0.279L + 13.4 \quad (2.19)$$

SNR = 1 となる時の離隔距離を検知距離と定義すると、本式より受光系 1 型の検知距離は約 44 m となる。

以上の結果を踏まえて、受光系の性能に関する目標値との比較を表 37 に示す。本結果より、目標を達成したと評価した。ただし、波長分解能及びサンプルレートについては、計測条件によっては表に示す数値よりも優れた性能を発揮するが、ここでは最も使用する可能性の高い計測条件での値を示した。また、ここで評価した検知距離は、実施 2 で行った実験条件で得られる数値であることに留意する必要がある。例えば、実施項目 4 の屋外計測実験の結果では、 $L = 50$ (m) にて 1 ppm 以下の SO_2 ガスを計測することができている。この実験では、 SO_2 ガスをガスセル内ではなく大気に放出していることや、励起波長、光源の仕様が大きく異なるなど、前提条件がいくつか異なる。

表 37 受光系 1 型に関する性能評価結果

項目	目標	結果	評価
波長分解能	0.5 nm 以下	0.15 nm 以下	○
サンプルレート	10 Hz 以上	72 Hz	○
検知距離*	25 m 以上	44 m	○

※ 共鳴ラマン効果を利用して濃度 100 ppm の SO_2 ガスを計測した時に、 SO_2 由来のラマンピークを SNR > 1 で計測可能な最大距離。ただし、レーザ送信系の仕様によって本数値は変化する。

2-b 解析ソフトの構築

実施項目 1 で取得した共鳴ラマンスペクトルのデータをもとに、検知した有害物質 (SO_2 、 NH_3 やアセフェート等) の種類を同定する解析アルゴリズムとして、多変量解析や回帰分析といった統計手法を用いて、検出物質を同定する解析アルゴリズムを構築した。また、検知可能な物質の種類を増加を想定し、高精度化に資する改良を行い、構築手法の性能を数値実験で評価した。そして、構築した手法をパソコン上で使えるようにするためのグラフィカルユーザーインターフェース (GUI) を開発した。

2-b-1 解析アルゴリズムの開発

2-b-1-1 解析アルゴリズムの提案

ラマン分光を用いて有害物質を検知するためには、未知の物質 (ガス等) にレーザ光を照射して得られる散乱光を、計算機で解析する必要がある。この解析では、物質ごとにラマンスペクトルが異なることを利用する。各種物質のスペクトルのデータベースを事前に構築しておき、対象物のスペクトルと類似のスペクトルの物質をデータベースから抽出できれば、抽出した物質が対象物に含まれると推定できる。以下では、データベースから類似スペクトルを抽出する方法を説明する。まず、スペクトルは N 種類の波長に対する強度であり、これを N 次元のベクトルで表すことにする。データベースに収録された P 種類の物質のスペクトルはベクトル \mathbf{x}_p ($p = 1 \sim P$) で表し、対象物のスペクトルはベクトル \mathbf{y} で表す。 \mathbf{x}_p も \mathbf{y} も N 次元のベクトルとする。なお、 N の大きさは、散乱光の計測装置の分解能で決まる。 \mathbf{y} と類似するスペクトルを \mathbf{z} ($p = 1 \sim P$) から探す処理は、 \mathbf{y} を \mathbf{x}_p の線形和で表すような、重み係数を探索することで行える。この探索は次のように書ける。

$$\min_{\boldsymbol{\beta}} L(\boldsymbol{\beta})$$

$$L(\boldsymbol{\beta}) = \left| \mathbf{y} - \sum_{p=1}^P \beta_p \times \mathbf{x}_p \right|^2 \quad (2.20)$$

ここで、 β_p ($p = 1 \sim P$) は重み係数であり、 $\boldsymbol{\beta}$ は β_p を並べた列ベクトルである。 $\sum \beta_p \times \mathbf{x}_p$ は、データベース内のスペクトルの線形和である。 L は、スペクトルの線形和と \mathbf{y} の差分を二乗したものである。この差分の二乗を最小化する係数 β_p を探すことを $\min L$ は示している。

たとえば、 $\mathbf{y} = \mathbf{x}_1$ の時に L を最小化する係数は、 $\beta_1 = 1$ 、 $\beta_q = 0$ ($q = 2 \sim P$) となることが期待でき、この係数から、対象物に物質 1 が含まれると解釈できる。一般的に、 $0 < \beta_p$ であれば対象物に物質 p が含まれ、 $0 = \beta_p$ であれば、対象物に物質 p が含まれないことを示す。また、係数の大きさは物質 p の濃度（混合割合）と解釈できる。ただし、 $\sum \beta_p = 1$ であることが前提であり、考慮されていない物質が対象物に含まれている場合は、解析で得られる β_p は濃度に対応しない。係数の大きさと濃度は、線形関係で近似できると考えられ、傾き係数は予備実験で取得したデータで決定できる。

前記の L の最小化の計算方法について説明する。ベクトル \mathbf{y} と \mathbf{x}_p はともに、列ベクトルとする。 P 個の \mathbf{x}_p を転置して並べた行列を X とする。 X は次のように書ける。

$$X = \begin{pmatrix} \mathbf{x}_1' \\ \mathbf{x}_2' \\ \vdots \end{pmatrix} \quad (2.21)$$

ダッシュは転置を表している。 L は次のように書ける。

$$L = |\mathbf{y} - X\boldsymbol{\beta}|^2 \quad (2.22)$$

L を最小化する $\boldsymbol{\beta}$ は次ように求めることができる。

$$\boldsymbol{\beta} = (X'X)^{-1}X'\mathbf{y} \quad (2.23)$$

ここで、 -1 は逆行列を示している。この L の最小化の計算は、 P 個の説明変数を持つ N 個のデータに対する重回帰の計算[56]と同じである。重回帰はノイズが小さい場合に高精度な結果が得られる一方で、ノイズが大きい場合には各種工夫が必要となる。同様に、スペクトルの解析でもノイズを適切に考慮する必要がある。次節では、本原理に基づき、更にノイズの影響を考慮して構築した解析手法について説明する。

有害物質を検知するための未知の対象物から計測された散乱光のスペクトルを解析する手法として、計測スペクトルを各種ガスのスペクトルの和と見なして重回帰分析する手法（図 209）を構築した。以下で、この構築手法について説明する。

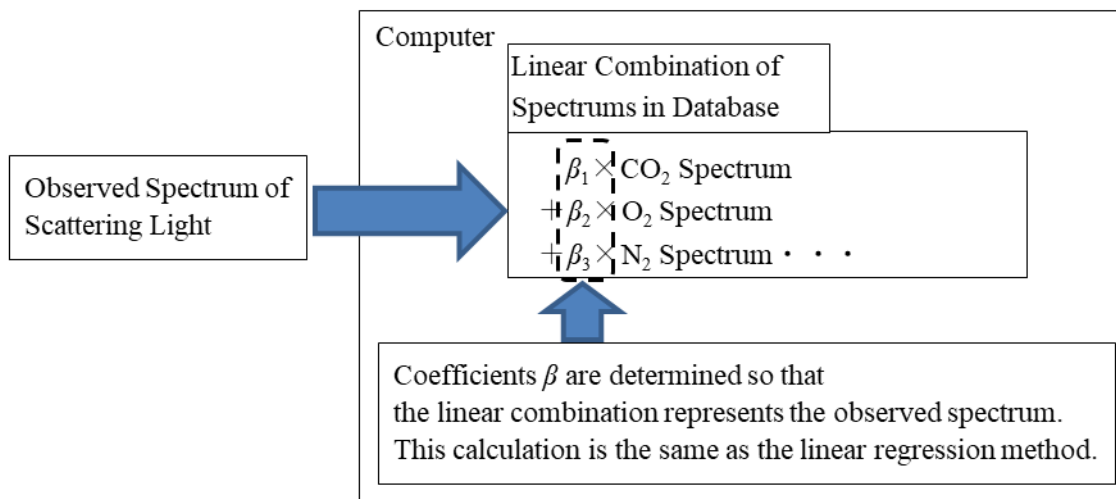


図 209 解析手法の概念

構築手法は、前述した原理に基づいており、更に、三つの改良を行った。第一の改良としては、 L の最小化による係数 β_p の決定の際に、係数が非負である条件を課した。この場合、最小化の計算は重回帰の計算と異なるが、高速に計算できる[57]。

係数が非負であることには二つの利点があり、一つ目の利点は、係数の解釈が容易になることである。単に L を最小化すると、負の回帰係数が得られる場合があり、負の回帰係数をどのように解釈するかという課題が生じる。係数が非負である制約条件を課せば、負の回帰係数の解釈の問題が生じない。

二つ目の利点は、得られる係数が安定化することである。係数の安定化について、類似のスペクトルを持つ二つの物質 a と b を例に説明する。それぞれのスペクトルを \mathbf{x}_a 、 \mathbf{x}_b と書く。これらのスペクトルの線形和は次のように書ける。

$$\beta_a \times \mathbf{x}_a + \beta_b \times \mathbf{x}_b \quad (2.24)$$

スペクトルの類似性 ($\mathbf{x}_a \doteq \mathbf{x}_b$) から、 $\beta_a = -\beta_b$ の場合、前記の線形和はおおよそゼロとなる。このように、類似したスペクトルがある場合、係数が打ち消しあうように決まる場合があり、これが係数の不安定化につながる。この不安定化の問題は、重回帰では多重共線性と呼ばれている。これに対して、回帰係数に非負の制約を課すことで、この不安定性の問題を解決できる。

第二の改良としては、高精度な検知に重要なスペクトル成分（波長）を抽出して、この成分のみを用いて L の最小化を行い、係数 β_p を決定する手法を構築した。物質によってスペクトルに特徴があり、それは特定の波長のみで見られる。このため、物質同定に寄与しない波長のスペクトルはかえってノイズとなり、同定精度を下げることになる。この性質は、統計学では、説明変数の数が増えるに従い、予測精度が低下する過学習と呼ばれる現象として知られている。過学習を回避する方法としては、予測に重要な説明変数を選択する方法がある。スペクトル解析も同様に、同定に重要な波長を選べば同定精度が向上する。

重要なスペクトル成分の抽出方法としては、各種ガスのスペクトルのデータベースを用いて、想定したある対象物のスペクトルに対して、解析誤差が最小となるスペクトル成分を探

索する。対象物の想定スペクトルの算出方法としては、データベースに収録された P 種類の物質のスペクトルをベクトル \mathbf{x}_p ($p = 1 \sim P$) で表すとし、対象物のスペクトルをこれらの線形和 $\sum \alpha_p \times \mathbf{x}_p$ とする。係数 α_p は乱数で生成する。

解析誤差が最小となるスペクトル成分の探索方法について説明する。まず、解析誤差 E は想定した係数 α_p と L の最小化により決定した係数 β_p の絶対値誤差とし、これは次のように書ける。

$$E = \sum_{p=1}^P |\alpha_p - \beta_p| \quad (2.25)$$

次に、スペクトル成分の探索方法について説明する。 N 種類の波長のスペクトルを計測している場合、 2 の N 乗通りの波長の組合せが考えられる。全ての組合せに対して解析誤差を算出し、解析誤差が最小となる波長の選び方を見つけることが理想的である (図 210)。しかし、この方法では N に対して指数的な計算時間を要するため、現実的ではない。たとえば、解析誤差の算出に 1 秒を要する場合、 $N = 1000$ でおおよそ 10300 秒の計算時間となる。

	Observed Spectrum Wavelength					Analysis Error
	λ_1	λ_2	λ_3	...	λ_N	
Combination 1	○					E_1
Combination 2		○				E_2
Combination 3	○		○			E_3
...

Find the combination with minimum error

図 210 解析誤差が最小となる波長の組合せ

この計算時間の問題を回避するために、構築手法では貪欲法を用いた。貪欲法とは、波長を 1 種類ずつ追加していき、解析誤差の減少が止まった時点で処理を終了する手法である。追加する波長としては、既に追加した波長に対して、新たに波長を追加した際に解析誤差の減少量をもっとも大きいものを選ぶ。貪欲法の具体的な計算手順を下記に示す。

- 手順 1 $t = 1$ の時、暫定的に選択した波長の集合 S_t を空集合、暫定的な解析誤差 $F_t = \infty$ とする。
- 手順 2 それぞれの波長 $\lambda_1, \lambda_2 \dots \lambda_N$ に対して、 $E(S_t \cup \lambda_i)$ を計算する。ここで、 $E(S_t \cup \lambda_i)$ は、 S_t と λ_i を使って解析した場合の解析誤差である。
- 手順 3 もしも $F_t \leq E(S_t \cup \lambda_{i^*})$ ならば処理を打ち切る。そうでなければ、 $S_{t+1} = S_t \cup \lambda_{i^*}$ とし、 $F_{t+1} = E(S_t \cup \lambda_{i^*})$ とし、 $t = t + 1$ とし手順 2 に戻る。ここで、 i^* は $1 \sim N$ のうち、 $E(S_t \cup \lambda_i)$ が最小の i である。

なお、貪欲法の計算時間は、後述する数値実験では約 5.3 秒 (Intel Core i9-7980XE 使用時) であり、実用的である。

第三の改良としては、レーザ波長として解析誤差が最小のものを選ぶ仕組みを構築した。レーザ波長により得られるスペクトルは異なり、このため同定精度も異なる。レーザ波長の選定方法を説明する。前述したとおり、スペクトルのデータベースから対象物質を想定し、解析誤差を求めることができる。そこで、すべてのレーザ波長に対して解析誤差を求めれば、解析誤差の小さいレーザ波長を選定できる。

波長 355 nm のレーザを用いて取得したラマンスペクトルのデータベース (CO₂、O₂、N₂、H₂、CH₄、NH₃、SO₂) から想定した混合ガスのスペクトルに対して、構築手法を適用した場合の性能を評価した。

スペクトルデータベースの各ガスのスペクトルの線形和にノイズを加算したものを、混合ガスのスペクトルとして解析に使用した。この際に、CO₂、O₂、N₂、H₂、CH₄、NH₃、SO₂ それぞれの混合割合を 0.18、0.07、0.06、0.14、0.19、0.11、0.25 に設定した。解析では、図 211 に示す様に、SO₂ 以外の分子についてはレーザ波長 355 nm のレーザを用いて取得したラマンスペクトルデータを使用し、SO₂ については OPO レーザを用いて 196~220 nm の範囲でレーザ波長を変えて取得したラマンスペクトルデータを用いた。実験では、各分子が含まれたガスを使用し、NH₃ は N₂ ガス雰囲気中で濃度 10⁴ ppm、その他の分子はガス濃度 100% の条件で計測した。実際には、単一のレーザ波長のレーザ光にてガスを励起するため、SO₂ 以外のガスについてもレーザ波長ごとのラマンスペクトルデータを用意することが、データベースに関する今後の課題である。ここでは、データベースにあるものを使って解析の妥当性を確認することを目的として、SO₂ 以外の分子についてはレーザ波長 355 nm の条件で取得したラマンスペクトルが観測されるという仮定で解析を行った。

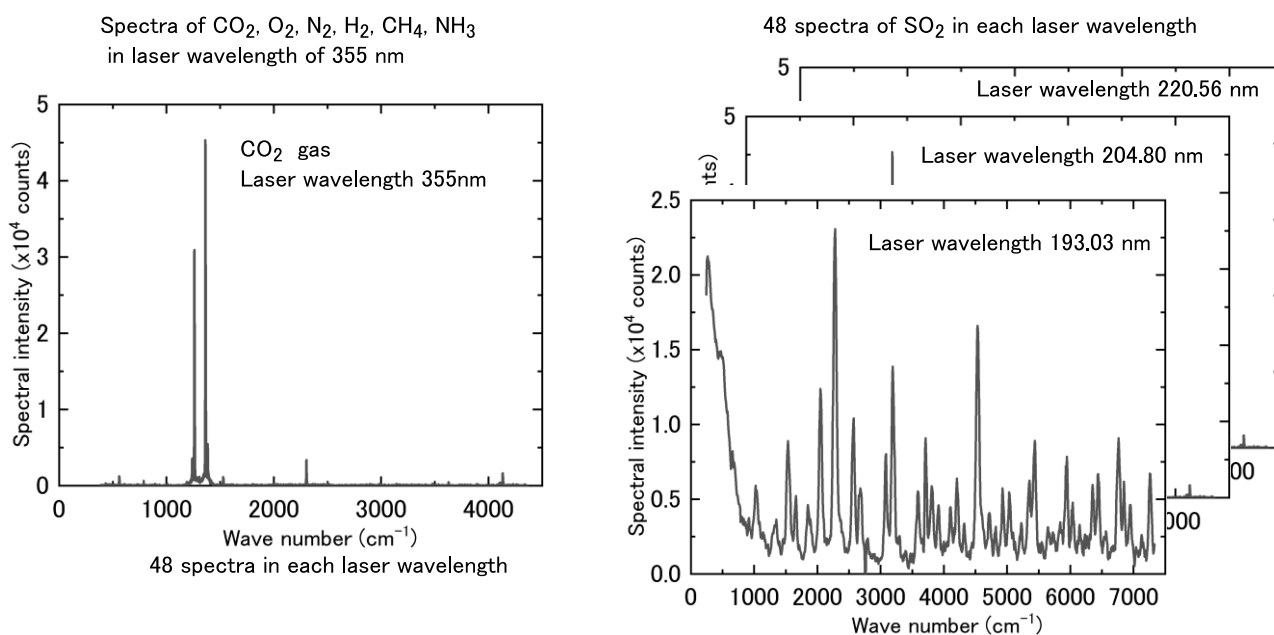


図 211 解析に用いたデータセット

SO₂ ガス濃度 10³ ppm、レーザ波長 202.13 nm の条件で取得した 100 個のラマンスペクトル

の平均とそれに標準偏差を加えた結果を図 212 に示す。ここで、 μ および σ は平均と標準偏差を表す。この時、各波数におけるスペクトル強度の平均値に対する標準偏差(変動係数)が 14%となった。そこで、計測時のばらつきを考慮するために、解析では得られたラマンスペクトルに変動係数を 14%とした正規乱数を加えたものを入力データとした。これは次のように書ける。

$$\epsilon + \sum_{p=1}^P \alpha_p \times \mathbf{x}_p \quad (2.26)$$

ここで、 ϵ はノイズを表すベクトルで、要素毎に正規乱数で生成する。 \mathbf{x}_p はデータベース内のラマンスペクトル、 α_p は混合比である。

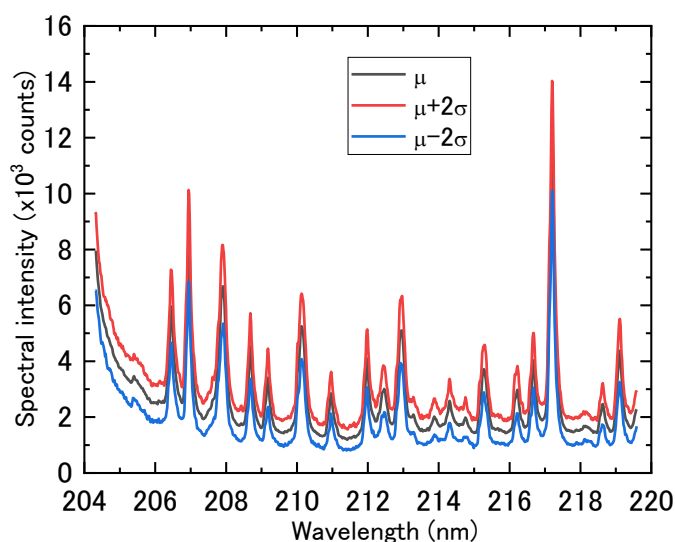


図 212 計測に伴う誤差 (レーザー波長 : 202.13 nm、対象物 : SO₂)

次に、前述した解析に重要なスペクトル成分の抽出手法の適用結果について説明する。図 213 にレーザー波長毎の重要なスペクトル成分を示す。図に示すプロットは、各レーザー波長に対して選択された 7~33 の波長(波数)を示している。厳密には、ICCD のピクセルに割り当てられる波長が計測条件ごと(レーザー波長ごと)にわずかに異なるが、ここでは波数を線形補完することで最適な波長を求めた。

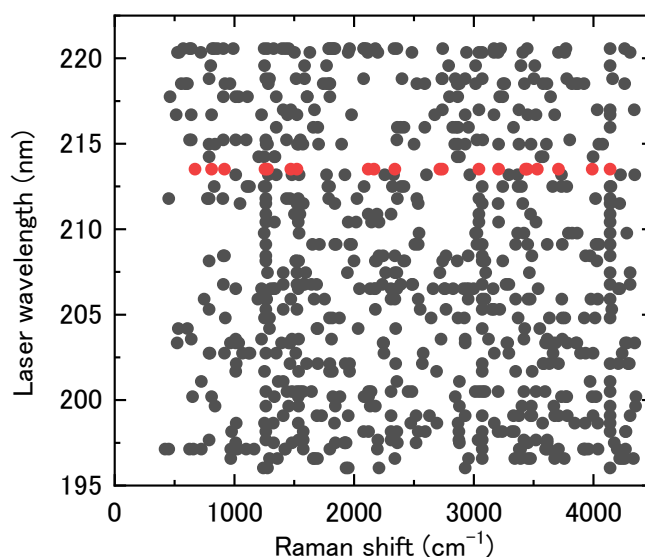


図 213 解析に有用な成分

上記の選定された重要なスペクトル成分を使った場合のレーザ波長毎の解析誤差を図 214 に示す。レーザ波長によって解析誤差が異なり、レーザ波長が 213.51 nm の時に解析誤差が最小 (0.007) となった。図 213 に赤のプロットで示す様に、選択された波数成分は 20 個であった。レーザ波長 355 nm の条件における CO₂、O₂、N₂、H₂、CH₄、NH₃ のラマンスペクトルと、レーザ波長 213.51 nm の条件における SO₂ のラマンスペクトルを、図 215 に示す。ここでは見やすくするために、各スペクトルの強度の最低値と最大値が 0 および 1 となる様に規格化し、選択した波数成分を点線で示している。CO₂、O₂、H₂、CH₄ については、ラマンスペクトルピーク付近にて波数が選択されており、これらの波数を用いて CO₂、O₂、H₂、CH₄ を同定していると解釈できる。スペクトルピークの波数を選んでいないのは、その波数と他の分子のラマンスペクトルピークの波数が一致しており、同定するための精度が低下するためと考えられる。SO₂ および NH₃ のラマンスペクトルピークの波数は選択されていないが、他の分子ではスペクトル強度がほとんど 0 となる波数 (NH₃ の場合は 2605.4 cm⁻¹、2967.2 cm⁻¹、3294.1 cm⁻¹) が複数選択されており、これらの波数成分を用いて NH₃ を同定していると解釈できる。N₂ については、ラマンスペクトルピークが計測した波数領域で乏しく、かつ他のガスのラマンスペクトルピークと重畳しているため、想定したスペクトルから N₂ 以外のラマンスペクトル成分を差し引いた成分を N₂ としている可能性がある。これは、SO₂ 以外の分子のラマンスペクトルデータベースを構築することで、N₂ に適したラマンスペクトルピークの波数が選択される可能性がある。一方、計測する混合ガスの中に想定していないガスが含まれていない場合は、この仮定で問題なく同定できるが、想定しているどのガスのラマンスペクトルピークにも符合しないピークが計測された場合に、そのデータをどのように取り扱うかは今後の課題である。

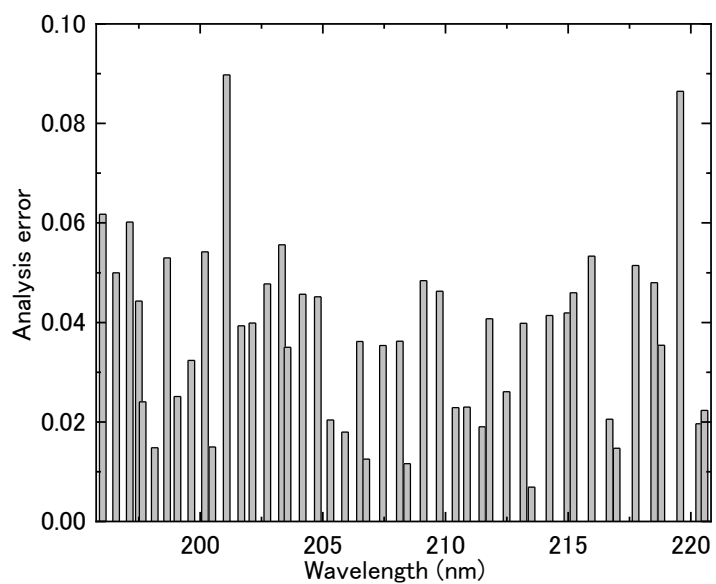


図 214 レーザ波長毎の解析誤差

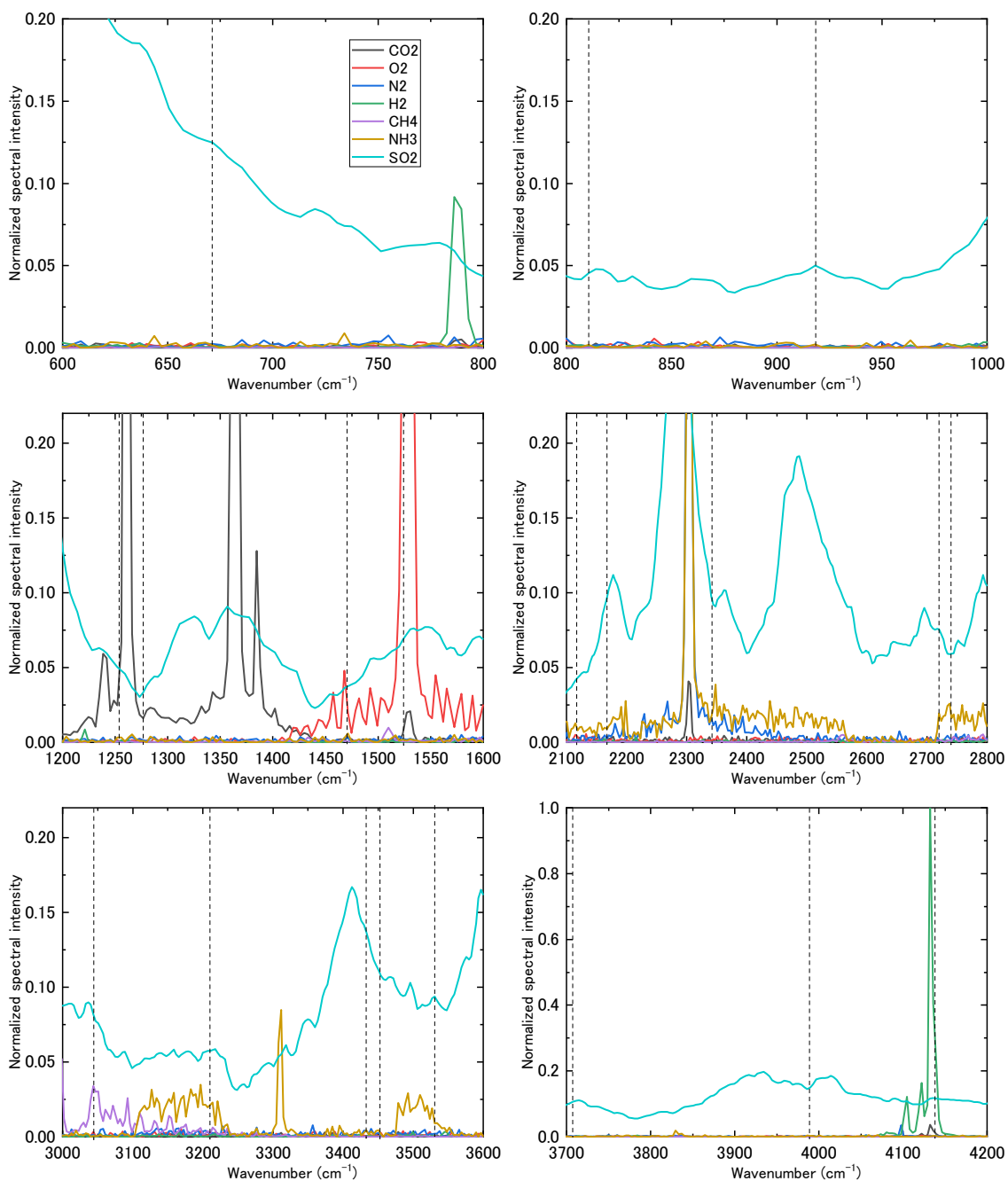


図 215 各ガスのラマンスペクトルと選択した波数（破線は解析にて選択した波数を示す）

同定した混合比から推定されるスペクトルと、構築手法に入力したスペクトルを、図 216 に示す。また、波長が 213.51 nm のレーザを使用して同定した混合比を、表 38 の Estimated の列に示す。縦軸は強度を、横軸は波長を示している。この図から、推定スペクトルと入力スペクトルの一致度は高く、その差は入力スペクトルに加算したノイズ成分となった。以上の結果より、構築手法で推定したスペクトルより高い精度で物質の同定と濃度の推定を行えることが分かった。今回は、1 回の物質同定に対して最適な波数を選択したが、ノイズや混合比をランダムに生成した複数の想定スペクトルに対して最適な成分を選択することで、より同定精度の高い解析が行えると考えられる。

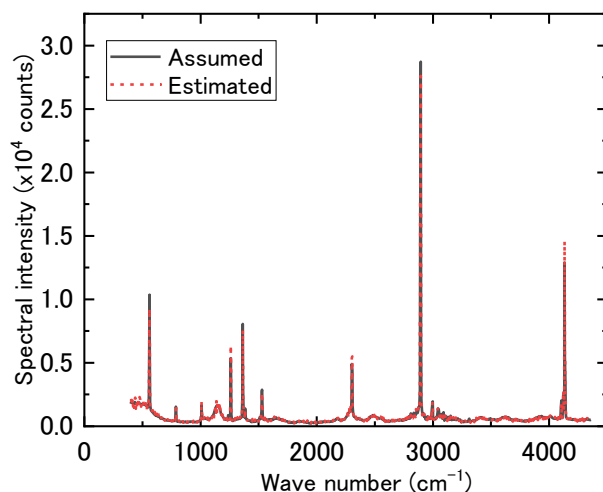


図 216 構築手法で推定した計測スペクトル

表 38 同定結果

Molecular species	Mixing ratio	
	Assumed	Estimated
CO ₂	0.18	0.18
O ₂	0.07	0.07
N ₂	0.06	0.06
H ₂	0.14	0.14
CH ₄	0.19	0.18
NH ₃	0.11	0.11
SO ₂	0.25	0.25

2-b-1-2 解析性能の評価

解析性能を評価するために仮想的に生成した 1000 個の検証用スペクトルに対して、解析アルゴリズムを適用し、その解析誤差を評価した。解析誤差は(2.25)式で計算した。検証用スペクトルは、テストスペクトルと同様の方法で生成した。すなわち、検証用スペクトルは、データベースに登録された物質のスペクトルを混合したものにノイズを加えたものとし、その混合比を一様分布から生成し、ノイズを正規分布（標準偏差は混合したスペクトルの強度の 14%とする）から生成した。

この評価では、各物質に対するスペクトルデータの整備が比較的進んでいる、レーザ波長が 355 nm の場合について評価し、開発した解析アルゴリズムの観測波長選定において使用するテストスペクトルの数を変えた場合の解析性能を比較した。

解析性能として、1000 個の検証用スペクトルに対する解析誤差の平均値を、図 217 に示す。この図の縦軸は、平均解析誤差を示しており、横軸は使用したテストスペクトルの数を示している。この図より、テストスペクトルの数を増やすことで解析誤差は減少するが、テストスペクトルの数が 10 程度で飽和することが確認できる。

テストスペクトルの数と波数選定に要する計算時間を図 218 に示す。図の横軸はテストスペクトルの数を示し、縦軸は計算時間を示している。この図から、テストスペクトルの数が増えると計算時間が単調に増える傾向を確認でき、また、計算時間が顕著に長いケースがあった。これはテストスペクトルによって選定する波長の数が異なっており、多数の波長を選定する場合に計算時間が長くなるのが原因である。

前述したテストスペクトルの数と解析誤差の関係から、テストスペクトルの数が 10 程度で、解析性能の向上が飽和するため、解析ソフトの波長選定で使用するテストスペクトルの数を 10 としている。なお、テストスペクトルの数と解析誤差の関係は、データベースに登録したスペクトルデータに依存すると考えられ、データベースが拡充される度に、使用するテストスペクトルの数を見直す必要がある。

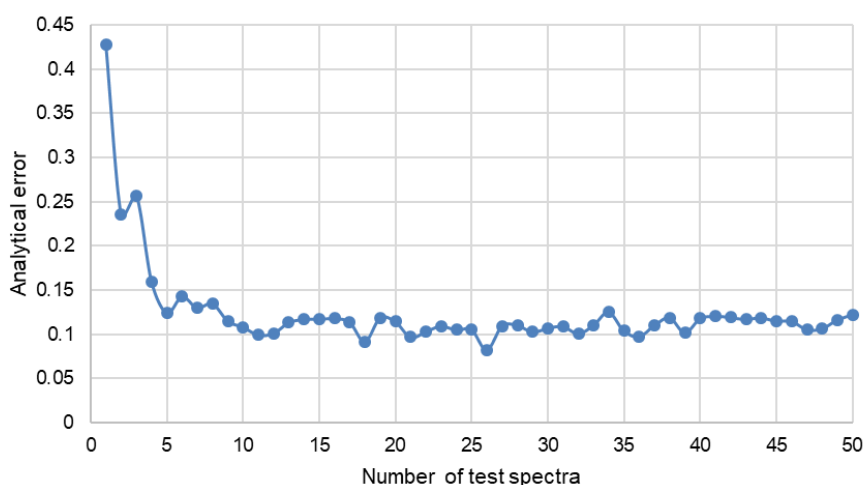


図 217 解析誤差

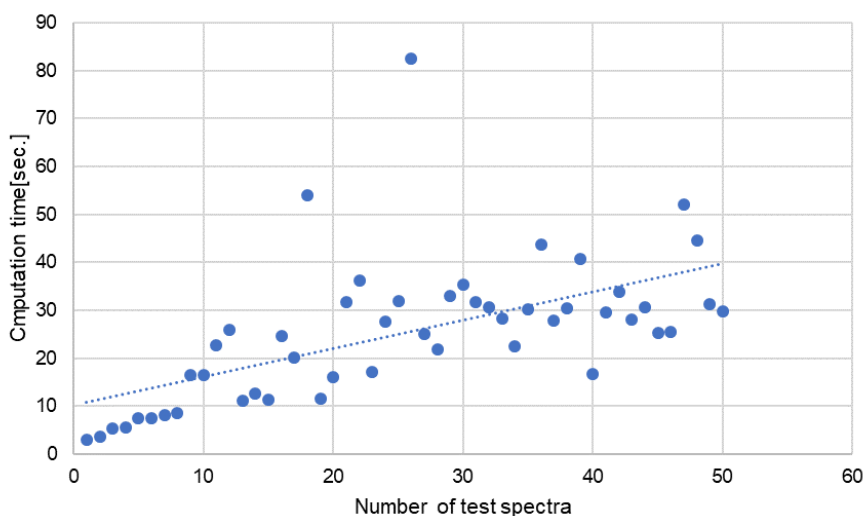


図 218 波長選定に要する計算時間

2-b-2 グラフィックユーザインターフェースの構築

2-b-2-1 プログラムの調査

GUI を含めた解析プログラムのフローチャートを図 219 に示す。初めに、GUI を用いて任意のホルダのファイルを選択し、計測データを読み込む。複数の解析方法や解析条件が存在すると考えられることから、GUI にて解析条件を選択できるようにする。解析で必要となるラマンスペクトルのデータベースは別途保有しておき、必要なデータをプログラムで自動的に読み込む。計測データとデータベースを基に解析を行い、その結果をグラフと表にて表示する。グラフではスペクトルを複数表示し、表では同定した物質と濃度の推定値を表示する。最後に、結果を CSV やエクセル形式で出力して解析を終了する。

GUI 画面の開発は、様々なプログラミング言語およびソフトウェアを用いて行うことが可能である。一方、MATLAB には GUI 開発環境が付属的に利用可能であり、それを用いることで解析アルゴリズムのプログラムと一体的に GUI プログラムを開発することが可能となる。そこで、MATLAB による GUI 開発方法に関して調査を行った。表 39 に示すように、MATLAB では GUIDE と呼ばれる開発環境が従来使用されていたが、近年になって AppDesigner と呼ばれる開発環境が提供されるようになった。GUIDE や App Designer はマウス操作を用いて GUI 画面を作成するものであり、レイアウトの設計が容易であり、作成しながら GUI を確認することが可能である。一方、プログラムベースで行う方法は、グラフィックス関数を使用してプログラムを作成することであり、AppDesigner と比較して GUI の確認と作成を双方向的に行うことはできないが、ボタンの位置座標を数値入力するため、正確にレイアウト設計することが可能である。いずれの方法も、付属する機能を用いてプログラムを実行ファイルに変換することが可能であり、MATLAB を所有していない人がプログラムを実行することができる。

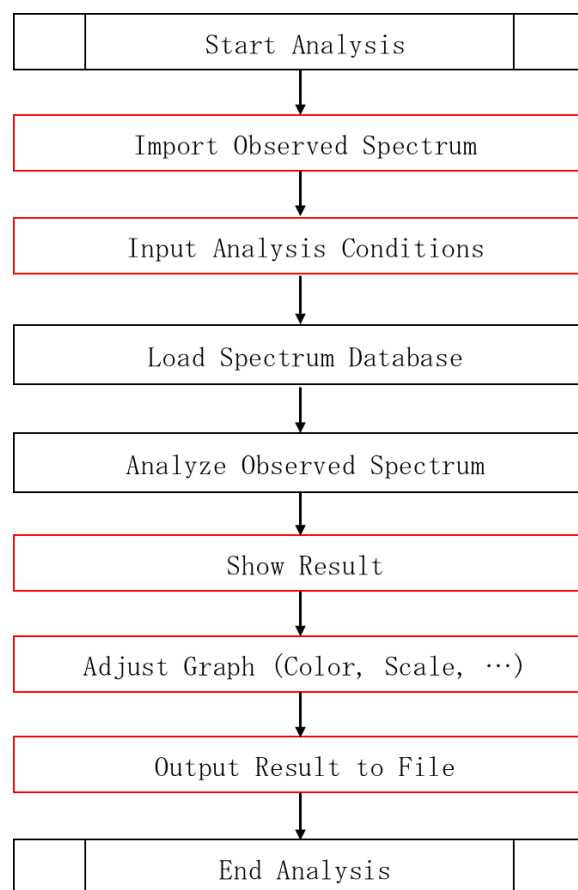


図 219 解析フロー図 (赤字は GUI で操作する項目)

表 39 MATLAB に関する GUI 開発方法

方法	概要	長所	短所
GUIDE	過去のバージョンにて提供されていた GUI 開発環境	レイアウト設計が容易	将来的にサポートされない可能性がある。
App Designer	最近導入されたオブジェクト指向ベースの GUI 開発環境	レイアウト変更が容易 Web アプリの作成が可能	現時点ではグラフ描画機能に制限がある。
プログラムベース	グラフィックス関数を用いて GUI をプログラミング	ボタンの位置などを正確に設定可能	レイアウト変更した画面をすぐに確認できない。

2-b-2-2 プログラムの開発

App Designer は新たに開発された GUI 開発機能であり、GUIDE は将来廃止される見込みであるため、App Designer の使用が適すると判断した。

開発した GUI の画面の例を図 220 に示す。本 GUI の機能は以下のとおりである。

- ・ ファイル選択ボタンを有し、これを押すと、解析対象の観測スペクトルのファイルを選択できる。観測スペクトルのフォーマットは、1 列目に波数、2 列目にスペクトル強度を記載した CSV フォーマットである。
- ・ 解析結果を示す画面として、4 種類のグラフを有する。
 - ① 図 220 の画面例にあるように、本 GUI には 4 つのグラフが表示されており、上から 1 番目のグラフは、観測スペクトルとデータベースに登録されたスペクトルの線形和を比較するためのグラフである。このグラフの二つのスペクトルの乖離が大きい場合、観測したスペクトルとデータベースに登録されているスペクトルの違いが大きい等の理由で、スペクトル分解が適切に行えないと判断できる。
 - ② 2 番目のグラフは、観測スペクトルをデータベースに登録されたスペクトルに分解した際の、分解後の各物質のスペクトルである。このグラフから、観測スペクトルを構成する、各物質のスペクトルを推測できる。
 - ③ 3 番目のグラフは、分解後の各物質のスペクトルの強度を足して 1 となるように正規化して、各物質のスペクトルを積み上げたものである。このグラフから、各波数 (各波長) において、観測スペクトルの特徴が、データベースに登録されたどの物質に由来するかが分かる。
 - ④ 4 番目のグラフは、データベースに登録された物質のスペクトルであり、最大値が 1 となるように正規化している。解析結果の解釈を支援するために、このグラフにはスペクトル分解に使われた波数が示されている。
- ・ 上記のグラフ (ただし、三つ目を除く) の縦軸を対数スケールとするラジオボタンを有する。
- ・ 観測スペクトルをデータベースに登録された物質のスペクトルの線形和に分解した際の混合比を表で示す。この表には、混合比に加えて、推定された混合比の信頼区間を示している。

本 GUI において、混合比の信頼区間を計算する方法について説明する。信頼区間を計算するために、観測スペクトルに乱数で生成したノイズを加える。本解析ソフトでは、テストスペクトルのノイズと同様に、ノイズは平均 0 の正規分布に従い、その標準偏差はスペクトル強度 14%とする。ノイズを加えた観測スペクトルに対して、解析アルゴリズムを適用することで混合比の推定値を得る。この推定値は、ノイズを加えることで変動しており、ノイズを加えて混合比を推定する計算を 1000 回繰り返すことで、ノイズによる混合比の推定値のばらつきを計算する。GUI では、このばらつきの度合いを標準偏差で示している。ただし、この標準偏差はノイズを加えなかった場合の推定値を平均値とみなして、標準偏差を計算したものである。

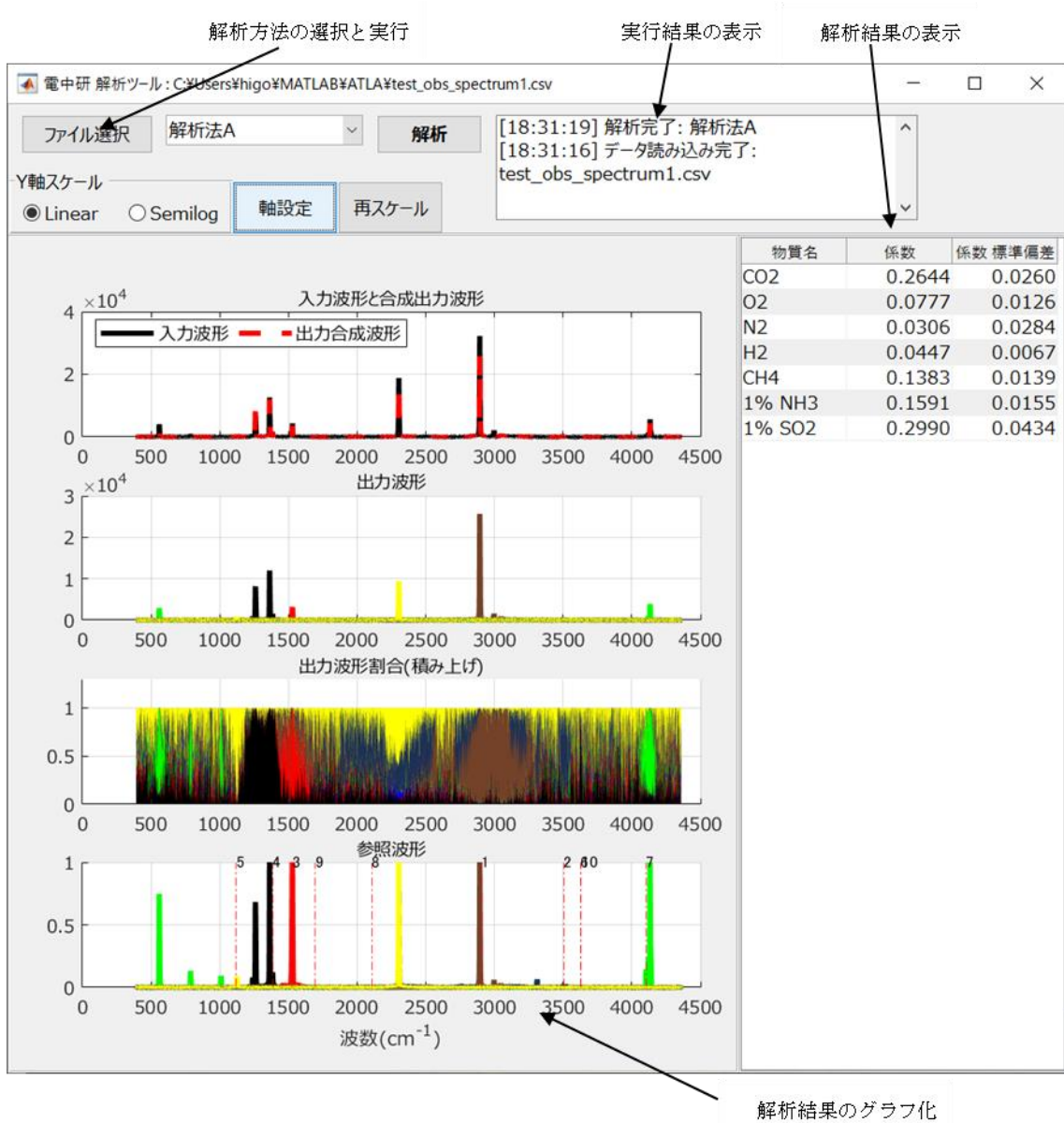


図 220 解析ソフトのグラフィックユーザインターフェース

2-b-2-3 操作性の評価

操作性を評価するために、実験で計測した各物質のラマンスペクトルの線形和によって人工的に生成した観測スペクトルのデータに対して、解析ソフトを用いて、下記の四つの手順で解析を行った。

1. 解析ソフトの実行ファイルをダブルクリックして起動する。
2. ファイル選択ボタンを押す (図 221)。
3. ファイル選択ダイアログが開くので、解析対象のファイルを選択する。
4. 解析ボタンを押す (図 222)。

この手順のみで解析結果が得られ、その途中で計算時間を要する処理が無いことを確認した。以上から、本解析ソフトを用いることにより、プログラムの詳細を知らない作業者が容易に解析を行える見通しを得た。

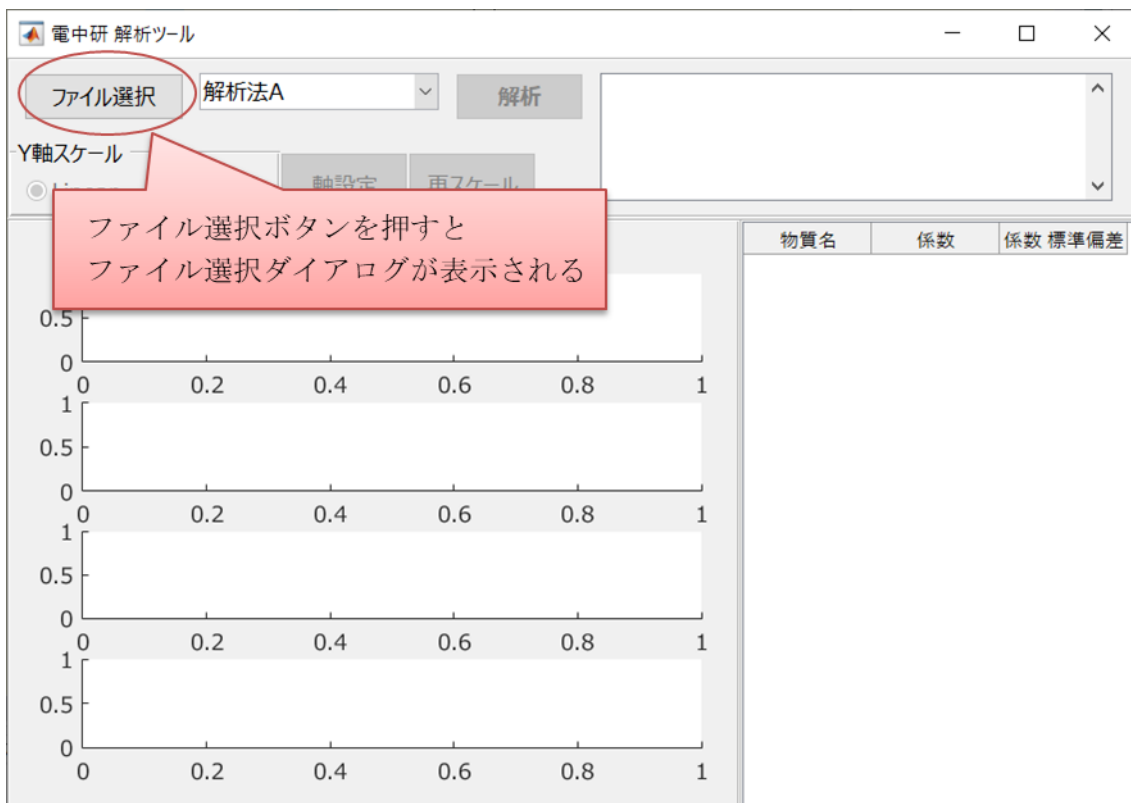


図 221 ファイル選択ボタン



図 222 解析ボタン

実施項目3 深紫外波長可変レーザ光源の製作

3-a 波長可変レーザを用いた深紫外光の評価手法の確立と深紫外光生成シミュレーションの製作

波長 355 nm のレーザを用いて光パラメトリック発振によって 400 nm 以上の可視光領域のレーザを生成し、さらに 2 倍波に波長変換することで、210~250 nm の深紫外領域のレーザ出力を得ることが可能である。この紫外波長可変レーザを用いて、光強度、パルス幅、中心波長・線幅、ビーム品質 (M^2 値、波面) の評価手法を検討した。また、深紫外光生成の最適化に向けて、時間領域差分法 (FDTD) を用いたシミュレーションコードを作り、深紫外の波長毎のレーザ強度を計算し、波長変換効率を導出した。

3-a-1 波長可変レーザを用いた深紫外光の評価手法の確立

図 223 に本実験で使用した Opotek 社製深紫外波長可変レーザ Opolette355 の外観を示す。このレーザは 210~2400 nm に及ぶ広帯域で波長掃引が可能である。レーザヘッドの大きさは 30.5×17.8×12.4 cm であり、A4 サイズ程度と非常に小型である。他に波長掃引用電動ステージなどを制御するコントロール BOX (29.2×26.2×9.7 cm) と、励起レーザの電源 (43.5×13.3×36.0 cm) が付属している。また、総消費電力は 950 W 程度であり、100 V 電源で動作可能である。

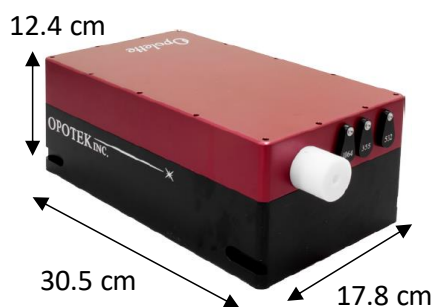


図 223 Opolette355

励起レーザーには Quantel 社の Ultra を利用しており、波長 1064 nm の出力は 100 mJ（繰り返し：20 Hz）、パルス幅は 8 ns である。このレーザー光は、Opotek 社独自の波長変換ユニットを用いて、2 倍波である波長 532 nm、3 倍波である波長 355 nm まで波長変換が行われる。この波長 355 nm のレーザー光を用いて光パラメトリック発振が行われる。

非線形結晶に強力なレーザー光をポンプ光として入射させると、位相整合条件と呼ばれる屈折率と光の波長に関係した条件を満たす周波数の差がポンプ光の周波数に等しくなるような 2 つの異なる波長の光波が発生する。非線形結晶をレーザー共振器のように 2 枚のミラーで挟み、パラメトリック光を往復させ、ポンプ光と時間的・空間的に重ねると、繰り返し増幅される。利得と損失が平衡すれば、ポンプ波長である 355 nm よりも長波長で発振する波長可変レーザーが得られる。さらにこの出力をベータ・バリウム・ボーレート (BBO) 結晶（伝搬方向の厚さ：12 mm）を用いて 2 倍波に波長変換することで、210 nm 以上で発振する深紫外波長可変レーザーとなる。

レーザー特性の評価手法を検討するには、安定した光源が必要不可欠であることから、安定した深紫外波長領域での発振が可能な Opolette355 を用いて光強度、パルス幅、中心波長・線幅、ビーム品質 (M^2 値、波面) の評価手法を検討した。

3-a-1-1 光強度の計測

Opolette355 のレーザー出力評価には、オフィール社製パワーメータである 3A-P-A1 を用いた。測定可能波長帯域は 0.15~8 μm であり、入射可能最大エネルギー密度は 1 J/cm^2 である。図 224 に Opolette355 の (a) 410~600 nm、(b) 210~300 nm でのレーザー出力測定結果を示す。各レーザー波長でのレーザー出力の測定は、連続して 5 回実施している。グラフのプロット値は 5 回測定の平均値である。5 回測定の標準偏差はグラフのプロット点に収まる程度であり（波長 255 nm（波長 210~255 nm 測定時）での測定結果は 1.2986 ± 0.005 ）、比較的安定して動作することを確認した。図 224(a) に示すように、波長 355 nm を用いた OPO 出力は 420~470 nm 付近まではほぼ一定で 7.5 mJ 程度の出力であり、それより長波長側はなだらかに減少し、600 nm 付近では 4 mJ 弱である。

この OPO 出力を波長変換したレーザー出力が図 224(b) である。210~255 nm と、255~300 nm の間では連続して波長を掃引できるが、255 nm の位置では結晶へ入射角度の幾何学的な制限から波長変換結晶が切り替わるために、グラフが不連続となっている。波長 210、215 nm などの波長変換可能領域の端では、波長変換効率が低く出力が減少している。波長 220 nm で出力は 1 mJ 弱となり、波長 235 nm から波長 275 nm までは 1.2 mJ 程度の出力でほぼ一定である。これより長波長側では、なだらかに出力が減少し、波長 300 nm では出力が 1 mJ 弱と

なる。波長 210～300 nm の深紫外波長可変領域では、波長 255 nm で最大値を取り、レーザ出力は 1.29 mJ であった。最初の波長 1064 nm のレーザ出力が 100 mJ であることを考慮すると、ピークでの波長変換効率は 1.29% であり、小型のシステムながら高い波長変換効率が達成されている。

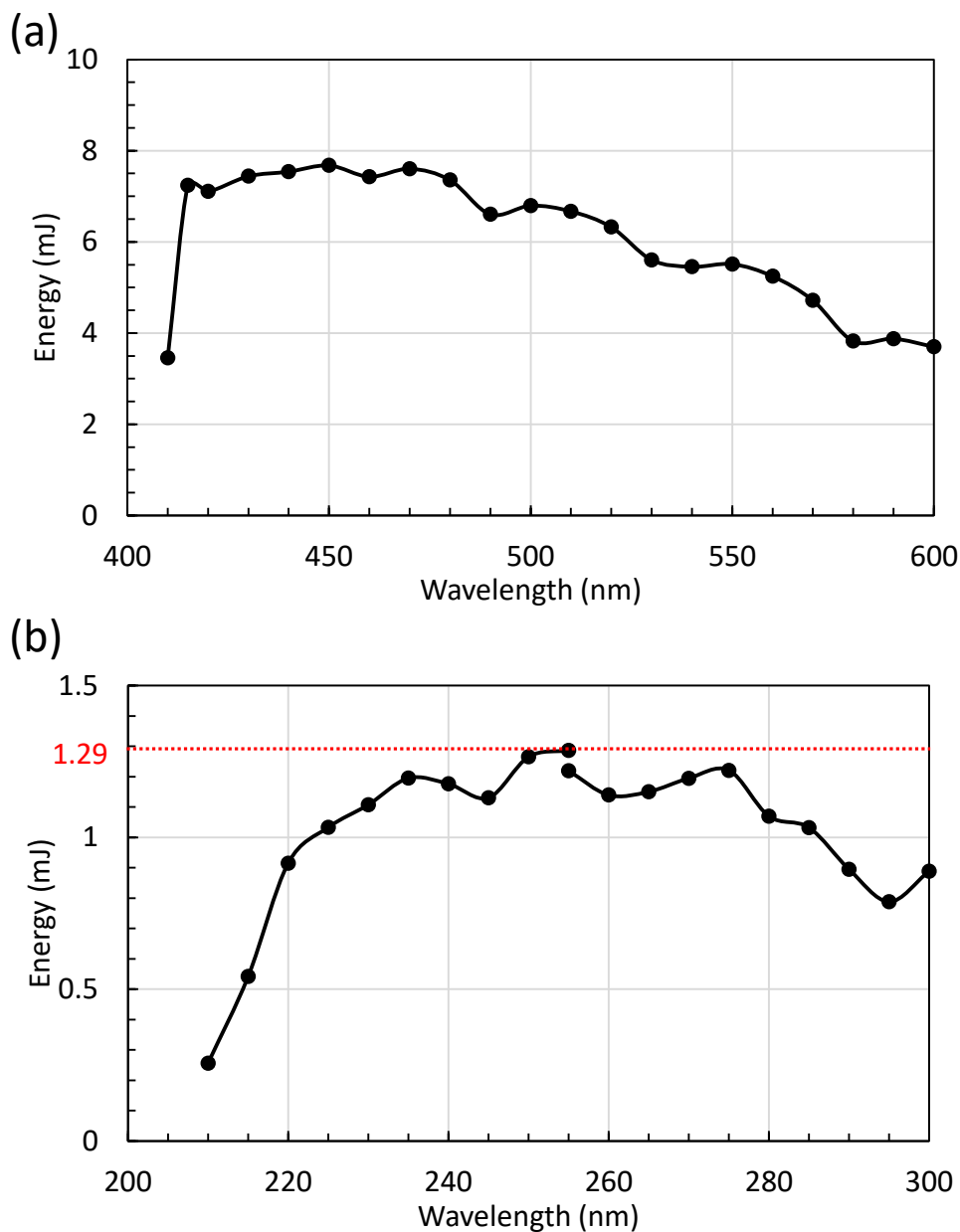


図 224 Opolette355 の(a)410～600 nm、(b)210～300 nm でのレーザ出力

3-a-1-2 パルス幅の計測

Opolette355 のレーザパルス幅の測定には、Thorlabs 社製のフォトダイオード DET10A/M と Tektronix 社製ミックスド・シグナル・オシロスコープ MS054 を利用した。DET10A/M には Si PIN フォトダイオードとバイアス電池が内蔵されており、側面パネルにある BNC 端子からフォトダイオードのアノード電流を出力することが可能である。測定可能波長範囲は 200～1100 nm と非常に広範囲であり、帯域は 350 MHz でフォトダイオードの立ち上がり時間は

1 ns である。MS054 は 12 ビットの垂直分解能を有し、帯域は 2 GHz、サンプルレートは 6.25 GS/s と非常に高速な信号の記録が可能である。

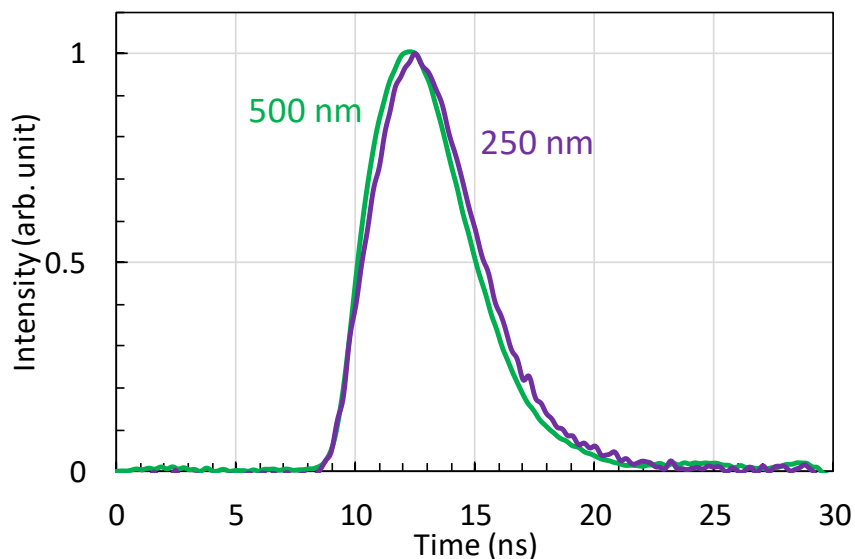


図 225 Opolette355 の 250、500 nm でのパルス幅

図 225 に Opolette355 の OPO 後の代表的な波長として 500 nm、波長変換後の代表的な波長として 250 nm でのパルス幅測定結果を示す。グラフは 100 回測定の平均値である。波長 500 nm、250 nm のパルス幅は半値幅で 5 ns 程度で、ほぼ一致した。Opolette355 のカタログ値 4~7 ns とほぼ同じであるために、本測定システムは深紫外波長領域においても、5 ns 程度のパルス幅評価が可能であることがわかった。

3-a-1-3 中心波長・線幅の計測

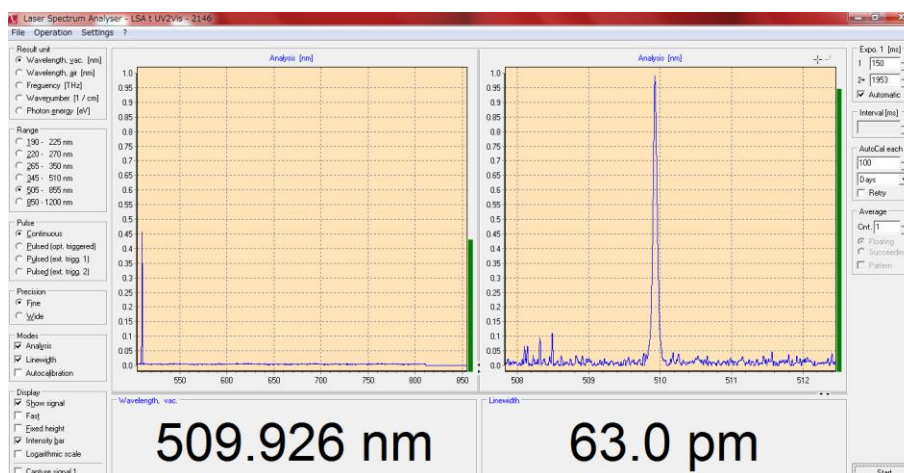
Opolette355 の OPO 出力から深紫外領域へ波長変換を行う際には、変換したい波長の位相整合条件によって波長変換結晶へのレーザ入射角度が決まるために、レーザの線幅が広い際には、位相整合条件を満たさないレーザ出力が多くなり、波長変換効率が低下することが予想される。正確に波長変換出力を評価するために、OPO 出力の中心波長・線幅の測定を行った。

Opolette355 の OPO 出力の中心波長・線幅の測定には、ハイフィネス社製のスペクトラムアナライザ LSA UV-II/VIS を利用した。LSA は 15 Hz 以上で波長測定が可能であり、波長と線幅の計算には安定した横モードの入射光が必要であるために、シングルモードの光ファイバを用いて装置に測定光を導入している。測定可能波長範囲は 192~1180 nm であるが、192 nm などの深紫外領域では測定に使用するシングルモードファイバが存在しないために、正確な線幅の測定が行えない。本実験では Nufern 社製のシングルモードファイバである S405XP、S630HP を用いて OPO 出力後の可視域での測定を実施した。波長 510 nm で S405XP を利用した場合、出力が確認できなくなったために、波長 510 nm 以降は S630HP を用いている。測定の波長分解能は 5 pm 以下であり、測定可能なパルス幅は 100 ps 以上である。

図 226 に LSA の測定画面と Opolette355 の 420~600 nm での中心波長と線幅の測定結果を示す。LSA は非常に高感度であることから、レーザ光を直接、光ファイバに入射させるの

ではなく、白い紙にレーザを当てた散乱光を利用して中心波長・線幅を測定した。図 226(a) は Opolette355 の発振波長 510 nm での測定結果であり、0.1 nm 以下の波長精度でレーザ発振が行われていることを確認した。図 226(b)には Opolette355 の 420~600 nm での中心波長と線幅を示す。同一条件での 5 回の繰り返し測定を実施した。各波長での線幅の平均値と標準偏差を示している。420 nm などの短波長側では線幅が 50 pm 程度であり、波長が大きくなるにつれて線幅が 80~100 pm 程度に広がることわかる。

(a)



(b)

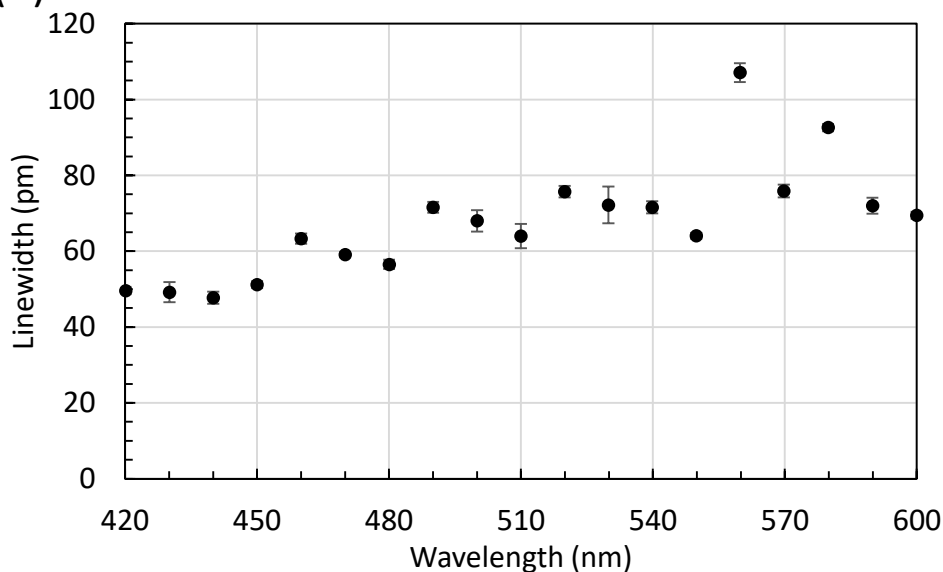


図 226 (a)LSA の測定画面 (波長 510 nm) と (b)Opolette355 の 420~600 nm での中心波長と線幅

3-a-1-4 ビーム品質 (M^2 値、波面) の計測

Opolette355 の OP0 出力の代表波長として 500 nm、深波長変換後の代表波長として 250 nm における出力ビームを用いてビーム品質評価を行った。ビーム品質の評価指数には M^2 値を用いた。また、深紫外波長変換の際に結晶に入射させる 2 本のビームの波面が異なると、波長変換効率を低下させることが考えられるために、OP0 出力のビーム波面を測定した。

M^2 値はレーザービームがガウスビーム (TEM₀₀) に比べ、どのくらい集光度が悪いビーム品質かということを示す物理量で、ビームの直径を d_0 、遠視野での広がり角 θ を用いると以下のように表せる。

$$M^2 = \frac{\pi d_0 \theta}{4\lambda} \quad (3.1)$$

ただし、 λ は真空中の波長である。

ガウスビームでは $M^2 = 1$ となり、高次モードを含む場合は $M^2 > 1$ となる。 M^2 値を用いると、ガウスビームに対する伝搬式に $\lambda \rightarrow M^2\lambda$ に置換した波長を代入することで高次モード成分を含むビームの伝搬を追跡することが可能になる。低出力の He-Ne レーザやシングルモードのファイバーレーザの M^2 値はほぼ 1 であるのに対して、高出力のマルチモードレーザでは 3~4 程度になる。

図 227 に Opolette355 の 500、250 nm での M^2 値測定結果を示す。測定は Thorlabs 社製の M^2 測定システム (M2MS-BC106UV-AL(M)) を用いた。図の右下に示したプロファイルを持つビームを焦点距離 250 mm のレンズを用いて緩やかに集光させ、レンズからの距離を変えてそれぞれの位置でのビームプロファイルを撮影した。グラフでは Y 方向でのビーム径が最小となる位置を原点 0 としており、図の上がそれぞれの位置でのビームプロファイルである。集光ビームプロファイルの撮影は 5 mm 間隔で 200 mm に渡って実施した。それぞれの位置におけるシングルショットのビームプロファイルから 2 次モーメント (分散) を計算し、ビーム幅を算出した。このビーム幅測定から広がり角 θ を求め、 M^2 値が求められる。この測定システムの推奨波長範囲は 250~350 nm であるが、可視域でもノイズが少し大きくなるが、測定が可能である。 M^2 測定システムでは、検出する CCD カメラに直接レーザを入射させる必要があるために、光路に ND フィルタを複数枚挿入することで CCD カメラの飽和を防いでいる。波長 500 nm での X 方向、Y 方向の M^2 値はそれぞれ、9.56、4.87 であり、波長 250 nm での X 方向、Y 方向の M^2 値はそれぞれ、21.18、5.96 であった。Opolette355 からのレーザ出力は焦点位置では横長の楕円形状となり、波長変換によって M^2 値の劣化が見られることがわかった。

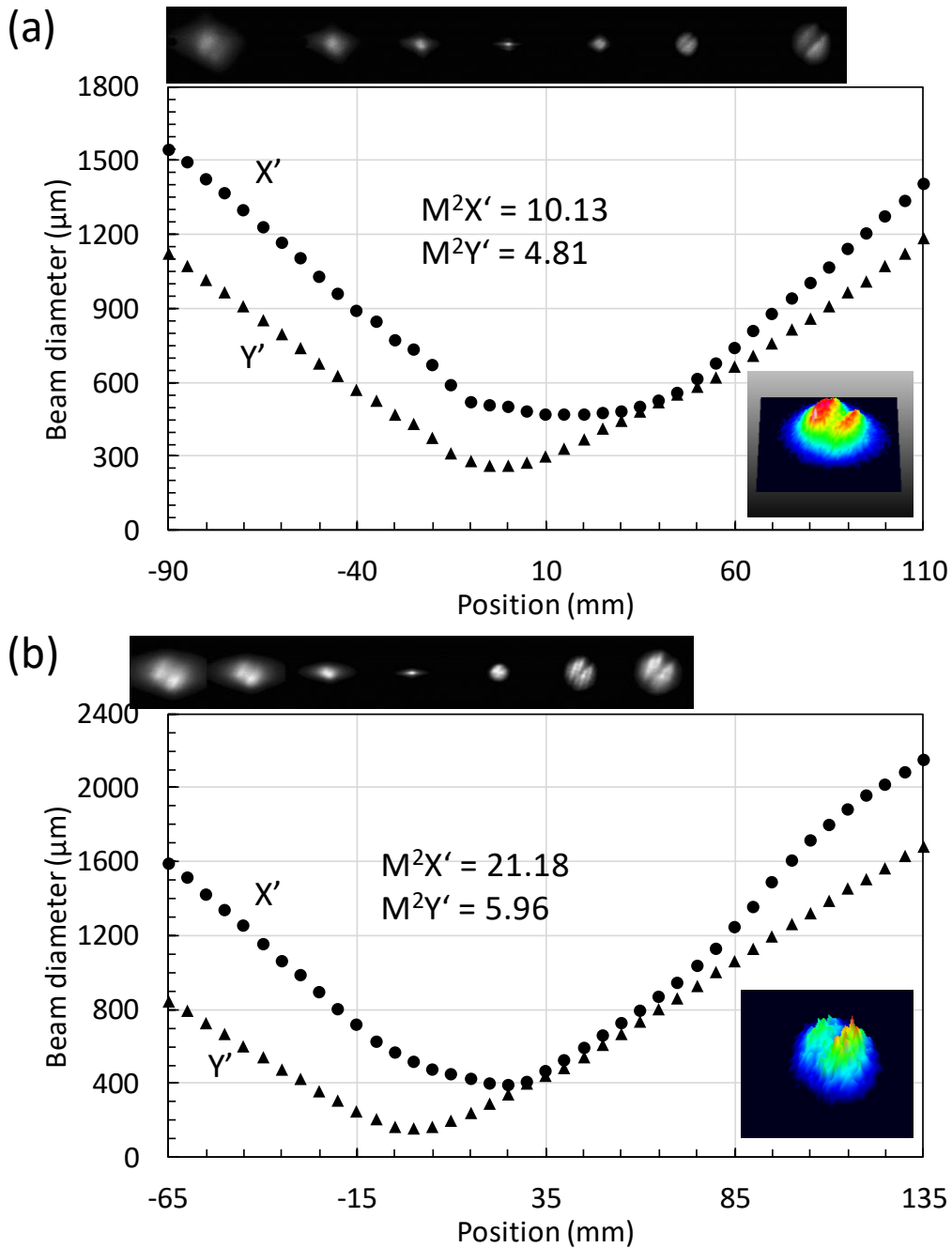


図 227 Opolette355 の(a)500、(b)250 nm での M^2 値

Opolette355 の波面の評価には、Thorlabs 社製の高速シャックハルトマン波面センサ WFS20-5C/M を利用した。この波面センサは、波長 300~1100 nm の波面測定が可能であり、150 μm ピッチのマイクロレンズアレイと 1 個の CMOS カメラで構成される。波面がレンズアレイに入射すると、カメラ上に図 228 のようなスポットフィールドが形成される。各スポットの強度および位置を分析することで、レーザの波面を動的に測定したり、光学部品によって生じる波面収差の特性を明らかにすることが可能である。

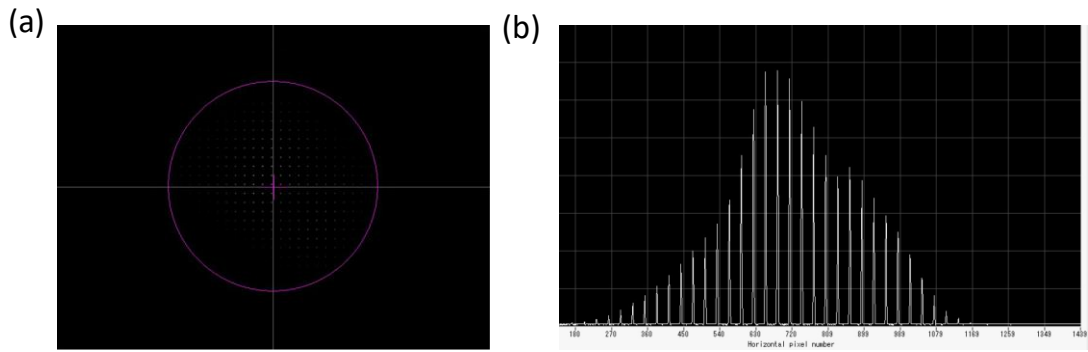


図 228 シャックハルトマン波面センサの測定例 (a) CCD の強度画像、(b) 中心線での強度分布

図 229、図 230、図 231 に Opolette355 の波長 500 nm における高速シャックハルトマン波面センサによる強度分布、波面歪み、ゼルニケ多項式測定結果を示す。図 229 に示した強度分布は CCD カメラでプロファイルを直接測定した結果ではなく、図 228 に示したスポット強度から計算して求められたプロファイルである。Opolette355 のビームプロファイルは図 227 での M^2 測定結果で示したように楕円プロファイルであり、強度分布は強い中心部分と弱い右下部分の 2 つのピークを持つことがわかる。図 230 が波面歪みの測定結果である。波面収差の符号は、理想波面よりも実波面のほうが遅れている場合を正、進んでいる場合を負で表す。ビーム中心部は周辺部分と比べて $+1.491\lambda$ ($\lambda = 500 \text{ nm}$) (RMS : 0.330) であるため、 1.491λ だけ波面が遅れていることがわかる。波面の歪みで見ると、図 229 で示したような 2 つのピークは見られず、楕円形状ではあるが強度の大きな中心部分で波面が遅れているだけだとわかる。

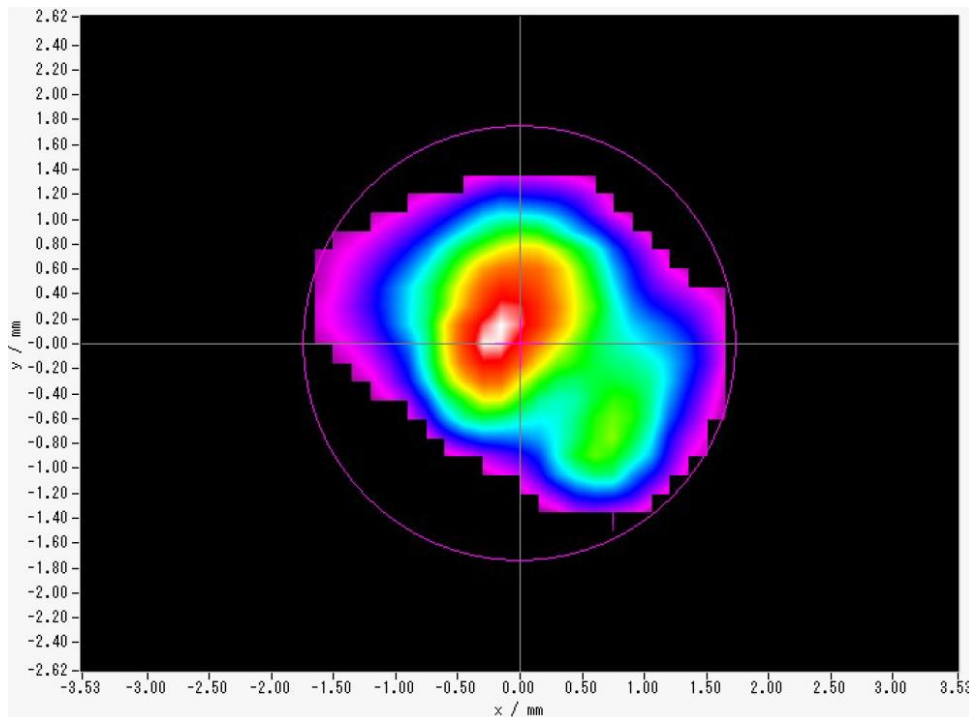


図 229 Opolette355 の 500 nm の波面計測 (強度分布)

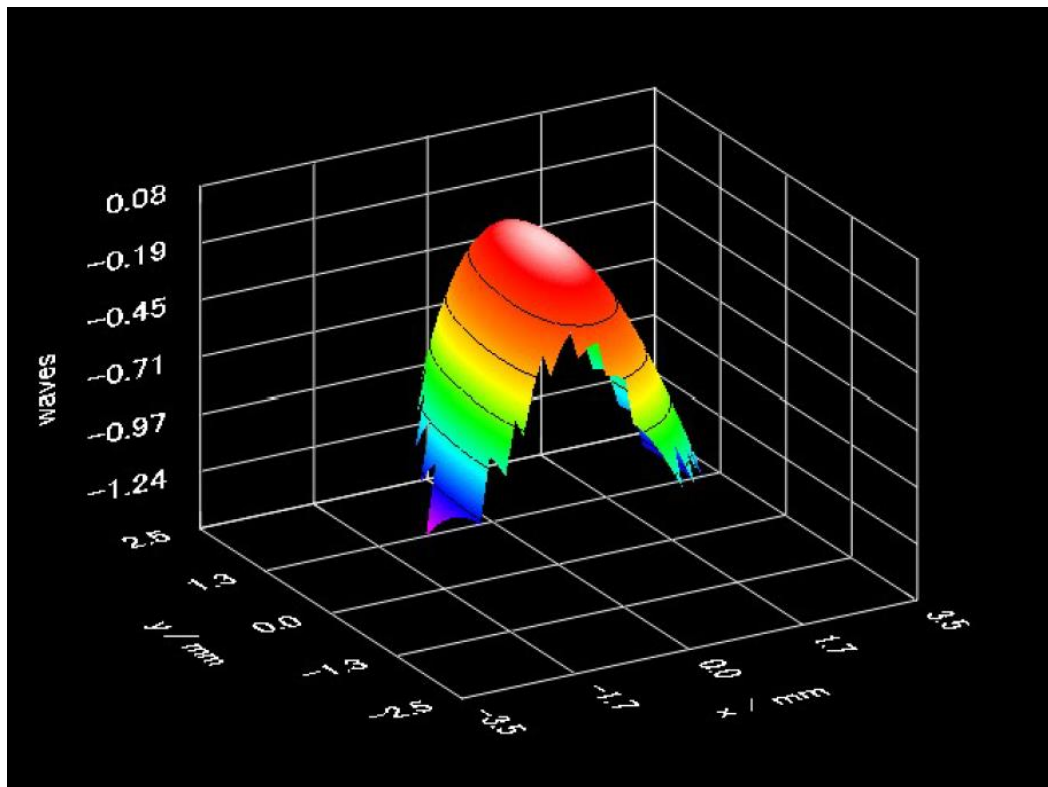


図 230 Opolette355 の 500 nm の波面計測（波面歪み）

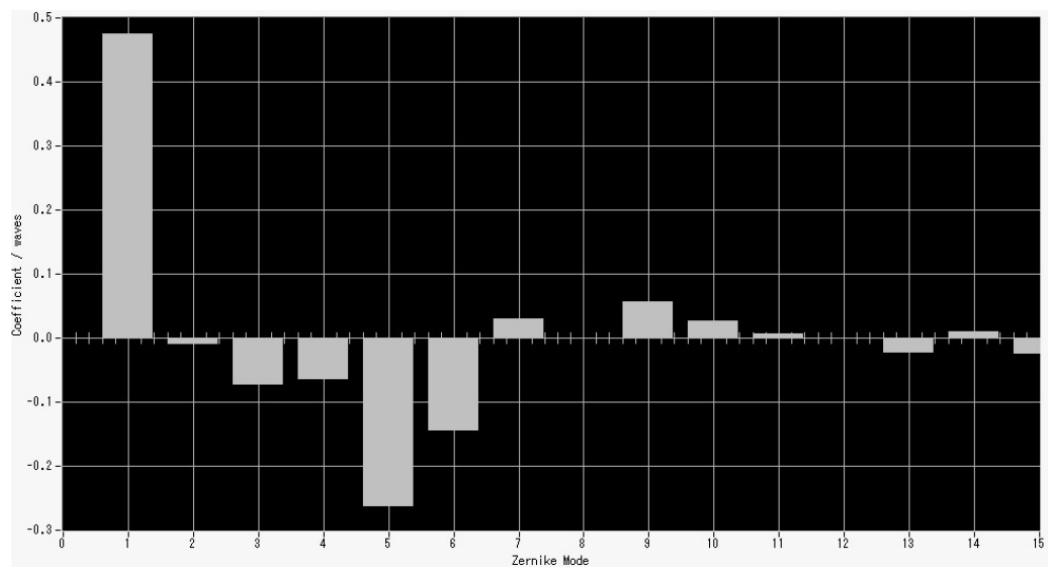


図 231 Opolette355 の 500 nm の波面計測（ゼルニケ多項式）

光線が瞳を通過する座標を x, y として波面収差 $W(x, y)$ は、あらかじめ決定した関数形に対して最小二乗法でフィットすることによって求めることが可能である。 $W(x, y)$ を近似するのによく使われるのがゼルニケ多項式であり、波面収差 $W(x, y)$ は正規直交ゼルニケ関数 Z_n の和として

$$W(x, y) = \sum_0^{\infty} c_n Z_n(x, y) \quad (3.2)$$

と表される。ここで、 c_n がゼルニケ係数である。

Thorlabs 社製の高速シャックハルトマン波面センサ WFS20-5C/M で求められるゼルニケモードを表 40 に示す。1~15 の各係数が光学系の収差の特徴と対応しており、この値を用いることで、収差論的にビームの取り扱いが容易になる。

Opolette355 の波長 500 nm でのゼルニケ多項式の測定結果 (図 231) では、第 1 項と第 5 項に大きな値を示しており、それぞれピストンとデフォーカスである。ピストン項は定数項であり結像に関係しないが、デフォーカスは光軸方向へのずれを表しており、視野内の各点の結像についてこの項の係数が異なる場合、視野内での光軸方向の像面は一定ではないことがわかる。

表 40 ゼルニケ多項式

Mode	Order	Frequency	Name	Norm	Zernike Polynomial, Cartesian
1	0	0	Piston	1	1
2	1	-1	Tip Y	2	y
3	1	+1	Tilt X	2	x
4	2	-2	Astigmatism $\pm 45^\circ$	$\sqrt{6}$	2xy
5	2	0	Defocus	$\sqrt{3}$	$2x^2 + 2y^2 - 1$
6	2	+2	Astigmatism $0^\circ / 90^\circ$	$\sqrt{6}$	$x^2 - y^2$
7	3	-3	Trefoil Y	$\sqrt{8}$	$3x^2y - y^3$
8	3	-1	Coma X	$\sqrt{8}$	$3x^2y + 3y^3 - 2y$
9	3	+1	Coma Y	$\sqrt{8}$	$3x^3 + 3xy^2 - 2x$
10	3	+3	Trefoil x	$\sqrt{8}$	$x^3 - 3xy^2$
11	4	-4	Tetrafoil Y	$\sqrt{10}$	$4x^3y - 4xy^3$
12	4	-2	Sec. Astig. Y	$\sqrt{10}$	$8x^3y + 8xy^3 - 6xy$
13	4	0	Spher. Aberr. 3	$\sqrt{5}$	$6x^4 + 12x^2y^2 + 6y^4 - 6x^2 - 6y^2 + 1$
14	4	+2	Sec. Astig. X	$\sqrt{10}$	$4x^4 - 4y^4 - 3x^2 + 3y^2$
15	4	+4	Tetrafoil X	$\sqrt{10}$	$x^4 - 6x^2y^2 + y^4$

3-a-2 紫外光生成シミュレーションの製作

3-a-2-1 2倍高調波発生

レーザが非線形結晶を通過する際に、非線形光学の効果で高調波が生じる。結晶中の各点で発生した第 2 高調波は結晶中を $c/n_{2\omega}$ の位相速度で伝搬するが、第 2 高調波を発生させる基本波は c/n_ω の位相速度で伝搬する。ここで、 c は真空中の光の速度、 $n_{2\omega}$ と n_ω はそれぞれ第 2 高調波と基本波に対する波長変換結晶の屈折率である。結晶から出てくる第 2 高調波は結晶中の各点で発生した第 2 高調波の和になるが、一般的には結晶の分散のために、結晶中の各点で発生した第 2 高調波の位相は揃っていない。これらの第 2 高調波の位相を揃えるためには、基本波と第 2 高調波の位相速度を等しくする、即ち $n_{2\omega} = n_\omega$ を満足しなければならない[58]。結晶中を伝搬する光には 2 種類の偏光方向があり、一方は結晶の光軸に平行に偏光した光で異常光と呼ばれ、他方はそれに垂直な方向に偏光した光で常光と呼ばれ

る。常光の屈折率は光の伝搬方向によらず一定であるが、異常光の屈折率は光の伝搬方向の光軸となす角 θ に依存する。適当な θ を選ぶことによって位相整合条件 $n_{2\omega}(\theta) = n_{\omega}$ を満たすことができる。この結果、結晶中で発生する第 2 高調波の位相はすべて揃い、増幅を続けながら結晶中を伝搬し、効率よく第 2 高調波を発生させることが可能となる。

3-a-2-2 波長変換シミュレーションコードの作成

本研究の解析では、Opolette355 の深紫外波長変換に用いられている BBO 結晶に応じた、(3.3)式で与えられるタイプ I と呼ばれる位相整合条件を利用した[59][60]。

$$n_{2\omega}^e = n_{\omega}^o \quad (3.3)$$

ここで、 $n_{2\omega}^e$ と n_{ω}^o はそれぞれ第 2 高調波の異常光、基本波の常光に対する屈折率である。タイプ I の第 2 高調波変換では、図 232 に示すように、基本波は非線形結晶の常光軸方向に偏光して入射し、第 2 高調波は異常光軸方向に偏光して出てくる。これは 2 つの基本波光光子から、1 つの第 2 高調波光光子への変換と考えられる。

結晶内部で発生する波長変換の基本方程式は、次に記述したカップリング方程式を採用した。

$$\frac{dE_1}{dz} = -\frac{1}{2}\gamma_1 - j\frac{\omega_1}{c\epsilon_0 n_1} d_{eff} E_3 E_2^* e^{-j\Delta kz} \quad (3.4)$$

$$\frac{dE_2}{dz} = -\frac{1}{2}\gamma_2 - j\frac{\omega_2}{c\epsilon_0 n_2} d_{eff} E_3 E_1^* e^{-j\Delta kz} \quad (3.5)$$

$$\frac{dE_3}{dz} = -\frac{1}{2}\gamma_3 - j\frac{\omega_3}{c\epsilon_0 n_3} d_{eff} E_1 E_2 e^{-j\Delta kz} \quad (3.6)$$

$$\Delta k = \frac{2\omega}{c} (n_{e(2\omega)}(\Delta\theta, \Delta T) - n_{o(\omega)}(\Delta\theta, \Delta T)) \quad (3.7)$$

ここで、 E は複素電界成分、 γ は吸収係数、 n は屈折率である。第 2 高調波変換では、 E_1 と E_2 は図 232 に示した基本波 (ω) の常光、 E_3 は第 2 高調波 (2ω) の異常光に対応する。 Δk は波数の不整合を示し、光線の伝搬方向の位相整合角からのずれ角 $\Delta\theta$ と温度の上昇 ΔT に依存する。これらの微分方程式を有限要素法によって解いて、発熱効果を含んだ波長変換効率の評価を行う。計算は二次元で行った。

レーザー照射によって結晶内部に蓄積された熱量を計算するために、熱拡散方程式を使って計算モデルを構築した。一般に、単位時間当たりの温度上昇は、次式によって与えられる。

$$C(T)\rho(T)\frac{\partial T}{\partial t} = \nabla \cdot \vec{j} + Q \quad (3.8)$$

ここで、 $\vec{j} = -K(T) \cdot \nabla T$ は熱流速ベクトル、 Q は熱源である。 $C(T)$ 、 $\rho(T)$ 、 $K(T)$ は、それぞれ比熱、密度、熱伝導率である。結晶の温度が上昇すると、各波長における屈折率が変化するため位相整合が崩れ、変換効率に影響を与える。

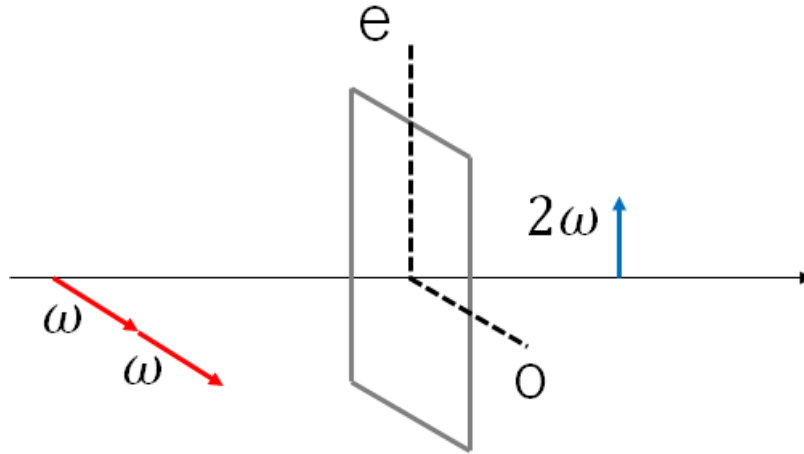


図 232 第 2 高調波波長変換 Type I スキーム

図 233 に第 2 高調波への波長変換のシミュレーションモデルを示す。BBO 結晶の伝搬方向の厚さは 12 mm、伝搬方向の厚さ以外の仕様は開示されなかったことから、結晶の入射面の幅は 8 mm とした。結晶の入射面の幅、伝搬方向の厚さは、それぞれを 40、60 セグメントに分割して計算を実施した。また、レーザのパルス形状、ビーム断面の強度分布はガウシアン分布と仮定した。レーザ光は波長変換結晶中を伝搬すると、波長が変換されるだけでなく、一部は結晶自体にも吸収される。波長変換された高調波も伝搬に伴い成長しながら結晶に吸収される。この吸収されたエネルギーは熱エネルギーに置き換えられ、発生した熱は熱拡散方程式に従い伝搬するとした。深紫外波長領域での BBO 結晶の物性値は不明であるために、計算には表 41 に示す 1064 nm から 532 nm への波長変換の物性値を用いた。

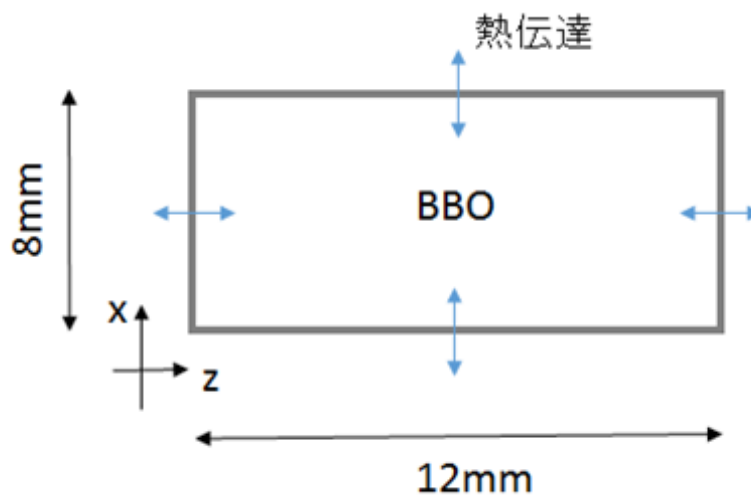


図 233 第 2 高調波波長変換シミュレーションモデル

表 41 波長変換シミュレーションで使用したパラメータ

吸収係数	<0.1%/cm@1064nm;<1%/cm@532nm
熱光係数 (/°C)	$dn_o/dT=-9.3 \times 10^{-6}$; $dn_e/dT=-16.6 \times 10^{-6}$
密度	3.85g/cm ³
熱伝導率	1.2W/m/K
比熱容量	0.49 Cal/g°C

波長変換過程計算のフローチャートを図 234 に示す。初期設定として結晶の物性定数、基本波のレーザパラメータ、計算時間ステップ長、ステップ数などをそれぞれ設定する。まず、位相ずれやレーザパワー、強度分布の計算を行い、これらの結果を用いて基本波レーザ強度により第2高調波強度を計算する。計算が終わらない場合(計算時間ステップ数に至らない)に、基本波及び第2高調波によって発生する熱量を求め、温度分布を計算する。温度分布により屈折率の変化を計算し、変化された屈折率を位相ずれの計算に代入し、次の時間ステップの計算を始める。

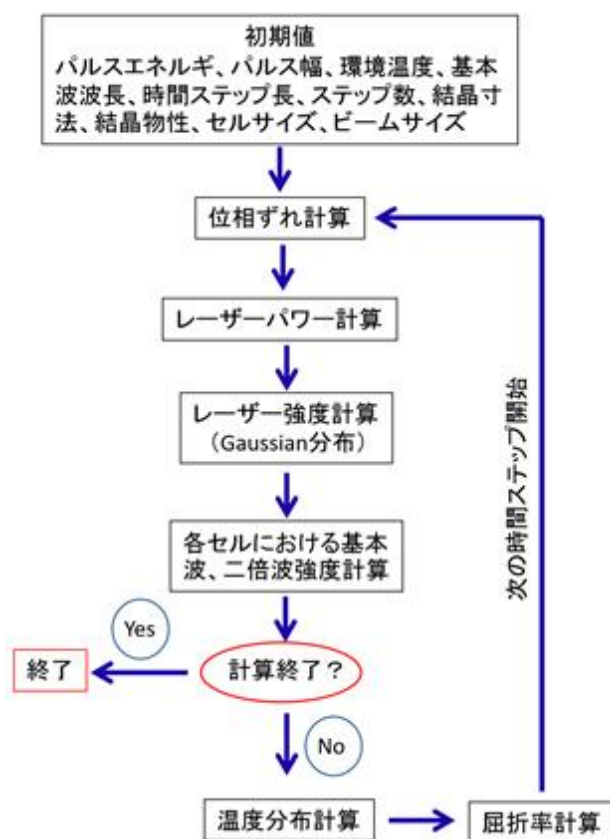


図 234 計算フローチャート

3-a-2-3 位相不整合の際の波長変換効率の評価

波長 440 nm、出力 9.1 mJ、パルス幅 6 ns のレーザパルスを波長 220 nm に波長変換する際の計算結果を例にとり、各種特性が波長変換に与える影響を評価した。図 235 に示すよう

に、ある波長のレーザパルスは結晶軸から θ の角度で位相整合条件を満たす。この位相整合条件の角度から $\Delta\theta$ だけずれて入射した際の波長変換後のエネルギーを図 236 に示す。波長 440 nm からの波長 220 nm への波長変換効率が位相整合条件 ($\Delta\theta = 0$) のとき、21%であるのに対して、 $\Delta\theta = 0.05$ mrad だけ位相不整合である場合は 15%程度と波長変換効率が低くなることがわかる。

実際に波長変換をする際には波長変換結晶を回転ステージなどで制御する。市販されている高性能な回転ステージをマイクロメータで制御した際の感度が 30 秒 (0.145 mrad) 程度であるため、図 236 の結果を考慮すると、マイクロメータを少し動かしただけで、出力は劇的に変化することになるが、実際に波長変換を実施していても微小な結晶角度による依存性は小さい。これは、実際のレーザパルスは単一波長ではなく波長幅を持っているために、複数の位相整合条件を満たす角度が存在するからだと考えられる。そこで、深紫外領域での波長変換出力を計算する際には、図 226 (b) に示した線幅を考慮して計算を実施した。

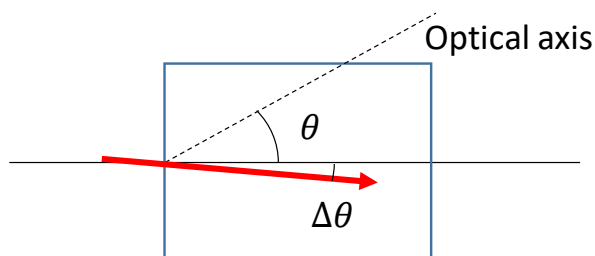


図 235 計算に用いた幾何学的配置

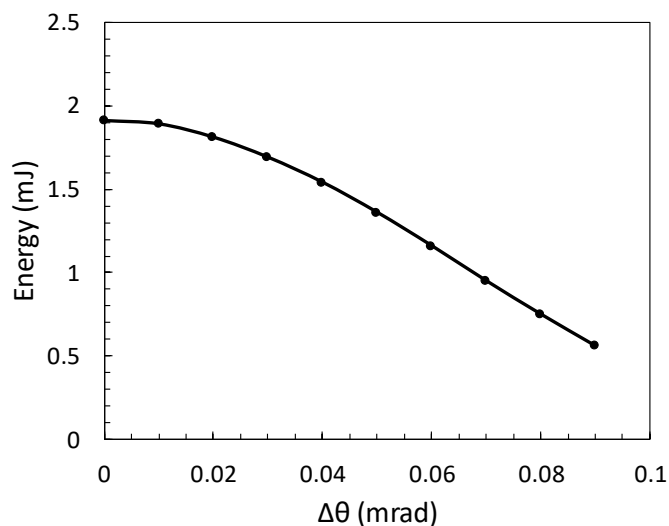


図 236 位相整合条件から $\Delta\theta$ ずれた際の波長変換後のエネルギー

3-a-2-4 温度上昇における位相整合条件の評価

波長変換結晶が基本波や発生した 2 倍波を吸収すると、熱が発生し、結晶自体の温度が上昇する。この温度上昇によって結晶の屈折率が変化すると位相整合条件が崩れ、波長変換効率が劣化することが考えられる。

Opolette355 の出力特性である波長 440 nm、出力 9.1 mJ、パルス幅 6 ns のレーザパルスを波長 220 nm に波長変換した際の結晶の温度上昇結果を図 237 に示す。レーザは図の左側から入射し、左上に示した時間がそれぞれの時間での結晶の温度分布である。基本波よりも波長変換した 2 倍波のほうが 1 桁程度、結晶の吸収率が高いために、2 倍波が発生してからの方が発熱が大きくなる。28、44 ns 経過後の温度上昇はほぼ一緒であり上昇温度は 0.00008°C で非常に微量である。この温度上昇では位相整合条件を崩すことはないことを確認した。

図 238 に Opolette の出力よりも 1 桁以上大きい出力である 100 mJ として計算した温度上昇結果を示す。図 237 と同様に結晶のレーザ入射方向と逆の面で大きな温度上昇が確認できるが、28、44 ns 経過後の上昇温度は 0.0015°C である。この温度上昇においても、位相整合条件を崩し、波長変換効率に影響を与えないことを確認した。したがって、パルス幅 6 ns のナノ秒パルスレーザにおいては結晶の温度上昇による位相整合条件の崩れは起きないことがわかった。

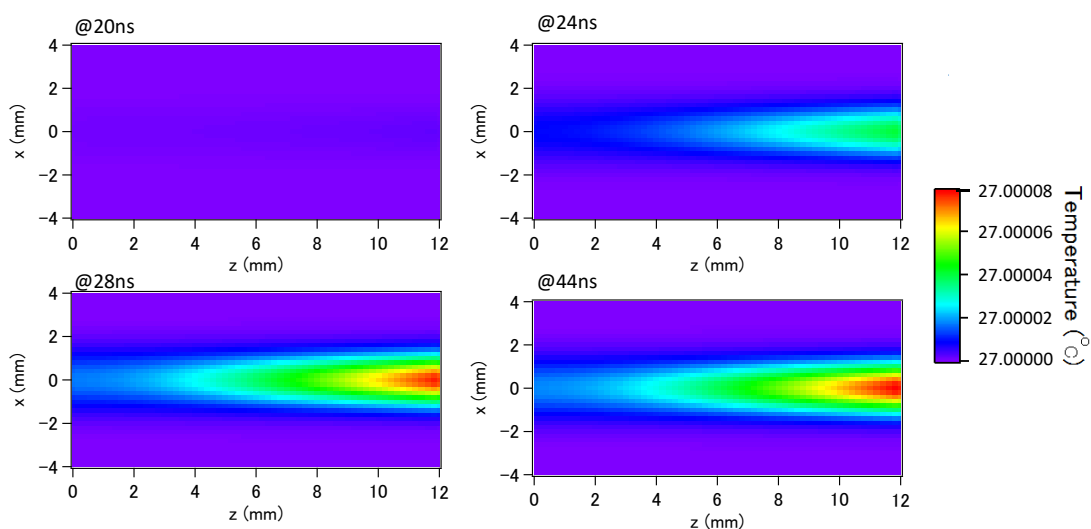


図 237 波長 440 nm、レーザ出力 9.1 mJ とした際の波長変換結晶の温度上昇

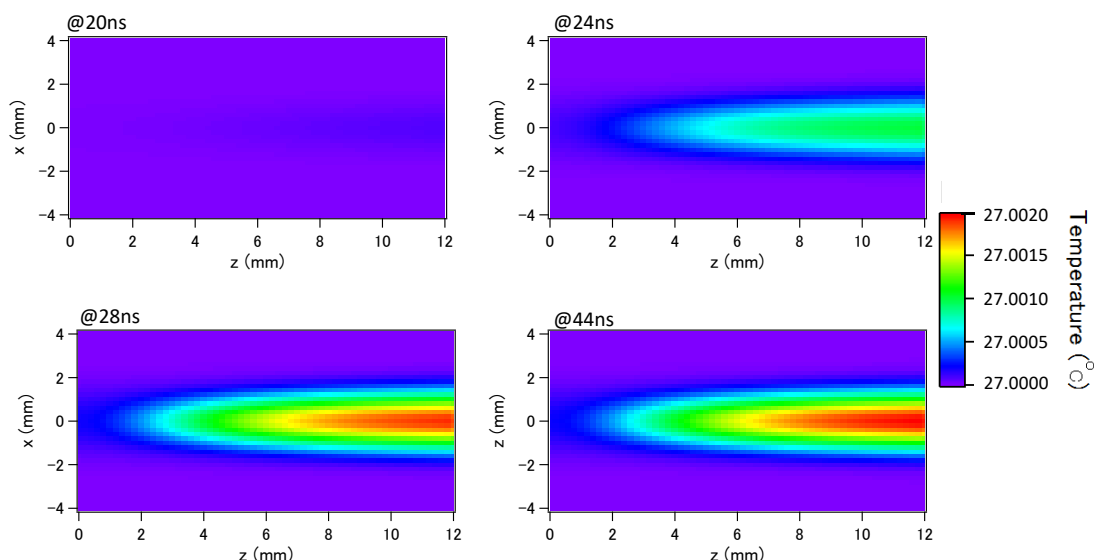


図 238 波長 440 nm、レーザ出力 100 mJ とした際の波長変換結晶の温度上昇

3-a-2-5 波長変換におけるパルス幅、ビーム径の影響評価と出力特性

図 239 に Opolette355 のパルス幅 6 ns、ビーム半径 2 mm を変化させた際の波長変換の出力を示す（波長 440 nm、レーザ出力 9.1 mJ）。図 239(a) はビーム半径は 2 mm で一定として、パルス幅を変化させた際の波長 220 nm のレーザ出力である。パルス幅を短くすると、ピーク強度が大きくなるために非線形効果である波長変換が起きやすくなる。一方、図 239(b) はパルス幅は 6 ns として、ビーム半径を変化させた際の波長 220 nm のレーザ出力である。ビーム半径を小さくすると、単位面積当たりのレーザ出力が大きくなるために、非線形効果が起こりやすく波長変換が起こりやすくなる。

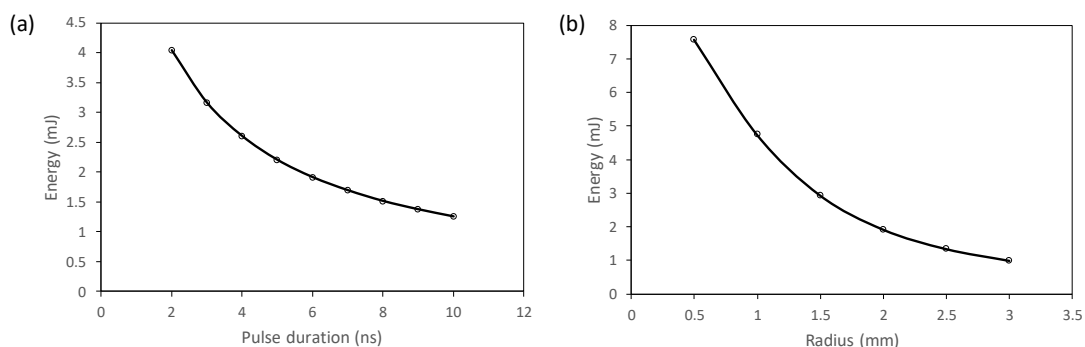


図 239 波長 440 nm、レーザ出力 9.1 mJ の波長変換における (a) パルス幅、(b) ビーム半径の影響評価

図 240 に波長 440 nm のレーザ出力と波長変換後の波長 220 nm の出力の関係を示す。Opolette355 の仕様であるパルス幅は 6 ns、ビーム半径は 2 mm とした。波長 440 nm の出力 20 mJ で波長 220 nm は 10 mJ 弱であるが、波長 440 nm の出力 60 mJ で波長 220 nm は約 40 mJ、波長 440 nm の出力 100 mJ では波長 220 nm で約 75 mJ である。波長 440 nm のレーザ出力が増加すると変換効率が良くなるのがわかる。

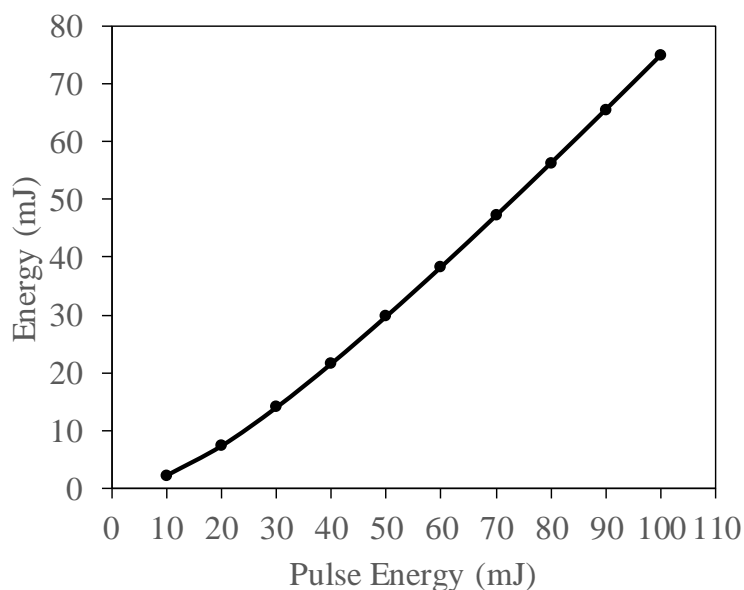


図 240 波長 440 nm のレーザ出力と波長変換後の波長 220 nm の出力の関係

3-a-2-6 深紫外波長可変レーザの波長変換

上記の深紫外波長シミュレーションコードを用いて、図 224 (a)で示した Opolette355 の波長 420~510 nm のレーザ出力から波長 210~255 nm に 2 倍波長変換した際のレーザ強度を計算した。このシミュレーションでは図 226 (b)で示した Opolette355 の実際の波長線幅を考慮している。

図 241 に(a)Opolette355 の波長 420 nm の線幅と(b)波長 210 nm に波長変換をした際の中心波長からの波長ずれ ($\Delta\lambda$) と波長変換効率の関係を示す。中心波長である 420 nm に位相整合条件を合わせるために、波長がずれると位相不整合となり変換効率が低下し、 ± 20 pm 離れると波長変換が生じないことがわかる。

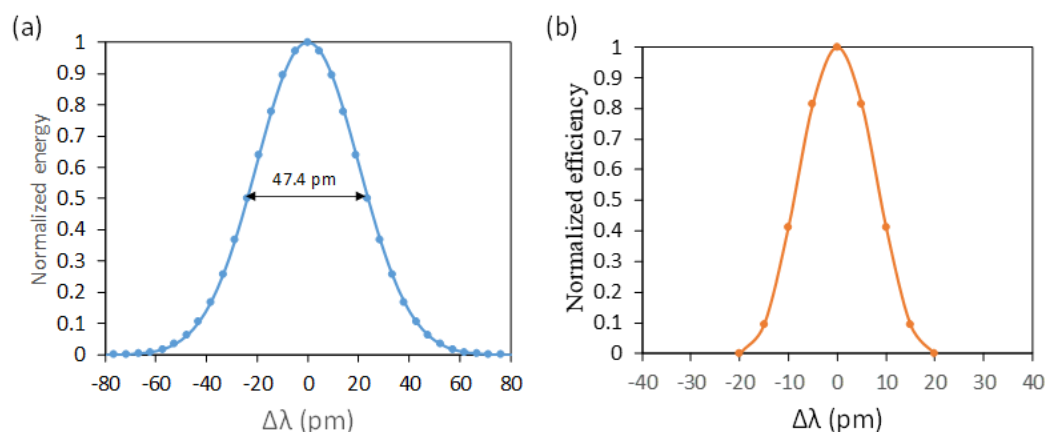


図 241 (a)Opolette355 の波長 420 nm の線幅と(b)波長 210 nm に波長変換をした際の中心波長からの波長ずれ ($\Delta\lambda$) と変換効率の関係

図 241 (b)に示した波長 420 nm での変換効率分布が中心波長から 20 pm 離れると 0 になる

ことに着目して、 ± 20 nm 以上のエネルギー分布は波長変換に寄与しないと仮定した。図 224(a) で示したパワーメータで測定したそれぞれの波長でのレーザー出力は全線幅の積分値に相当する。 ± 20 nm 以内の線幅分布の積分値に相当するレーザー出力が波長変換に寄与するとして、その ± 20 nm 以内のレーザー出力を「有効レーザー出力」として計算した。

図 242 に有効レーザー出力を用いて計算した波長変換後の出力と実験値の比較を示す。計算された波長変換後のレーザー出力は実験値とほぼ一致しており、線幅を考慮した有効レーザー出力を用いて深紫外波長レーザーの波長変換を評価することが可能であることがわかった。

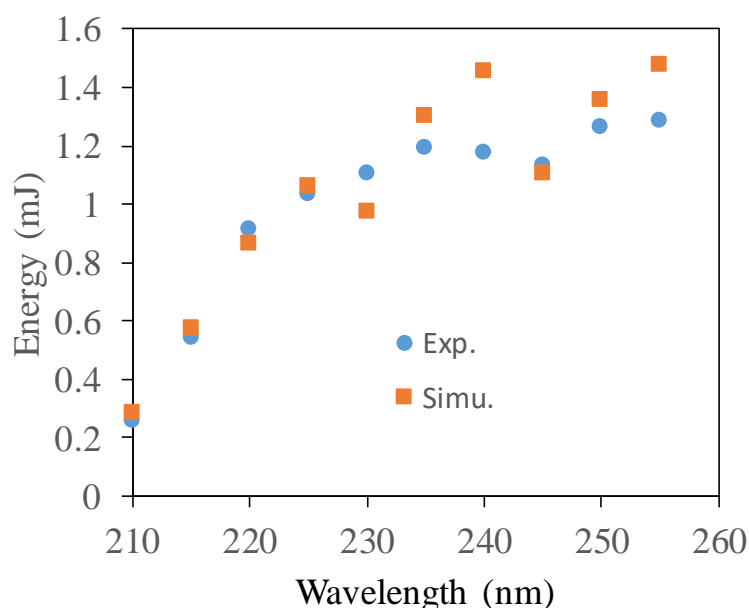


図 242 有効レーザー出力を用いた波長変換出力と実験値との比較

3-b 波長可変 Ti:S レーザを用いた深紫外光の発生実験

波長 700~1000 nm の広帯域で発振波長が可変であるチタンサファイア (Ti:S) レーザを波長変換する深紫外波長可変光源の光強度、パルス幅、波長可変領域、ビーム品質 (M^2 値、波面) など評価し、3-a に示した FDTD を用いた深紫外シミュレーションコードを波長可変 Ti:S レーザ用に改良し、パルスエネルギー、パルス幅について、深紫外光発生最適条件を検討した。また、この光源を用いて SO_2 の共鳴ラマン散乱測定も実施し、Ti:S レーザの共振器内にエタロンを挿入し、発振線幅を狭くした際に得られる SO_2 の共鳴ラマン測定に及ぼす影響も評価した。

3-b-1 波長可変 Ti:S レーザの高調波変換で発生させた深紫外光ビーム特性評価

波長 700~1000nm の広帯域で発振波長が可変である Ti:S レーザをベースとし、その第 2、第 3、第 4 高調波と波長変換して、深紫外波長領域で発振波長が可変なレーザー光を得るシステムについて評価した。

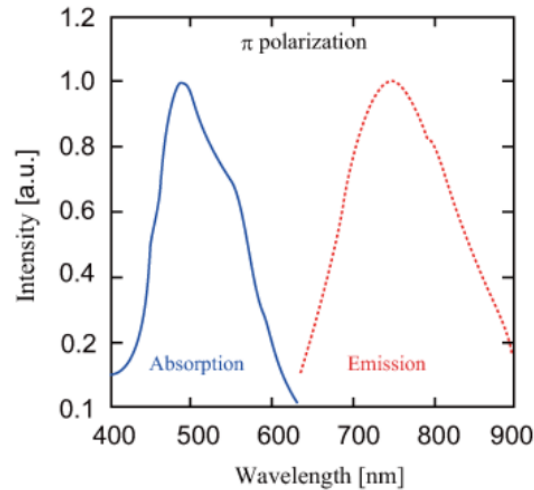


図 243 Ti:S の吸収・蛍光スペクトル (<https://optipedia.info/lsource-index/laser-index/lasers/solid/ti-sapphire/>より)

Ti³⁺:Al₂O₃(Ti:S) レーザは 1982 年に Moulton によって開発された。Ti:S は近赤外域での非常に広範囲な利得帯域幅を持ち、さらに母結晶であるサファイア結晶が機械的・化学的性質に優れ、YAG よりも熱伝導性が良いため、波長可変な高繰り返し・高出力レーザとして実用化が進められている。

図 243 に Ti:S の吸収・蛍光スペクトルを示す。蛍光スペクトルは 790 nm を中心に 500 nm にわたるスペクトル幅を持つため、レーザ共振器内に波長選択素子を挿入することにより、660～1100 nm の波長領域で、非常に広範囲な波長可変レーザが実現できる。また、490 nm 付近をピークとした広帯域な吸収スペクトルを持つために、Ar⁺イオンレーザ、Nd:YAG レーザの第 2 高調波、フラッシュランプなどの数多くの励起光源で励起可能である。しかし、Ti:S の蛍光寿命は 3.2 μs と短いために、高い励起フルーエンスが要求され、フラッシュランプ励起によるレーザ発振は難しい。近年、青色 LD 励起の研究も実施され始めているが、波長選別された青色 LD はまだ非常に高価であり、高出力化は実現されていない。本ライダ応用に関しては、ナノ秒程度のパルス幅を持ち、パルス出力は数 mJ 程度が求められているために、この仕様が達成可能な Nd:YAG の第 2 高調波で励起する波長可変 Ti:S レーザを導入し、深紫外波長領域でのビーム特性を評価した。

図 244 に波長可変 Ti:S レーザを用いた深紫外波長可変レーザシステムを示す。システム全体は LOTIS TII 社製で、右より、励起用ナノ秒パルスレーザ (LS-2134N)、波長可変 Ti:S+第 2 高調波波長変換ユニット (LT-2211N-FP)、第 3、第 4 高調波波長変換ユニット (HG-TF Unit) から構成される。励起用ナノ秒パルスレーザは波長 532 nm、パルス幅 15 ns、出力 150 mJ、繰り返し 15 Hz である。図の赤色の←の位置から、Ti:S レーザの基本波が、水色の←の位置から第 2 高調波、青色の←の位置から第 3 高調波、紫色の←の位置から第 4 高調波が出射される。LT-2211N-FP、LS-2134N、HG-TF Unit の大きさは、それぞれ、490×266×186 mm、600×274×186 mm、328×236×186 mm であり、それに発振波長、波長変換結晶の角度を調整するマイクロメータ部分が付属している。レーザの光軸の高さは約 153 mm である。LS-2134N には電源 (391×364×192 mm)、冷却システム (391×364×280 mm)、コントローラ (105×175 mm) が付属しており、最大消費電力は 750 VA である。第 2、第 3、第 4 高調波の波長変換結晶には BBO 結晶が採用され、

結晶の大きさはそれぞれ、 $5.3 \times 8.75 \times 7.35$ mm、 $5 \times 8 \times 7$ mm、 $5 \times 8 \times 5.3$ mm である。LS-2134N、HG-TF Unit はパルスレーザと波長変換結晶の温調用の配線がつながっており、第2、第3、第4高調波の波長変換結晶の温度は、それぞれ 45、45、55°C である。BBO 結晶の光学定数は温度によってあまり変化しないので、この温調は結晶の結露防止のためである。また、LT-2211N-FP によって発振する基本波のレーザ線幅は、エタロンを挿入することで 5 pm 以下にすることも可能である。

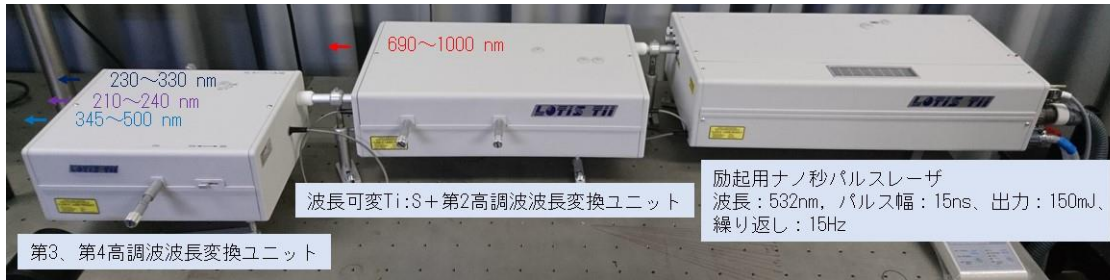


図 244 波長可変 Ti:S レーザを用いた深紫外波長可変レーザシステム

3-b-1-1 光強度の計測

波長可変 Ti:S レーザを用いた深紫外波長可変レーザのレーザ出力評価には、オフィール社製パワーメータである 3A-P-A1 を用いた。基本波のビーム径 ($1/e^2$) が 1.5 mm 程度と小さく、パワーメータを損傷する危険性があったことから、焦点距離 75 mm の合成石英製のレンズでビーム径を広げてパワーメータに入射させ、出力測定を実施した。このレンズを挿入することによる光強度の変化はほとんどなかったために、光強度計測での補正は実施していない。

図 245 に波長可変 Ti:S レーザを用いた深紫外波長可変レーザのレーザ出力測定結果を示す。レーザ出力は、各レーザ波長で、連続して 5 回の測定を実施し、5 回測定の平均値をグラフにプロットした。5 回測定の標準偏差は誤差バーとして示している。

基本波 (波長 710~940 nm) では、波長 820 nm で 28.0 mJ のピーク出力を持ち、波長 820 nm から離れるにつれて緩やかに出力が減少する。発振可能波長範囲の両端である 690、940 nm などでは発振がかなり不安定であった。波長 870 nm 付近でレーザ共振器の出力ミラーを交換する必要があり、ミラーの特性の違いから長波長側では、レーザの出力低下が見られる。第 2 高調波 (波長 360~465 nm) では、波長 410 nm で 13.7 mJ のピーク出力を持ち、中心波長からの強度減衰は基本波に比べて少し急峻に減少している。第 3 高調波 (波長 235~300 nm) では波長 273 nm で 2.68 mJ のピーク出力を持ち、265~277 nm 付近までフラットな形状を示す。第 4 高調波 (波長 207~224 nm) では波長 214 nm で 1.49 mJ のピーク出力を持ち、210~216 nm 付近までフラットな形状を示す。短波長側で安定してレーザが発振できたのは、207.5 nm 程度までであった。

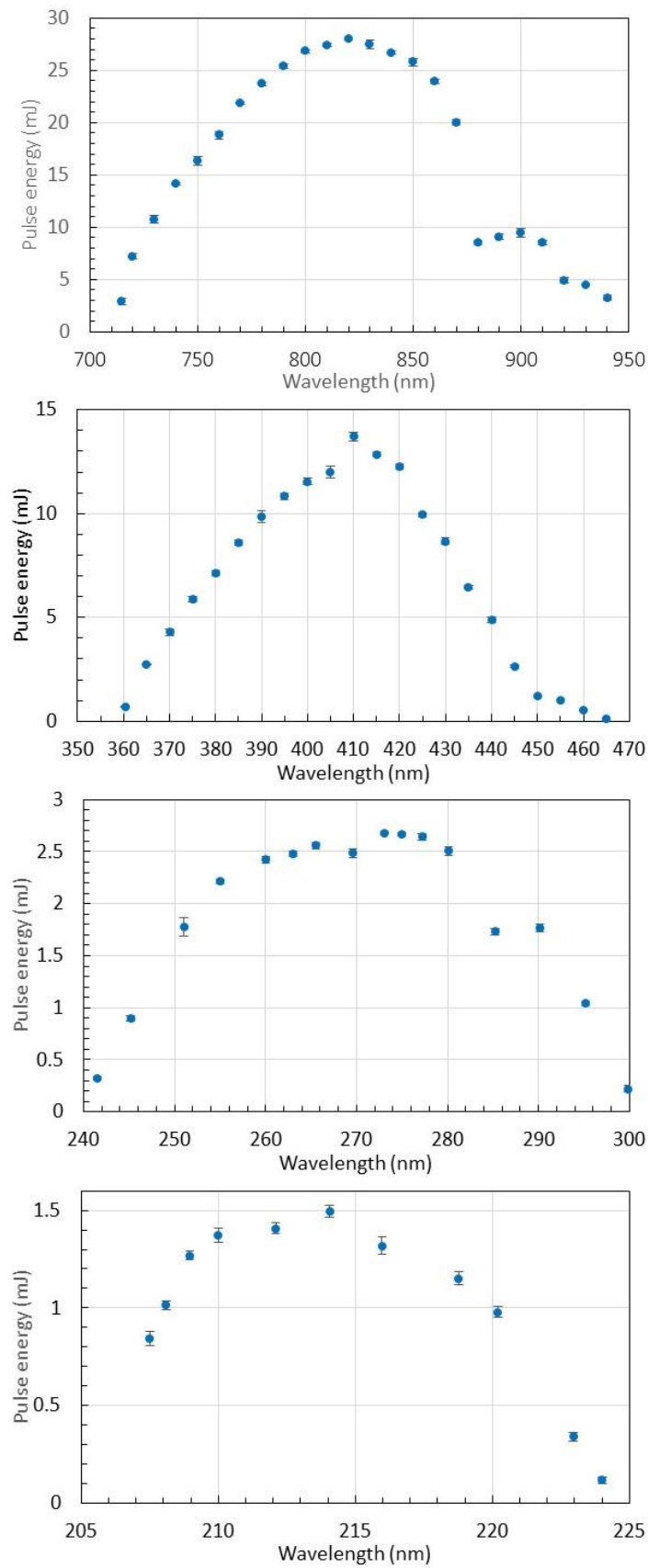


図 245 波長可変 Ti:S レーザを用いた深紫外波長可変レーザーのレーザー出力

3-b-1-2 パルス幅の計測

レーザパルス幅の測定には、Thorlabs 社製のフォトダイオード DET10A/M と Tektronix 社製ミックスド・シグナル・オシロスコープ MS054 を利用した。パルス波形は 100 回平均信号で評価した。図 246 に波長可変 Ti:S レーザを用いた深紫外波長可変レーザのパルス幅測定結果を示す。基本波では、波長 800 nm では最もパルス幅が短い 15.0 ns を示し、750 ~850 nm 程度までパルス幅は 20 ns 以下である。750 nm 以下、850 nm 以上ではパルス幅は増加する傾向を示した。

図 247 に波長可変 Ti:S レーザを用いた深紫外波長可変レーザのパルス幅が短い波長である 800 nm、パルス幅が長くなり始めた波長である 880 nm でのパルス幅測定結果を示す。波長 800 nm は半値幅 15.0 ns のきれいなパルス波形を示すが、880 nm ではパルス波形にビートが見られる。これは、中心波長から離れた波長領域では、レーザ発振が不安定になり他の発振モードが立ったためではないかと考えられる。

第 2 高調波でのパルス幅の波長依存性は、基本波の場合と似た形状を示すが、波長 405 nm で最も短いパルス幅である 13.8 ns を示すように、基本波と比べて少しパルス幅が短くなっている。第 3 高調波では 18 ns 程度、第 4 高調波では 15 ns 程度と波長可変領域であまり変化がないことがわかった。第 3、第 4 高調波に波長変換することでパルス幅が短くなる傾向を予想していたが、基本波、第 2 高調波と比べて同程度のパルス幅を示すことがわかった。

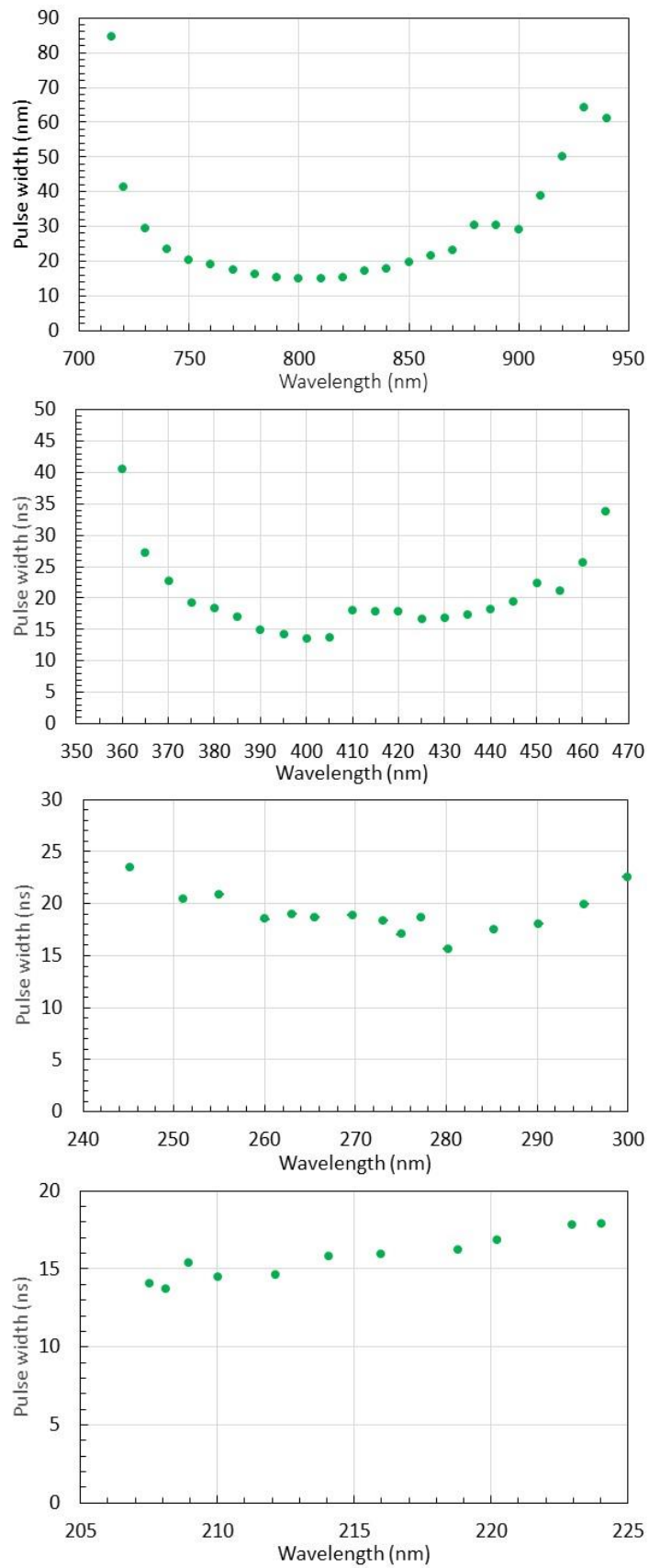


図 246 波長可変 Ti:S レーザを用いた深紫外波長可変レーザーのパルス幅

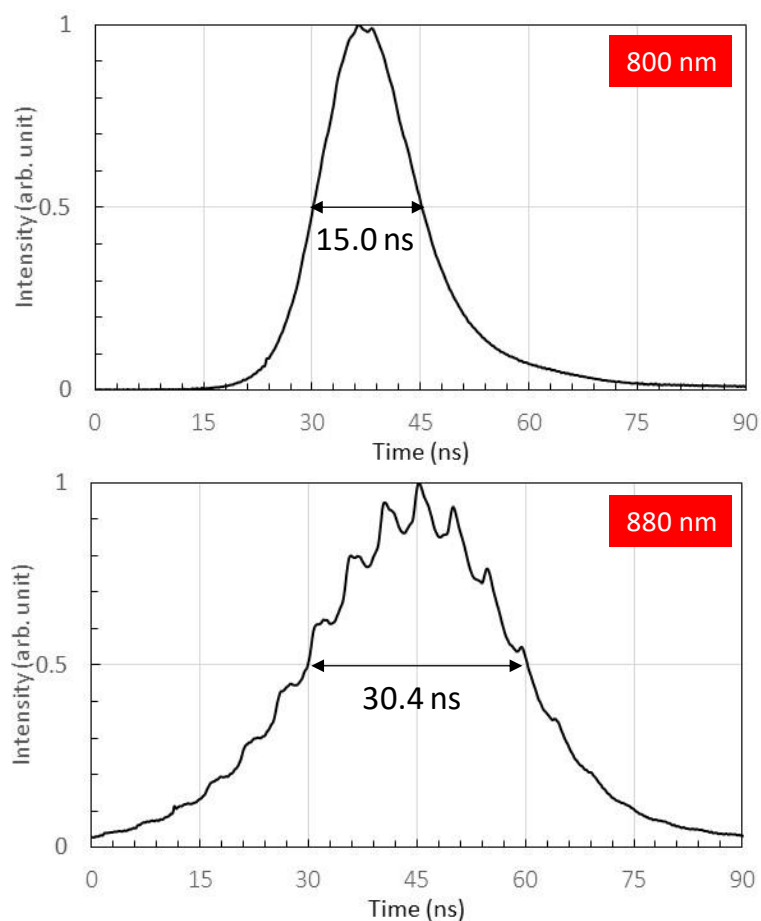


図 247 波長可変 Ti:S レーザを用いた深紫外波長可変レーザのレーザ出力の 800、880 nm でのパルス幅

3-b-1-3 中心波長・線幅の計測

波長可変 Ti:S レーザを用いた深紫外波長可変レーザの発振線幅の測定には、ハイフィネス社製のスペクトラムアナライザ LSA UV-II/VIS を利用した。

図 248 に波長可変 Ti:S レーザを用いた深紫外波長可変レーザの発振線幅測定結果を示す。光強度測定で使った焦点距離 75 mm の凹レンズを使い、ビーム径を大きくして、光ファイバに直接入射させ、中心波長・線幅を測定した。同一条件での 5 回の繰り返し測定を実施した。

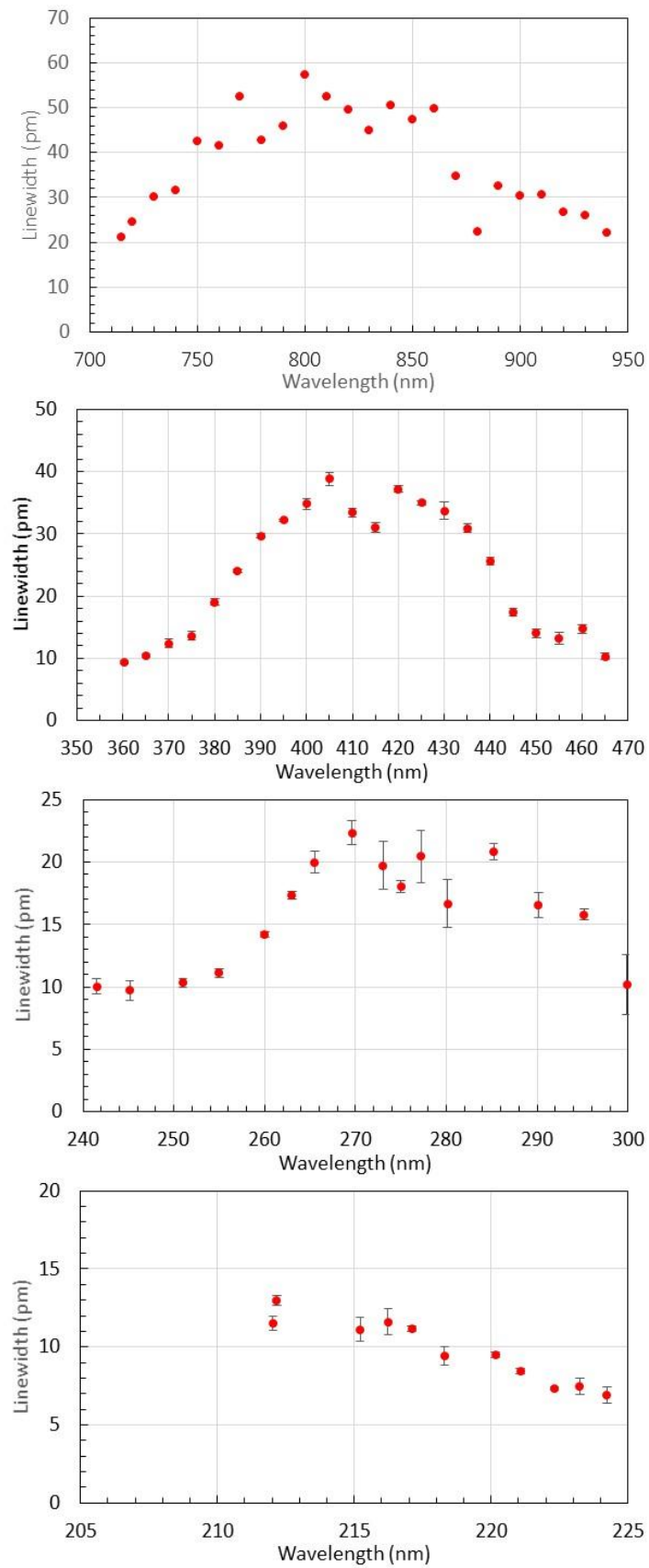


図 248 波長可変 Ti:S レーザを用いた深紫外波長可変レーザーの発振線幅

レーザー出力が安定している領域での基本波の線幅は 50 pm 程度であり、第 2 高調波では 30

～40 pm、第3高調波では20 pm程度、第4高調波では10 pm程度である。第4高調波の測定では、212 nm以下の波長域ではエラーが出て測定が実施できなかった。第3、第4高調波の測定ではマルチモードファイバ補正を実施しているため、測定精度が悪い可能性があるが、波長変換を実施することで、発振線幅は短くなる傾向を示すことがわかった。

3-a-1-3 に示した光パラメトリック方式の深紫外波長可変レーザー Opolette355 の線幅は420 nmで50 pm程度であった。これに比べて、波長可変Ti:Sレーザーを用いた深紫外波長可変レーザーのほうが発振線幅が狭いことがわかる。さらにTi:Sレーザーはエタロンを入れることで線幅を狭くすることが可能であるために、発振線幅が短いほうが効果的な応用に最適であることがわかった。

3-b-1-4 ビーム品質 (M^2 値、波面) の計測

波長可変Ti:Sレーザーを用いた深紫外波長可変レーザーの基本波、第2、第3、第4高調波について、波長800、400、266、210 nmで、出力ビームの品質評価を行った。ビーム品質の評価指数には M^2 値を用いた。また、深紫外波長変換の際に結晶に入射させるビームの波面が歪んでいると、波長変換効率を低下させることが考えられるために、波長800、400 nmでは、出力ビームの波面歪みも測定した。

図 249 に波長可変Ti:Sレーザーを用いた深紫外波長可変レーザーの800、400、266、210 nmでの M^2 値測定結果を示す。測定はThorlabs社製の M^2 測定システム (M2MS-BC106UV-AL(M)) を用いた。グラフではY方向でのビーム径が最小となる位置を原点0としており、集光ビームプロファイルの撮影は5 mm間隔で200 mmに渡って実施した。シングルショットのビームプロファイルから2次モーメント(分散)を計算し、ビーム幅を算出した。このビーム幅測定から広がり角 θ を求め、 M^2 値が求められる。この測定システムの推奨波長範囲は250～350 nmであるが、可視域でもノイズが少し大きくなるものの、測定が可能である。 M^2 測定システムでは、検出するCCDカメラに直接レーザーを入射させる必要があるために、光路に $\lambda/2$ 波長板とポラライザーからなる減衰系とNDフィルタを複数枚挿入することでCCDカメラの飽和を防いでいる。

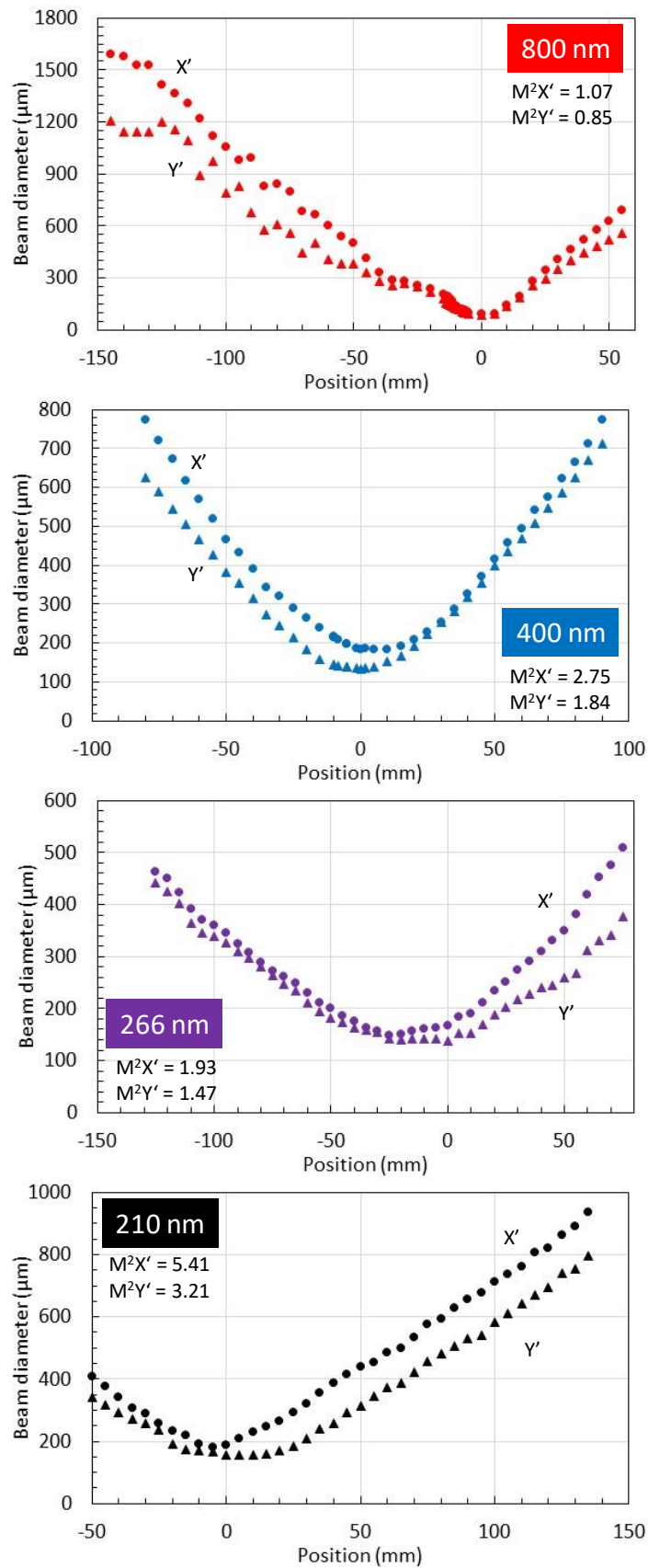


図 249 波長可変 Ti:S レーザを用いた深紫外波長可変レーザーの M^2 値

波長 800 nm での測定は実施できたが、X 方向、Y 方向の M^2 値はそれぞれ、1.07、0.85 と

なり、Y方向で測定結果が1未満となり測定が不確かである可能性がある。これは、評価するソフトウェアが対応できていないことに起因するのではないかと考えられる。

波長 400 nm では X 方向、Y 方向の M^2 値はそれぞれ、2.75、1.84、波長 266 nm では X 方向、Y 方向の M^2 値はそれぞれ、1.93、1.47、波長 210 nm では X 方向、Y 方向の M^2 値はそれぞれ、5.41、3.21 であった。3-a で示した Opolette355 に比べて M^2 値がかなり良いことがわかった。

図 250、図 251 に波長可変 Ti:S レーザを用いた深紫外波長可変レーザーの波長 800 nm、400 nm における高速シャックハルトマン波面センサによる波面歪み、ゼルニケ多項式測定結果を示す。波長可変 Ti:S レーザを用いた深紫外波長可変レーザーの波面の評価には、Thorlabs 社製の高速シャックハルトマン波面センサ WFS20-5C/M を利用した。

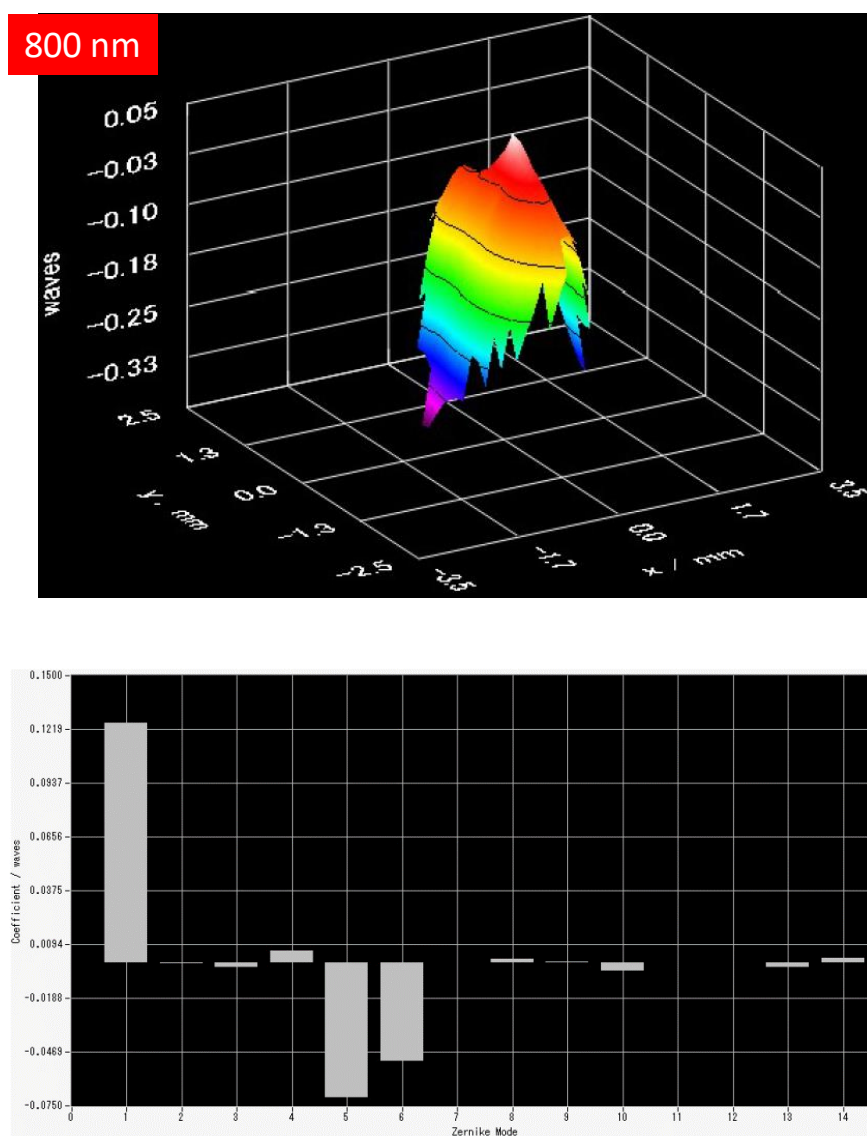


図 250 波長可変 Ti:S レーザを用いた深紫外波長可変レーザーの 800 nm での
(上) 波面歪みと (下) ゼルニケ多項式係数

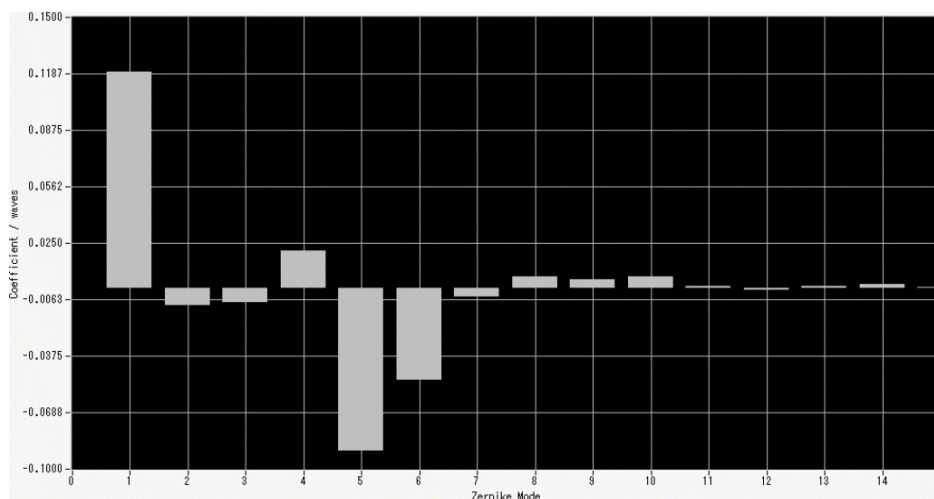
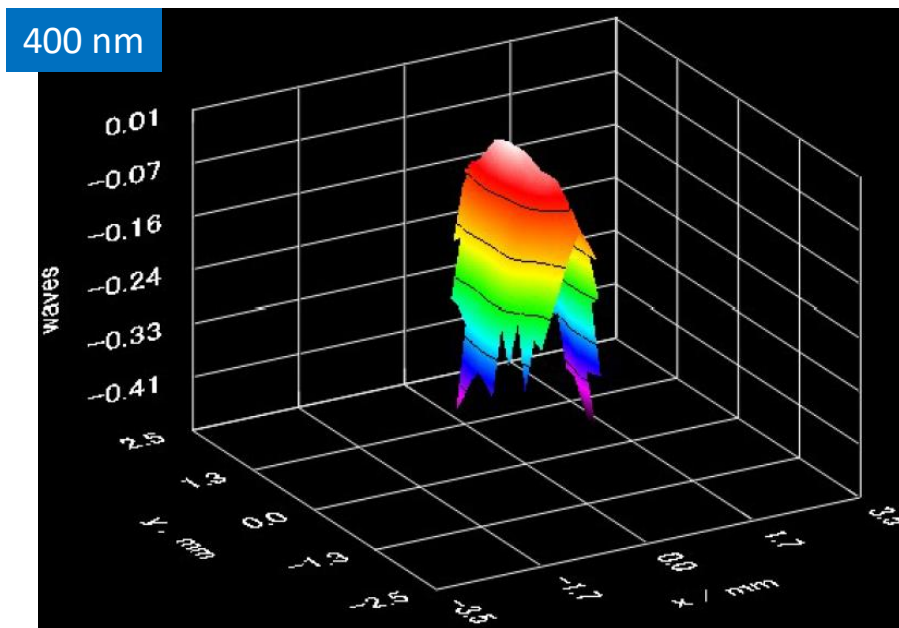


図 251 波長可変 Ti:S レーザを用いた深紫外波長可変レーザーの 400 nm での
(上) 波面歪みと (下) ゼルニケ多項式係数

図 250、図 251 の上図が波面歪みの測定結果である。波面収差の符号は、理想波面よりも実波面のほうが遅れている場合を正、進んでいる場合を負で表す。波長 800、400 nm ではビーム中心部は周辺部分と比べてそれぞれ、 $+0.384\lambda$ ($\lambda = 800$ nm) (RMS : 0.090)、 $+0.467\lambda$ ($\lambda = 400$ nm) (RMS : 0.118) であるため、それぞれ 0.384λ 、 0.467λ だけ波面が遅れていることがわかる。3-a に示した Opolette355 の場合、ビーム中心部は周辺部分と比べて 1.491λ ($\lambda = 500$ nm) だけ波面が遅れていたため、波長可変 Ti:S レーザを用いた深紫外波長可変レーザーのほうが、波面の遅れが小さいことがわかる。

図 250、図 251 の下図に波長可変 Ti:S レーザを用いた深紫外波長可変レーザーの波長 800 nm、400 nm における高速シャックハルトマン波面センサによるゼルニケ多項式測定結果を示す。本高速シャックハルトマン波面センサで求められるゼルニケモードは表 40 に示してある。第 1 項と第 5 項で大きな値を示しており、それぞれピストンとデフォーカスである。ピストン項は定数項であり結像に関係しないが、デフォーカスは光軸方向へのずれを表して

おり、視野内の各点の結像についてこの項の係数が異なる場合、視野内での光軸方向の像面は一定ではないことがわかる。

3-a-1-4 に示した 0polette355 の場合も同じようなゼルニケ多項式の分布を示し、第 5 項の係数は -0.267 (500 nm) であった。波長可変 Ti:S レーザを用いた深紫外波長可変レーザの第 5 項の係数は -0.081 (800 nm)、 -0.090 (400 nm) であり、Ti:S レーザのほうが、デフォーカスが小さく、ビームの波面が良いことがわかった。

3-b-2 深紫外光への波長変換過程のシミュレーション

3-b-2-1 第 2 高調波発生

本解析では、3-a-2-1 に示した第 2 高調波発生の原理に基づいて、Ti:S の深紫外波長変換に用いられているタイプ I の BBO 結晶に応じた位相整合条件を利用した。図 252 に第 2 高調波への波長変換のシミュレーションモデルを示す。BBO 結晶の伝搬方向の厚さは 7.35 mm、結晶の入射面の幅は 5.3 mm である。結晶の入射面の幅、伝搬方向の厚さは、それぞれを 40、60 セグメントに分割して計算を実施した。また、レーザのパルス形状、ビーム断面の強度分布はガウシアン分布と仮定した。

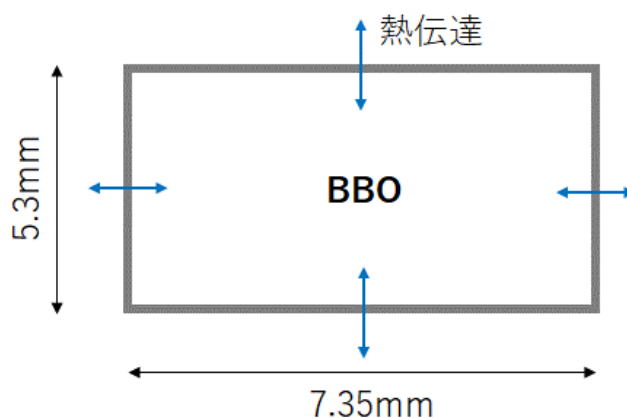


図 252 第 2 高調波波長変換シミュレーションモデル

作成した波長変換シミュレーションコードにより第 2 高調波への波長変換を計算した。基本波のパルスエネルギー、パルス幅にはそれぞれ図 253、図 254 に示した実験値を利用した。ビームサイズは基本波の 800 nm で測定した半径 0.75 mm とした。これらのパラメータを使ってシミュレーションを実施した結果を図 255 に示す。比較のために、実験結果も同図に描いている。この図より、実験値とシミュレーション結果はほぼ一致している。

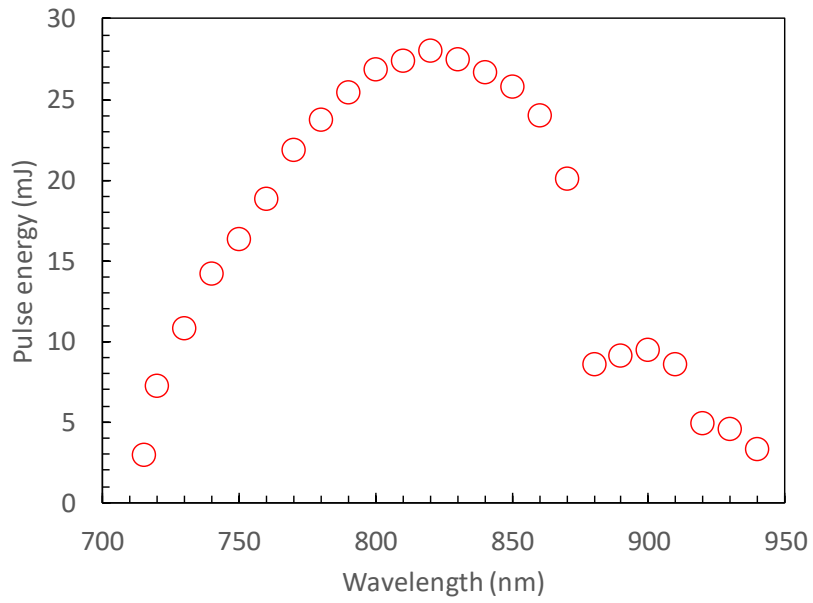


図 253 パルスエネルギーの波長依存性 (実験値)

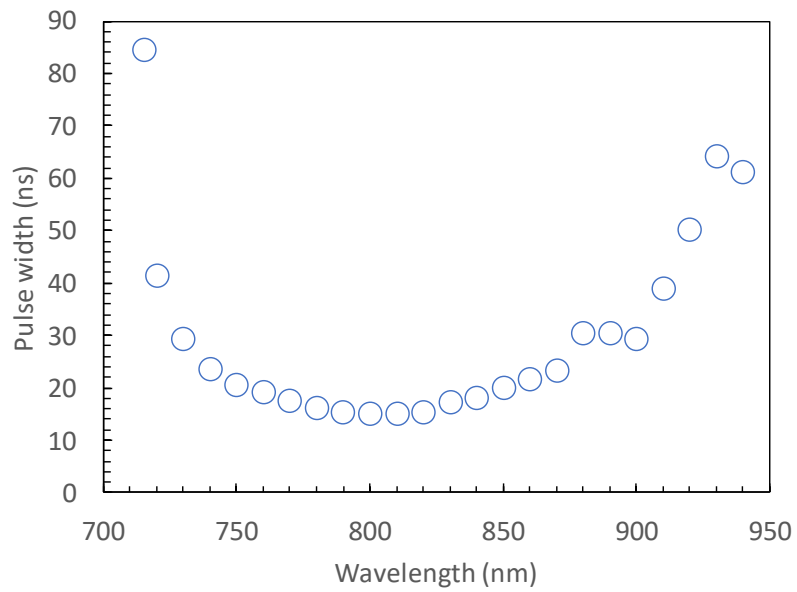


図 254 パルス幅の波長依存性 (実験値)

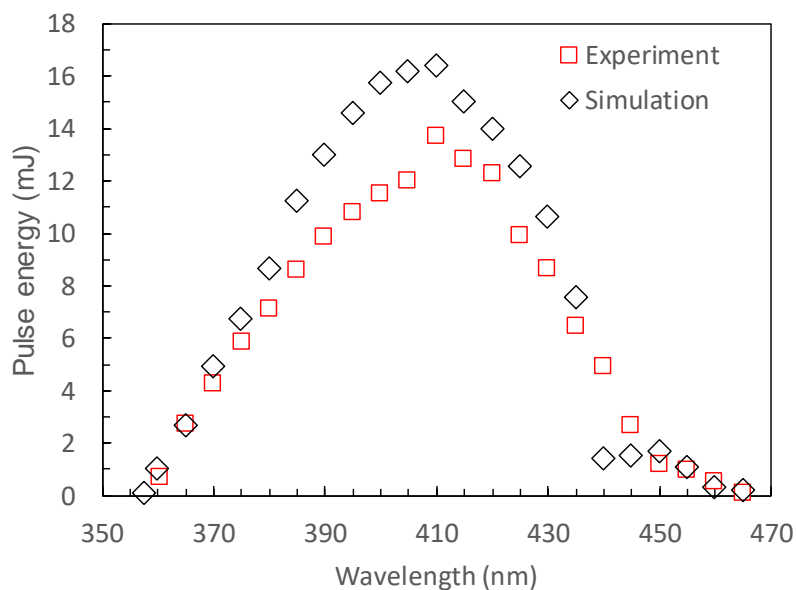


図 255 第 2 高調波発生シミュレーション結果と実験値

また、波長変換による発熱シミュレーション結果を図 256 に示す。基本波の波長は 820 nm とし、パルス中心時刻の結果である。結晶の初期温度は実機の結晶温度である 45°C とした。レーザは図の左側から入射している。波長変換結晶は基本波より第 2 高調波に対する吸収率が大きいため、第 2 高調波の成長とともに結晶の下流側（図の右側）で発熱が大きくなるが、その温度上昇は 0.006°C とかなり小さい。基本波と第 2 高調波のパルスエネルギーが低いため、発熱効果はあまりないことを確認した。

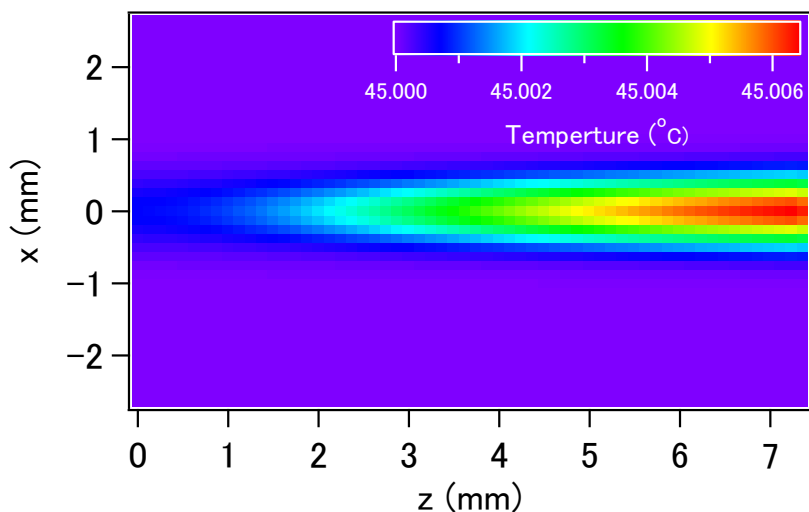


図 256 温度分布計算例（初期温度 45°C）

3-b-2-2 第 3 高調波発生

基本波と第 2 高調波を同時に波長変換結晶に通過させると、非線形光学の効果で第 3 高調波が発生する。この場合、基本波、第 2 高調波、ならびに第 3 高調波は位相整合の条件を満たす必要がある。前述の第 2 高調波発生と同じように、異常光屈折率の伝搬角度依存性を利

用して位相を揃える。

本研究の解析では、BBO 結晶に応じた、(3.9)式で与えられるタイプ I と呼ばれる第 3 高調波波長変換の位相整合条件を利用した [58] [59]。

$$3n_{3\omega}^e = 2n_{2\omega}^o + n_{\omega}^o \quad (3.9)$$

ここで、 $n_{3\omega}^e$ 、 $n_{2\omega}^o$ 、 n_{ω}^o はそれぞれ第 3 高調波の異常光、第 2 高調波、ならびに基本波の常光に対する屈折率である。第 3 高調波変換では、図 257 に示すように、基本波を第 2 高調波に変換してから、残った基本波と第 2 高調波を利用して第 3 高調波に変換する。基本波は非線形結晶の常光軸方向に偏光して入射させると、第 2 高調波は異常光軸方向に偏光して出てくる。そのあと、光学素子を利用して第 2 高調波の偏光方向を変え、残った基本波と一緒に第 3 高調波変換用の結晶に入射する。

結晶内部で発生する波長変換の基本方程式は、前述のカプリング方程式(3.4)～(3.6)と同じである。第 3 高調波変換では、 E_1 と E_2 は図 257 に示した基本波と第 2 高調波の常光、 E_3 は第 3 高調波の異常光に対応する。 Δk は波数の不整合を示し、光線の伝搬方向の位相整合角からのずれ角 $\Delta\theta$ と温度の上昇 ΔT に依存する。第 3 高調波変換の場合は下式で与えられる。

$$\Delta k = \frac{\omega}{c} \left(3n_{e(3\omega)}(\Delta\theta, \Delta T) - 2n_{o(2\omega)}(\Delta\theta, \Delta T) - n_{o(\omega)}(\Delta\theta, \Delta T) \right) \quad (3.10)$$

前述の第 2 高調波変換のように、これらの微分方程式を有限要素法によって解き、発熱効果を含めて波長変換効率を評価した。図 258 に第 3 高調波波長変換のシミュレーションモデルを示す。第 3 高調波変換用 BBO 結晶の伝搬方向の厚さは 7 mm、結晶の入射面の幅は 5 mm である。結晶の入射面の幅、伝搬方向の厚さは、それぞれ 40、60 セグメントに分割して計算を実施した。

作成した波長変換シミュレーションコードにより第 3 高調波変換を計算した。基本波のパラメータには図 253 と図 254 に示した実験値を利用した。第 2 高調波変換により得られた第 2 高調波と残った基本波を使って第 3 高調波変換を計算する。第 3 高調波変換においても、ビーム半径は 0.75 mm とした。まず、理想的な入射条件（位相整合角ずれなし）で、これらのパラメータを使ってシミュレーションを行った。第 3 高調波シミュレーション結果と実験値を図 259 に示す。計算結果は実験値よりかなり大きな出力を示すことがわかった。

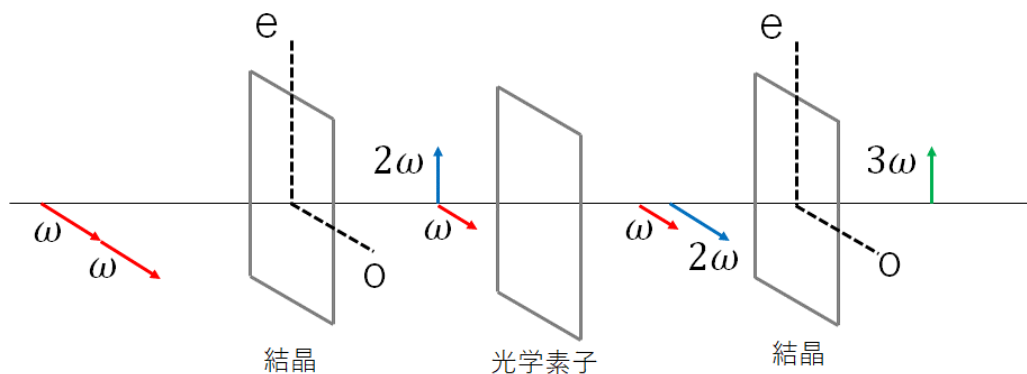


図 257 第3高調波波長変換 Type I スキーム

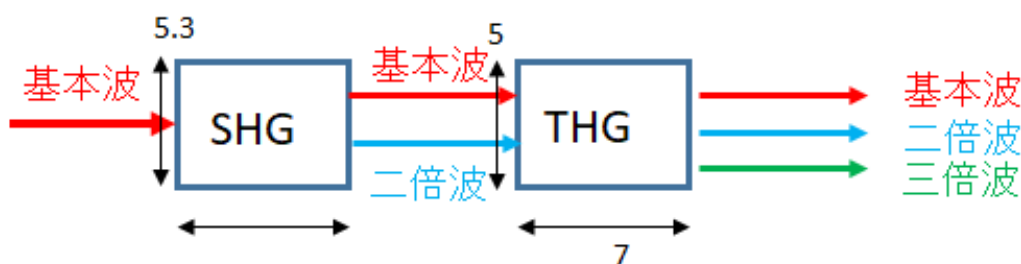


図 258 第3高調波波長変換シミュレーションモデル

第2高調波発生の場合には入射ビームは基本波だけなので、波長変換結晶の角度を理想的な位相整合角に調整することが容易であるが、第3高調波発生の場合には波長の異なる基本波と第2高調波の二つのビームを波長変換結晶に入射させる必要があり、波長の異なる二つのビームの屈折角の違いなどによってビームがわずかにずれるため、理想的な位相整合角の調整が難しいのではないかと考えられる。

図 260 は第3高調波への変換過程で、理想的な位相整合角条件から 0.135 mrad ずれたと仮定した場合の計算結果である。位相整合角からのわずかなずれにより、波長変換出力が大幅に減少することがわかる。実際の第3高調波発生実験では、第3高調波の出力が最も大きくなる結晶角度に調整しているが、基本波、第2高調波が結晶に同軸ではなく、ずれて入射することによって理論的な値よりかなり小さい出力になったのではないかと考えられる。

図 261 に第3高調波発生における温度分布の計算例を示す。基本波の波長は 820 nm、第2高調波の波長は 410 nm であり、波長 273 nm の第3高調波が発生した際の計算結果である。計算結果はパルス中心時刻の結果であり、結晶の初期温度は実機の結晶温度である 45°C とした。第2高調波の光吸収が大きいために、図 256 の第2高調波発生時の温度分布結果とは異なり、レーザが左側から入射した直後 ($z = 0$ mm) から温度上昇が見られるが、温度上昇は 0.006~0.007°C とかなり小さい。第3高調波波長変換においても、それぞれのレーザ光のパルスエネルギーが低いため、発熱効果はあまりないことを確認した。

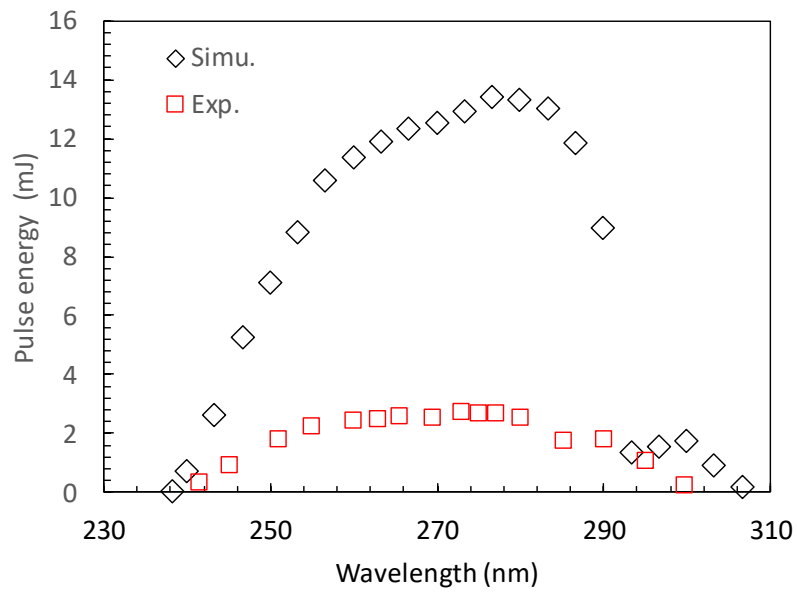


図 259 第3高調波シミュレーション結果と実験値（位相整合角ずれなし）

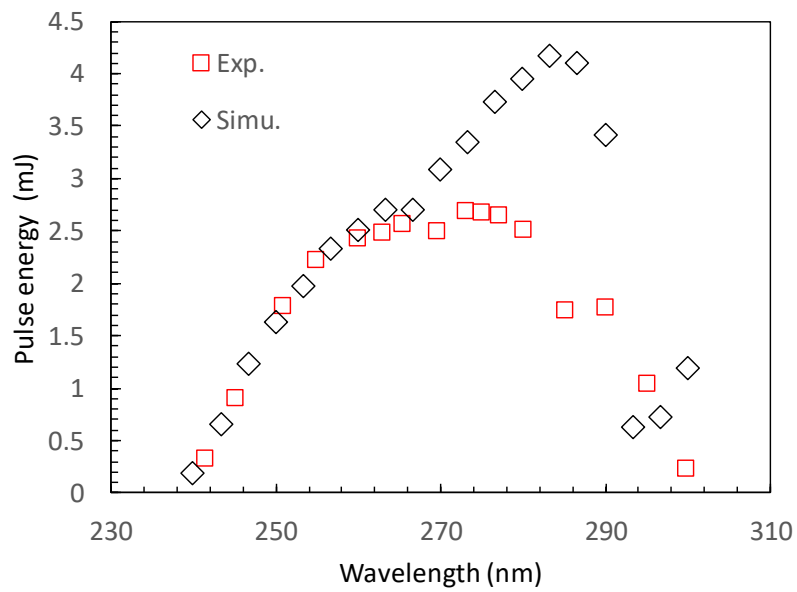


図 260 第3高調波シミュレーション結果と実験値（位相整合角ずれあり）

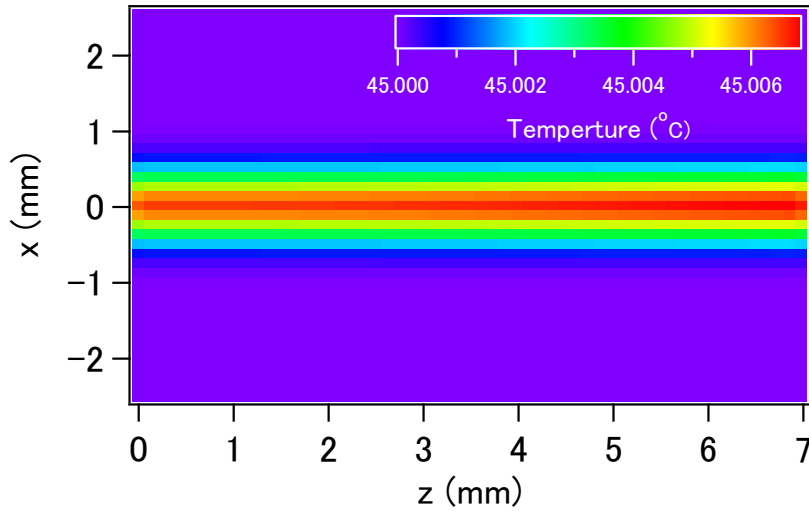


図 261 温度分布計算例 (初期温度 45°C)

3-b-2-3 第 4 高調波発生

第 2 高調波を波長変換結晶に入射させることによって、非線形光学の効果で第 2 高調波の 2 倍である第 4 高調波を発生させることが可能である。この場合、第 2 高調波、第 4 高調波は位相整合条件を満たす必要があり、前述の第 2 高調波発生と同様に、異常光屈折率の伝搬角度依存性を利用して位相を揃える。

本研究の解析では、BBO 結晶に応じた、(3.11)式で与えられるタイプ I と呼ばれる第 4 高調波波長変換の位相整合条件を利用した。

$$n_{4\omega}^e = n_{2\omega}^o \quad (3.11)$$

ここで、 $n_{4\omega}^e$ と $n_{2\omega}^o$ はそれぞれ第 4 高調波の異常光、第 2 高調波の常光に対する屈折率である。第 4 高調波変換では、図 262 に示すように、第 2 高調波は非線形結晶の常光軸方向に偏光して入射し、第 4 高調波は異常光軸方向に偏光して出てくる。

結晶内部で発生する波長変換の基本方程式は、前述のカプリング方程式(3.4)～(3.6)と同じである。第 4 高調波変換には、 E_1 と E_2 は図 262 に示した第 2 高調波の常光、 E_3 は第 4 高調波の異常光に対応する。 Δk は波数の不整合を示す、光線の伝搬方向の位相整合角からのずれ角 $\Delta\theta$ と温度の上昇 ΔT に依存する。第 4 高調波変換の場合は下式で与える。

$$\Delta k = \frac{4\omega}{c} \left(n_{e(4\omega)}(\Delta\theta, \Delta T) - n_{o(2\omega)}(\Delta\theta, \Delta T) \right) \quad (3.12)$$

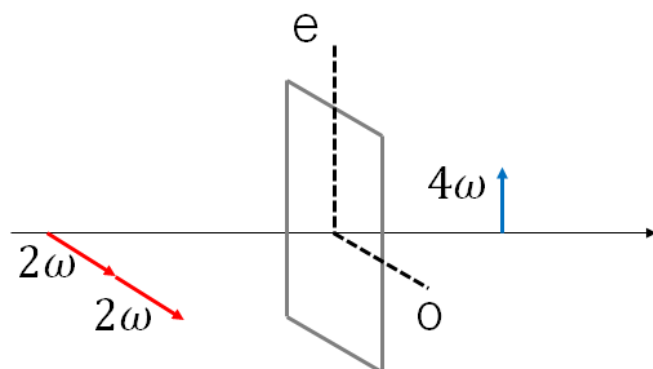


図 262 第 4 高調波波長変換 Type I スキーム

前述の第 2 高調波変換のように、これらの微分方程式を有限要素法によって解き、発熱効果を含んだ波長変換効率を評価した。図 263 に波長変換のシミュレーションモデルを示す。第 4 高調波変換用の BBO 結晶の伝搬方向の厚さは 5.3 mm、結晶の入射面の幅は 5 mm である。結晶の入射面の幅、伝搬方向の厚さは、それぞれ 40、60 セグメントに分割して計算を実施した。

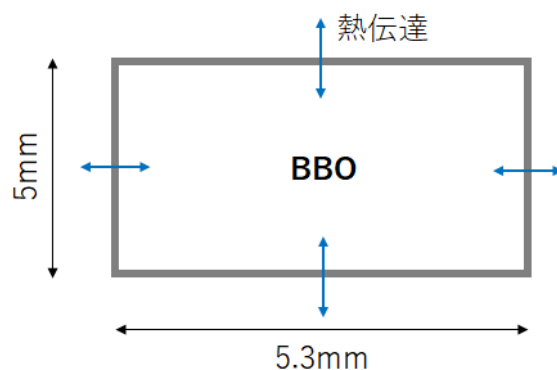


図 263 第 4 高調波波長変換シミュレーションモデル

作成した第 4 高調波波長変換シミュレーションコードにより第 4 高調波変換を計算した (図 264)。図 259 の第 3 高調波の波長変換シミュレーションとは異なり、第 4 高調波波長変換では実験値と大きく異ならず、ほぼ一致していることがわかる。実験値より少し小さいのは、波長変換シミュレーションのパラメータとして用いているビーム径などが実際のレーザビームと多少異なっていることに起因するのではないかと考えられる。

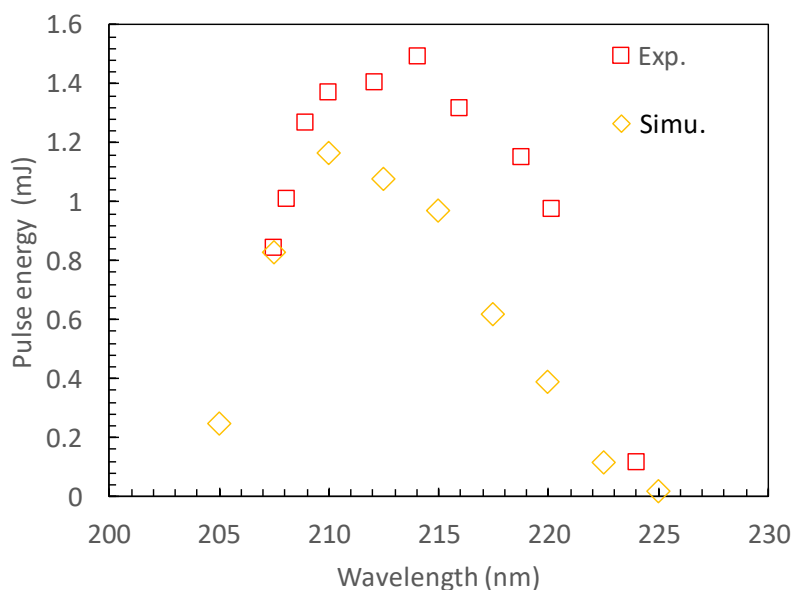


図 264 第 4 高調波シミュレーション結果と実験値

図 265 に第 4 高調波発生における温度分布の計算例を示す。第 2 高調波の波長は 420 nm であり、波長 210 nm の第 4 高調波が発生した際の計算結果である。計算結果はパルス中心時刻の結果であり、結晶の初期温度は実機の結晶温度である 55°C とした。第 2 高調波の光吸収が大きいため、図 261 ではレーザーが左側から入射した直後 ($z = 0$ mm) から温度上昇が見られていたが、第 4 高調波波長変換では結晶の初期温度が高いためか、温度上昇が緩やかで、最も高温部分でも温度上昇は 0.003°C である。第 4 高調波波長変換においても、第 2 高調波のパルスエネルギーが低いため、発熱効果はあまりないことを確認した。

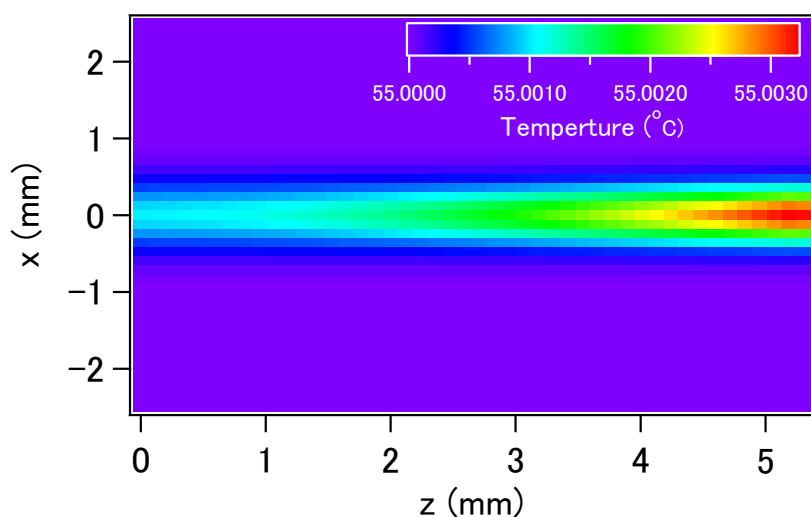


図 265 温度分布計算例 (初期温度 55°C)

3-b-3 SO₂ ガスの共鳴ラマン計測

深紫外波長可変光源を実際に共鳴ラマン散乱測定に適用した場合の有効性を評価するために、SO₂ ガスの共鳴ラマン測定を実施した。図 266 に SO₂ の吸収断面積を示す。SO₂ ガスは 200、290

nm 付近をピークとする深紫外波長領域に吸収を持ち、この吸収ラインに深紫外波長可変レーザーの発振波長を調整することで、共鳴ラマン散乱を得ることが可能である。

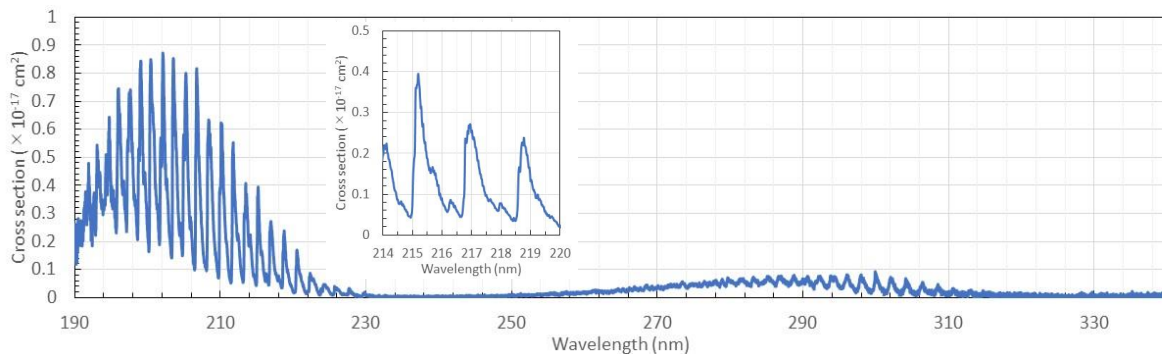


図 266 SO₂の吸収断面積

3-b-3-1 深紫外波長可変レーザーを利用した共鳴ラマン計測

図 267 に共鳴ラマン散乱の初期測定に用いた SO₂ ガスセルの写真を示す。両端にフッ化カルシウム製の窓を取り付け、深紫外波長領域においても透過率を高くし、100%の SO₂ ガスを 1 atm 封入している。



図 267 SO₂ ガスセル

このガスセルに波長 300.5 nm のレーザーを照射すると、フッ化カルシウム窓のレーザー照射部に白い変色が観察された。これは窓にダメージが入っているのではなく、SO₂ ガスがレーザー光を吸収して、(3.13)式に示す化学反応[61]により、S がガスセルに含まれる不純物などと合成し、白く析出したのではないかと考えられる。



共鳴ラマン散乱実験をする際には、レーザー照射による化学変化で SO₂ ガス濃度が変化する影響を小さくするために、SO₂ ガスの濃度は低くし、SO₂ ガスは封じ切りのガスセルに入れる

のではなく、ガスをフローするのが最適ではないかと、SO₂ガスフローラインを作成した。

図 268 に SO₂ガスフローラインの写真を示す。N₂ガスをバッファガスとし、1%と 1000ppm の SO₂ガスを 500 cc/min などの一定の流量でフローさせることが可能である。ガスセルを通過後の SO₂ガスは、N₂ガスで希釈された後、除害筒を通過して、屋外に放出される。ガスセルには開口径 30 mm の合成石英製の窓が 4 面に取り付けられており、レーザ照射、ラマン散乱信号の観測が可能である。また、ガスセルには連成計も取り付けられており、ガスを陽圧で封じ切って測定することも可能である。



図 268 SO₂ガスフローライン (左) ガス配管部、(中) 流量計、(右) ガスセル部

図 269、図 270 に SO₂ガスの共鳴ラマン散乱測定光学系のブロック図、写真を示す。レーザ光は波長 213 nm の誘電体ミラーで 90° 曲げられて、焦点距離 50 mm のレンズでガスセル内に集光照射される。この誘電体ミラーは波長 213 nm を中心として、217 nm 程度までは 95% 程度の反射率を示し、残り 5% は透過する。より長波長の 220 nm 以上では 10% 以上の透過率を示す。発生した後方ラマン散乱は集光照射に用いた同じ焦点距離 50 mm のレンズで集められコリメートされた後、誘電体ミラーと波長 220 nm のエッジフィルタを通り、焦点距離 50 mm のレンズを用いて光ファイバに集光され、CCD カメラ付き分光器に導かれる。波長 213 nm の誘電体ミラーでは、入射レーザ光と同じ波長の、光学素子による反射光やレイリー散乱光などはほとんどレーザシステムの方向に反射される。一方、励起レーザ波長よりも長波長のラマン散乱成分はこの誘電体ミラーを透過する。透過したラマン散乱光は、エッジフィルタでさらに反射光やレイリー光成分を除去した後、光ファイバに導入される。

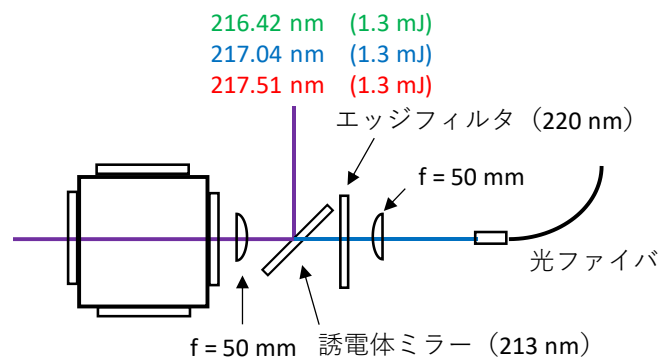


図 269 SO₂ガスの共鳴ラマン散乱測定光学系のブロック図

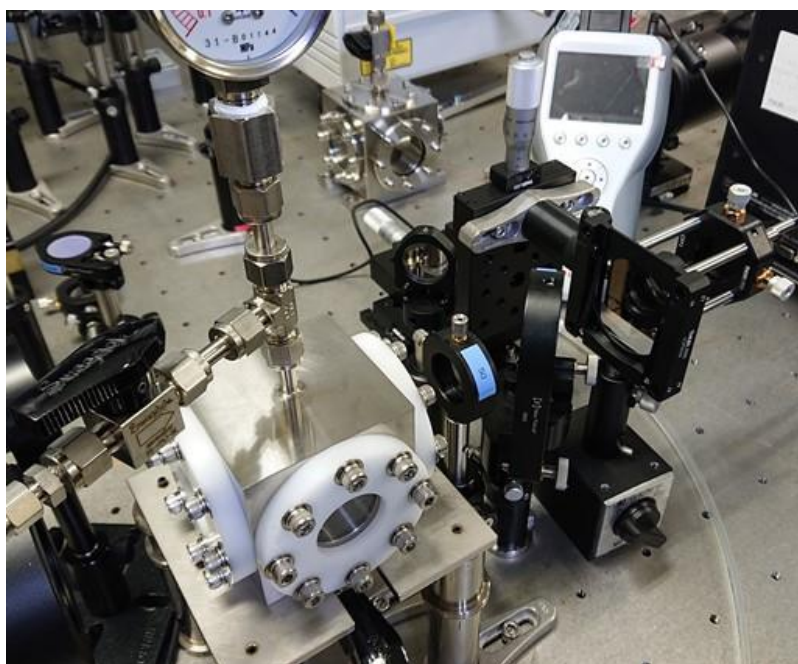


図 270 SO₂ガスの共鳴ラマン散乱測定光学系の写真

図 271 に SO₂ガスの共鳴ラマンスペクトルを示す。レーザの波長は SO₂ガスの吸収が大きい波長である 217.04 nm と吸収が小さい波長である 216.42、217.51 nm とした。レーザエネルギーは全て 1.3 mJ で、レーザ波長は 3-b-1-3 で使用した LSA を用いて測定した。実験には 1%濃度の SO₂ガス (N₂バッファ) を用い、500 cc/min でフローさせながら測定した。スペクトル測定は 3000 回平均で実施した。図の横軸はラマンシフトである。スペクトルには SO₂ガスによるラマン信号だけでなく、複数の蛍光スペクトルも現れている。また、レーザ波長を一致させる吸収ラインによって、測定されるラマン・蛍光信号の強度比は異なる[62]。SO₂ガスの 1151 cm⁻¹にあるラマン信号では、吸収が大きな 217.04 nm 励起でのピークのカウンタ数は 9.73 であるのに対して、吸収の小さい 217.51、216.42 nm 励起でのピークのカウンタ数はそれぞれ 2.00、1.62 である。吸収が小さい 216.42 nm 励起に比べ吸収の大きな 217.04 nm 励起ではラマン信号強度が 6 倍大きくなっており、SO₂の吸収が大きな波長にレーザの発振波長を一致させることで、ラマン信号強度が増加する共鳴ラマン効果の測定に成功したと

言える。

図 271 には、 N_2 ガスのみを SO_2 ガス測定と同じ 500 cc/min でフローさせながら測定したラマンスペクトルも黒線で示した。 N_2 ガスは 2334 cm^{-1} にラマン信号を示すが、1 気圧でのフロー測定ではかなり信号が弱い。 N_2 ガスのラマン信号は測定時において濃度が一定であるために、 SO_2 ガスのラマン信号強度を評価するための校正信号として利用できないかと考えていたが、 SO_2 の共鳴ラマン測定においては、 2334 cm^{-1} 付近に他の大きな信号が見られるために、 N_2 ガスは校正信号に利用できないことがわかった。

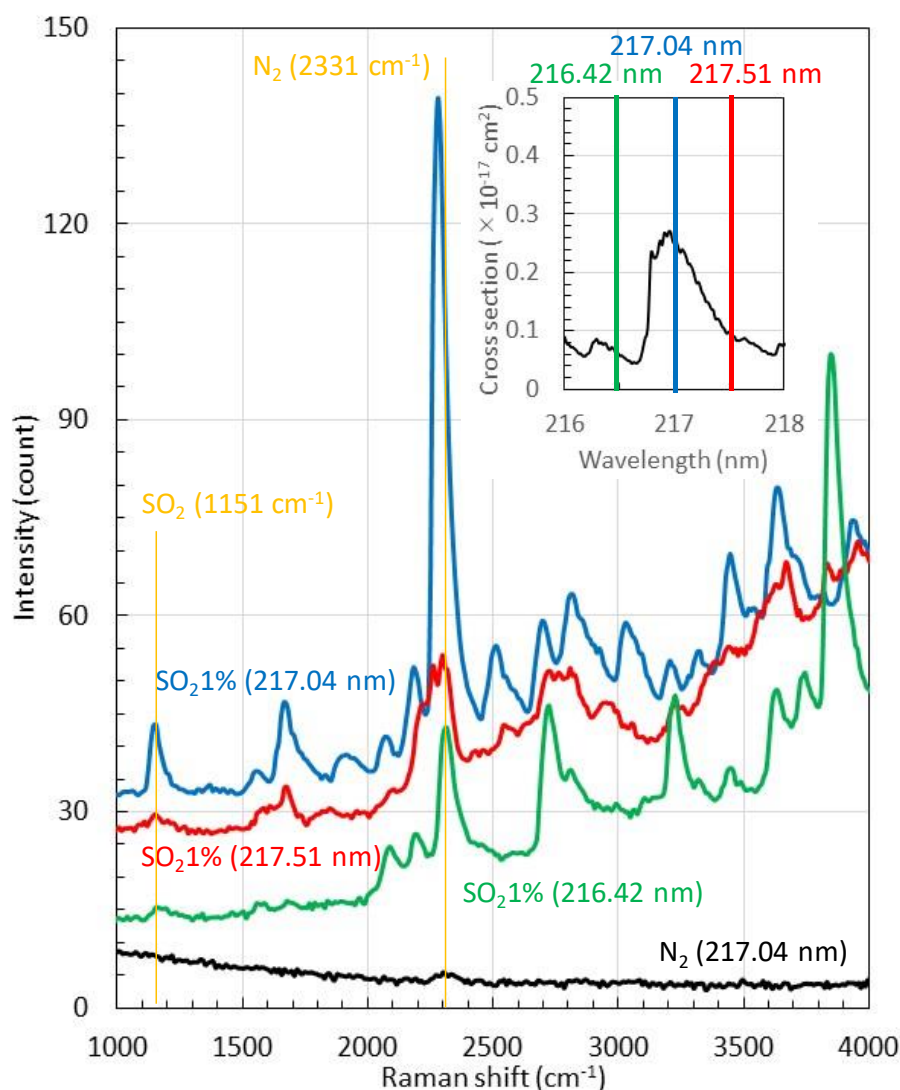


図 271 SO_2 ガスの共鳴ラマンスペクトル

3-b-3-2 Ti:S レーザの発振線幅による共鳴ラマン効果の比較

本共鳴ラマン応用では、対象物質の吸収ラインにレーザの発振波長を一致させる必要があるために、レーザの発振線幅は、共鳴ラマン測定に影響を及ぼすことが考えられる。本波長可変 Ti:S レーザは、共振器内にエタロンを挿入することで発振線幅を短くすることが可能であるため、エタロンがあり・なしの場合で実際に SO_2 の共鳴ラマン測定を実施することで、発振線幅が共鳴ラマン測定に与える影響を検討した。

表 42 にエタロンあり・なしによる波長可変 Ti:S レーザの発振特性を示す。基本波の波長は 868 nm とし、得られる第 4 高調波の波長 217 nm が SO₂ の吸収ラインに一致する。発振線幅の測定はハイフィネス社のスペクトラムアナライザ LSA UV-II/VIS を利用した。検出限界は 5 pm である。エタロンを入れない際のパルスエネルギーは 21.4 mJ、発振線幅は 55 pm であり、エタロンを入れるとパルスエネルギーは 9.73 mJ まで減少し、発振線幅は検出限界以下の 5 pm 以下となる。この基本波パルスをも第 4 高調波まで波長変換すると、エタロンなしでは、パルスエネルギーは 0.922 mJ であり、発振線幅は 10.2 pm となる。一方、エタロンありの場合は、パルスエネルギーが 0.167 mJ であり、発振線幅は 5 pm 以下である。したがって、基本波から第 4 高調波の変換効率はエタロンあり、なしで、それぞれ 4.32、1.72% であり、エタロンを入れると基本波のパルスエネルギーがかなり小さくなることから波長変換効率が悪くなるのがわかる。このエタロンあり・なしの 2 種類の条件と、エタロンありで第 4 高調波の波長変換結晶の角度を少しずらし、パルスエネルギーを 0.345 mJ とした条件で SO₂ の共鳴ラマン測定を実施した。

表 42 エタロンあり・なしによる波長可変 Ti:S レーザの発振特性

	パルスエネルギー(線幅)		変換効率 (868→217)
	868 nm	217 nm	
エタロンあり	9.73 mJ (< 5 pm)	0.167 mJ (< 5 pm)	1.72%
エタロンなし	21.4 mJ (55 pm)	0.922 mJ (10.2 pm)	4.32%

図 272、図 273 に SO₂ ガスの共鳴ラマン散乱測定光学系を示す。波長 213 nm の誘電体ミラーを利用して、レーザ照射と受光を同軸で実施している。ガスセルは開口径 30 mm の合成石英製の窓が 4 面に取り付けられており、N₂ ガスをバッファガスとし、1% の SO₂ ガスを 500 cc/min でフローさせた。後方ラマン散乱は波長 220 nm のエッジフィルタを通り、レンズで光ファイバに集光され、em-ICCD カメラ付き分光器に導かれる。

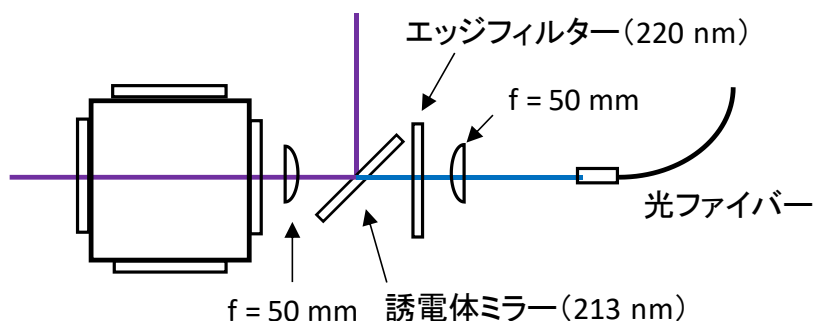


図 272 SO₂ ガスの共鳴ラマン散乱測定光学系のブロック図

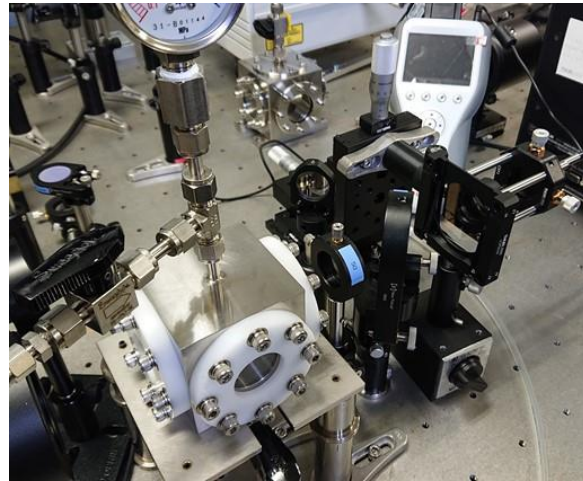


図 273 SO₂ガスの共鳴ラマン散乱測定光学系の写真

図 274 にエタロンあり・なしの SO₂ガスの共鳴ラマンスペクトルを示す。スペクトル測定は 1000 回平均で実施し、em-ICCD の gain は 1000 とした。スペクトルには SO₂ガスによるラマン信号だけでなく、複数の蛍光スペクトルも現れているが、エタロンあり・なしによって得られるスペクトル形状に変化がないことから、同じ共鳴ラインを励起できていると考えられる。1151 cm⁻¹の SO₂ガスのラマンピークはレイリー波長の裾でベースライン強度が高く評価が難しいことから、2279 cm⁻¹のラマン信号を利用して、エタロンあり・なしのパルスエネルギーとラマン信号強度の関係を評価した (図 275)。

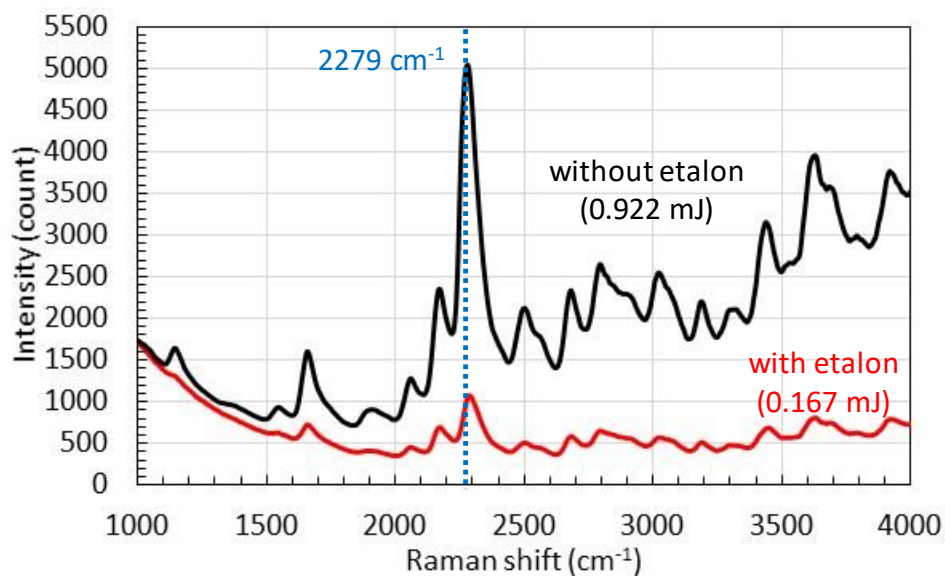


図 274 エタロンあり・なしの SO₂ガスの共鳴ラマンスペクトル

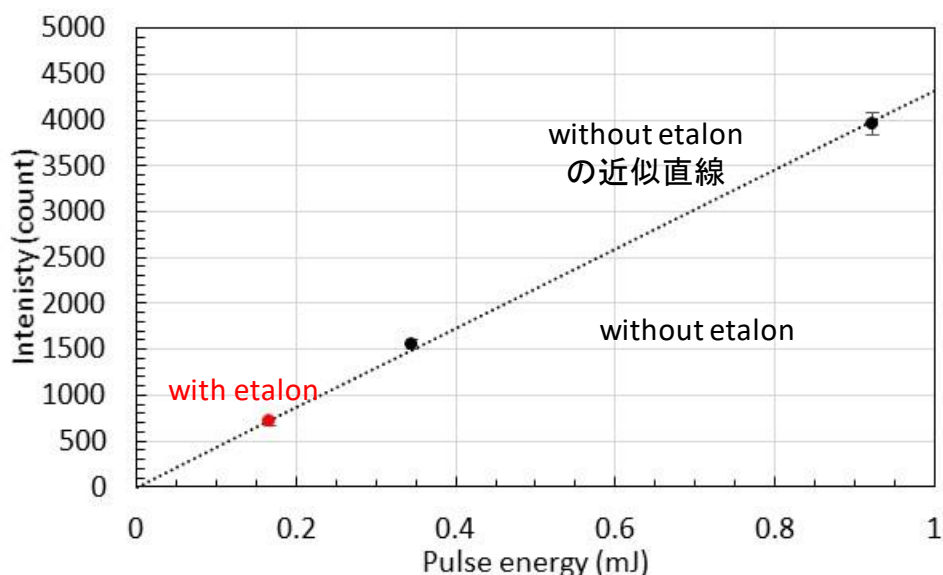


図 275 共鳴ラマン強度 (2279 cm^{-1}) とパルスエネルギーの関係

点線はエタロンなしの2点の線形近似直線で、原点を通る直線となる。この直線上にエタロンありの点も乗ることから、発振線幅を狭くしても、得られるラマンスペクトル強度が増加するなどの傾向はないことがわかる。したがって、波長 217 nm の SO_2 ガスの共鳴線に対しては、もともと発振線幅が狭い本波長可変 Ti:S レーザを利用した深紫外波長可変光源は、エタロン挿入による波長変換効率の減少を考慮すると狭帯域化を実施する必要がないことがわかった。

3-b-4 波長可変 Ti:S レーザシステムによる中間目標の達成評価

表 43 に中間目標の達成結果をまとめた表を示す。表の下の注釈に示したように、エネルギー変換効率、発振線幅については 3-b-1 で示した結果をもとに算出することによって達成を確認している。図 276 に波長可変 Ti:S レーザの第 3、4 高調波のパルスエネルギーの測定結果を示す。第 3 高調波が紫の●、第 4 高調波を紺の▲で示してある。波長可変 Ti:S レーザシステムでは第 3 高調波は波長 209~238 nm で発振が可能であり、第 4 高調波は波長 237~300 nm までの発振が可能であるために、本システムは連続的に波長 210~250 nm 以上の波長掃引が可能である。また、波長 212 nm において最大パルスエネルギーである 1.6 mJ を達成している。

以上のように波長可変 Ti:S レーザを利用した深紫外波長可変光源は中間目標を達成しており、共鳴ラマン測定に有望な光源となりうることがわかった。

表 43 中間目標の達成結果

達成目標		達成結果
掃引波長	210～250 nm 以上	○ (210～250 nm以上)
エネルギー 変換効率	0.25%	○ (6.1%*)
パルス エネルギー	1.5 mJ	○ (1.6 mJ)
発振線幅	9 cm ⁻¹	○ (2.4 cm ⁻¹ **)

*3-b-1 の第 4 高調波のピーク出力 1.49 mJ (214.06 nm) に相当する基本波の出力を内挿すると 24.6 mJ (856.24 nm) であり、エネルギー変換効率は $1.49/24.6 \times 100 = 6.1\%$

**214.06 nm 付近での発振線幅 11.1 pm (215.21 nm) は 2.4 cm^{-1}

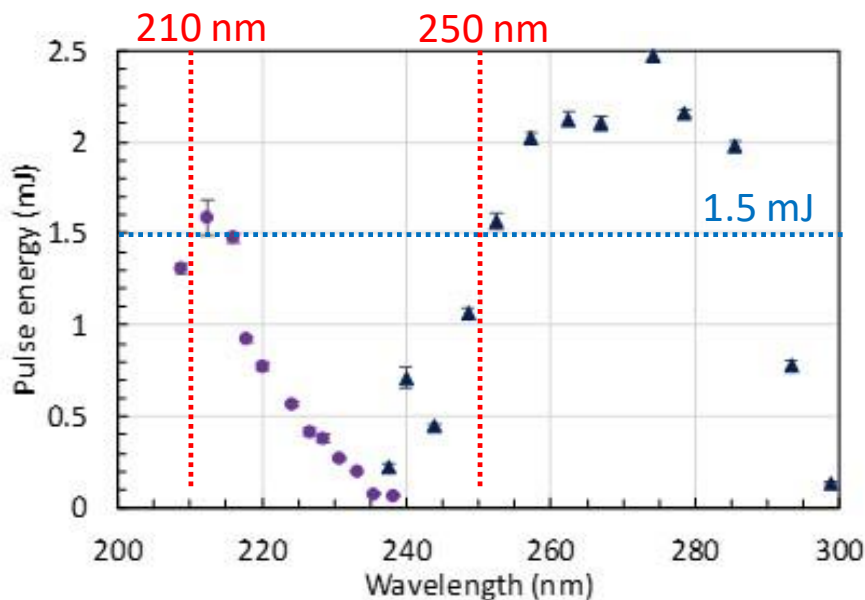


図 276 波長可変 Ti:S レーザの第 3、4 高調波のパルスエネルギー

実施項目4 共鳴ラマンライダによる微量有害物質遠隔計測機能の実証

4-a 遠隔計測の実現性評価

4-a-1 微量有害物質計測装置の製作と機能評価

4-a-1-1 微量有害物質計測装置の製作

共鳴ラマンライダの製作に先立ち、実施項目 1 における共鳴ラマンスペクトルの基礎データ収集に用いている「共鳴ラマンスペクトル計測装置」と、実施項目 2 において製作した深紫外受光系（望遠鏡を除くリレー光学系と分光検出器）及び実施項目 3 において製作した深紫外光源によって構成した「微量有害物質計測装置」が同等の性能を有することを実験的に

検証した。具体的には、同一の実験条件において同等の共鳴ラマンスペクトルの取得が可能であることを確認した。本実験の目的は、共鳴ラマン効果が未だ十分に解明されていない現象であることに照らし、励起条件として想定外のパラメータの寄与がないことを確認するものである。

図 277 に微量有害物質計測装置の構成を示す。図 21 において示した共鳴ラマンスペクトル計測装置における光源が OPO レーザ、Dye レーザであるのに対し、本装置の深紫外光源は、Ti:S システムをベースとする波長可変レーザとなっている。実験の内容は、共鳴ラマンスペクトルの近接計測であり、深紫外光源から照射したレーザ光をターゲットガスを充填したガスセルに照射し、レーザ光軸に対し直角方向を受光光軸としてスペクトルの取得を行う。このとき、集光したラマン散乱光を、望遠鏡と分光器を結合するために製作されたリレー光学系に導入し、分光検出器によってスペクトル計測を行った。

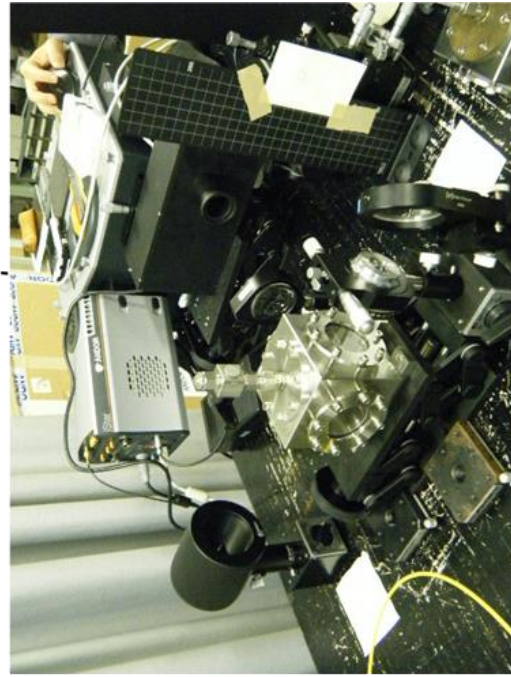
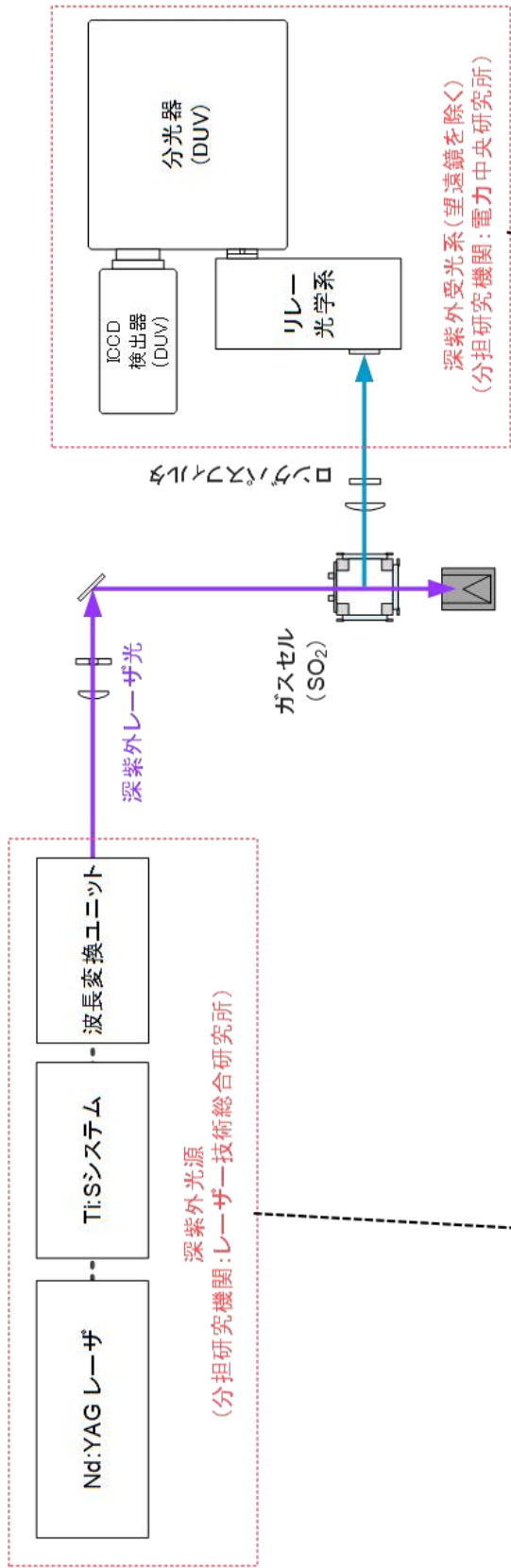


図 277 微量有害物質計測装置の構成

4-a-1-2 微量有害物質計測装置による有害物質の共鳴ラマンスペクトル計測

前述のとおり製作した微量有害物質計測装置を用いて、共鳴ラマンスペクトル計測を実施した。ターゲットガスはSO₂ (N₂ベース SO₂ 1000 ppm 標準ガスを使用) とした。励起条件として、励起波長を遮断するロングパスフィルタに合わせ、図 278 に示す 211.77 nm 及び 215.27 nm の二つの吸収のピーク波長を選定した。計測結果 (Ex. と表記) に対し励起エネルギー及び検出器の感度を補正し、事前を取得した共鳴ラマンスペクトル計測装置によって得られた共鳴ラマンスペクトル (D. B. と表記) と比較した結果を図 279 に示す。

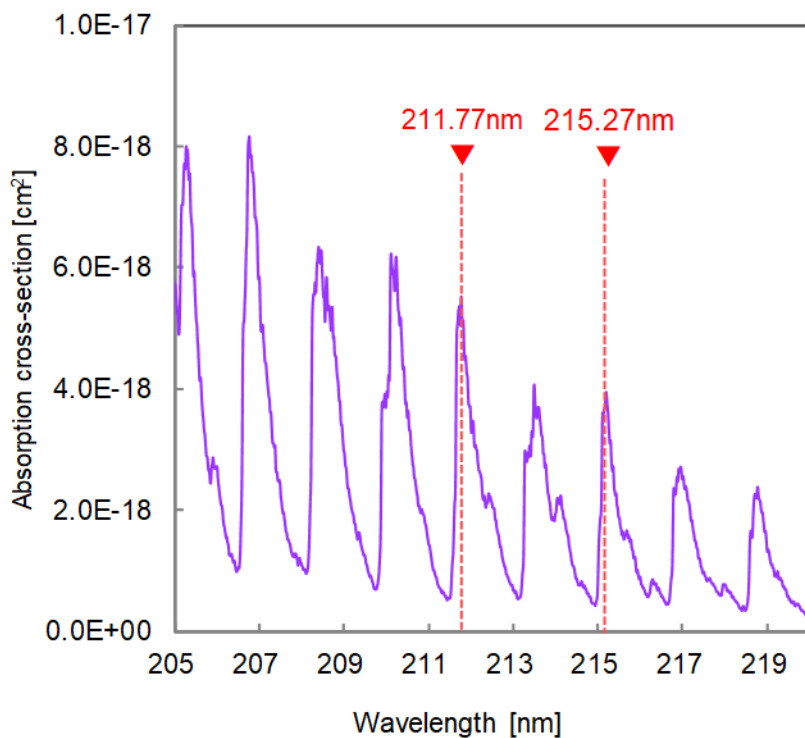


図 278 本実験における励起レーザー波長

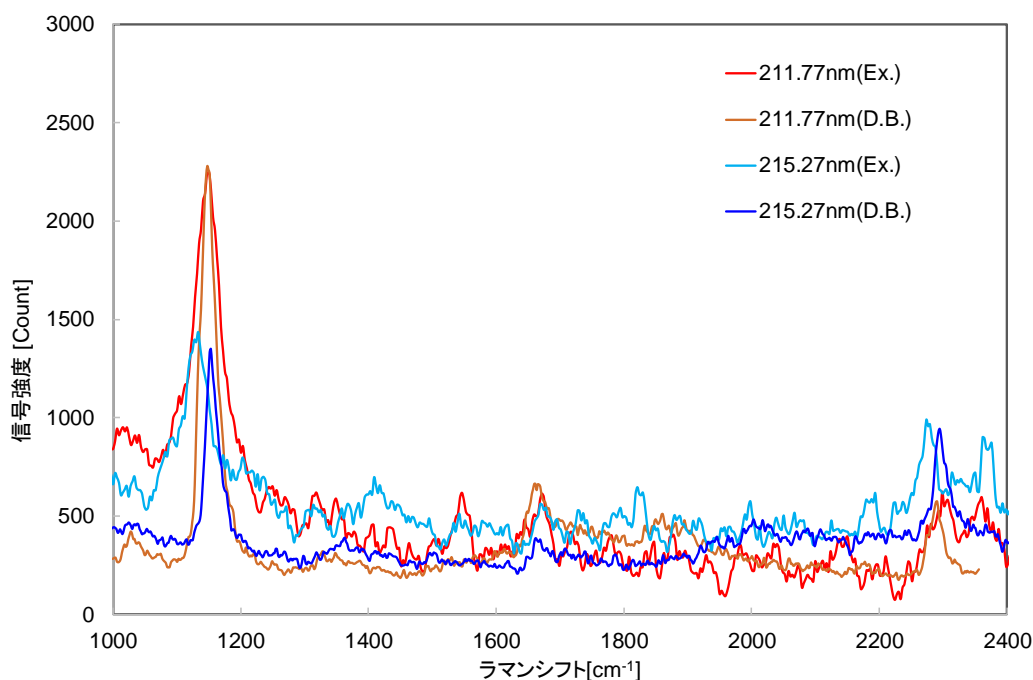


図 279 共鳴ラマンスペクトル計測装置と微量有害物質計測装置の共鳴ラマンスペクトル計測結果の比較

図 279 に示すように、いずれの励起波長においても両装置から得られた共鳴ラマンスペクトルは同等のパターン及び信号強度を示した。ピーク波長にわずかなズレが認められるが、これ分光検出器の差異によるものであると考えられる。また、いずれの条件も、本実験結果についてスペクトル幅が広く観測されている。これは主に分光器に使用するグレーティングの刻線数に依存しているものと考えられる。

以上の結果により、共鳴ラマン効果において、現在想定している励起条件以外に、計測結果に大きく影響を及ぼすパラメータはないことが確認できた。

4-a-1-3 共鳴によるラマン信号増強効果の評価

これまでに得られた共鳴ラマンスペクトルデータに基づき、有害物質 3 種 (SO_2 、 NH_3 、アセフェート) について、共鳴励起条件下におけるラマン散乱断面積を求め、非共鳴励起条件に対する増強率の評価を行った。

SO_2 、 NH_3 については標準ガスのベースである N_2 のラマンスペクトル、アセフェートについては溶媒である H_2O のラマンスペクトルがそれぞれの共鳴ラマンスペクトル計測時に、非共鳴条件のラマンスペクトルとして同時に観測できることから、これらとの比較によって共鳴条件下におけるラマン散乱断面積を求めた。以下に、アセフェートの場合を例に評価方法を示す。

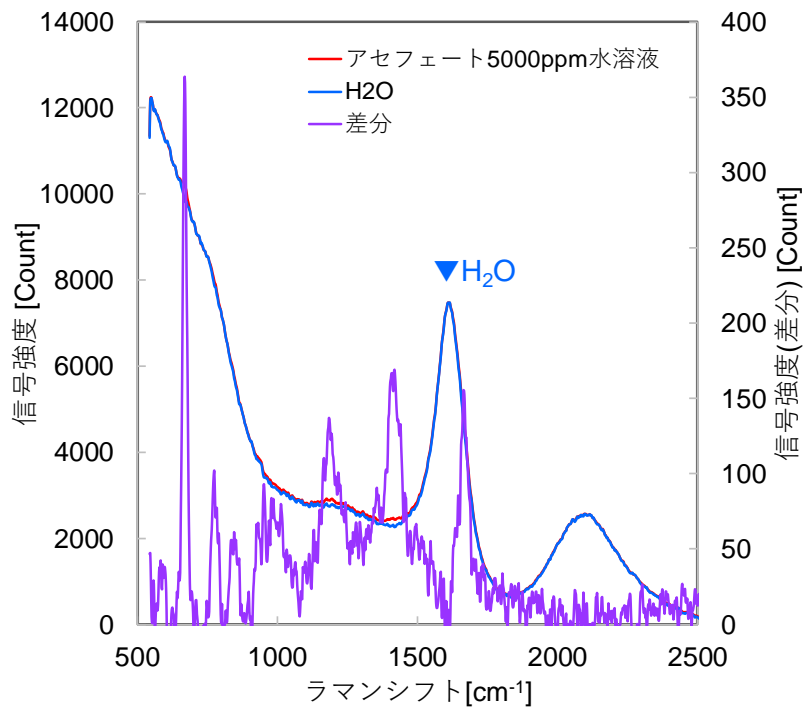


図 280 アセフェート水溶液のラマンスペクトル (355 nm 励起)

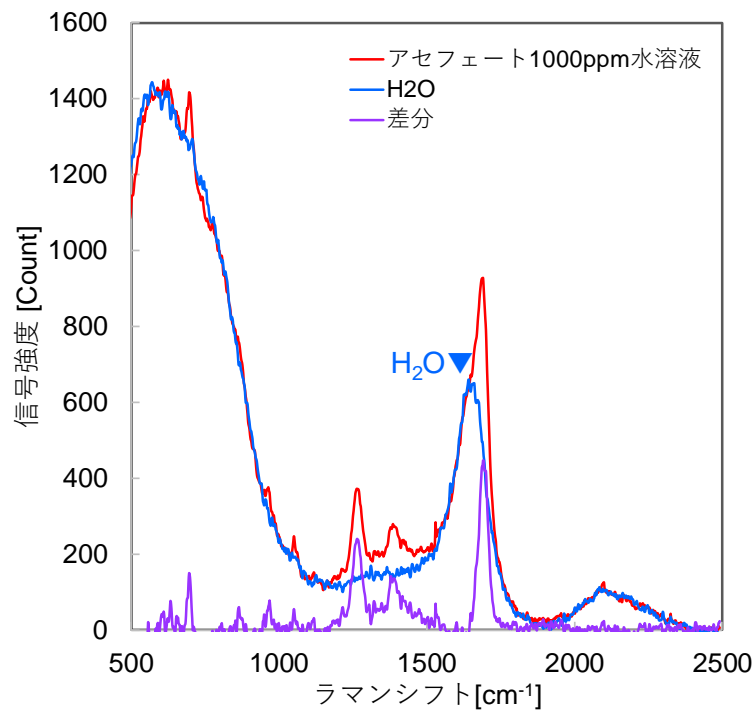


図 281 アセフェート水溶液のラマンスペクトル (208 nm 励起)

図 280、図 281 はアセフェート水溶液、H₂O、のラマンスペクトル、両者の差分（アセフェートのラマンスペクトル）であり、前者は非共鳴励起、後者は共鳴励起条件の結果である。抽出したアセフェートのラマンスペクトルを基に、H₂O の 1605 cm⁻¹ におけるラマン散乱断面積は既知 (0.205×10⁻³⁰ cm²sr⁻¹) であるため、アセフェート濃度と ν^4 則の補正を加え散乱断面積を求め、非共鳴条件に対する倍率を評価した。

同様に、SO₂及びNH₃についても評価を行った結果を表 44 に示す。

表 44 共鳴によるラマン信号増強効果の評価

分子種		SO ₂	NH ₃	アセフェート
非共鳴	散乱断面積 [cm ² /sr]	1.7×10 ⁻²⁹	1.1×10 ⁻²⁹	6.9×10 ⁻³¹
	励起波長 [nm]	337.1	337.1	355
共鳴	散乱断面積 [cm ² /sr]	6.8×10 ⁻²⁵	8.8×10 ⁻²⁶	8.3×10 ⁻²⁸
	倍率 (共鳴/非共鳴)	40000 以上	8000 以上	1200 以上

表 44 に示すように、いずれの物質についても、非共鳴励起の場合と比較して 1000 倍以上の増強を示すことが確認できた。特に、SO₂、NH₃については高い増強率を示し、共鳴ラマンスペクトルを観測することで、計測の大幅な高感度が実現できる可能性が高いものと考えられる。アセフェートについては、同様に 1000 倍以上の増強は示すものの、非共鳴条件における散乱断面積が非常に小さいため、共鳴による応答の増強は見込めるものの、現段階では高感度計測の実現が困難であるものと予想される。

4-a-2 遠隔計測の実現性評価

4-a-2-1 近距離共鳴ラマンライダの製作

共鳴ラマン効果を計測原理とする微量有害物質遠隔計測実験の第一段階として、ラボ内において離隔距離 5 m の地点におけるガスを計測する近距離共鳴ラマンライダシステムを構築し、本事業における遠隔計測の実現性評価を行った。

製作した近距離共鳴ラマンライダシステムの外観を図 282 に、装置構成を図 283 に示す。



図 282 近距離共鳴ラマンライダシステム外観

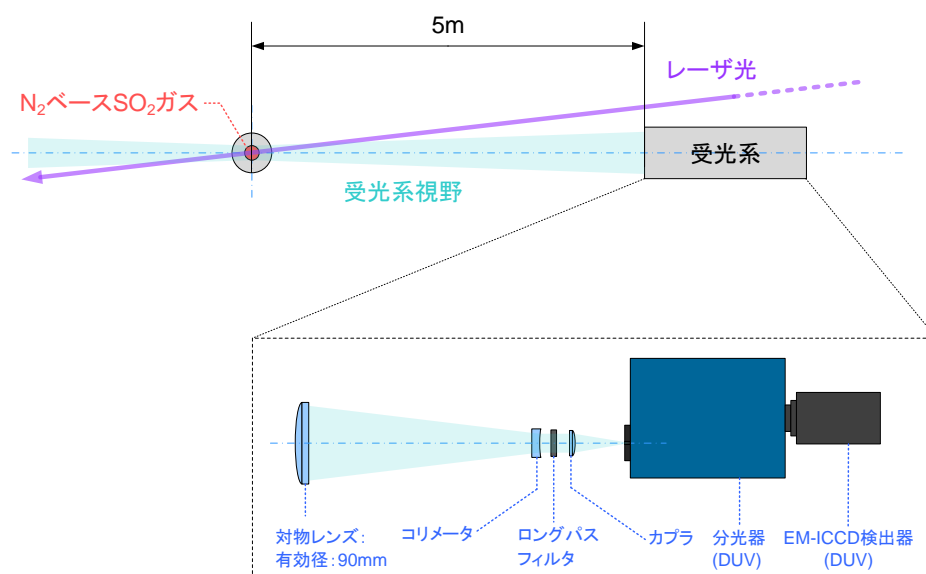


図 283 近距離共鳴ラマンライダシステム装置構成

励起光源となるレーザは、一連の原理検証実験に使用してきた Nd:YAG レーザ (Spectra-Physics 社製 Quanta-Ray Pro-250-10) 及び OPO 波長可変システム (Spectra-Physics 社製 primoScan/ULD/400) を使用した。ライダ集光光学系は biaxial 型とし、 $\phi 100$ mm、焦点距離 600 mm の合成石英製対物レンズにより集光した光を $\phi 20$ mm、焦点距離 120 mm の凸レンズにより平行光とするケプラー式望遠鏡の構成を取った。平行光となった光はエッジフィルタを透過した後、 $\phi 20$ mm のもう一枚の凸レンズによって集光され、検出器に入射する。今回の実験では、分光器 (Prinston Instruments 社製 IsoPlane320) と ICCD カメラ (Prinston Instruments 社製 PI-MAX4) を検出器として使用した。望遠鏡最後段の凸レンズによって集光された光が、分光器のスリット上に結像するようにアライメントした。

4-a-2-2 SO₂ の遠隔計測実験

本実験における計測対象は、現時点までに実施した基礎試験において最も高い増強率が得られていることから、SO₂ ガスとした。SO₂ ガス計測用の大気放出装置の外観を図 284 に示す。

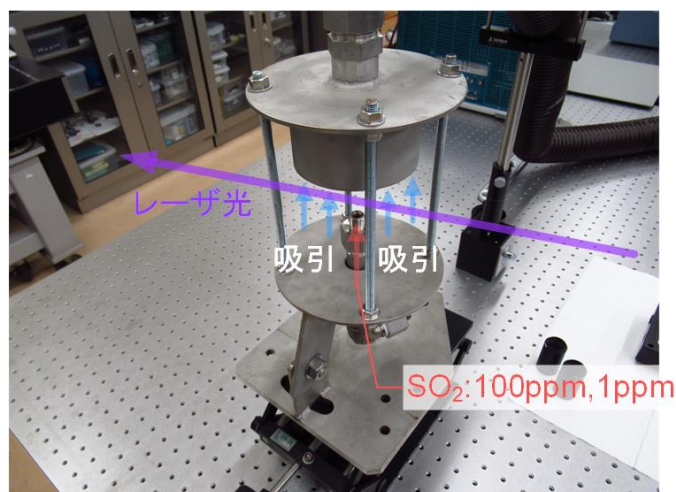


図 284 SO₂ガス大気放出装置

内径 10 mm のノズルから鉛直上向きに大気中に放出された SO₂ガスは、上部のダクトで吸引され、排気処理される。本実験では、この SO₂放出装置を検出器から離隔距離 5 m の位置に設置し、計測を行った。励起レーザ波長は、SO₂の紫外吸収スペクトル及びエッジフィルタ (Chroma Technology 社製 1p220) の透過特性を考慮し、吸収極大となるピークの 1 つである 215.22 nm に調整した。実験時のパルスエネルギーは 3 mJ である。図 285 に SO₂の紫外吸収スペクトル及び本実験における励起波長を示す。

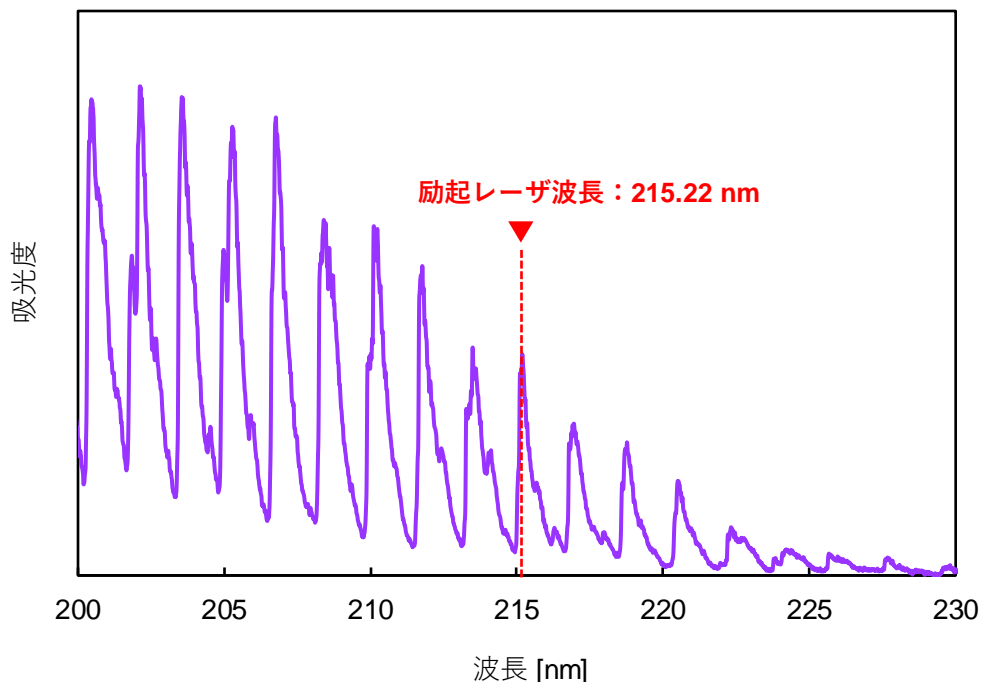


図 285 SO₂紫外吸収スペクトルと励起レーザ波長

ノズルから大気放出された直後の SO₂ ガスにレーザを照射して励起し、発生した共鳴ラマン散乱光を遠隔から分光計測した。N₂ベース 100 ppm の SO₂ ガスを使用した場合の計測結果を図 286 に、N₂ベース 1 ppm の場合の結果を図 287 に、それぞれ示す。ガスの流量は 1 L/min

とした。また、分光器のスリット幅は 100 ppm の場合には $50 \mu\text{m}$ 、1 ppm の場合には $250 \mu\text{m}$ 、ICCD カメラのゲート時間は 5 ns である。各計測結果のスペクトルは、カメラの CCD 上で 30 回積算したスペクトルをさらに 10 回平均したものである。レーザの発振周波数が 10 Hz であるため、計測に要した時間はそれぞれ 30 秒である。

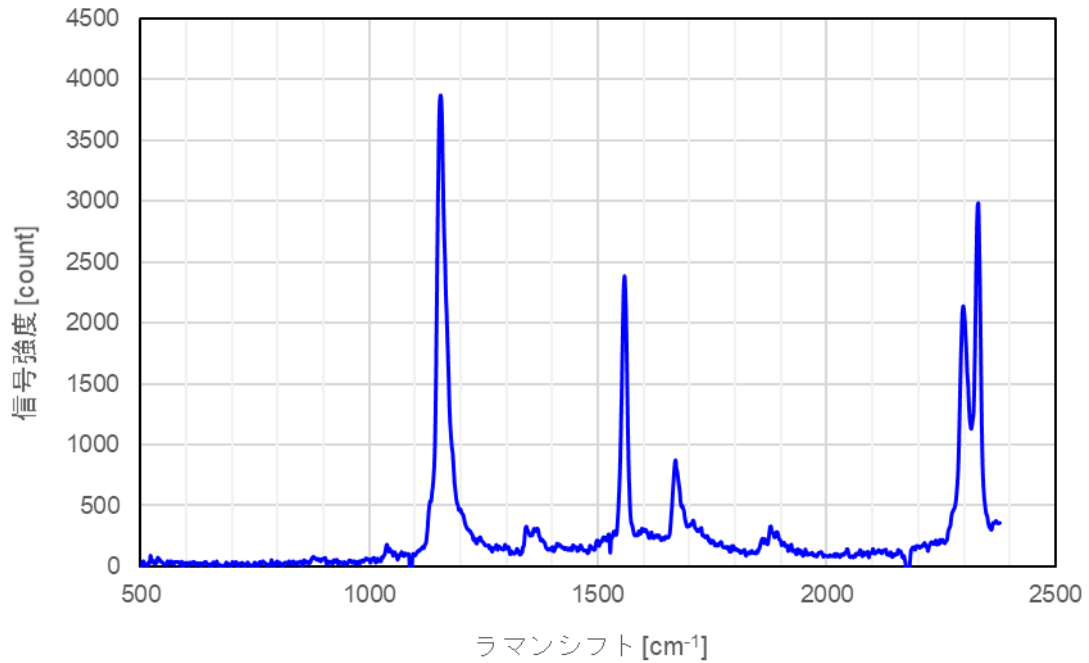


図 286 SO₂ ガス共鳴ラマン 5 m 遠隔計測結果 (100 ppm)

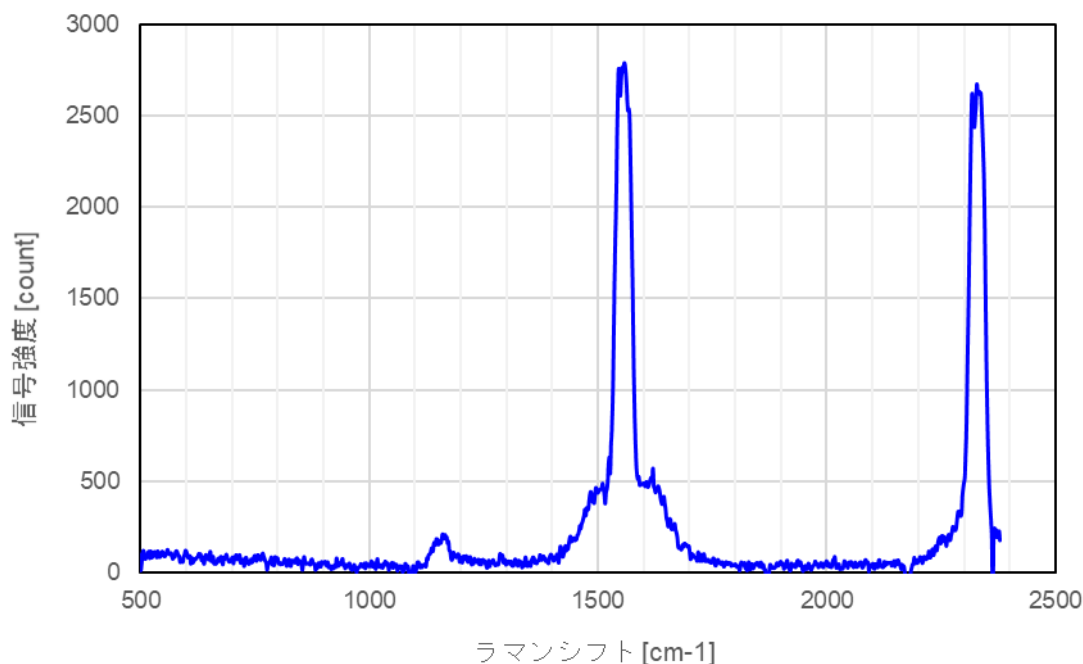


図 287 SO₂ガス共鳴ラマン 5 m 遠隔計測結果 (1 ppm)

図 287 に示す 1 ppm の場合の結果においても、1150 cm⁻¹ 付近に SO₂ による明確なピークが確認できる。

以上の結果から、5 m の離隔距離において、大気中の SO₂ ガス 1 ppm が十分検出可能であることを確認した。

続いて、ICCD カメラのゲートディレイを調整することにより、時間分解された、即ち空間的な位置情報を含んだ SO₂ の共鳴ラマンスペクトルを取得する実験を行った。

一般にライダー計測においては、光の速さをもとに時間を距離に変換することにより、測距を行う。光の速さはおよそ毎秒 30 万 km であり、これは 1 ナノ秒 (1 ns) の間に 30 cm 進む速さである。ライダー計測においては、さらに時間と距離の対応関係が半分になるので、1 ns の時間は 15 cm の距離に相当する。また、使用したレーザのパルス幅が半値で 5 ns であることから、計測の距離分解能は 75 cm 程度と見積もられる。よって、この計測においては、レーザの光軸上、75 cm 程度の範囲に存在するガス分子による散乱光が積算したものがリターンシグナルとして観測されることになる。

今回の実験では、検出器である ICCD カメラのゲートのタイミングを 1 ns ずつずらしてスペクトルを計測することにより、検出器から計測範囲までの距離を変化させ、ガスの空間的な分布データの取得を試みた。時間を距離に変換してスペクトルデータを 2 次元的に視覚化したグラフを図 288 に示す。計測対象は 100 ppm SO₂ ガス、計測条件は本節の他の計測と同じである。1150 cm⁻¹ 付近の高強度の領域が SO₂ ガスの空間分布を示している。実際にガスが存在するのは放出ノズル上の 10 mm 程度の範囲であるが、空間分解能が 75 cm 程度であることから、空間的に広がったデータが得られている。1550 cm⁻¹ 付近のスペクトルは O₂、2330 cm⁻¹ 付近のスペクトルは N₂ によるものであり、これらの大気ガスは全範囲に亘って均等に存在すると考えられるが、今回の計測では、5 m という近距離でのライダー計測であり、レーザ光軸と観測光学系の視野重なり範囲が限定されているため、距離による信号強度の分布が生

じている。SO₂ スペクトルの空間分布範囲と大気成分の分布範囲を比較すると SO₂ の方が若干範囲が狭くなっており、これは実際の SO₂ の空間分布範囲が限定的であることを反映していると考えられる。以上の結果から、本計測手法により、計測対象とするガスの空間分布に関する情報を得られることを確認した。

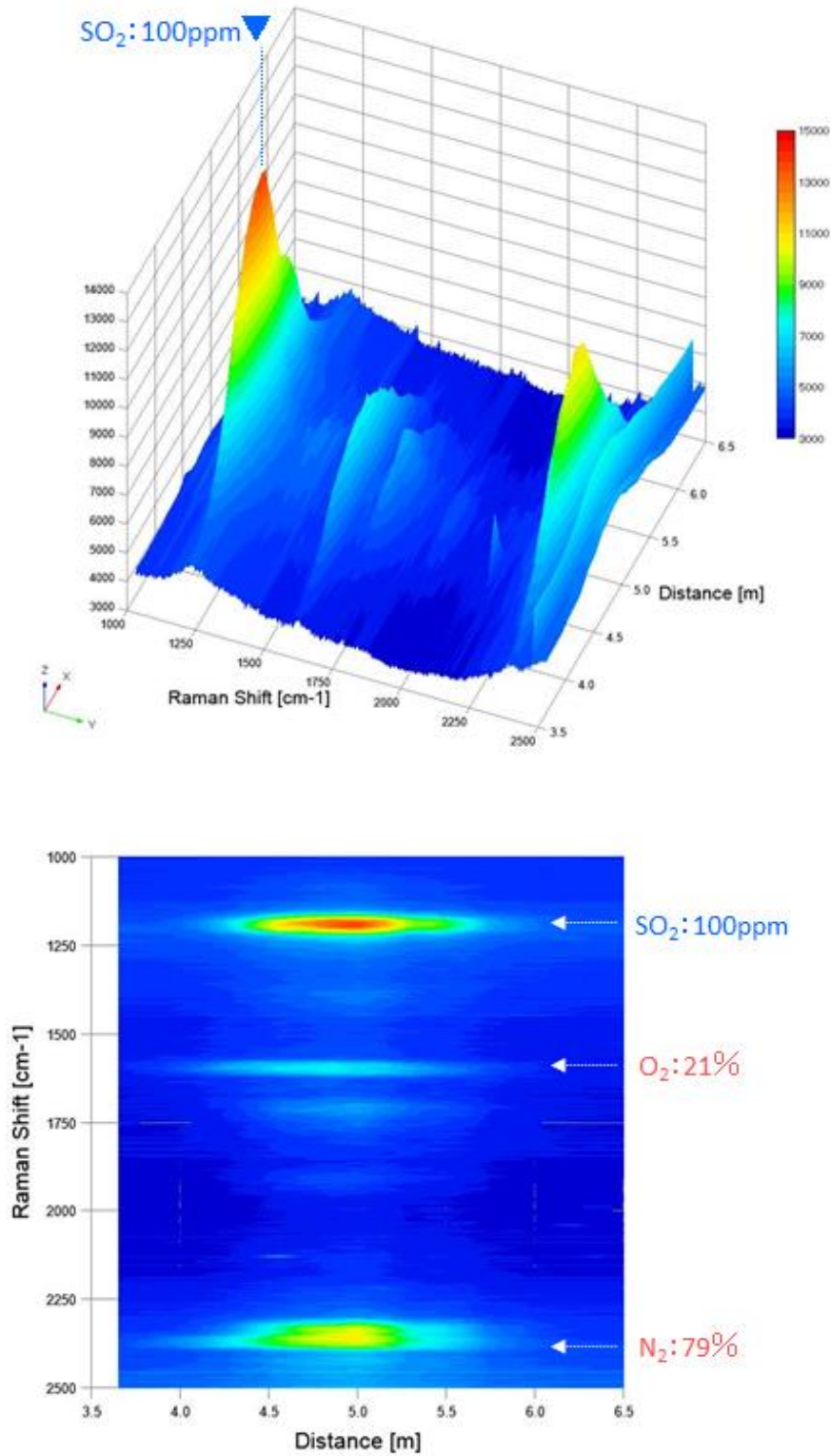


図 288 SO₂ ガス空間分布計測実験結果

4-a-2-3 有害物質遠隔計測実現性評価

ラボ内において、離隔距離 5 m として共鳴ラマン散乱光の後方散乱を捉えるライダ光学系を構築し、遠隔計測の実現性評価を行った。5 m の遠隔では、大気成分と同時に、SO₂ 1 ppm が十分に検出可能であり検出限界は 500 ppb 以下であった。共鳴ラマンスペクトルの時間波形も取得可能であることを確認し、これにより、大気成分及びターゲット成分の空間分布計測が可能であることを実証した。得られた SO₂ の計測結果と、表 44 に示したラマン散乱断面積の増強率に基づき、SO₂、NH₃、アセフェートの 50 m 先における検出限界を試算した。本試算では、用いる望遠鏡の有効面積の拡大による信号強度の増加、大気伝搬に伴うライダエコーの減衰等を考慮し、それぞれ 5 ppm、25 ppm、数千 ppm～%オーダーとなった (表 45)。

表 45 50m 先における有害物質の検出限界評価

分子種	SO ₂	NH ₃	アセフェート
50m 先における検出限界 [ppm]	5	25	数千～%オーダー

4-b 微量有害物質共鳴ラマンライダシステムの構築

4-b-1 ライダ技術

ライダ (LIDAR : Light Detection And Ranging) は、レーザレーダとも呼ばれ、光によって遠くの物質を検知し、物質までの距離を計測するリモートセンシング技術である。図 289 にライダの概念を示す。レーダ (RADAR : Radio Detection And Ranging) は、空間中に電波帯の電磁波を放射し、その反射波をエコーとして捉えることによって物体の存在を検知すると共に、物体までの位置を計測するものである。これに対し、ライダは光領域の電磁波を空間中に放射する。これによって、微粒子や気体分子など、よりマイクロな物質との相互作用が生じることになり、散乱、吸収、蛍光などの光-物質間に生じる現象をエコーとして受信することにより、物質の存在及び同定、物質までの距離の計測が可能となる。

ライダは、送信波 (レーザ光) を空間中に放射するレーザ装置と、光-物質間相互作用を受信する望遠鏡及び光検出器によって構成される。ライダには、それらの配置及び光学系の構成によって幾つかの形式が存在する。図 290 に、その代表例を示す。

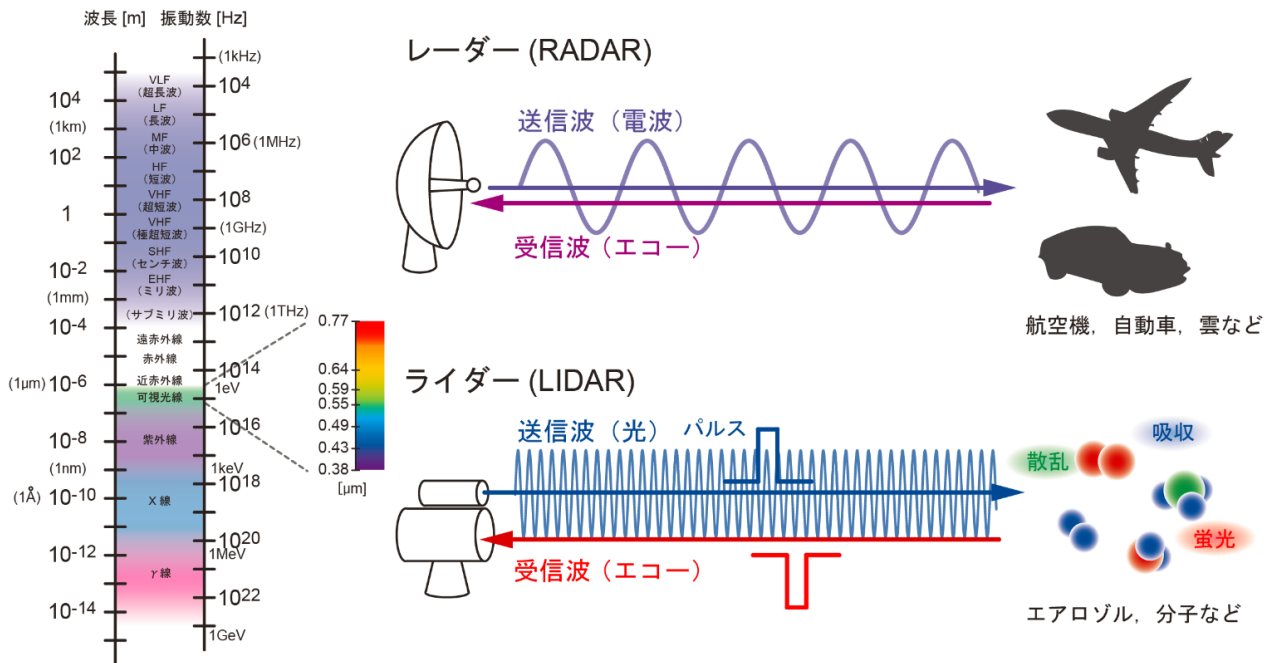


図 289 ライダとレーダの比較

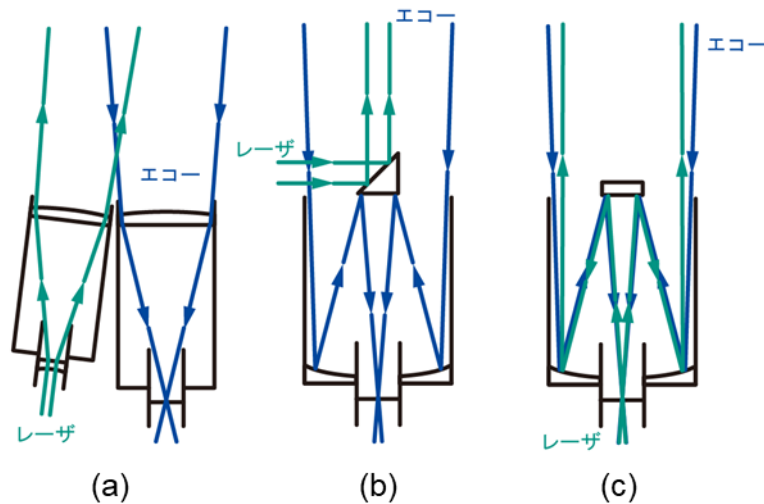


図 290 ライダの形式

(a)biaxial 型、(b)coaxial 型、(c)in-line 型

biaxial 型 (図 290(a)) は双頭型とも呼ばれ、送信系と受信系が分離された構成をとる。両者が分離していることで、ライダの構成が比較的容易であり、構造がシンプルになると共に、送受信系の間で光学的、電気的な干渉が生じにくい、といった特徴がある。一方で、構造上ライダシステム直近の一定の範囲において、送信波と受信系の視野が重ならない領域 (ブラインドエリア) が生じることや、同様に遠距離において受信系の視野から送信波が外れるため、観測範囲に構造に起因する制約が生じる。

coaxial 型 (図 290(b)) は、同軸型とも呼ばれ、受信系における望遠鏡の中心から送信波を放射する形をとる。coaxial 型は、ライダの光学系構成がやや複雑になり、望遠鏡の中心に反射

光学系を配置することによる集光におけるロスが生じるものの、送信波の光軸と受信系の視野がライダシステムの直近から無限遠に亘り重なり合うため、構造上のブラインドエリアは生じない。実際には、通常、望遠鏡の視野角を狭くする際に、望遠鏡焦点位置にピンホール（視野絞り）を用いるため、近距離からの受信光はピンホールを透過できないため、結果的にはブラインドエリアが生じる。

in-line 型 (図 290(c)) は、送受信に用いる光学系を共有する形をとる。in-line 型は coaxial 型と同様に、最近距離から送受信の光軸が重なり合い、送信波を望遠鏡の開口と同様に拡大することができることから、近距離においても原理的にブラインドエリアができない。しかしながら、送受信光を同一光路上で分離する必要がある、完全な視野の重なりを得るまでに距離を要する、といった特徴がある。

本研究では、ライダの受信波として共鳴ラマン散乱光を捉える装置を構築する。共鳴ラマン散乱は、非共鳴の場合と比較して大幅に散乱光強度が増強されているが、励起光と比較すると大幅に微弱な光である。即ち、送受信光の干渉が大きい in-line 型の適用は妥当でないとと言える。したがって、はじめに、構成が比較的容易な biaxia 型のライダシステムを構築した。しかし、ここで受信系に用いた深紫外望遠鏡は、高感度計測のために焦点位置を変化することができ、これに伴い観測領域と感度のピークが変化することに加え、観測点までの距離に応じて、送受信光軸の調整が必要になるため、計測の際にこれらの調整が煩雑になる。したがって、ここでは送受信光軸が一致し、且つ送受信光の分離が容易な coaxial 型を主軸にライダシステムを構成した。

4-b-2 微量有害物質共鳴ラマンライダシステムの製作

図 291 に製作した共鳴ラマンライダの構成事例を示す。

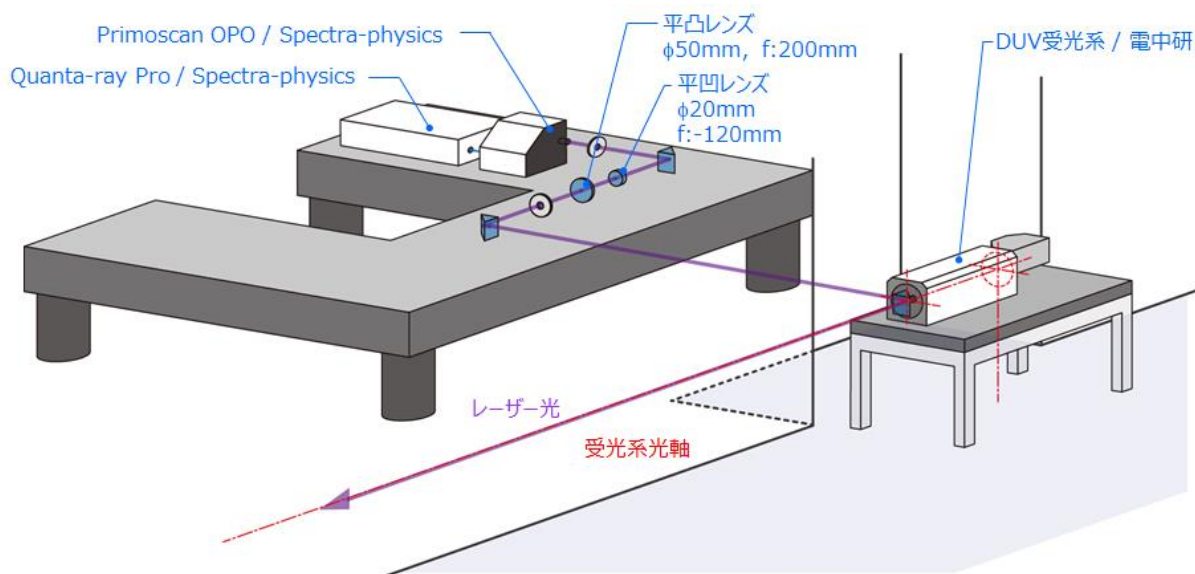


図 291 coaxial 型共鳴ラマンライダシステムの構成事例

図 291 の事例では、送信系に、深紫外波長可変レーザ (Spectra-Physics 社製 Quanta-Ray Pro-250-10 及び primoScan/ULD/400) を用い、受信望遠鏡には 2019 年度までに電力中央研究所 (再委託先) により製作された深紫外 (DUV) 望遠鏡 (反射型、主鏡口径 300 mm, 焦点調整: 離

隔距離 $L=20\sim 100$ m) を用いた。波長可変レーザから放射されたレーザ光は、平凹レンズ及び平凸レンズにより構成されるビームエキスパンダにより、ビーム径の拡大とビーム拡がり角の抑制を施し、プリズムにより光路を曲げ、望遠鏡の開口中心から受光系光軸と同一直線上に放射される。ビームエキスパンダの前後 2 か所に、ビームのフリッジによる外乱の発生を防ぐためにピンホールを配置した。励起波長が変化するため、ビームエキスパンダに用いるレンズには位置調整機構を設け、波長の変化に応じて最適配置が可能な構成とした。

レーザ励起により発生した共鳴ラマン散乱光は、深紫外望遠鏡により集光され、リレー系を経て分光検出器に導入される。

ここでは、分光検出器として、分光器と ICCD 検出器、モノクロメータと光電子増倍管、ストリークカメラと CMOS 検出器の 3 セットを、取得するデータに合わせ変更し実験を行った。表 46～表 48 に、これらの分光検出器の主な仕様を示す。

表 46 分光器と ICCD 検出器による分光検出器の主な仕様

分光器 : Teledyne Princeton Instruments 社製 IsoPlane320	
焦点距離	320 mm
開口数	F = 4.6
グレーティング寸法	68 mm×68 mm
グレーティング刻線数	① 1200 grooves/mm、150 nm blazed ② 2400 grooves/mm、240 nm blazed ③ 3600 grooves/mm、240 nm blazed
逆線分散	0.8 nm/mm (グレーティング③使用時)
波長分解能	0.05 nm (スリット 10 μ m)
焦点面サイズ	27 mm×14 mm
外形寸法	518 mm×450 mm×216 mm
本体重量	25 kg
光検出器 (EM-ICCD カメラ) : Princeton Instruments 社製 PI-MAX4 : 1024EMB	
CCD 素子	1024×1024 画素 画素サイズ 13.0 μ m×13.0 μ m 有効受光範囲 13.0 mm×13.0 mm
イメージンテンシファイア	GenII SB Fast Gate
内部ディレイ	27 ns
ディレイ設定時間	10～21 s
最短ゲート時間	3 ns
時間分解能 / ジッタ	10 ps / 35 ps

表 47 モノクロメータと光電子増倍管による分光検出器の主な仕様

モノクロメータ：分光計器社製 M25 モノクロメータ	
光学系	非対称型変形ツェルニターナ式
焦点距離	250 mm
開口数	F = 4.3
グレーティング寸法	52 mm×52 mm
グレーティング刻線数	1200 grooves/mm, 200 nm
逆線分散	3.2 nm/mm
波長分解能	0.1 nm
外形寸法	360 mm×330 mm×215 mm
本体重量	20 kg
光検出器（光電子増倍管）：浜松ホトニクス社製 R11540	
種類	サイドオン型
受光面サイズ	8 mm×24 mm
感度波長範囲	185～760 nm
最大感度波長	420 nm
ゲイン	1.0×10^7
上昇時間	2.2 ns
走行時間	22 ns

表 48 ストリークカメラと CMOS 検出器による分光検出器の主な仕様

高ダイナミックレンジストリークカメラ：浜松ホトニクス社製 C13410-01A	
分光感度特性	200～850 nm
時間分解能	5 ps (最速レンジ)
掃引時間	0.5 ns～1 ms
トリガジッタ	±20 ps 以下 (最速レンジ)
トリガディレイ	30 ns (最速レンジ)
最大掃引繰り返し周波数	1 kHz (最速レンジ)
外形寸法 (L×W×H)	275×390×320 mm
本体重量	26 kg
分光器：Teledyne Princeton Instruments 社製 IsoPlane160	
焦点距離	203 mm
開口数	F = 3.5
グレーティング寸法	40 mm×40 mm
グレーティング刻線数	① 600 grooves/mm、150 nm blazed ② 1200 grooves/mm、150 nm blazed ③ 2400 grooves/mm、150 nm blazed
逆線分散	1.8 nm/mm (グレーティング③使用時)
波長分解能	0.10 nm (スリット 10 μm)
焦点面サイズ	27 mm×14 mm
外形寸法	300 mm×249 mm×218 mm
本体重量	6.8 kg
光検出器（光電子増倍管）：浜松ホトニクス社製 R11540	
有効画素数	2048×2048 画素
使用画素数	1344×1016 画素
画素サイズ	6.5 μm×6.5 μm
有効素子サイズ	13.3 mm×13.3 mm
露光時間	1 ms～10 s
読み出し速度	100 フレーム/秒
デジタル出力	16 ビット

また、光源についても、実験条件に合わせ波長可変 OPO レーザ、フラッシュランプ励起 Nd:YAG レーザ第 4、5 高調波などを切り替えて実験を行った。

4-b-3 共鳴ラマンライダシステムによる屋内における有害物質遠隔計測機能試験

4-b-3-1 実験配置

前述のとおり製作した共鳴ラマンライダシステムを用いて、屋内環境において微量有害物質の遠隔計測機能試験を行った。実験配置例を図 292 に、実験状況を図 293、図 294 にそれぞれ示す。

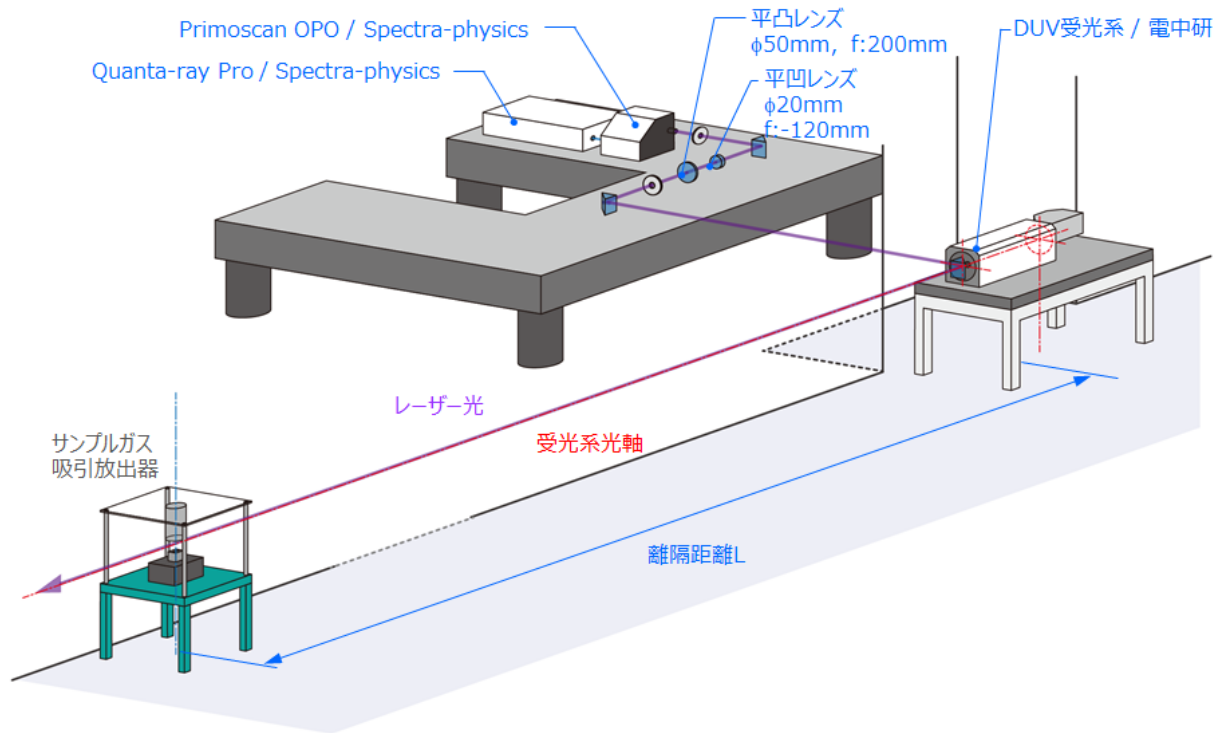


図 292 共鳴ラマンライダシステムによる屋内における遠隔計測機能試験



図 293 実験状況 (受光系正面)



図 294 実験状況（受光系後方から観測地点方向）

実験に先立ち、有害物質の大気中での滞留を模擬するために、サンプルガスを大気中に放出した後、ガスが大気中に拡散しないように吸引し排気処理を行う、サンプルガス吸引放出器を製作した。図 295 にサンプルガス吸引放出器の構成及びレーザー照射部の詳細を示す。

図 295 に示すように、サンプルガスは、10×40 mm のスリット状の放出口から大気中へ放出される。放出口直上に、放出口より十分大きい開口の吸引口を設け、約 3.9 m³/min で大気中へ放出したガスを吸引し、周囲へサンプルガスが拡散することを防いでいる。吸引したサンプルガスは、希釈や中和等の適切な処理を施した後に排気した。

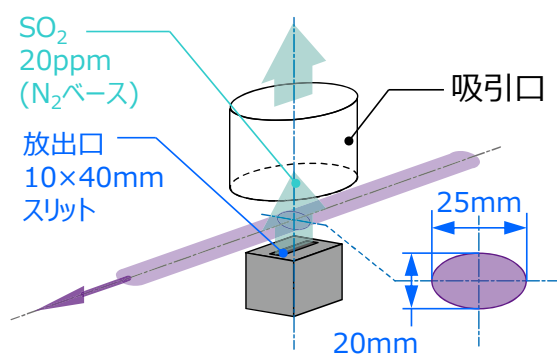


図 295 サンプルガス吸引放出器の構成及びレーザー照射部の詳細

計測の際は、放出口と吸引口との間にレーザービームを照射し、ターゲットガスからの共鳴ラマンスペクトルを観測した。図 295 に OPO 波長可変レーザーを用いた場合の観測部におけるレーザービーム径の一例を示している。光源により、観測部におけるビーム径は異なるが、この場合、ビーム径に対し放出口の幅が 10 mm であるため、共鳴ラマン散乱の励起に寄与するレーザーパルスのエネルギーは面積比で約 50%（放出口から水平方向に大きく拡散せずにターゲットガスが吸引される場合）となる。

4-b-3-2 レイリーエコーの計測

図 292 の実験配置により、同ライダシステムによるレイリーエコーの観測を行った。レイリー散乱は、光の波長より小さいサイズの粒子による光の散乱であり、本実験の場合、大気中の気体分子や極めて粒径の小さい微粒子による散乱光である。また、レイリー散乱は励起レーザ波長と同一の波長に生じる。したがって、観測空間中にレーザ光を照射し、レーザ波長と同一波長の時間波形を取得する。後述するが、レイリーエコーの空間プロファイルを取得することで、構築したライダシステムが観測している波長において、空間的にどのような感度分布をもっているかを確認することができる。図 296 に共鳴ラマンライダによって取得したレイリーエコーの空間プロファイルを示す。

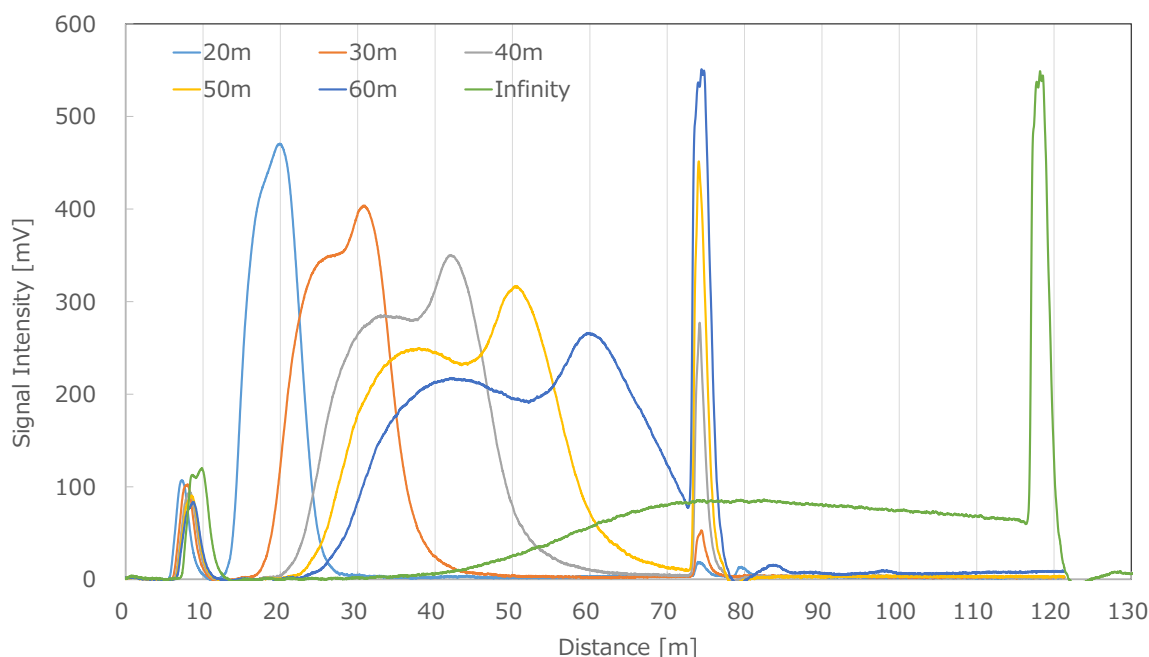


図 296 レイリーエコーの空間プロファイル

本実験における励起波長は 230 nm である。観測空間放射直後のパルスエネルギーは 130 μ J、50 m 伝搬後のパルスエネルギーは 100 μ J である。分光検出器はモノクロメータと光電子増倍管の組合せを用いた。モノクロメータのスリット幅は 25 μ m である。

レイリー散乱はラマン散乱と比較して 1000 倍程度強く生じるため、ラマン散乱を観測することができるライダシステムを用いると十分に強い応答を得ることができる。

図 296 は望遠鏡の焦点位置を 20 m から 60 m まで 10 m ずつ変化させた後、無限遠に設定し、それぞれの場合における空間プロファイルを取得した結果である。10 m 地点付近のピークは coaxial 型の構成に由来する迷光による信号であり、感度分布は同ピークの立下り以降の波形によって示されている。75 m 付近におけるピーク波形は、実験場壁面（扉）からの反射であり、無限遠設定の場合のみ、扉を開放して計測を行ったため、120 m 付近に異なる壁面からの反射が確認されている。

感度分布についてみると、無限遠設定を除くいずれの波形も望遠鏡の焦点位置において相対的な感度が高くなっていることがわかり、焦点可動式の集光系が正常に機能していることが確認できる。通常の望遠鏡の焦点は無限遠設定であるが、このように観測範囲に合わせた

適切な焦点設定によって、近距離から 100 m 程度の範囲を高い感度で計測することができる。

4-b-3-3 共鳴ラマンライダによる SO₂ の遠隔計測

図 292 の実験配置により、SO₂ の遠隔計測実験を行った。本実験における励起条件を表 49 に、離隔距離 50 m として、SO₂ の濃度を 20 ppm から 2 ppm まで変化させて得られたスペクトルを図 297 にそれぞれ示す。

表 49 共鳴ラマンライダによる SO₂ 遠隔計測実験の励起条件

励起条件：OPO 波長可変レーザ	
パルスエネルギー (211.79 nm、0 m)	380 μJ
パルスエネルギー (211.79 nm、50 m)	280 μJ
パルス繰り返し周波数	20 Hz
パルス幅	5 ns
ビーム径	4 mm(neaf-field)
ビーム拡がり角	<1.5 mrad

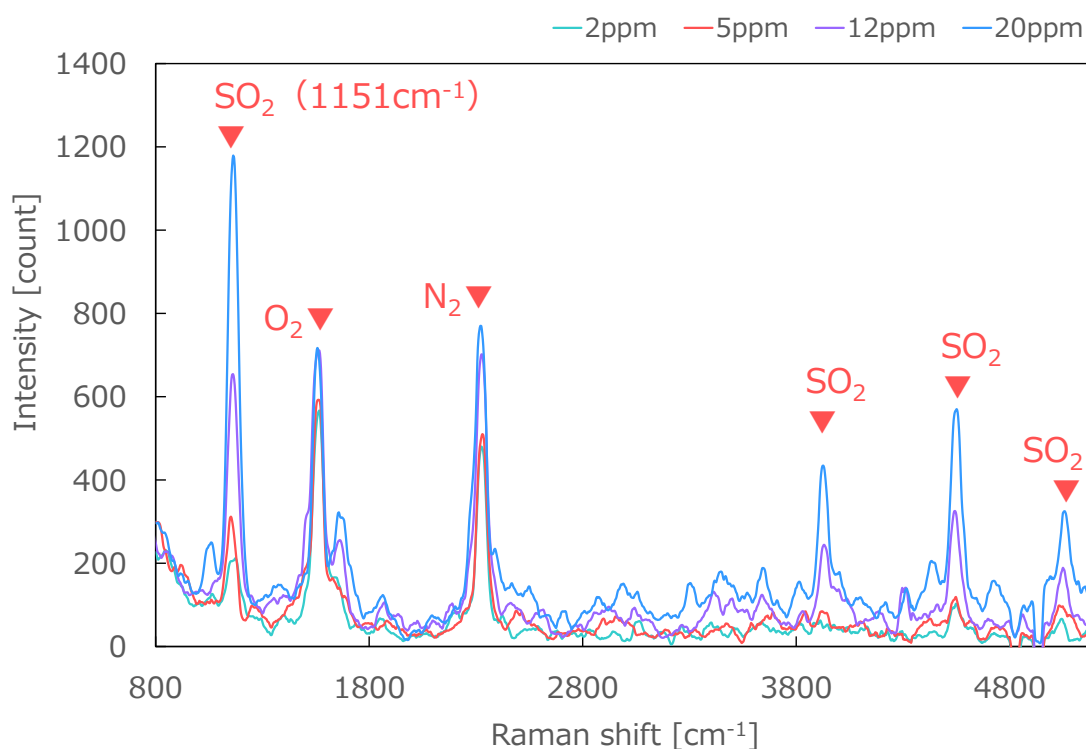


図 297 50 m 先における SO₂ 計測実験結果事例

本実験では、分光検出器として、分光器と ICCD 光検出器の組合せを用いた。分光器のスリット幅は 100 μm である。表 49 に示すように、本実験におけるレーザ放射直後のパルスエネルギーは 380 μJ であり、大気成分との相互作用による減衰によって 50 m 伝搬後にターゲットガスを励起する際のエネルギーは 280 μJ となっている。深紫外波長を用いているため、大気伝搬に伴う光の減衰が比較的大きくなっているものの、50~100 m 程度の遠隔計測は十分可能であると考えることができる。

図 297 に示すように、製作した共鳴ラマンライダを用いて 50 m 遠方にある SO_2 の共鳴ラマンスペクトルを鮮明に捉えることができた。 SO_2 は濃度 20~2 ppm であるのに対し、濃度のオーダーが大きく異なる大気成分の O_2 や N_2 のピークが同等の強度で取得されている。これは、大気成分には非共鳴ラマン効果が生じている（厳密には O_2 は共鳴増強がわずかに生じている）のに対し、 SO_2 は共鳴増強によるラマン散乱光の大幅な増強が生じているためであり、特定物質のラマン信号のみを増強することができる本手法が、大気中における微量物質の検知に対し、極めて有効であることを示している。また、最も強い 1151 cm^{-1} のピークその他、幾つかの SO_2 の共鳴ラマンスペクトルのピークが確認できる。これにより、遠隔計測の際にも、通常のラマン分光計測と比較して、物質の分離識別能力が高くなると言え、実施項目 1 において進めているような励起プロファイルを用いたデータベースとの比較を行うことで、更に高い識別能力を得ることができると考えられる。

また、これらの結果は、事前に実施した近距離における共鳴ラマン散乱後方散乱光の観測によって得られたデータとも符合している。したがって、観測距離が長くなることによって、想定外の現象が生じていないこと、即ち、共鳴ラマンライダにおいても近距離における計測結果をもって、遠距離における応答を見積もることができることを確認した。

分光検出器として、分光器と ICCD 検出器を用いた場合、1 回の計測で得られるデータは、このようなスペクトルデータとなる。空間中を進行するレーザパルスの位置に合わせ、ICCD 検出器のゲートを開放し、任意の位置におけるスペクトルデータを収集する。広域における空間分布情報を得る場合は、観測位置を変化させながらこの操作を繰り返すことでラマンシフトと空間プロファイルの 3 次元データが得られる。また、精度の良い物質の同定が必要な場合は、励起波長を変更し、ラマンスペクトルと励起波長の 3 次元データを得て、データベースと比較する。

次に、分光検出器をモノクロメータと光電子増倍管に変更し、 SO_2 の計測を行った。図 298 に大気中の N_2 分子の空間プロファイルを、図 299 に離隔距離 50 m における SO_2 による共鳴ラマン散乱光の空間プロファイルをそれぞれ示す。

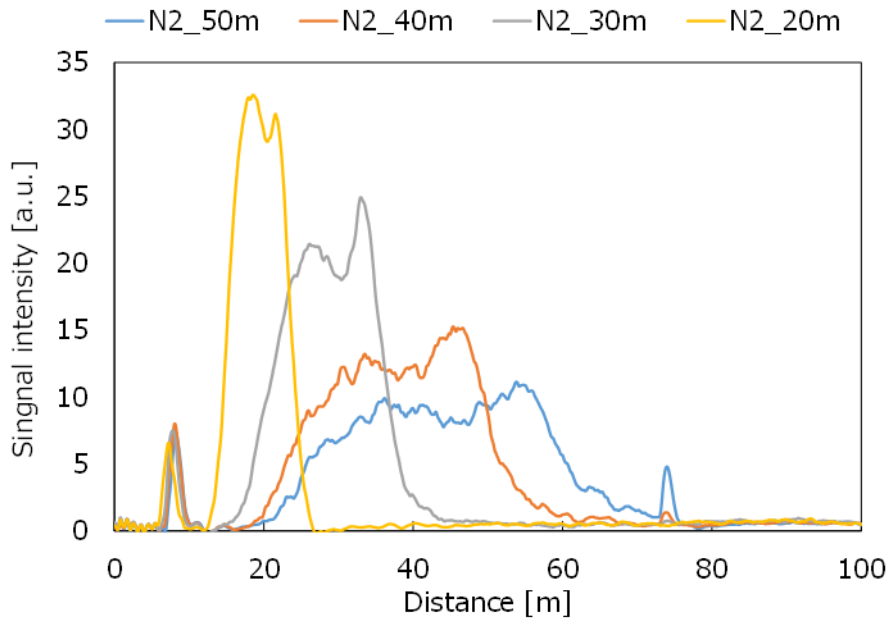


図 298 大気中 N_2 分子の空間プロファイル

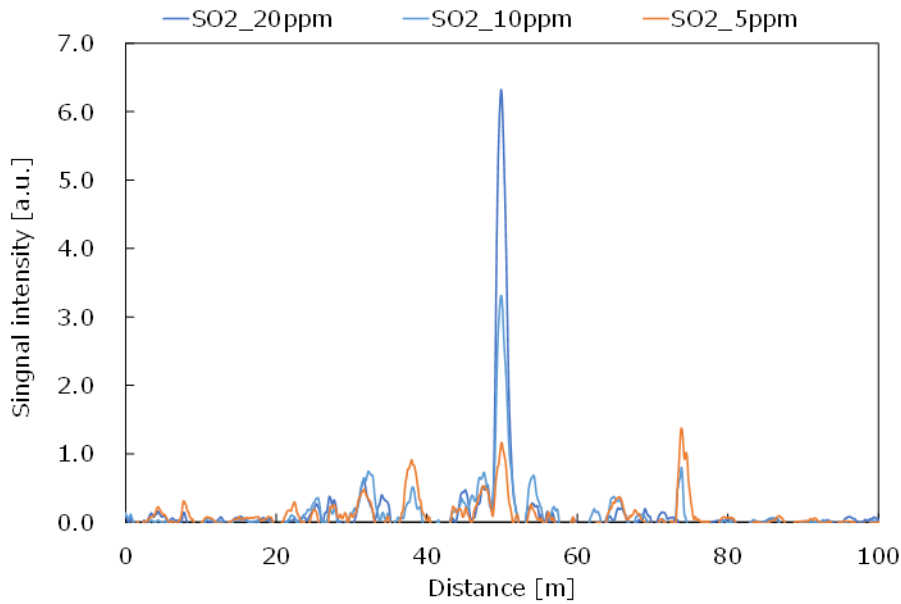


図 299 SO_2 の空間プロファイル

図 298 に示すように、大気中の N_2 分子は一様に滞留しているため、図 296 に示したレイリーエコーと同様の特徴を持った空間プロファイルとなる（10 m 付近と 75 m 付近のピークについても同様）。図 298 は N_2 のラマン散乱光のエコーによるものであるため、レイリーエコーによる空間プロファイルに対し得られる信号は小さくなるが、大気中の N_2 分子のラマン散乱光を確認することでも、ライダーシステムの感度分布を確認することができる。

これに対し、図 299 に示すように、本実験の条件においては、 SO_2 の空間プロファイルは、励起レーザー光のパルス幅程度の時間幅をもった急峻なパルス波形となって取得される。本実験において、励起光のパルス幅 (FWHM) は 5 ns であり距離に換算すると約 1.5 m となる。

対象物質の滞留幅がこれ以下である場合、パルス光と対象物質が交わっている間のみ、共鳴ラマン散乱の発光が生じ、上記の結果を得る。滞留幅がレーザーのパルス幅を超えると、空間プロファイルの波形は広がり、広範囲に滞留した場合には、図 298 にて確認できる、ライダーが感度を有する領域内で、空間分布情報を得ることができる。

図 300 に、50 m 先における SO_2 から得られた共鳴ラマンスペクトルに関する、ガス濃度と 1151 cm^{-1} のピーク強度の相関を示す。

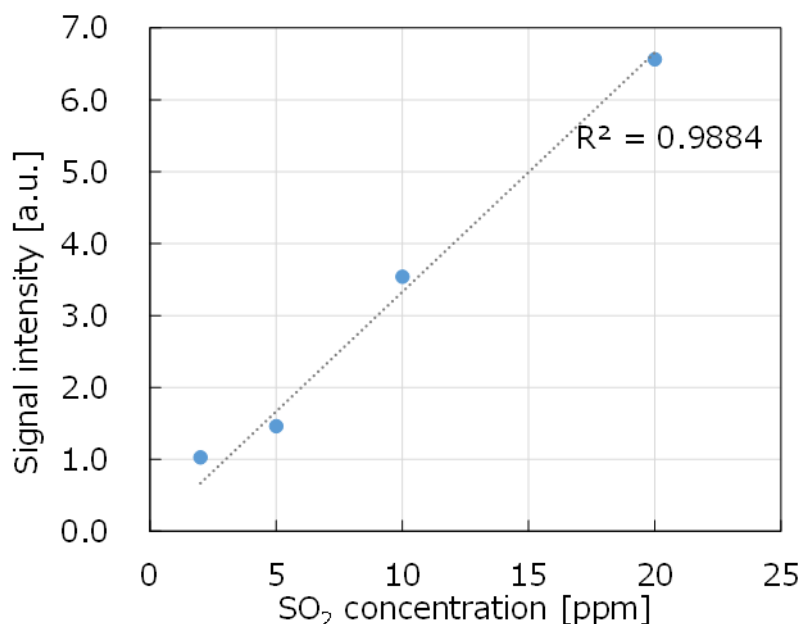


図 300 SO_2 共鳴ラマン信号強度の濃度依存性 (離隔距離 50 m、 1151 cm^{-1})

図 300 に示すように、対象ガスのスペクトルのあるピークに注目すると、信号強度はガス濃度と線形の相関を示す。また、本実験条件下における SO_2 の検出限界は S/N 比 1.5 以上として 2 ppm であった。

続いて、分光検出器としてストリークカメラと CMOS 検出器を使った SO_2 計測試験を行った。ストリークカメラシステムの外観を図 301 に示す。

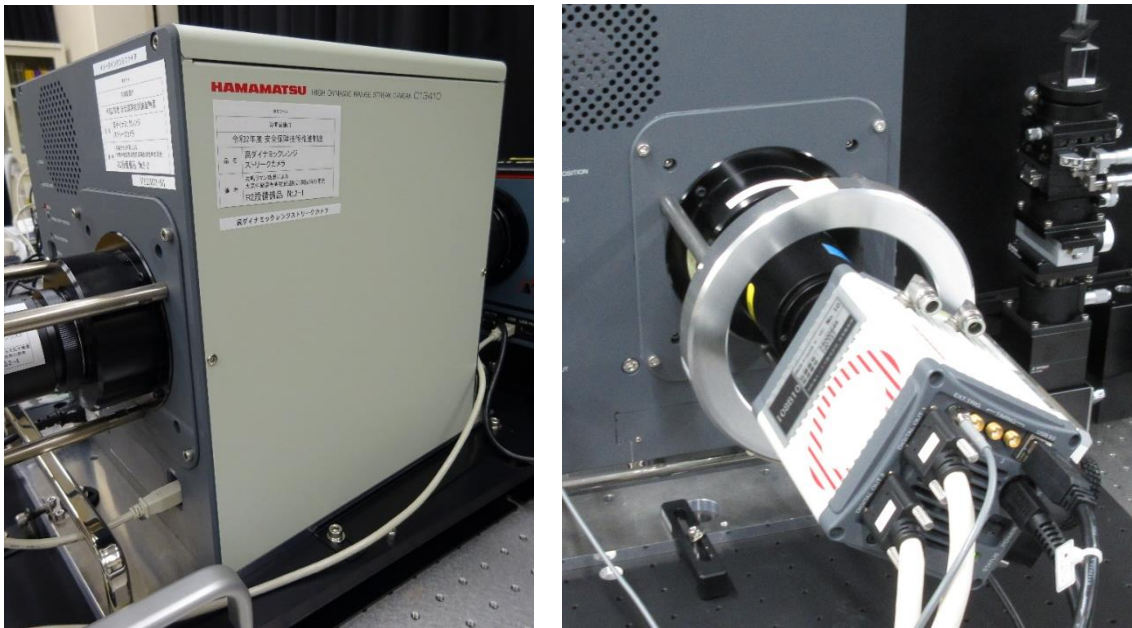


図 301 ストリークカメラシステムの外観
 (左)ストリークカメラ本体、(右)CMOS 検出器

ストリークカメラは、分光器で分散されたスペクトルをさらに時間的に分散させることにより、非常に高速なスペクトルの時間変化を観測することのできる装置である。現在のところ、ストリークカメラは、スペクトルの時間的な変化を最も高速に観測できる技術の一つであり、CMOS 検出器と組み合わせたストリークカメラシステムとして、 SO_2 の共鳴ラマンスペクトル計測に使用した。

図 302 に、ストリークカメラシステムにより計測した 220.6 nm 励起における SO_2 の時間分解共鳴ラマンスペクトル計測結果を示す。

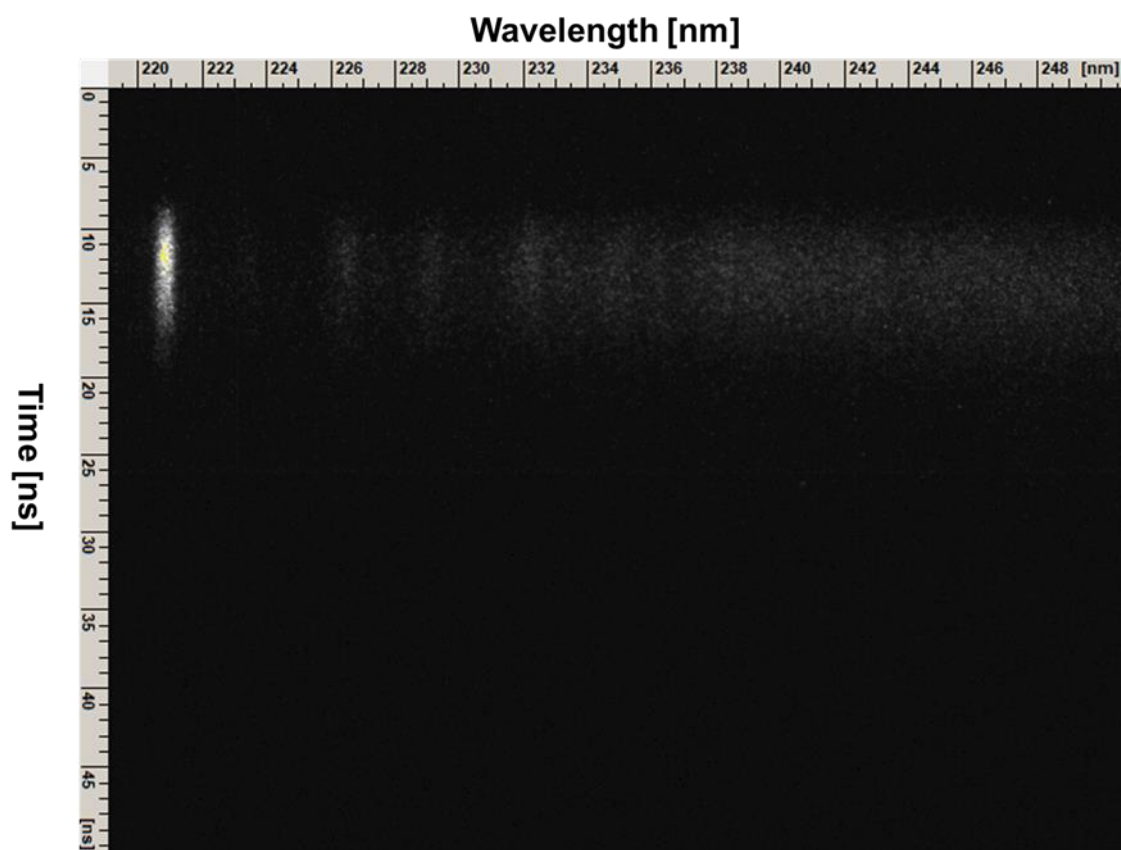


図 302 SO₂の時間分解共鳴ラマンスペクトル (220.6 nm 励起)

図 302 の縦軸は時間 (フルスケールで 50 ns)、横軸は波長である。図左上の最も明るい部分が励起レーザーのスペクトルであり、そこから水平方向右側に延びているのが SO₂ の共鳴ラマンスペクトルである。励起に使用したレーザーは原理検証試験において使用した波長可変色素レーザーであり、5 ns 程度のパルス幅であることが確認できる。SO₂ の共鳴ラマンスペクトルは、励起光とほぼ同時すなわち時間軸上の同じ位置に観測されていることが確認できる。これは、共鳴ラマン散乱は散乱過程の一種であり、分子が励起されてから光が散乱されるまでの時間がほぼゼロであると考えられるためである。

次に、図 303 に 279.6 nm 励起における SO₂ のスペクトルの時間分解計測結果を示す。

図 303 は、図 302 と同じタイミング・時間スケールで計測したデータであり、図左端の 10~15 ns 付近に見えているのが励起レーザーの裾にあたる光である。垂直方向に伸びる周期的なパターンが SO₂ の発光スペクトルであるが、時間軸上で比較すると、励起からスペクトルの発光まで、若干のタイムラグがあることが確認できる。220.6 nm 励起の場合にはレーザーによる励起と発光がほぼ同時であるのに対し、279.6 nm 励起の場合には、発光の時間的なピークが 5 ns 程度遅れて生じることが分かった。これは、厳密には 279.6 nm 励起の場合の発光が共鳴ラマン散乱とは異なる種類の発光であることを示唆している。実施項目 1 の原理検証試験においても、280 nm 付近の励起では、発光スペクトルが励起波長に追従して変化しないことを確認している。

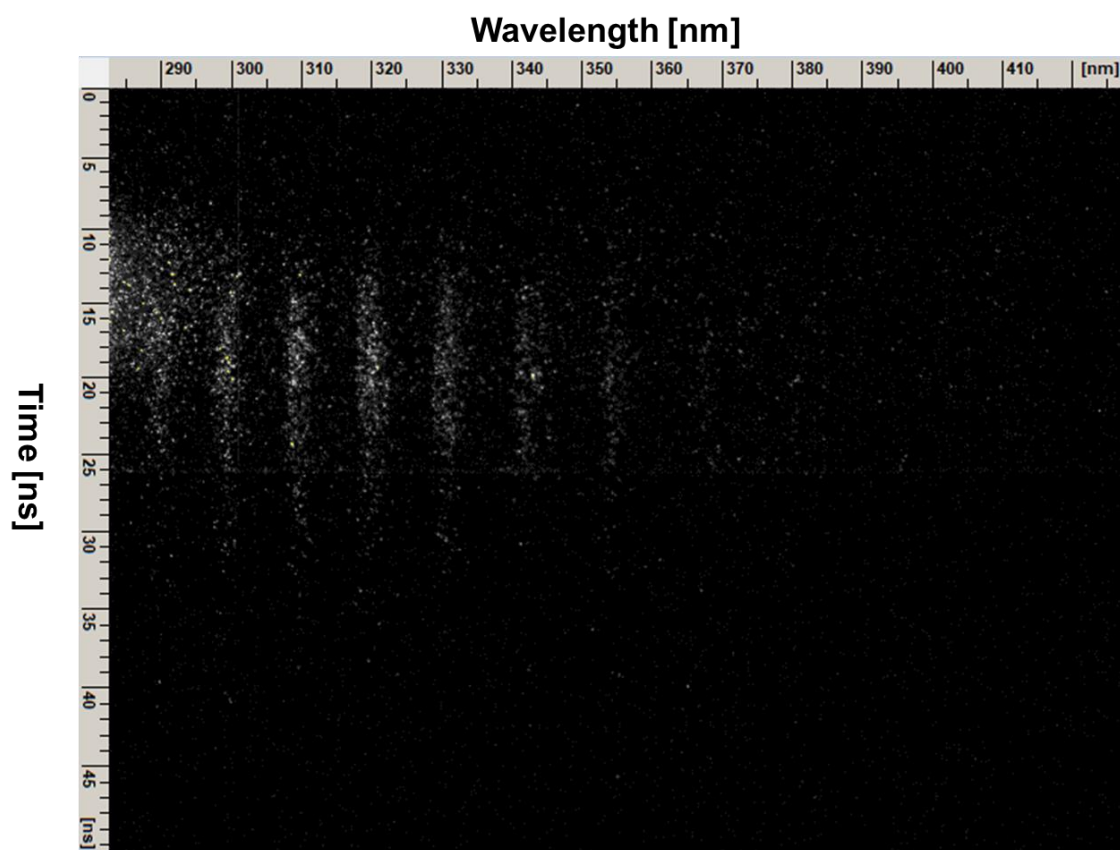


図 303 SO₂の時間分解発光スペクトル (279.6 nm 励起)

以上のことを考え合わせると、279.6 nm 励起の場合に観測される SO₂ の発光は、厳密には共鳴ラマン散乱ではなくレーザー誘起蛍光に分類される光であると考えられる。遠隔計測の視点からは、5 ns の時間的な発光の遅れは、75 cm の距離のずれに相当するため、距離分解能の高い遠隔計測においては、発光の遅れによる時間的なずれを補正する必要が生じる場合もありうると考えられる。

ストリークカメラの時間分解能は極めて高いため、遠隔計測における検出器として使用すれば、極めて高い距離分解能での観測が可能である。実際にはレーザーのパルス幅によって距離分解能は制限を受けるが、よりパルス時間幅の狭いレーザーを光源とした場合には、極めて高い距離分解能での遠隔計測が可能になる。また、時間軸のスケールを可変できるため、必要に応じて観測領域の長さや距離分解能を変えて観測することもストリークカメラシステムをライダー計測の検出器として使用するメリットであると考えられる。

以上のような利点はあるが、検出感度としては ICCD カメラを検出器とした場合に比べてかなり低くなるため、微量有害物質の遠隔計測における検出感度の向上を優先し、フィールド試験で使用する共鳴ラマンライダーシステムの検出器としては、ゲート付き ICCD カメラを採用することとした。

4-b-3-4 NH₃ 遠隔計測における検出限界の推定

図 304 に、離隔距離 3 m として、大気中に NH₃ (200 ppm) を放出した際に共鳴ラマンライダーによって得られたスペクトルを示す。励起波長は 212.7 nm である。

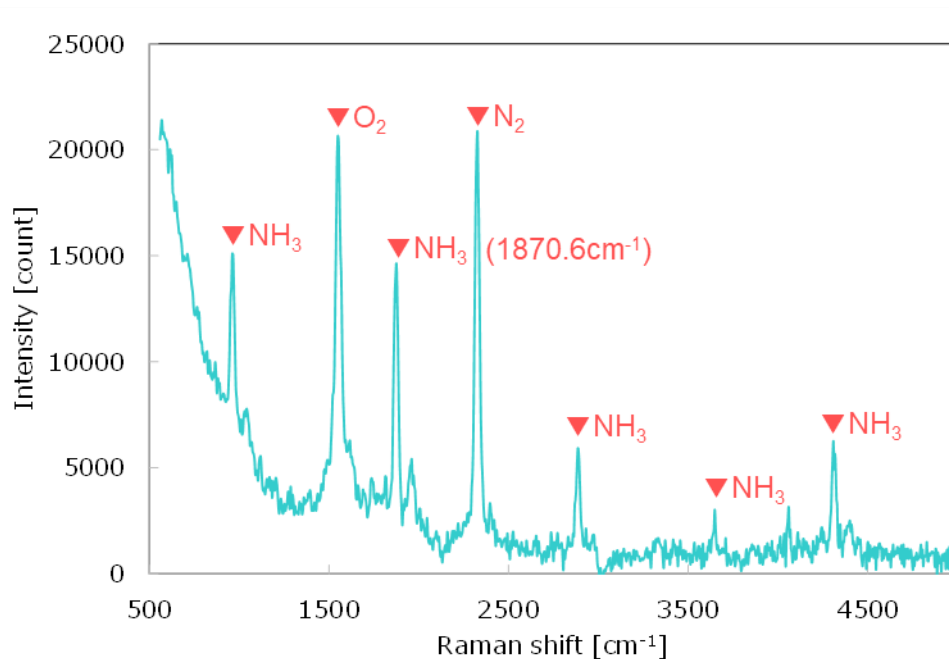


図 304 大気中における NH₃ の共鳴ラマンスペクトル

図 304 に示すように、NH₃ の共鳴ラマンスペクトルである複数のピークと共に大気成分である O₂ と N₂ のラマンスペクトルのピークが確認できる。SO₂ の場合に述べたように、更に遠距離で観測を行った場合においても、対象ガス濃度が等しい場合、大気成分のラマン信号強度のピークと対象ガスの共鳴ラマン信号のピークによって形成されるスペクトルパターンは概ね維持される。即ち、既に取得している 50 m 先における大気成分のラマンスペクトルから、NH₃ の検出限界を推定することができる。この場合、1870.6 cm⁻¹ に注目すると、NH₃ の検出限界は 30~50 ppm 程度となった。

4-b-4 共鳴ラマン散乱光信号補正による対象ガス濃度計測方法の検討

ライダによって得られる信号から、ターゲット物質の濃度を計測する場合、大気中を伝搬することによる光の減衰を考慮する必要がある。また、図 291 において構築したライダのように、望遠鏡の焦点の設定によって感度分布が大幅に変化する場合や、レーザ光の出力の変化など、経時的に変化する可能性があるパラメータがある場合は、これらをモニタリングし補正することで、正確な濃度の推定が可能となる。ライダで得られる受信電力を表す、一般的なライダ方程式は、

$$P(R) = P_0 L K \beta(R) T^2(R) Y(R) \frac{A_r}{R^2} \quad (4.1)$$

と表される。ここで P_0 はレーザ光出力 $L = c\tau/2$ (τ : パルス幅、 c : 光速度) は、レーザパルスの空間長 (半値)、 K は送受信光学系の全効率、 $Y(R)$ は送信ビームと受信視野の重なりを示す幾何光学的重なり関数、 A_r は受信望遠鏡の有効開口面積、 R はターゲットまでの距離である。 $\beta(R)$ は散乱体の体積後方散乱係数とよばれ、散乱体の密度 $N(R)$ 、後方微分散乱断面積を $d\sigma(\pi)/d\Omega$ として、同一の散乱体の場合は、

$$\beta(R) = N(R) \left(\frac{d\sigma(\pi)}{d\Omega} \right) \quad (4.2)$$

となる。 $T(R)$ は距離 R までの光の透過率で

と与えられる。ここで、 $\alpha_s(r)$ は散乱による消散係数で $\alpha_s(r) = N(r)\sigma_s(r)$ 、 σ_s は全ての散乱角に対する全散乱断面積、 $\alpha_a(r)$ は光の吸収係数である。

計測によって求める値は $N(R)$ であり、その精度を高めるためには、他のパラメータによる信号強度の変化を把握し、補正することが重要になる。一般的なライダーシステムでは、励起波長及び観測波長が固定されているケースが主であるのに対し、本研究で進めている共鳴ラマンライダーでは、両者を変化させる必要がある。各パラメータの波長依存性についても考慮された補正が必要となる。

ここで、図 296 に示したレイリーエコーに注目する。レイリーエコーは、大気中に一様に存在する分子などから生じる励起波長と同一波長の散乱光である。レーザー光が伝搬している光軸上に特定波長の散乱光源が連続に存在している状態を観測していることになり、散乱光強度のオーダは異なるものの、その他のパラメータは共鳴ラマン散乱を観測している場合と概ね等しくなる。ライダーシステムの特定の波長における相対的な空間感度分布を示しており、基準となるレイリーエコーのデータベースを取得しておくことによって、現在のライダーの状態を把握することができる。

ここで留意が必要なパラメータは減衰項 $T(R)$ である。レイリー散乱の場合、送受信共に等しい波長であるため、 $T^2(R)$ となるが、共鳴ラマン散乱を観測する場合、送信光と受信光は異なる波長となるため大気透過率も異なる値となる。ここで、試算した大気透過率の波長依存性を表 50 に示す。

表 50 大気透過率の波長依存性 (視程 10km の場合)

距離 [m]	200 nm	220 nm	248 nm	266 nm	355 nm
50	91.96	93.33	94.60	95.18	96.79
100	84.57	87.10	89.49	90.59	93.68
500	43.25	50.12	57.41	61.03	72.16

共鳴ラマンライダーにおける観測では、主に 3000 cm^{-1} までのスペクトルを観測している。励起波長を 210 nm とした場合、観測波長は凡そ 224 nm となり、波長差としては約 14 nm ということになる。表 50 に示すように、深紫外域における大気透過率の波長依存性は 200 nm と 220 nm を比較しても約 1.4% であり、濃度の推定における影響は極めて小さいと考えることができる。

以上から、共鳴ラマンライダーによる濃度の測定については、事前の検量線の取得に際し、レイリーエコーのデータベースを取得しておき、計測の際、直前にレイリーエコーを取得し、データベースと比較を行うことで、正確な濃度の推定が可能であると考えられる。或いは、共鳴ラマン信号とレイリーエコーの同時計測が可能な受光系を構築し、常時比較を行うことで、より正確な濃度の推定が可能となるものと考えられる。

また、この手法は、大気中に一様に分布する N_2 のラマンエコーを用いることでも同様に可能であると考えられる

なお、これらの補正手法は、モノクロメータやバンドパスフィルタによる特定波長の観測の場合に必要となるものであり、スペクトルデータを取得する観測の場合は、同様の概念によって、同時に観測される N_2 のラマンスペクトルを基準とすることで、概ね正確な濃度の推定が可能であるものと考えられる。

また、このような補正手法は、モノクロメータやバンドパスフィルタによる特定波長の観測の場合に必要となるものであり、スペクトルデータを取得する観測の場合は、同様の概念によって、同時に観測されるのラマンスペクトルを基準とすることで、正確な濃度の推定が可能である。例えば、大気主成分のひとつである N_2 についてみると、共鳴ラマンライダによる光応答を捉えた際に、 N_2 の非共鳴ラマン散乱の応答が必然的に重畳する。 N_2 はラマンシフトが 2331cm^{-1} という固有の値を有し、その応答であるラマンスペクトルには、計測時のレーザパルス出力や受光系の全効率といった、経時変化が生じるパラメータの影響が反映された結果となって取得される。また、大気による減衰や、瞬間的に発生した煙などによる視程の低下に対しても、観測波長との大きな乖離がないため、概ね同等に反映されているとみなすことができる。したがって、基準となる N_2 のスペクトルを取得しておくことで、個々のデータ取得時におけるライダシステムの感度或いは空間的な感度分布情報を得ることができる。

なお、3-b-3-1 に示したように、対象物質によっては、或いは構成する装置のスペックによっては、 N_2 のラマンスペクトルに対象物質の共鳴ラマンスペクトルが重なり、参照することが困難な場合がある。その場合は、参照信号を O_2 のラマンスペクトルに切替る、または、短時間であれば H_2O のラマンスペクトルに切替る方法が考えられる。ただし、 O_2 は深紫外域に共鳴波長を有しており、215 nm 付近を境に徐々に共鳴増強の効果が現れるため、基準信号の取得には留意が必要である。 H_2O は、比較的時間的な変動が大きい大気成分であるため、実験時の環境条件や気象条件に留意する必要がある。

4-c フィールドにおける実証試験

4-c-1 共鳴ラマンライダシステムの構築

4-c-1-1 システムの構築

フィールドにおける微量有害物質遠隔計測の実証試験を行うため、実施項目 2 において製作した高感度受光系と、実施項目 3 において製作した深紫外波長可変レーザ光源を組み合わせた共鳴ラマンライダシステムを構築した。縦 2.0 m×横 1.5 m の光学定盤上に受光系とレーザ光源を設置し、前部にレーザを送信するための光学系を設置した。レーザ装置から射出されたビームは望遠鏡の光軸と同じ高さとなるよう調整し、受光系の光軸と同一の光軸を通してターゲットまで到達する coaxial 型のライダシステムとした。レーザビームの引き直しには、励起波長等の条件に応じて、プリズムによる全反射もしくは高反射ミラー等を使用し、必要に応じてビームエキスパンダによる成形を行った後出射した。構築中の共鳴ラマンライダシステムを図 305 に示す。

システムは、四国総合研究所の敷地内に確保した建物の一室を改造し設置した。また、屋外環境での計測に耐えうるよう、構築したシステム全体を覆う筐体を製作した。筐体を含めたシステムのサイズは、2650×1500×1330 mm である。計測時には、システムを建物の前面に設置したコンクリート製のテラス部分まで移動させ、屋外環境下での計測を実施した。完成した共鳴ラマンライダシステムの外観を図 306 に、仕様を表 51 に示す。

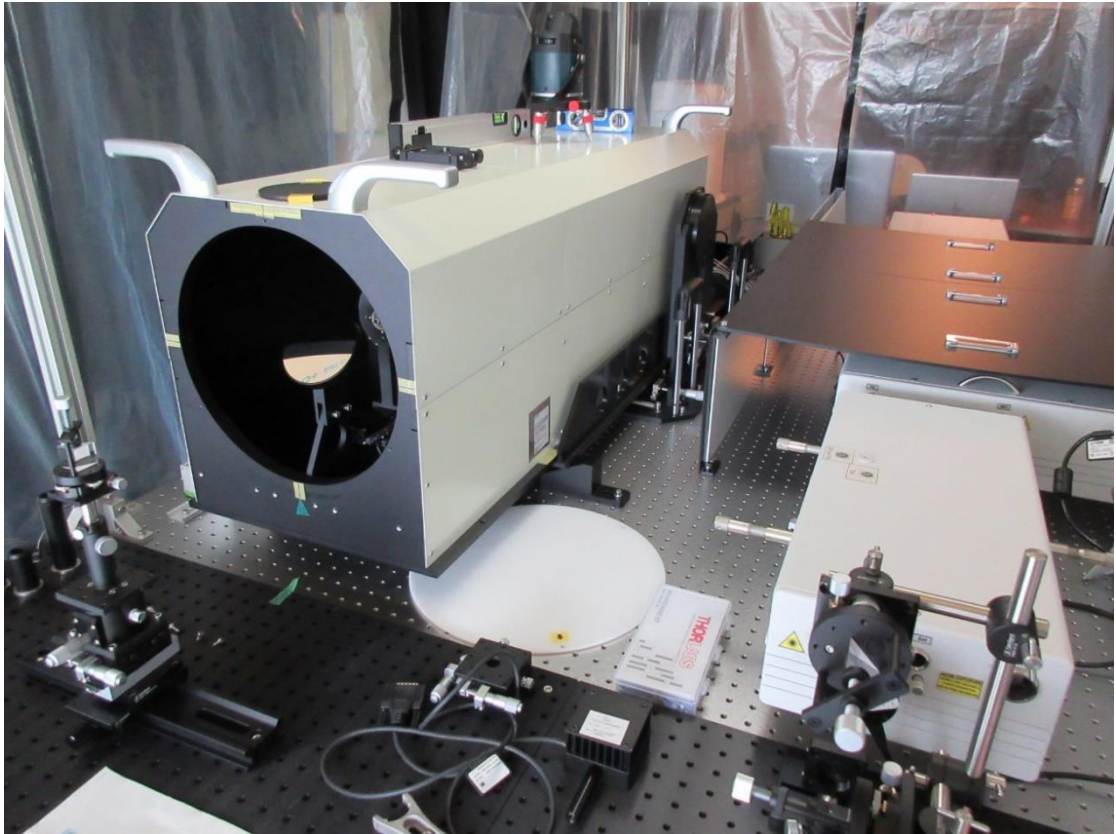


図 305 構築中のフィールド試験用共鳴ラマンライダシステム(上)正面、(下)背面



図 306 フィールド試験用共鳴ラマンライダシステムの外観

表 51 フィールド試験用共鳴ラマンライダシステムの仕様

ラマンライダシステム	
LIDAR arrangement	coaxial / biaxial
Size (L×W×H)	2650×1500×1330 mm
Weight	750 kg
光源 (深紫外波長可変レーザシステム) : LOTIS TII 社製 LS-2134N, LT-2211N-FP, HG-TF Unit	
Pulse energy	28.0 mJ
	13.7 mJ @ SHG
	2.68 mJ @THG
Pulse duration(FWHM)	1.49 mJ @FHG
	15.0 ns
	13.8 ns @SHG
Laser linewidth(FWHM)	18 ns @THG
	15 ns @FHG
	50 pm / 7.8 cm ⁻¹
Beam diameter	35 pm / 2.2 cm ⁻¹ @SHG
	20 pm / 2.8 cm ⁻¹ @THG
	10 pm / 2.2 cm ⁻¹ @FHG
Jitter	1.5 mm
Size (L×W×H)	1.0 ns
	LS-2134N 600×274×186 mm
	LT-2211N-FP 490×266×186 mm
	HG-TF Unit 328×236×186 mm
望遠鏡	
Optical design	Cassegrain telescope
Primary mirror diameter	300 mm
Secondary mirror diameter	86.4 mm
Focal length	20 m ~ Infinity
Wavelength resolution	0.15 nm
Sampling rate	72 Hz
Focus	Secondary mirror electric remote control
Size (L×W×H)	900×1800×1320 mm
Weight	282 kg
分光器 : Princeton Instruments 社製 IsoPlane160	
Focal length	203 mm
Aperture ratio	F / 3.5
Usable wavelength range	190 nm ~ mid-IR
CCD resolution (With 2400 grooves/mm grating)	0.015 nm
Grating size	40×40 mm
Wavelength accuracy	±0.2 nm
Wavelength repeatability	±0.05 nm
Drive step size	0.005 nm
Size (L×W×H)	216×235×204 mm
Head weight	7 kg
光検出器 : Princeton Instruments 社製 PI-MAX4 : 1024EMB	
CCD imager sensor	e2v CCD 201 Scientific grade Back-illuminated CCD
CCD format	1024×1024 imaging pixels 13.0×13.0 μm pixels
Intensifiers available	18 mm
Method of coupling to the CCD	1:1 fiber optic
Intensifier type	Gen II-UV, Gen III-HBf
Size (L×W×H)	114×273×114 mm
Head weight	5 kg

フィールド試験場では、遠隔計測を行うため、設置した共鳴ラマンライダシステムから 120 m 程度の直線距離を確保した。計測試験は、周辺に監視員を配置し、交通整理等を行った上で安全面に十分配慮して実施した。図 307 にフィールド試験場における離隔距離 100 m の地点から見た共鳴ラマンライダシステムの設置状況を示す。



図 307 離隔距離 100 m の地点から見た共鳴ラマンライダシステムの設置状況

4-c-1-2 大気成分の計測

有害物質の遠隔計測試験に先立ち、大気成分のラマンスペクトル計測を行った。レーザ光軸と受光系の光軸が一致するようアライメントを行った後、屋外環境下での太陽光の影響を評価するため、夜間と昼間に分けて同一の条件で計測を行った。レーザの波長は次節で述べる SO₂ ガスの共鳴ラマンスペクトル計測に合わせて 211.9 nm とし、望遠鏡の焦点距離は 50 m に設定した。計測した大気の大気ラマンスペクトルを図 308 に示す。

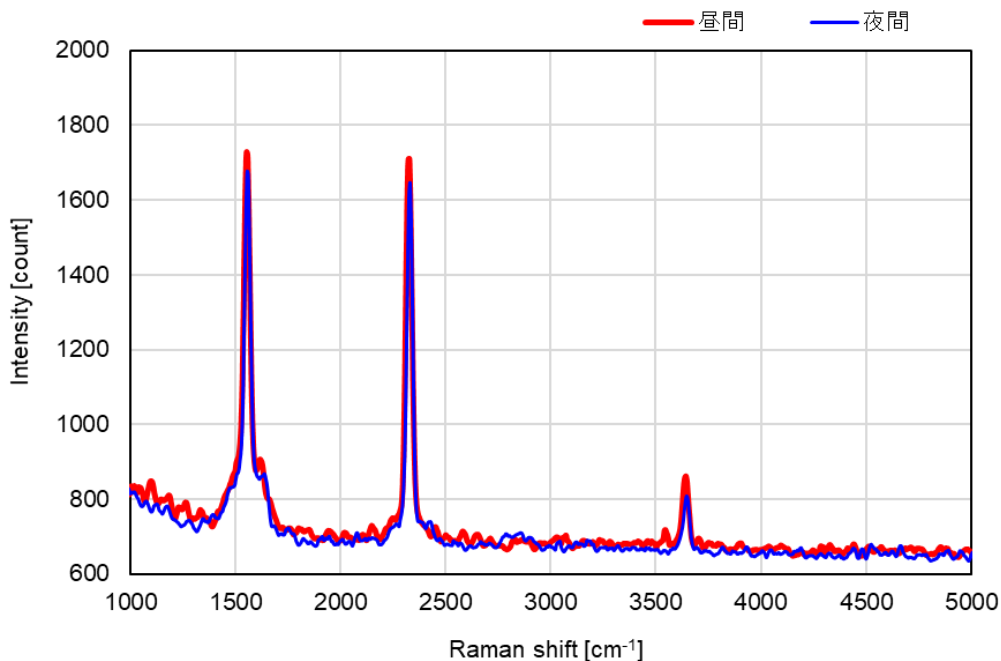


図 308 大気成分のラマンスペクトル (211.9 nm 励起)

昼間計測は晴天の午後 2 時頃、夜間計測は日没後午後 10 時頃実施したが、両者のスペクトルはほぼ同一であり、日中の太陽光が計測に与える影響がほとんどないことが確認できた。通常のライダ計測では、日中は太陽光の影響を大きく受ける場合があるため、この点は深紫外波長域におけるライダ計測システムの大きな優位性であると言える。

次に、望遠鏡の焦点距離を 50 m に固定した状態で計測した、大気成分の空間プロファイル計測結果を、図 309 に示す。空間プロファイルは、検出器である ICCD カメラのゲート遅延時間を変化させることによって順次観測地点を変化させ計測した。計測時のゲート時間幅は 5 ns である。本システムは coaxial 型のライダであり、レーザ光軸と受光系の観測光軸はすべての離隔距離において重なっているが、感度向上のため、望遠鏡の焦点距離を可変させ、特定の離隔距離における計測に感度を最適化することが可能な仕様となっているため、大気計測の場合にも、距離によって計測感度が大きく変化することとなる。図 309 からは、設定した焦点距離である 50 m 付近でシステムの感度が最大となっており、設計通りの感度分布となっていることが確認できる。この設定の場合、システムが感度を有する距離の範囲は、30 m 付近から 80 m 付近までの約 50 m の範囲であった。

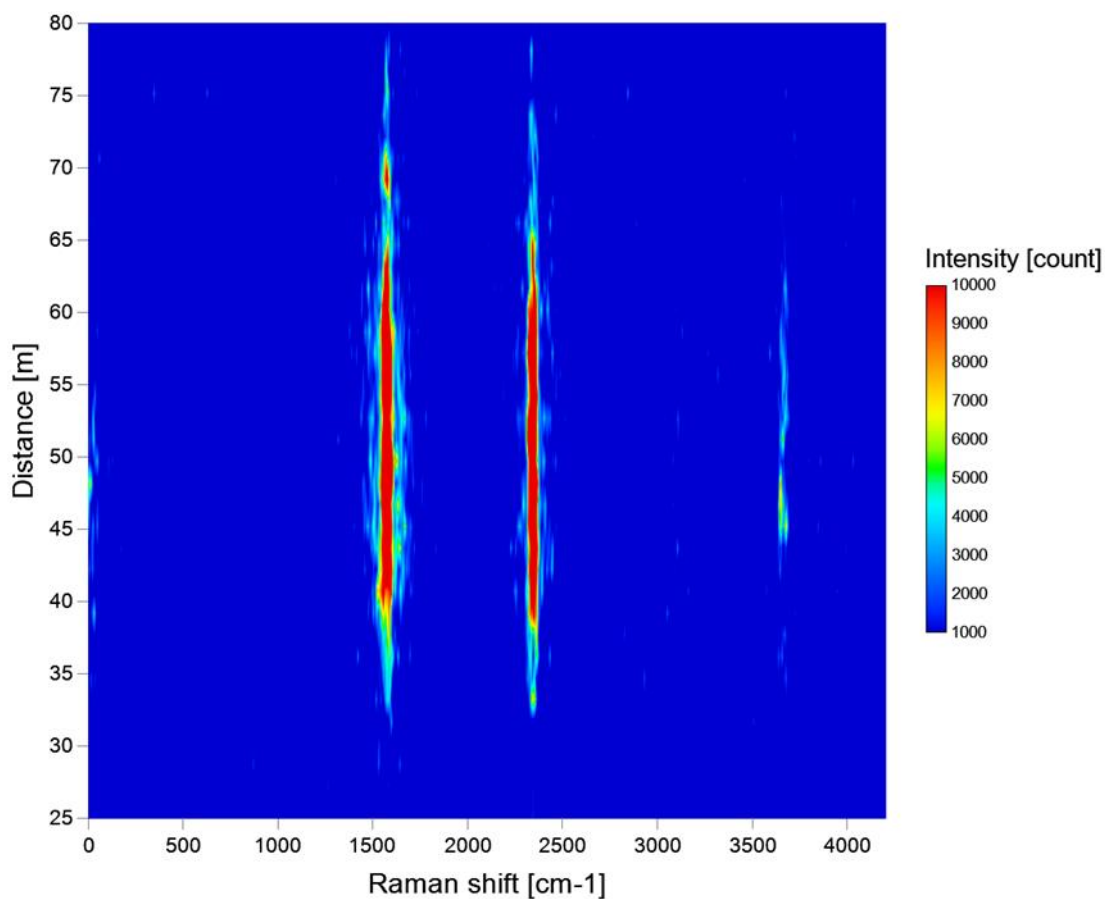


図 309 大気成分の空間プロファイル (望遠鏡焦点距離 50 m)

4-c-2 SO₂の遠隔計測

4-c-2-1 ガス放出系の製作

フィールドにおける SO₂ ガス遠隔計測試験に使用したサンプルガス放出系の外観を図 310 に示す。風の影響を抑制するため、直径 120 mm 長さ 250 mm の円筒形のカバー内部に、直径約 2 mm の放出口を 3 mm ピッチで 100 mm の区間直線状に配置し、サンプルガスを大気放出して計測を行った。サンプルガスは、大気中に放出されると同時に拡散し、濃度が低下するため、別途紫外吸収分光法によって観測空間における SO₂ ガス濃度を実測したところ、放出したガス濃度の約 1/5 となっていることを確認した。よって以下の計測結果においては、ターゲットガスの濃度を、放出した標準ガス濃度の 1/5 として表記している。



図 310 サンプルガス放出系の外観(右)全体、(左)放出口付近

4-c-2-2 SO₂の遠隔計測（離隔距離 50 m）

共鳴ラマンライダシステムの先端から 50 m の位置に SO₂ ガスの放出口を設置し、遠隔計測試験を実施した。SO₂ ガス濃度を 20 ppm, 5ppm, 2ppm と変化させて計測した共鳴ラマンスペクトルを図 311 に示す。

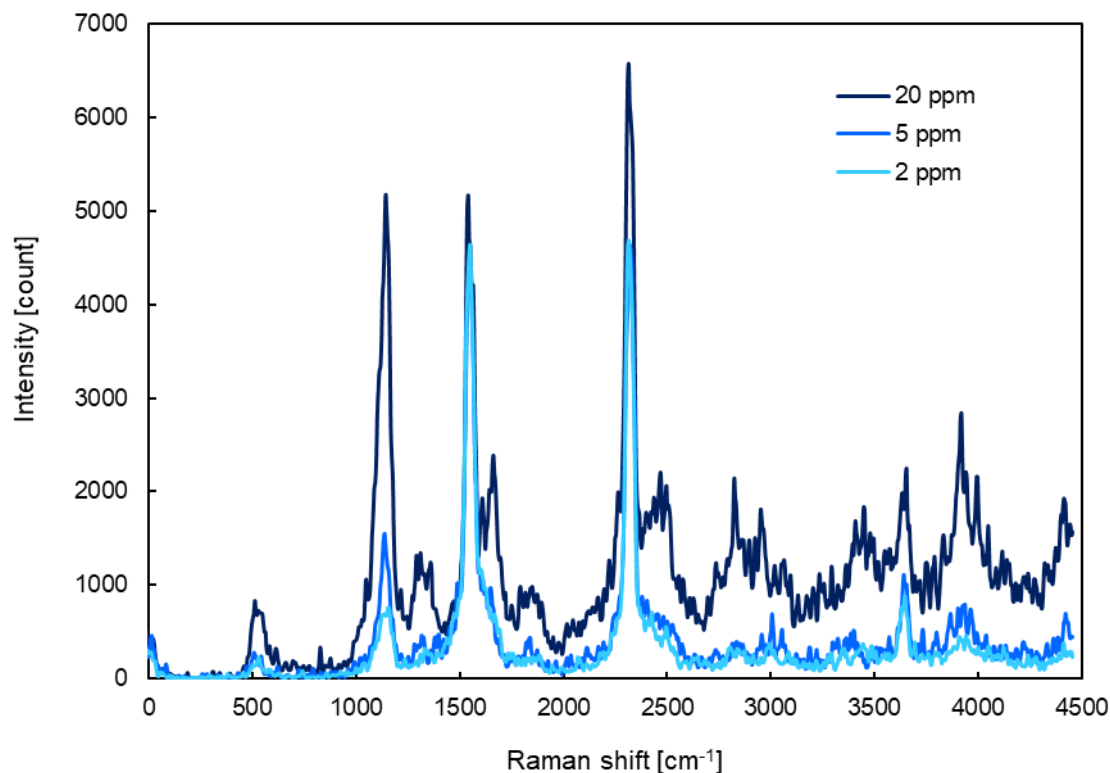


図 311 SO₂の共鳴ラマンスペクトル (2~20 ppm、離隔距離 50 m)

計測時の励起波長は SO₂ の共鳴波長の 1 つである 211.8 nm、レーザのパルスエネルギーは 1.4 mJ である。分光検出入射スリットの幅は 100 μm とし、積算回数 10 回、平均化処理 10 回として取得した 5 データの平均値を示した。ICCD カメラのゲート時間は 5 ns に設定した。これは距離計測においては 75 cm の分解能に相当する。レーザの発振周波数が 10 Hz なので、1 データ取得するのに要する時間は 10 秒、5 データでは 50 秒である。もっとも濃い濃度 20 ppm の場合でも、本事業における開発目標である 50 m で 100 ppm を下回る濃度であるが、極めて強い SO₂ の共鳴ラマンスペクトルを得ることができた。1550 cm⁻¹ 付近に見られるのは酸素のラマンスペクトル、2330 cm⁻¹ 付近に見られるのは窒素のラマンスペクトルであるが、共鳴効果によって、これら数十%以上の濃度の気成分と同程度の信号強度が、濃度 20 ppm の SO₂ ガスから得られている。20 ppm では、ラボ内において実施した原理検証試験時と同様、多数の SO₂ のスペクトルが観測された。この場合、最も SO₂ ガスのスペクトルとして識別しやすいのは、1150 cm⁻¹ 付近のスペクトルであり、濃度 2 ppm においても十分に識別可能である。

SO₂ ガスをターゲットとした遠隔計測試験においては、当初の目標を上回る性能を実現できたため、さらに低濃度の試験についても実施した。

図 312 に、濃度 1 ppm から 0.05 ppm (50 ppb) までの SO₂ 共鳴ラマンスペクトル計測結果を示す。

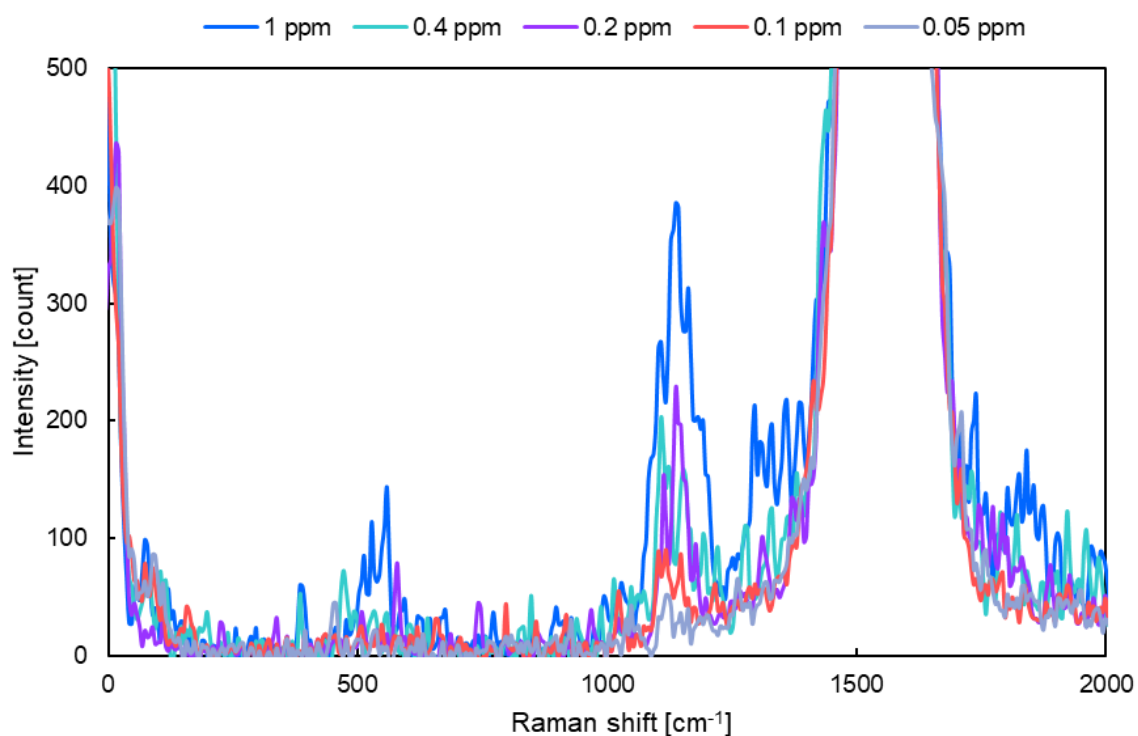


図 312 SO₂の共鳴ラマンスペクトル (0.05~1 ppm、離隔距離 50 m)

1 ppm 以下の濃度では、大気成分のスペクトルに比べて相対的に強度は小さくなるが、1150 cm⁻¹ 付近のスペクトルに着目すると、濃度 0.1 ppm (100 ppb) の場合でも、識別可能な強度の SO₂ のスペクトルが得られている。

以上の結果から、SO₂ ガスを計測ターゲットとした場合、本システムによって、昼間屋外環境下、離隔距離 50 m の条件において、0.1 ppm 以下の濃度のガスを数十秒程度の計測時間で検出可能であることを確認した。

次に、SO₂ ガスを放出した状態 (設定濃度 10 ppm) で ICCD カメラのゲートタイミングを掃引し、濃度の空間分布プロファイルを計測した結果を図 313 に示す。

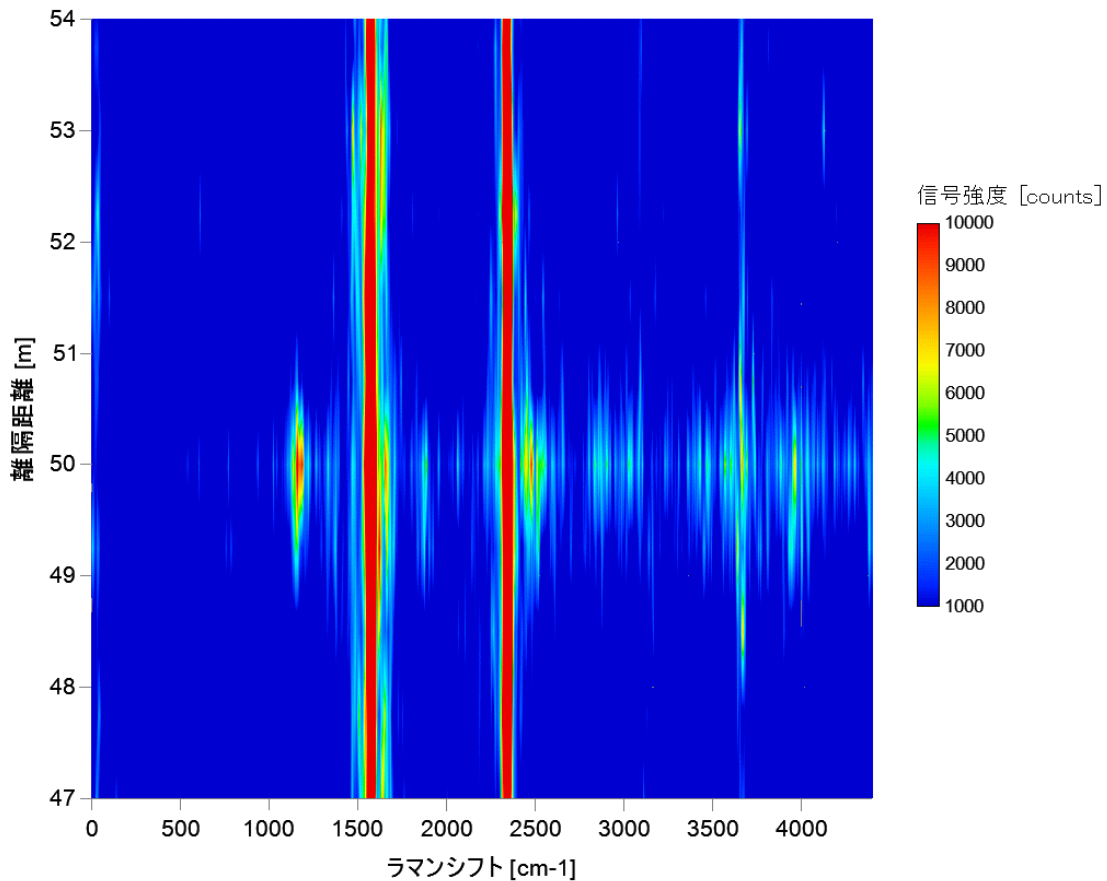


図 313 10 ppm SO₂空間プロファイル計測結果 (50 m)

図 313 の計測では、検出器である ICCD カメラのゲート開時間を 5 ns に固定し、ゲートを開けるタイミングを 5 ns ずつずらして距離方向の空間プロファイルを得た。5 ns はライダー計測の測距においては約 0.75 m に相当するので、図 313 のデータは 0.75 m 毎に取得したスペクトルデータを合わせたものである。

図 313 空間プロファイルから明らかなように、50 m 地点において SO₂ の共鳴ラマンスペクトルが水平方向に帯状に観測されており、本システムによってターゲットまでの距離と分光スペクトルが同時に計測可能であることを実証した。

4-c-2-3 SO₂ の遠隔計測 (離隔距離 100 m)

50 m での遠隔計測において十分な検出感度が得られたため、ガス放出点までの離隔距離を 100 m に延長して遠隔計測試験を行った。

図 314 に、フィールドにおける離隔距離を 100 m として計測した、SO₂ の共鳴ラマンスペクトルを示す。

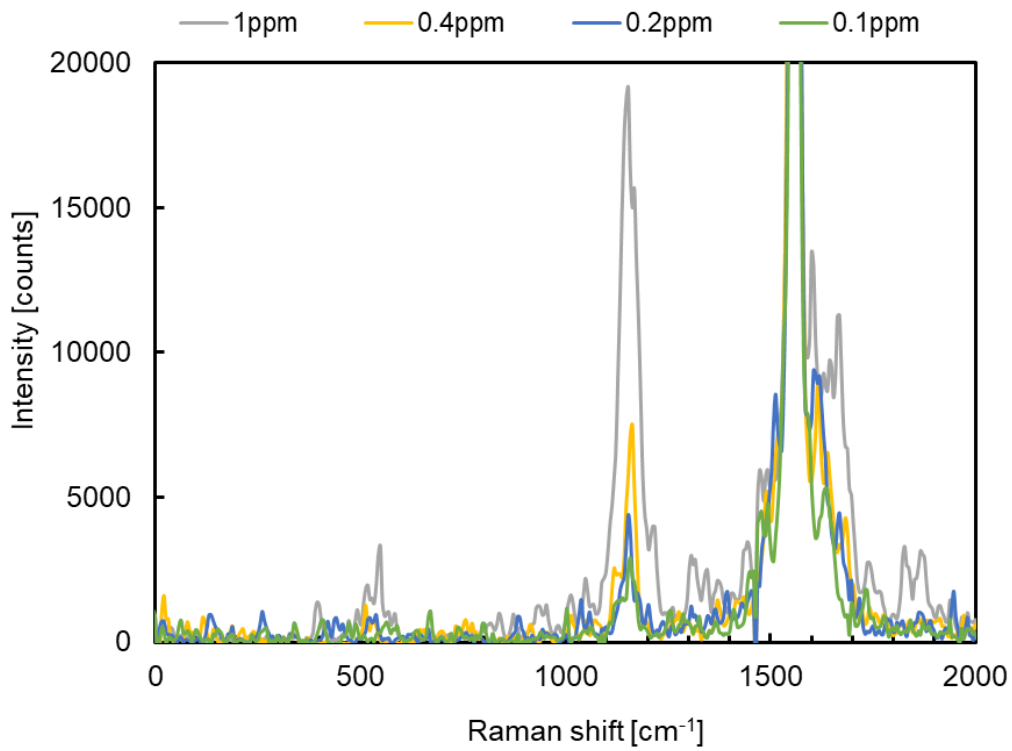
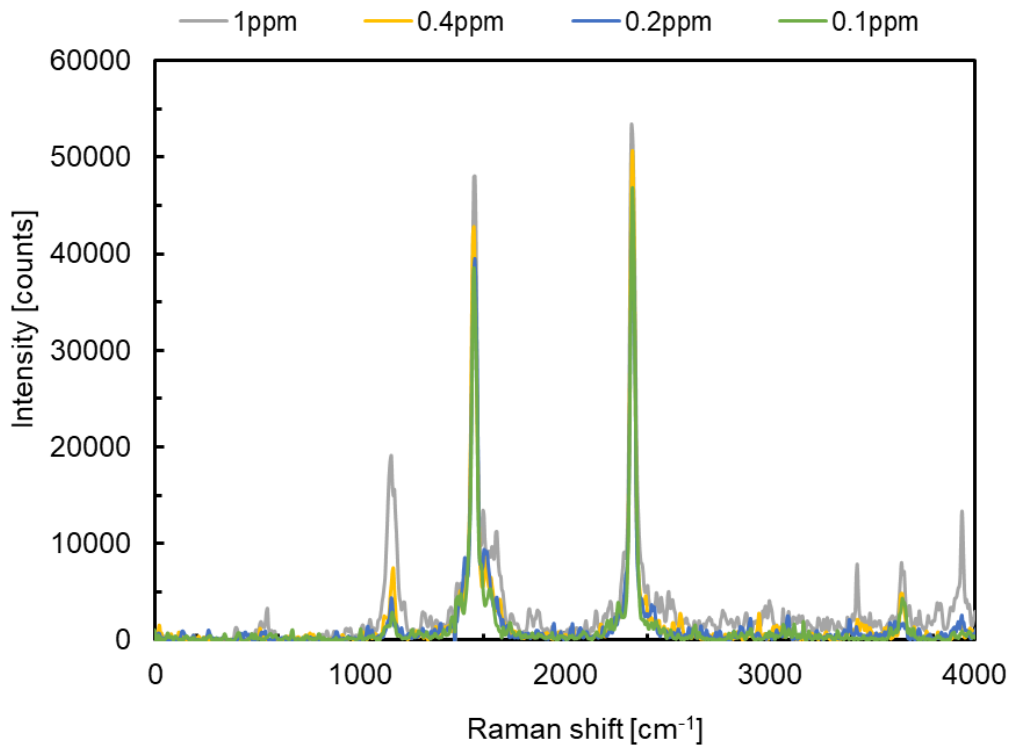


図 314 SO₂の共鳴ラマンスペクトル (離隔距離 100 m)
 (上) ラマンシフト 0~4000cm⁻¹、(下) ラマンシフト 0~2000cm⁻¹

濃度は 1 ppm から 0.1 ppm まで段階的に変化させて計測を行った。励起波長は 50 m の場合と同じく 211.8 nm、パルスエネルギーは 1.4 mJ である。ICCD カメラのゲート時間は 5 ns、分光器のスリット幅は 50 μm とした。検出器の CCD 上で 100 ショット分を積算して 1 データとし、連続して取得した 5 データの平均値を使用した。1 回の計測に要する時間は 50 秒である。

同じ濃度で比較すると、100 m での遠隔計測では、50 m での計測よりも明瞭なスペクトルを得ることができた。この理由としては、以下のような要因が考えられる。

一般にライダーによる遠隔計測では、受光系に到達する光の量は離隔距離の 2 乗に反比例して減少するため、同一の条件下で比較すれば、100 m での計測では 50 m の場合に比べて信号強度は 4 分の 1 に低下するが、本システムにおいては、受光望遠鏡の焦点距離を可変できるため、信号強度の低下が軽減される。また、焦点距離を可変することによって望遠鏡の視野が狭くなるため、レーザー光軸と受光光軸を正確にアライメントする必要がある。このため、長距離で正確なアライメントを行うためには一定のスキルが必要であり、50 m の計測ではわずかにアライメントがずれていたが、その後実施した 100 m の計測では、繰り返し実験を行ったことによるスキルの向上によって、より正確なアライメントがなされ、受光効率が高まった可能性がある。

図 314 の計測結果からは、 SO_2 濃度 0.1 ppm (100 ppb) の場合でも、 1150 cm^{-1} 付近に十分識別可能な強度の共鳴ラマンスペクトルが確認できる。

図 315 に、 SO_2 濃度と 1151 cm^{-1} のスペクトルピーク値との相関を示す。良好な線形の相関が得られており、本システムによって遠隔での SO_2 濃度の定量が可能であることを実証した。 3σ 法による検出限界は、0.02 ppm (20 ppb) であった。

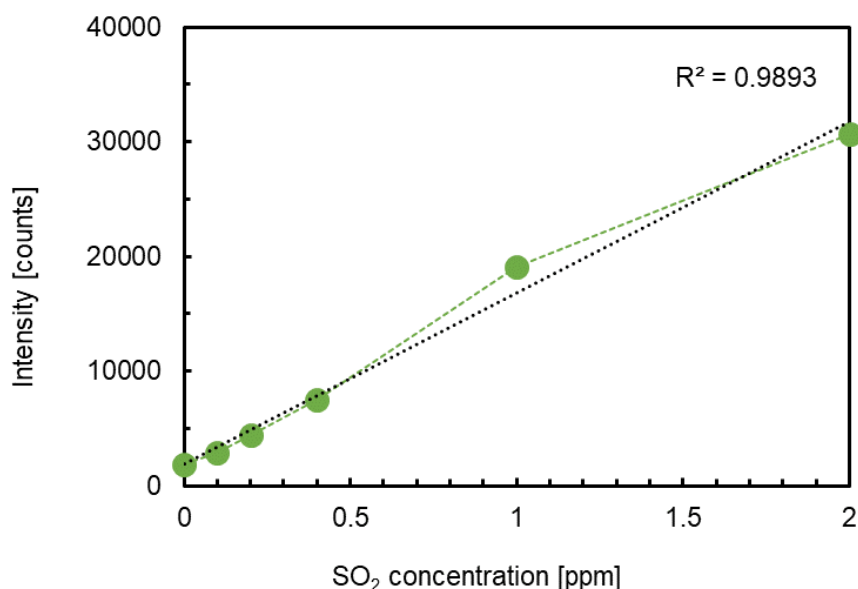


図 315 SO_2 濃度とスペクトル信号強度の関係 (1151 cm^{-1})

次に、励起波長によるスペクトルの変化を確認するため、励起波長を変化させて計測を行った。 SO_2 の紫外吸収スペクトルと励起波長の関係を図 316 に、計測結果を図 317 に示す。計測した SO_2 濃度は 10 ppm である。

計測結果から、ラボ内での原理検証試験と同様に、SO₂ のスペクトル強度には顕著な波長依存性があることを確認した。吸収スペクトルのピーク波長に近い励起波長（211.8 nm、真性共鳴条件）では、共鳴効果による顕著な強度増強が見られ、1151 cm⁻¹ のピークは、1 万倍以上の濃度で存在する酸素や窒素のピークと同じオーダーの強度で観測されたのに対し、励起波長を長波長側にシフトさせると共鳴効果が弱まり（前期共鳴条件）、SO₂ のスペクトル強度は急速に低下する。

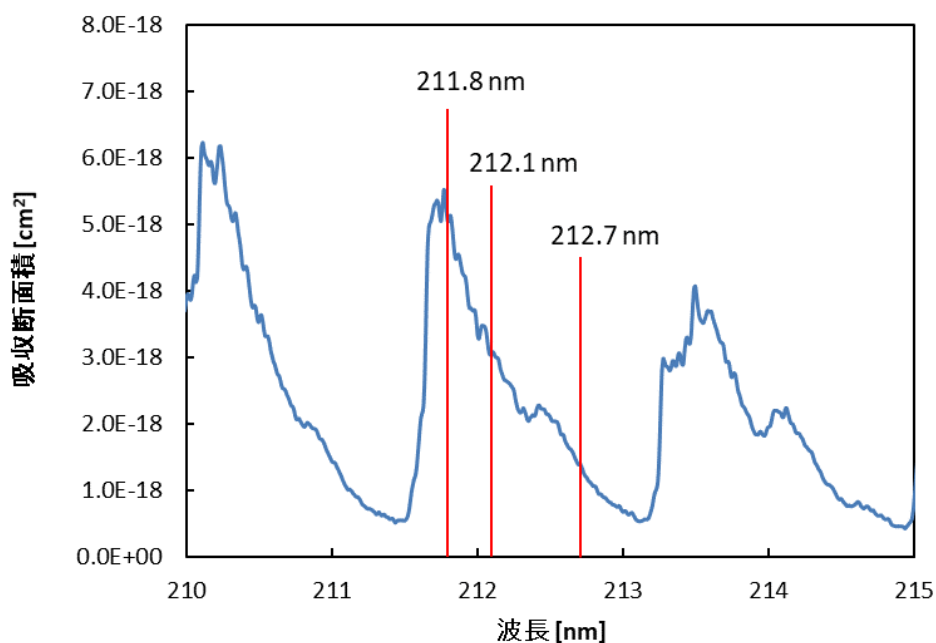


図 316 SO₂ の紫外吸収スペクトルと励起波長の位置

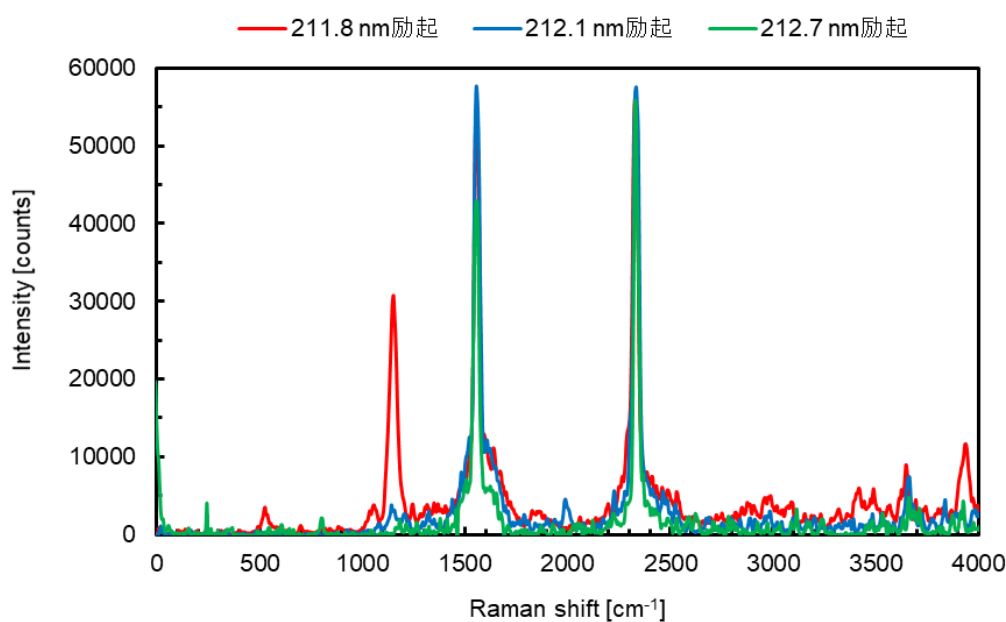


図 317 SO₂ 共鳴ラマンスペクトルの励起波長依存性

次に、時空間分解計測による距離計測試験の結果について述べる。本システムでは、検出器である ICCD カメラのゲート遅延時間を変化させることで空間的な観測領域の位置を変化させ、距離分解計測を行うことが可能である。SO₂ ガスを放出した状態（ガス放出点は 100 m の位置に固定、濃度設定 10 ppm）で検出器のゲートタイミングを掃引し、時空間分解計測によって空間プロファイルを取得した。観測領域の距離を 2 m ずつ変化させて取得した 0～120 m の範囲の空間プロファイル計測結果を図 318 に示す。

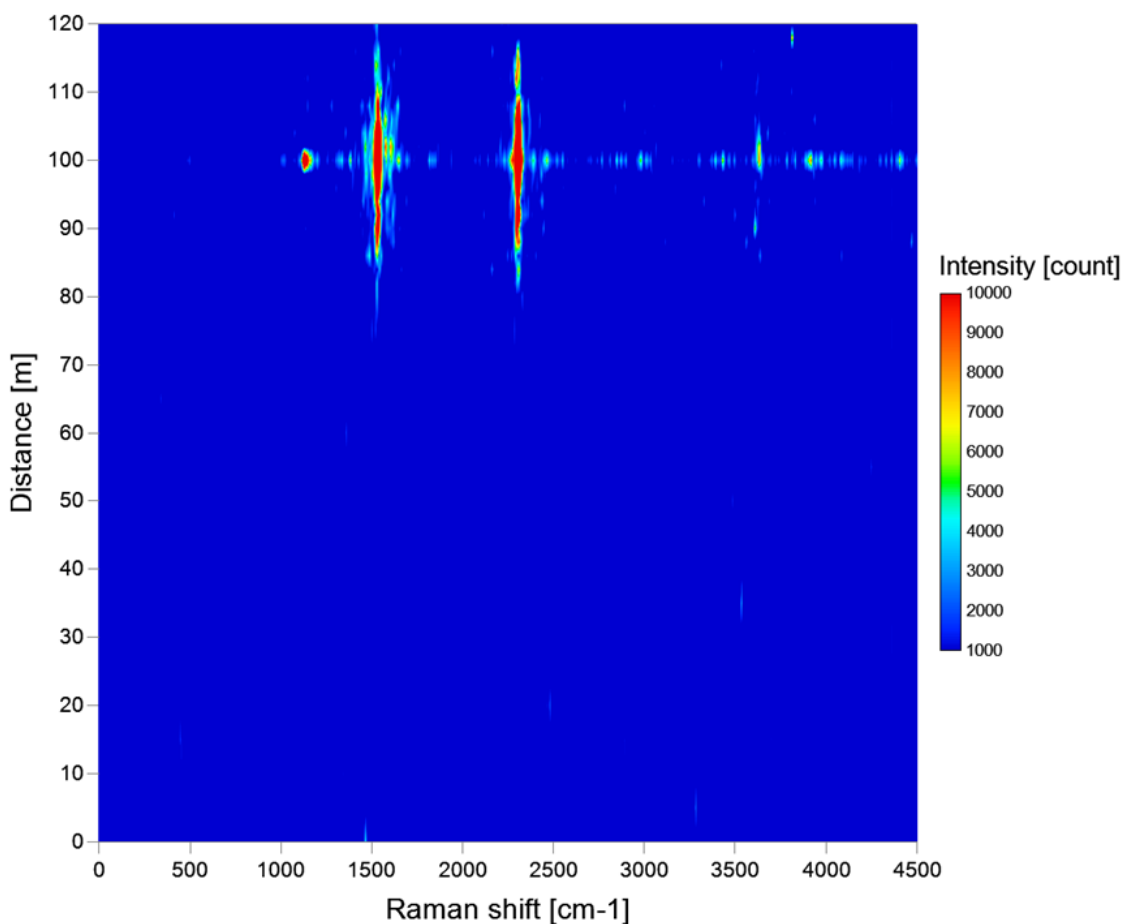


図 318 10 ppm SO₂ 空間プロファイル計測結果 (0～120 m)

図 318 の縦軸は離隔距離、横軸はラマンシフトであり、図の水平断面がその離隔距離でのラマンスペクトルとなる。100 m 地点で大気放出された SO₂ ガスのスペクトルが水平方向に帯状に観測されている。1550 cm⁻¹ 付近のピークは酸素、2330 cm⁻¹ 付近のピークは窒素のラマンスペクトルである。大気のラマンスペクトルは実際にはすべての離隔距離において発生しているが、望遠鏡の焦点距離を 100 m に設定しているため、これら大気成分のスペクトルについても 100 m 地点を中心とする強度分布を示している。

さらに、観測距離を 0.5 m ずつ変化させて、ガス放出点付近を計測した空間プロファイルを図 319 に示す。

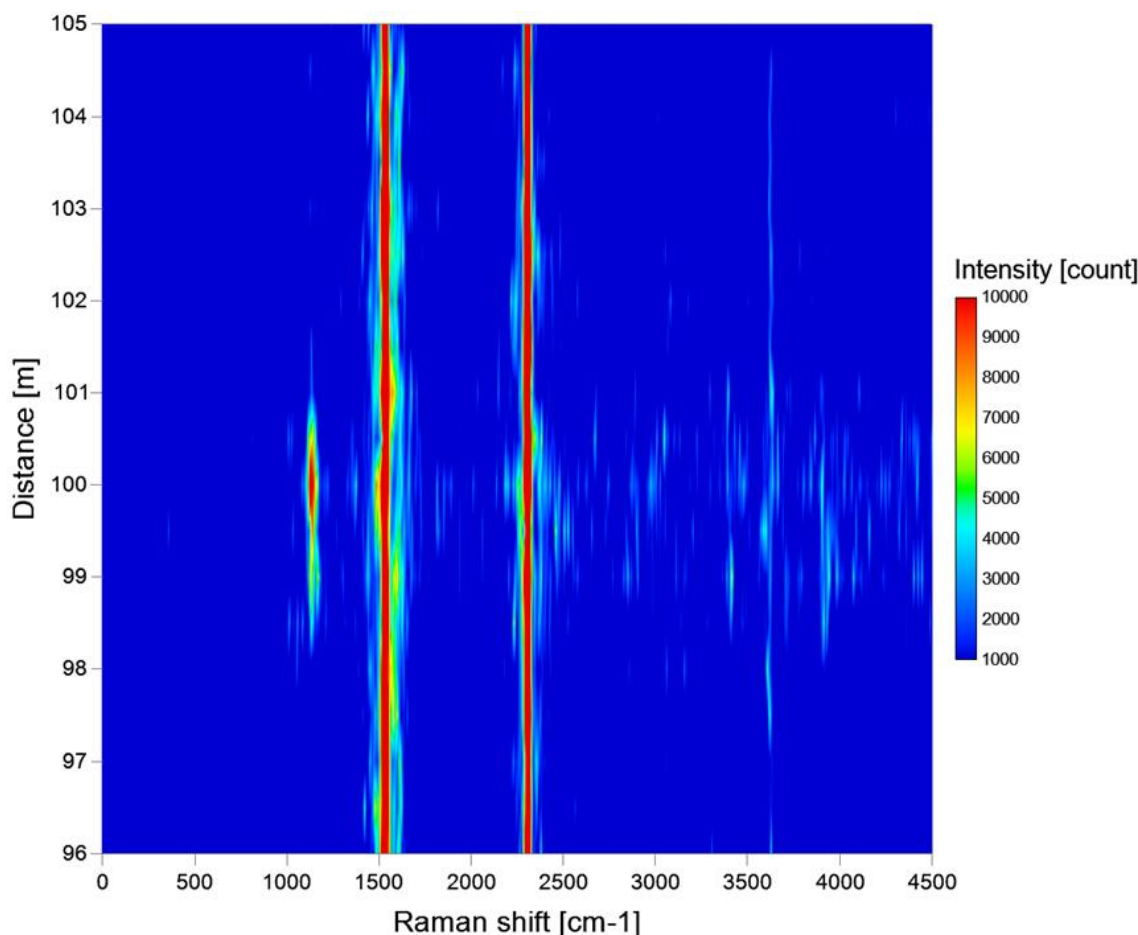


図 319 10 ppm SO₂空間プロファイル計測結果 (96~105 m)

図 319 では、SO₂の共鳴ラマンスペクトルが 98~101 m 付近に観測されている。特に放出点のある 100 m の位置では、1151 cm⁻¹ 付近に明瞭な SO₂の共鳴ラマンスペクトルが検出されており、ガス放出点までの離隔距離を正確に検知できることを確認した。SO₂のスペクトルの距離方向の分布には数 m 程度の幅があり、この場合、放出点の奥側よりも手前側の方で強度の高いスペクトルが観測された。ガスは大気放出されているため、風向き等によって拡散したガスが手前側に流れて検知された可能性が考えられる。

本システムの距離分解能は、レーザ光源と検出器の双方の仕様によって決定される。今回の距離計測においては、光源であるアンプ付き波長可変 Ti:S レーザのパルス幅は約 7 ns であり、これによって決まる理論的な距離分解能は 1 m 程度となる。一方検出器のゲート時間幅は 5 ns であり、レーザのパルス時間幅よりも狭いため、システム全体の距離分解能はレーザパルス幅によって決まる 1 m 程度であると考えられる。上記空間プロファイルの計測結果は、理論値である 1 m 程度の距離分解能が本システムにおいて達成されていることを実験的に検証するものである。

4-c-3 NH₃の遠隔計測

フィールドにおける有害物質遠隔計測試験として、NH₃ (アンモニア) をターゲットとする遠隔計測試験を実施した。NH₃の遠隔計測試験では、レーザ光源として、SO₂計測時に使用したアンプ付き波長可変 Ti:S レーザではなく、装置の小型化や堅牢性向上の観点で有利な波長固定の

YAG レーザ 5 倍波 (Quantel 社製 Q-smart 850) を光源とする共鳴ラマンライダシステムを構築し、計測試験を行った。

図 320 に、NH₃ の紫外吸収スペクトルと、計測に使用した YAG レーザ 5 倍波の波長を示す。

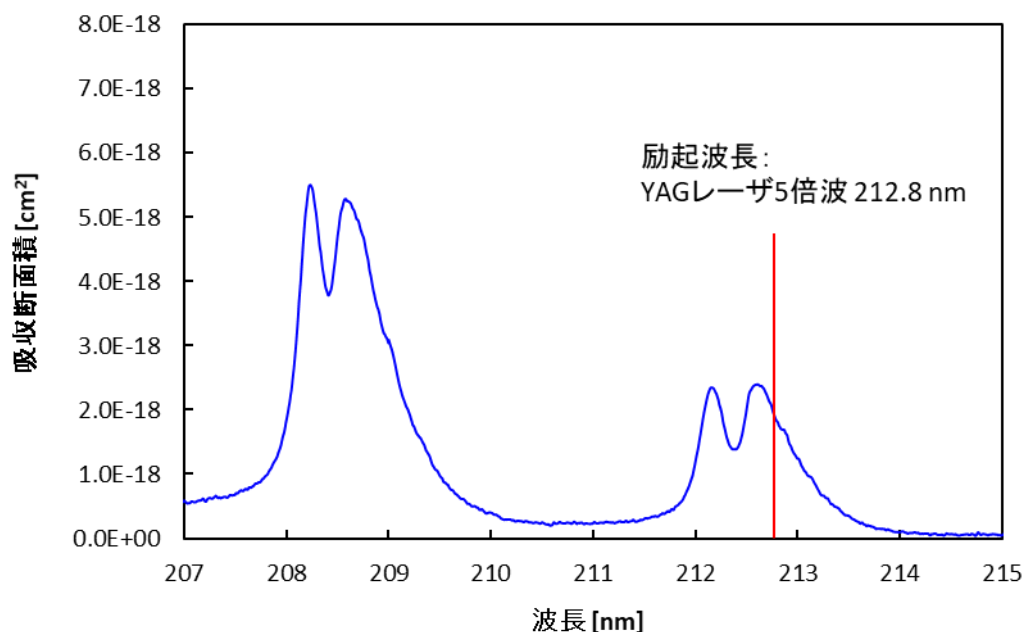


図 320 NH₃ の紫外吸収スペクトル及び YAG レーザ 5 倍波の波長

YAG レーザ 5 倍波の波長は 212.8 nm であり、NH₃ の吸収スペクトルのピークと完全には一致しないが、212~213 nm 付近にある 2 つの吸収ピークのうちの 1 つに比較的近い位置にあるため、共鳴効果が期待できる。原理検証試験で取得した励起プロファイル等の基礎試験結果等も踏まえ、NH₃ の遠隔計測試験における光源として YAG レーザ 5 倍波が使用可能であると判断し、計測システムの光源として使用することとした。ガス放出装置等は、SO₂ の遠隔計測試験の場合と同様の装置を製作し、使用した。計測時のレーザーパルスエネルギーは 8.8 mJ である。

図 321 に、離隔距離 100 m で実施した NH₃ の遠隔計測試験結果を示す。

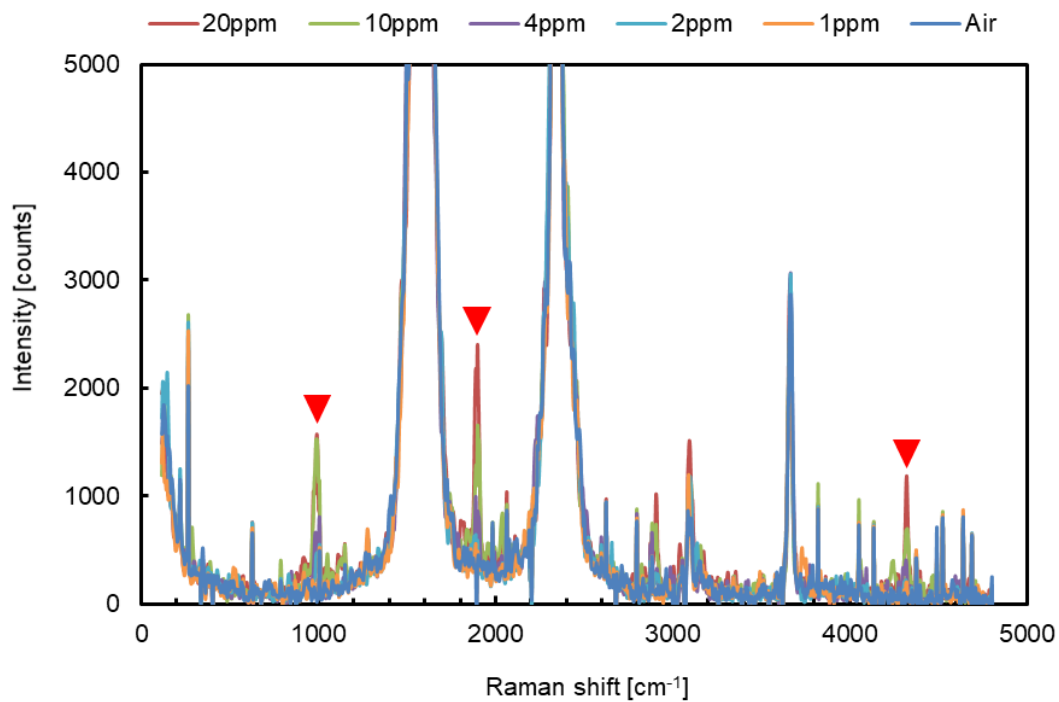


図 321 NH₃の遠隔計測試験結果 (100 m)

赤色の印を付したピークがアンモニアの共鳴ラマンスペクトルである。一回の計測に要した時間は 40 秒であり、図 321 の結果は 10 データの平均値である。

1895 cm⁻¹ 付近のピーク強度と NH₃ 濃度の相関を図 322 に示す。概ね 1 ppm 程度までは放出した NH₃ の濃度との相関が得られている。

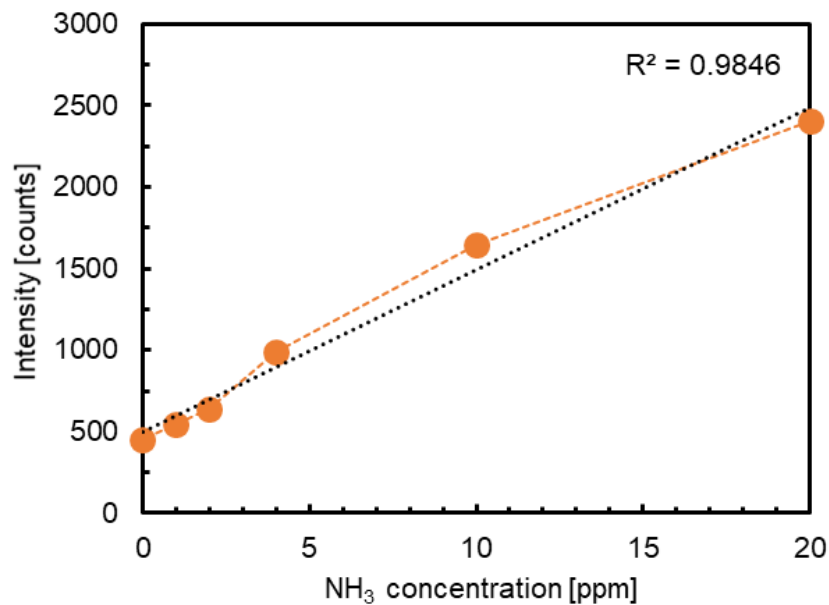


図 322 NH₃の濃度とスペクトル信号強度の相関 (1895 cm⁻¹)

4-c-4 有機リン系化合物の遠隔計測

有機リン系化合物の内、サリンの模擬物質として使用される DMMP（メチルホスホン酸ジメチル）をターゲットとして、フィールドにおける遠隔計測試験を実施した。

DMMP は、常温常圧下では無色透明の液体である。水溶液とすると、徐々に加水分解するため、有機溶媒であるアセトニトリルに溶かして希釈し、濃度を変化させて計測した。調整した試料は光路長 1 cm の石英ガラスセルに注入し、100 m 先のレーザ光軸上に設置して遠隔計測を行った。計測には 4-c-1 で製作した共鳴ラマンライダシステムを使用し、励起波長は、原理検証試験結果を参考に 300 nm 付近に設定した。計測時のパルスエネルギーは 2.4~3.4 mJ である。DMMP の遠隔計測結果を図 323 に示す。

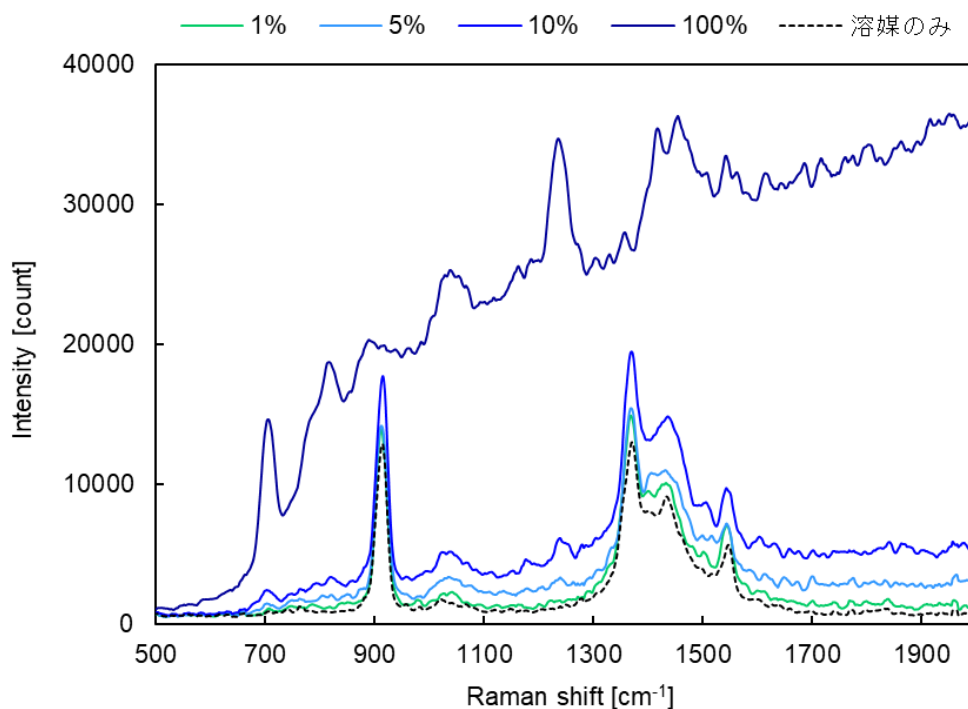


図 323 DMMP の遠隔計測試験結果 (100 m)

図 323 の結果は 1 分間計測したデータを 5 回平均化したスペクトルである。DMMP のスペクトルは、ブロードな蛍光スペクトル上にラマンスペクトルが重畳した形状となる。705 cm⁻¹ 付近、820 cm⁻¹ 付近、1240 cm⁻¹ 付近などが DMMP に特徴的な共鳴ラマンスペクトルである。910 cm⁻¹、1300~1600cm⁻¹ 付近には、溶媒であるアセトニトリルのラマンスペクトルが重畳している。705 cm⁻¹ 付近のピーク強度と濃度の相関を図 324 に示す。

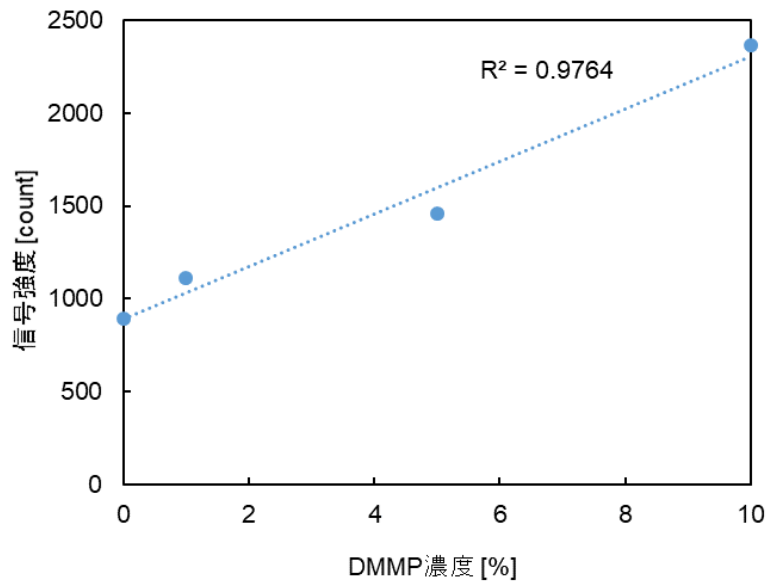


図 324 DMMP の濃度とスペクトル信号強度の相関 (705 cm^{-1})

離隔距離 100 m、光路長 1 cm における検出下限濃度は、0.5~1%程度と見積もられる。DMMP がレーザのパルス幅 (約 1.5 ns) 程度滞留しているとした場合の検出限界は、30~60 ppm 程度となる。

本実験において、大気の揺らぎ等によって 100 m 先のビームスポットの位置が数 cm 程度変動することが分かった。本システムでは、受光光学系に焦点を持たせ、分光検出器のスリット上に小スポットで結像させる光学系となっているため、観測点におけるビーム位置が変動するとスリット上の結像スポットも変動し、集光した光がスリットを通過できなくなってしまう。このため、ビーム位置が変動するとスペクトル強度がゆらぐことになり、このことが検出感度を低下させる要因となっていた。この点を補正することで、さらに感度を向上させることが可能であると考えられる。

4-c-5 爆発物擬剤の遠隔計測

爆発物の擬剤として 1-b-8-1 において選定した、亜硝酸ナトリウム、ヘキサメチレンテトラミン、ペンタエリスリトールの 3 種の物質について、100 m での遠隔計測試験を実施した。原理検証試験における結果を踏まえ、これら爆発物擬剤の遠隔計測においては波長 266 nm の YAG レーザ 4 倍波 (Quantel 社製 Q-smart 850) を励起光源として使用した。計測時のパルスエネルギーは 8.0 mJ である。

上記 3 種の物質はすべて白色の固体粉末である。20 mg のサンプルを直径 5 cm の 2 枚の石英ガラス板の間に挟んで計測用のターゲットを作成し、100 m 地点のレーザ光軸上に設置して計測を行った。計測用ターゲットの設置状況を図 325 に、爆発物擬剤の共鳴ラマンスペクトル遠隔計測試験結果を図 326 に示す。



図 325 爆発物擬剤の計測用ターゲット設置状況

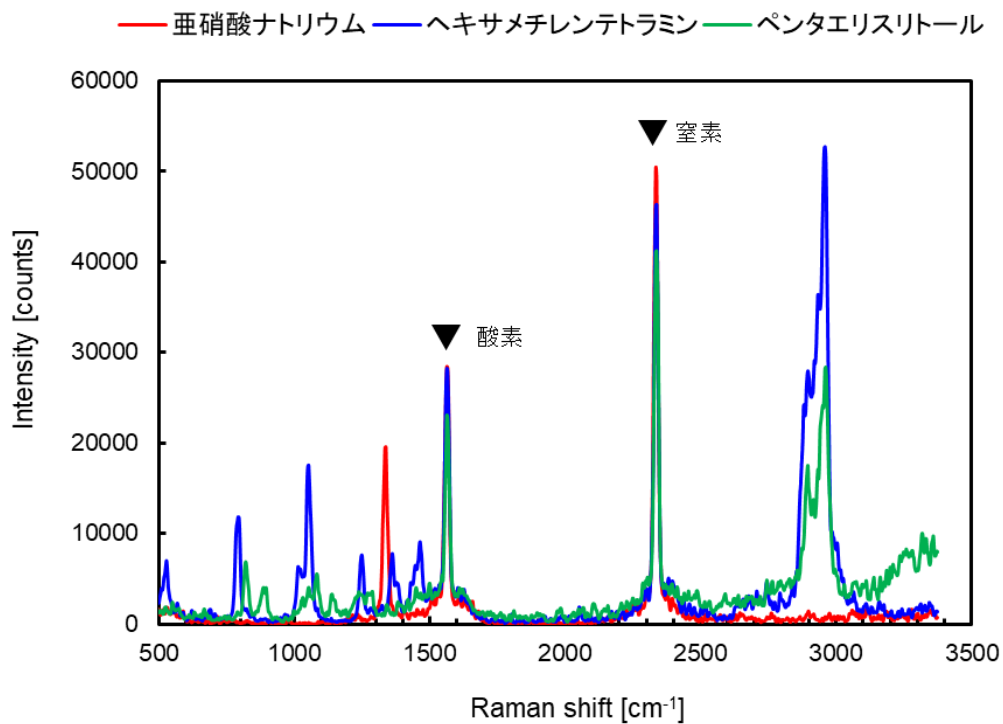


図 326 爆発物擬剤の共鳴ラマンスペクトル遠隔計測結果

図 326 に示すとおり、3 種類とも非常に明瞭かつ特徴的なスペクトルを得ることができた。計測に要した時間は 1 計測あたり 20 秒で、図では 5 回の計測の平均値を示した。信号強度が高いため、これらの爆発物擬剤については、本システムによって、100 m 遠方の 20 mg の物質を数秒程度の計測時間で識別・検知が可能である。

このうち、ヘキサメチレンテトラミンを対象として、サンプル量を段階的に減らして計測を行った結果を図 327 に示す。

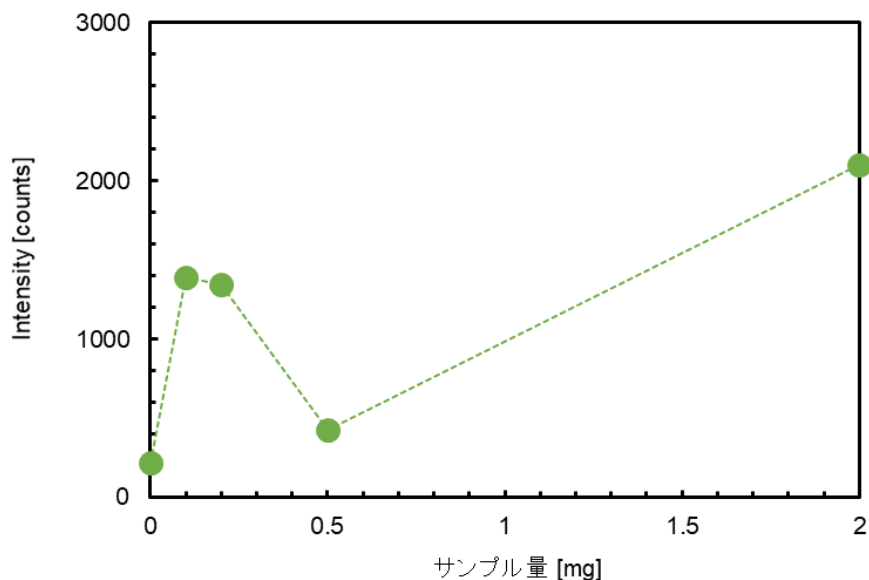
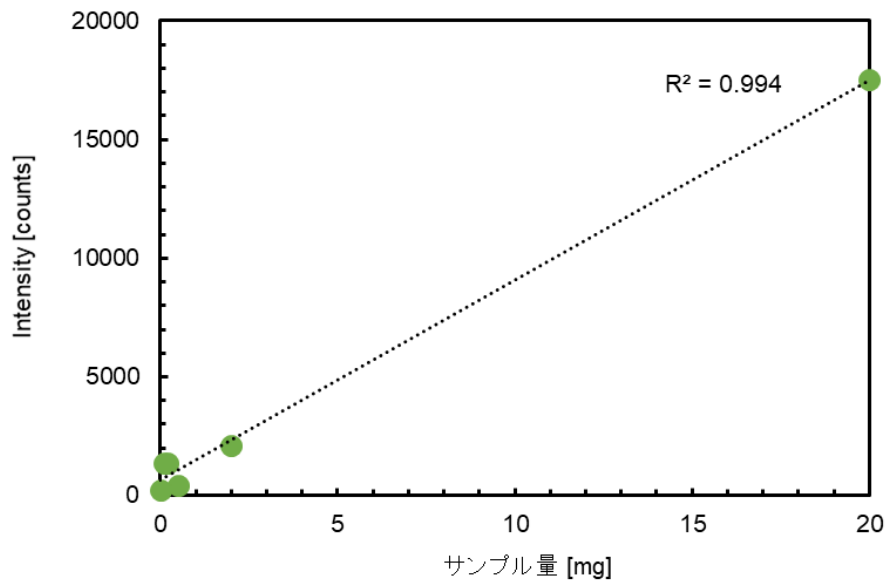


図 327 ヘキサミチレンテトラミンの遠隔計測結果（微量計測）
 (上) サンプル量 0~20 mg、(下) サンプル量 0~2 mg

サンプル量 2 mg と 20 mg を比較すると、サンプル量に比例した信号強度が得られているが、1 mg 以下のサンプル量では、強度のばらつきが大きかった。これは、サンプル量が少なくなると、均等に広げて配置することが難しく、また、本システムの観測領域はサンプルを配置した面よりも狭いため、観測領域内に存在するサンプルの量がばらつくことが原因ではないかと考えられる。このため、より正確な検出下限を決定するためには、観測領域内に微量のサンプルを均等に配置する方法の検討が必要であると考えられる。今回の計測結果では、0.5 mg の場合には想定よりも信号強度が低かったが、0.1 mg や 0.2 mg の場合には検知に十分な強度の信号が得られていることから、100m の離隔距離において、0.1 mg 程度まで検出可能であると見積もられるが、より正確な検出下限を決定するためには、観測領域内に微量のサンプルを均等に配置する方法の検討が必要であると考えられる。

4-c-6 検知限界の評価・まとめ

前述のとおり、複数の物質についてフィールドにおける実証試験を行った。その結果を基に、共鳴ラマンライダシステムによる各種物質の検出限界の評価を行った。ライダを用いた計測においては、1回の計測で励起レーザのパルスエネルギーが全て計測に寄与する状態を基準に検討を行う。即ち、レーザのパルス幅相当の範囲或いはそれ以上の範囲に対象物質が滞留している場合を想定して検出限界を見積もる。これまでに述べた実証試験で使用したレーザのパルス幅は異なるが、ここでは比較的狭いパルス幅 5 ns を採用し、滞留幅約 1.5 m 以上の場合を想定する。検出限界の評価は一般的な 3σ 法を用いる。表 52 に評価結果を示す。なお、No. 12~14 の爆発物擬剤については、サンプルの微量量制御の問題により実験結果のバラつきが大きいため、検出できた最小量に基づき提示した。

表 52 フィールド試験結果による各種物質の検出下限濃度評価結果一覧

No.	分子種	状態	分類	RR スペクトルの 観測 (増強の有無) ○：あり △：弱い	ラマン信号の 増強率	検出限界 (3σ 法) ※滞留幅 1.5 m (パルス 幅) 程度	
						50 m	100 m
1	SO ₂	気体	大気汚染物質	○	10 ⁴ 以上	0.8 ppb	3 ppb
2	NH ₃	気体	悪臭物質	○	10 ⁴ 程度	4 ppb	15 ppb
3	NO	気体	大気汚染物質	○ (共鳴蛍光)	共鳴蛍光 (10 ⁴ 以上)	1 ppb	4 ppb
4	O ₂	気体	大気成分	△	10 ² 程度	650 ppb	2.5 ppm
5	O ₃	気体	殺菌剤	○	10 ³ 程度	40 ppb	120 ppb
6	COS	気体	大気汚染物質	○	10 ⁴ 以上	1.5 ppb	5 ppb
7	エタノール	気体	揮発性有機化合物	○	10 ³ 程度	0.3 ppm	1 ppm
8	メタノール	気体	揮発性有機化合物	○	10 ³ 程度	0.5 ppm	2 ppm
9	アセフェート	液体	有機リン系農薬	△	10 ³ 程度	0.1%	0.4%
10	DMMP	液体	有機リン系化合物 (神経剤擬剤)	○	10 ³ 程度	15 ppm	50 ppm
11	DMMP	気体	有機リン系化合物 (神経剤擬剤)	○ (P 原子発光)	原子発光	0.5 ppm	2 ppm
12	亜硝酸ナトリウム	粉体	爆発物擬剤	○	10 ⁴ 程度	0.03 mg	0.1 mg
13	ペンタエリスリトール	粉体	爆発物擬剤	○	10 ⁴ 程度	0.03 mg	0.1 mg
14	ヘキサメチレンテトラミン	粉体	爆発物擬剤	○	10 ⁴ 以上	0.01 mg	0.05 mg

検出限界の見積は、離隔距離 50 m、100 m の場合を示しており、滞留幅が 1/2 になれば検出限界は 2 倍の値と考える。多くの気体サンプルは ppm~ppb オーダといった遠隔計測としては極めて微量まで検出できると言える。アセフェートは、一定の増強は生じるが、元々の散乱断面積が低いため、低濃度の検出は困難である。このように、物質の特性によっては微量計測が困難な場合が生じるが、本研究で実施した範囲では、大部分の物質について共鳴増強による微量物質検知が実現できることがわかる。

爆発物については、概算ではあるものの、mg オーダ以下の微量の検出が可能である。極微量の制御方法を確立し、さらに実験を重ねることで、より正確に検出限界ができると予想されるが、その値はさらに微量になるものと考えられる。

実施項目5 深紫外高感度分光機能を備えた小型受光系の製作

屋外でのライダの運用を想定した場合、ライダに用いる機器は可能な限り小型であることが望ましい。そこで、実施項目 2 での結果を踏まえて、受光系の小型化を検討した。ここでは、実施項目 2 及び実施項目 5 にて開発した受光系を受光系 1 型及び受光系 2 型と呼ぶことにする。

5-a 小型受光系の製作

受光系は、リレー光学系、分光器、検出器及びそれらを支持する架台から構成される。受光系を小型化するためには、これらの機器を小型化する必要があるが、機器の小型化に伴って受光系の性能が低下する可能性が高い。一般的に、分光器を小型化することにより波長分解能が低下する。また、望遠鏡を小型化することにより、受光量が低下して、検知距離が低下する。

受光系 2 型の開発では、受光系 1 型で得られた成果を活用しつつ、受光系 1 型の性能を維持しながら小型化可能な寸法の明確化を目標とした。波長分解能に影響する機器は分光器と検出器、サンプルレートに影響する機器は検出器、検知距離に影響する機器は望遠鏡、リレー光学系、分光器、検出器である。このように、検知距離に関しては複数の機器の性能が関与するため、まずは波長分解能とサンプルレートに関して検討し、その結果を踏まえて受光系を小型化する時の検知距離について検討した。

5-a-1 波長分解能及びサンプルレートの検討

波長分解能の設計値は、分光器の逆線分散と検出器の素子間隔で決定する。検出器では、深紫外波長域での感度が高く、かつ高い波長分解能を得るために、素子間隔が小さい物を使う必要があるため、受光系 1 型では ICCD を採用した。ICCD は目標数値を上回るサンプルレートを有しており、かつ望遠鏡や分光器よりも小型であることから、受光系 2 型でも ICCD を検出器として採用することにした。そのため、分光器の選定では単一波長を計測するモノクロメータではなく、複数波長を同時計測するポリクロメータについて調査した。

小型分光器の市販品として、クロスツェルニターナ型と呼ばれる分光器が多くのメーカーから提供されている。これは、ツェルニターナ型の一種であり、単一の筐体内にフォーカスマイラーやグレーティングを固定し、ライン状 CCD を用いることが特徴である。分光器内で光を交差させることにより、分光器の大幅な小型化を達成している [63]。しかし、クロスツェルニターナ型には、以下の様に深紫外波長域のラマン光を計測するために複数の課題があるため、今回は導入を見送ることとした。

- ・ 光が交差するために、他の分光方式よりも迷光が多い。
- ・ 使用可能な CCD の選択肢が乏しく、深紫外波長域に感度を有する CCD が利用できない。
- ・ 小型化のために分光器の焦点距離が短いものが多く、波長分解能が低い。

他の形式の小型分光器として、透過型グレーティングを用いた物がメーカより提供されている。透過型グレーティングは硝材に周期的な溝を形成することにより、グレーティングを通過する光が分散する。グレーティングを大型化しても重量やアライメント精度に対する要求が反射型グレーティングのそれらと比較して厳しくないため、F 値の明るい分光器を設計することが可能である。グレーティングの材料を石英にすることにより、200 nm 以上で計測可能な分光器を設計することも可能である。しかし、透過型グレーティングを用いた市販の分光器は、非常に小型である一方、可視から近赤外に感度を有する物や波長分解能が 1 nm 以上の物しか提供されておらず、深紫外波長域のラマン分光には適していない。また、共鳴ラマン効果を得るために、レーザ波長を変えて計測することが考えられることから、観測波長域が変更できることが必要である。しかし、透過型グレーティングを用いた場合、グレーティングを回転すると、分光した光の結像位置が変化するため、グレーティング後段に位置するコリメートミラーと検出器の位置を変更する必要がある。そのような位置変更が可能な市販品は、現在では確認することができなかった。

以上の調査結果より、小型分光器として利用されているクロスツェルニターナ型及び透過型グレーティングを用いた分光器は、本研究では適していないことが分かった。そこで、受光系 1 型でも使用しているツェルニターナ型分光器の小型化を検討した。ここでは、観測されるスペクトルの FWHM を波長分解能と定義し、波長分解能 0.5 nm を達成するために、FWHM の評価に使用する一つのスペクトルピークを 20 点で描画する時に必要となる分光器の性能を計算した。スペクトルの FWHM 内に位置するデータが 10 点ある場合に、必要となるピクセル分解能は $0.05 (= 0.5 / 10)$ nm/pixel となる。受光系 1 型で使用している ICCD の素子間隔は 13 μm であるため、分光器の逆線分散は $3.85 (= 0.05 / 0.013)$ nm/mm となる。したがって、逆線分散が 3.85 nm/mm 以下の分光器を採用することで、波長分解能の目標を達成できる。ツェルニターナ型分光器を調査した結果、Roper Scientific 社製の IsoPlane160 が適していると判断した。IsoPlane160 は刻線数 1200 grooves/mm のグレーティングを用いた時の逆線分散が 3.83 nm/mm であり、3 枚のグレーティングを搭載可能であるにもかかわらず、外寸が 300 mm \times 249 mm \times 218 mm、重量 6.8 kg と受光系 1 型で使用している分光器 (397 mm \times 326 mm \times 232 mm、18 kg) よりも小型かつ軽量である。また、Roper Scientific 社では ICCD も提供しており、PI-MAX4 の素子間隔は 13 μm であることから、上記の計算結果より波長分解能の目標を達成できると共に、深紫外波長域に感度の高いインテンシファイアを使用することで、深紫外波長域での計測が可能である。さらに、分光器及び検出器を制御可能なソフトウェアが付属されており、得られたスペクトルデータを任意のフォーマットに変更してコンピュータに保存できることから、データ収集系としても利用することが可能である。また、PI-MAX4 を用いてサンプルレートを計測した結果、積算平均する縦方向のピクセル数に関係なく 111 Hz となり、目標としている数値を大きく上回った。そのため、受光系 2 型では分光器及び検出器には IsoPlane160 及び PI-MAX4 を採用することにした。

受光系 1 型の波長分解能評価では、深紫外波長域のレーザ光を用いたが、レーザ波長に対して計測するスペクトルの FWHM が大きく変動しなかった。そこで、波長分解能の評価で一般的に

用いられている水銀ランプをここでは使用し、刻線数 1200 grooves/mm のグレーティングを搭載した IsoPlane160 及び PM-PAX4 を用いて、水銀ランプの光を計測した。図 328 に水銀ランプ光の 2 次光像のスリット幅依存性を示す。視認性を高めるために、1024 pixel×1024 pixel の像をトリミングしている。図では、黒から白になるほど、強度が高いことを示している。ピクセル縦方向の端部分 (0~300 ピクセル、700~1000 ピクセル辺り) では、像が斜めに湾曲した。これは分光器で生じる収差が原因であり、分光器の焦点距離が短いほど顕著になる。一般的に、平面グレーティングで分光された像は、ICCD のピクセル縦方向に対して弓なりに湾曲する特性 (スマイル特性) がある。スマイル特性により、ビニングしてスペクトルを得た場合に、スペクトルの FWHM が大きくなる。そのため、積算平均する縦方向のピクセル数を変化させた時の FWHM を調べた。波長分解能を評価するために、図 329 の様に 253.7 nm の水銀のスペクトルに対して Voigt 関数で近似した時の FWHM を(2.15)~(2.18)式を用いて求めた。

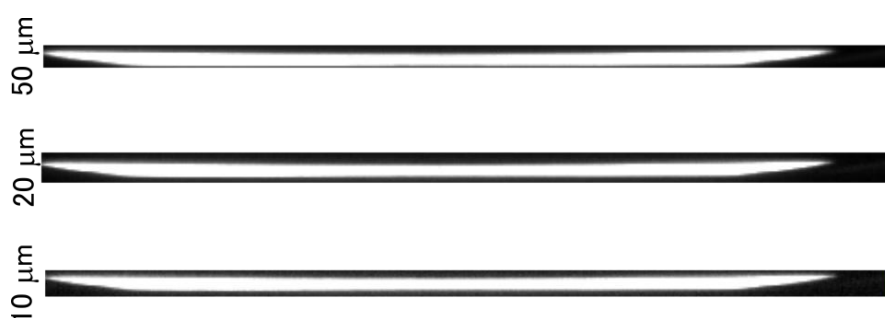


図 328 水銀ランプ光の 2 次像のスリット幅依存性

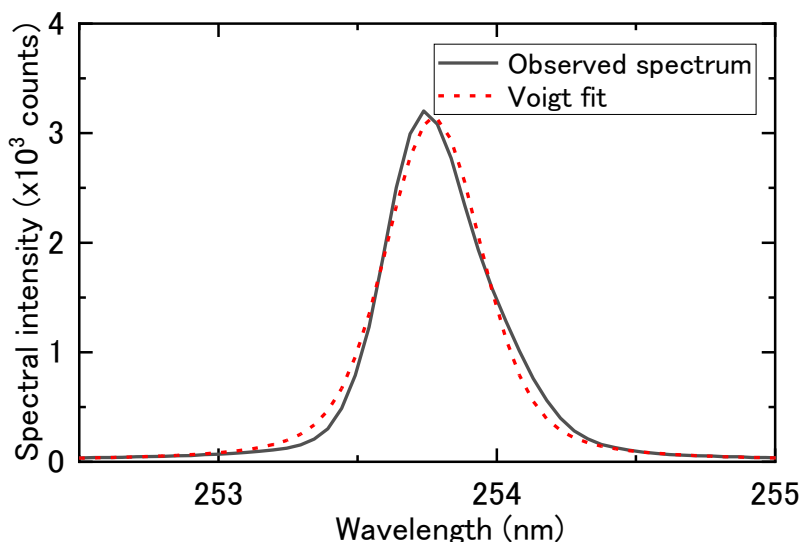


図 329 水銀のスペクトルを Voigt 関数で近似した結果の一例

図 330 に水銀スペクトルの FWHM のスリット幅依存性を示す。積算平均する縦方向のピクセル数が 256 以下の場合、FWHM はピクセル数に対してほとんど変化がなく、スリット幅と共に増加した。一方、積算平均する縦方向のピクセル数が 256 以上の場合、FWHM がピクセル数と共

に増加したが、積算平均する縦方向のピクセル数が 256 以下の場合と比較して、スリット幅に対する FWHM の増加割合は小さかった。典型的な計測条件である 1200 grooves/mm、スリット幅 50 μm 、積算平均する縦方向のピクセル数 1024 の条件では、FWHM が 0.42 nm となったため、波長分解能は 0.42 nm と評価した。この値は、受光系 1 型の波長分解能 (0.15 nm) と比べると大きい、目標とする波長分解能 0.5 nm よりも小さく、波長分解能に対する要求性能を満足していると評価した。また、スペクトルの FWHM を更に向上させるには、積算平均する縦方向のピクセル数を 256 以下にすることが有効であることが分かった。

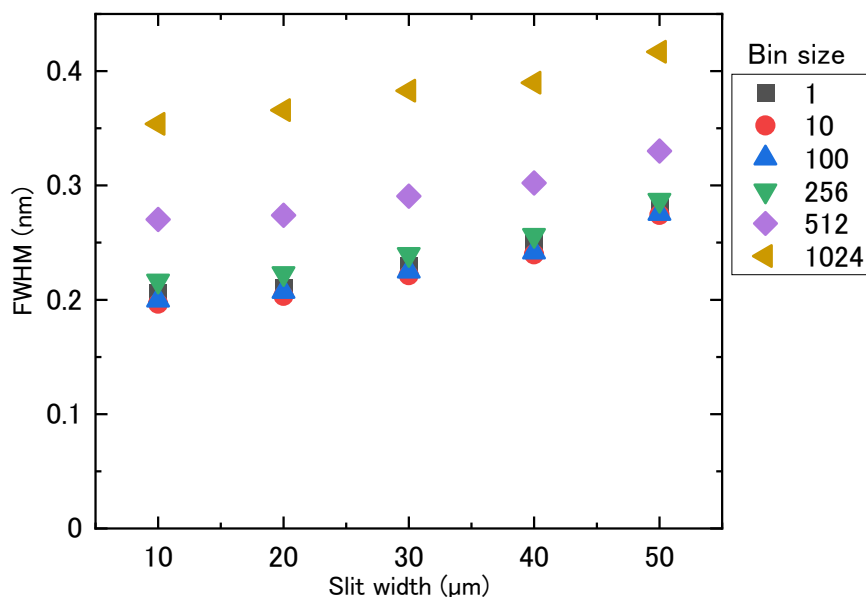


図 330 水銀スペクトルの FWHM のスリット幅依存性

スペクトルの FWHM に対して、積算平均する縦方向のピクセル数とスリット幅の影響についてより詳しく調べるために、Voigt 関数で近似した時のガウス関数の FWHM (w_G) とローレンツ関数の FWHM (w_L) をスリット幅に対して求めた。Voigt 関数はガウス関数とローレンツ関数の畳み込みで表されるが、図 331 より、 w_L はスリット幅に対して少し減少傾向であるのに対し、 w_G は増加した。これは、 w_L が分光器の光学系固有の波長分解能に相当し、スリット幅に対して大きく変化しないためである。

積算平均する縦方向のピクセル数が 1 の場合、スリット幅が 30 μm 以上になると二次関数的に増加した。これは、分光器の光学系の湾曲収差により湾曲した 2 次光像の端にある光がスリット幅を通過したためである。一方、積算平均する縦方向のピクセル数が 1024 の場合、 w_G はスリット幅に対して線型に増加した。これは、スリット幅に関係なく、湾曲した 2 次光像の端にある光の一部を強度としてカウントするようになったためであり、その結果としてスリット幅が小さい条件の時から、 w_G は大きい一方、スリットが大きい条件でも急激には増加しなくなる。

以上の考察より、積算平均する縦方向のピクセル数とスリット幅がスペクトルの FWHM に及ぼす影響は、スペクトルの湾曲した箇所が像の端部であることで説明できる。

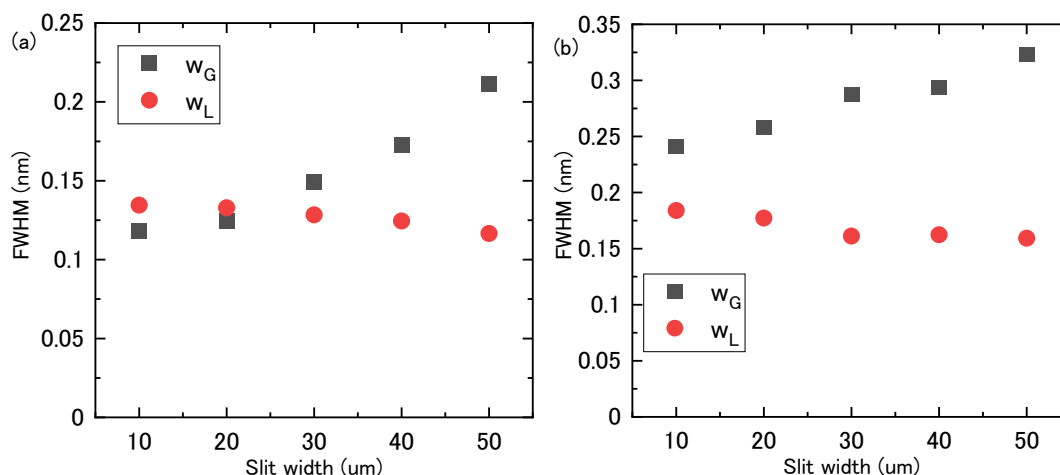


図 331 積算平均する縦方向のピクセル数が (a) 1 ピクセル及び (b) 1024 ピクセルの条件におけるガウス関数及びローレンツ関数の FWHM に対するスリット幅依存性

5-a-2 検知距離の検討

波長分解能とサンプルレートの検討結果より、分光器と検出器の仕様を決定した。そのため、望遠鏡とリレー光学系の仕様を決定し、ラマンスペクトルの SNR を試算することで、検知距離を検討することが可能となる。リレー光学系は望遠鏡や分光器と比較して小型であり、さらに小型化する利点は小さいことから、望遠鏡の小型化を検討することにした。

受光系 1 型の遠隔計測にて、深紫外波長域のラマン光を計測できたことを踏まえ、望遠鏡はカセグレン式望遠鏡を採用し、以下の前提条件の下に小型化を検討することとした。以降では、受光系 1 型に用いた望遠鏡を望遠鏡 1 型、今回設計した望遠鏡を望遠鏡 2 型と呼ぶことにする。

- ・ 物体側の焦点位置が変化しても、像側の焦点位置が変化しないこと。
- ・ レンズ等の透過系光学素子を用いないこと。
- ・ 全長が 600 mm 以下であること。

項目 1、2 は受光系 1 型でも前提とした条件である。項目 1 は、10 m レンジの離隔計測を行う際に必要な性能である。一般的な望遠鏡では、使用するミラーもしくはレンズの位置が固定されているため、物体側の焦点位置が変化すると像側の焦点位置も変化する。像側の焦点位置が変化してしまうと、後段に設置する分光器等の設置位置を変更する必要があるため、分光計測を行う場合に大きな問題となる。項目 2 は、深紫外波長域の光を計測する際に必要な性能である。レンズでは波長が短いほど色収差が大きくなるため、像側の焦点位置が波長ごとに大きく変化してしまう。また、深紫外波長域の透過率が高い光学素子は非常に限られており、色収差を補正することが困難であると共に、大口径化が難しい。項目 3 は、今回新たに設けた目標であり、小型化にて最も重要となる指標である。受光系 1 型に用いた望遠鏡の全長の半分程度を目標に設定した。全長が短くなることで、望遠鏡の光学系の収差が大きくなることが想定されるため、全長と収差のバランスを考慮する必要がある。今回は、像の収差に関する指標である RMS スポット半径の数値目標を設定しなかったが、像の直径と RMS スポット半径を比較しながら光学設計を行った。望遠鏡の光学設計では、以下の理由により主鏡の有効直径を 220 mm に設定した。

- ・ 望遠鏡 1 型に用いた主鏡の有効直径は 300 mm であり、これより小型化することを目標としているため。
- ・ 望遠鏡の全長を短くする場合、主鏡の周辺で反射する光の収差が著しく増大し、RMS スポット半径が大きくなるため。
- ・ 硝材の調達が比較的容易であるため。

光学設計では、計算機にて主鏡と副鏡を配置し、光線追跡により、主鏡と副鏡の最適な曲率および間隔を計算した。計算では、光学設計ソフトウェア (Zemax Inc、OpticStudio ver.18.9) を用いた。図 332 に計算で用いた光学系のレイアウトを示す。図で示す円は主鏡および副鏡であり、主鏡の後方にて結像する。青線は光線を示しており、これらが結像した場合の像の RMS スポット半径が極小となる様に光学設計を実施した。

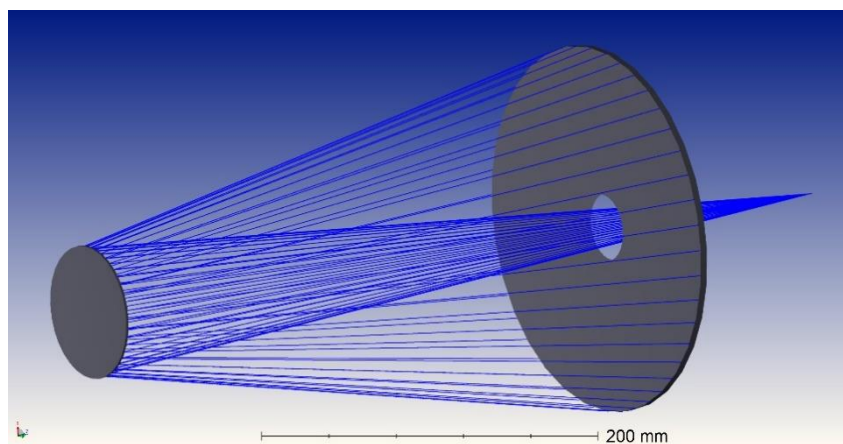


図 332 望遠鏡の 3 次元光学レイアウト

望遠鏡 1 型と望遠鏡 2 型の寸法比較を図 333 に示す。図では副鏡と主鏡の間隔が最も長くなる条件の光学レイアウトを示しており、望遠鏡 1 型では離隔距離 20 m、望遠鏡 2 型では離隔距離 10 m の条件である。図の青線は光学系の最外縁を通過する光線の軌跡を示している。カセグレン式望遠鏡の場合、副鏡から像型の焦点位置までの距離が望遠鏡の全長に相当するが、望遠鏡 1 型に用いた望遠鏡では全長が 1059 mm であるのに対し、望遠鏡 2 型では 497 mm であった。本数値は副鏡ホルダ等の機械部品を含んでいない寸法であるため、望遠鏡の全長はここで示した数字よりも少し大きくなるが、目標としている 600 mm 以下を達成できる見込みが得られた。そこで、より近距離からでも計測可能となる様に、短い離隔距離でも合焦できるように光学設計を進めた。合焦できる離隔距離が短いほど、副鏡と主鏡の間隔が急激に増大するため、望遠鏡の全長を考慮して、合焦可能な最短離隔距離を 10 m とした。

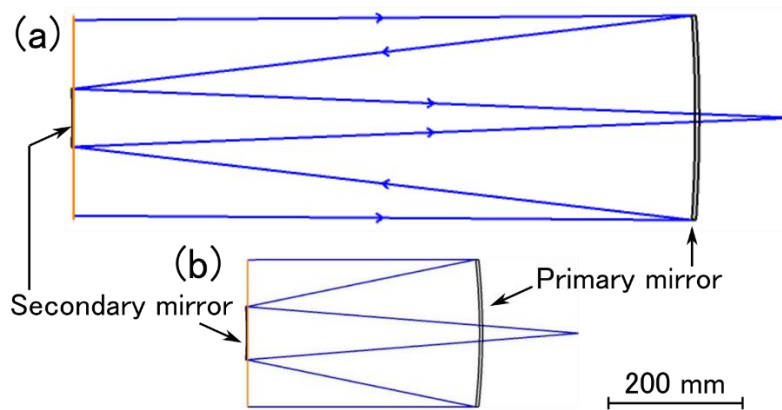


図 333 望遠鏡の2次元光学レイアウト
 (a) 受光系1型で製作した望遠鏡、(b) 今回設計した望遠鏡。

望遠鏡の倍率の離隔距離依存性を図 334 に示す。ここでは、比較のために望遠鏡1型の倍率も併せて示している。また、離隔距離の位置にてラマン光が発生する直径を44 mmと仮定した場合における望遠鏡の像側焦点での像直径を右軸に示している。この直径は、製作したビームエキスパンダを用いて217 nmのレーザー光を拡大して平行光として伝搬させた時の直径の実測値である。望遠鏡の倍率は離隔距離に対して逆関数的に減少し、望遠鏡2型の方が横倍率は小さい、すなわち像をより縮小できる。

望遠鏡の物体側の焦点を無限遠に設定した場合における像側の最良像点におけるスポットダイヤグラムを図 335 に示す。望遠鏡1型と比較して、望遠鏡2型では像が肥大していることが分かる。これは望遠鏡の全長を短くすることにより、主鏡及び副鏡の表面に対して光線が更に斜めに入射するようになったためである。設計では、副鏡と副鏡を支持するスパイダ以外で光線が遮蔽されないように計算しているため、主鏡の周辺部までの光を結像している。主鏡も副鏡も周辺部の曲率が大きいため、光学素子の周辺部を通過する光線の収差は一般的に大きくなる傾向となる。収差を減らすために、周辺部を通過する光線を意図的に遮蔽する方法が採用される場合もあるが、ここではその方法を用いていないため、望遠鏡1型と2型とでスポットダイヤグラムに大きな変化が生じている。

望遠鏡のRMSスポット半径の離隔距離依存性を図 336 に示す。望遠鏡1型と比べて望遠鏡2型のRMSスポット半径は3倍以上大きくなった。これは、望遠鏡の全長を短くしたことが原因である。離隔距離が短いほどRMSスポット半径は大きくなるが、離隔距離10 mにおいてもRMSスポット半径は像の半径の50分の1程度となった。これは、収差により半径3 mmの像の周辺が60 μm 程度ぼやけることを意味している。収差が生じることで像が肥大した結果、分光器のスリットを通過できる光が減少してしまうが、上記の場合は像の面積が4%増加する程度に止まるため、光量の減少は非常に小さいと考えられる。また、離隔距離が遠いほどRMSスポット半径も横倍率も小さくなるので、収差は大きく改善し、上記の光量減少はほとんど生じないと考えてよい。

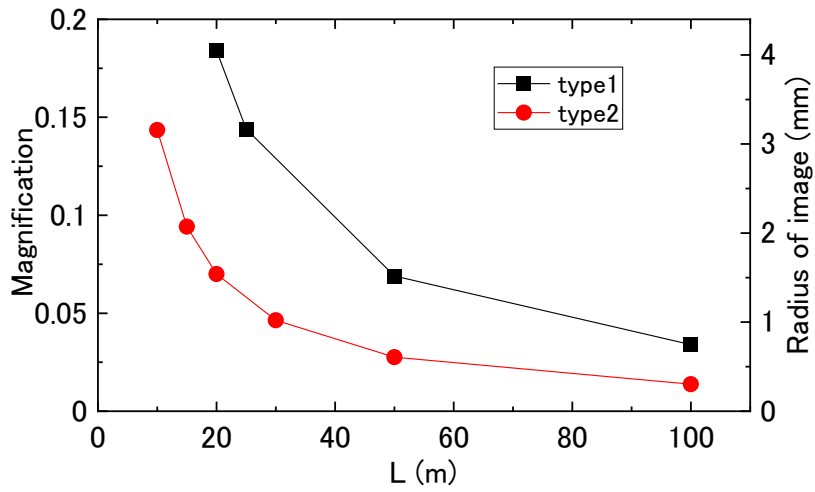


図 334 望遠鏡の横倍率の離隔距離依存性

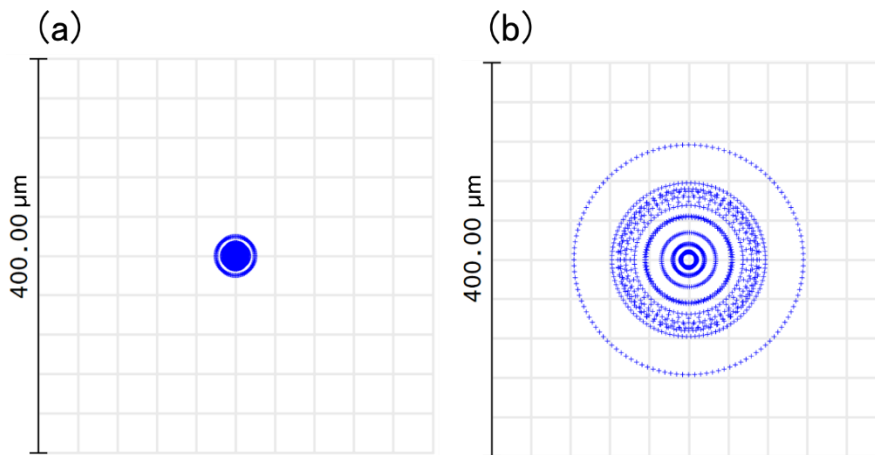


図 335 望遠鏡の物体型の焦点を無限遠に設定した場合における像側の最良像点におけるスポットダイヤグラム (a)望遠鏡 1 型、(b)望遠鏡 2 型

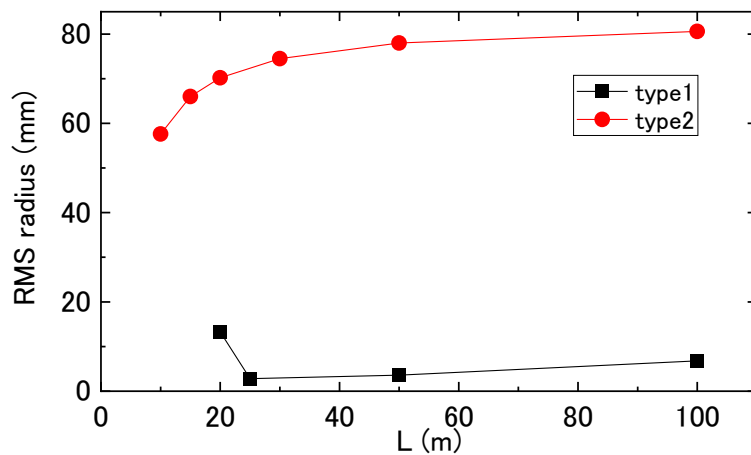


図 336 RMS スポット半径の離隔距離依存性

分光器及び望遠鏡の検討結果を踏まえて、SNR を試算した。表 53 に主な計算条件を示す。主鏡及び副鏡の反射率は、望遠鏡 1 型の実測値と異なるが、比較するために望遠鏡 1 型と 2 型とで値を同一にした。

表 53 SNR の計算で設定した主な変数

項目	設定値
主鏡、副鏡及びリレー光学系に用いるミラーの反射率	80%
レーザー波長	210 nm
分光計測する波長	215 nm
計測位置におけるレーザー光の直径	44 mm
スリット幅	20 μ m

SNR の離隔距離依存性を図 337 に示す。図の破線は受光系 1 型の SNR、実線は受光系 2 型の SNR を示している。受光系 1 型と比較して、受光系 2 型の SNR は少し低くなった。これは、主鏡の有効直径が小さくなったことが主な原因である。しかし、望遠鏡 2 型の横倍率が小さくなっており、望遠鏡で集めた光がスリットをより多く通過することが可能となるため、主鏡の有効直径が小さくなった影響を緩和できている。SNR は本研究では、 $L > 50$ (m) で濃度 100 ppm 以下の計測が可能であることが目標の一つであるが、 SO_2 ガス濃度 100 ppm、 $L > 50$ (m) の場合で SNR が 6 以上となっており、受光系 2 型でも十分な検出感度を有している。

以上の通り、目標とした寸法、光学性能を有する望遠鏡の光学設計結果が得られたので、本結果を踏まえて望遠鏡を製作した。

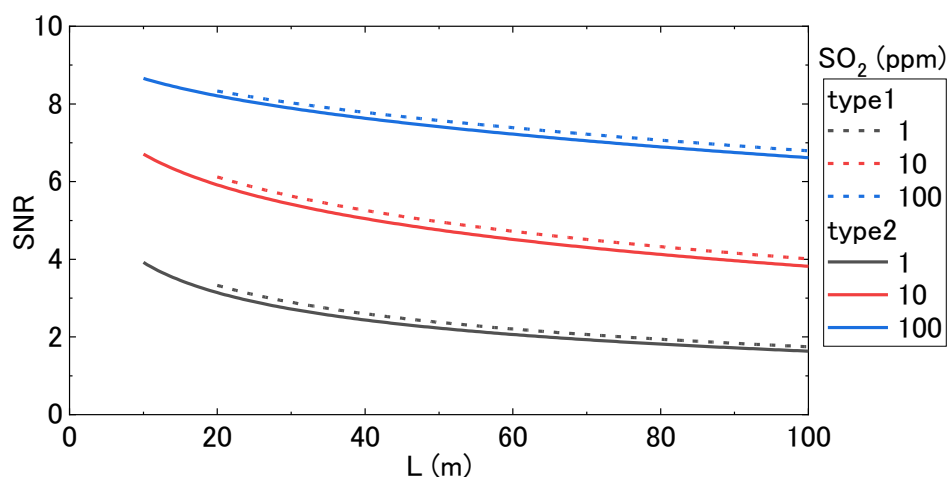


図 337 SNR の離隔距離依存性

5-a-3 小型受光系の製作

これまでの設計結果を基に、受光系 2 型を製作した。リレー光学系は受光系 1 型で用いている物を使用した。望遠鏡とリレー光学系、分光器、検出器は、同一の架台の上に設置し、架台の一方を押し上げたり、引き下げたりする機構を架台の両端に設置した。これにより、望遠鏡の垂直方向のあおり角を調整した時にでも、リレー光学系や分光器の配置を変えずに計測すること

が可能となる。また、本架台は水平方向にも旋回できる構造となっており、望遠鏡の水平方向のあおり角調整も可能となっている。架台の分光器を設置する部分については Brett Board を設置し、リレー光学系や分光器の仕様変更になった場合にも、これらを架台の上に設置して固定することができるようにした。受光系 1 型の架台を支えるテーブルとして光学定盤を使用した。受光系 2 型ではアルミフレームを組み合わせた構造を採用した。これにより、光学定盤と比較して大幅な軽量化を行うことができた。アルミフレームの下側にはアジャスタパットとキャスタを備えることで、架台の固定と移動を容易にした。主鏡はステッピングモータと連結させ、主鏡と副鏡の間隔を電動で調整できるようにした。望遠鏡の光軸高さは地面から 1 m 程度である。分光器として Princeton Instruments 社製 IsoPlane160 もしくは IsoPlane320 のいずれも搭載可能である。各機器の設計時の重量を合算して概算重量を計算した結果、受光系 1 型に対して 2 型では、容積を 58%、概算重量を 69% 減少した。受光系を軽量化したことによって、望遠鏡のあおり角を調整することが容易かつ高精度に行うことができるようになり、運用性が向上した。

以上の通り、光学設計及び *SNR* の計算から、受光系 1 型と同等の性能を有する見通しを得て、小型化可能な寸法を明らかにし、その結果を基に受光系 2 型を製作した。

5-b データ収集系の製作

2-a に記載した通り、データ収集系には ICCD を用いることとし、それに付属のソフトウェアを用いてデータ収集を行うことにした。ICCD は、高い波長分解能でラマンスペクトルを計測するのに適したものであるが、有害物質が局所的に存在する場合、望遠鏡の焦点位置とレーザ波長を掃引することで物質の種類と位置を同定するため、計測に時間を要する。一方、光電子増倍管を検出器に用いたデータ収集系では、散乱光強度の距離依存性を 1 回の計測で取得することが可能であり、特に光電子増倍管が複数個で構成される機器（マルチアノード検出器）の場合、分光器と併用することで分光計測が可能となる [64]。ICCD とマルチアノード検出器を比較すると、ICCD よりもマルチアノード検出器の方が検出器素子同士の間隔が大きいため、分光器と併用した場合に波長分解能は低下する。そのため、本研究で目標としている波長分解能を有する装置構成にならないが、迅速に有害物質を同定する方法として有望と考えられるため、別のデータ収集系としてマルチアノード検出器を検討し、受光系に要求される深紫外波長域での感度について調べた。

ラマン光は微弱光であるため、マルチアノード検出器を用いる場合、フォトンカウンティングにより光を計測する方法を採用した。フォトンカウンティングとは、光子を一つずつ計測し、その信号強度の高さ別に弁別する方法である。図 338 に弁別の概念図を示す。上の図は光電子増倍管の出力電圧を示しており、光が入射した時に負の電圧パルスが発生する。このパルスの電圧の絶対値が閾値よりも大きい場合に光子が一つ入射したと判断して、図の下に示す様に矩形の出力信号を発生させる。そして、この出力信号を計測し、一定の時間幅に計測される出力信号の数を計数率としてデータ整理する。そのため、この時間幅と光速の積で求まる距離は、マルチアノード検出器の距離分解能に相当する。設定可能な最小の距離分解能は、電圧パルスの立ち上がり時間及び立下り時間とデータ収集系の電気回路の時定数によって決定する。もし、電圧パルスが時間的に近接して発生した場合、電圧パルスが電圧閾値を超えないと出力信号が発生しないため、2 つの電圧パルスの時間差が一定以上大きくないと、2 つの電圧

パルスが計測されず、出力信号は一つだけ出力される[65]。このような数え落としと呼ばれる現象は、検出器に光子が多数入射する場合に生じるため、光子数が多い場合にはフォトンカウンティングを用いることができないことに注意が必要である。一般的には、閾値として上限値と下限値の2つを設定し、下限値を変更しながら波高弁別を行うことにより、電圧別の計数率を求める方法をシングルチャンネル波高弁別と呼ぶ。

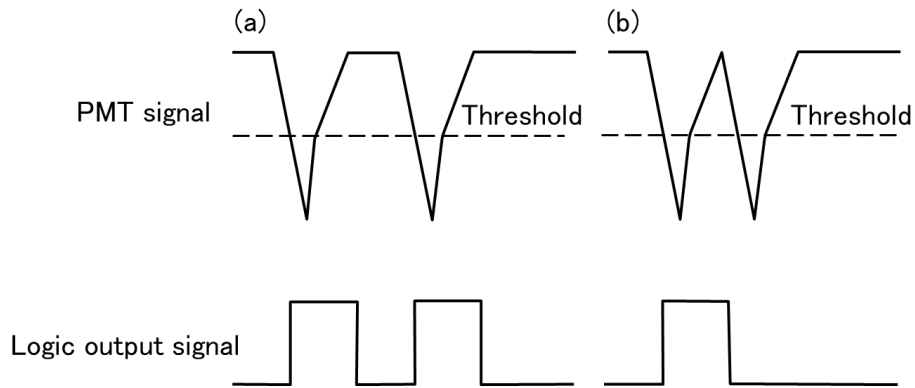


図 338 光電子増倍管の入力信号に対する論理出力の挙動 (a)2つのパルスが識別される場合、(b)2つのパルスが識別されない場合

本検討では、32個の光電子増倍管が用いられたマルチアノード検出器(Hamamatsu Photonics、H7260)を用いた。本検出器は光電子増倍管が直列に配置されており、分光計測に適している。フォトカソード材料には暗電流ノイズが小さいバイアルカリを選定した。データ収集にはマルチアノード検出器用のデータ収集系(Licel、SP32HR)を用いた。これは、マルチアノード検出器、アンプ、計測ソフトウェアが一体となった製品である。

本検出器は、光電面が短冊の形状を有しており、光電面の中心間隔が1mm、光電面の幅が0.8mm、32列の光電面の幅が31.8mmである。分光器(Princeton Instruments、IsoPlane320)と刻線数2400groovs/mmのグレーティングを用いて210nmの光を計測する場合、本分光器の逆線分散の設計値は1.15nm/mmとなる。そのため、本分光器にマルチアノード検出器を取り付けた場合、ピクセル分解能は1.15nm/pixelとなる。

分光器(Princeton Instruments、IsoPlane320)にマルチアノード検出器データ収集系(Licel、SP32HR)を取り付けた状況を図339に示す。分光器の焦点面に検出器の光電面を配置するために、専用のフランジを設計及び製作して接続した。

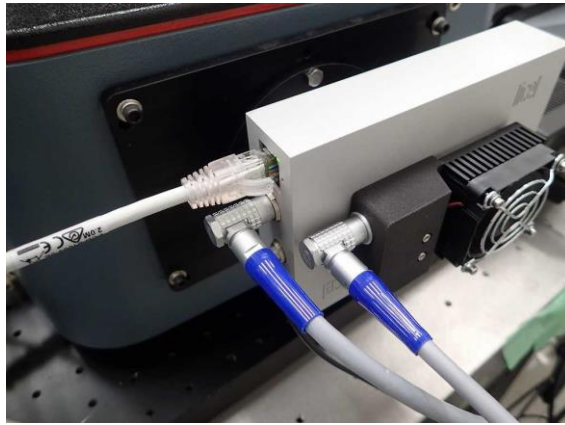


図 339 分光器へのマルチアノード検出器の取り付け状況

分光計測の性能を確認するために、OPO レーザ (Opotek、Radiant 355 HE) を用いて深紫外波長域のレーザー光が分光器スリット正面を横切るように通過させ、光路の途中に発砲スチロールを配置することで生じた散乱光が分光器に入射するような実験系を構築した。そして、OPO レーザからの外部トリガ信号をデータ収集系に入力し、レーザー光の発振と同期して散乱光を計測した。計測では、刻線数 1200 grooves/mm もしくは 2400 grooves/mm のグレーティングを用いて中心波長を 230 nm に設定し、100 回のレーザー光照射で得られた信号を積算平均してデータを整理した。

グレーティングの刻線数 1200 grooves/mm、レーザー波長が 230 nm の条件にて、距離分解能を変更した時の 1 チャンネル分の計数率を図 340 に示す。横軸は、トリガ信号が入力されてから光が検出されるまでの時間差から求めた離隔距離を記載しているが、トリガ信号入力からレーザー光が照射されるまでに時間差があるため、横軸における 44 m は実際には 0 m に相当する。フォトダイオードとオシロスコープを用いてレーザー光を計測した結果、トリガ信号入力からレーザー光が照射されるまでの時間は約 230 ns であった。44 m の距離を光が往復するのに要する時間は約 294 ns であるが、この時間はトリガ信号入力からレーザー光が照射されるまでの時間に、データ収集系内での時間遅延を加味されたものである。

距離分解能を最小設定値である 94 mm から 375 mm まで変化させても、あるビンの位置 (図の場合 44 m 近傍の 1 点) のみ計数率が有意に高くなった。レーザーのパルス幅が 5 ns 程度 (距離分解能 0.75 m 相当) であり、データ収集系で設定した距離分解能よりも大きいことから、この結果は妥当であると言える。

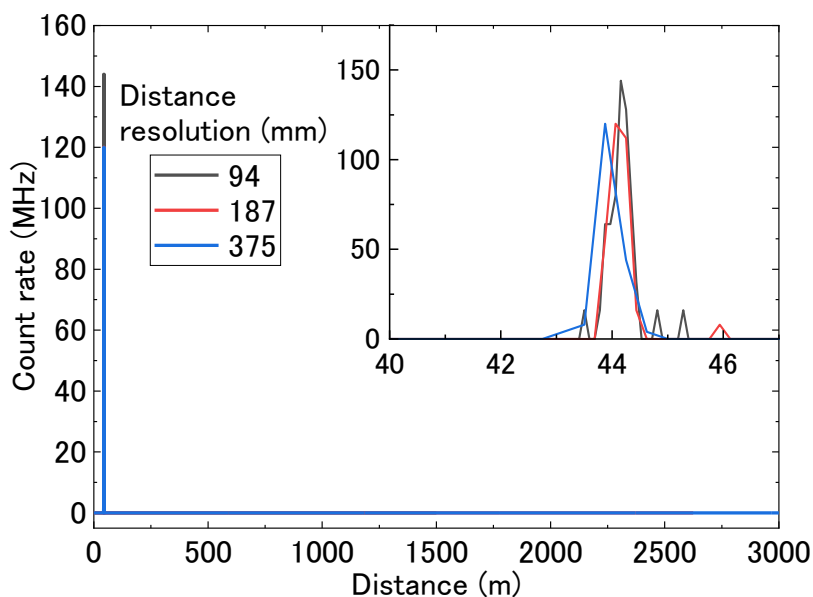


図 340 計数率の距離分解能依存性

刻線数 2400 grooves/mm のグレーティングを用いて、分光器の中心波長が 230 nm の条件でレーザ波長を変えて計測した時に得られた 1 チャンネル分の計数率を、図 341 に示す。分光器の中心波長を変更せずに計測したため、レーザ波長に応じて計数率が有意に高かったチャンネルが異なったが、図では計数率が有意に高かったチャンネルの計数率を示している。どのレーザ波長でも同じ距離にて計数率が有意に高く、レーザ光を適切に計測できていることを確認した。レーザ波長が 240 nm の条件のみ計数率のピークが 2 カ所観測されたが、一方で検出されたピークは、意図しない方角からのレーザ散乱光が検出器に入射したと考えられる。

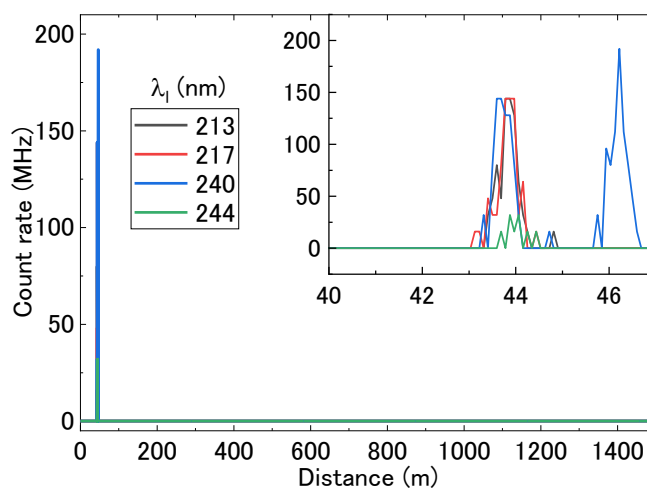


図 341 計数率のレーザ波長依存性

刻線数 2400 grooves/mm のグレーティングを用いて、分光器の中心波長が 230 nm の条件でレーザ波長を変えて計測した時に、計数率が有意に高かったチャンネルを図 342 に示す。図ではプロットを線形近似した直線も示しており、決定係数は 0.9997 と近似精度が高かった。近似

直線より、本条件における計測波長範囲を計算すると、210.5～246.4 nm であり、ピクセル分解能は 1.12 nm/pixel と評価された。これは、分光器の逆線分散より求めたピクセル分解能 (1.15 nm/pixel) とほとんど一致しており、設計通りのピクセル分解能が得られたことを確認した。

以上の動作検証結果より、分光器とマルチアノード検出器を用いて、深紫外波長域の散乱光を高い時間分解能で計測することが可能であると評価した。

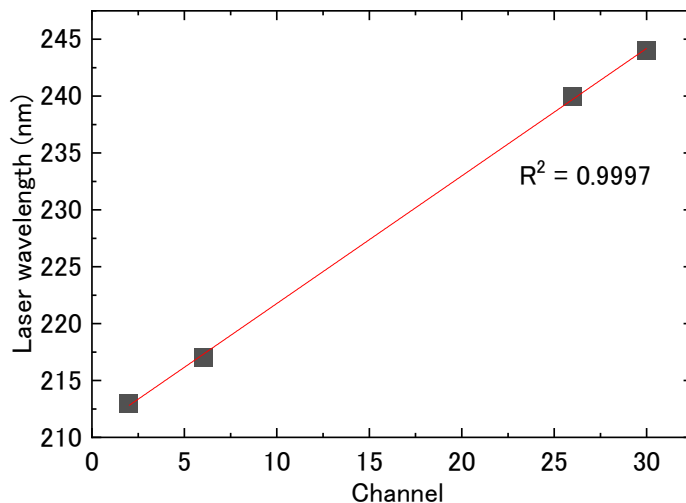


図 342 レーザ波長に対するレーザ光を検出したチャンネル依存性

5-c 小型受光系を用いた実証試験

小型受光系の遠隔計測実験を行い、検知距離の評価を行うと共に、開発した小型受光系と解析ソフトが連携して動作することを確認した。

5-c-1 遠隔計測実験

5-c-1-1 ICCD を用いた遠隔計測

受光系 2 型は、新たに開発した小型望遠鏡と分光器 (Princeton Instruments, IsoPlane160)、ICCD (Princeton Instruments, PI-MAX4)、あおり調整つき架台より構成される。望遠鏡で集めた光を分光器スリットまで伝送するための光学系 (リレー光学系) は、受光系 1 型で使用している物と共通である。リレー光学系は受光系 1 型を用いた実験で使用していたため、今回の実験ではリレー光学系を使用しなかった。受光系 2 型は受光系 1 型より小型であるが、同等の検知性能となる様に開発している。そのことを確認するために、受光系 2 型を用いて、屋内にて遠隔計測に関する実証試験を行った。本試験では、主に N_2 分子などの大気分子を対象とした計測を行った。

一般的に、光学系の合成焦点距離が短いほど、その系の焦点深度は短くなる。従来の望遠鏡では合焦可能な最短距離が 20 m であったのに対し、小型化した望遠鏡ではそれが 10 m になったため、焦点深度はより短くなった。一方、ICCD の性能で決まる受光系の距離分解能は 0.75 m である。受光系の距離分解能よりも焦点深度が小さい場合には、分光器スリット端面に結像しない光の割合が増加し、受光系の伝送効率が悪化する可能性がある。そこで、焦点深度を実験的に求め、受光効率の伝送効率に及ぼす影響を評価した。

図 343 に重水素ランプ (Hamamatsu Photonics, L10290) を用いた遠隔計測実験配置を示

す。重水素ランプの光は SMA 端子より放射されるため、直径約 1.3 mm の光源とみなすことができる。光の強度は時間に対して非常に安定しており、焦点深度の計測に適している。ランプの光は深紫外波長域から近赤外領域までの非常に広い波長範囲の成分を含む。そのため、この光を分光器スリット端面に結像すると迷光成分が非常に多くなり、スペクトルを適切に計測することができなくなる。そこで、カットオン波長が 240 nm のロングウェーブパスフィルタを重水素ランプの光軸に対して 45 度に設置し、そこで反射した光を受光系で計測した。これにより、240 nm 以下の光が受光系に到達するようになり、深紫外波長域の光を分光する際の迷光成分が減少する。

分光器には刻線数 1200 grooves/mm の回折格子を用いた。0 次光の像を計測する場合には、スリット幅 1 mm、画像積算平均回数 10 回に設定した。スペクトルを計測する場合には、スリット幅 50 μ m、距離分解能 50、スペクトル積算平均回数 20 回に設定した。いずれの計測条件においても、ICCD のゲイン 1 (インテンシファイアによる電子増幅が無い条件) を設定した。スペクトルの SNR が最良となる様に、各離隔距離における実験にて ICCD の露光時間を調整した。望遠鏡の焦点位置を 10 m ごとに変化させ、各位置にて受光系の光軸方向に光源位置を変えて重水素ランプの光を計測した。

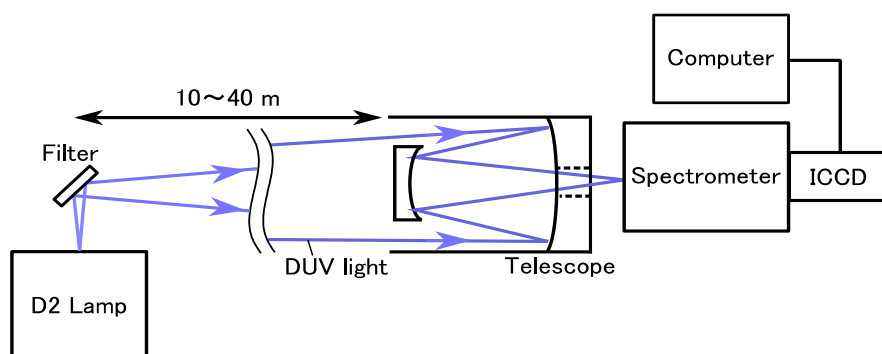


図 343 重水素ランプを用いた遠隔計測実験配置

図 344 に重水素ランプより放射した光の結像状態を示す。光は円形に結像されるはずであるが、実験では少しピクセル横方向に長い楕円の像が計測された。望遠鏡の焦点位置をわずかにずらすことにより、像の形状が変化したことから、非点収差により像が肥大したと考えられる。これは、望遠鏡の光軸に対して斜めに入射する光に対して生じるため、重水素ランプと受光系の光軸が完全に一致していないことが原因と推定される。また、焦点位置より光軸方向に光源を移動させると像は大きくなり、像の中心付近の強度が低下した。像の 0 次光の強度分布より、分布の中心におけるピクセル横方向の強度分布を目視により選択し、その強度分布を Voigt 関数で近似して、画面横方向の強度分布の FWHM を求めた。

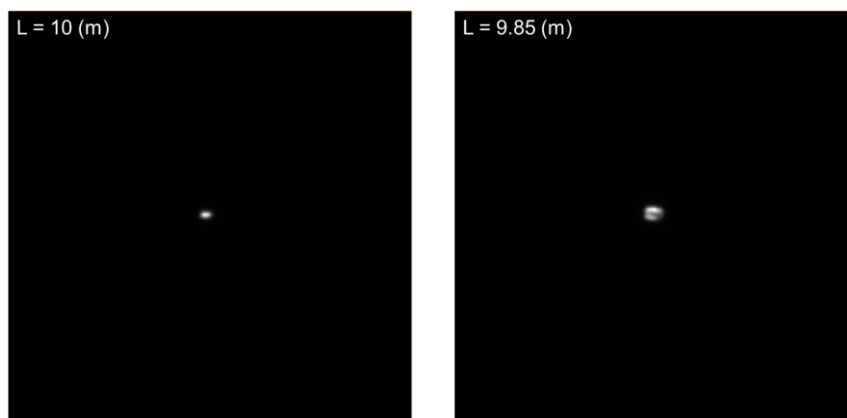


図 344 重水素ランプより放射した光の結像状態

図 345 に望遠鏡の物体側焦点位置を $L = 10$ (m) に設定した時の像の強度分布の FWHM を示す。図では、SMA コネクタの内径と望遠鏡の倍率より計算した像の FWHM を、赤のプロットで示している。実験で求めた FWHM と計算値は概ね一致していた。望遠鏡の焦点位置が 0.25 mm になると FWHM は大きく増加し、焦点位置をそれ以上移動させると強度分布は単峰的ではなくなり、FWHM が評価できなかった。

図 346 に望遠鏡の物体側焦点位置を $L = 40$ (m) に設定した時の像の強度分布の FWHM を示す。同様の方法で計算した像の FWHM は、実験で求めた FWHM と概ね一致した。このことから、設計通りに像は縮小できていることが分かった。像の FWHM は望遠鏡の焦点位置から離れるほど単調に増加し、焦点位置から 1 m 離れた位置では像の FWHM が 0.18 mm 程度に増加したが、最も像の FWHM が小さい場合と比較して 1.5 倍程度であった。

以上の結果より、離隔距離が大きいほど光軸方向の位置ずれに対する像の肥大は小さくなることが分かった。特に、離隔距離が短い場合には、 0.1 m 程度で像が 1.5 倍程度に肥大することから、ICCD のゲート幅を大きく設定して光軸方向の計測範囲を広げても、光量が増加しないことに注意が必要である。

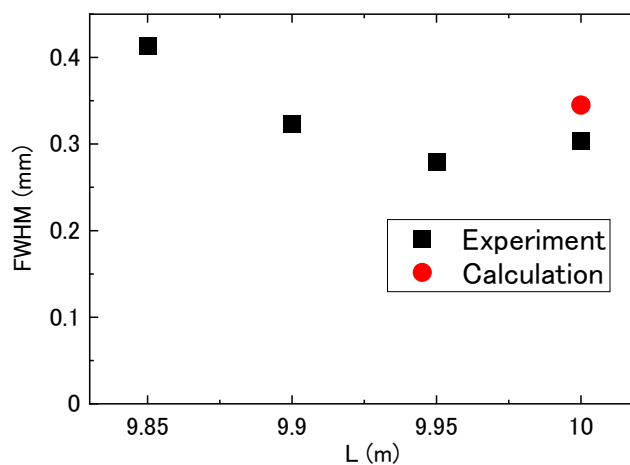


図 345 望遠鏡の物体側焦点位置を $L = 10$ (m) に設定した時の像の強度分布の FWHM

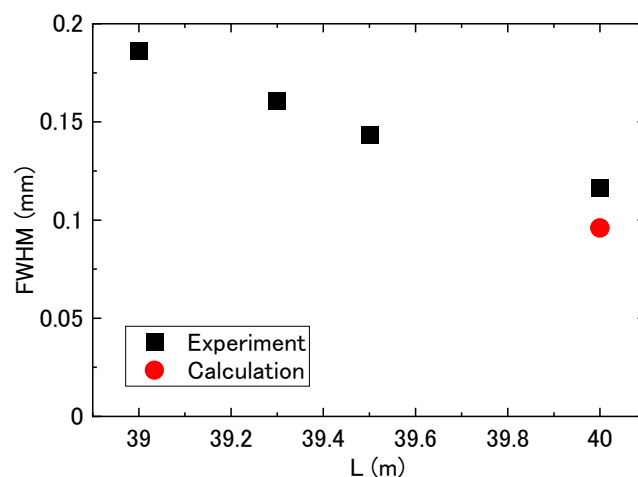


図 346 望遠鏡の物体側焦点位置を $L = 40$ (m) に設定した時の像の強度分布の FWHM

小型受光系の検知距離を評価するために、大気中の N_2 分子由来のラマンスペクトルを計測した。図 347 にラマン光の遠隔計測実験配置を示す。OPO レーザから放射した波長 217 nm のレーザ光は、広がり角を抑えるために開発したビームエキスパンダを通過して、UV 増反射ミラーで反射させた。受光系 1 型を用いた実験では、望遠鏡の副鏡の裏側にレーザ光反射用のミラーを設置し、レーザ光と受光系の光軸が一致するように設定していた。これにより、望遠鏡の焦点位置が変わっても、レーザの散乱光は常に望遠鏡の視野に収まる。この時使用したミラーの直径は 50 mm であった。しかし、本ミラーを固定したミラーホルダの外径が、受光系 2 型に用いる望遠鏡の副鏡の外径よりも大きかったため、望遠鏡に入射するラマン光の一部がミラーホルダにて遮られることが分かった。そこで、望遠鏡の鏡筒近傍にミラーを設置し、望遠鏡に入射するラマン光がミラーホルダに遮られることが無いようにした。本ミラーホルダのあおり角を調整することにより、レーザ光が望遠鏡の視野中心に位置するようにレーザ光軸を調整した。50 mm 角の有効面を持つエネルギーメータ (Gentec, QE50LP-H-MB-D0) を各離隔距離に設置してエネルギーを計測した。計測では、表示機 (Gentec, Maestro) の統計機能を用いて、200 パルス以上のレーザ光のエネルギーの平均値と標準偏差を求めた。

レーザ光の Q スイッチ発振と同期する外部トリガ信号を ICCD に入射することで、レーザ光と同期して時間分解分光を行った。レーザ光がハードターゲットに照射してその散乱光が受光系に入射しないように、レーザ光は離隔距離 45 m 程度の位置に設置したミラーで反射し、受光系の光軸外にてレーザ光を終端した。分光器には刻線数 1200 grooves/mm の回折格子を用いた。レーザ光を遮断するために、分光器と望遠鏡の間にカットオン波長 223 nm のフィルタを設置した。また、スリット幅 50 μ m、積算平均する縦方向のピクセル数 1024、スペクトル積算平均回数 200 回、ICCD のゲイン 10^4 、ゲート幅 5 ns に設定した。ゲート幅 5 ns は距離分解能 0.75 m に相当し、本 ICCD で設定可能な最小値である。ICCD のゲイン以外の条件は、受光系 1 型を用いて行ったラマン光の遠隔計測実験と同じ値に設定した。

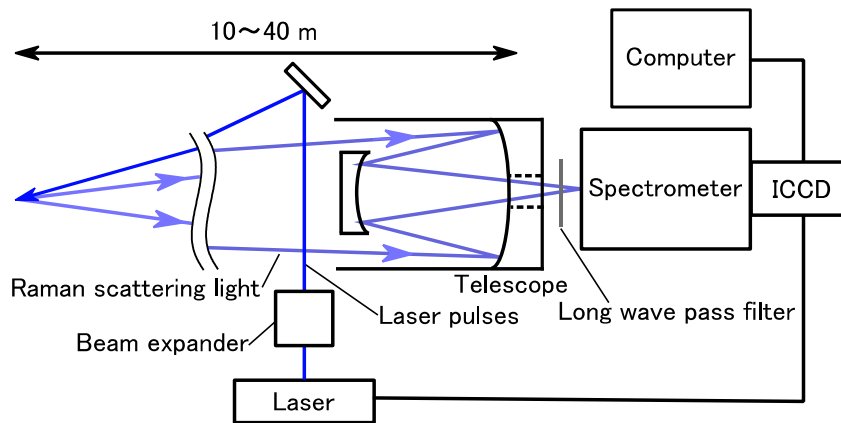


図 347 大気を対象とした遠隔計測に関する実験配置

図 348 に 217 nm におけるレーザエネルギーの離隔距離依存性を示す。図のエラーバーは計測値の標準偏差を示しており、実線と破線はエアロゾルでのミー散乱、レイリー散乱、 O_2 や O_3 の吸収を考慮した消散係数を用いて計算したエネルギーの減衰特性について、 $L = 10$ (m) にて実験値と合うように規格化した結果を示している。ビームエキスパンダを通過した光が平行となる条件で、 $L = 10 \sim 40$ (m) においてレーザエネルギーは単調に減衰した。レーザ光の減衰は、大気中の分子やエアロゾルなどの微粒子によるレーザ光の吸収や散乱が主な原因である。エネルギーメータの有効面内にレーザ光が入射しているため、エネルギー計測時の損失はほとんどなく、レーザエネルギーが時間と共に穏やかに増加もしくは減少することが原因の一つと考えられる。また、文献ごとに最もばらつきの大きいパラメータである O_3 濃度の不確定さも原因の一つと考えられる。地表での O_3 濃度は概ね 30 ppb とされており [66]、計算では O_3 による光の吸収は他の因子よりも影響が無視できるほど小さいと扱ったが、実験環境によって大きく変動することが予想される。また、本計算では考慮していない水分の影響も考えられる。深紫外波長域の光は水に吸収されるため、降雨時にはレーザエネルギーの減衰が顕著になると予想される。このような深紫外波長域の光の減衰特性を地表にて実験的に計測した例は少なく、検知距離を正確に推定するためには実験データの蓄積が重要である。

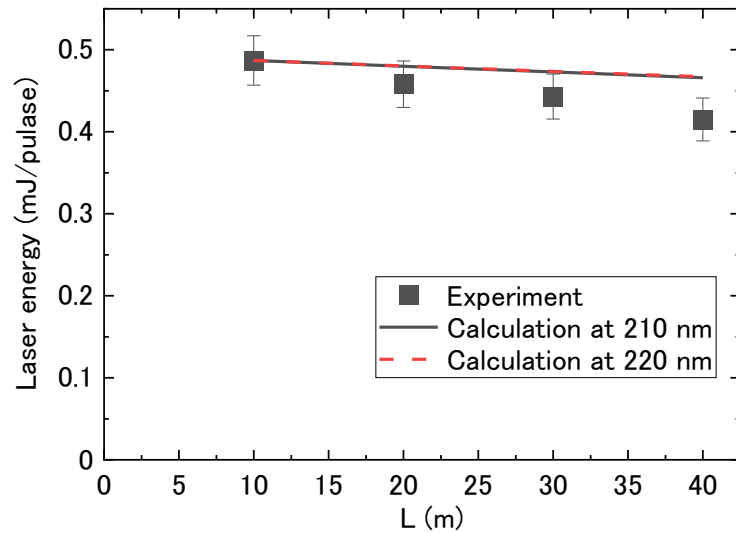


図 348 波長 217 nm におけるレーザエネルギーの離隔距離依存性

図 349 に、 $L = 40$ (m) における大気のリマンスペクトルを示す。比較のために、受光系 1 型を用いて同一条件で計測した時のリマンスペクトルを示す。見やすくするために、スペクトル強度を最大値 1、最小値 0 で規格化した。受光系 2 型でも O_2 分子由来のピーク (1556 cm^{-1}) と N_2 分子由来のピーク (2331 cm^{-1}) が計測できることを確認した。受光系 1 型と比較して受光系 2 型で計測したピークの FWHM は大きくなり、観測する波数範囲は広がった。これは、分光器の焦点距離が短くなったことにより、分光器の逆線分散が小さくなったことが理由である。

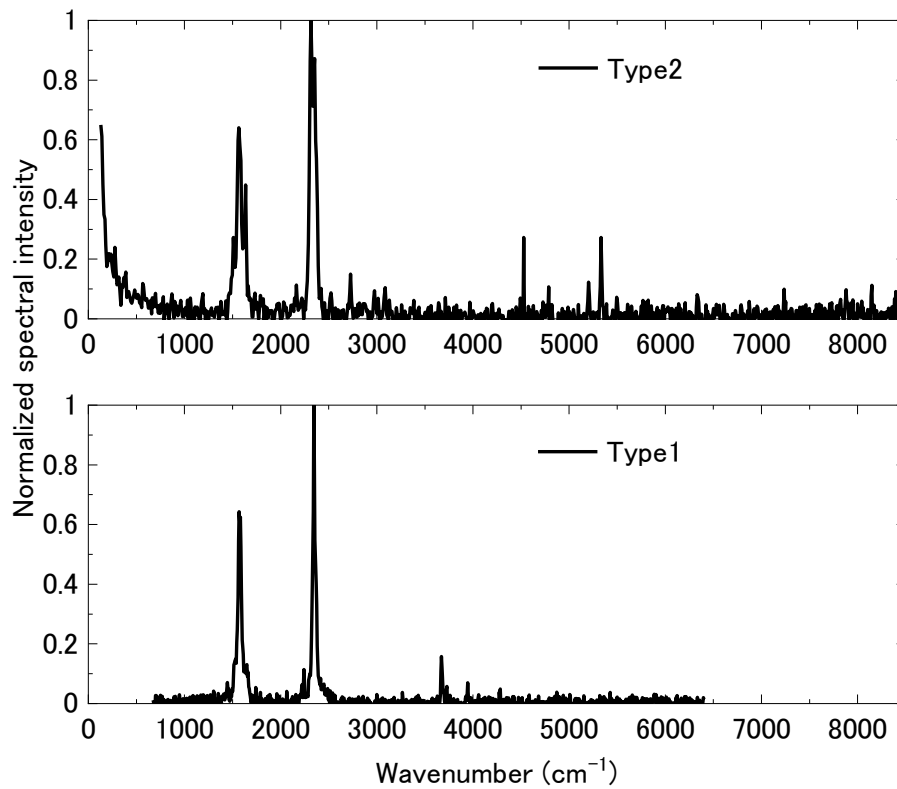


図 349 $L = 40$ (m) における大気のラマンスペクトル
 (上) 受光系 2 型による計測結果 (下) 受光系 1 型による計測結果

図 350 に N_2 分子由来のラマンピーク強度の離隔距離依存性を示す。図に示すエラーバーは、5 回の計測で得たスペクトルより求めたピーク強度の標準偏差を示している。離隔距離に対してピーク強度は単調減少となった。望遠鏡の物体側焦点位置が変化しない受光系の場合、距離の二乗に反比例してピーク強度が減少する。受光系 2 型では、離隔距離ごとに焦点を合わせているため、そのような傾向とはならず、ピーク強度の変化を小さくすることが可能である。

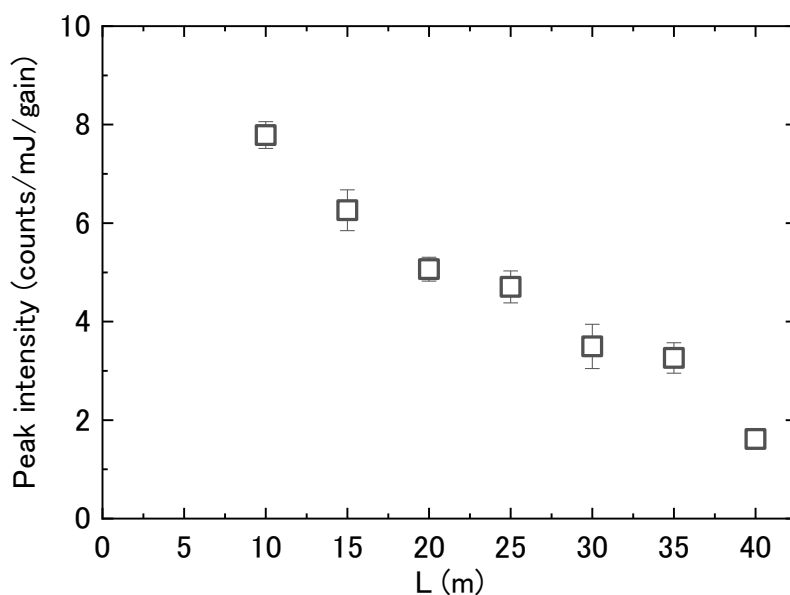


図 350 N_2 分子由来のラマンピーク強度の離隔距離依存性

5-c-1-2 小型受光系と解析ソフトとの連携

開発した小型受光系と解析ソフトが連携して動作することを確認するために、図 347 の実験配置で計測したラマンスペクトルデータに対して、実施項目 2-b で開発した解析アルゴリズムを適用した結果を説明する。解析対象のラマンスペクトルデータは、望遠鏡の物体側焦点位置を無限遠に設定した場合と、ICCD が計測している離隔距離の位置に設定した場合の大気から得られた散乱光データである。大気的主要成分は N_2 、 O_2 、Ar、 CO_2 であり、各成分の割合は N_2 が約 78%、 O_2 が約 21%、Ar が約 0.93%、 CO_2 が約 0.03% である。このため、この割合の大きい N_2 と O_2 を、解析アルゴリズムで検出することが目標となる。

解析対象の大気ラマンスペクトルの計測条件として 8 種類を用いた。レーザ励起波長は 216.86 nm で共通とし、離隔距離は 10 m と 20 m、30 m、40 m の場合を用いた。また、望遠鏡焦点距離は離隔距離と同じにした場合と、無限遠にした場合を用いる。解析アルゴリズムが用いる参照スペクトルは実施項目 2-b と同様で、レーザ励起波長を 355 nm とした場合の、 CO_2 、 O_2 、 N_2 、 H_2 、 CH_4 、 NH_3 、 SO_2 のスペクトルである。

解析結果を図 351 に示す。横軸は参照スペクトルの物質名を示しており、縦軸は解析アルゴリズムによって推定された、各物質の混合割合を示している。この割合は、全物質で合計して 1 となるように正規化している。各棒の色は、解析対象のラマンスペクトルの計測条件に対応する。

この図から、推定結果では、 NH_3 の濃度が 40~65% 程度、 O_2 の濃度が 25~30% 程度となっている。 N_2 ではなく NH_3 の濃度が高くなったのは、 NH_3 の参照スペクトルを取得する際に、 N_2 で希釈した濃度 1% の NH_3 を計測したためである。 NH_3 の参照スペクトルでは、 NH_3 由来のラマンピークの強度が N_2 由来のラマンピークの強度より小さく、 N_2 の情報を多く含んでいた。そのため、 NH_3 を N_2 と読み替えれば、本解析結果は大気の組成と定性的に一致する。しかし、大気における N_2 の混合割合が 78% であるため、定量的には一致していない。この原因として、参照スペクトルを計測した時と遠隔計測した時の装置構成や実験条件の違いが解析結果に

影響したことが考えられる。遠隔計測で得られたスペクトル及び参照スペクトルのデータを更に拡充することで、前記の違いも考慮した解析が可能になると考えられる。

以上の結果より、本屋内試験で得られたラマンスペクトルデータを開発した解析ソフトの入力データとして用い、物質の種類とそのスペクトルの測定結果を表示することができることを確認した。

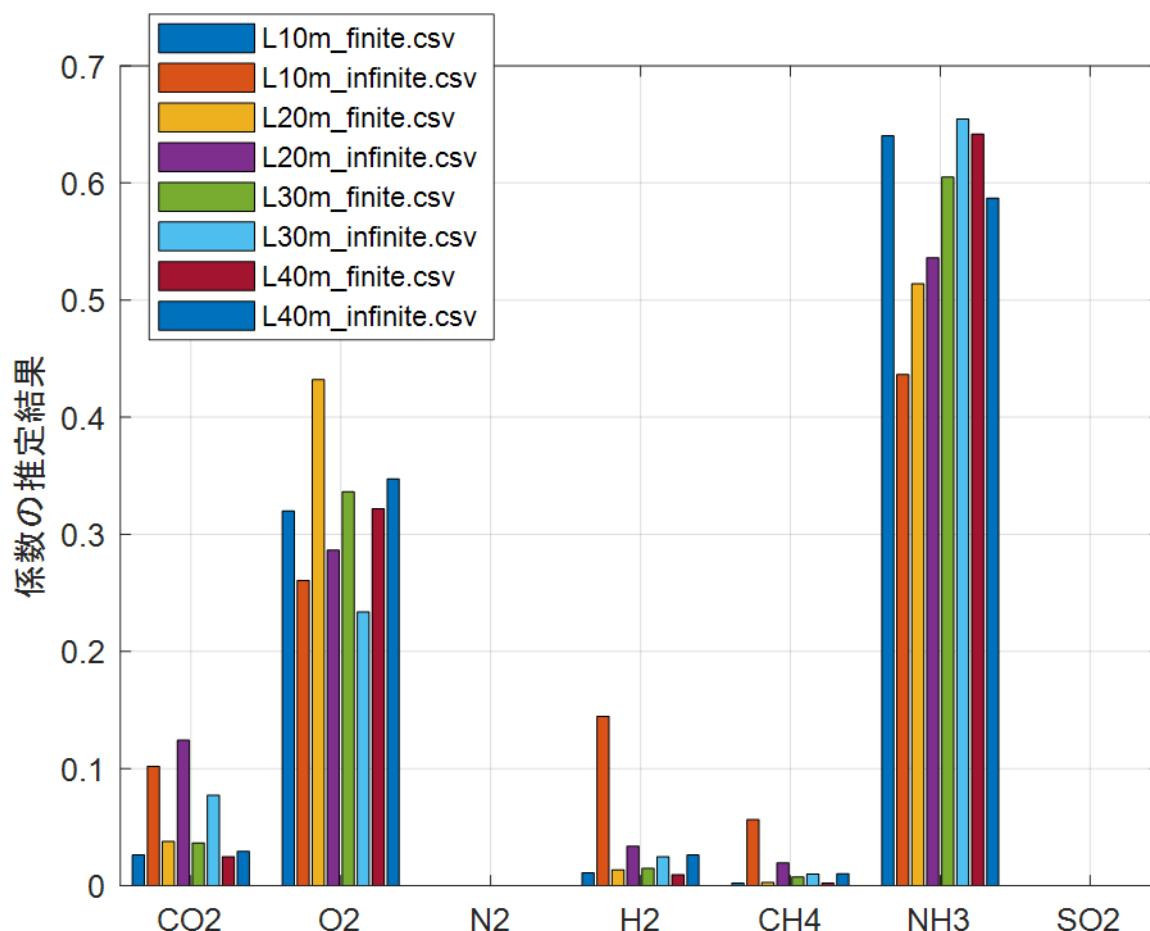


図 351 遠隔計測実験で計測したデータを用いて解析した各ガスの濃度に関する推定結果（凡例は、離隔距離と望遠鏡の焦点位置を示す）

5-c-1-3 マルチアノード検出器を用いた遠隔計測

マルチアノード検出器を用いた遠隔計測実験配置を図 352 に示す。望遠鏡は受光系 2 型に使用した物を用い、その後段にレンズを用いたリレー光学系とカットオン波長 223 nm のロングウェーブパスフィルタ、分光器 (Princeton Instruments、IsoPlane320) とデータ収集系 (Licel、SP32 HR) を設置した。本システムには、マルチアノード検出器 (Hamamatsu Photonics、H7260) を使用した。スリット幅を 250 μm とし、刻線数 2400 grooves/mm のグレーティングを用いて、ピクセル分解能 1.15 nm/pixel の条件で計測した。スリット幅を広く設定したのは分光器に入射する光を増やすためであり、かつピクセル分解能が低いため、スリット幅を広げても得られるスペクトルの形状に変化が見られないためである。また、マルチアノード検出器の時間分解能を 0.625 ns に設定した。レーザ送信系の条件は 2-a と同

様である。計測では、マルチアノード検出器の電圧を 700 V、積算回数 5000 回の条件で信号を取得した。

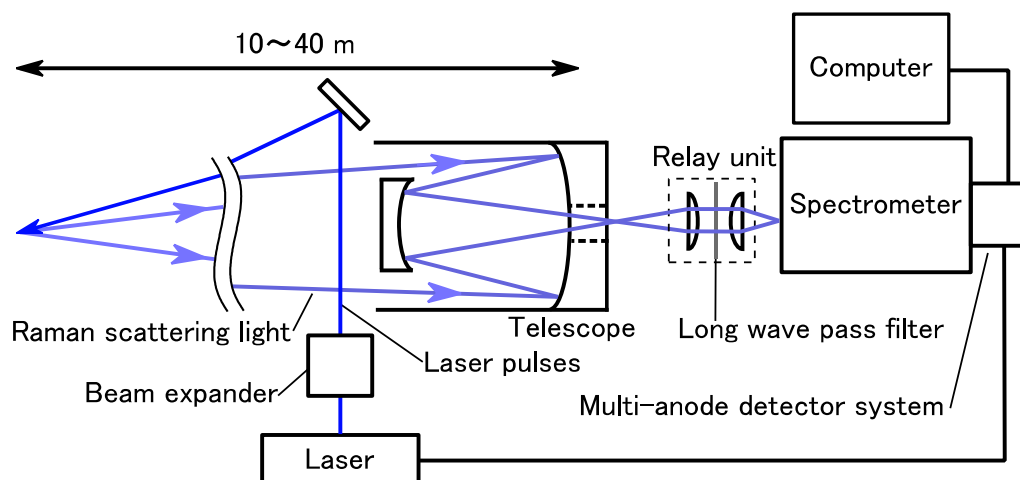


図 352 マルチアノード検出器を用いた遠隔計測実験配置

図 353 に、チャンネル 1 番の計数率の離隔距離依存性を示す。チャンネル 1 番は最も短波長側のチャンネルに相当し、レイリー散乱光成分が最も多く計測される。離隔距離は、光速と受光系の設置位置から望遠鏡の物体側焦点位置までの時間差の積より求めた。有意に計数率が高いのは、望遠鏡の物体側焦点位置付近のみであり、それ以外の位置では計数率がほとんど 0 であった。一般的に、大気環境計測用の光電子増倍管と望遠鏡を用いた LIDAR 装置では、計測する離隔距離の範囲が数 km オーダであるため、望遠鏡の物体側焦点位置は無限遠であり、レーザと受光系の光軸はほとんど一致していると見なせる。このような場合、レイリー散乱光の信号強度は離隔距離に対して連続的な分布となる。一方、本実験では計測する離隔距離の範囲が数 10 m オーダであり、レーザと受光系の光軸が一致しているとはみなせず、レーザ光と受光系の光路が重なる離隔距離の位置でしかレイリー散乱光を計測できない。また、ある離隔距離に望遠鏡の焦点を合わせていることにより、その離隔距離で生じる散乱光のみを計測することになる。これら 2 つの理由により、レイリー散乱光の信号強度が連続的とならなかったと考えられる。

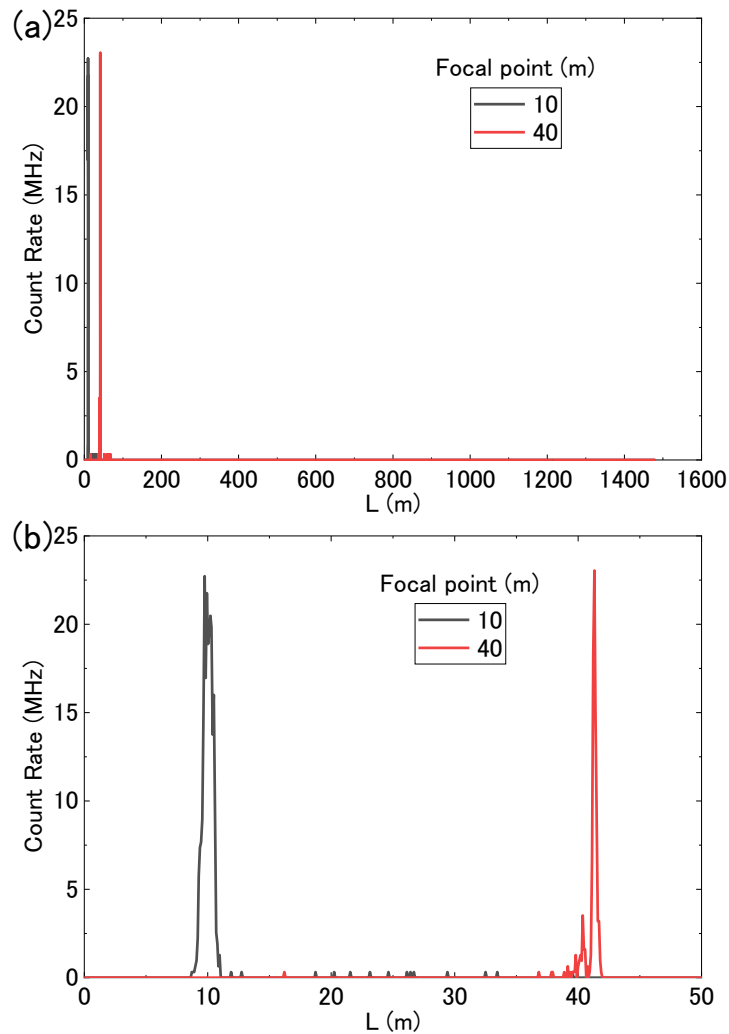


図 353 チャンネル 1 番の計数率の離隔距離依存性
 (a) $L = 0 \sim 1500$ (m) の範囲、(b) $L = 0 \sim 50$ (m) の範囲

図 354 に、望遠鏡の物体側焦点位置を $L = 10$ (m) に設定した時の、 $L = 10$ (m) における各チャンネルの計数率を示す。横軸は、 N_2 と O_2 分子由来のラマンピーク波数に概ね整合するように、チャンネル番号とピクセル分解能を用いて波数に換算した値を用いている。この時、レーザーエネルギーは $L = 10$ (m) にて 0.22 mJ だった。図より、 1000 cm^{-1} 以下の範囲でレイリー散乱光の成分が計測され、それ以上の波数範囲で N_2 と O_2 分子由来のラマンピークに対応する 2 つのピークが計測された。一方、図示はしないが $L = 40$ (m) に設定した時の $L = 40$ (m) における各チャンネルの計数率では、レイリー散乱光の成分のみ計測された。ラマン光が計測できなかった理由を明らかにすることはできなかったが、原因の一つとして、望遠鏡の視野内にレーザー光が十分に収まっておらず、 $L = 40$ (m) 以外の離隔距離にて生じたレイリー散乱光だけを計測したことが考えられる。

図 355 に、望遠鏡の物体側焦点位置を $L = 10$ (m) に設定した時の計数率の離隔距離依存性を示す。図の色は、紫、緑、赤の順番に信号強度が高くなっていることを示す。レイリー散乱光と同様に、 N_2 と O_2 分子由来のラマンピークも、 $L = 10$ (m) 前後でのみ信号強度が有意に高かった。このように 3 次的に計数率を可視化することにより、どの位置でラマン光が計測されるかを即座に知ることが可能となる。

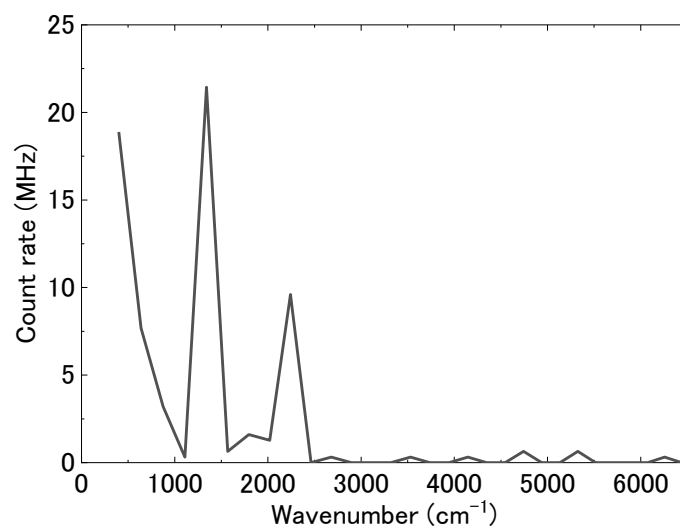


図 354 望遠鏡の物体側焦点位置を $L = 10$ (m) に設定した時の $L = 10$ (m) における各チャンネルの計数率

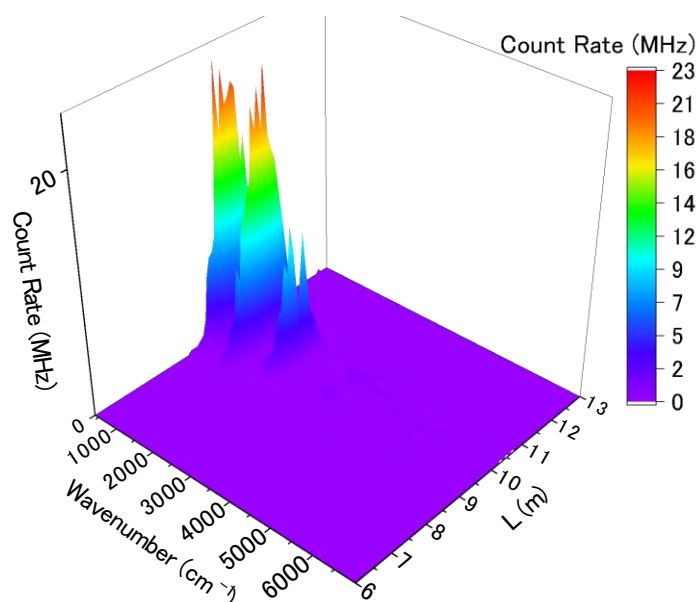


図 355 望遠鏡の物体側焦点位置を $L = 10$ (m) に設定した時の計数率の離隔距離依存性

以上の結果より、受光系 2 型とマルチアノード検出器を用いて、深紫外波長域のラマンスペクトルを離隔距離別に計測することが可能であることが分かった。本装置構成では、波長分解能が大きく低下するため、計測したスペクトルを用いて物質同定を行うことは困難であると考えられるが、物質が存在すると考えられる離隔距離を速やかに確認することができる。そのため、本装置構成を用いて詳細に計測すべき離隔距離を決定し、受光系 2 型を用いてその離隔距離で生じるラマンスペクトルを計測する 2 段階構成にすることで、速やかに有害物質特定することが可能になる。

5-c-1-4 小型受光系の小型微量有害物質共鳴ラマン計測装置への組み込み

開発した小型受光系を小型微量有害物質共鳴ラマン計測装置に組み込み、受光系が動作す

ることを確認した。遠隔計測実験結果の詳細は、実施項目 7 の成果にて説明する。

5-c-2 小型受光系の性能評価

受光系 1 型の検知距離の評価と同じ手順で、 N_2 のラマンピークの SNR より受光系 2 型の検知距離を評価した。 SNR は、ピーク強度に対するバックグラウンドノイズの比より求めた。バックグラウンドノイズは、ピークが計測されない 64 ピクセル分の波数成分 ($8500 \sim 8925 \text{ cm}^{-1}$) の平均二乗誤差と定義した。図 356 に、 N_2 のラマンピークの SNR の離隔距離依存性を示す。図では、受光系 1 型を用いて別途計測したラマンスペクトルを用いて同じ定義で求めた SNR の結果を併せて示している。

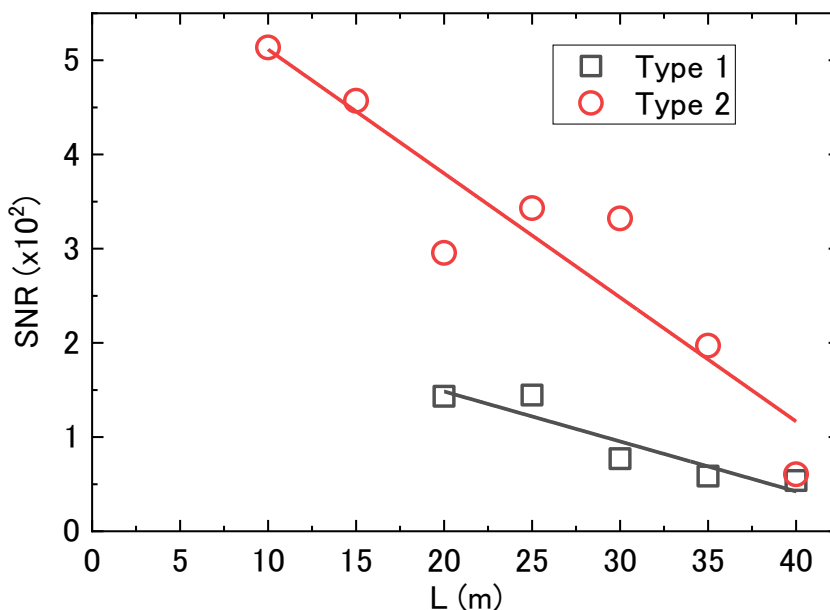


図 356 N_2 分子由来のラマンピークに関する SNR の離隔距離依存性。直線は受光系 1 型及び 2 型にて得られた SNR を直線近似した関数を示している。

濃度 100 ppm の SO_2 を計測可能な最大距離を評価するために、実施項目 2 で示している SO_2 ガスの計測結果 (図 208) より求めた SO_2 と N_2 のラマンピークに関する SNR の比率 (0.41 : 1) を用いた。図 356 に示す N_2 のラマンピークに関する SNR の近似直線関数に 0.0525 ($\sim 0.041 / 0.7808$) 倍した以下の式を、受光系 2 型を用いた場合の大気に含まれる濃度 100 ppm の SO_2 分子由来のラマンピークに関する SNR の関数とした。

$$SNR = -0.692L + 33.8 \tag{5.1}$$

$SNR = 1$ となる時の離隔距離を検知距離と定義すると、本式より受光系 1 型の検知距離は約 47 m となる。なお、ここではリレー光学系を用いない場合で評価したが、後述する通りファイバ型リレー光学系を使用することにより、検知距離はさらに伸びることが期待できる。

表 54 に受光系 1 型及び 2 型の性能結果のまとめを示す。受光系 1 型と比較して受光系 2 型のサンプリングレートが高いのは、サンプリングレートが ICCD の性能に依存するためである。そのため、受光系 2 型で用いた ICCD を受光系 1 型に使用すれば、同等のサンプリングレートを

有することができる。受光系 1 型と比較して受光系 2 型の概算重量が小さい理由は、望遠鏡と分光器の小型化に加えて、架台の軽量化が挙げられる。受光系 1 型の架台ではブレットボードを用いた簡易光学テーブルを採用したが、受光系 2 型ではアルミフレームの上部に専用のアルミ製平板を設置し、そこに光学機器を固定した。このようにすることで、重量の大きいブレットボードを省略することが可能である。一方、ブレットボードと比較してアルミ製平板は捻じりに対する剛性が低く、運搬時の振動によって平板の反りが恒久的に生じる可能性がある。

$SNR = 1$ となる離隔距離は受光系 1 型にて 47.8 m、受光系 2 型にて 48.8 m となった。 $L = 10 \sim 35$ (m) では受光系 1 型よりも受光系 2 型で計測した時に高い SNR であるのに対し、 $L = 40$ (m) では両受光系で計測した時の SNR が概ね同等となった。本結果より、長距離では受光系 1 型の方が検知能力は高く、近距離では受光系 2 型の方が検知性能は高いことが定性的に示された。ただし、前提条件によって SNR は変動することに留意する必要がある。例えば、レーザエネルギーによっても SNR が変化し、両受光系の各離隔距離におけるレーザエネルギーは同一でないため、受光系同士の性能比較を定量的に行うことは難しい。また、分光器や検出器の仕様を変えることで SNR は変化する。これは、受光系 2 型に用いている望遠鏡が、近距離にて張る立体角が大きいこと、受光系 2 型にて焦点距離の短い分光器を用いていることが理由に挙げられる。 SNR は受光系の視野とレーザ光の重なりにも依存する。受光系 1 型の方が視野はより狭いため、レーザ光の直径が小さい場合には、受光系 1 型の SNR がさらに向上することが予想される。このように、レーザ送信系も受光系の検知性能に影響する。

受光系 1 型の SNR の計算では、 $L = 20 \sim 50$ (m) にて $SNR = 1 \sim 10$ 程度であったが、本実験結果ではそれよりも 2 桁程度高い SNR となった。この原因として、次に示す 2 つのことが主な理由として考えられる。

1. ICCD での電子増幅

ICCD での電子増幅過程が適切にモデル化されていないことが考えられる。ICCD に入射する光が光電効果により電子に変換されるが、その時の電子増幅率は設定可能なパラメータ（ゲイン）と別の実験で求めた信号強度の相関より推定している。この推定値が実際の電子増幅率に対応していない可能性がある。この課題の解決策として、電子増幅率が公表されている検出器を使用することが挙げられる。

2. 望遠鏡の収差

ラマン散乱光が望遠鏡で集められ、後段の光学系に伝送される過程では、ミラーの反射率と望遠鏡の倍率を考慮しているが、収差の影響によりスリット端面に理想的に結像しない光の割合を考慮できていない。この割合を計算するためには、光学設計ソフトを用いた光線追跡を行うことが一案である。ただし、光線追跡にて本割合が求まったとしても、望遠鏡の製造公差を考慮できないため、実際の割合は計算で求めた値と異なる可能性がある。

表 54 受光系 1 型及び 2 型の性能に関する評価結果

項目	目標	受光系 1 型	受光系 2 型	評価
波長分解能 ^{※1}	0.5 nm 以下	0.15 nm	0.42 nm	○
サンプリングレート	10 Hz 以上	72 Hz	111 Hz	○
外寸	1 型より小型	900×1800×1320 mm	605×1310×1134 mm	○
検知距離 ^{※2}	25 m 以上	44 m	47 m	○
概算重量	設定なし	282 kg	88.8 kg	—

※1 典型的な計測条件である 1200 grooves/mm、スリット幅 50 μm、積算平均する縦方向のピクセル数 1024 の場合

※2 共鳴ラマン効果を利用して濃度 100 ppm の SO₂ ガスを計測した時に、SO₂由来のラマンピークを SNR > 1 で計測可能な最大距離。ただし、レーザ送信系の仕様によって本数値は変化する。

以上の結果より、開発した受光系は 2 つとも目標を上回る性能を有しており、かつ受光系 2 型は受光系 1 型と概ね同等の性能を有していることを実験的に示した。

5-c-3 受光系の改良

5-c-3-1 受光系の検知距離向上に関する課題

受光系の検知距離を延ばすためには、受光系に用いた各機器において、伝送効率を高める必要がある。図 357 に各機器の伝送効率の計算結果を示す。焦点位置が可変で、深紫外波長域での反射率が高い望遠鏡を製作したことで、近距離における望遠鏡の伝送効率は大幅に向上した。その結果、さらに検出感度を向上させるためには、望遠鏡で集めた光が途中で遮られないように分光することが最も重要となった。現状では、波長分解能を高めるために、スリット幅が 50 μm 程度と狭いため、分光器スリットで光の大半が遮られている。そのため、スリットにて多くの光を通過させることが重要である。

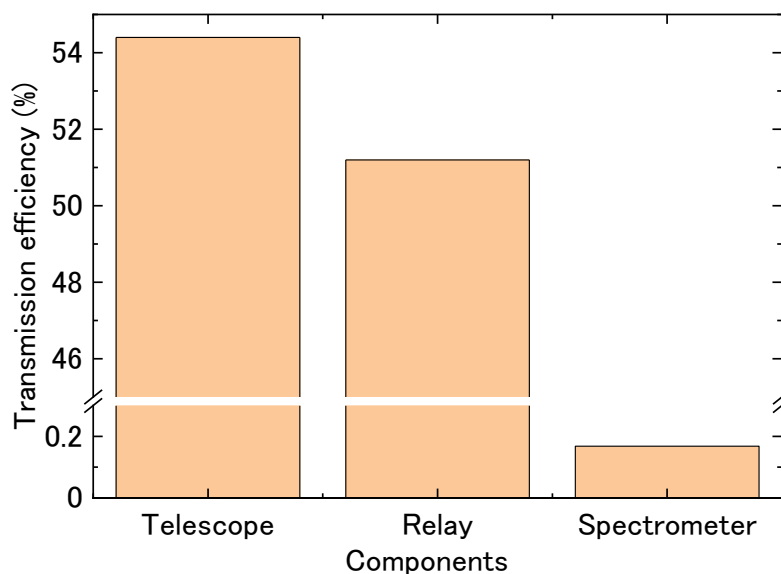


図 357 各機器の伝送効率の計算結果

受光系とレーザ送信系を合わせたライダ全体で考えた時に、スリットにて多くの光を通過するために2つの方法が考えられる。

1. 望遠鏡で集めた光の強度分布変換

望遠鏡で集めた光の像は丸形状であるのに対し、スリットの開口部は縦長の矩形形状である。そのため、スリットの開口部の形状に近い光の強度分布に変換することができれば、スリットにて多くの光を通過させることが可能である。そこで、ファイバを用いた光の強度分布変換を検討した。

2. スリット幅を広げる

スリット幅を広くすることが最も簡単な解決策である。ただし、波長分解能が低下するため、目的に応じて許容できる波長分解能を把握する必要がある。そこで、物質同定を行う解析アルゴリズムにおいて、波長分解能の低下が解析精度に及ぼす影響を調査し、許容可能な波長分解能を検討した。

5-c-3-2 バンドルファイバを用いた伝送効率の向上

これまでに、2枚の放物面鏡を用いたリレー光学系（反射型リレー光学系）を設計及び製作して性能を評価してきた。本年度は、ファイバを束ねた物（バンドルファイバ）を用いたリレー光学系（ファイバ型リレー光学系）について検討した。

一般的に、ファイバ中での光の減衰が大きいために、紫外より短い波長範囲の光を伝送するためにファイバを用いることは適していないと言われている。紫外より短い波長範囲にて最も高い透過率を有する硝材は、合成石英もしくはフッ化カルシウムであるが、これらの透過率は90%/m程度である。単位長さ辺りの透過率はそれほど小さくないが、Lambert-Beer's 則に従って、ファイバ長さに対して光の強度が指数関数的に減衰する。一方、バンドルファイバを使用することにより、伝送効率を高くすることができる可能性がある。図 358 に、検討したバンドルファイバの端面におけるファイバの配置を示す。金属製のフェルールでファイバ端面を固定した。そして、一方の端面では多数のファイバを中心に最密充填する配置とし、もう一方の端面ではファイバを縦一列に配置する構成にする。ファイバを縦一列に配置した側を分光器スリットに接続することにより、最密充填した側の端面から入射する光の像が分割され、縦一列に再配列した像としてスリットに入射することになる。スリットは縦長の開口部を有するため、再配列した光は効率的にスリットを通過することが可能となる。

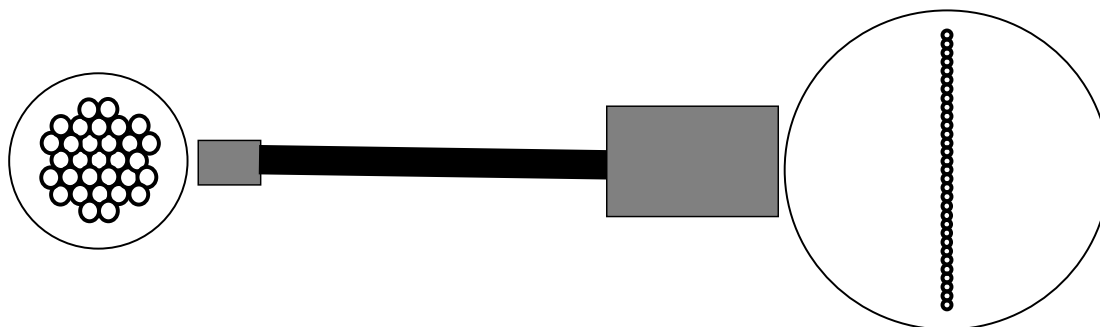


図 358 バンドルファイバの端面におけるファイバの配置（灰色はフェルール、黒色は可とう管を示す）

ファイバ型リレー光学系の伝送効率を見積もるために、以下の様にいくつかの仮定を置き、ファイバ型リレー光学系と反射型リレー光学系との伝送効率を計算した。なおここでの伝送効率は、リレー光学系に入射する光が、分光器のスリットを通過する割合と定義した。

- ・ 反射型は放物面鏡 2 枚で構成され、その反射率は 90% で、波長依存性が無い。
- ・ 望遠鏡で集めた光の強度分布は一様である。
- ・ 望遠鏡で集めた光は、望遠鏡の倍率通りに縮小して結像される。つまり、望遠鏡の収差を考慮しない。
- ・ ファイバは曲げずに用いることにし、曲げ損失を考慮しない。

計算に用いた主な変数の設定値を表 55 に示す。レーザ波長は実験で設定した値である。発生するラマン光の直径は、レーザ光の直径と等しいと仮定し、レーザ光の直径は実験にて計測した値を用いた。ファイバの伝送損失は、市販されている紫外用の高 OH 基ファイバの代表的な特性値を採用した[67]。

表 55 リレー光学系の伝送効率計算に用いた主な変数の設定値

変数	設定値
レーザ波長	217 nm
ラマン光の直径	44 mm
スリット幅	50 μ m
コア径	0.2 mm
ファイバの開口数	0.12
ファイバの全長	1 m
ファイバの伝送損失	0.58 dB/m
最密充填したファイバの最外直径	2 mm

ファイバ型リレー光学系の伝送効率 η_f は、以下に示す 3 つの因子を計算し、それらの積と定義した。

1. バンドルファイバ端面での光の通過割合 T_{in}

離隔距離に応じて、望遠鏡の倍率 m は変化するため、バンドルファイバ端面で結像する光の直径は、望遠鏡の倍率と望遠鏡の物体側焦点位置でのレーザ光直径 ϕ_r の積となる。バンドルファイバ端面で結像する光の直径が、最密充填したファイバの最外直径 ϕ_f よりも小さい場合、 T_{in} はファイバの充填率 a に等しくなる。一方、バンドルファイバ端面で結像する光の直径が、最密充填したファイバの最外直径 ϕ_f よりも大きい場合、以下の様に表すことができる。

$$T_{in} = a \left(\frac{\phi_f}{m\phi_r} \right)^2 \quad (5.2)$$

2. ファイバの透過率 T_f

ファイバの伝送損失 A_f (dB/m) とファイバ長 l_f を用いて、 T_f は以下の様に表すこ

とができる。

$$T_f = 10^{-\frac{A_f L_f}{10}} \quad (5.3)$$

3. ファイバから出射した光がスリットを通過する割合 T_{out}

ファイバのコア径 ϕ_c とスリット幅 w_s を用いて、 T_{out} は以下の様に表すことができる。

$$T_{out} = \frac{4N_f w_s}{\pi \phi_c} \quad (5.4)$$

なお、ファイバの開口数は分光器のそれよりも小さいため、ファイバから出射した光は、分光器内で迷光にならずに分光されると仮定した。

反射型リレー光学系の伝送効率 η_f は、放物面鏡の反射率 R_m を用いて以下の様に表すことができる。

$$\eta_f = \frac{4R_m^2 w_s}{\pi m \phi_L} \quad (5.5)$$

図 359 に、反射型リレー光学系及びファイバ型リレー光学系の伝送効率の計算結果を示す。離隔距離が短い場合、バンドルファイバ端面で結像する光の直径が、最密充填したファイバの最外直径よりも大きいため、ファイバ型リレー光学系の伝送効率が低くなる。 $L > 30$ (m) になるとバンドルファイバ端面で結像する光の直径が、最密充填したファイバの最外直径よりも小さくため、バンドルファイバ端面での光の通過割合が一定となり、ファイバ型リレー光学系の伝送効率が一定となる。反射型リレー光学系の場合、常にレーザ光の一部のみがスリットから見た視野に収まり、離隔距離が遠いほどスリットから見た視野が広がるため、反射型リレー光学系の伝送効率は離隔距離に対して単調増加する。ファイバが長いほど、ファイバ型リレー光学系の伝送効率は低くなり、特に 2 m 以上では著しく低下する。一方、ファイバが短い場合には、離隔距離に関係なく反射型リレー光学系よりもファイバ型リレー光学系の伝送効率が高くなる。この傾向は、レーザ光の光直径とスリットから見た視野との関係に強く依存する。例えば、レーザ光の光直径が今回の計算で設定した値よりも大きい場合、ファイバ型リレー光学系よりも反射型リレー光学系の伝送効率が高くなる。つまり、レーザ光の直径やビーム広がりによって適したリレー光学系を選択する必要があることを意味している。

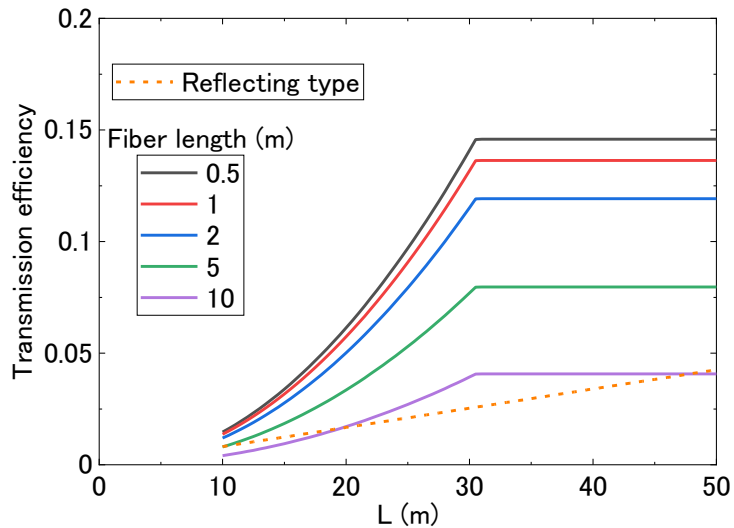


図 359 反射型リレー光学系及びファイバ型リレー光学系の伝送効率の離隔距離依存性(実線：ファイバ長別のファイバ型リレー光学系の伝送効率、破線：反射型リレー光学系の伝送効率)

図 360 にファイバ型リレー光学系の伝送効率の離隔距離依存性を示す。スリット幅を大きくすると、ファイバ端面から出射する光がスリットを通過する割合が大きくなり、ファイバ型の伝送効率が大きくなる。図示していないが、反射型リレー光学系の伝送効率でも同様の傾向となる。スリット幅を大きくすると、スペクトルの波長分解能が低下するため、必要とされる波長分解能を考慮してスリット幅を設定する必要がある。

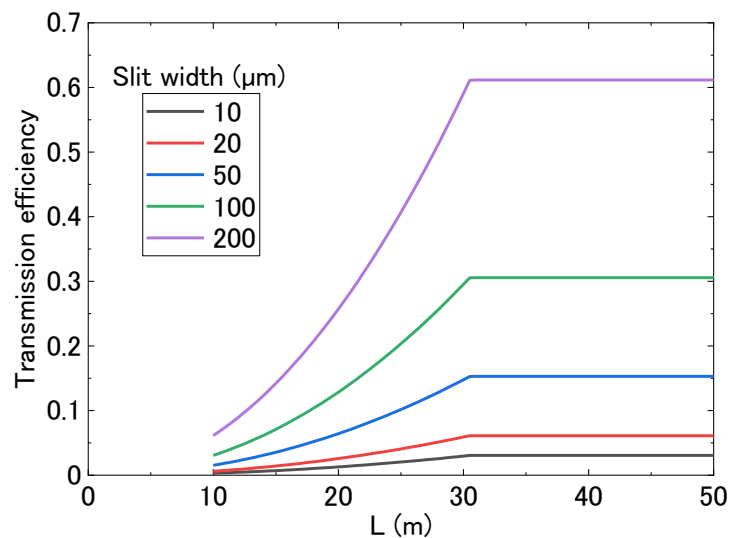


図 360 ファイバ型リレー光学系の伝送効率の離隔距離依存性

以上の結果より、バンドルファイバを用いることによりリレー光学系の伝送効率が向上することが分かった。そこで、表 55 に示す性能を有するバンドルファイバを製作した。透過率の低下を防ぐために、ファイバを短くする必要があるが、ファイバが短すぎると、ファイバを曲げた時に折損しやすくなる。そこで、曲げずに使用することを前提としてファイバ長

を 150 mm とした。図 361 に製作したバンドルファイバの端面写真を示す。見やすくするために、ファイバには赤い照明を入射している。ファイバを最密充填した端面では、コアから光が出射するため、クラッドの厚さ分だけ各ファイバから出射する光同士が離れている。ファイバを縦一列に配置した端面では、ファイバの NA とカメラの画角とのミスマッチにより、上下に位置するファイバからの光が出射していないように見えるが、実際には全てのファイバ端面から光が出射されている。使用したファイバの一つを用いて、透過率測定を行った結果、220~900 nm に亘って透過率が概ね 90%であり、200~220 nm で 85~90%となった。

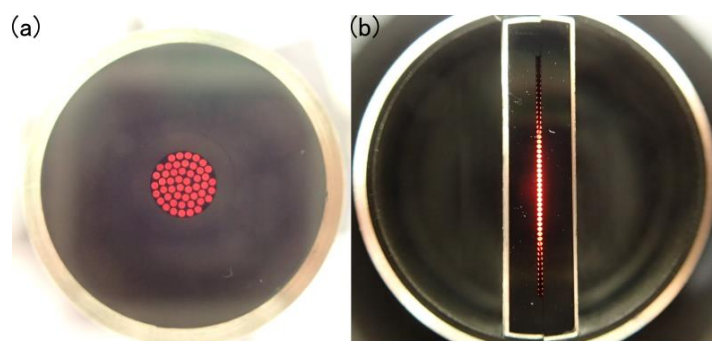


図 361 (a)ファイバを最密充填した端面と(b)ファイバを縦一列に配置した端面の様子

バンドルファイバの使用による分光像の変化を調べるために、バンドルファイバを分光器 (Princeton Instruments、IsoPlane160) に接続し、ICCD (Princeton Instruments、PI-MAX4) にて室内灯から発生する 435 nm の水銀の輝線を計測した。光量が十分にあるため、インテンスファイアでの電子増幅は行わず、露光時間を調整することにより最適なコントラストの像を計測した。図 362 に、水銀の輝線に関する分光像を示す。横軸は ICCD のピクセル横方向であり、縦軸は ICCD のピクセル縦方向を示している。また、白から黒になるほど光量が高いことを示している。参考のために、バンドルファイバを取り付けない状態での分光像を併せて示している。黒点がファイバから出射した光に相当し、ファイバ全体がピクセル内に収まっていることを確認した。バンドルファイバの有無にかかわらず、スマイル特性により分光像は湾曲した。像の肥大と湾曲により、スリット幅が短い場合では、ピクセル縦方向の端部分に入射する光が ICCD に入射しない可能性がある。バンドルファイバの製作中や輸送中にファイバが折損し、光が透過しなくなる場合があるが、黒点が等間隔に配列していたことから、ファイバは全て折損していないことが分かった。

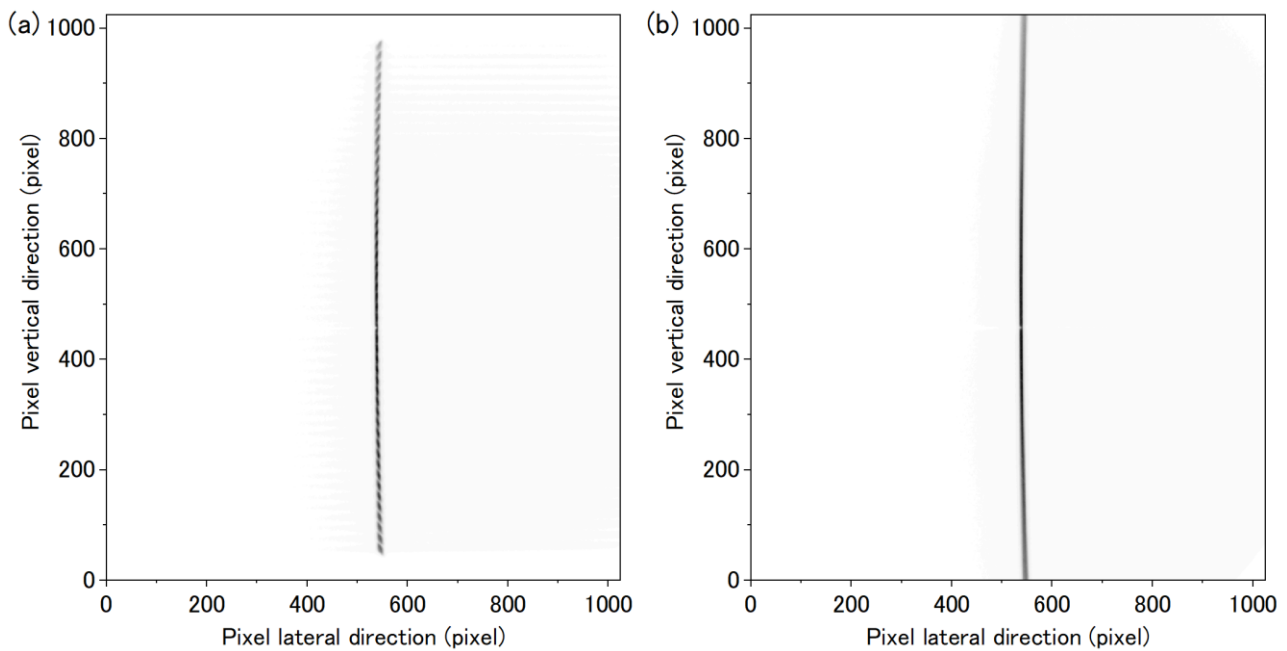


図 362 スリット幅 $50 \mu\text{m}$ の条件で室内灯を計測した時の 435 nm の水銀の輝線に関する像 (a) バンドルファイバをスリット直前に設置した場合、(b) スリットに光を直接入射した場合

ファイバ型リレー光学系を用いた伝送効率の向上を検証するために、バンドルファイバを用いた遠隔計測実験を行った。図 363 に遠隔計測実験配置を示す。実験では、望遠鏡の後段にフィルタを設置し、その後段に分光器に接続されたバンドルファイバを設置し、レーザの光路も同じ条件に設定した。レーザやビームエキスパンダ、分光器、ICCD は、2-a-4-3 の遠隔計測実験 (図 199) と同じものを用いた。

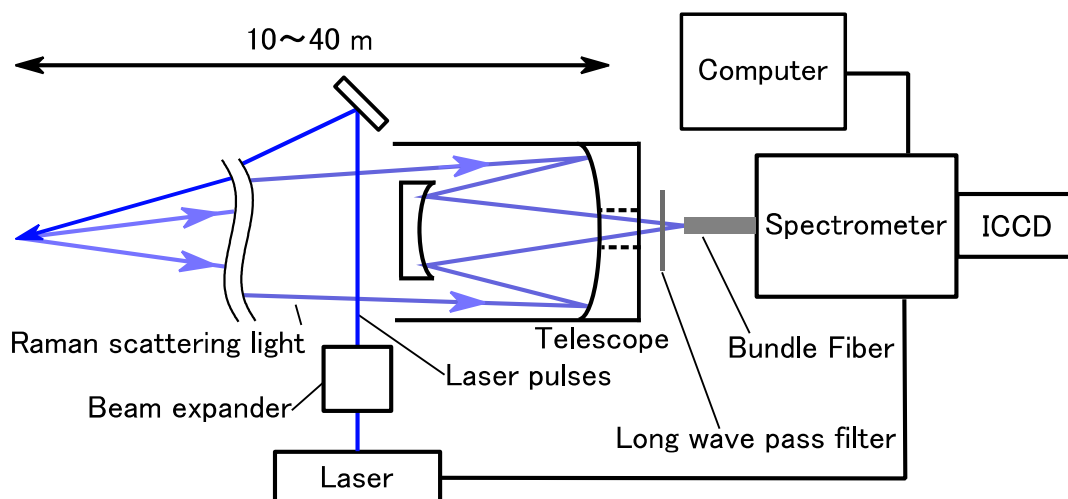


図 363 バンドルファイバを用いた遠隔計測実験配置

最密充填したファイバの最外直径を 2 mm と仮定して計算したが、ファイバのコアから光が出射するのに対し、目視でファイバとクラッドを判別することは難しく、製作したバンドルファイバを用いて最密充填したファイバの最外直径を計測することが困難であった。そこ

で、バンドルファイバを用いた時の視野を計測することで、最密充填したファイバの最外直径を求めた。実験では、分光器にバンドルファイバを取り付け、分光器内部で発生させた LED の光を分光器スリットに通し、バンドルファイバへ入射した。バンドルファイバから出た光を望遠鏡に入射し、望遠鏡の物体側焦点位置にてその光の結像状態を確認した。

図 364 にバンドルファイバ端面から放射した光の物体側焦点位置での像写真を示す。これらの写真は一眼レフカメラの露光時間を 3 秒に固定して、目盛りを記入した蛍光用紙に光を照射した時の様子を撮影したものである。分光器に接続するファイバは縦に配列されており、全てのファイバ端面に光を入射することができなかつたため、像の形状が丸ではない。実験ではノギスを用いて、図中の矢印で示す像の直径を 3 回計測し、その平均値と標準偏差を求めた。

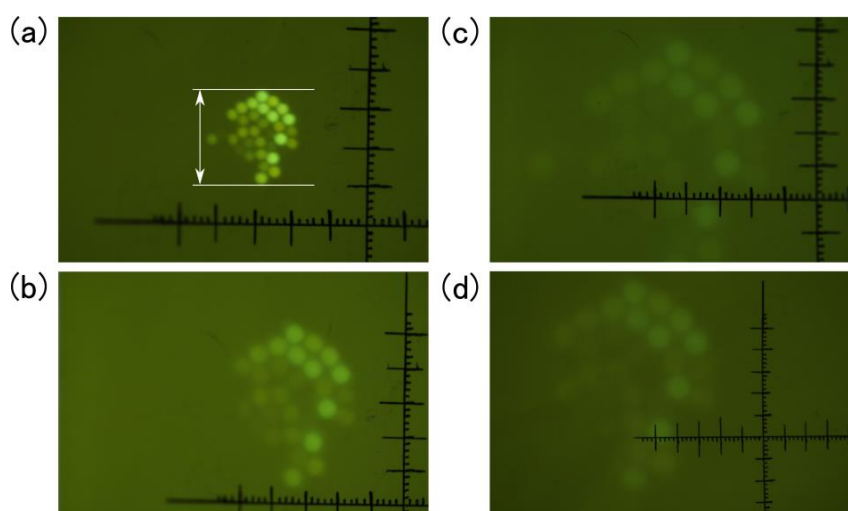


図 364 望遠鏡の物体側焦点位置を (a) $L = 10$ (m)、(b) $L = 20$ (m)、(c) $L = 30$ (m)、(d) $L = 40$ (m) に設定した場合のバンドルファイバ端面から出射した光の物体側焦点位置での像写真 ((a)での白の矢印を像の直径と定義、目盛りは間隔 1 mm を示す)

図 365 にバンドルファイバ端面から放射した光の像直径の離隔距離依存性を示す。像直径は離隔距離に対して非常に高い線型性を有しており、直線近似した関数の決定係数は 0.99998 であった。計測値は、望遠鏡の倍率とバンドルファイバ端面での像直径を 1.7 mm とした時の計算値と非常によく一致した。バンドルファイバのファイバ充填面の直径は約 1.9 mm であるが、それより内側にファイバが位置しているため、この一致は妥当であると考えられる。また、伝送効率の計算で用いた値 (2 mm) とも概ね一致しており、設定値が適切であることを確認した。

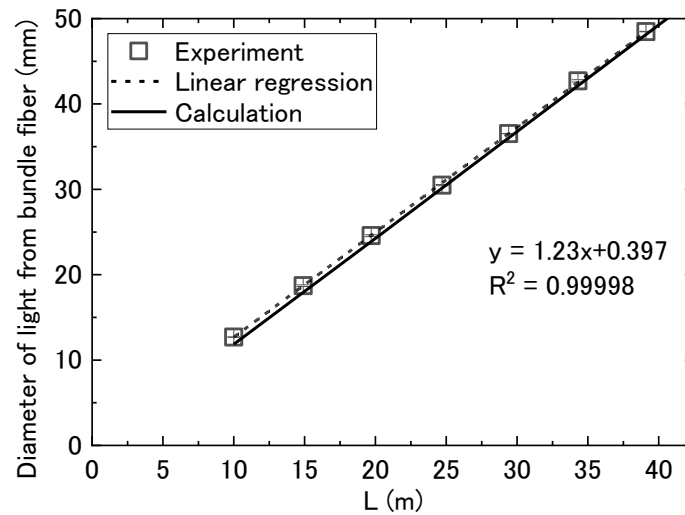


図 365 バンドルファイバ端面から放射した光の像直径の離隔距離依存性（実線：望遠鏡の倍率とバンドルファイバ端面での像直径を 1.7 mm とした時の計算値、破線：計測値を近似した時の直線、関数と決定誤差を図中に示す）

5-c-3-3 遠隔計測実験による伝送効率向上の検証

図 366 に、分光器の入射スリットにバンドルファイバを取り付け、望遠鏡の物体側焦点位置を $L = 25$ (m) に設定した時に得られたラマンスペクトルを示す。8000 cm^{-1} までのスペクトルを計測しているが、ここではスペクトルの形状を比較するために、0~3500 cm^{-1} の範囲を示している。スリット幅を 50 μm 及び 100 μm に設定した時のスペクトルを比較すると、スリット幅 100 μm の場合にスペクトルがわずかに肥大する結果となったが、スペクトル形状に顕著な相違はなかった。これは、使用した分光器の焦点距離が短く、ICCD の画素縦方向のピクセルすべてを積算平均してスペクトルを計測した本条件の場合には、分光器の波長分解能がスリット幅に大きく依存しないためである。また、ファイバの有無によってスペクトルの形状に大きな違いはなく、ファイバがスペクトルの波長分解能に影響しないことを確認した。

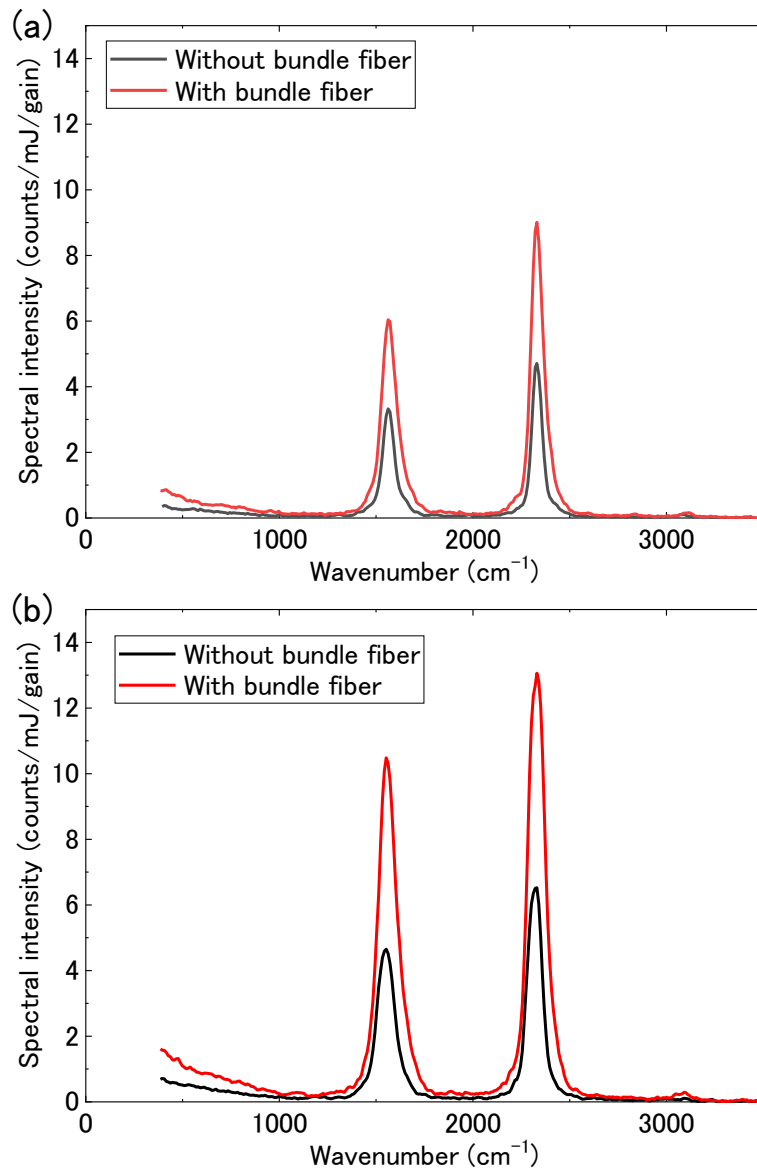


図 366 分光器入射スリットにバンドルファイバを取り付け、望遠鏡の物体側焦点位置を $L = 25$ (m)、スリット幅を (a) $50 \mu\text{m}$ 及び (b) $100 \mu\text{m}$ に設定した時に得られたラマンスペクトル

図 367 に、バンドルファイバを使用した時の N_2 分子由来のラマンピーク強度の離隔距離依存性を示す。比較のために、バンドルファイバ以外の計測条件が同じ時のピーク強度を示す。図に示すエラーバーは、5 回の計測で得たスペクトルより求めたピーク強度と標準偏差を示している。バンドルファイバを用いた場合、 $L = 25$ (m) でピーク強度は最大となり、それ以上の離隔距離にて単調減少した。また、バンドルファイバを用いない場合と比較して、 $L > 25$ (m) にてピーク強度は高くなった。これらの結果は、バンドルファイバに入射した光が分光器スリットを通過する割合が、 $L < 25$ (m) の範囲で単調増加することと、反射型リレー光学系よりバンドルファイバを用いる場合の方がこの割合が高いことと整合する。スリット幅を $50 \mu\text{m}$ から $100 \mu\text{m}$ に広げた場合、バンドルファイバの有無にかかわらず、ピーク強度は 1.4 倍程度増加した。この増加割合は、計算から求めた値よりも小さかった。ピクセル縦方向に積算平均してスペクトルを計測する本条件では、スマイル特性により最も像が

湾曲するピクセルの両端の部分に結像する光が光量に寄与せず、実際に得られる光の量が低減したと考えられる。収差の小さい分光器や長焦点の分光器ではスマイル特性が弱いため、計算で求められる光量が実験にて得られると考えられる。

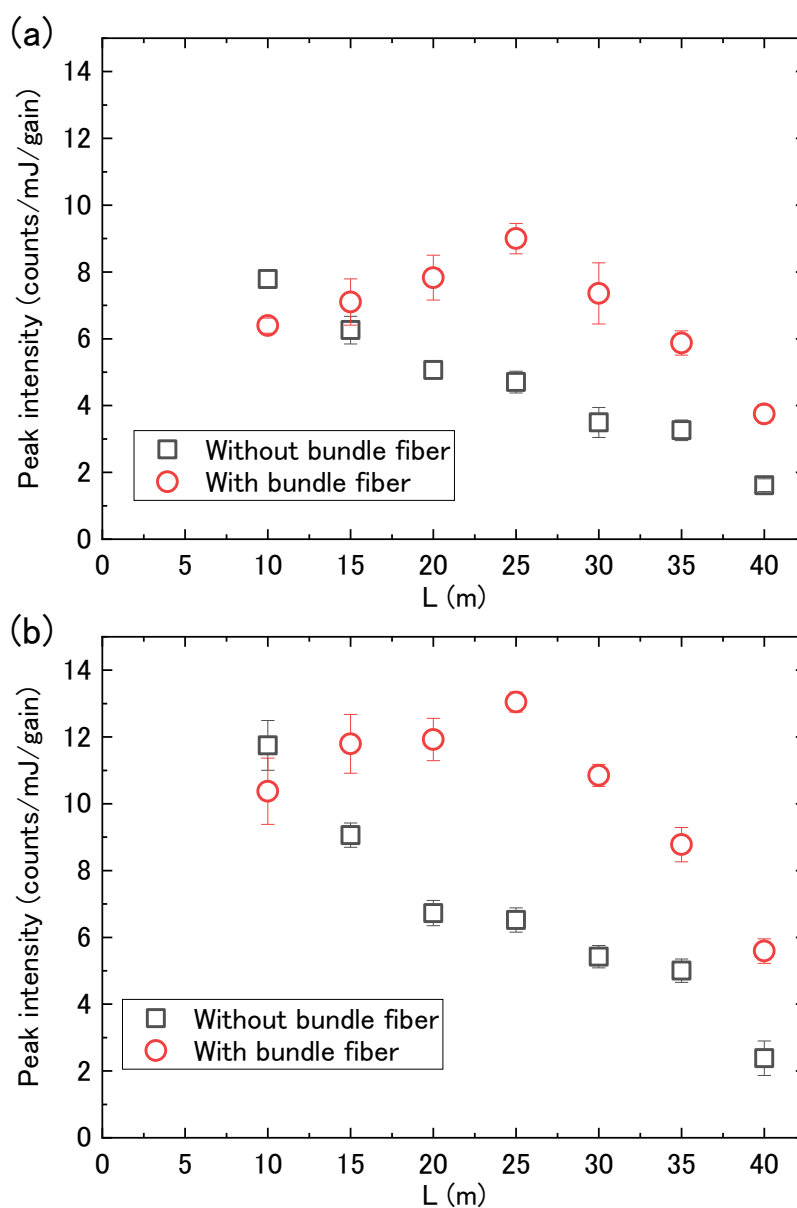


図 367 スリット幅を(a) 50 μm 及び(b) 100 μm に設定した時の N₂ 分子由来のラマンピーク強度の離隔距離依存性

図 368 に N₂ 由来のラマンピーク強度の SNR を示す。SNR は、N₂ 由来のラマンピーク強度の平均値をスペクトルのノイズで除した値とし、図ではその平均値と標準偏差を示している。ノイズは、ラマンピークが観測されない 64 ピクセル分 (8500~8925 cm⁻¹ の範囲) のスペクトル強度の平均二乗誤差と定義した。バンドルファイバを用いた時の SNR は、バンドルファイバを用いない時のそれと同等かそれ以上だった。ただし、L > 30 (m) では、バンドルファイバの有無で SNR に大きな差はなかった。この原因の一つに、レーザー光の強度分布の不均一性が考えられる。一般的に、レーザー光が大気中を長距離伝搬すると、大気のゆらぎによりレー

ザ光の強度分布が不均一になる。離隔距離が大きいほど、バンドルファイバを用いることで分光器のスリットから見た視野は広がるが、レーザ光の強度分布が不均一な場合、ファイバそれぞれに入射する散乱光の量がばらつくことになる。また、分光器のスマイル特性により、ICCD のピクセル端面に位置するファイバに入射する光は SNR に寄与しないが、これらのファイバに入射する光の量が大きく増減することが予想される。これらの理由により、バンドルファイバを用いた場合に計測ごとのラマンピーク強度にばらつきが生じ、バンドルファイバを用いない場合と比べてこれを用いた場合の SNR が相対的に低下したと考えられる。大気揺らぎに起因するレーザ光の不均一性の課題に対して、レーザ光の位相分布を補正する技術[68]を用いるか、直径が小さくかつ広がり角も小さいレーザ光を用いることが解決策の一つである。スリット幅が $50 \mu\text{m}$ に対して $100 \mu\text{m}$ の場合では、 SNR が同程度もしくは最大 1.5 倍程度まで増加し、離隔距離に対する変化割合が大きく、かつ標準偏差も大きくなった。標準偏差が大きくなったのは、レーザ光の強度分布の不均一性に起因する受光量のばらつきが主な原因であると考えられる。

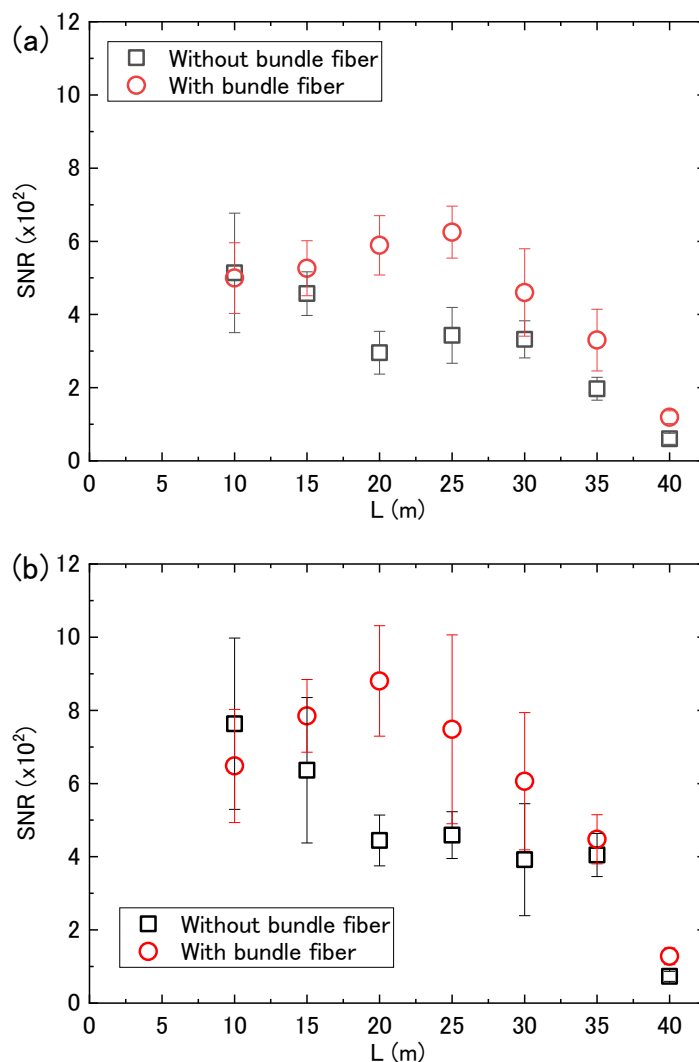


図 368 スリット幅を(a) $50 \mu\text{m}$ 及び(b) $100 \mu\text{m}$ に設定した時の N_2 分子由来のラマンピークに関する SNR の離隔距離依存性

実験で求めた N_2 分子由来のラマンピーク強度より、リレー光学系の伝送効率を求めることはできない。一方、本実験ではリレー光学系以外の機器は同一の物を用いたため、それぞれの実験で得られたラマンピーク強度の比は、リレー光学系の伝送効率の比と対応する。図 369 に、 N_2 分子由来のラマンピークの強度比の離隔距離依存性を示す。実験値では、バンドルファイバを使用した時と使用しなかった時に得られたピーク強度の比、計算値では反射型リレー光学系を用いた時にリレー光学系に入射する光がスリットを通過する割合を、バンドルファイバを使用した時にバンドルファイバに入射する光がスリットを通過する割合で除した値を示している。 $L = 10 \sim 30$ (m) にてピーク比が単調増加し、 $L = 30$ (m) 程度で極大となる傾向は実験値と計算値で定性的に一致している。しかし、実験値の方が計算値の半分以下である。 $L > 30$ (m) にて、実験値はほとんど飽和するのに対し、計算値では単調減少となる点が異なる。計算で使用した割合は、レーザエネルギーやレーザ光の強度分布の均一性といったバンドルファイバに入射する前の条件がどの離隔距離でも同じであるという前提で計算されているため、その前提が成立していないことが実験値と計算値の相違の原因の一つと考えられる。しかし、 $L = 10 \sim 30$ (m) における実験値と計算値が定性的に一致していることから、計算で仮定したバンドルファイバのスリット端面での結像状態などの仮定は妥当であったと考えられる。

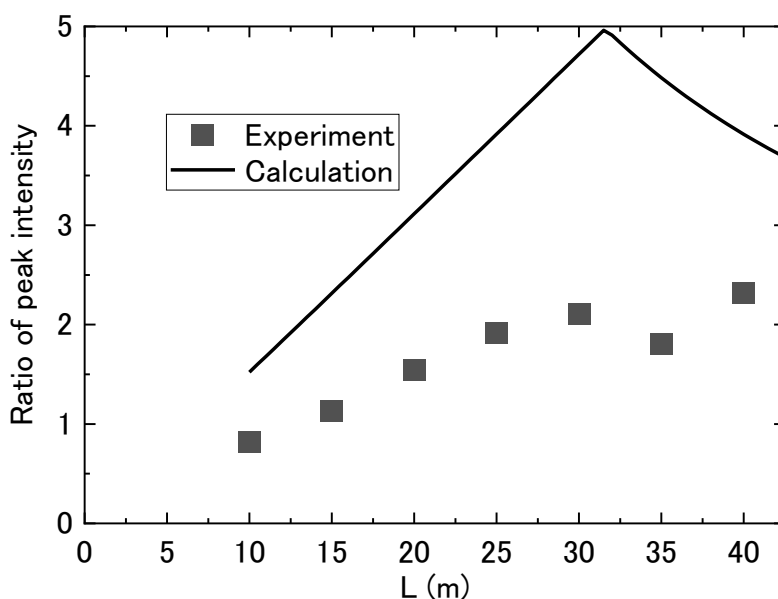


図 369 N_2 分子由来のラマンピークの強度比の離隔距離依存性

以上の結果より、ファイバ型リレー光学系を用いることで、反射型リレー光学系よりも高い伝送効率を得られることが分かった。従来、ファイバは深紫外波長域で透過率が低いため、深紫外波長域の光の計測に適さないことが常識であるが、伝送効率に関するモデルより、ファイバでの低い透過率は伝送効率に大きく寄与しないことを示し、実験的にも高いラマンピーク強度が得られることを示した。

5-c-3-4 解析ソフトの改良による伝送効率の向上

受光系の伝送効率の向上に伴い波長分解能が低下するため、実施項目 2-b で開発した解析アルゴリズムを改良し、波長分解能の低下に対応させた。この場合の解析精度を以下で考察する。

分光器のスリット幅を広げることにより、分光器に入射する光は大幅に増えるため、受光系の伝送効率が向上する。一方、波長分解能は低下するため、詳細なスペクトルの構造に関する情報が失われる可能性がある。計測する散乱光のスペクトルは、分光器及び検出器の仕様で決まる波長分解能によって、スペクトルの形状が異なる。例えば、マルチアノード検出器は ICCD と比べて素子数が大幅に少ないため、波長分解能が低い。その結果、波長差の小さいスペクトルピーク同士が重なって一つのスペクトルピークとして観測されるようになるため、スペクトル情報の一部が失われることになる。開発した有害物質の同定や検知を行う解析アルゴリズムは、対象物から得られた散乱光のスペクトルを入力データとしているため、この波長分解能の低下による情報損失は、解析精度に影響を与えられ考えられる。そこで、この影響を明らかにするために数値実験を行った。

この数値実験では、波長分解能と解析アルゴリズムの解析精度の関係を明らかにするために、様々な波長分解能で観測したデータを仮想的に生成し、各データに解析アルゴリズムを適用することで、波長分解能毎の解析誤差を評価する。波長分解能の低いスペクトルデータの生成には、実施項目 1 の実験により取得したスペクトルデータ（以下、元データと呼ぶ）を使用する。元データは、レーザ波長 335 nm のレーザを用いて取得したスペクトルで、CO₂、O₂、N₂、H₂、CH₄、NH₃、SO₂ ガスが封入されたガスセルを用いて計測した。以下では、1 回の計測で得られるスペクトルのデータ点数（強度を計測する波長の数）をデータ数と呼ぶ。たとえば、元データは 9489 個の波長に対する強度のデータのため、このデータ数は 9489 である。データ数は波長分解能で決まるもので、波長分解能が低下すると、データ数も低下する。

波長分解能を変えた場合、すなわちデータ数を変えた場合のスペクトルデータの生成は、元データにおいて連続する複数個の波長に対して、それらの強度の平均値をもって、一つの波長にまとめることを繰り返すことで生成した。たとえば、データ数が 1024 のスペクトルを生成する場合は、元データの連続する 9（＝ $\lfloor 9024 \div 1024 \rfloor$ ）個の波長の強度を一つにまとめる。ここで、 $\lfloor \cdot \rfloor$ は小数点以下を切り捨てる操作を表す。

具体的な計算方法を次に示す。まず、元データのスペクトルを添え字 i （1 から 9024 までの整数）と波長 λ_i 、強度 x_i で表すことにする。波長 λ_i は小さい順に並んでいる、すなわち、 $\lambda_{i-1} < \lambda_i$ とする。データ数を変えるには、添え字 j （1 から 1024 までの整数）を用いて次のように計算する。

$$\text{波長} : \lambda'_j = (\lambda_{j \times 9 - 8} + \dots + \lambda_{j \times 9}) \div 9 \quad (5.6)$$

$$\text{強度} : x'_j = (x_{j \times 9 - 8} + \dots + x_{j \times 9}) \div 9 \quad (5.7)$$

同様の方法で、任意の波長分解能を持つデータを生成できる。

データ数を変えた場合の例を図 370 に示す。この図では、データ数が 32、256、1024 の場合の、H₂ と CO₂ のスペクトルのデータを比較して示している。縦軸にスペクトル強度を示し、横軸に波数を示している。スペクトル強度は、各スペクトルの最大値が 1 となるように正規

化している。この図から、波長分解能データ数が小さいほどピークの数少ないスペクトルとなっており、その分だけピークに関する情報が失われていることがわかる。特に、データ数が 256 と 32 のスペクトルを比較すると、CO₂ のスペクトルではデータ数が 256 の場合に波数 1000~1500 の範囲に 2 つのピークがみられ、これらのピークはデータ数が 32 の場合、一つのなだらかなピークになることが確認できる。これが波長分解能の低下による情報損失の一例である。

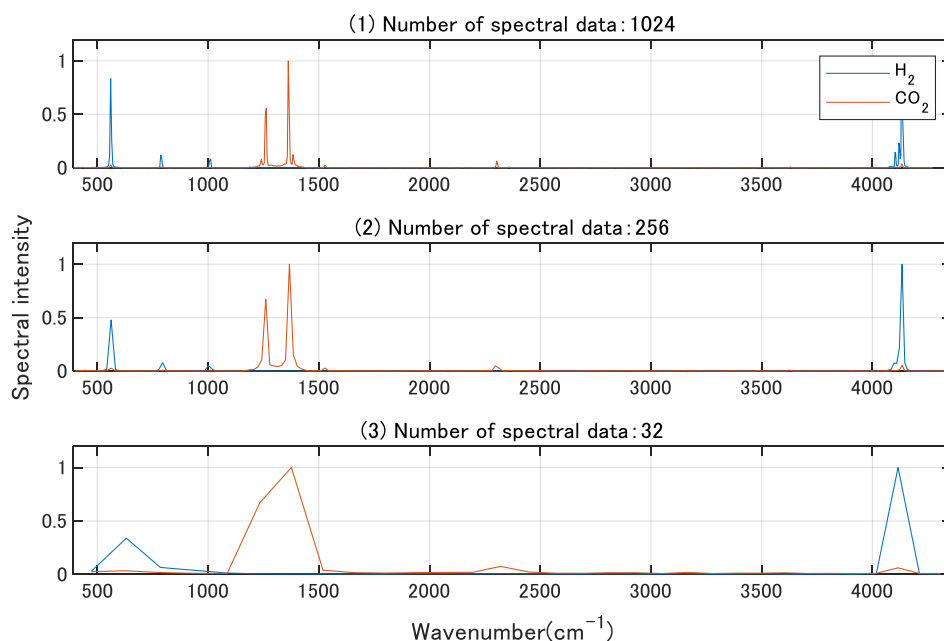


図 370 ラマンスペクトルのデータ数依存性

本数値実験では、データベースとして、元データや元データから生成した波長分解能の低いデータを用いた。類似するスペクトルの抽出方法を説明する。まず、スペクトルは N 種類の波長に対する強度であり、これを N 次元のベクトルで表すことにする。データベースに収録された P 種類の物質のスペクトルはベクトル \mathbf{x}_p ($p = 1 \sim P$) で表し、対象物のスペクトルはベクトル \mathbf{y} で表す。 \mathbf{x}_p も \mathbf{y} も N 次元のベクトルとする。なお、 N の大きさは、散乱光の計測装置の波長分解能で決まる。 \mathbf{y} と類似するスペクトルを \mathbf{x} ($p = 1 \sim P$) から探す処理は、 \mathbf{y} を \mathbf{x}_p の線形和で表すような、重み係数を探索することで行える。実施項目 2-b で示したように、この探索は(2.20)式を用いて、重み β_p を探索する。本数値実験では、この解析手法の精度を評価するために、スペクトルのデータベースから乱数を用いて生成したテストスペクトルに解析手法を適用する。テストスペクトルは、次のように生成する。

$$\boldsymbol{\epsilon} + \sum_{p=1}^P \alpha_p \times \mathbf{x}_p \quad (5.8)$$

ここで、 \mathbf{x}_p はデータベース内のラマンスペクトル、 α_p は乱数で生成した混合比である。 $\boldsymbol{\epsilon}$ はノイズを表すベクトルで、ベクトルの要素毎に正規乱数で生成する。

ノイズと混合比の具体的な生成法は実施項目 2 で述べた内容と同様である。まず、 α_p を 0 から 1 までの正規乱数で生成した後、混合比の和が 1 となるように正規化する。次に、 ϵ は平均を 0 とした正規分布の乱数で生成する。この正規分布の標準偏差はノイズの大きさを表しており、この標準偏差を各物質のスペクトルに混合比をかけて足したスペクトル強度の 14% とする。14% とする理由は、SO₂ ガス濃度 1000 ppm、レーザ波長 202.13 nm の条件で取得した 100 個のスペクトルの標準偏差が、平均強度に対して 14% であったためである。

本数値実験では、50 個のテストスペクトルを生成し、それぞれに対して解析アルゴリズムを適用して β_p を求め、平均的な解析誤差 E を次のように評価した。

$$E_k = \sum_{p=1}^P |\alpha_p^k - \beta_p^k| \quad (5.9)$$

$$E = \frac{1}{50} \sum_{k=1}^{50} E_k \quad (5.10)$$

ここで、 k は 50 個のテストスペクトルに対応する添え字である。

波長分解能に対する解析誤差を図 371 に示す。この図では、横軸が適用対象のデータの波長分解能、縦軸が解析誤差である。波長分解能が低下すると、解析誤差が増加した。解析誤差が増加する理由は、前述したとおり、データ数が低下するとスペクトルの情報の一部が失われ、物質同定が難しくなったためと考えられる。

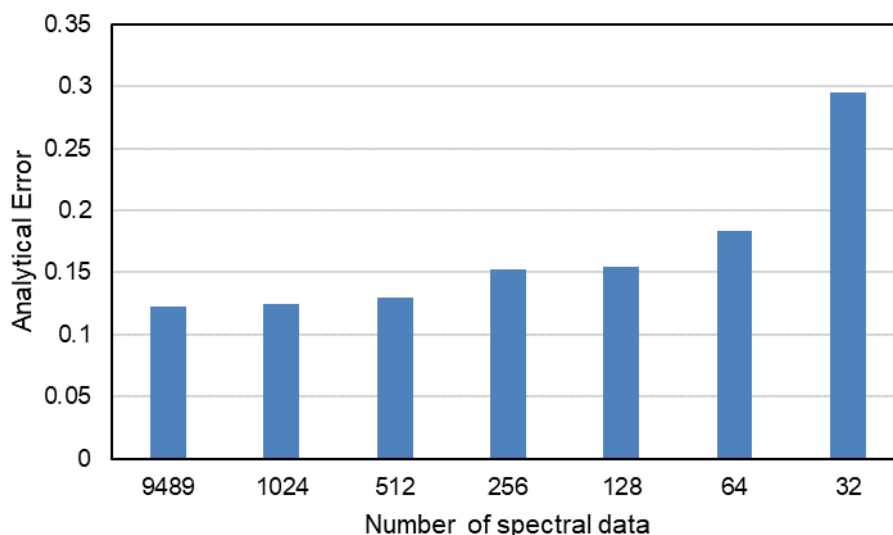


図 371 解像度と解析誤差の関係

本数値実験の注意点を説明する。本数値実験では、元データから波長分解能の低いデータを生成しているため、ノイズについて十分な考慮ができていない可能性がある。そこで、実験にて取得したノイズデータについて、その特性を以下で説明する。このデータは、ICCD の

ゲイン 10^4 、スペクトル積算 100 回の計測条件にて、ICCD に光を入射しない時のスペクトルを計測したもので、そのスペクトルを図 372 に示す。バックグラウンドを差し引いてから計測を行っており、光が ICCD に入射しない場合にはカウント数が負になる波長範囲が存在する。図の横軸は波長、縦軸はスペクトル強度を示している。この図から、スペクトルの強度の大部分はゼロを中心に -50 から 50 の範囲で分布している一方で、この範囲の外側にも一部分布していることがわかる。これは、偶発的に宇宙線がインテンシファイアの光電面に入射した際に生じるスパイク上のノイズであり、ゲインが高いほどのこのノイズは ICCD のピクセル位置に関係なくランダムに発生する。

次に、このスペクトルの強度の発生確率を図 373 に示す。この図は、計測したスペクトルの全波長領域における強度について、その発生確率を示したものであり、縦軸は確率密度、横軸は強度を示している。また、正規分布の確率密度関数と比較するために、縦軸の確率密度はビン内のデータ数 \div (全データ数 \times ビンの幅) を示している。この図は、二つのグラフを示しており、左のグラフはすべての強度の発生確率を示しているのに対して、右のグラフは強度が -50 から 50 の範囲のデータの発生確率を示している。また、両グラフのデータそれぞれについて計算した平均 (μ) と標準偏差 (σ) に対応する正規分布の確率密度関数も重ねて示している。なお、強度が -50 から 50 の範囲のデータは、全データの 98% を占める。

この図から、強度が -50 から 50 の範囲では、このデータは正規分布に従うとみなせることを確認できる。これは、読み取りノイズや暗電流ノイズと言った CCD に由来するノイズが、正規分布に従うノイズ特性であることを示している。一方で、この範囲から外れるデータは、宇宙線に由来するスパイク状のノイズであり、正規分布とは異なる性質がある。

波長分解能が低下すると、正規分布に従うノイズ成分は小さくなると考えられる。これは、正規分布に従う独立な確率変数の和の性質によるもので、プラスのノイズとマイナスのノイズがお互いに打ち消しあうことでノイズが小さくなるためである。一方で、宇宙線に由来するノイズについては、発生頻度が低いことから、複数回の計測を行うことで、ノイズの影響を減らせると考えられる。

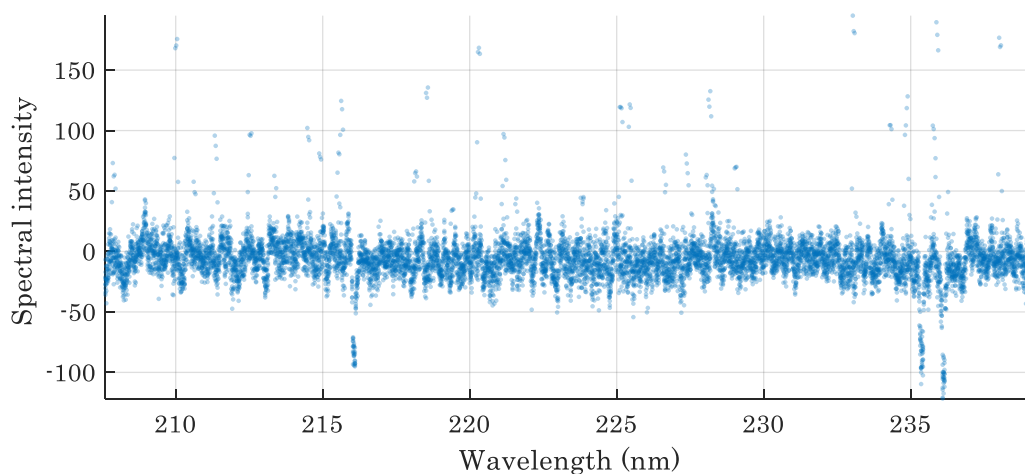


図 372 ICCD に光が入射しない時のスペクトル

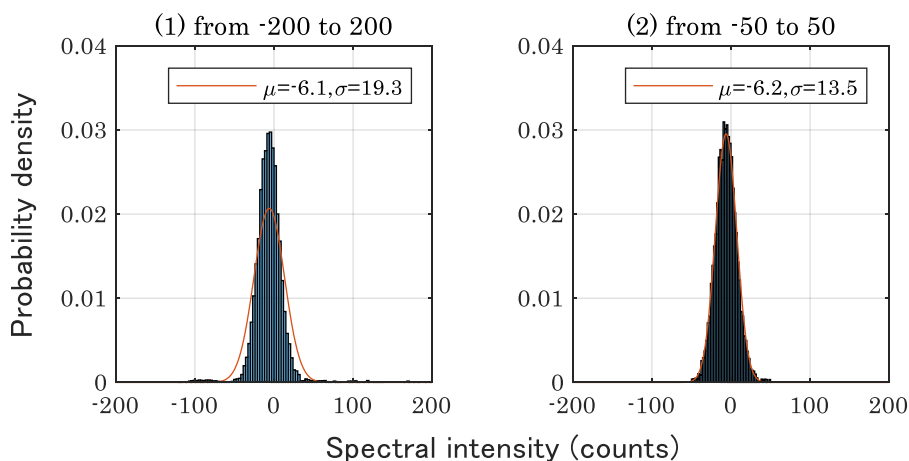


図 373 スペクトル強度の発生確率

次に、図 374 に示す別のノイズデータの特徴について説明する。このデータは、レーザ励起波長は 211.5 nm、ICCD のゲイン 10^4 、スペクトル積算 100 回の計測条件にて、 H_2 と N_2 がそれぞれ 50%ずつ含まれる混合ガスを計測した時に得られたスペクトルである。この図の縦軸は強度、横軸は観測波長を示している。ここでは N_2 のラマンピークが表れる観測波長約 223 nm の強度を 1 とする正規化を行うとし、前記混合ガスのスペクトルの場合、 N_2 の割合が 50%なので、観測波長約 223 nm の強度が 2 となるように正規化している。

この図から、観測波長 236 nm から 245 nm の範囲は、ラマン散乱によるスペクトルが生じておらず、ノイズ成分とみなすことができる。そこで、この部分をノイズデータとして、強度の発生確率を図 375 に示す。この図の表記は、図 373 と同じである。この図から、ノイズ成分と考えられるスペクトルは、正規分布に従うことがわかる。このように計測したノイズに関しては、波長分解能が低下した場合でも、ノイズの影響による解析精度は低下しないか、あるいは限定的である。

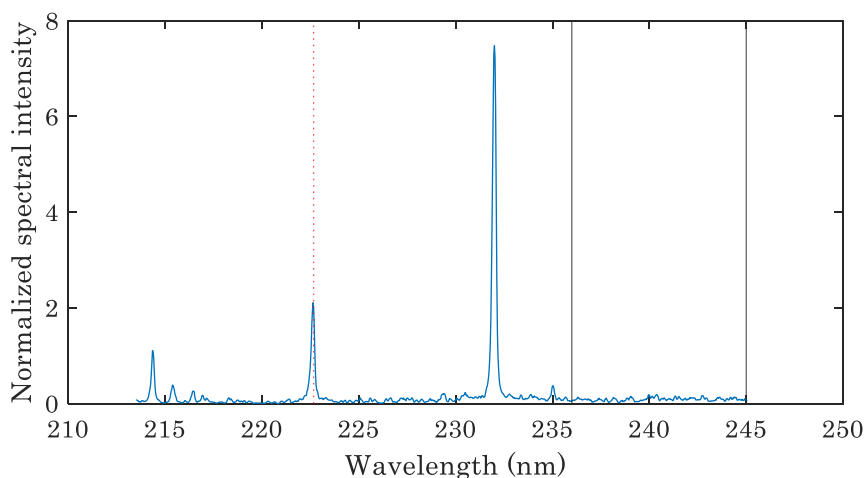


図 374 濃度が 50%の H_2 のスペクトル (点線： N_2 のラマンピーク、縦の実線 2 本：スペクトル強度の発生確率を調べた波長範囲)

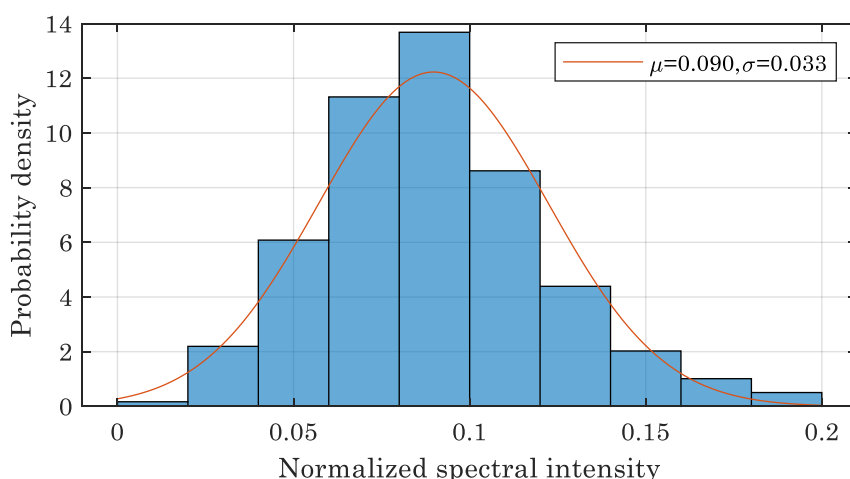


図 375 観測波長 236 nm から 245 nm の範囲における強度の発生確率

以上の結果より、データ数が一定値以下になると解析誤差が大きく増加する傾向となることが分かった。スリット幅を広げることにより、波長分解能がある程度低下した条件でも、解析精度が維持されると考えられる。ただし、解析誤差が大きく増加するデータ数の閾値は、想定するスペクトル形状の複雑さに依存しており、微生物の様な複雑な形状を有するスペクトルを識別する場合には、閾値を高くする（波長分解能を高くする）必要がある。また、解析にて仮定したノイズの特性と計測したノイズデータの特性は概ね一致しており、スパイク状のノイズを除き、ほとんどのノイズは正規分布に従うことが分かった。

5-c-3-5 受光系の実運用に向けた今後の課題

本研究にて、目標とする性能を満足する受光系を開発したが、実運用する上での課題がある。ここでいう実運用とは、未知の有害物質を屋外にて遠隔計測する場合を意味している。屋外での実運用を考える場合、以下の点について検討する必要がある。

1. 運搬時の耐振動性評価と対策

運搬時の振動により、光学アライメントがずれてしまう可能性が考えられるため、振動試験による剛性評価や、振動を吸収するサスペンション装置の利用の検討が必要と考えられる。

2. 荒天環境下での適用性評価

太陽光は、深紫外波長域の成分をほとんど含んでおらず、太陽光がバックグラウンドノイズとして及ぼす影響は小さいか無視できる。しかし、ICCD や分光器は動作温度が規定されており、受光系を設置する空間の温調が必要であるため、直射日光を避けた温調設備の設計が必要である。また、降雪環境下では、ラマンスペクトル強度は低下するが、その SNR は低下しなかったことが報告されている [69]。一方、濃霧環境や降雨環境ではレーザ光及びラマン光の減衰が考えられるため、その影響を把握することが必要である。

3. 焦点合わせ機構の開発

遠隔計測実験では、実験者が計測対象物に接近して光軸調整を行ったが、安全性の観点より、実運用では計測対象物に接近することはできない。そのため、受光系側から

計測対象物に対して照準を合わせる機構が必要である。更に、可視波長域のレーザー光の場合には光軸調整が比較的容易であるが、深紫外波長のレーザー光の場合には視認ができないため、光軸を確認する方法を別途用意しておく必要がある。

4. 解析に使用するデータベースの整備

今回の研究にて、ガスに関するラマンスペクトルのデータベースを整備した。一方、実運用では想定される物質ごとにラマンスペクトルデータを予め取得する必要がある。微生物や化学式が複雑な有機化合物を計測する場合にはラマンスペクトルの構造が複雑になるため、提案した解析アルゴリズムを改良するか、新たに解析アルゴリズムを開発する必要があると考えられる。また、分光器や検出器の仕様が大きく変わると、ノイズや分光器の波長感度特性が変化するため、解析アルゴリズムを修正する必要があると考えられる。

5. 用途の明確化

レーザーや受光系、解析アルゴリズムをどれほど改良したとしても、どのような物質でも高感度に計測することは現実的に困難である。例えば、データベースにない物質を識別することは不可能であり、非常に微量の物質を検知したり非常に遠方にある物質を検知したりすることには限界がある。したがって、使用用途を明確化し、それを満足する仕様の受光系を複数開発することが重要である。検知性能は低い、小型で可搬性の高い受光系を使用する用途もあれば、大型で検知性能の高い受光系を使用して遠方の物質を識別する用途も想定される。受光系の役割分担が明確になれば、オーバスペックな仕様を省略できるため、用途別に受光系を複数用意したとしても、比較的 low コストに開発することが可能と考えられる。

実施項目6 小型深紫外波長可変レーザー光源の製作

6-a 小型深紫外光源の製作に向けた光源の製作

実施項目 3 において、共鳴ラマンライダ応用に最適な深紫外波長光源であることが明らかとなった波長可変 Ti:S レーザの小型化に向けた検討を実施した。3-b で紹介したように本応用では、青色 LD による励起よりも、効率の良い波長 532 nm のナノ秒パルスレーザー励起を採用している。また、実施項目 3 での深紫外波長変換シミュレーションの結果より、波長変換効率が向上すると予想された高出力・短パルス化に向け、高出力波長可変 Ti:S レーザの波長変換試験や、広帯域な波長可変領域での誘導ブリルアン散乱パルス圧縮技術についても検討した。これらの結果をもとに、波長可変 Ti:S レーザをベースとした小型深紫外波長可変光源として、1200×750 mm の架台に設置可能な光源を製作した。

6-a-1 波長可変 Ti:S レーザの励起レーザーの最適化実験

3-b で評価した波長可変 Ti:S レーザでは、Lotis 社の LS-2134N を励起レーザーとして利用しており、波長 532 nm、パルス幅 15 ns、繰り返し 15 Hz、パルスエネルギー 150 mJ である。現在、市販されているナノ秒パルスレーザーはパルス幅が 10 ns 以下の機種が多く、Montfort 社から販売されている半導体レーザー励起固体 (Diode Pumped Solid State: DPSS) レーザである M-NANO-SHG は、電源なども入った 149×140×64 mm の非常に小型のシステムから、パルス幅が 5 ns、繰り返しが 10 Hz で 40 mJ の高パルスエネルギーを得ることが可能である。また、消費電力は 100

W と非常に低い。このような小型で高出力のレーザを励起光源に利用できれば、波長可変 Ti:S レーザシステムの小型化につながるのではないかと考え、6 ns と短いパルス幅を持つ励起レーザを利用した Ti:S レーザの発振評価を実施した。

図 376 に、波長可変 Ti:S レーザの励起レーザの短パルス化実験配置写真を示す。短パルスの励起レーザには Quantel 社の Q-smart450 の第 2 高調波を利用した。パルス幅は 6 ns であり、繰り返しは 20 Hz、パルスエネルギーは 200 mJ である。図 377 には、波長可変 Ti:S レーザの励起に用いた Lotis 社と Quantel 社のナノ秒パルスレーザのパルス波形を示す。レーザパルス波形の測定には、Thorlabs 社製のフォトダイオード DET10A/M と Tektronix 社製ミックスド・シグナル・オシロスコープ MS054 を利用した。

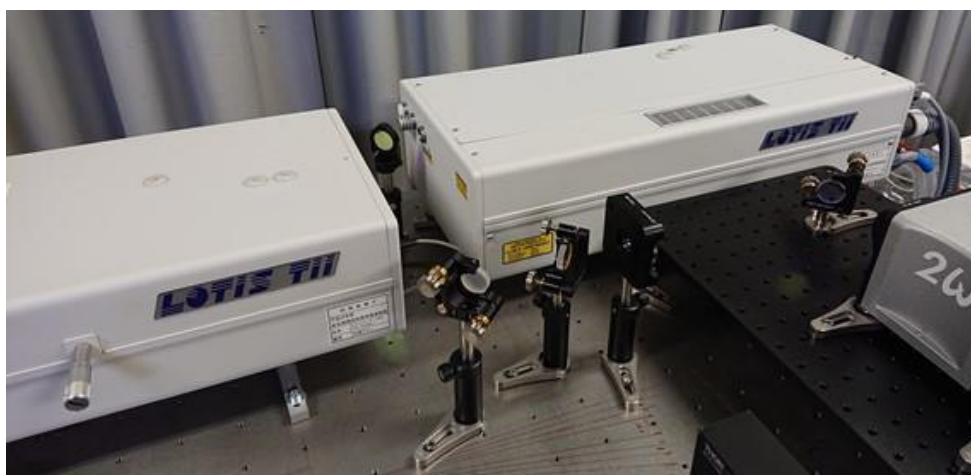


図 376 波長可変 Ti:S レーザの励起レーザの短パルス化実験配置写真

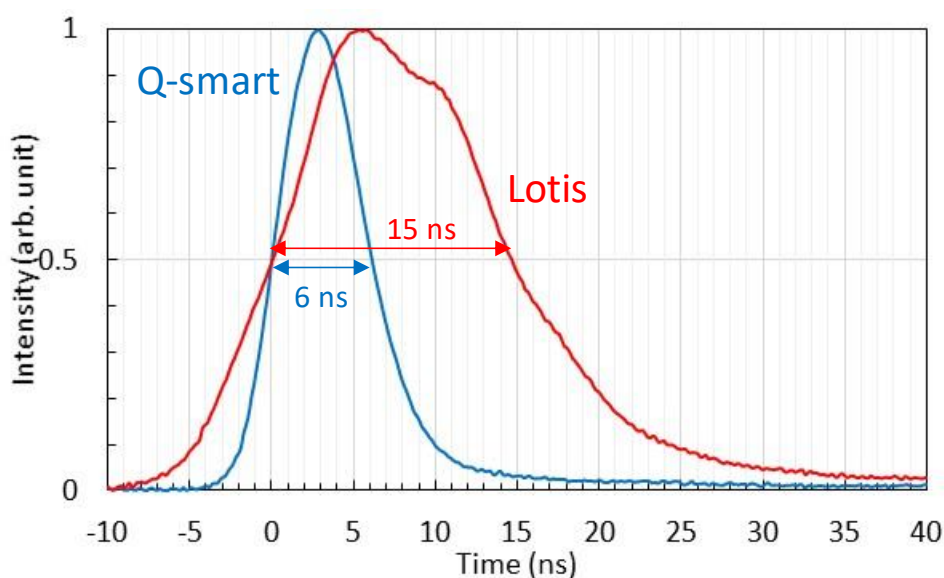


図 377 波長可変 Ti:S レーザの励起に用いた Lotis 社と Quantel 社のナノ秒パルスレーザのパルス波形

表 56 に短パルス化実験でのレーザ出力評価結果を示す。本波長可変 Ti:S レーザシステムでは、励起レーザは2つのレンズ対から構成されるビームエキスパンダの距離を調整することで、

Ti:S 結晶に入射するビーム径を調整することが可能である。Ti:S 結晶のダメージ閾値はメーカ値で 80 MW/cm² であり、従来の Lotis 社の励起レーザでは、ビーム断面積 0.071 cm² (ビームエキスパンダの距離は 4 mm) のレーザを入射させ、レーザ発振を得た。ビーム径はバーンパターンより評価した。

表 56 短パルス化実験のレーザ出力評価結果

	ビームエキスパンダの距離 (mm)	ビーム断面積 (cm ²)	Ti:Sシステムダメージ閾値 (80 MW/cm ²)での励起レーザ出力 (mJ)	Ti:Sの発振閾値での励起レーザ出力 (mJ)
Q-smart	4	0.079	75	-
	4.5	0.055	53	100
	5	0.035	34	85
LOTIS	4	0.071	170	50

励起レーザを短パルス化させた際はピーク強度が増加するため、同程度のビーム径で Ti:S 結晶に入射させるには、Ti:S 結晶にダメージが入らないように、励起レーザの出力を小さくする必要がある。しかしながら、表 56 に示したように、Ti:S 結晶のダメージ閾値である 75 mJ では、レーザ発振を確認することができなかった。ビームエキスパンダの距離を 4.5、5 mm と変化させた場合のビーム断面積はそれぞれ 0.055、0.035 cm² と小さくなり、エネルギー照射密度が増加する。さらに、システムへのダメージが生じる危険があったが、パルスエネルギーをダメージ閾値以上にする事で、Ti:S レーザの発振を確認した。ビームエキスパンダの距離 4.5、5 mm での Ti:S レーザの発振閾値の励起レーザパルスエネルギーはそれぞれ、100、85 mJ であった。ビームエキスパンダの距離 4.5 mm では、発振閾値のパルスエネルギーは Ti:S 結晶のダメージ閾値パルスエネルギーの 2.5 倍である。

図 378、図 379 はそれぞれ、ビームエキスパンダの間隔をそれぞれ 4.5、5 mm とした短パルスレーザで励起した波長可変 Ti:S レーザの波長 800 nm での(上)励起レーザパルスエネルギーと Ti:S のパルスエネルギー・パルス幅の関係と(下)励起パルスエネルギー 105、120 mJ での Ti:S のパルス波形を示している。ビームエキスパンダの間隔 4.5 mm では、励起レーザのパルスエネルギー 120 mJ で得られた Ti:S のパルスエネルギーは 10.5 mJ であり、パルス幅は 28.2 ns である。ビームエキスパンダの間隔 5.0 mm では、励起レーザのパルスエネルギー 120 mJ で得られた Ti:S のパルスエネルギーは 14 mJ であり、パルス幅は 29.5 ns である。ビーム径の小さいビームエキスパンダ間隔 5 mm のほうがパルスエネルギーが大きい。また、パルス波形もビームエキスパンダ間隔 5.0 mm の方が時間ビートが少なくきれいではあるが、パルス幅はほぼ変わらなかった。

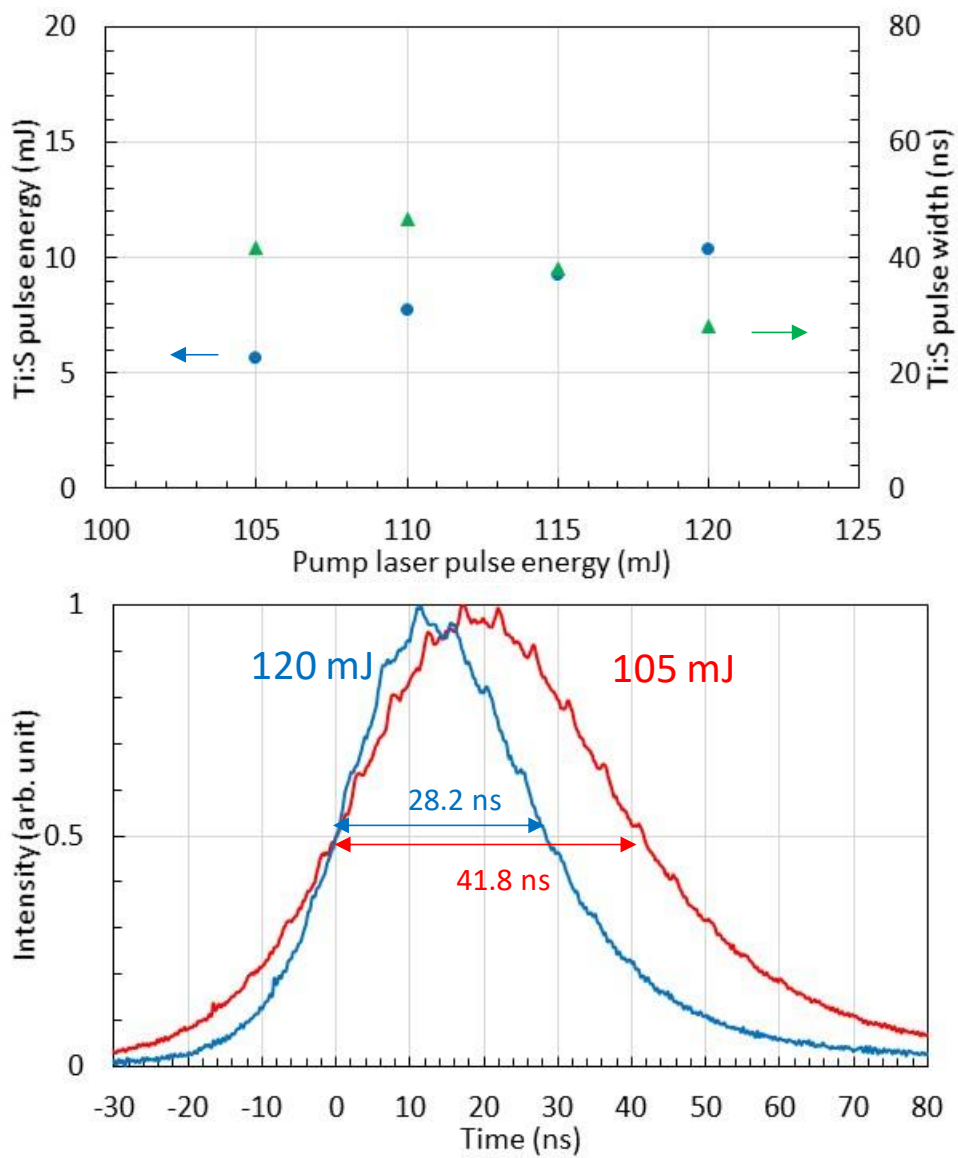


図 378 ビームエキスパンダの間隔 4.5 mm の短パルスレーザで励起した波長可変 Ti:S レーザの波長 800 nm での (上) 励起レーザパルスエネルギーと Ti:S のパルスエネルギー・パルス幅の関係と (下) 励起パルスエネルギー 105、120 mJ での Ti:S のパルス波形

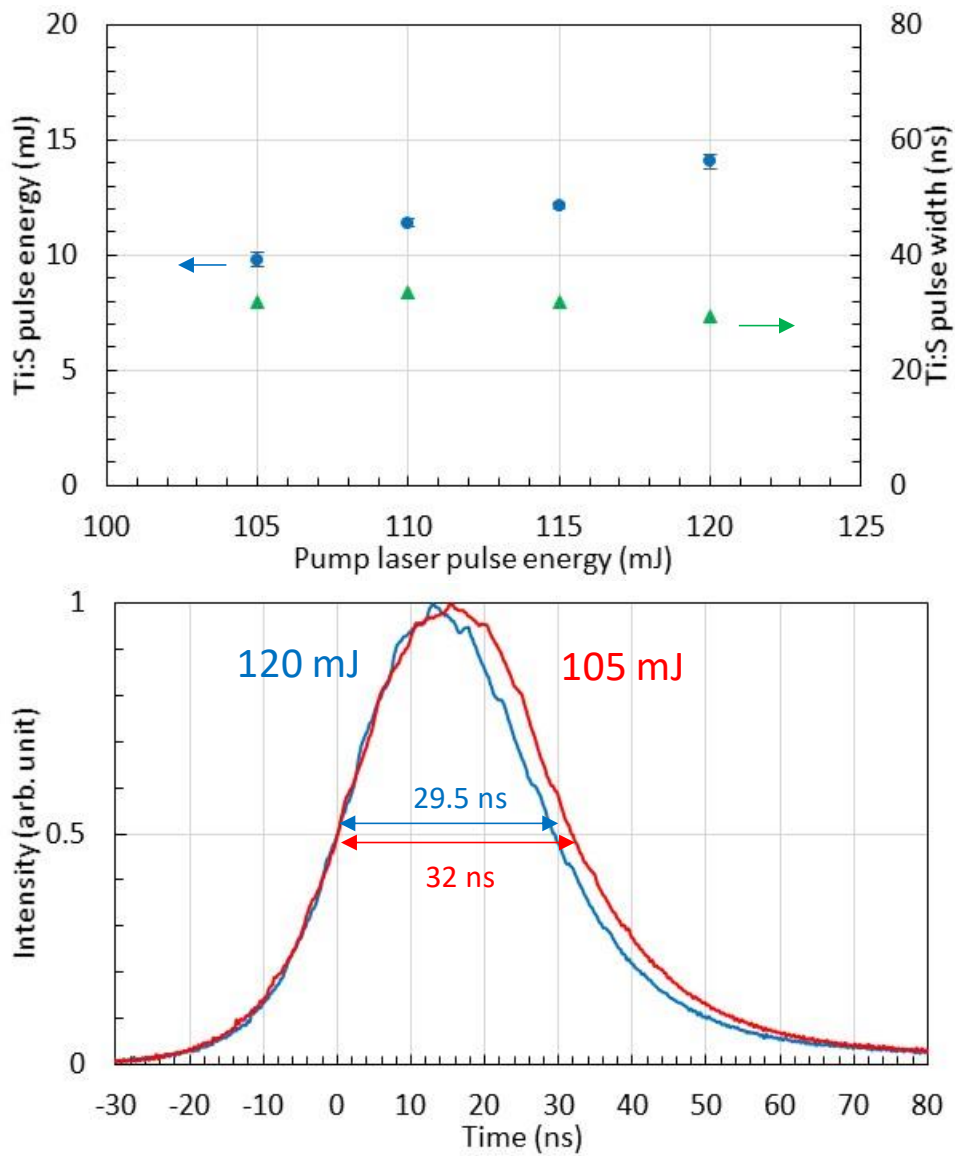


図 379 ビームエキスパンダの間隔 5.0 mm の短パルスレーザで励起した波長可変 Ti:S レーザの波長 800 nm での (上) 励起レーザパルスエネルギーと Ti:S のパルスエネルギー・パルス幅の関係と (下) 励起パルスエネルギー 105、120 mJ での Ti:S のパルス波形

パルス幅 6 ns の励起レーザは、Ti:S 結晶のダメージ閾値の観点からパルスエネルギーをこれ以上大きくすることが難しいため、十分に Ti:S 結晶を励起できていない可能性がある。そこで、従来の Lotis 社の励起レーザのパルスエネルギーを小さくした際の波長可変 Ti:S レーザの波長 800 nm での (上) 励起パルスエネルギー 100、147 mJ での Ti:S のパルス波形と (下) 励起パルスエネルギーと Ti:S のパルス幅の関係を測定した (図 380)。

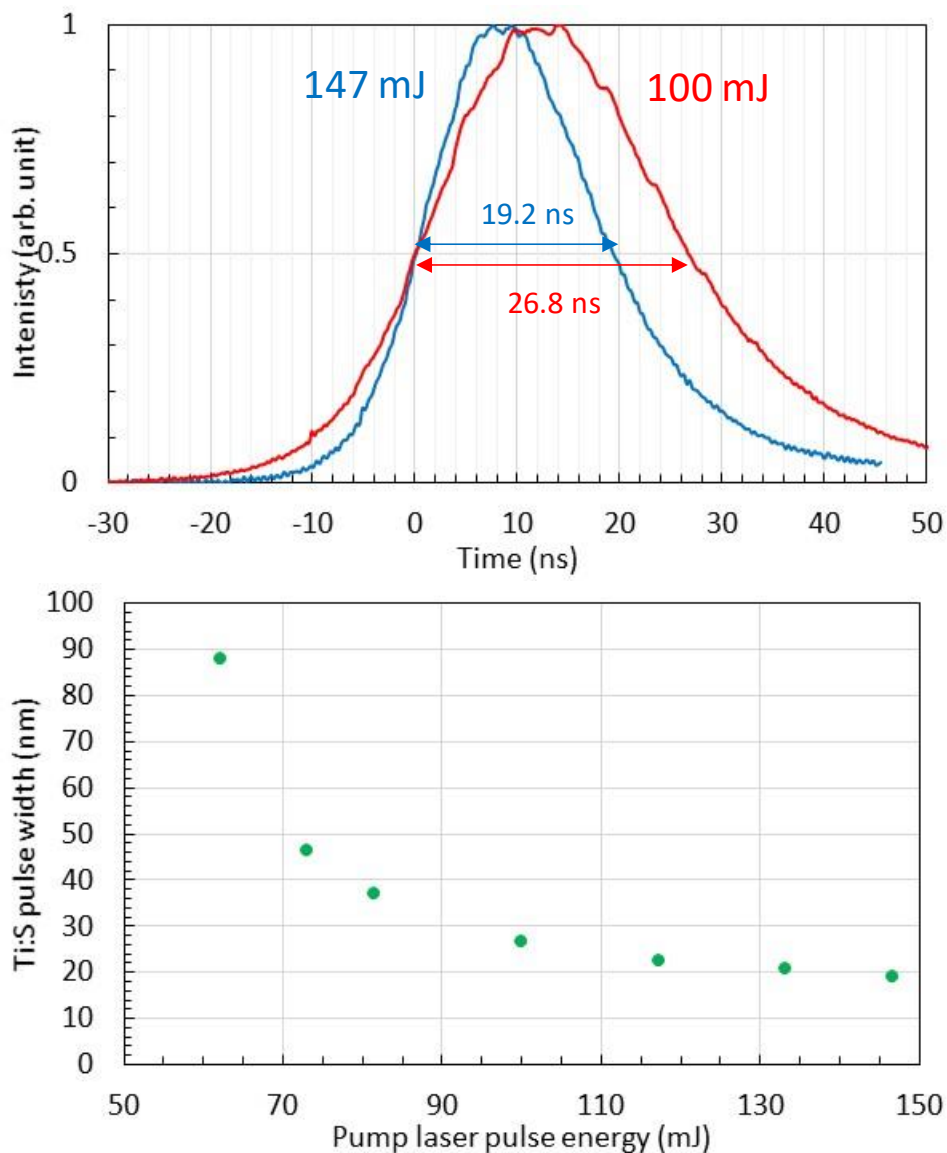


図 380 従来の Lotis 社の励起レーザのパルスエネルギーを変化させた際の波長可変 Ti:S レーザの波長 800 nm での (上)励起パルスエネルギー 100、147 mJ での Ti:S のパルス波形と (下)励起パルスエネルギーと Ti:S のパルス幅の関係

励起パルスエネルギーが高い 147 mJ では、発振する Ti:S レーザのパルス幅は 19.2 ns と短い
が、励起レーザのパルスエネルギーを小さくすると、パルス幅は大きくなる傾向を示し、パルスエ
ネルギーが 100 mJ では 26.8 ns である。このように、本波長可変 Ti:S レーザは、励起レーザの
パルスエネルギーを小さくすると発振する Ti:S レーザのパルス幅が大きくなる傾向を示すこと
がわかった。したがって、パルス幅 6 ns の短パルスレーザでも、強いパルスエネルギーで励起で
きれば得られる Ti:S レーザパルスのパルス幅が短くなる可能性はあるが、ダメージ閾値以上の
励起パルスレーザを入れて長時間稼働させることは、レーザの故障につながるため現実的では
ないと考えられる。

以上の結果から、パルス幅 6 ns の励起レーザを利用して、波長可変 Ti:S を発振させた場合、
Ti:S 結晶のダメージ閾値を大幅に超える励起レーザパルスを導入しても、発振する Ti:S レー
ザのパルスエネルギーは小さく、パルス幅も長くなることがわかった。したがって、本波長可変
Ti:S レーザシステムは、短パルスレーザ励起によって波長可変 Ti:S 結晶のダメージ閾値で制

限されるよりも、現状のパルス幅 15 ns の励起レーザにより高パルスエネルギーで励起したほうが効率的にレーザ発振を得られることがわかった。

6-a-2 波長可変 Ti:S レーザの短パルス化の検討

6-a-2-1 深紫外光波長変換過程シミュレーションの光源開発へのフィードバック（パルス幅）

3-b で評価した波長可変 Ti:S レーザを用いた深紫外波長可変レーザは、得られるパルス幅が 15 ns と比較的長い。パルス幅が波長変換過程に及ぼす効果を検討するため、開発したシミュレーションコードを用いて、パルス幅が 5、10、15 ns の場合について第 4 高調波のレーザ出力をシミュレーションにより評価した。

図 381 に第 4 高調波出力のパルス幅依存性を示す。パルス幅が短いほうが、ピーク出力が高いため、得られる第 4 高調波のレーザ出力が大きくなる。例えば、第 4 高調波の出力 1.5 mJ を達成するために必要な第 2 高調波の出力は、パルス幅 15、10、5 ns のとき、それぞれ約 11、9、6.5 mJ である。パルス幅が短いほうが、小さい第 2 高調波で高い第 4 高調波出力を得ることが可能である。

したがって、基本波のパルス幅を短くすることで深紫外波長域への波長変換を高効率に実施できる可能性があるため、誘導ブリルアン散乱 (Stimulated Brillouin Scattering: SBS) による、波長可変 Ti:S レーザのパルス圧縮実験を実施した。

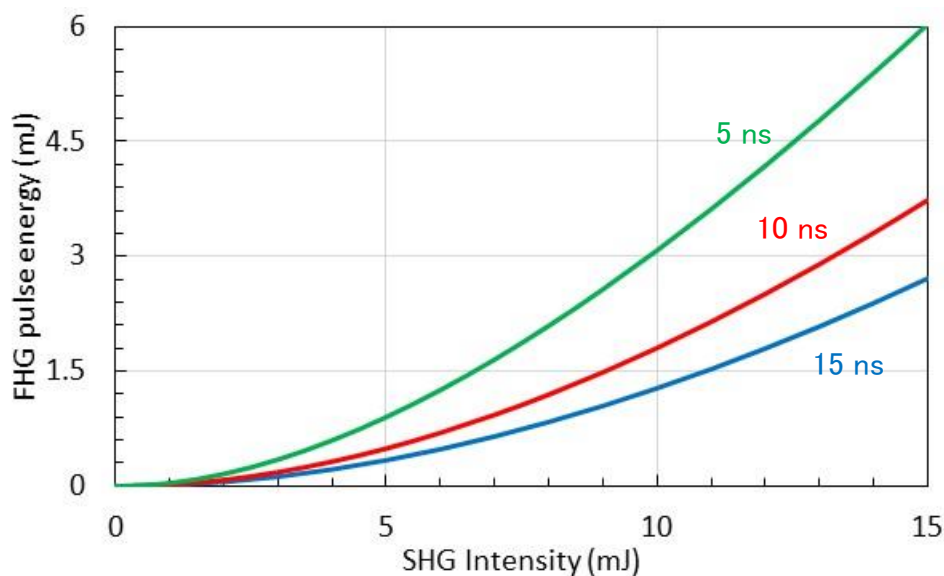


図 381 第 4 高調波出力のパルス幅依存性

6-a-2-2 誘導ブリルアン散乱 (SBS) によるパルス圧縮の初期検討

SBS は、入射波により励起された媒質中の粗密度 (音波) による光の散乱過程である [70]。入射光が弱いときは、熱的に存在するフォノンによって引き起こされるが、入射光が強くなると入射光と散乱光のパラメトリック相互作用を介して媒質に音波を誘起する。この音波は、密度の疎密波であるために、媒質の屈折率が周期的に変化する回折格子のような振る舞いになり、ブラッグ反射を引き起こす。この回折格子は媒質中を音速で動いているので、後方散乱された光はドップラーシフトを受け、低周波数側にシフトしたストークス波が生じる。入

射波（励起波）、ストークス波、音波が相互作用して後方散乱ストークス波を増強することから誘導ブリルアン散乱と呼ばれる。

図 382 に、SBS によるパルス圧縮手法の模式図を示す。SBS 媒質内に集光された励起パルス前方部分が、SBS の発生閾値を超えると、ストークス波（後方散乱後光）が生成する。ストークス波は励起波と衝突して干渉し、この干渉縞が誘起する音波はストークス波とは逆向きに伝搬する。音波の寿命が十分に長ければ、ストークス波と励起波が重なっている領域全体にわたって定常的な音波が生成され、閾値の時刻以降の励起波は時間波形をほぼ保ったまま後方ストークス波に変換される。一方、音波の寿命が短い場合は、閾値を超えて発生した後方ストークス波の先端領域近傍にのみ音波が生成され、音波はストークス波と逆向きに伝搬しながら減衰することになる。従って、音波の寿命が短い場合のブリルアン散乱は過渡現象である。ここで、励起波の強度が十分に強ければ、後方ストークス波の先端領域近傍に強い音波が生成され、高反射率の鏡が励起波に向かって移動することになる。このようにして、ストークス波の急峻な立ち上がり部が励起波のエネルギーをかき集めながらパルス圧縮が生じる。

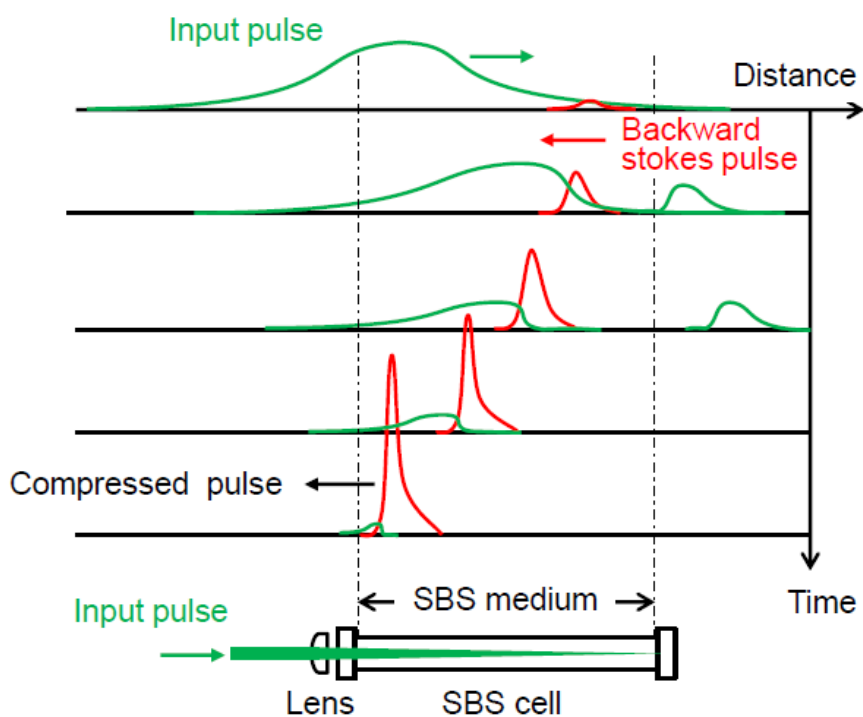


図 382 SBS によるパルス圧縮の模式図 [58]

このストークス波の過渡的な応答における急峻な立ち上がり時間 t_S は、フォノンの寿命時間を τ_B 、定常状態でのブリルアン利得係数 g_B 、励起強度 I_P 、SBS 媒質の屈折率 n 、光速 c として次式で表される。

$$t_S \sim \frac{\tau_B}{\sqrt{g_B I_P \frac{c}{n} \tau_B}} \quad (6.1)$$

したがって、適切なフォノン寿命の媒質と、励起強度を調整することによって、所望のパルス圧縮が可能となる。

表 57 に SBS パルス圧縮に利用される媒質のパラメータを示す[71]。SBS を起こす媒質は個体、液体、気体と多岐にわたるが、高エネルギーのレーザパルス圧縮には損傷閾値や熱的な安定性、化学的な取り扱いの観点から液体の媒質が良く用いられている。

表 57 SBS パルス圧縮に利用される媒質のパラメータ [59]

Liquid	Refractive index (n)	Density (g/cm ³)	SBS gain coefficient (cm/GW)	Phonon lifetime (ns)	Brillouin linewidth (MHz)	Brillouin shift (MHz)
H ₂ O	1.324	1.0	3.8	1.87	317	5690
CS ₂	1.632	1.26	68	6.4	52.3	5850
GeCl ₄	1.460	1.87	12	2.3	69.2	2100
SnCl ₄	1.360	2.33	11	1.75	182	2210
SiCl ₄	1.410	1.48	10	—	—	2160
TiCl ₄	1.610	1.73	14	1.47	108.3	3000
CCl ₄	1.460	1.60	6.0	0.6	520	4390
Methanol	1.328	0.81	13	1.27	250	4250
Ethanol	1.361	0.79	12	0.9	353	4550
Acetone	1.358	0.79	15.8	2.67	224	4600
Toluene	1.496	0.87	13	1.27	250	5910
n-hexane	1.375	0.66	26	1.43	222	4402
Cyclohexane	1.426	0.78	6.8	0.41	774	5550
FC-40	1.290	1.87	3.8	0.2	1292	1386
FC-43	1.291	1.86	1.3	0.2	—	1073
FC-70	1.303	1.94	0.2	0.031	—	1540
FC-72	1.251	1.68	6–6.5	1.2	270	1100
FC-75	1.276	1.77	4.5–5	0.9	350	1340
FC-77	1.280	1.78	5.1	0.7	486	1360
FC-84	1.261	1.73	6.0	0.9	371	1221
FC-87	1.238	1.65	6.6	1.1	297	1226
FC-770	1.270	1.79	3.5	0.57	—	1081
FC-3255	1.270	1.77	4.4	0.6	533	1375
FC-3283	1.281	1.83	4.2	0.6	554	1281
HT-55	1.280	1.65	6.2	1.0	318	1112
HT-70	1.280	1.68	5.7	0.9	359	1166
HT-110	1.280	1.72	4.7	0.6	553	1289
HT-135	1.280	1.73	4.4	0.4	718	1294
HT-200	1.281	1.79	3.8	0.2	1724	1446
HT-230	1.283	1.83	4.1	0.1	3159	1515
HT-270	1.283	1.85	2.3	0.1	8401	1697
DET	1.280	1.70	5.7	0.8	405	1143

図 383 に波長可変 Ti:S レーザの SBS による初期パルス圧縮実験の光学配置を示す。SBS 媒質は Ti:S の波長可変領域で比較的透過率が高く (図 384)、取り扱い易い 1 級エタノールを利用した。透過スペクトルは光路長 1 cm のセル両端での 8% 程度の反射ロスを考慮していないため、エタノールの吸収ロスはほとんどないものと考えられる。レーザは波長可変 Ti:S の基本波である波長 810 nm、出力は 20 mJ、パルス幅は 18.5 ns である。光路長 50 cm と 10 cm のセルを利用し、それぞれを SBS アンプセル、SBS 発生セルとした。セルの窓は BK7 製で、Ti:S の波長可変領域をカバーする 650~1050 nm の AR コートを蒸着している。焦点距離 50 mm のレンズで SBS 発生セル内のエタノールに集光照射することによって、SBS の後方散乱が生じ、その後方 SBS 光が SBS アンプセルを通過することで高強度・短パルス化した SBS 光が戻って来る。入射レーザ光と SBS 光の分離には、広帯域な波長範囲での偏光分離が可能であり、ダメージ閾値が高いグラソレーザプリズムを利用した。さらに、グラソレーザプリズムの反射光を最低限にするために、650~1050 nm の AR コートを蒸着した。 $\lambda/4$ 波長板については、波長 810 nm でも動作が可能な波長 808 nm 用の素子を利用している。

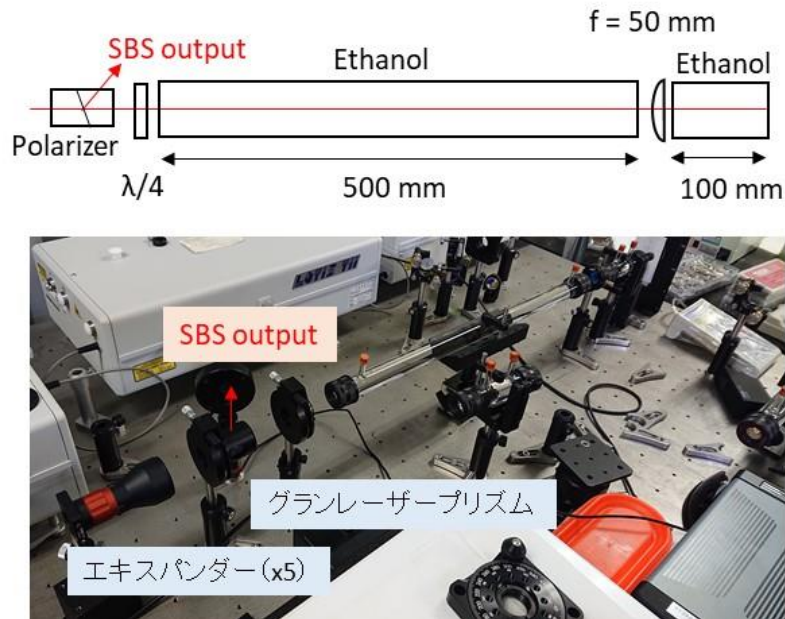


図 383 波長可変 Ti:S レーザの SRS による初期パルス圧縮実験の光学配置の (上)ブロック図、(下)外観

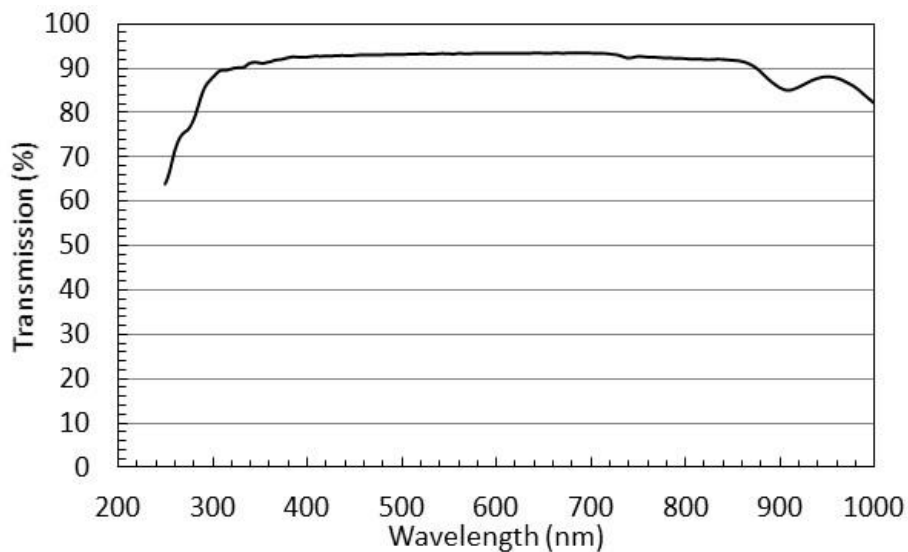


図 384 エタノールの透過スペクトル

波長可変 Ti:S レーザのビーム径は 1.5 mm であり、光照射密度が高いことから、50 cm の SRS アンプセルを透過させただけで、熱や非線形効果によるビーム径の広がり観測された。そこで、5 倍のビームエキスパンダでビーム径を広げた後 50 cm のセルを通過させた。図 385 に SRS アンプセル通過前後のビームの写真を示す。ビーム径はほぼ変わらずに通過させることに成功した。一方で、図 384 に示したようにエタノールは波長 810 nm の波長領域で比較的透過率が高いとして選定したが、光路長 50 cm のセルの透過後のレーザー出力は 50% まで減衰した。

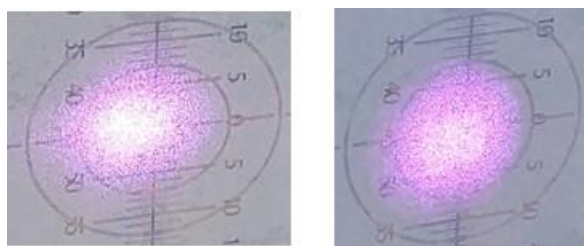


図 385 波長可変 Ti:S レーザの SBS によるパルス圧縮実験で×5 エキスパンダを利用した際の SBS セル通過(左)前、(右)後のビーム

図 386 に波長可変 Ti:S レーザの SBS によるパルス圧縮前後のパルス波形を示す。SBS パルス圧縮前後でパルス幅は 18.5 ns から 8.5 ns に圧縮されていることがわかる。したがって、本波長可変 Ti:S レーザは SBS によってパルス圧縮が可能であり、この技術を利用することで波長変換効率の向上に期待できる。

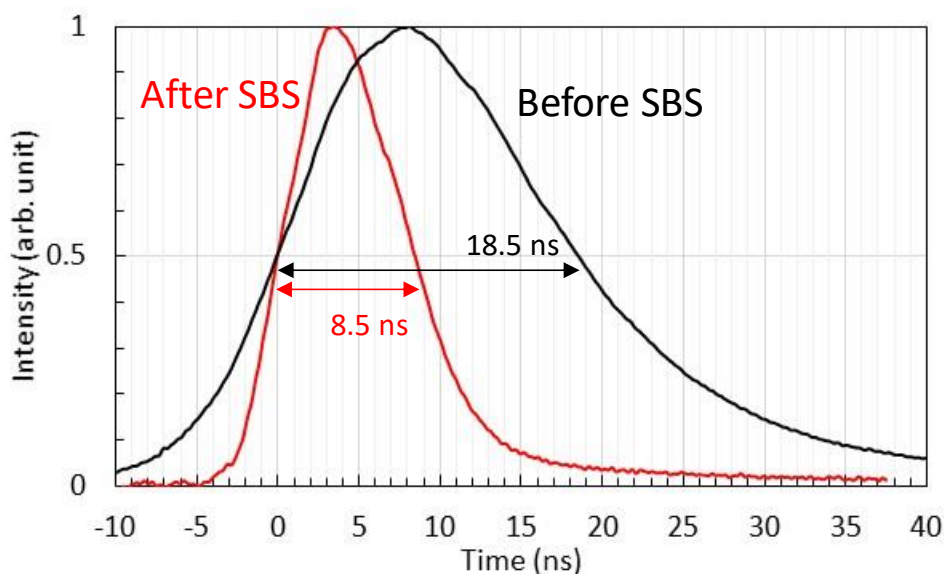


図 386 波長可変 Ti:S レーザの SBS によるパルス圧縮前後のパルス波形

6-a-2-3 波長可変 Ti:S レーザの多波長での誘導ブリルアン散乱 (SBS) によるパルス圧縮

6-a-2-2 で示した波長可変 Ti:S レーザの初期パルス圧縮試験では、圧縮の可能性を示せたが、SBS アンブセルでの大きな光減衰によって変換効率は 3.3%となり、SBS に用いる媒質のさらなる検討が必要であることがわかった。

SBS を起こす媒質は個体、液体、気体と多岐にわたるが、高エネルギーのレーザパルス圧縮には損傷閾値や熱的な安定性、化学的な取り扱いの観点から液体の媒質が良く用いられる。本実験では、扱い易いエタノールと、SBS パルス圧縮試験によく用いられ、比較的手に入りやすいフッ素系不活性液体フロリナートの FC-40、FC-72 を SBS 媒質として選定した。

表 58 に前述した表 57 から抜粋した本実験で検討した SBS 媒質のパラメータを示す。SBS gain coefficient が SBS の起こりやすさの指標であり、値が大きいものほど SBS が生じやすい。Photon lifetime がパルス圧縮の程度の指標であり、値が小さいものほどパルス幅が小さくなる。Photon lifetime が短い FC-40 は、よくパルス幅がナノ秒のレーザをサブピコ

秒まで圧縮するのに用いられているが[70]、パルス幅がサブピコ秒まで短くなるとピーク強度が増すために、基本波を複雑な光学系で波長変換する本システムには光学系のダメージの観点から適さないと判断した。また、SBS gain coefficient が大きい FC-72 やエタノールでは SBS 媒質中を伝搬させるだけで、SBS が生じる可能性があることから、ビームエキスパンダを利用してビーム径を拡大するなどの工夫が必要である。

表 58 SBS 媒質のパラメータ

	SBS gain coefficient (cm/GW)	Photon lifetime (ns)
エタノール	12	0.9
FC-40	2.8	0.2
FC-72	6-6.5	1.2

図 387 に SBS 媒質の透過スペクトルを示す。透過スペクトルの測定には分光光度計 UH4150 (日立ハイテクサイエンス社) を利用した。測定試料は 10 mm の石英セルに入れて測定した。石英セルの表面反射補正をしていないため、透過が大きい波長領域でも 100% になっていない。Ti:S の基本波の波長可変領域である 700~1000 nm では、エタノールが 850 nm 程度から長波長側に吸収があるために利用できないことがわかるが、2 種類のフロリナートは透過率が高いため、波長可変 Ti:S レーザの広帯域な発振波長領域で SBS パルス圧縮試験に利用できることがわかる。

SBS 媒質のパラメータ、透過特性から、波長可変 Ti:S レーザで広帯域な SBS パルス圧縮を実現するための SBS 媒質として、FC-72 を選定し、パルス圧縮実験を実施した。

図 388 に波長可変 Ti:S レーザの SBS パルス圧縮実験の光学配置のブロック図と外観を示す。波長可変 Ti:S レーザは基本波の発振波長領域で比較的パルス幅が長い 3-b で紹介したレーザシステムを利用した。

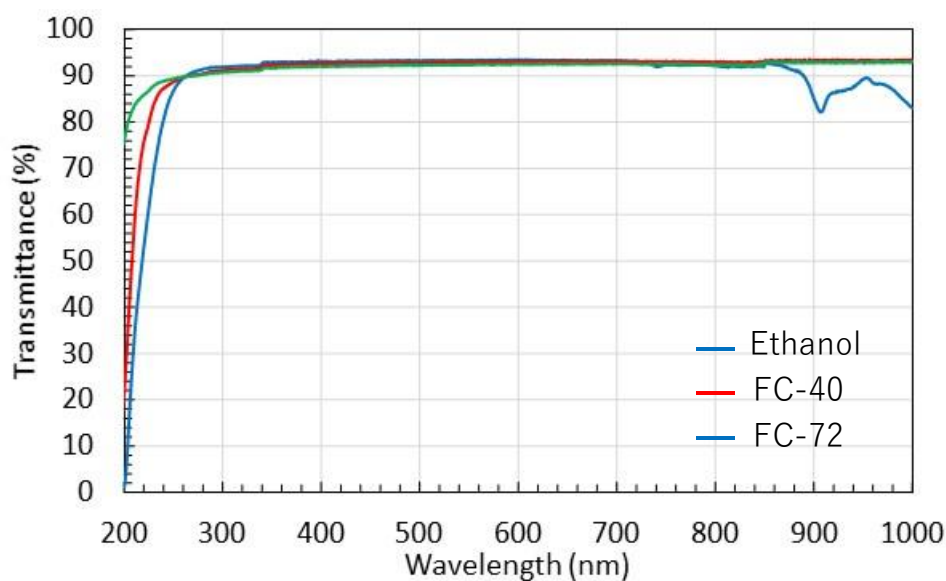


図 387 本実験で使用した SBS 媒質の透過スペクトル

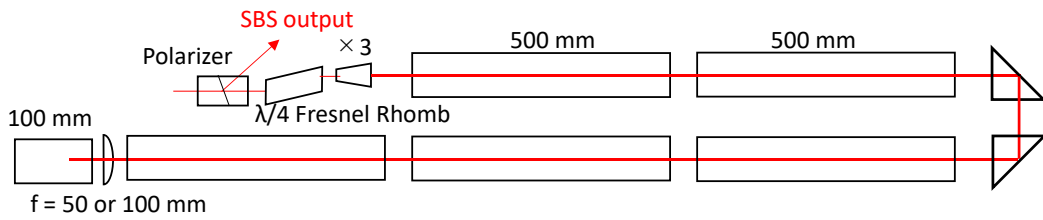


図 388 波長可変 Ti:S レーザの SRS パルス圧縮実験の
(上)光学配置のブロック図、(下)外観

光路長 50 cm のセル 5 本を SRS アンプセル、10 cm のセル 1 本を SRS 発生セルとした。焦点距離 50 mm や 100 mm のレンズで SRS 発生セルに集光照射することによって、SRS の後方散乱が生じ、その後方 SRS 光が SRS アンプセルを通過することで短パルス化した SRS 光が戻って来る。SRS セルにレーザを入射させると、空気-ガラス、ガラス-FC-72 の界面での反射が生じる。市販品の窓材は、屈折率 1 の空気との界面を想定して AR コートが蒸着されていることが多いため、Ti:S の波長可変領域を概ねカバーする 700~950 nm の波長領域で、ガラス-FC-72 (屈折率: 1.251) の界面でも反射率が平均 0.5 %以下になる AR コートを両面に蒸着している。

入射レーザ光と SRS 光の分離には、広帯域な波長範囲で利用可能なグラブリズムと $\lambda/4$ のフレネルロム波長板を利用した。これら偏光素子は 650~1050 nm の AR コートを蒸着しており、波長可変 Ti:S レーザの広帯域な発振波長においても同一光学系で SRS パルス圧縮実験への利用が可能である。

波長可変 Ti:S レーザのビーム径は 1.5 mm であり、光照射密度が高いことから、SRS アンプセルを透過させただけで、熱や非線形効果によるビーム径の広がりが観測されたため、3 倍のビームエキスパンダでビーム径を広げた後、SRS 光学系に入射させた。

図 389~図 392 に波長 780、800、820、840 nm での波長可変 Ti:S レーザの SRS パルス圧縮前後のパルス波形を示し、表 59 に波長 780、800、820、840 nm での SRS 圧縮結果のまと

めを示している。パルス波形の測定には、Thorlabs 社製のフォトダイオード DET10A/M と Tektronix 社製ミックスド・シグナル・オシロスコープ MS054 を利用した。パルス幅は半値全幅で評価している。

すべての波長で圧縮前 (Before SBS) の 20 ns 程度のパルス幅が、SBS パルス圧縮によってパルス幅が 10 ns 程度のシャープなパルス波形が得られている。したがって、SBS パルス圧縮手法を利用して、波長可変 Ti:S レーザでも広帯域なパルス圧縮が可能であることがわかった。

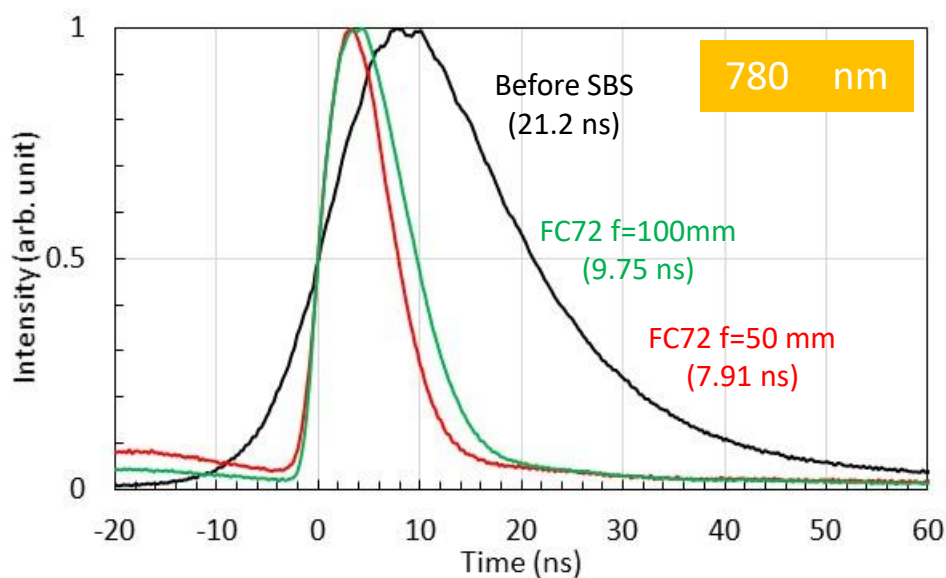


図 389 波長可変 Ti:S レーザの SBS パルス圧縮前後のパルス波形 (780 nm)

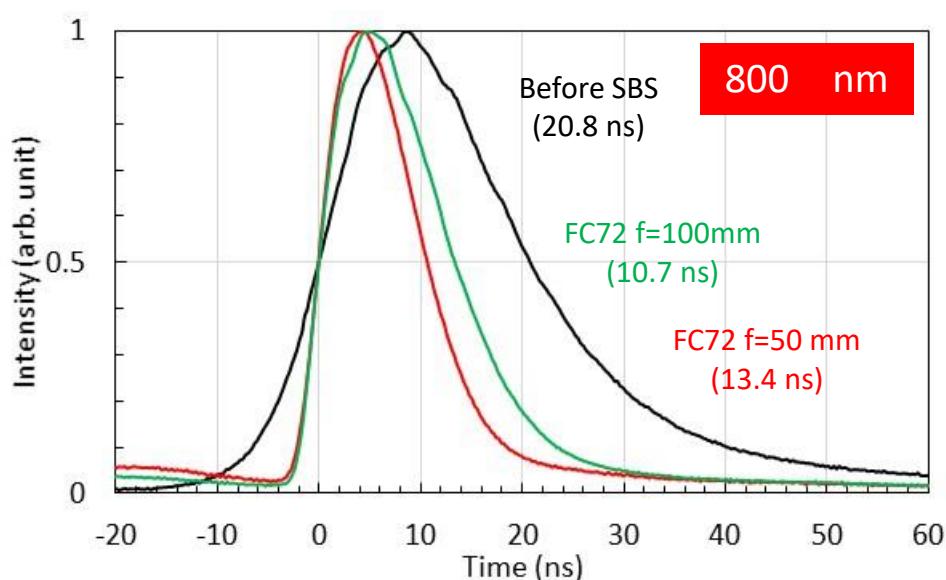


図 390 波長可変 Ti:S レーザの SBS パルス圧縮前後のパルス波形 (800 nm)

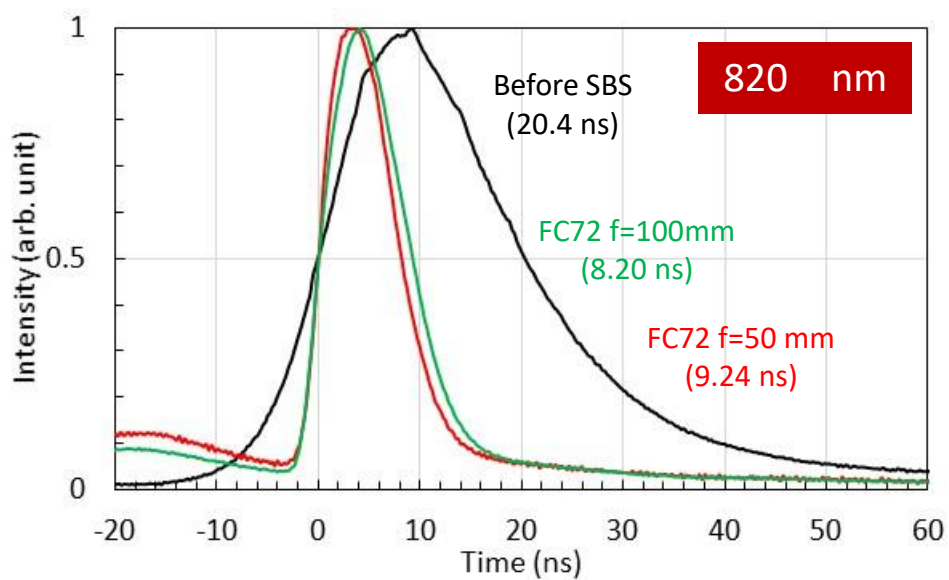


図 391 波長可変 Ti:S レーザの SBS パルス圧縮前後のパルス波形 (820 nm)

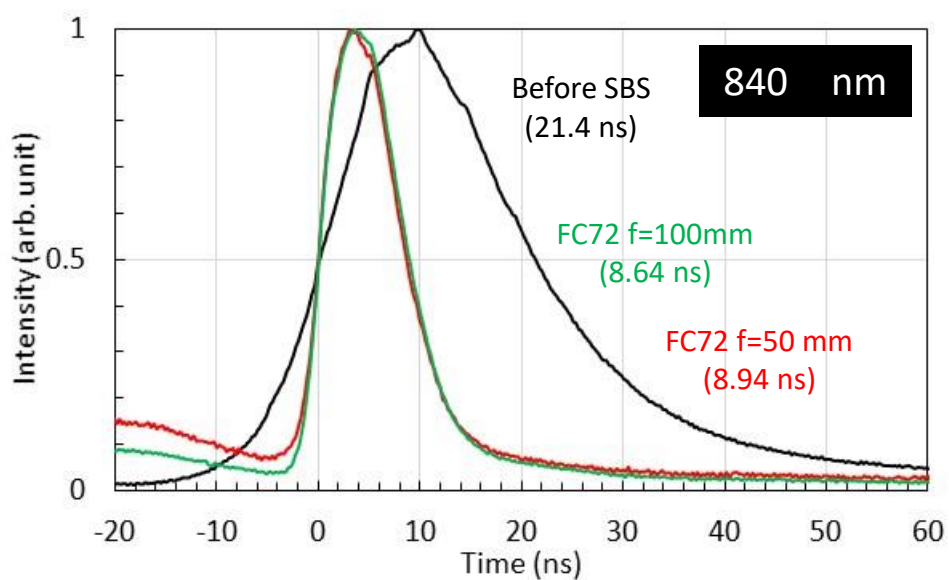


図 392 波長可変 Ti:S レーザの SBS パルス圧縮前後のパルス波形 (840 nm)

表 59 波長 780、800、820、840 nm での SBS 圧縮結果

780 nm	パルスエネルギー (mJ)	パルス幅 (ns)	ピーク強度 (MW)	変換効率 (%)
Before SBS	16.1	21.2	0.76	-
FC72 (f=100 mm)	1.67	9.75	0.17	10.4
FC72 (f=50 mm)	0.749	7.91	0.095	4.66
800 nm	パルスエネルギー (mJ)	パルス幅 (ns)	ピーク強度 (MW)	変換効率 (%)
Before SBS	17.7	20.8	0.85	-
FC72 (f=100 mm)	2.95	13.4	0.22	16.6
FC72 (f=50 mm)	1.88	10.7	0.18	10.6
820 nm	パルスエネルギー (mJ)	パルス幅 (ns)	ピーク強度 (MW)	変換効率 (%)
Before SBS	16.7	20.4	0.82	-
FC72 (f=100 mm)	1.29	9.24	0.14	7.69
FC72 (f=50 mm)	0.686	8.20	0.084	4.10
840 nm	パルスエネルギー (mJ)	パルス幅 (ns)	ピーク強度 (MW)	変換効率 (%)
Before SBS	14.9	21.4	0.70	-
FC72 (f=100 mm)	0.903	8.94	0.10	6.01
FC72 (f=50 mm)	0.341	8.64	0.040	2.29

本パルス圧縮手法において、パルス幅を 10 ns 程度まで圧縮すると、波長 780、800、820、840 nm でそれぞれ変換効率は 10.4、10.6、7.69、6.01%と低く、SBS パルス圧縮後のピーク強度は変換前のピーク強度からかなり低くなっている。ライダー受光強度はピーク強度に依存

するため、共鳴ラマンライダ応用に関しては、本パルス圧縮技術は非効率だと考えられる。したがって、本 SBS パルス圧縮技術は、深紫外波長可変光源システムには不採用とした。しかしながら、ライダ観測において高空間分解能が必要で、十分に受光強度が得られている場合は、本パルス圧縮技術は有効な対策手段になりうると考えられる。

ライダ観測における空間分解能 ΔR は

$$\Delta R = \frac{c\tau}{2} \quad (6.2)$$

と表せる。ここで、 c は光速、 τ は測定に使用したレーザパルスのパルス幅である。圧縮後のパルス幅 10 ns 程度での空間分解能は 1 m 程度となり、パルス幅を短くするとライダ観測の空間分解能を向上させることが可能である。

6-a-2-4 波長可変 Ti:S レーザの SBS パルス圧縮試験の最適化の検討

本手法の適用には波長可変レーザシステムの小型化を念頭に置いていたために、光学系設置場所の自由度を向上させるために短いセルを複数個使用したが、多数の窓の反射ロスなどが変換効率を低下させた原因ではないかと考えられる。そこで、波長可変 Ti:S レーザの SBS パルス圧縮手法の原理的な最適化を検討するために、3 m の長尺のセルを利用して SBS パルス圧縮試験を実施した。

図 393 に 3 m の長尺セルを利用した波長可変 Ti:S レーザの SBS パルス圧縮試験配置図を示す。SBS 媒質は多波長での SBS パルス圧縮試験と同じ FC-72 を利用した。これまでの実験では、偏光分離に $\lambda/4$ のフレネルロム波長板を利用していたが、実験途中にダメージが入ったことから、本実験では波長を 808 nm に固定し、その波長での $\lambda/4$ 波長板を使用している。また、長尺セルの前に焦点距離 2 m などの長焦点レンズを利用して SBS 光を発生させる実験も実施したが、効率的なパルス圧縮を得ることができなかった。そのため、3 m の長尺セル後に、SBS 発生部として長さ 500 mm のセルを置き、焦点距離 50, 100, 200, 300 mm のレンズで集光することで SBS パルス圧縮光を得た。

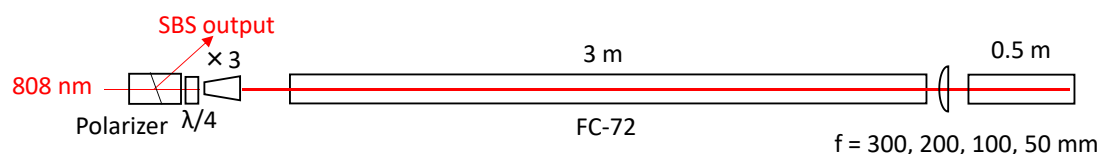


図 393 3 m の長尺セルを利用した波長可変 Ti:S レーザ SBS パルス圧縮試験配置図

図 394 にパルス圧縮結果の一例として、焦点距離 100 mm のレンズを用いた場合のパルス圧縮前後のパルス波形、表 60 に長尺セルを利用したレンズの焦点距離での SBS パルス圧縮試験結果を示す。今回の実験では、パルス圧縮前のパルス幅が 16.9 ns と少し短く、パルス圧縮後は 12.3~13.3 ns とあまり圧縮ができていないが、得られる変換効率は 37.9~51.4% と高い。図 388 に示した光学配置から、折り返しミラーやセルの窓による反射ロスをなくすことによって、高い変換効率を得ることが可能であったが、3 m のアンプ部で上手く SBS パルス圧縮光の増幅が行えていない。

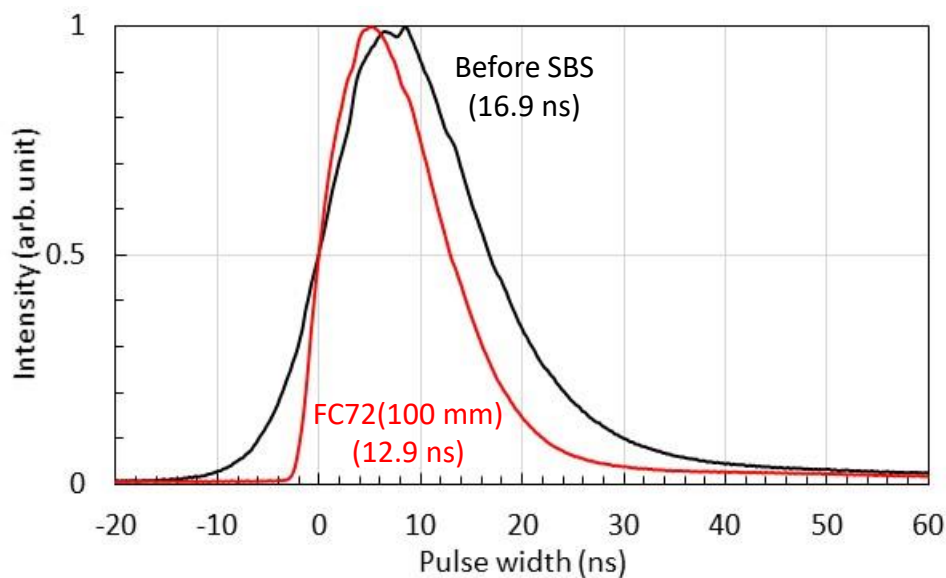


図 394 3 m の長尺セルを利用した波長 808 nm での波長可変 Ti:S レーザ SBS パルス圧縮前後のパルス波形（焦点距離：100 mm）

表 60 長尺セルを利用したレンズの焦点距離での SBS パルス圧縮試験結果

焦点距離 (mm)	300	200	100	50
パルス幅 (ns)	13.3	13.4	12.9	12.3
変換効率 (%)	37.9	46.0	51.4	48.2

3 m の長尺セルは実験の取り回しが不便であるため、さらなる最適化試験が十分に実施できなかった。今後は図 395 に示すような折り返し光路を利用した SBS パルス圧縮光学系を利用することで、さらに高効率なパルス圧縮が期待できる。この光学系では、ミラーの反射によって往復回数を制御できるので、最適な SBS アンプ部の長さを調整することが容易である。

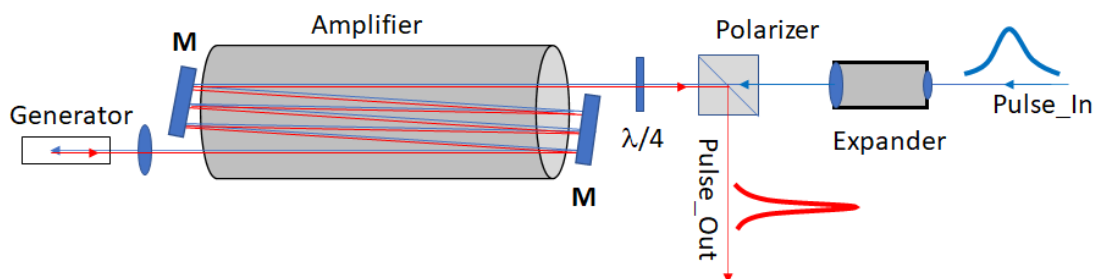


図 395 折り返し光路を利用した SBS パルス圧縮光学系案

6-a-3 波長可変 Ti:S レーザの高出力化の検討

6-a-3-1 深紫外光波長変換過程シミュレーションの光源開発へのフィードバック (高出力)

3-b-2 で示した FDTD を利用した波長可変 Ti:S レーザの深紫外光への波長変換過程のシミュレーションコードを利用して、波長可変 Ti:S の基本波のパルスエネルギーに対する第 4 高調波変換後のパルスエネルギーを評価した。

図 396 に Ti:S の基本波から第 4 高調波へのシミュレーション結果を示す。まず、基本波のパルスエネルギーから第 2 高調波のパルスエネルギーを計算し、その結果を用いて第 2 高調波から第 4 高調波のパルスエネルギーを計算した。ビーム径は Ti:S の実際のレーザビーム径である 1.5 mm とその 2 倍の 3.0 mm とした。基本波のパルスエネルギーが 30 mJ である際の第 4 高調波のパルスエネルギーは 3 mJ 程度であるが、基本波のパルスエネルギーを 2 倍の 60 mJ とすると第 4 高調波は 13 mJ となり、変換効率はかなり高くなる。

また、レーザを高出力化させた際は、ビームの単位面積当たりのエネルギーが増すため光学素子にダメージが入りやすくなるため、その対策としてビーム径を大きくすることが考えられる。ビーム径を 3.0 mm と 2 倍にした場合にも、基本波のパルスエネルギー 100 mJ 時の第 4 高調波のパルスエネルギーは 6.5 mJ であるが、基本波のパルスエネルギーを 150 mJ にすると第 4 高調波のパルスエネルギーは 19 mJ に達する。このことから、基本波のパルスエネルギーを上昇させることで効率良く第 4 高調波を発生させることが可能であることがわかる。したがって、波長可変 Ti:S の基本波を高出力化できれば、波長変換効率の向上が期待できる。

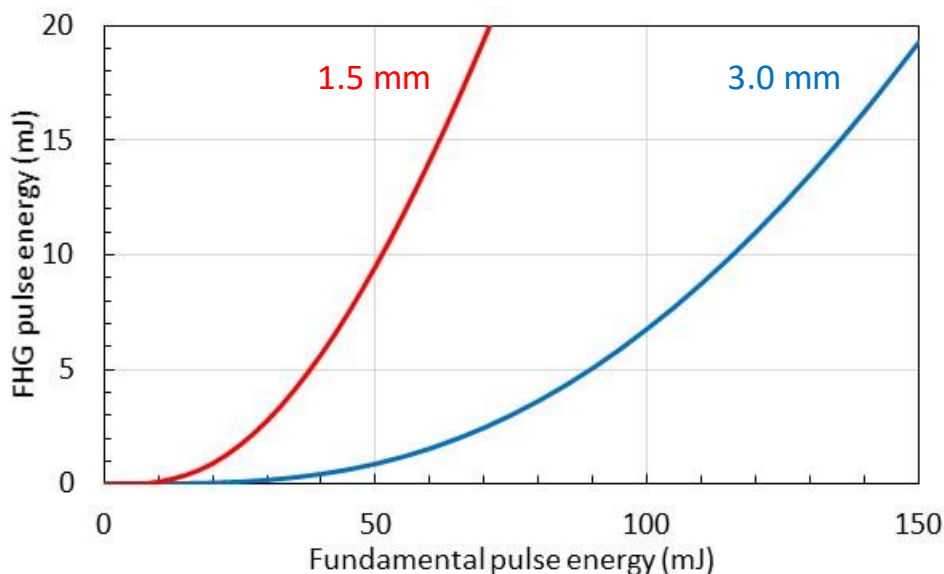


図 396 Ti:S の基本波から第 4 高調波へのシミュレーション結果
(— : ビーム径 1.5 mm、— : ビーム径 3.0 mm)

6-a-3-2 深紫外波長可変 Ti:S レーザの高出力化

図 397 にアンプ付き波長可変 Ti:S レーザを用いた深紫外波長可変レーザシステムを示す。システム全体は LOTIS TII 社製で、上が励起用ナノ秒パルスレーザ (LS-2137N/2)、右がアンプ付き波長可変 Ti:S レーザ (LT-2211A-FP-LE)、左が第 2、第 3、第 4 高調波波長変換ユニット (HG-STF) である。

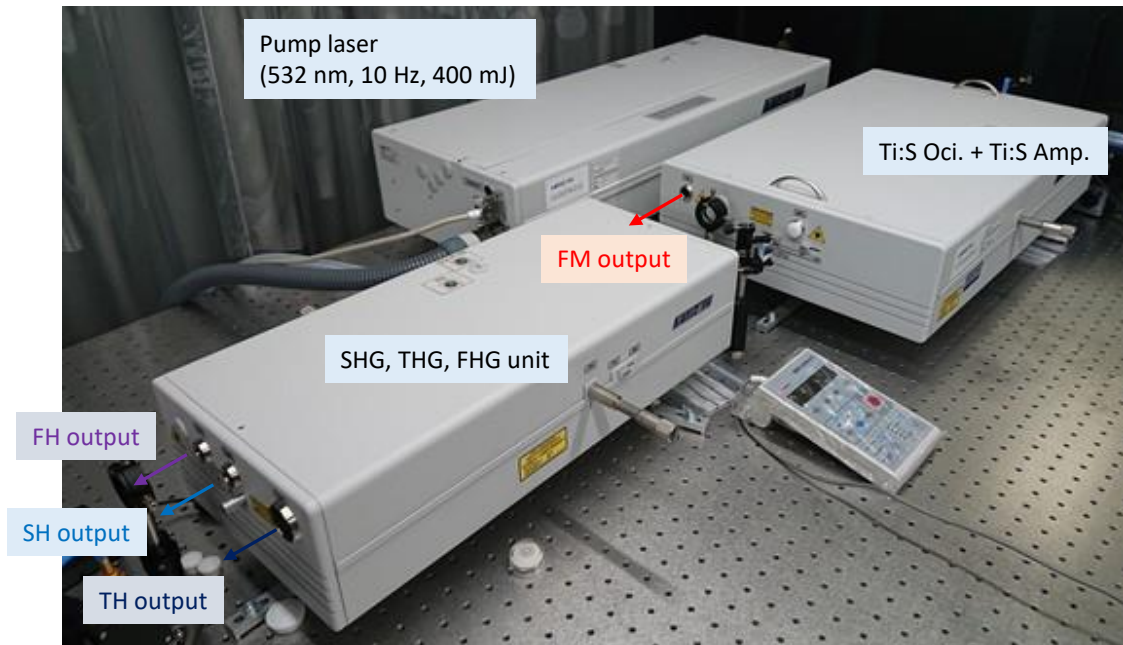


図 397 アンプ付き波長可変 Ti:S レーザを用いた深紫外波長可変レーザーシステム

励起用ナノ秒パルスレーザーは波長 532 nm、パルス幅 15 ns、出力 400 mJ、繰り返し 10 Hz である。この励起用レーザーパルスは 2 枚の波長 532 nm の誘電体ミラーでアンプ付き波長可変 Ti:S レーザ部に入射する。入射した励起光レーザーは $\lambda/2$ 波長板と偏光子から構成されるビームスプリッターで、発振器部分とアンプ部分へと分けられる。発振器とアンプ部分への入射レーザーの出力分割比は $\lambda/2$ 波長板を回転させることによって調整可能であるが、本実験ではアンプ後の出力が最大となる角度に決定している。発振器部分で 700 nm~990 nm と広帯域な波長範囲で発振したレーザーパルスは、アンプ部に導かれ、ダブルパスアンプで高出力化される。アンプ後のレーザーパルスは線幅が 250 pm 弱と広がったため（波長 800 nm）、エタロンを挿入することで、スペクトラムアナライザ LSA UV-II/VIS（ハイフィネス）の検出限界である 5 pm 以下まで狭くした。エタロン挿入によるパルスエネルギーの減少は 1 割程度であった。図 397 の赤色の←の位置から Ti:S レーザの基本波が出力され、波長変換ユニットに導かれる。第 2、第 3、第 4 高調波の波長変換結晶には BBO 結晶が用いられ、水色の←の位置から第 2 高調波、青色の←の位置から第 3 高調波、紫色の←の位置から第 4 高調波が射出される。

図 398 にアンプ付き波長可変 Ti:S レーザの基本波のパルスエネルギーを示す。基本波の発振波長は共振器内のミラーを動かすマイクロメータで制御が可能であり、波長 870 nm 付近で共振器内のミラーを入れ替える必要があるが、700 nm から 990 nm まで連続で波長掃引が可能である。基本波では波長 790 nm で最大エネルギー 85 mJ である。

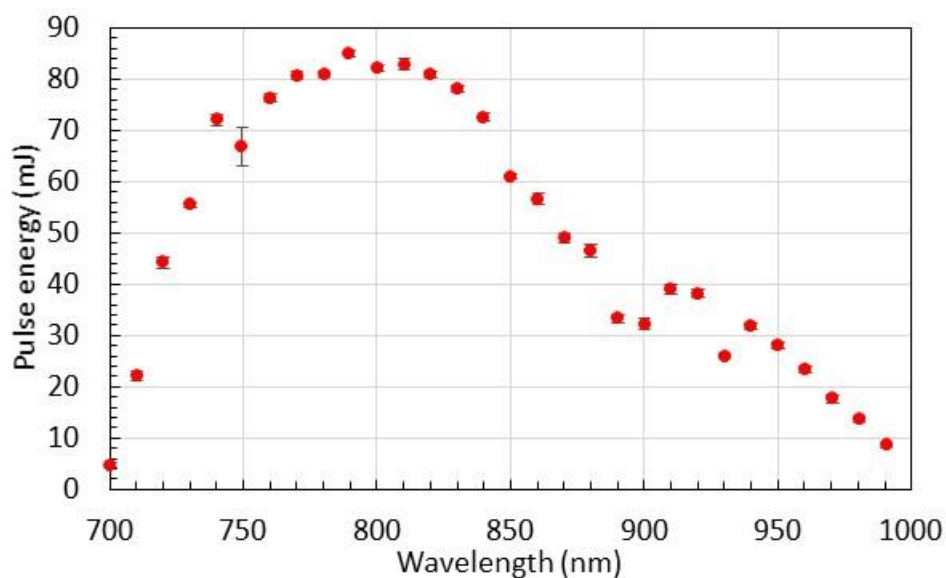


図 398 アンプ付き波長可変 Ti:S レーザの基本波のパルスエネルギー

図 399 にアンプ付き波長可変 Ti:S レーザの第 2 高調波のパルスエネルギーを示す。波長 350 nm から 490 nm まで連続で発振波長の掃引が可能であり、最大パルスエネルギーは波長 400 nm で 39.7 mJ である。

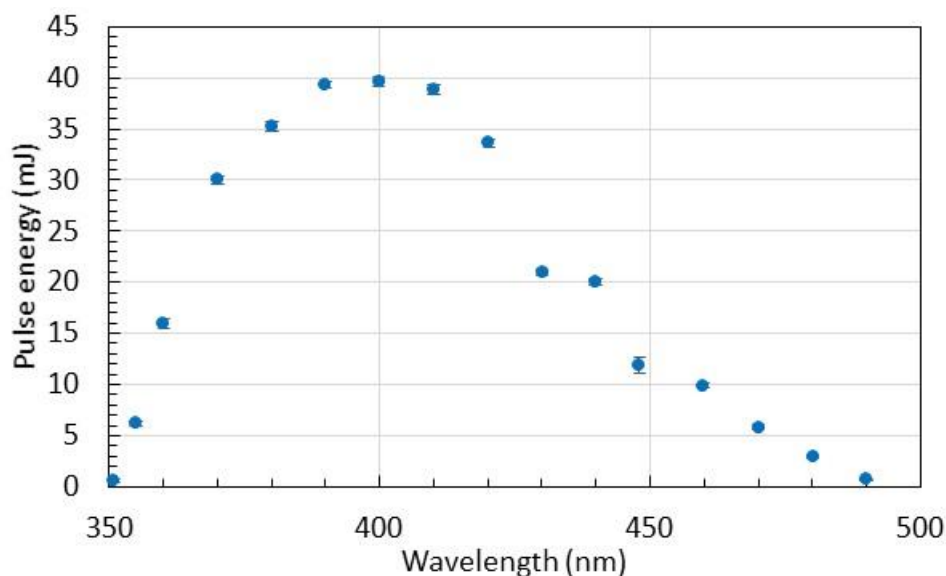


図 399 アンプ付き波長可変 Ti:S レーザの第 2 高調波のパルスエネルギー

図 400、図 401 にアンプ付き波長可変 Ti:S レーザのそれぞれ第 3、第 4 高調波のパルスエネルギーを示す。第 3 高調波では波長 235 nm から 325 nm まで連続で発振波長の掃引が可能であり、最大パルスエネルギーは波長 265 nm で 8.62 mJ である。また、第 4 高調波では、波長 210 nm から 235 nm まで連続で発振波長の掃引が可能であり、最大パルスエネルギーは波長 214 nm で 3.40 mJ である。

この第 3、4 高調波を組み合わせることで波長 210～250 nm 以上の連続波長掃引が実現できる。

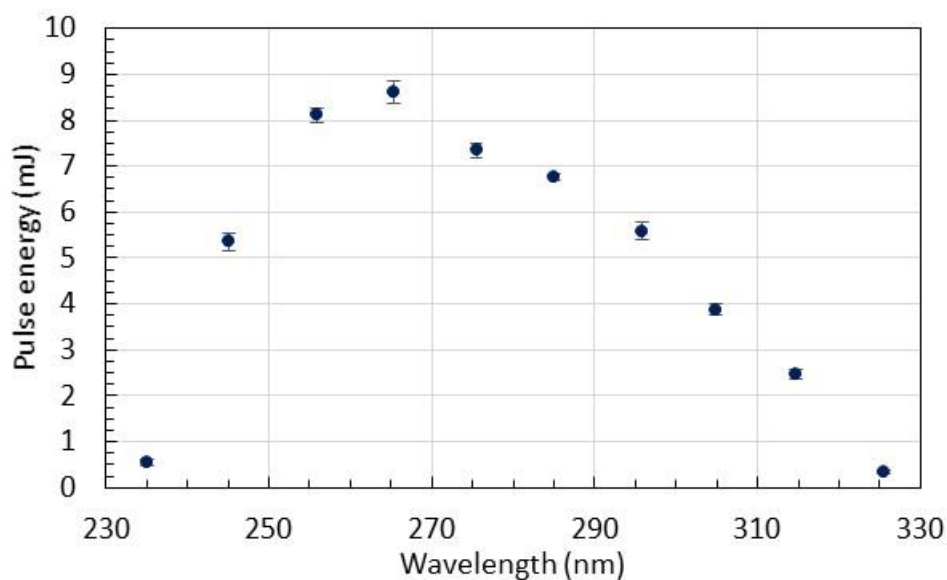


図 400 アンプ付き波長可変 Ti:S レーザの第 3 高調波のパルスエネルギー

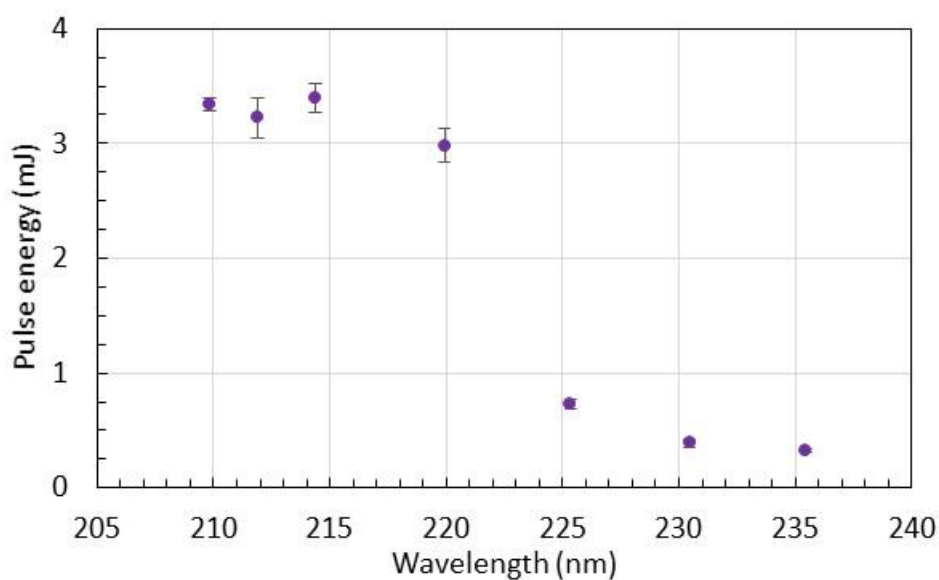


図 401 アンプ付き波長可変 Ti:S レーザの第 4 高調波のパルスエネルギー

図 402 にアンプ付き波長可変 Ti:S レーザの基本波のパルス幅を示す。パルスエネルギーが高い波長 790 nm 付近でパルス幅が狭く、10.8 ns 程度である。波長 750 nm～波長 900 nm 程度までは 12 ns 程度のパルス幅を示すが、それより中心波長から離れるとパルス幅が大きくなる傾向がある。

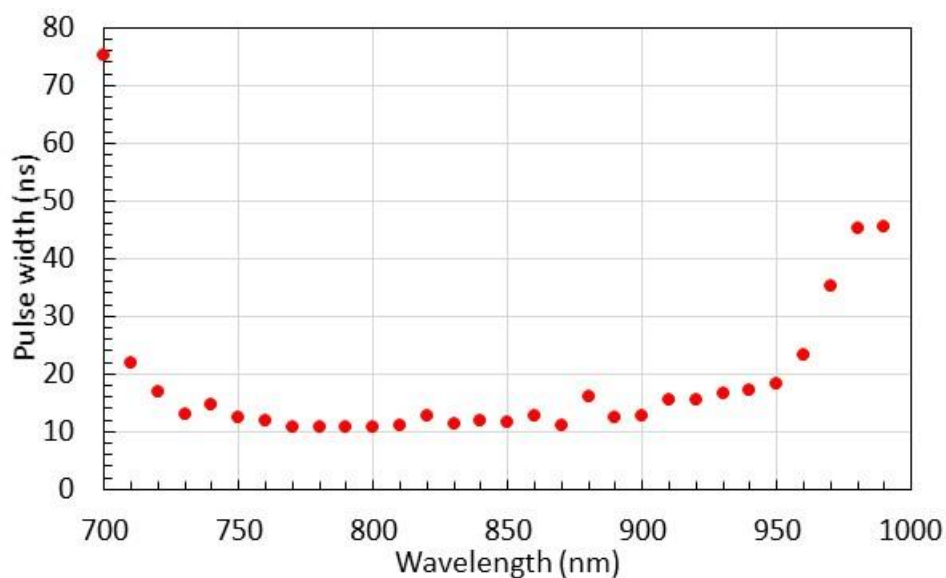


図 402 アンプ付き波長可変 Ti:S レーザの基本波のパルス幅

図 403 にアンプ付き波長可変 Ti:S レーザの第 2 高調波のパルス幅を示す。図 402 に示した基本波のパルス幅よりも若干短くなっている傾向を示し、パルスエネルギーが最大であった波長 400 nm ではパルス幅は 8.8 ns である。

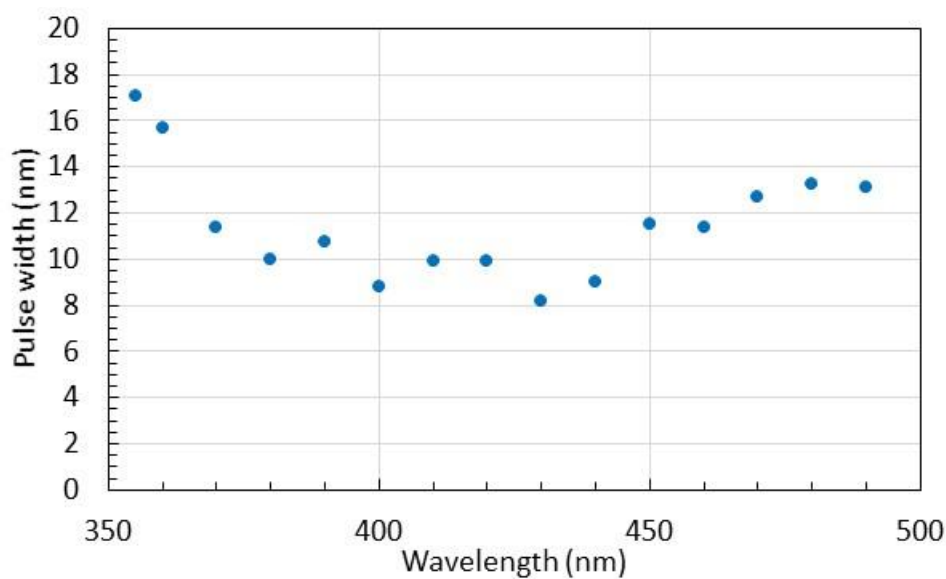


図 403 アンプ付き波長可変 Ti:S レーザの第 2 高調波のパルス幅

図 404 にアンプ付き波長可変 Ti:S レーザの第 3 高調波のパルス幅を示す。図 402 に示した基本波のパルス幅と同程度であり、パルスエネルギーが最大であった波長 265 nm ではパルス幅は 9.8 ns である。

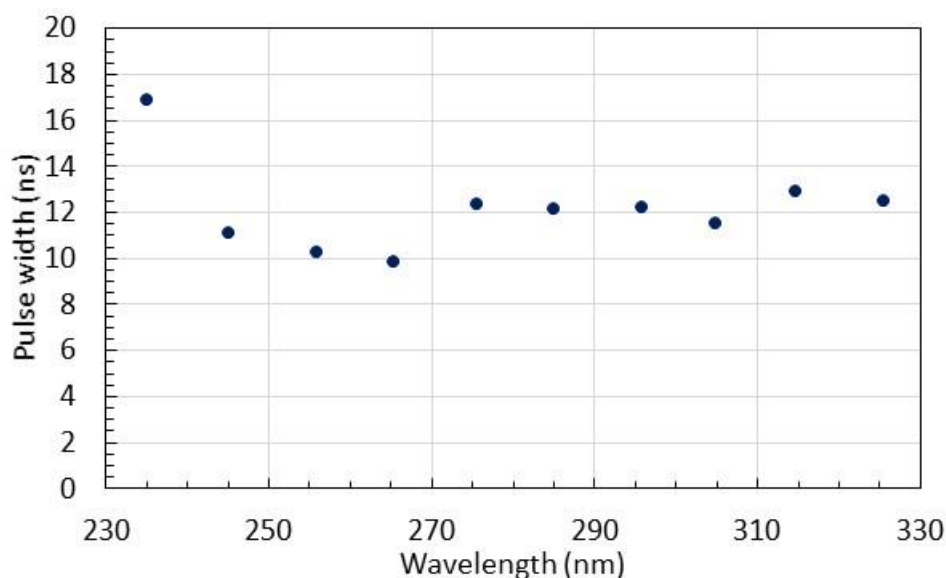


図 404 アンプ付き波長可変 Ti:S レーザの第 3 高調波のパルス幅

図 405 にアンプ付き波長可変 Ti:S レーザの第 4 高調波のパルス幅を示す。すべての波長領域でパルス幅は 8 ns 以下と短く、パルスエネルギーが最大であった波長 214 nm ではパルス幅は 7.1 ns である。本深紫外波長パルスレーザを利用したライダ観測における空間分解能は、前述の(6.2)式より 1.07 m である。共鳴ラマンライダに利用すれば、1 m 程度の空間分解能で有害微量物質の評価が可能である。

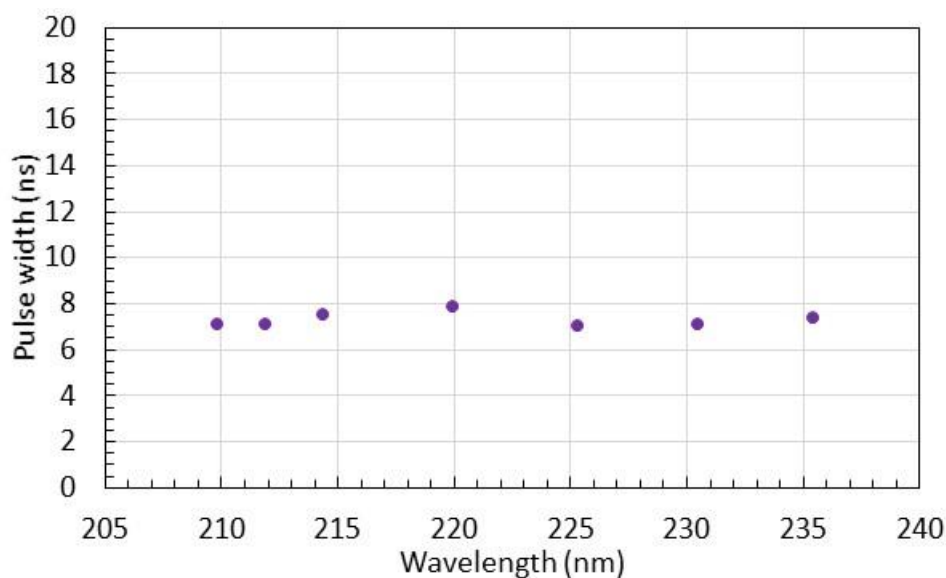


図 405 アンプ付き波長可変 Ti:S レーザの第 4 高調波のパルス幅

6-a-4 小型深紫外波長可変レーザ光源の開発

製作した小型紫外波長可変レーザ光源の性能を評価し、表 61 に最終目標の達成結果をまとめた。

表 61 最終目標の達成結果

達成目標		従来モデル	高出力モデル
掃引波長	210~250 nm以上	○ (210~250 nm以上)	○ (210~250 nm以上)
エネルギー変換効率	0.5%	○ (6.1%)	○ (5.8%*)
パルスエネルギー	1.5 mJ	○ (1.6 mJ)	○ (3.4 mJ)
発振線幅	9 cm ⁻¹	○ (2.4 cm ⁻¹)	○ (1.1 cm ^{-1**})

*第4高調波のピーク出力3.4 mJ (214 nm) に相当する基本波の出力を内挿した58.5 mJ (856 nm) により算出

**基本波の線幅がスペアナの測定限界の5 pmより、214 nmで5 pmとして算出

従来モデルが3-aで開発したアンプがない波長可変Ti:Sレーザを利用した深紫外波長可変光源であり、高出力モデルが6-a-3で紹介しているアンプ付き波長可変Ti:Sを利用した深紫外波長可変光源の結果である。高出力モデルのエネルギー変換効率は、第4高調波のピークパルスエネルギー3.4 mJ (波長214 nm) と、この波長に相当する基本波の波長856 nmのパルスエネルギーを図398より内挿した58.5 mJから5.8%と見積もった。また、高出力モデルの発振線幅は、エタロンを挿入し、発振線幅を測定するスペアナの検出限界以下になってしまったことから、検出下限の5 pmより算出した。両モデルとも最終目標を達成しており、共鳴ラマンライダに有望な光源の開発に成功した。

図396で紹介した深紫外波長変換シミュレーションでは、基本波を高出力にすることで波長変換効率が向上するという結果が得られていたが、実機で高出力化すると、ミラー、波長変換結晶などの光学素子のダメージ閾値に制限され、ビーム径を広げざるを得ず、波長変換効率は従来モデルと同程度であった。期待した波長変換効率の向上は見られなかったが、共鳴ラマンライダ観測に有効な高出力パルスエネルギー化に成功したことから、より遠隔、より低濃度の有害大気物質の観測に利用できると考えられる。

6-b 小型深紫外光源を用いた実証試験

6-b-1 可搬型小型深紫外波長可変レーザ光源への改良

表61にまとめたように、波長可変Ti:Sレーザをベースとした深紫外波長可変光源は、最終目標を達成しており、これらのレーザシステムを屋外でのライダ実証試験で使用しやすい可搬型の小型システムに改良した。

図406に可搬型小型深紫外波長可変レーザ光源を示す。深紫外波長可変Ti:Sレーザシステムは小型なアンプなしの従来モデルを利用した。従来モデルは図244に示すように、励起レーザなどを直線に並べ、システムを構成していたが、小型の750×1200×60 mmのブレッドボード上にレーザシステムを配置するために、図397のように励起レーザ光を波長532 nmの2枚のミラーで折り返す配置とした。2枚ミラー折り返しでは励起レーザの伝搬距離が直線に比べて長くなる。波長可変Ti:Sレーザに入射するビーム径が若干大きくなるため、入射ビーム径を調整するレンズ対の間隔を最適化することで、最大強度が得られるように調整している。

図中の紫の→部分から、基本波、第2、3、4高調波のレーザを出力することが可能である。

このレーザシステムは 945×1395×765 mm のキャスタ付きの台に設置しているために移動が容易である。また、台の下段にレーザ電源、チラーなども設置しているので、外部の 200 V 電源をつなぐだけで、どこでも深紫外光の利用が可能である。

本システムは、パワーゲート付きのトラックで輸送が可能である。実施項目 7 における小型ライダーの機能評価に向けて行った、パワーゲート付きのトラックによる尼崎から高松までの輸送後は、レーザの発振が確認されなかったが、励起レーザの 2 枚のミラーを微調整する程度で発振が確認されたため、輸送によるシステムへの影響は小さいことがわかった。

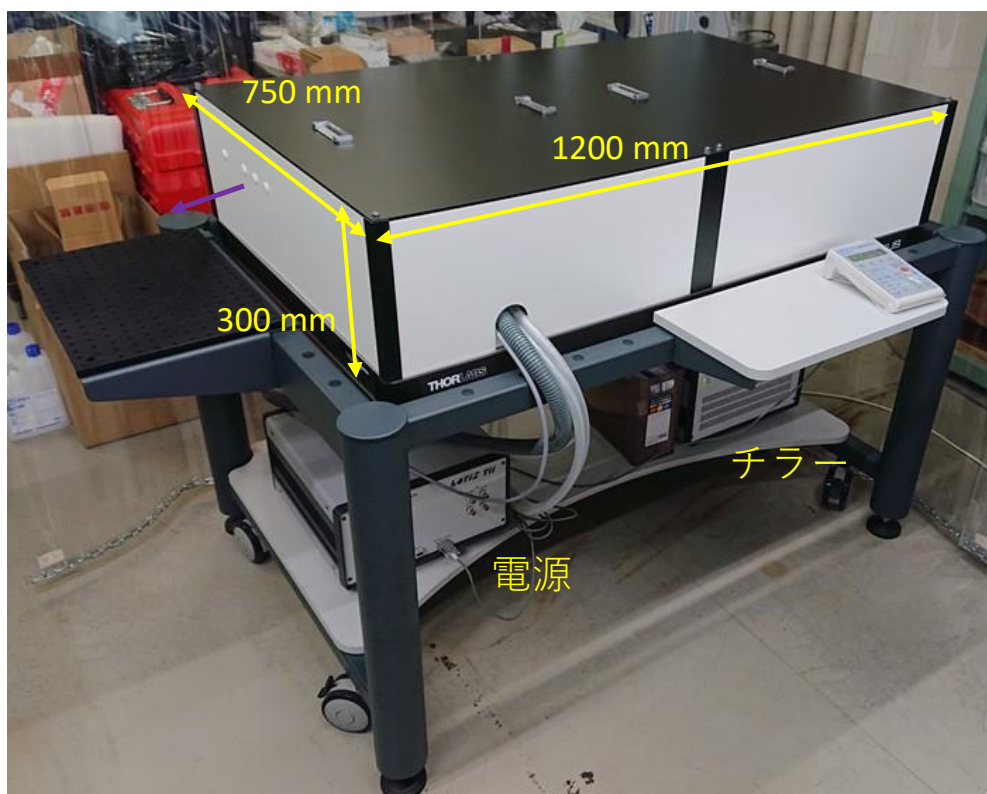


図 406 小型深紫外波長可変レーザ光源

6-b-2 深紫外波長可変レーザ光源を利用した実証試験

6-b-2-1 可搬型小型深紫外波長可変レーザ光源を利用した室内実証試験

図 407 に可搬型小型深紫外レーザ光源を搭載した小型微量有害物質共鳴ラマン計測装置を示す。左部が電中研が開発した小型受光システムである。本レーザシステムからのレーザビームはミラーによって、望遠鏡の副鏡前の最終送信ミラーまで伝送した。

図 408 の小型微量有害物質共鳴ラマン計測実験の様子に示すように、ライダーシステムから 15 m 離れた位置にガスセルを設置し、 SO_2 ガスなどの共鳴ラマン信号を遠隔から取得した。送信レーザ波長は SO_2 ガスの吸収がある波長 211.76 nm などに調整した。送信レーザ波長を変化させると、得られる SO_2 ガスのライダー信号強度が変化し、励起波長に依存する共鳴ラマン効果の検証に成功した。



図 407 可搬型小型深紫外レーザー光源を搭載した小型微量有害物質共鳴ラマン計測装置



図 408 小型微量有害物質共鳴ラマン計測実験の様子

6-b-2-2 高出力深紫外波長可変レーザー光源を利用した遠隔ライダ実証試験

遠隔ライダ実証試験は、四国総研の敷地内にある高性能住宅にて実施した（図 409）。右部のシャッタを開けた部屋の中に、移動可能な光学定盤が設置してあり、その右側部に高出力深紫外波長可変レーザーを設置した。尼崎から高松までのレーザーシステムの輸送は、6-a-46-b-1 に示した可搬型システムと異なり、一度分解し、システムを励起レーザー、Ti:S レーザ部などでそれぞれ木箱に梱包した。木箱をトラック輸送し、高性能住宅にて開梱し、設置・調整を実施した。図 409 左下図に示すように、シャッタを開ければ、100 m 程度の遠方までのライダ観測が可能である。



図 409 遠隔ライダ実証試験での高出力深紫外波長可変レーザー光源の設置

図 410 に示すように、実際の共鳴ラマンライダ観測では、定盤の左部に電中研が開発した受光システムを搭載した。深紫外波長レーザーは、レンズ対からなるビームエキスパンダでビーム径を広げた後、望遠鏡の副鏡の前からミラーを用き、同軸配置で大気中に照射される。測定対象である SO_2 ガスの吸収がある 217 nm 付近にレーザー波長を調整し、共鳴ラマンライダ観測を実施した。

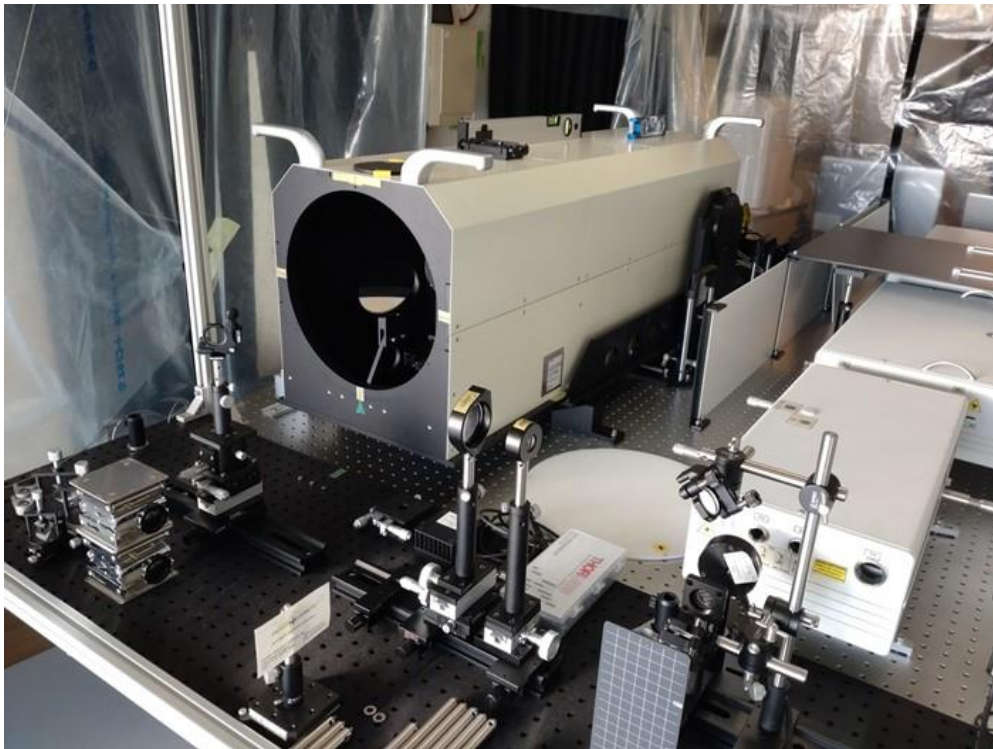


図 410 遠隔ライダ実証試験での共鳴ラマンライダシステム

6-b-3 深紫外波長可変光源を利用した共鳴ラマンライダの高効率化に向けて

6-b-3-1 共鳴フラッシュラマンライダによる SO₂ ガスの可視化システムの開発

ライダ技術を利用してガスの漏えいの3Dイメージを取得するには、スキャン方式とフラッシュ方式の2通りがある。スキャン方式は、コリメート光をガルバノミラーなどによって高速に走査し、そのライダ信号を連続で取得することによって3Dイメージを得るが、フラッシュ方式はカメラ撮像のように、カメラの視野にレーザ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イメージを撮像する。フラッシュ方式は、レーザの走査がないことから、撮像画面内の時刻ずれがないイメージが得られるというメリットはあるが、レーザ光を拡散ビームにするために、単位面積あたりのビーム強度が落ち、ラマン散乱などの微弱な散乱現象への応用は少なく、測距などにしか利用されていない。そこで、ラマン散乱光強度が著しく増加する共鳴ラマン効果のフラッシュ方式への適用可能性を検討した[72]。

図 411 に共鳴ラマンライダによる SO₂ ガスの漏えいモニタリング実験の配置図と、ゲート遅延時間によるフラッシュ共鳴ラマンライダ撮像イメージを示す。使用したレーザは、Nd:YAG レーザの第3高調波(波長: 355 nm)をOPOで波長可変レーザ光を発生させ、そのレーザ光を波長変換することにより190~405 nmの深紫外光を得るシステムである。繰り返し周波数は10 Hzで、本実験で使用した波長216.8~217.6 nmの波長領域ではパルスエネルギーが2 mJ、パルス幅は5 ns、発振線幅は50 pm程度である。この波長領域のSO₂ガスの吸収は波長216.8 nmで弱い吸収を持ち、波長217.0 nmで急激に吸収が強くなり、217.2、217.4、217.6 nmと波長が長くなるにつれて吸収が弱くなる。この深紫外レーザを焦点距離120 mmの凹レンズで拡散照射する。2 m離れたガス放出口での拡散ビーム径は25 cmである。

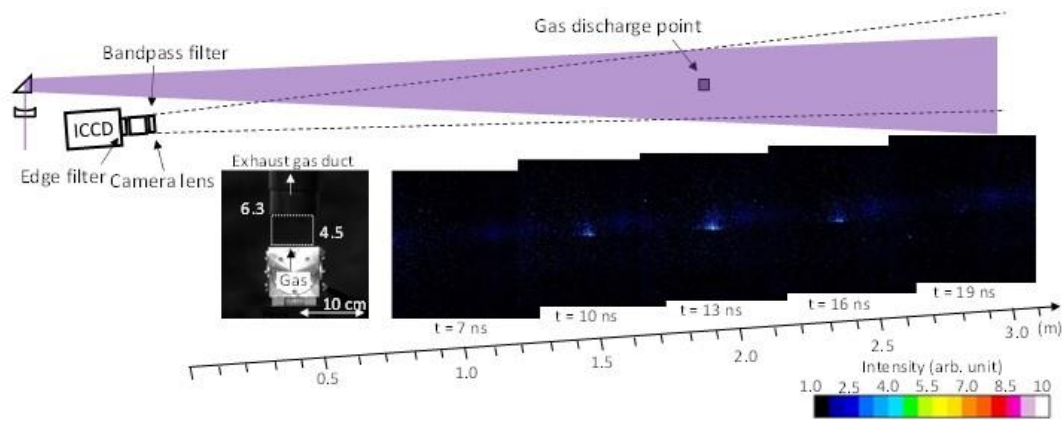


図 411 フラッシュ共鳴ラマンライダによる SO₂ ガスの漏えいモニタリング (レーザ波長: 217.0 nm)

図 411 の写真に示すように、カメラから2 mの位置にSO₂ガスの放出口を設置した。N₂ガスをバッファガスとした100、250、1000 ppmのSO₂ガスを上部スリットから放出している(ガス流量: 3 L/min)。SO₂ガスで生じた共鳴ラマン散乱信号は、波長218 nmのエッジフィルタで励起波長をカットした後、バンドパスフィルタ(中心波長: 222.5 nm、半値全幅: 3 nm)でSO₂ガスの代表的なラマン信号である1151 cm⁻¹付近の散乱光のみに制限し、深紫外用のカメラレンズ(F値: 4.5、焦点距離: 105 mm)を利用してICCDカメラに結像した。

図 412 に使用した干渉フィルタの透過特性と励起レーザとラマン波長の関係、表 62 に励起波長による SO₂ (1151 cm⁻¹) のラマン波長と干渉フィルタの透過率を示している。本実験で使用したレーザ光の 216.8~217.6 nm はほぼ透過せず、得られる SO₂ ガスのラマン波長は、すべて使用した干渉フィルタの透過領域であり、透過率は 12.82~14.92% である。

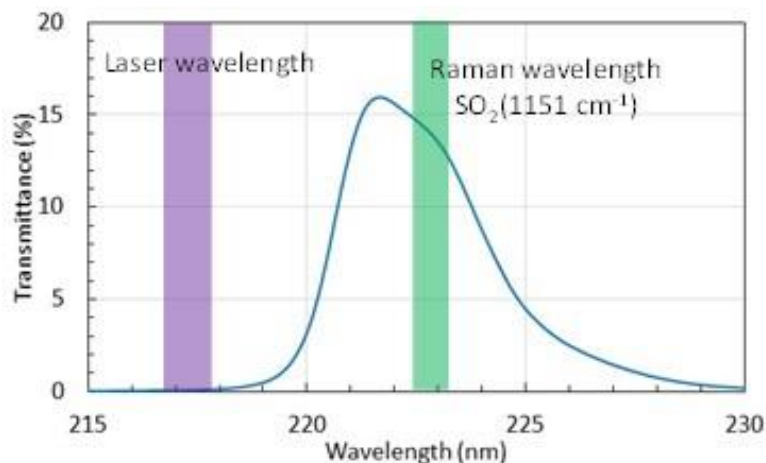


図 412 使用した干渉フィルタの透過特性と励起レーザとラマン波長の関係

表 62 励起波長による SO₂ (1151 cm⁻¹) のラマン波長と干渉フィルタの透過率

Laser wavelength (nm)	Raman wavelength (nm) SO ₂ (1151 cm ⁻¹)	Transmittance (%)
216.8	222.35	14.94
217.0	222.56	14.55
217.2	222.77	14.09
217.4	222.98	13.53
217.6	223.19	12.82

図 411 に示している SO₂ ガス漏えいの 2D 撮像イメージは吸収の強い波長 217.0 nm の結果である (100 回積算信号)。撮像イメージの下時間がゲート遅延時間であり、0 s が ICCD カメラの位置に相当する。また、撮像したゲート時間は 3 ns である。測定距離 2 m に相当するゲート遅延時間 13 ns の撮像イメージが最も信号強度が大きく、写真に示したガスの放出位置から上部の排気ダクトに吸われていく様子が観測できる。また、ガスの放出口位置に相当する 13 ns のゲート遅延時間の前後で信号強度が弱くなっていく様子が確認できる。撮像イメージのレーザ照射方向と垂直方向 (2D イメージの横方向) のガスの広がりには 6 cm 程度と小さいことから、放出したガスは上部の排気ダクトで十分に吸われていると考えられるため、このレーザ照射方向の 50 cm 以上に及ぶガスの漏えいは考えにくい。レーザのパルス幅 5 ns から算出した空間分解能は 75 cm であり、レーザ照射方向の信号の広がりとはほぼ一致する。したがって、レーザ照射方向の空間分解能を向上させるためには、パルス幅の短いレーザの使用と、より高速な時間ゲート観測が可能な ICCD カメラが必要になる。

図 413 にはガス放出口に相当するゲート遅延時間を 13 ns (ゲート幅 : 5 ns) に固定した 1000 ppm の SO₂ ガスの共鳴ラマン効果の波長依存性を示す。SO₂ ガスの吸収量によって得られる撮像イメージに差が見られ、吸収のない N₂ ガスのみでは信号が得られていない。

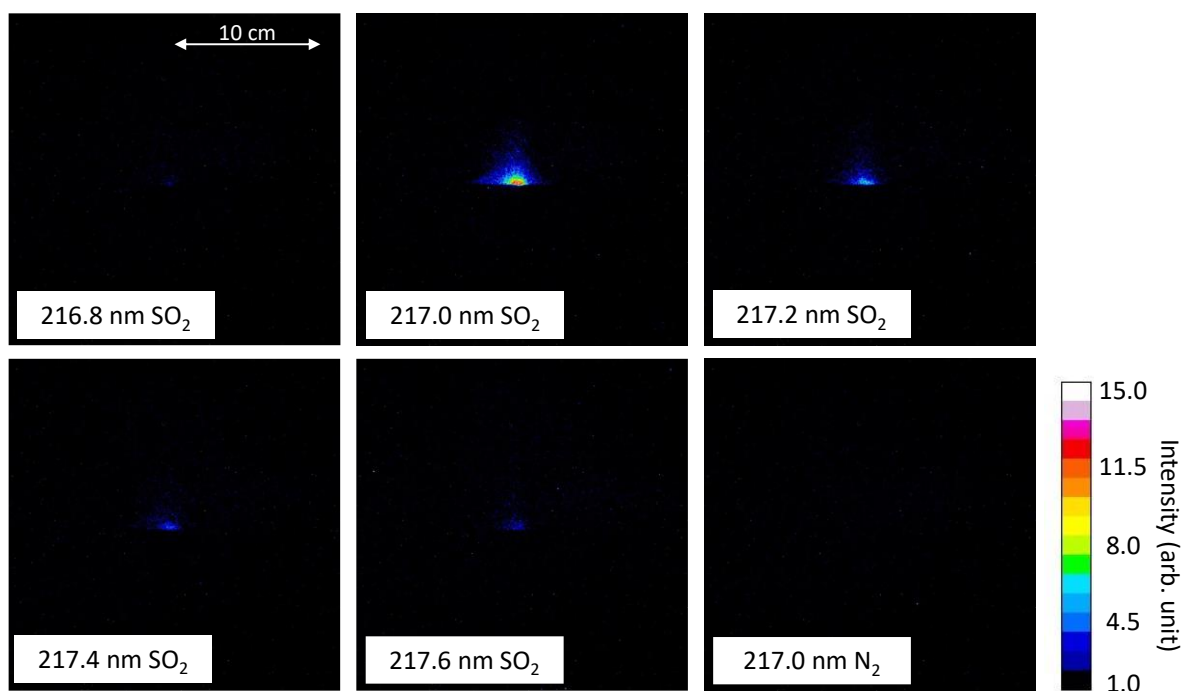


図 413 SO₂ ガスの共鳴ラマン効果の波長依存性 (ゲート遅延時間 : 13 ns)

図 411 で示した放出口の写真で、点線で囲った 6.3×4.5 cm で得られた共鳴ラマン信号の合計強度で比較すると、吸収が最も大きな波長 217.0 nm で得られた共鳴ラマン信号強度は、吸収の最も弱い波長 216.8 nm で得られた信号強度と比較すると 15.7 倍大きく、ガスの吸収ラインに合った波長を利用することで、大きな信号が得られる共鳴ラマン効果を利用できていることがわかる。

図 414 には SO₂ ガスのフラッシュ共鳴ラマンイメージの濃度依存性を示す。レーザ波長は吸収の大きな波長 217.0 nm に固定し、観測ゲート時間は 5 ns、ゲート遅延時間はガス放出口位置に相当する 13 ns とした。放出する SO₂ ガスの濃度によって、はっきりと 2D イメージに差が見られ、漏えいの様子が可視化できていることがわかる。

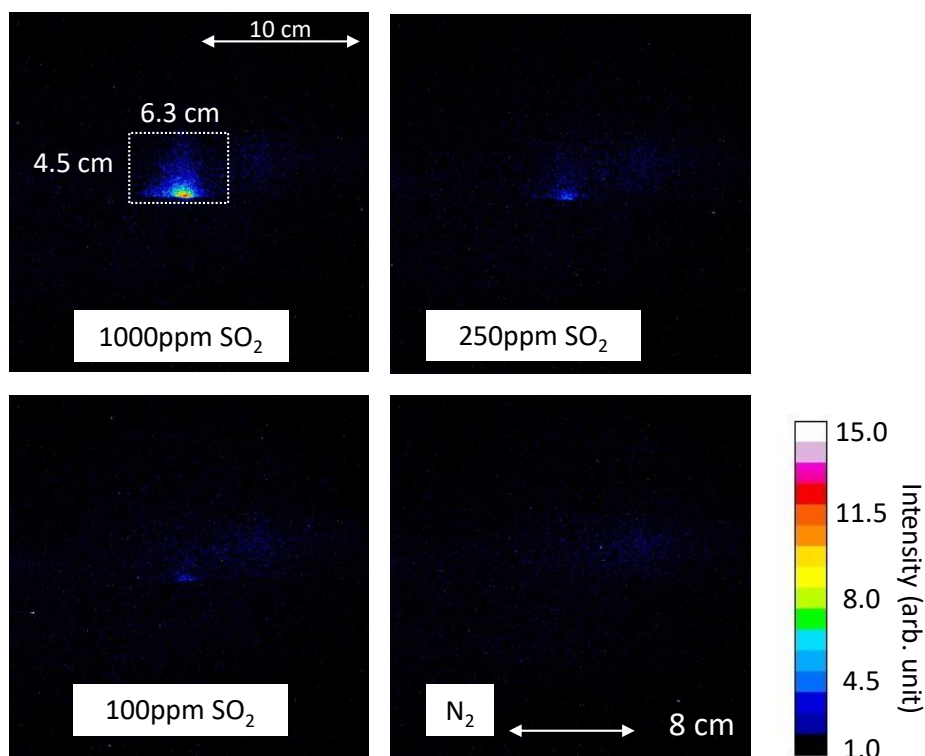


図 414 SO₂ガスのフラッシュ共鳴ラマンイメージの濃度依存性（波長:217.0nm、ゲート時間:5 ns、ゲート遅延時間:13 ns）

図 415 は SO₂ ガスのフラッシュ共鳴ラマンイメージの濃度と強度の関係である。強度は図 414 の 1000 ppm の結果に示した点線で囲った 6.3×4.5 cm で得られた共鳴ラマン信号の合計強度としている。放出濃度と共鳴ラマン信号強度は原点を通る直線で近似でき、N₂ の撮像イメージの同エリアでの信号強度の標準偏差を σ とした 3σ で検出限界を評価すると、61.7 ppm である。

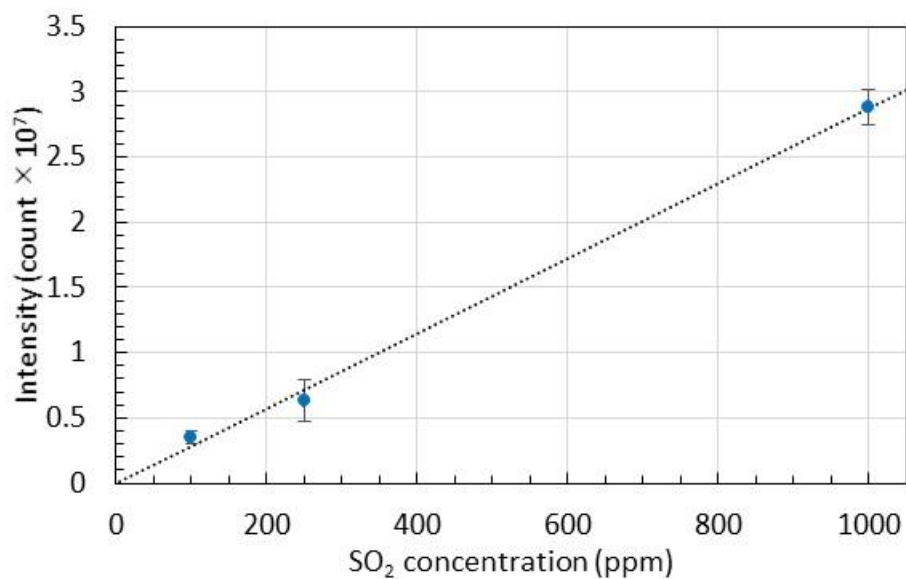


図 415 SO₂ガスのフラッシュ共鳴ラマンイメージの濃度と強度の関係

本手法は、ガスの漏えいなどの時間的な挙動を捉えるのに有効だけでなく、 $\phi 25$ cm という広い観測範囲は観測システムの走査を最小限にし、効率的な漏えいモニタリングの実施につながると思われる。

6-b-3-2 深紫外用光学素子の設計

ライダ実証試験では、波長可変領域をカバーする広帯域な波長で利用可能でダメージ閾値の高い直角プリズムを利用していたが、実験途中でダメージが入り、狭帯域な誘電体ミラーで代用した。また、微弱なラマン散乱光を検出するためには、励起光や迷光（周囲自然光）との分離が必要であり、高精度な波長選択フィルタが要求される。深紫外領域では市販品も少なく、必要な仕様の光学素子入手するのが困難なため、どの程度の光学素子が作成可能か設計を実施した。

光学フィルタは異なった屈折率を持つ誘電体材料を積層することによって製作される。一般的に、真空蒸着装置を用い所定の誘電体材料を溶融、蒸発し、ガラス等の基板材料上に堆積する。堆積する厚さは波長程度であるため、「光学薄膜」と称される。多層の各境界からの反射光を重ね合わせにより多層膜の反射率が決定されるが、材料は屈折率分散を持つとともに、位相が異なるため、同じ光学薄膜の積層であっても波長に対して異なった光学特性を示す。そのため、光学特性（反射率や透過率）の要求を満たすように、積層数、各層の屈折率と膜厚を調整しなければならない。

深紫外用光学薄膜は、使用する紫外域に対して吸収、散乱が少ないこと、また機械強度、耐環境性が高いことが要求されるため、使用できる誘電体材料は 10 種類程度になる。その少ない材料の中で、より良い材料を組み合わせることで光学フィルタを設計する。フィルタの設計には、Essential Macleod という市販光学薄膜設計ソフトを使用した。このソフトは光学薄膜研究の第一人者であるアリゾナ大学の H. A. Macleod 教授が開発したソフトであり、実際に製作現場の声を聞きながら改良が進められ、現在も多くの光学素子の研究機関、企業において使用されている。

設計フローを図 416 に示す。光学薄膜の屈折率は成膜条件によって異なるため、候補の誘電体材料について実際に成膜を行い、分光透過率特性の結果から複数波長に対する屈折率、減衰係数を求め基本データを取得する。これまで評価していた光学薄膜の分光データは波長 250 nm からであったため、それより短い波長領域の屈折率はスケーリングによる予測値を採用し、設計波長域、基板材料、薄膜材料を設定し、多層膜設計を行う。自動設計は予め設定した光学特性（波長と反射率）に対して、計算した各波長の反射率との誤差を求め、設定した波長に対する誤差が最小になるように、積層数、膜厚を変更することを繰り返す。計算が収束した分光特性計算結果と、要求していた分光特性を比較し、異なるようであれば目標設定を追加修正して、再度自動設計を行う。自動設計後の多層膜の構成を確認し、極端に厚い層や薄い層が含まれる場合や、同じ材料が続くなどの現実的に困難な箇所を修正し、再度自動設計を行う。最終的に、要求した光学特性条件を満たし、かつ現実的な成膜も可能である設計を最適設計として採用した。

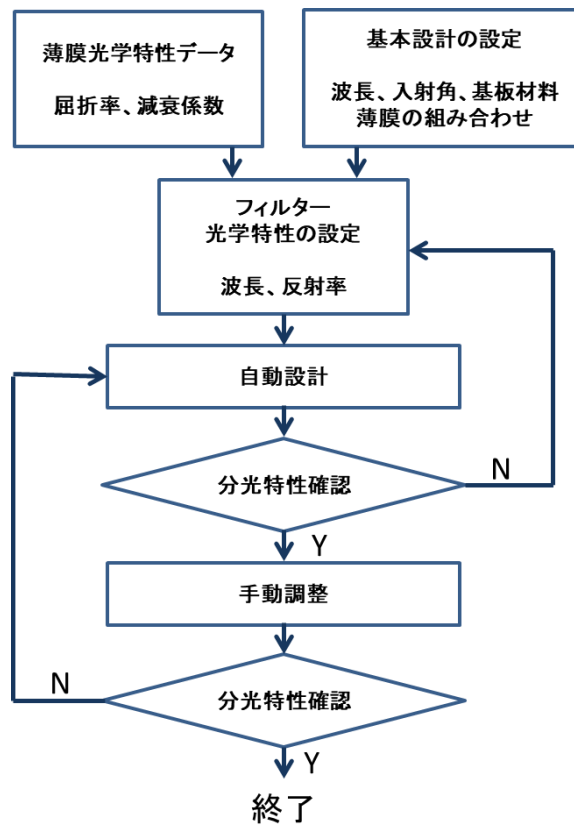


図 416 光学フィルタ設計フロー

本研究では、二酸化ハフニウム (HfO_2) と二酸化ケイ素 (SiO_2) を薄膜材料として選択した。どちらの材料も深紫外域まで透過帯域があり、波長 248 nm 用ミラーの製作に利用されている。実際に成膜した光学薄膜の屈折率分散特性を図 417 に示す。 HfO_2 薄膜は可視域において約 1.8 の屈折率をもち、短波長になるに従い高くなり、波長 213 nm においては約 2.1 になると見積もっている。一方、 SiO_2 薄膜の屈折率は大きな分散特性を示していない。そのため、波長 213 nm においても約 1.5 と見積もり計算した。短波長域における消衰係数も考慮する必要がある。しかしながら、どちらの薄膜も波長 250 nm 以上では消衰係数は得られなかった。 HfO_2 (バルク材料) については計算ソフトのデータベースに深紫外域まで消衰係数が掲載されていた。図 418 にデータベース上の減衰係数と、成膜した HfO_2 薄膜の消衰係数を示した。バルク材料では波長 500 nm より短波長では徐々に消衰係数が増加し、波長 250 nm では 0.00154 であった。多層膜設計では、消衰係数の有無について比較をおこなった。

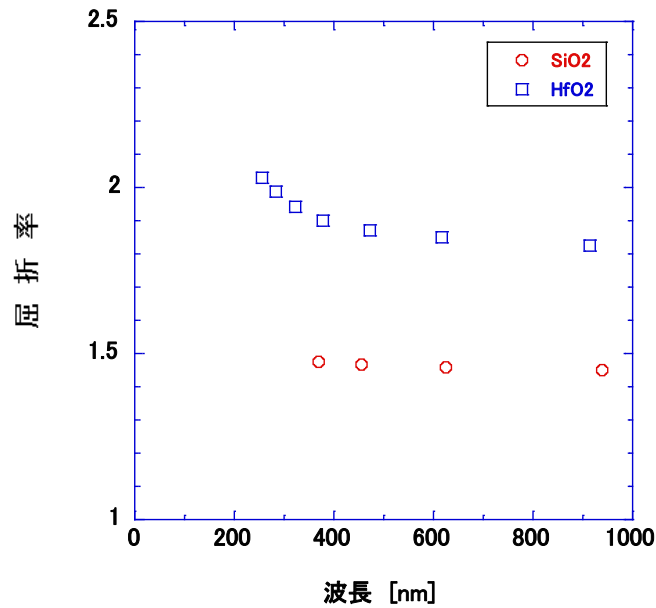


図 417 設計に使用した光学薄膜の屈折率

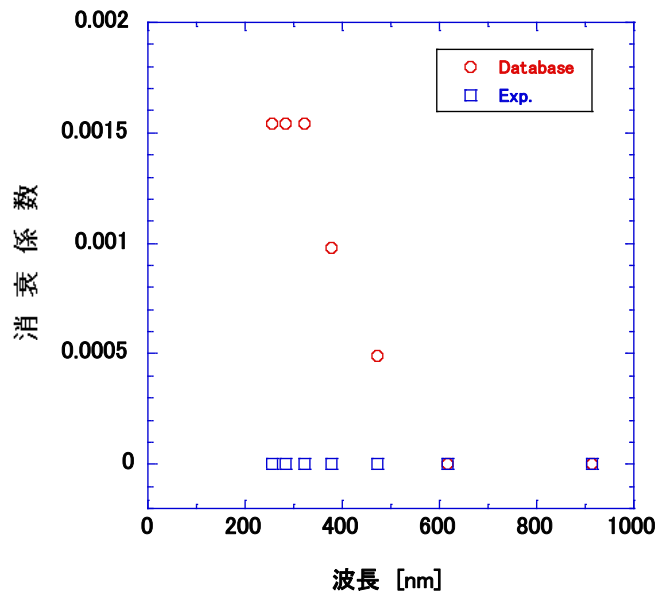


図 418 HfO₂材料の消衰係数

図 419 に波長 213 nm 用 45° ミラーの分光反射特性を示す。ミラーの基本多層膜構成は、設定波長に対して 4 分の 1 になる光学膜厚（物理膜厚と屈折率の積）層を積層することにより得られ、合成石英ガラス基板の上に HfO₂ と SiO₂ を 33 層積層した時の結果である。HfO₂ 薄膜の吸収による影響を確認するために、(a) 吸収無し、(b) 吸収ありを示した。結果、33 層積層することにより、HfO₂ に吸収がなければ、波長 213 nm において P 偏光でも反射率 99.93% が得られることが分かった。しかし、HfO₂ 薄膜の吸収が増加すると、P 偏光で 99.17%、S 偏光でも 99.69% まで反射率は低下することが分かった。積層数を増加することにより反射率は

高くなるが、同時に吸収も増加することになるので、大幅な反射率向上は期待できない。そのため、吸収のある HfO_2 層の層数、厚さを抑えた新しい設計が必要となる。

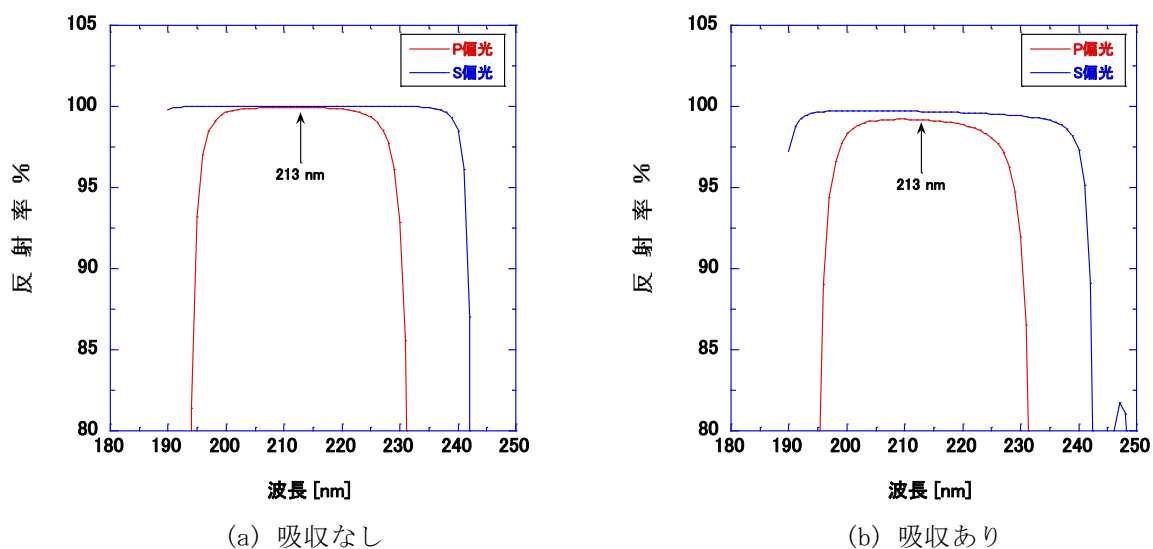


図 419 213nm 用 45° ミラーの分光反射特性 (設計値)

図 420 に波長 223 nm 用バンドパスフィルタの分光反射特性を示す。誘電体多層膜フィルタは各層の境界から振幅反射 (波) を重ね合わせ、打ち消すことにより特性が得られる。振幅反射が重なるように位相を調整することにより先述の高反射率ミラーが設計可能である。多層膜ミラーの位相と別の多層膜ミラーの位相を重ねれば更に高反射率となるが、逆に打ち消すような位相の多層膜ミラーを重ねると反射率は基板表面反射率まで低下する。同じ積層構造であっても波長によって位相が異なるため、上記の振幅反射の打ち消しは特定の波長のみで成立する。2つの多層膜ミラーを積層するとき間に位相を反転するように設定波長の2分の1の光学膜厚層をはさみ込んだ。1つのミラーの積層数が13層の場合と、21層の場合について計算した反射分光特性の結果である。(a)は HfO_2 薄膜に吸収がない場合、(b)は吸収がある場合の結果である。吸収がない場合では、層数に関係なく指定の波長 223 nm の反射率は 4.34% になった。これは石英ガラスの屈折率から求まる表面反射率に一致する。しかし、層数 13 層の時の 50% 反射率の波長幅は約 0.8 nm に対して、層数 21 層では約 0.1 nm であり、層数が多い方が高い分解能で光を選択できることが分かる。しかし、 HfO_2 薄膜の吸収が増加すると、層数 13 層の 223 nm における反射率は 10.78% に約 2 倍反射率が増加するのに対して、層数 21 層では 57.78% と急激に増加した。これは選択した波長 223 nm の光の透過光量が低下することを意味している。周りの光との分離は波長選択幅とともに光強度の比で決まるため、S/N 比が大きく低下することになる。結果として、最適なバンドパスフィルタの層数は、周りの光の強度や波長分解能によって調整する必要がある。

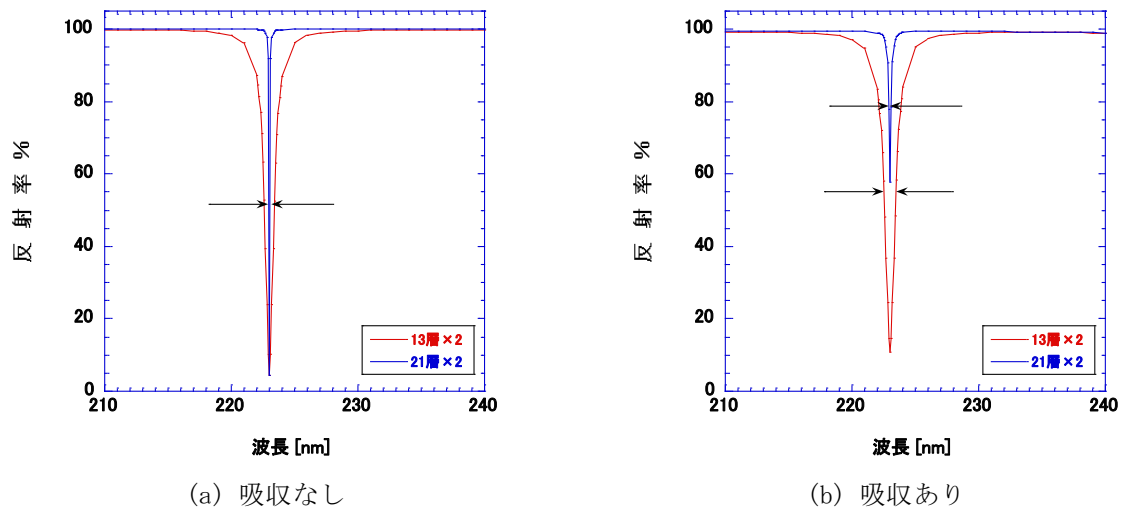


図 420 波長 223 nm 用バンドパスフィルタの分光反射特性（設計値）

ラマン散乱光は励起光に比べて光強度が低いため、散乱光を計測するためには励起光を分離する必要がある。分離する方法はプリズムや回折格子などいくつかの方法があるが、長波長透過フィルタは検出器前に設置するだけで分離が可能であることから簡便である。図 421 に波長 214 nm より長い波長を透過するように設計した長波長フィルタの分光透過特性を示す。設計層数を 51 層と 71 層と比較した。層数に関わらず 214 nm より長い波長では約 95%以上の透過率を維持できている。波長 210~220 nm だけを詳細に計算した結果を図 422 に示す。層数の違いにより透過率変化の立ち上がりが異なることが分かる。透過率 10~90%の波長幅を求めると、層数 51 層の場合には約 1.8 nm、層数 71 層では約 1.0 nmであった。また層数 51 層では 214 nm 以下の波長でも僅かに透過することに注意しなければならない。結果、分離する波長の差が小さい場合には、膜層数を増加し透過率変化が急激になるように設計する必要がある。

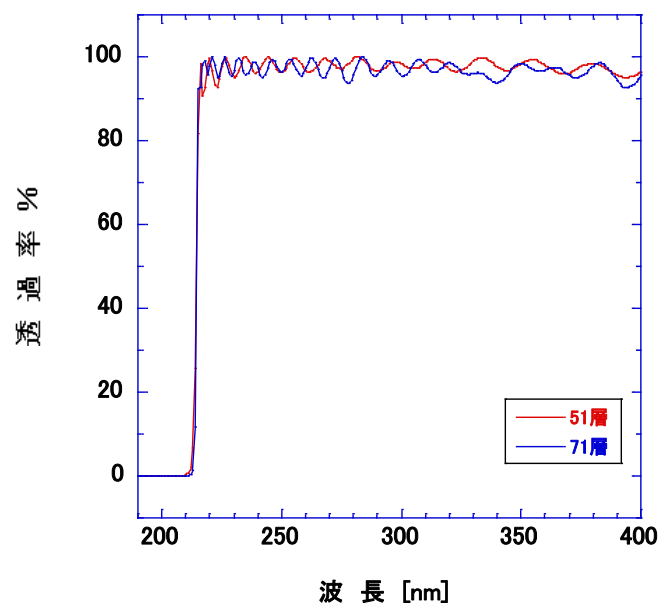


図 421 波長 214nm 長波長透過フィルタの分光透過率特性（計算値）

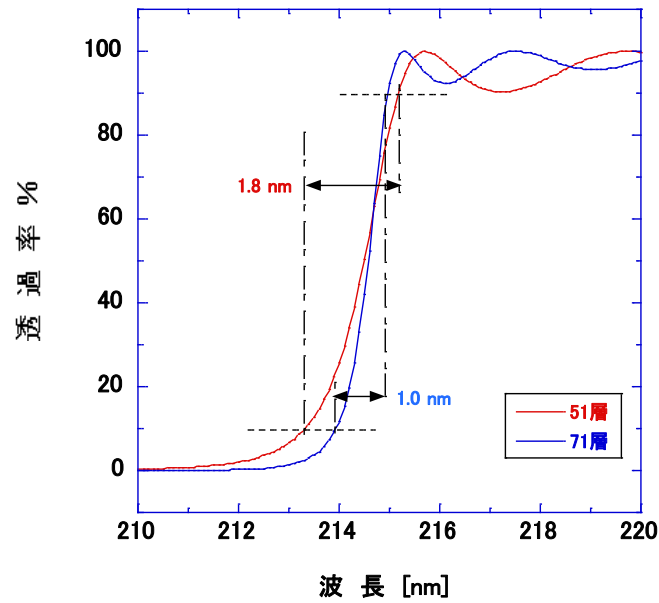


図 422 波長透過フィルタの詳細分光透過特性 (210~220 nm)

実施項目7 小型微量有害物質共鳴ラマン計測装置の機能検証と評価

7-1 小型微量有害物質共鳴ラマン計測装置の製作

実施項目 5 において開発した小型受光系と実施項目 6 において開発した小型波長可変レーザー光源を用いて小型微量有害物質共鳴ラマン計測装置を製作した。製作した装置の外観を図 423 に、仕様を表 63 に、それぞれ示す。



図 423 小型微量有害物質共鳴ラマン計測装置の外観

表 63 小型微量有害物質共鳴ラマン計測装置の仕様

装置全体	
LIDAR arrangement	coaxial / biaxial
Size (L×W×H)	1550×1400×1150mm
Weight	400 kg
光源 (深紫外波長可変レーザーシステム) : LOTIS TII 社製 LS-2134N, LT-2211N-FP, HG-TF Unit	
Pulse energy	3.4 mJ @FHG
Pulse duration(FWHM)	<8 ns
Laser linewidth(FWHM)	5 pm / 1.1 cm ⁻¹ @FHG
Beam diameter	1.5 mm
Jitter	1.0 ns
Size (L×W×H)	945×1395×1065 mm
望遠鏡	
Optical design	Cassegrain telescope
Primary mirror diameter	300 mm
Secondary mirror diameter	86.4 mm
Focal length	10 m - Infinity
Wavelength resolution	0.42 nm
Sampling rate	111 Hz
Focus	Secondary mirror electric remote control
Size (L×W×H)	605×1310×1134 mm
Weight	88.8 kg
分光器 : Princeton Instruments 社製 IsoPlane160	
Focal length	203 mm
Aperture ratio	F / 3.5
Usable wavelength range	190 nm to mid-IR
CCD resolution (With 2400 grooves/mm grating)	0.015 nm
Grating size	40×40 mm
Wavelength accuracy	±0.2 nm
Wavelength repeatability	±0.05 nm
Drive step size	0.005 nm
Size (L×W×H)	216×235×204 mm
Head weight	7 kg
光検出器 : Princeton Instruments 社製 PI-MAX4 : 1024EMB	
CCD imager sensor	e2v CCD 201, Scientific grade Back-illuminated CCD
CCD format	1024×1024 imaging pixels 13.0×13.0 μm pixels
Intensifiers available	18 mm
Method of coupling to the CCD	1:1 fiber optic
Intensifier type	Gen II -UV, Gen III -HBf
Size (L×W×H)	114×273×114 mm
Head weight	5 kg

以下に述べる計測試験では、レーザヘッドから出射したレーザを望遠鏡の中心まで高反射ミラーで引き回した後ターゲットへ照射する coaxial 型ライダとして調整し、実験を行った。

7-2 小型計測装置による SO₂ の遠隔計測

屋内にて遠隔計測試験の可能な空間を確保し、ターゲットまでの離隔距離を 15 m とした遠隔計測試験を実施した。小型微量有害物質共鳴ラマン計測装置による遠隔計測試験の実施状況を図 424 に示す。



図 424 小型微量有害物質共鳴ラマン計測装置による遠隔計測試験の実施状況

SO₂ の遠隔計測試験に使用したガス放出系を図 425 に示す。SO₂ は N₂ ベース標準ガスを用意し、100% N₂ と混合して濃度を調節した後、幅 1×4 cm のスリット状の出口から鉛直方向に大気放出される。放出されたガスは上部のダクトから吸引し、屋外へ排気処理する構造とした。

離隔距離 15 m における SO₂ の遠隔計測試験結果を図 426 に示す。計測時の SO₂ 濃度は 2 ppm である。SO₂ の紫外吸収スペクトルを参考に選定した 3 種類の励起波長（吸収の極大波長：top、吸収の極小波長：bottom、中間の波長：middle）に波長可変レーザを調整し、遠隔計測性能及び共鳴ラマンスペクトルの励起波長依存性を評価した。

計測時の検出器設定は、ICCD カメラのゲート時間幅 4 ns、光学スリット幅 50 μm、積算 5 回、平均化 20 回とした。計測時のレーザパルスエネルギーは、0.5～0.8 mJ であった。

図 4 の結果からは、SO₂ の共鳴ラマンスペクトル強度の顕著な励起波長依存性が認められる。吸収極大波長（211.76 nm）励起の場合には、濃度 2 ppm の SO₂ の明瞭なラマンスペクトルが確認できる。

以上の計測結果から、製作した小型微量有害物質共鳴ラマン計測装置により、離隔距離 15 m の屋内環境下において、2 ppm 以下の SO₂ が遠隔検知可能であることを実証した。

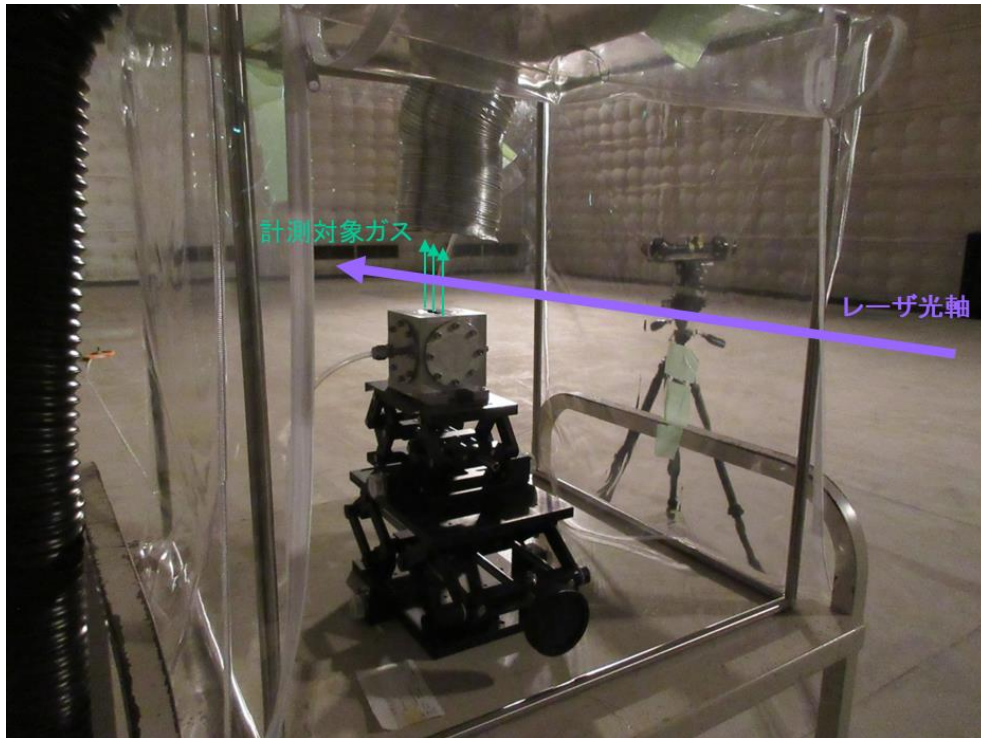


図 425 遠隔計測試験に使用したガス放出系

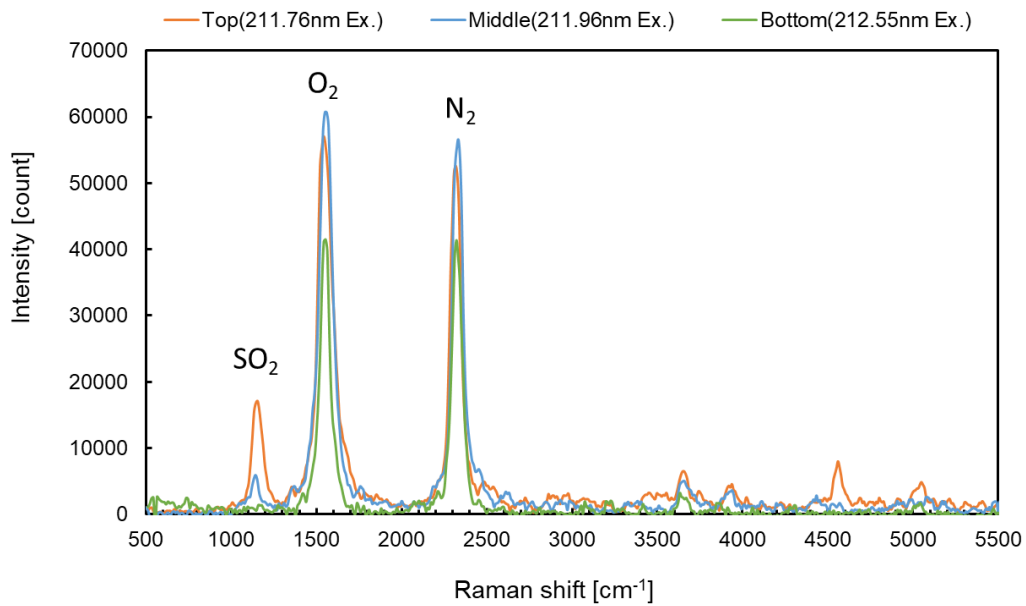


図 426 小型装置による SO₂ 遠隔計測試験結果 (15 m、2 ppm)

7-3 小型計測装置による NH₃ の遠隔計測

SO₂ の場合と同様の実験系を構築し、NH₃ (アンモニア) の遠隔計測試験を行った。波長可変レーザーの発振波長を NH₃ の吸収極大波長である 212.6 nm に調整し、15 m 遠方の NH₃ ガスに対して照射した。NH₃ の濃度は 200 ppm に設定した。計測結果を図 427 に示す。

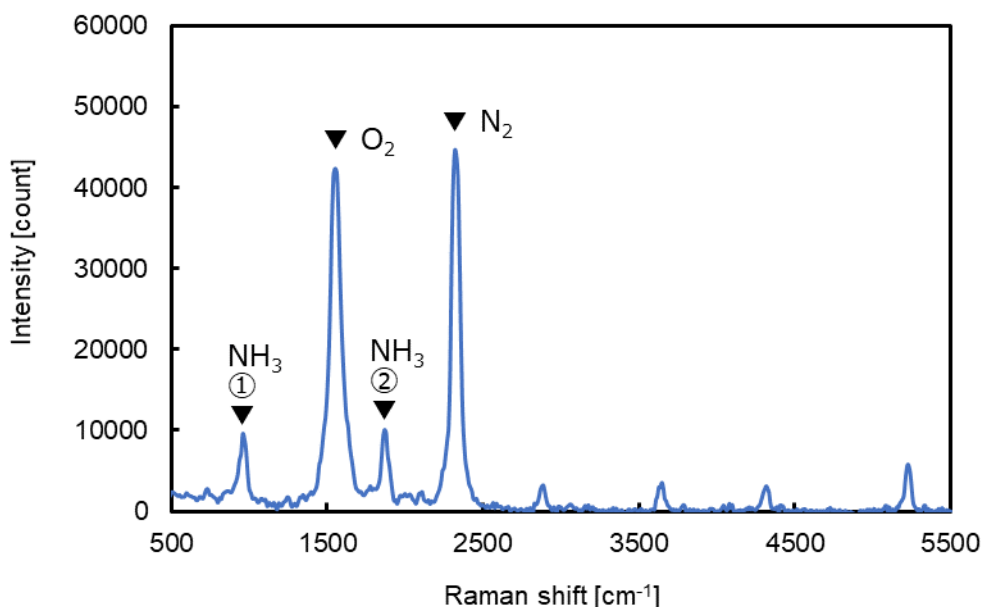


図 427 小型装置による NH₃ 遠隔計測試験結果 (15 m、200 ppm)

950 cm⁻¹ 付近、1900 cm⁻¹ 付近に見られるピークは NH₃ の共鳴ラマンスペクトルである。SO₂ と比較すると NH₃ は共鳴効果によるスペクトル強度の増強率が低いため感度は低下するものの、15 m で 200 ppm 以下の濃度が小型計測装置によって検知可能であることを実証した。

次に、ICCD カメラのゲートタイミングを掃引し、図 427 に図示した 4 つのピークについて、距離方向の強度依存性を計測した結果を図 428 に示す。望遠鏡の焦点距離は 15 m の位置に固定して計測を行った。

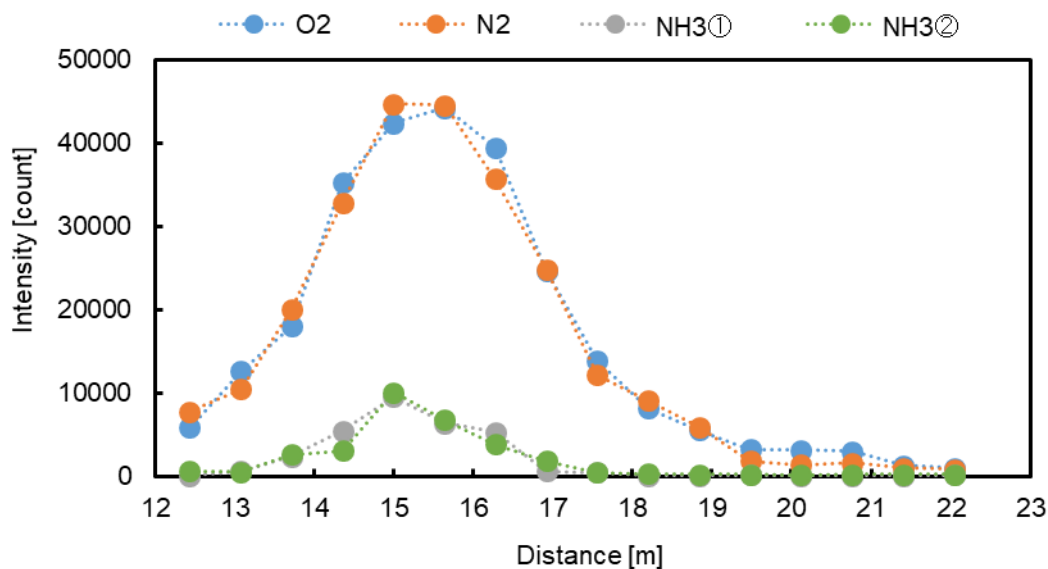


図 428 ラマンスペクトルピーク強度の距離依存性

本装置では、望遠鏡の焦点距離を可変することによって効率的に特定の離隔距離からのラマン散乱光を集光し高感度に検出する光学設計を取っているため、大気成分である酸素と窒素のスペクトル強度についても焦点位置を中心とする強度分布を示す。図 428 の結果から、大気成

分のラマンスペクトルが設計通り 15 m を中心とした強度分布を示すことを確認した。アンモニアの共鳴ラマンスペクトルについては、主にレーザーのパルス幅によって計測における距離分解能が決まる。パルス幅の仕様値 8 ns 以下から算出した距離分解能は 1.2 m 以下となり、図 428 の結果は計算値よりもやや広がってはいるが、ガス放出点である 15 m の位置を中心とする強度分布が得られており、大気放出された NH₃ の距離方向の濃度分布を計測可能であることが確認できた。

7-4 小型計測装置による爆発物擬剤の遠隔計測

小型微量有害物質共鳴ラマン計測装置を使用して、爆発物擬剤の遠隔計測試験を行った。フィールド試験と同様に 2 枚の石英ガラス板でサンプルを挟み、15 m の距離に設置して計測を行った。計測に使用したサンプルの外観を図 429 に示す。

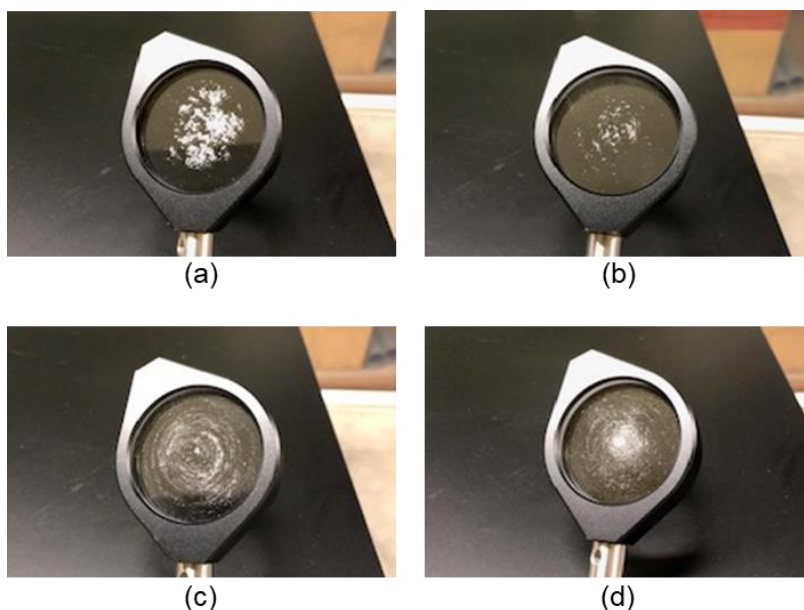


図 429 計測した爆発物擬剤サンプルの外観 (a) 亜硝酸ナトリウム 20 mg、(b) 亜硝酸ナトリウム 2 mg、(c) ペンタエリスリトール 2 mg、(d) ヘキサメチレンテトラミン 2 mg

各サンプルは、それぞれ 20 mg, 2 mg, 0.5 mg の三種類の量で用意した。サンプル量が微量になると均一に広げることが難しくなるため、サンプル量 0.5 mg の場合には、ラマン不活性の白色粉末であるフッ化カルシウム (CaF₂) をバッファとして使用し、擬剤粉末と混合したものを計測に使用した。

小型計測装置による爆発物擬剤の遠隔計測結果を図 430 に示す。3 種類とも、極めて明瞭な共鳴ラマンスペクトルを得ることができた。赤色の下向き矢印で示したピークが共鳴ラマンスペクトルである。それぞれ 0.5 mg の場合でも識別可能な強度のスペクトルが観測されている。

以上の結果から、製作した小型微量有害物質共鳴ラマン計測装置により、15 m の離隔距離において、0.5 mg 以下の爆発物擬剤を検知・識別できることを実証した。

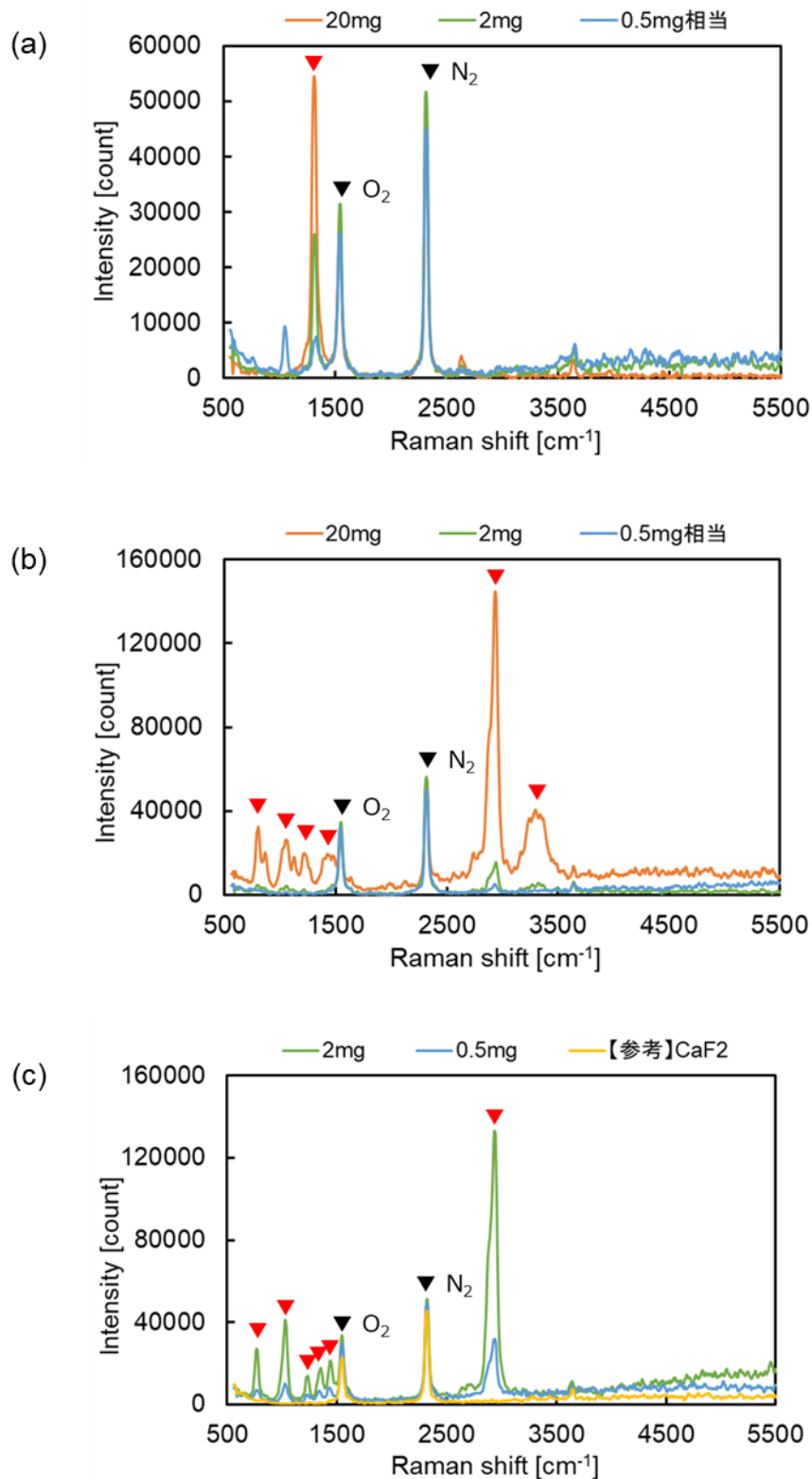


図 430 小型計測装置による爆発物擬剤の遠隔計測結果
 (a)亜硝酸ナトリウム、(b)ペンタエリスリトール、(c)ヘキサメチレンテトラミン

7-5 フィールド試験結果との比較及び装置小型化の実現性評価

小型共鳴ラマンライダシステムを製作し、ラボ内において機能評価試験を行った結果を基に、小型化した場合における各種物質の検出限界の評価を行った。実施項目 4 の場合と同様に、レー

ザのパルス幅相当の範囲或いはそれ以上の範囲に対象物質が滞留している場合（5 nm、1.5 m 程度）を想定して検出限界を見積もった。表 64 に評価結果を示す。なお、No. 13～15 の爆発物擬剤については、実施項目 4 と同様にサンプルの微量制御の問題により実験結果のバラつきが大きいいため、検出できた最小量に基づき提示した。

表 64 小型微量有害物質共鳴ラマンライダシステムの検出限界評価結果

No.	分子種	状態	分類	RR スペクトルの 観測 (増強の有無) ○：あり △：弱い	ラマン信号の 増強率	検出限界 (3σ 法)
						※滞留幅 1.5 m (パルス 幅) 程度 50 m
1	SO ₂	気体	大気汚染物質	○	10 ⁴ 以上	40ppb
2	NH ₃	気体	悪臭物質	○	10 ⁴ 程度	160ppb
3	NO	気体	大気汚染物質	○ (共鳴蛍光)	共鳴蛍光 (10 ⁴ 以上)	40ppb
4	O ₂	気体	大気成分	△	10 ² 程度	2.6ppm
5	O ₃	気体	殺菌剤	○	10 ³ 程度	1.6ppm
6	COS	気体	大気汚染物質	○	10 ⁴ 以上	60ppb
7	エタノール	気体	揮発性有機化合物	○	10 ³ 程度	12ppm
8	メタノール	気体	揮発性有機化合物	○	10 ³ 程度	20ppm
9	アセフェート	液体	有機リン系農薬	△	10 ³ 程度	0.4%
10	DMMP	液体	有機リン系化合物 (神経剤擬剤)	○	10 ³ 程度	300ppm
11	DMMP	気体	有機リン系化合物 (神経剤擬剤)	○ (P 原子発光)	原子発光	20ppm
12	亜硝酸ナトリウム	粉体	爆発物擬剤	○	10 ⁴ 程度	1.2mg
13	ペンタエリスリトール	粉体	爆発物擬剤	○	10 ⁴ 程度	1.2mg
14	ヘキサメチレンテトラミン	粉体	爆発物擬剤	○	10 ⁴ 以上	0.4mg

体積比で、約 1/2 に小型化された装置を用いても、多くの物質について 50 m の距離において ppm オーダ、或いはそれ以下の微量物質検知が可能であることが確認できた。

小型化については、求められる機能を幾つかのパターンに分類し、実現性や小型化の程度を考慮することができる。

- ・ 高感度、50 m 程度の検知範囲、対象物質が多種に亘り、高い同定性能が要求される場合
このように、非常に高度な遠隔計測性能が要求される場合は、ビームのコリメート性能

の観点から、光源として Ti:S レーザベースの DUV 波長可変レーザの適用が妥当であり、また、受光系における望遠鏡の開口径も、一定程度の面積を確保する必要がある。したがって、現時点で、本機能検証試験の場合と比較して大幅な装置の小型化は困難であるものと考えられる。

- ・ 高感度、30 m 程度の検知範囲、対象物質が多種に亘り、同定性能が要求される場合
 検知距離 30 m 程度であれば、光源として Nd:YAG レーザと光パラメトリック発振器で構成される、小型 OPO 方式 DUV 波長可変レーザの適用が可能となる。比較的ビーム拡がり角が大きいものの、コリメートは可能である。これによって、本機能検証試験の場合と比較して 1/2~1/3 程度の装置の小型化が可能であると見積もられる。
- ・ 高感度、10 m 程度の検知範囲、対象物質を 1 種~数種に固定した場合
 この場合、光源に単一波長を発振するレーザ装置の仕様が可能となり、近年汎用的に使用されている、マイクロチップ DPSS-L と呼ばれる超小型パルスレーザが適用できる。また近距離であれば望遠鏡の口径を大幅に縮小することが可能であるため、全体として大幅なサイズダウンが実現でき、本機能検証試験の場合と比較して 1/10 程度の小型化が可能であると見積もられる。この点については 4. 1 において装置の仮作と評価試験結果について述べる。

実施項目8 プロジェクトの総合的推進

8-1 研究機関の相互連携

各研究機関相互の連携を図るため、定期的に研究推進会議(研究チーム 3 者による)、連携会議(研究チーム 2 者による)を設け、進捗管理や緊密な情報連携を行い、円滑な研究推進に努めた。特に 2020 年度以降は新型コロナウイルス感染症の影響により、対面での会議開催が困難となったが、WEB 会議を積極的に活用し、情報連携を行った。表 65 に会議設置実績を示す。

表 65 会議設置実績

年度	研究推進会議	連携会議
2017	3 回	0 回
2018	6 回	2 回
2019	6 回	1 回
2020	5 回	1 回
2021	6 回	0 回

8-2 成果の公表

本研究により得られた成果について、海外学術誌への投稿を 2 件実施し、両者について、掲載が決定した。また、研究期間中に国内学会における発表を 20 件、国際会議における発表を 6 件、その他講演を 2 件、展示会における技術公開を 2 件実施し、成果の積極的な公表に努めた。

参考文献

- [1] T Fujii and T. Fukuchi eds. : “Laser remote sensing”, CRC Press, Florida (2005)
- [2] 菊川知之, 木村 潔, 鈴木敏行, 森 浩, 鮫島隆博: 「レーザ方式の遠隔型ガス検知器」, アンリツテクニカル, No.82 (2006)
- [3] D.G. Andrews : “An introduction to atmospheric physics”, Cambridge University Press, New York (2000)
- [4] C. Weitkamp ed. : “Lidar”, Springer, New York, pp.241-276 (2004)
- [5] H. Ninomiya, S. Yaeshima, K. Ichikawa and T. Fukuchi : “Raman lidar system for hydrogen gas detection”, Opt. Eng., Vol.46, No.9, 094301 (2007)
- [6] I. Asahi and H. Ninomiya : “Measurement of concentration distribution of hydrogen gas flow by measuring the intensity of Raman scattering light”, IEEJ Trans EIS, Vol.131, No.7, pp1309-1314 (2011)
- [7] I. Asahi, S. Sugimoto, H. Ninomiya, F. Shimokawa, H. Takao, F. Oohira, Y. Tsutsui, H. Hayashi and T. Konno : “Compact optical multi-gas sensors using micromachining technology [II] : Characteristics of Raman scattering gas sensor and ultraviolet absorption spectroscopy gas sensor”, IEEJ Trans SM, Vol.133, No.9, pp.260-266 (2013)
- [8] J.J. Laserna : “Modern techniques in Raman spectroscopy”, p.22, John Wiley & Sons, New York (1996)
- [9] A. Weber : “Raman spectroscopy of gases and liquids”, p.205, Springer-Verlag, Berlin Heidelberg New York (1979)
- [10] The MPI-Mainz UV/VIS spectral atlas of gaseous molecules of atmospheric interest, http://satellite.mpic.de/spectral_atlas
- [11] primoScan OPO spec sheet, Spectra-Physics
- [12] S.L. Shapiro ed. : “Ultrashort light pulses picosecond techniques and applications”, Springer, Berlin, Heidelberg (1977)
- [13] E. Sahar and D. Treves : “Excited singlet-state absorption in dyes and their effect on dye lasers”, IEEE J. Quant. Elec., Vol.13, Issue 12, pp.962-167 (1977)
- [14] PrecisionScan spec sheet, Spectra-Physics
- [15] M. Maeda : “Laser dyes : Properties of organic compounds for dye lasers”, Academic Press, Massachusetts (1984)
- [16] 前田三男: 「レーザー技術に使える色素とその活用」, 色材協会誌, 54 巻, 5 号, pp.296-308 (1981)
- [17] J. Haase and M. Winnewisser : “Strukturbestimmung von Schwefeldioxid mit Hilfe der Elektronenbeugung an Gasen”, Zeitschrift für Naturforschung A, 23a, pp.61-64 (1968)
- [18] Y. Morino, Y. Kikuchi, S. Saito and E. Hirota : “Equilibrium structure and potential function of sulfur dioxide from the microwave spectrum in the excited vibrational state”, Journal of Molecular Spectroscopy, Vol.13, Issues 1-4, pp.95-118 (1964)
- [19] 日本化学会 編: 「化学便覧基礎編 改訂 3 版」, 丸善, 東京, p. II-651 (1984)
- [20] L. Boudreaux and US Army : “FM 3-11.9 Potential military chemical/biological agents and compounds”, Independently published (2021)
- [21] 小池重喜: 「日露戦争と下瀬火薬システム」, 高崎経済大学論集, 第 49 巻, 第 1 号, pp.1-16 (2006)
- [22] かのよしのり: 「戦場に行くなら この銃を持っていけ!」, パンダ・パブリッシング, 東京 (2017)
- [23] 日本工業規格 JIS K 4827 (2004)
- [24] 香川県砕石事業協同組合 編: 「火薬類取扱保安責任者試験受験用テキスト 完全対策」, 香川県砕石事業協同組合, 香川 (2016)

- [25] 防衛省仕様書「擬爆筒，地上破裂」DSP Y 3103E (2012)
- [26] 日本工業規格 JIS K 4800 (2000)
- [27] 越光男：「国立研究開発法人科学技術振興機構 2005～2007 年度重要課題解決型研究『テロ対策のための爆発物検出・処理統合システムの開発』事後評価」
- [28] 労働安全衛生法施行令 別表第一 危険物 (1972)
- [29] 防衛省規格 弾薬用語 NDS Y 0001D (2009)
- [30] J. Vattulainen, L. Wallenius, J. Stenberg, R. Hernberg and V. Linna : “Experimental determination of SO₂, C₂H₂, and O₂ UV absorption cross sections at elevated temperatures and pressures” , Applied Spectroscopy, Vol.51, Issue 9, pp.1311-1315 (1997)
- [31] B.M. Cheng, H.C. Lu, H.K. Chen, M. Bahou, Y.P. Lee, A.M. Mebel, L.C. Lee, M.C. Liang and Y.L. Yung : “Absorption cross sections of NH₃, NH₂D, NHD₂, and ND₃ in the spectral range 140-220 nm and implications for planetary isotopic fractionation” , The Astrophysical Journal, Vol.647, No.2, pp.1535-1542 (2006)
- [32] C. Dentingera, M.W. Mabrya and E.G. Roya : “Detection of chemical warfare simulants using Raman excitation at 1064 nm” , Proc. of SPIE, Vol.9101, Next-Generation Spectroscopic Technologies VII, 91010T (2014)
- [33] S.D. Christesen, J.P. Jones, J.M. Lochner and A.M. Hyre : “Ultraviolet Raman Spectra and Cross-Sections of the G-series Nerve Agents” , Applied Spectroscopy, Vol.62 Issue 10, pp.1078-1083 (2008)
- [34] A.B. Butrow, J.H. Buchanan and D.E. Tevault : “Vapor pressure of organophosphorus nerve agent simulant compounds” , Journal of Chemical & Engineering Data, Vol.54, Issue 6, pp.1876-1883 (2009)
- [35] 近藤 裕之, 相本 道宏, 我妻 和明：「鉄鋼製造プロセス最適制御に向けた原子発光分光分析」, 鉄と鋼, Vol.100, No.7, pp.846-856 (2014)
- [36] W.H. Nelson, R. Manoharan and J.F. Sperry : “UV resonance Raman studies of bacteria” , Applied Spectroscopy Reviews, Vol.27, Issue 1, pp67-124 (1992)
- [37] R.A. Dalterio, W.H. Nelson, D. Britt and J.F. Sperry : “An ultraviolet (242 nm Excitation) resonance Raman study of live bacteria and bacterial components” , Applied Spectroscopy, Vol.41, Issue 3, pp.417-422 (1987)
- [38] E. Ghiamati, R. Manoharan, W.H. Nelson and J. Sperry : “UV resonance Raman spectra of bacillus spores” , Applied Spectroscopy, Vol.46, Issue 2, pp.357-364 (1992)
- [39] R. Manoharan, E. Ghiamati, R.A. Dalterio, K.A. Briton, W.H. Nelson and J.F. Sperry : “UV resonance Raman spectra of bacteria, bacterial spores, protoplasts and calcium dipicolinate” , Journal of Microbiological Methods, Vol.11, Issue 1, pp.1-15 (1990)
- [40] E.C. López-Diez and R. Goodacre : “Characterization of microorganisms using UV resonance Raman spectroscopy and chemometrics” , Analytical Chemistry, Vol.76, Issue 3, pp.585-591 (2004)
- [41] 中込 修 監：「標準微生物学 第13版」, 医学書院, 東京, p.134 (2018)
- [42] 柄久保郁夫, 安田陽子, 小塚諭, 藤田祐子：「芽胞（細菌孢子）の微細構造」, 電子顕微鏡, Vol.23, No.1, pp.9-17 (1988)
- [43] J. Grun, J. Bowles, D. Gillis, P. Kunapareddy, R. Lusford, C.K. Manka, S. Nikitin and Zheng Wang : “Tunable-multi-wavelength resonance-Raman detection of bacteria and chemicals in complex environments” , Proc. of SPIE, Vol.7687, Active and Passive Signatures, 768706 (2010)
- [44] N. Kunapareddy, J. Grun, R. Lunsford, S. Nikitin, Z. Wang and David Gillis : “Multiwavelength resonance Raman characterization of the effect of growth phase and culture medium on bacteria” , Applied Spectroscopy, Vol.69, Issue 8, pp.966-971 (2015)

- [45] C. Manka, J. Grun, D. Zabetakis, S. Nikitin, G. Comanescu, J. Bowles and D. Gillis, “A swept wavelength optical resonant Raman detector for bio-detection”, American Physical Society, Joint Fall Meeting of the Texas Sections of the APS and AAPT; Zone 13 of SPS, abstract id. B5.001 (2007)
- [46] 近内亜紀子, 浅地哲夫, 小田野直光: 「核四重極共鳴を用いた爆薬検知技術の開発」, 海上技術安全研究所報告, 第10巻, 第2号, pp.61-65 (2010)
- [47] A. Ianoul, T. Coleman and S.A. Asher : “UV Resonance Raman Spectroscopic Detection of Nitrate and Nitrite in Wastewater Treatment Processes”, Analytical Chemistry, Vol.74, No.6, pp.1458-1461 (2002)
- [48] S. Eto, Y. Ichikawa, M. Ogita and I. Asahi : “Design of light receiver system for measurement of resonance Raman spectra in deep ultraviolet wavelength region”, Proc. SPIE 11160, Electro-Optical Remote Sensing XIII, 111600G (10 October 2019); <https://doi.org/10.1117/12.2532521>
- [49] S. Eto, Y. Ichikawa, M. Ogita, S. Sugimoto and I. Asahi : “Standoff detection system using Raman spectroscopy in the deep-Ultraviolet wavelength region for the detection of hazardous gas”, Applied Spectroscopy (2022); <https://doi.org/10.1177/00037028221094632>
- [50] R. Nebuloni : “Empirical relationships between extinction coefficient and visibility in fog”, Applied Optics, Vol.44, Issue 18, pp.3795-3804 (2005)
- [51] A. Bucholtz : “Rayleigh-scattering calculations for the terrestrial atmosphere”, Applied Optics, Vol.34, Issue 15, pp.2765-2773 (1995)
- [52] D. Blackie, J.C. Pickering, J. Rufus, A. Thorne, R. Blackwell-Whitehead, G. Stark and P. L. Smith : “High resolution UV photoabsorption cross sections of SO₂ at 198 K from 213 to 325 nm”, Journal of Geophysical Research, Vol.116, E03006 (2011)
- [53] A.K. Misra, S.K. Sharma, T.E. Acosta, J.N. Porter and D.E. Bates : “Single-pulse standoff Raman detection of Chemicals from 120 m distance during daytime”, Applied Spectroscopy, Vol.66, Issue 12, pp.1279-1285 (2012)
- [54] A.J. Hopkins, J.L. Cooper, L.T.M. Profeta and A.R. Ford : “Portable deep-ultraviolet (DUV) Raman for standoff detection”, Applied Spectroscopy, Vol.70, Issue 5, pp.861-873 (2016)
- [55] J.J. Olivero and R.L. Longbothum : “Empirical fits to the Voigt line width: A brief review”, Journal of Quantitative Spectroscopy and Radiative Transfer, Vol.17, Issue 2, pp.233-236 (1977)
- [56] T. Hastie, R. Tibshirani and J. Friedman : “The elements of statistical learning: Data mining, inference, and prediction, 2nd Ed.”, Springer-Verlag, Berlin (2009)
- [57] C.L. Lawson and R. J. Hanson : “Solving Least Squares Problems”, Prentice Hall, New Jersey, Chapter 23, p.161 (1974)
- [58] Y.Chen, P. Yuan, L. Qian, H. Zhu and D. Fan : “Numerical study on the efficient generation of 351 nm broadband pulses by frequency mixing of broadband and narrowband Nd: glass lasers”, Optics Communications, Vol.283, Issue 13, pp.2737-2741 (2010)
- [59] J. Yao and W. Sheng : “Accurate calculation of the optimum phase-matching parameters in three-wave interactions with biaxial nonlinear-optical crystals”, Journal of the Optical Society of America B, Vol.9, Issue 6, pp.891-902 (1992)
- [60] J.Q. Yao and T.S. Fahlen: “Calculations of optimum phase match parameters for the biaxial crystal KTiOPO₄”, Journal of Applied Physics, Vol.55, Issue 1, pp.65-68 (1984)
- [61] 鈴木伸、菊池眞一 : 「大気汚染の化学的諸問題」, 生産研究, 20巻, 2号, pp.52-64 (1968)
- [62] B. Parsons, L.J. Butler, D. Xie and H. Guo : “A combined experimental and theoretical study of resonance emission spectra of SO₂ (\tilde{C}^1B_2)” Chemical Physics Letters, Vol.320, Issues 5-6, pp.499-506 (2000)

- [63] StellarNet, Spectrometer Models, <https://www.stellarnet.us/spectrometers/> (2022年3月25日アクセス)
- [64] B. Tatarov, N. Sugimoto, I. Matsui, D. Shin and D. Müller : “Possibilities of the multichannel lidar spectrometer technique for investigation of the atmospheric aerosols and pollutions” , Proc. SPIE 7860, Lidar Remote Sensing for Environmental Monitoring XI, 78600C (2010)
- [65] D.P. Donovan, J.A. Whiteway and A. I. Carswell : “Correction for nonlinear photon-counting effects in lidar systems” , Applied Optics, Vol.32, Issue 33, pp.6742-6753 (1993)
- [66] 気象庁 地表オゾン, https://ds.data.jma.go.jp/ghg/kanshi/ghgp/o3_trend.html (2022年3月25日アクセス)
- [67] Thorlabs ステップインデックスマルチモードファイバ, https://www.thorlabs.co.jp/Images/TabImages/FG_UGA_LGA_UCA_LCA_UEA_LEA_Attenuation_Data.xlsx (2022年3月25日アクセス)
- [68] K. Nemoto, T. Fujii, N. Goto, T. Nayuki and Y. Kanai : “Transformation of a laser beam intensity profile by a deformable mirror” , Optics Letters, Vol.21, Issue 3, pp.168-170 (1996)
- [69] A. Pettersson, I. Johansson, S. Wallin, M. Nordberg and H. Östmark : “Near real-time standoff detection of explosives in a realistic outdoor environment at 55 m distance” , Propellants, Explosives, Pyrotechnics, Vol.34, Issue 4, pp.297-306 (2009)
- [70] 荻野純平 : 「広帯域レーザー光のチャープパルス増幅に関する新手法開発とコンパクト化の研究」, 博士学位論文(大阪大学) (2015)
- [71] Z. Bai, H. Yuan, Z. Liu, P. Xiu, Q. Gao, R.J. Williams, O. Kitzler, R.P. Mildren, Y. Wang and Z. Lu : “Stimulated Brillouin scattering materials, experimental design and applications : A review” , Optical Materials, Vol.75 pp.626-645 (2018)
- [72] T. Somekawa, Y. Ichikawa, M. Ogita, S. Sugimoto, H. Chosrowjan, S. Taniguchi and I. Asahi : “Flash resonance Raman lidar for SO₂ gas leak detection” Optics Communications, Vol.513, 128083 (2022)

4. 委託業務全体の成果

4.1 計画時に想定していなかった成果（副次的成果）や、目標を超える成果

(1) 目標を大幅に上回る遠隔微量物質計測の実現

3章において述べたとおり、本研究における共鳴ラマン効果を用いたライダシステムを用いることで、当初 50 m の離隔距離での実証を目指していたところ、共鳴増強の効果が想定より強く生じたことによって、また、大気による減衰が想定よりも少なかったことによって、100 m の離隔距離での実証が可能となった。対象物質がパルス幅程度の範囲にあたる 1.5 m 以上滞留している場合、物質によっては ppb オーダの検出が可能であることを示した。ppm レベルの検出を目指した当初目標に対し、数桁もの低濃度物質検知を実現できた点で、価値のある成果が得られたと言える。

また、本手法が、深紫外波長域での計測を行うことから、通常ライダを用いた計測において必然的に課題となる背景光の影響、特に太陽光の影響がほぼ無視でき、計測への干渉が全く見られない点について実証できたことも、大きな成果である。さらに、想定よりも大気成分のライダエコー（非共鳴ラマン散乱の応答）が強く観測できたことで、これを利用した受光信号の補正が可能となった点も重要であり、これによって、簡便に且つ効果的に大気による減衰を含む感度の時間的な変化を補正できるようになった。これら 2 つの要素は、本手法が屋外での使用において強い環境耐性を有する可能性が高いことを示している。

様々な光-物質間相互作用を捉えるライダがある中で、吸収を捉える手法、蛍光を捉える手法は、物質の同定能力に課題がある一方で、本手法では、共鳴励起によって、対象物質が非共鳴励起の場合よりも特徴点の多い個性的なラマンスペクトルを示すようになる。1回の計測で共鳴ラマンスペクトルが得られ、複数回の計測で共鳴ラマン励起プロファイルが得られるため、物質の同定能力は、他の手法と比較して圧倒的に高いと言える。その優位性を備えながら、応答の強度は強く、ただし、目的の物質の応答のみを大幅に増強することができることから、混在する物質の存在による感度の低下は生じにくい。対象物質の状態を問わない点も大きな強みであり、気体、液体、固体、エアロゾル、微生物に至るまで様々な物質に適用することが可能である。本手法は微量成分を対象としており、高濃度物質が対象の場合、対象物質による自己吸収の影響を無視できなくなり、定量性能が低下するが、その場合は非共鳴ラマン散乱による計測に切替えることで、非常に広いダイナミックレンジが確保できる。

これらの成果を総じてみると、将来的に幅広い応用分野が期待できる、極めて優秀な計測手法を実現することができたと考えられる。

(2) フラッシュライダによる微量ガス可視化

3章において述べたとおり、本研究における共鳴ラマン効果を用いたライダシステムを用いることで、当初 50 m の離隔距離での実証を目指していたところ、共鳴増強の効果が想定より強く生じたことによって、また、大気による減衰が想定よりも少なかったことによって、100 m の離隔距離での実証が可能となった。対象物質がパルス幅程度の範囲にあたる 1.5 m 以上滞留している場合、物質によっては ppb オーダの検出が可能であることを示した。ppm レベルの検出を目指した当初目標に対し、数桁もの低濃度物質検知を実現できた点で、価値のある成果が得られたと言える。

共鳴励起によるラマン散乱光の増強について、本研究において実施したサンプルの多くについて生じること、また、その増強率が確認できた。これによって、従来不可能であったフラッシュ方式のライダーシステムによって1回の計測で物質の空間分布の2次元画像が得られ、露光のタイミングを変化させて複数回の計測を行い、得られた2次元画像データセットを統合することで、三次元空間分布データが画像として得られることが確認できた。フラッシュライダーは、近年、自動車の自動運転機能の実現に付随して、壁や樹木など、周辺の構造体に向けて拡大したレーザビームを照射し、その強い反射波を捉えることで物体までの距離データを収集し、空間情報をデジタルデータに変換するデバイスとして、盛んに開発がすすめられ、販売もされている技術である。物体からの反射波は微量ガス等による応答と比較して非常に強い応答であり、これを捉えることで機能するフラッシュライダーが微量物質の可視化に利用できるといった発想はこれまではできなかった。

しかし、共鳴ラマン効果の現象の解明が進むにつれ、その実現可能性が想像できる状況に至り、図 431～図 433 に示すとおり、基礎実験により微量物質の可視化が可能であることを検証することができた。本研究でも実証機を製作した、一般的な TOF (Time of Flight) 方式のライダーシステムも有効な技術ではあるが、フラッシュライダーのように、1回の計測で2次元可視化データを得ることはできない。レーザビームを空間的に掃引し、複数回の計測データを統合して多次元データを得ることができるため、可視化データを得るまでに一定の時間を要するのが現実である。フラッシュライダーは、この課題を大幅に改善することができる。また、多くのユーザが、可視化という言葉を目にしてイメージする結果は、フラッシュライダーによって得られる2次元画像のようなデータである。

今後、この成果は、各種産業における漏れ検査システムに応用できる可能性がある。また、レーザ光を拡大照射することによって、共鳴ラマン効果を用いたとしても一定の感度の低下は見込む必要があるため、フラッシュ方式と TOF 方式の併用といった装置も、より効率的に物質を探索し、定量・同定するシステムとして、開発の方向性としては重要であると考えられる。

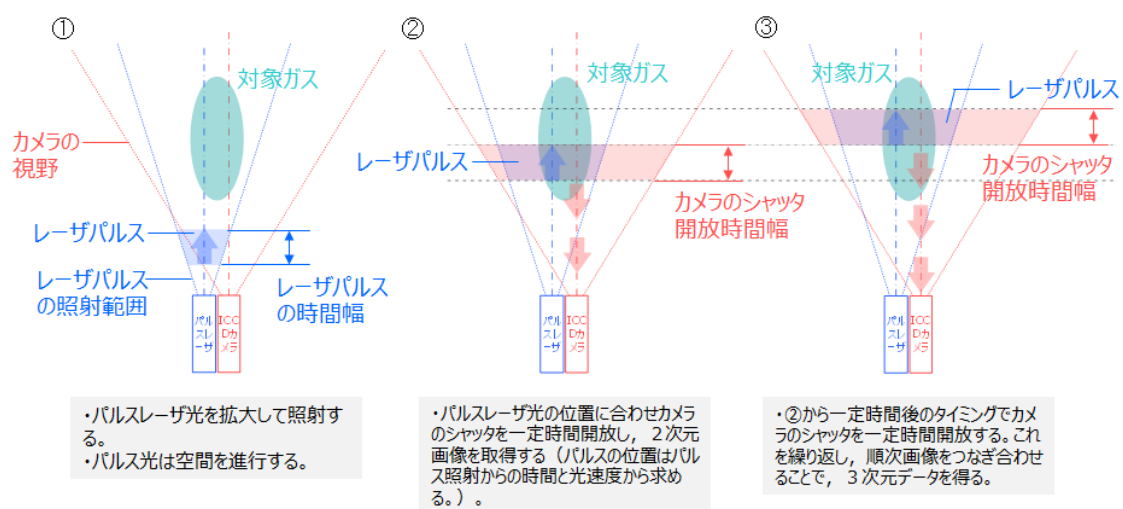


図 431 微量ガス可視化の際のフラッシュライダーの動作

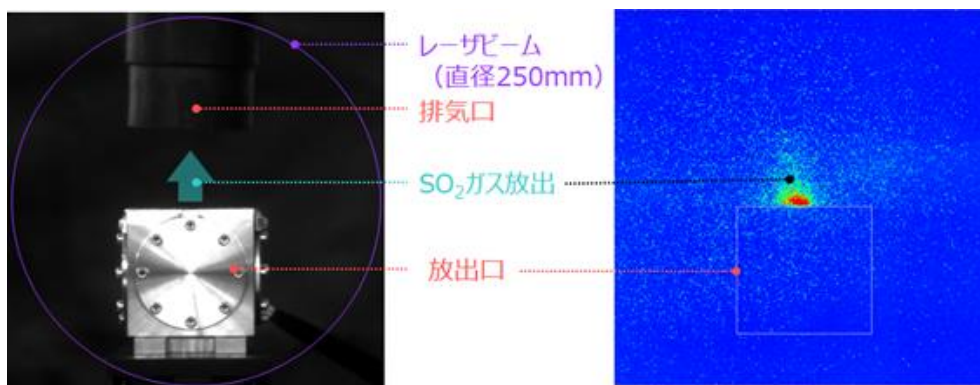


図 432 SO₂ガス（濃度 40ppm）の可視化事例

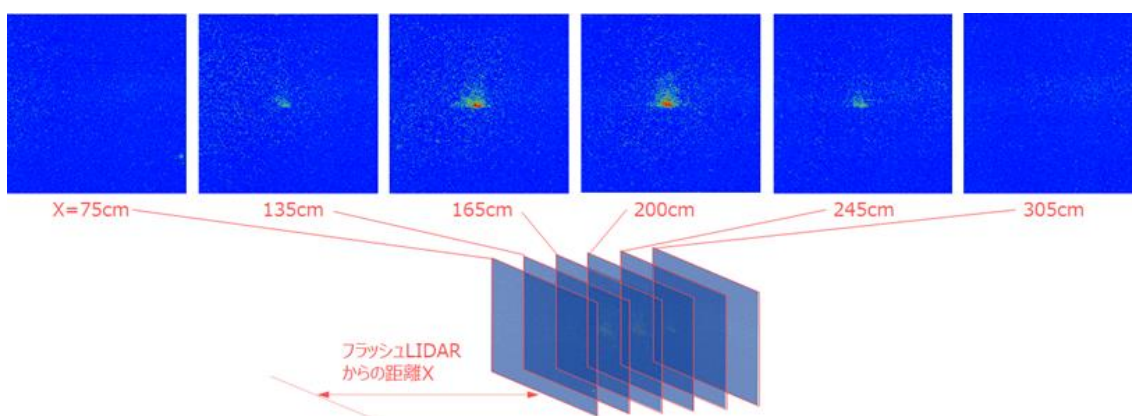


図 433 SO₂ガスの3次元空間分布可視化事例

(3) 超小型微量物質遠隔計測装置の実現

各種物質の共鳴ラマン効果の解明によって、物質毎に共鳴励起波長が異なることが明らかになった。1台の装置で多くの物質に対応するためには、波長可変レーザを用いるか、複数のレーザ装置を内蔵するシステムを構築する必要がある。一方で、対象物質を限定することによって、単一のレーザ装置での装置構成が可能となる。さらに、対象物質の共鳴励起波長が、汎用のレーザ装置の発振波長と一致している場合、シンプルな構成でありながら、従来は不可能であった高感度遠隔計測ができるライダーシステムの実現が可能となる。一例として、本研究において、超小型高感度 NH₃ ライダを仮作し、機能評価を行った。

NH₃は、カーボンニュートラルに向けた有望なエネルギーのひとつとして、近年、火力発電における混焼技術の開発や、これに向けた製造、輸送技術の開発等の取り組みが盛んになされており、今後世界的に大幅な利用の増加が予想されている物質である。一方で、NH₃は悪臭物質の一つであり、環境基準濃度が 10 ppm 程度に設定され、0.1 ppm 程度からヒトの嗅覚が感知するといった特徴がある。すなわち、今後利用が増加した場合、漏洩監視が必要となるシーンが同様に増加するものと予想される物質である。

NH₃の特性を共鳴ラマン効果の観点で見ると、数千倍程度の共鳴増強が確認されており、複数の共鳴波長がある中で、213 nm にも共鳴線が存在する。この 213 nm という波長は、レーザとしては最も汎用的な Nd:YAG レーザの第 5 高調波に一致する波長である。また、近

年、半導体レーザで励起するタイプの固体レーザ (DPSS-L: Diode pumped solid state laser) は、レーザ結晶と共振器、Q スイッチ、波長変換結晶が一体化された構造をもつマイクロチップレーザが開発されたことで、大幅な小型化が実現されている。すなわち、共鳴波長が固体レーザの発振波長に一致する場合、超小型パルスレーザを用いた高感度遠隔計測装置が容易に実現できるということである。ここでは、213 nm で発振する手のひらサイズのマイクロチップ DPSS-L を光源として、小型ライダーシステムを仮作している。小型である分、レーザのパルスエネルギーは低いが、共鳴ラマン効果によって、受光信号強度の低下は十分にカバーできる。機能試験では、5 m の距離において 10 ppm 程度の NH₃ の検知に成功している。小型でシンプルな構成でありながら 10 ppm レベルの遠隔検知を実現することは、他の原理を用いる従来の計測手法では困難である。光学フィルタや望遠鏡の構成を最適化すれば、さらなる高感度化、小型化も十分可能であると考えられる。

このようなケースは他の物質でも言うことができ、例えば、爆発物全般をみると、本研究で使用したサンプルの多くは、266 nm という Nd:YAG レーザの第 4 高調波に一致する波長に共鳴波長域が掛かっている。このような場合は、266 nm のレーザ 1 本で爆発物を包括的に高感度検知できる装置の実現が可能である。第 4 高調波についても、マイクロチップタイプの DPSS-L が市販されているため、実現することは容易である。

さらに、固体レーザの発振波長は、使用するレーザ結晶によって定まるが、現在までにレーザ発振が確認されているレーザ結晶は多数に亘る。レーザ結晶の選択によって、対象物質の共鳴波長で発振できるレーザ装置を作り出すことも可能である。したがって、見込める市場の大きさや意義によっては、専用のレーザの開発から実施するというのも、重要な視点であると言える。

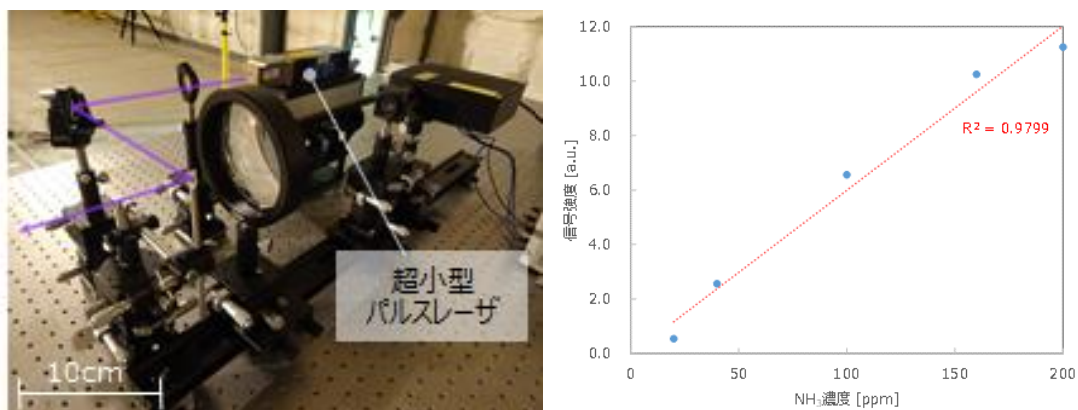


図 434 仮作した超小型高感度 NH₃ ライダ(左)及び微量 NH₃ 計測機能評価結果事例(右)

4.2 研究課題の発展性 (間接的成果を含む)

現時点で具体的に実施を予定しているテーマは以下のとおりである。

(1) CBRNE 災害等危険物質の遠隔計測装置の実現に向けた研究開発

化学剤、病原性微生物、爆発物など、人体への危険性が極めて高い物質が原因となる災害においては、高感度遠隔計測技術による対象物質の空間分布の把握が極めて有効な対処法となる。本研究で得られた成果を生かすことで、また、他の遠隔計測手法と融合した技術を

開発することで、これらの危険物に網羅的に対処できる、新たな遠隔計測技術の実現が可能であると考えられる。

(2) 各種産業分野における漏れ検査システムへの適用に向けた基礎研究

本研究成果により、近距離であれば多くの物質を ppm～ppb オーダで検知することが可能となった。様々な産業分野において、例えば製品の漏れ検査が実施されており、現在ハンディ型のリークディテクタ等で実施されている検査には、時間とコストを要している。本成果を用いることで、製造ラインに組み込むことができるような、光学的手法に基づく自動リーク検査システム実現の可能性がある。

(3) NH₃等次世代エネルギー物質の漏洩モニタリングシステムの開発

本研究において示したように、共鳴条件が合致した場合、従来技術では不可能であった、超小型、高感度遠隔計測装置の実現が可能である。差し当たり、今後世界的に大規模な利用が見込まれる NH₃ をターゲットとして、専用の小型且つ安価なライダシステムの開発を進める予定である。

(4) 微生物同定可視化システムの実現に向けた基礎研究

本件において、限られたサンプル数ではあるものの、励起プロファイルのパターンから、種の識別が可能であることを確認した。また、近年の COVID-19 パンデミックの影響により、レーザラマン分光法などの光計測技術に基づくウィルス等の微生物の同定に関する研究開発が盛んになされるようになり、その中で、非共鳴ラマンスペクトルの解析によって、SARS-CoV-2 の変異株を識別が可能であることが報告されている。本研究で示したように、共鳴ラマンスペクトルは、非共鳴励起の場合と比較して、より特徴的なパターンが得られることが明らかになっており、これらの事実から、励起プロファイルの解析によって、より精度良く微生物の同定ができる可能性が十分に考えられる。また、フラッシュライダによって、微量物質可視化の実現可能性を併せて勘案すると、これまで人類が実現できなかった、空間中における微生物を可視化し非接触で同定する技術の実現可能性を見出すことができる。

(5) LD・LED を光源とする超小型低コスト光学式ガスセンサの開発

近年、深紫外波長域で発振・発光する LD や LED などの半導体光源の開発が活発化している。これは、COVID-19 パンデミックによって、光による微生物の不活性化技術に対する期待が高まったことにも起因しているが、これらの超小型且つ安価な光源を利用して、機能としては限定されるが、現在市販されている様々な携帯型ガス検知警報器に代わる、より高性能で携帯可能な光学式検知警報器の実現に可能性を見出すことができる。

これらの案件のうち、(1)～(3)については、既に引合いを得ており、研究開発の実施が決定している。また、(4)、(5)については、提案者らが中心となる研究開発プロジェクトを立ち上げ、研究開発を進める予定である。

4.3 研究成果の発表・発信に関する活動

本研究に関する、リモートセンシングシンポジウムにおける成果発表「共鳴ラマン散乱を用いた微量有害物質遠隔計測技術の開発に向けた基礎検討」（2019年1月12日、発表者：株式会社四国総合研究所 市川祐嗣）が若手奨励賞を受賞した。

5. プロジェクトの総合的推進

5.1 研究実施体制とマネジメント

本事業における研究実施体制を図 435 に示す。

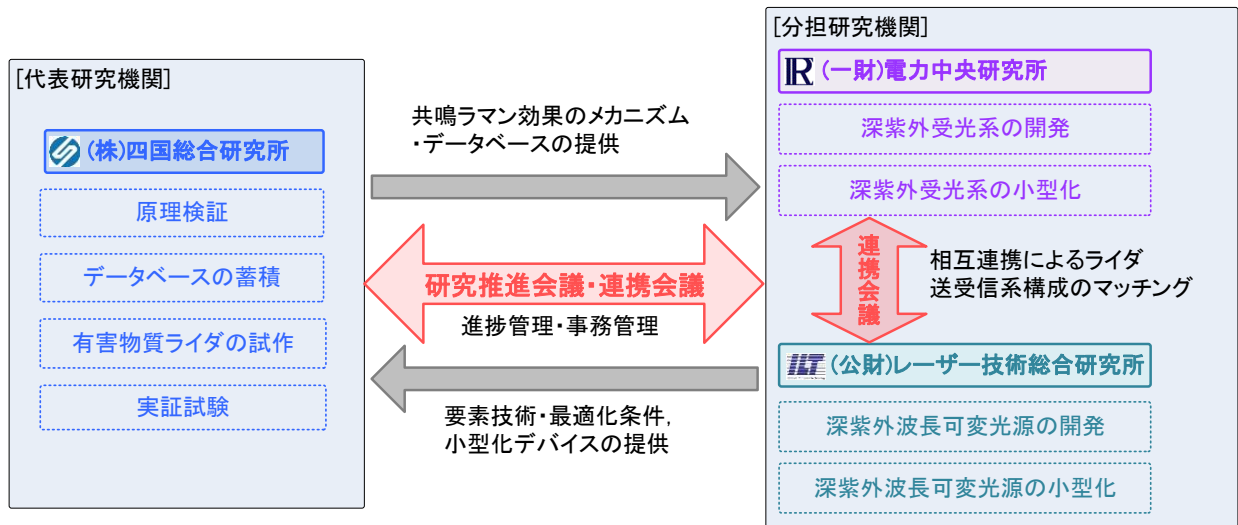


図 435 本事業における研究実施体制

代表研究機関は原理検証及び試作機の開発と実証試験を担い、分担研究機関2者はそれぞれ、要素技術となる受光系と光源の開発及び小型化研究を推進した

各研究機関相互の連携を図るため、定期的に研究推進会議(研究チーム3者による)、連携会議(研究チーム2者による)を設け、進捗管理や緊密な情報連携を行い、円滑な研究推進に努めた。会議設置実績は表 65 に示したとおりである。

研究推進会議開催実績は表 66 示すとおりであり、新型コロナウイルス感染症の感染拡大以前は、開催地を研究チーム3者間で順次変更し、実機や研究実施状況を直に確認しながら議論することにより、研究内容の相互理解を深めるよう留意した。新型コロナウイルス感染症の感染拡大以降は、対面での会議開催が困難となったが、WEB会議を積極的に活用し、それまでと同等の頻度で研究推進会議を開催し、情報連携が滞ることがないよう努めた。

表 66 研究推進会議開催実績

年度	回	実施日	開催地
2017	1	12月8日	四国総合研究所（香川県高松市）
	2	2月2日	電力中央研究所（神奈川県横須賀市）
	3	3月5日	レーザー技術総合研究所（兵庫県尼崎市）
2018	1	4月27日	四国総合研究所（香川県高松市）
	2	6月27日	電力中央研究所（神奈川県横須賀市）
	3	8月9日	レーザー技術総合研究所（兵庫県尼崎市）
	4	10月16日	四国総合研究所（香川県高松市）
	5	12月20日	電力中央研究所（東京都千代田区）
	6	2月18日	レーザー技術総合研究所（兵庫県尼崎市）
2019	1	5月8日	四国総合研究所（香川県高松市）
	2	6月14日	電力中央研究所（神奈川県横須賀市）
	3	8月20日	レーザー技術総合研究所（兵庫県尼崎市）
	4	10月28日	四国総合研究所（香川県高松市）
	5	12月12日	電力中央研究所（神奈川県横須賀市）
	6	2月5日	レーザー技術総合研究所（兵庫県尼崎市）
2020	1	6月5日	WEB 開催
	2	8月20日	WEB 開催
	3	10月26日	WEB 開催
	4	12月22日	WEB 開催
	5	2月22日	WEB 開催
2021	1	4月14日	WEB 開催
	2	6月16日	WEB 開催
	3	8月30日	WEB 開催
	4	11月1日	WEB 開催
	5	12月16日	レーザー技術総合研究所（兵庫県尼崎市）
	6	3月4日	WEB 開催

事務手続きなどの業務管理については、各研究機関それぞれに研究員とは異なる担当者を設け、3者間の情報連携・調整を行うことで適切な実施を図った。

また、研究代表機関では、本事業を実施する実験室及び実験データの解析等を行う執務室の扉に静脈認証による入退室管理システムを整備し、関係者以外の入室を制限することにより、情報管理を徹底した。

5.2 経費の効率的執行

経費の執行に当たっては、必要性を十分に検討し、本事業を実施するために過不足のないよう努め、代表研究機関及び分担研究機関2者それぞれの社内規則に沿って実施した。

物品の調達において、高額の取引の際には相見積を取得し、価格を比較して入手するよう努めた。特に、代表研究機関では、特命理由のある場合を除き、全ての物品について、販売業者3社より相見積を取得し、価格の比較を行い、最も安価な金額を提示した業者から購入して、経費を極力効率的に執行するよう努めた。

6. まとめ、今後の予定

本研究では、多種多様な有害物質に適用できる新たな高感度遠隔計測装置の実現を目的として、これまでに例のない共鳴ラマン効果を原理とする遠隔計測技術に関する基礎研究を行った。

実施項目1では、共鳴ラマン効果による微量有害物質計測原理検証を実施し、気体、液体、固体、微生物といった様々な状態、分類の有害物質やその模擬物質に対し、共鳴ラマン効果の発現を検証する基礎実験を重ねた。その結果、本研究で対象とした多くの物質について、ラマン散乱光の共鳴による増強が確認され、 $10^3 \sim 10^4$ 倍のオーダーでラマン散乱光の増強効果が得られることを確認した。また、共鳴励起によって得られたラマンスペクトルは、非共鳴励起では不活性な振動モードに由来するピークが確認され、より特徴的なパターンが得られることが明らかになった。共鳴ラマンスペクトルの励起波長依存性を示す励起プロファイルを精密に計測し、物質の種を示す極めて個性的な3次元データセットが得られ、本原理が、物資の種の同定の観点で、他の原理とは一線を画す優秀な性能を有することを示した。

また、物質によっては、同じ励起方法であっても、一般的な蛍光とは異なり、急峻なピークと波長固定の励起プロファイルとなる共鳴蛍光を示す場合があることを確認した。共鳴蛍光の発光強度は、共鳴ラマン散乱光と同等の強度を示すことを確認し、シャープな複数のピークを有するスペクトルパターンを示すことから、この現象もまた、微量有害物質の計測に用いる原理として有効である。ストリークカメラによる観測によって、共鳴ラマン散乱と共鳴蛍光では、現象が観測されるタイミングに、若干の時間的な差異が認められることが明らかになった。両現象が生じる物質内部でのエネルギー移動のメカニズムが異なっていることが示唆された。同様に、物質により、共鳴励起によって分子結合が離れ、原子発光が観測される場合も確認された。これは、LIBS（レーザ誘起ブレイクダウン分光法）で利用される現象に類するものであると考えられ、この現象もまた微量有害物質検知に応用できるものと考えられる。

表67に実施項目1及び実施項目4の成果に基づき本計測手法が適用できる物質の範囲や検知性能について整理した結果を示す。

表 67 本計測手法が適用できる有害物質の範囲と検知性能

No.	分子種	状態	分類	RR スペクトルの 観測 (増強の有無) ○：あり △：弱い	ラマン信号の 増強率	検出限界 (3σ 法) ※滞留幅 1.5 m (パルス 幅) 程度	
						50 m	100 m
1	SO ₂	気体	大気汚染物質	○	10 ⁴ 以上	0.8 ppb	3 ppb
2	NH ₃	気体	悪臭物質	○	10 ⁴ 程度	4 ppb	15 ppb
3	NO	気体	大気汚染物質	○ (共鳴蛍光)	共鳴蛍光 (10 ⁴ 以上)	1 ppb	4 ppb
4	O ₂	気体	大気成分	△	10 ² 程度	650 ppb	2.5 ppm
5	O ₃	気体	殺菌剤	○	10 ³ 程度	40 ppb	120 ppb
6	COS	気体	大気汚染物質	○	10 ⁴ 以上	1.5 ppb	5 ppb
7	エタノール	気体	揮発性有機化合物	○	10 ³ 程度	0.3 ppm	1 ppm
8	メタノール	気体	揮発性有機化合物	○	10 ³ 程度	0.5 ppm	2 ppm
9	アセフェート	液体	有機リン系農薬	△	10 ³ 程度	0.1%	0.4%
10	DMMP	液体	有機リン系化合物 (神経剤擬剤)	○	10 ³ 程度	15 ppm	50 ppm
11	DMMP	気体	有機リン系化合物 (神経剤擬剤)	○ (P 原子発光)	原子発光	0.5 ppm	2 ppm
12	亜硝酸ナトリウム	粉体	爆発物擬剤	○	10 ⁴ 程度	0.03 mg	0.1 mg
13	ペンタエリスリトール	粉体	爆発物擬剤	○	10 ⁴ 程度	0.03 mg	0.1 mg
14	ヘキサメチレンテトラミン	粉体	爆発物擬剤	○	10 ⁴ 以上	0.01 mg	0.05 mg

また、微生物については、枯草菌、大腸菌、古細菌、酵母の4種及び枯草菌の芽胞を合わせた計5種について分離識別が可能であることを実験的に検証した。微生物については、深紫外波長域での励起による分子構造の変化が比較的大きいことから、本研究で実施した高出力パルスレーザーによる励起ではなく、低出力高繰り返し波長可変レーザーや、連続発振波長可変レーザーを用いた、単位時間あたりにサンプルに与えるエネルギーを抑えた基礎実験を行うことで、より効率的に詳細なデータ収集が可能であると考えられた。今後これらの基礎実験やデータ解析を重ねることで、新たな微生物検知技術の確立につながる可能性がある。

本研究で実施した全ての対象物質の中で、2割程度の物質については共鳴ラマン効果が確認されていない。あるいは、共鳴増強は確認できたものの、元々のラマン散乱断面積が非常に小さいために、非共鳴励起の場合と比較して相対的な感度は向上するものの、微量物質検知への適用には至らないケースも確認できた。これは、これらの物質に共鳴ラマン効果による微量物質検知を適用することができないことを決定付けるものではない。あくまでも、本研究において

可能であった励起波長の範囲内での暫定的な結果であり、将来的にレーザ技術が更に進化し、より短波長域まで容易に物質を励起できる、或いは波長純度などの励起光の各種パラメータの性能がより向上した時代が到来すれば、新たな異なる結果が得られる可能性は十分に残されている。

本研究を実施したことにより、表 67 に示したように、共鳴ラマン効果を原理とする新たな遠隔計測手法によって、幅広い分子種、幅広い状態の物質の高感度検知が可能であることが明らかになった。様々な遠隔計測技術の中で、適用できる物質の範囲とその同定能力、及び感度を総合的に判断すると、現時点では最も優れた手法であると考えられるが、全ての物質に適用できるわけではない。将来的に、更に適用範囲を拡大するためには、本手法と同じく、深紫外波長域の光源を用いた手法であり、従来から広く研究開発が行われてきた、紫外域の差分吸収分光法に基づくライダシステムとの組合せや、近年比較的盛んに研究開発がなされている、レーザ誘起ブレイクダウン分光法（レーザ照射によって対象物質を微粒子化、プラズマ化し、その原子発光やイオン発光を観測することで物質の組成を分析する手法）に基づくライダシステムとの組合せによって、より高度な遠隔計測技術が実現できる可能性がある。

実施項目 2 では、深紫外高感度分光機能を備えたライダ受光系の製作を行った。遠方のラマン光を集光する望遠鏡並びにラマン光を高分解能且つ高感度に検出する分光器及び検出器を用いて、深紫外計測に適した受光系を製作した。受光系の機器の一つである望遠鏡について、望遠鏡に入射する光線の伝搬計算を行い、離隔距離 20~100 m の範囲で合焦するのに最適なミラーの形状を決定した。計算結果を基に、ミラーを支持する構造や望遠鏡の視野以外から入射する光を遮る鏡筒等の機構設計を行った。また、実施項目 1-b で得られた共鳴ラマンスペクトルの励起プロファイルの解析結果を装置の設計に反映した。受光光学素子の一部を可動式にすることにより、ラマン光が発生する位置にて焦点合わせを行う機構を製作した。ラマン光を発生させることが可能な実験系を構築し、より実環境に近い条件にて受光系を用いた遠隔計測試験を行った。2018 年度時点において、受光系が中間目標である性能（波長分解能 0.5 nm 以下、サンプルレート 10 Hz、検知距離 25 m）を有することを実験的に確認した。焦点位置の最適化等の改良や実施項目 4-b で微量有害物質ラマンライダシステム全体を最適化した。

また、膨大な共鳴ラマンスペクトルデータベースと実施項目 1-b の計測によって得られた共鳴ラマンスペクトルデータを基に、計測スペクトルを各種ガスのスペクトルの和と見なして重回帰分析する手法を構築した。また、各種ガスのスペクトルのデータベースを用いて、同定に重要なスペクトル成分を抽出する解析アルゴリズムを構築した。また、グラフィカルユーザインターフェース (GUI) を備えたアプリの製作が可能な統計解析ソフトを用いて、得られたデータを入力すると同定した有害物質の物質名及び推定濃度が図示されるソフトを構築した。

実施項目 3 では、深紫外波長可変レーザ光源の製作を行った。波長 355 nm のレーザを用いて光パラメトリック発振によって 400 nm 以上の可視光領域のレーザを生成し、さらに 2 倍波に波長変換することで、210~250 nm の深紫外領域のレーザ出力を得ることが可能である。この紫外波長可変レーザを用いて、光強度、パルス幅、中心波長・線幅、ビーム品質 (M^2 値、波面) の評価手法を検討した。また、深紫外光生成の最適化に向けて、時間領域差分法 (FDTD) を用いたシミュレーションコードを作り、深紫外の波長毎のレーザ強度を計算し、波長変換効率を導出した。

また、波長 700~1000 nm の広帯域で発振波長が可変であるチタンサファイア (Ti:S) レーザを

波長変換する深紫外波長可変光源の光強度、パルス幅、波長可変領域、ビーム品質 (M^2 値、波面) などを評価し、3-a に示した FDTD を用いた深紫外シミュレーションコードを波長可変 Ti:S レーザ用に改良し、パルスエネルギー、パルス幅について、深紫外光発生の最適条件を検討した。また、この光源を用いて SO_2 の共鳴ラマン散乱測定も実施し、Ti:S レーザの共振器内にエタロンを挿入し、発振線幅を狭くした際に得られる SO_2 の共鳴ラマン測定に及ぼす影響も評価した。

実施項目 4 では、共鳴ラマンライダによる微量有害物質遠隔計測機能の実証を行った。実施項目 2 及び実施項目 3 で得られた共鳴ラマンライダの構築のために開発した光源と受光系を用いて、昼間屋外での使用が可能な共鳴ラマンライダシステムを製作した。製作したラマンライダシステムを用いて、複数の物質を用いて微量物質遠隔計測機能について実証試験を行った結果に基づき、100 m の離隔距離で、ppm オーダ以下の微量物質計測が可能であることを示した。実際の計測において、背景光 (太陽光) の存在が計測にほぼ影響しないことが確認できた。これは、本手法が深紫外波長域における観測を行っていることによる優位性である。一方、懸念されていた大気による深紫外光の消散の影響は想定よりも小さく、100 m 程度の距離であれば共鳴増強によって強化されたらラマン散乱光を十分にとらえることができることが分かった。また、当初大気による減衰の影響を補正するために、深紫外領域の差分吸収信号を捉える方法を検討していたが、大気成分の非共鳴ラマン散乱の応答が想定よりも明瞭に観測できることが確認され、対象物質による共鳴ラマン散乱信号を、濃度変動が無視できるほど小さく、常に同時に観測される窒素分子によるラマン散乱信号と比較することによって、装置や大気の状態に由来する感度の時間変動を、容易に且つ効果的に補正することができることを確認した。これらの背景光の影響が無視でき、補正方法が確立された事実は、本手法が昼間屋外での使用に適性が高く、一般的なライダによる計測で課題となる各種外乱要因に強い耐性をもっていることを示している。前述の共鳴ラマン効果そのものによる原理的な優位性と、本実証試験による成果を踏まえると、様々な物質に適用でき、その同定能力が非常に高く、高感度で外乱要因に強い極めて優秀な遠隔計測技術を実現することができたと言える。

実施項目 5 では、深紫外高感度分光機能を備えた小型受光系の製作を実施した。実施項目 2-a において製作した受光系を基に、小型化に適した検出器や分光器、光学系の選定と設計及び製作を行うことにより、小型化を図るうえで実現可能な寸法を明確にした。また、分光器については、実施項目 2-a で使用した機器よりも小型の物について調査を行い、波長分解能等の性能を踏まえて導入を検討した。さらに、検出器については、実施項目 2-a 及び 2-b における結果を踏まえながら、実施項目 2-a で使用した機器より時間分解能が高い物を使用することにより、小型化しても検出感度が大きく悪化しない機器構成を検討した。

実施項目 5-a で用意する検出器からデータを収集し、実施項目 2-b において製作する解析ソフトで解析できるデータ収集系として ICCD とマルチアノード検出器を用意し、動作確認を行った。

また、実施項目 5-a 及び 5-b にて製作した機器を用いて、小型受光系を製作した。本光学系を用いて、屋内にて遠隔計測に関する実証試験を行った。本試験では、主に窒素分子などの大気分子を対象とした計測を行った。本計測により、得られたラマンスペクトルの信号強度等の指標から受光系の検知性能を評価し、実施項目 2-a で製作した受光系と比較した。その結果、両受光系の検知距離に関する特性を明らかにすると共に、両受光系とも目標を上回る性能を有していることを実験的に示した。本屋内試験で得られたラマンスペクトルデータを、実施項目 2-

b で開発した解析ソフトの入力データとして用い、物質の種類とそのスペクトルの測定結果を表示することで、開発した小型受光系と解析ソフトが連携して動作することを確認した。さらに、実施項目 7 の達成に向けて、小型受光系を小型微量有害物質共鳴ラマン計測装置に組み込み、小型受光系が動作することを確認した。

実施項目 6 では、小型深紫外波長可変レーザー光源の製作を実施した。実施項目 3 において、共鳴ラマンライダ応用に最適な深紫外波長光源であることが明らかとなった波長可変 Ti:S レーザの小型化に向けた検討を実施した。また、実施項目 3 での深紫外波長変換シミュレーションの結果より、波長変換効率が向上すると予想された高出力・短パルス化に向け、高出力波長可変 Ti:S レーザの波長変換試験や、広帯域な波長可変領域での誘導ブリルアン散乱パルス圧縮技術についても検討した。これらの結果をもとに、波長可変 Ti:S レーザをベースとした小型深紫外波長可変光源として、1200×750 mm の架台に設置可能な光源を製作した。

また、6-b-1 で紹介した可搬型小型深紫外レーザー光源、6-a-3 で紹介した高出力の深紫外波長可変レーザー光源を、それぞれ、四国総研での室内実証試験、遠隔ライダ実証試験で利用するために、現地でレーザーの調整、操作を実施した。また、深紫外波長可変光源を利用した新しいライダ技術の応用として、フラッシュ共鳴ラマンライダを利用した SO₂ ガスの可視化試験も実施した。さらに、共鳴ラマン実験においては、最適な深紫外波長領域における光学素子が不足していることから、光学素子設計シミュレーションによって特性の良い光学フィルタが作成可能かを検討した。

実施項目 7 では、小型微量有害物質共鳴ラマン計測装置の機能検証と評価を実施した。実施項目 5 及び実施項目 6 で製作した小型光源と小型受光系を用いて小型微量有害物質共鳴ラマンライダシステムを構築し、ラボ内において遠隔計測機能評価試験を行った。その結果から、装置のサイズは約 1/2 に小型化された上で、多くの物質について、50 m の離隔距離で ppm オーダの微量物質検知が可能であることを示すことができた。

副次的な成果として、共鳴ラマン散乱を捉えるフラッシュライダによって、微量ガスを画像として捉え、3次元空間分布データを得ることができ、対象物質を特定することで、超小型高感度遠隔計測装置が実現できることについて、それぞれ実験結果に基づく端緒を得ることができた。

実施項目 8 では、プロジェクトの総合的推進を実施し、延べ 26 回の研究推進会議、4 回の連携会議の開催により、事業実施期間を通じて、本研究参画機関の密接な相互連携を図った。また、国内会議における学会発表を 20 回、国際会議を 6 回行い、学術論文のアクセプト 2 件獲得、特許出願を 4 件実施するなど、本研究成果の公表に努めた。

今後は、本研究におけるこれらの成果を応用し、各種実用化研究開発に展開を進める予定である。現時点で具体的に実施を予定しているテーマは以下のとおりである。

(1) CBRNE 災害等危険物質の遠隔計測装置の実現に向けた研究開発

化学剤、病原性微生物、爆発物など、人体への危険性が極めて高い物質が原因となる災害においては、高感度遠隔計測技術による対象物質の空間分布の把握が極めて有効な対処法となる。本研究で得られた成果を生かすことで、また、他の遠隔計測手法と融合した技術を開発することで、これらの危険物に網羅的に対処できる、新たな遠隔計測技術の実現が可能であると考えられる。

(2) 各種産業分野における漏れ検査システムへの適用に向けた基礎研究

本研究成果により、近距離であれば多くの物質を ppm～ppb オーダで検知することが可能となった。様々な産業分野において、例えば製品の漏れ検査が実施されており、現在ハンディ型のリークディテクタ等で実施されている検査には、時間とコストを要している。本成果を用いることで、製造ラインに組み込むことができるような、光学的手法に基づく自動リーク検査システム実現の可能性がある。

(3) NH₃等次世代エネルギー物質の漏洩モニタリングシステムの開発

本研究において示したように、共鳴条件が合致した場合、従来技術では不可能であった、超小型、高感度遠隔計測装置の実現が可能である。差し当たり、今後世界的に大規模な利用が見込まれる NH₃ をターゲットとして、専用の小型且つ安価なライダシステムの開発を進める予定である。

(4) 微生物同定可視化システムの実現に向けた基礎研究

本件において、限られたサンプル数ではあるものの、励起プロファイルのパターンから、種の識別が可能であることを確認した。また、近年の COVID-19 パンデミックの影響により、レーザラマン分光法などの光計測技術に基づくウィルス等の微生物の同定に関する研究開発が盛んになされるようになり、その中で、非共鳴ラマンスペクトルの解析によって、SARS-CoV-2 の変異株を識別が可能であることが報告されている。本研究で示したように、共鳴ラマンスペクトルは、非共鳴励起の場合と比較して、より特徴的なパターンが得られることが明らかになっており、これらの事実から、励起プロファイルの解析によって、より精度良く微生物の同定ができる可能性が十分に考えられる。また、フラッシュライダによって、微量物質可視化の実現可能性を併せて勘案すると、これまで人類が実現できなかった、空間中における微生物を可視化し非接触で同定する技術の実現可能性を見出すことができる。

(5) LD・LED を光源とする超小型低コスト光学式ガスセンサの開発

近年、深紫外波長域で発振・発光する LD や LED などの半導体光源の開発が活発化している。これは、COVID-19 パンデミックによって、光による微生物の不活性化技術に対する期待が高まったことにも起因しているが、これらの超小型且つ安価な光源を利用して、機能としては限定されるが、現在市販されている様々な携帯型ガス検知警報器に代わる、より高性能で携帯可能な光学式検知警報器の実現に可能性を見出すことができる。

ここに挙げた応用事例は一部であり、本成果によって得られた新たな遠隔計測技術は、今後も幅広い分野への応用が期待できる。本成果が、世界中の危機的・極限的なシーンから、ありふれた日常の生活空間まで、広く人々の安全・安心に資する様々な形態の装置として普及することを目指し、今後の応用展開を進めていきたいと考えている。

7. 研究発表、知的財産権等の状況

(1) 研究発表等の状況

種別	件数
学術論文	2件
学会発表	26件
展示・講演	4件
雑誌・図書	該当なし
プレス	該当なし
その他	該当なし

(2) 知的財産権等の状況

発明の名称	発明者	出願登録区分	出願番号 (出願日)	出願区分	出願国	登録番号 (登録日)
物質遠隔特定装置および物質遠隔特定方法	朝日一平、杉本幸代（株式会社四国総合研究所）	出願	PCT/JP2018/35906 (2018年9月27日)	PCT	—	—
物質検査装置、物質検査方法及び物質検査プログラム	比護貴之、江藤修三（一般財団法人電力中央研究所）	出願	特願 2019-159013 (2019年8月30日)	国内	日本	—
物質遠隔特定装置および物質遠隔特定方法	朝日一平、杉本幸代、市川祐嗣（株式会社四国総合研究所）	出願	特願 2020-142285 (2020年8月26日)	国内	日本	—
ガス測定可視化装置	朝日一平、杉本幸代、市川裕嗣、荻田将一（株式会社四国総合研究所）、染川智弘（公益財団法人レーザー技術総合研究所）	出願	特願 2021-154264 (2021年9月22日)	国内	日本	—

(3) その他特記事項

該当なし