

安全保障技術研究推進制度 令和3年度終了課題 終了評価結果

1. 評価対象研究課題

(1) 研究課題名：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

(2) 研究代表者：株式会社四国総合研究所 朝日 一平*

※令和元年6月に岡崎宗孝から清水英範に交代、令和3年6月に清水英範から朝日一平に交代

(3) 研究期間：平成29年度～令和3年度

2. 終了評価の実施概要

日時：令和4年11月4日

場所：ビジョンセンター浜松町

評価委員：未来工学研究所 理事長、上席研究員／東京大学 名誉教授

平澤 洽 (委員長)

産業技術総合研究所 執行役員、エネルギー・環境領域 領域長

小原 春彦

東京工業大学 工学院 電気電子系 教授

梶川 浩太郎

東京農工大学 名誉教授

佐藤 勝昭

千歳科学技術大学 理工学部 特任教授

下村 政嗣

東京工業大学 名誉教授

谷岡 明彦

科学技術振興機構 研究開発センター 企画運営室長、フェロー

中山 智弘

理化学研究所 光量子工学研究センター センター長

緑川 克美

(委員長以外は五十音順・敬称略)

3. 研究と成果の概要

研究の概要

本研究では、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について、この現象が様々な有害物質に生じることを実験的に検証すると共に、共鳴ラマン散乱光を捉えるライダシステムを試作し、新たな微粒子有害物質遠隔計測技術の実現に資する基礎研究を行った。

成果の概要

- (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、 SO_2 ガスをはじめとする様々な形態の有害物質を対象として、離隔距離 100 m 以上で濃度 ppm オーダ以下の計測が可能であることを実証した。
- (2) (1)のシステムと同等の性能を維持した小型の光源及び受光系を製作し、これらを組み込んだ小型微量有害物質共鳴ラマンライダシステムを製作した。制作した装置を用いて、 SO_2 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した。
- (3) 気体・液体 (SO_2 、 NH_3 、アセフェート等)、微生物や微粒子 (爆発物等) をサンプルとして、共鳴励起によるラマン散乱光の増強を実験的に検証すると共に、いずれも分離識別可能であることを明らかにした。

4. 終了評価の評点

A 期待以上の研究成果をあげた。

5. 総合コメント

困難な未踏の計測を実現したことや、一部の成果が実用化に向けて進んでいることは高く評価できる。小型化やコスト、レーザの機能向上等の課題もあるが、離れた場所の微量ガス観測へのニーズは大きい。今後、さまざまな分野への展開や実用化を期待したい。

6. 評価の観点ごとの評価結果と個々の委員によるコメント

6-1. 研究開始時に設定した研究目標の達成度 (主題的成果)

(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：達成

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)の分光装置を組合せた共鳴ラマンスペクトル計測装置を製作した。

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

微量有害物質計測装置を用いて、励起プロファイルを収集し、共鳴条件の波長で励起した有害物質(SO_2 、 NH_3 、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確認した。また、同様に爆発物 (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)にも適用でき、それらが分離識別可能であることを実験的に明らかにした。さらに、微生物(枯草菌、大腸菌、酵母、古細菌)についても、本技術の適用による同定ができる可能性があることを明らかにした。

(2) 深紫外高感度分光機能を備えたライダ受光系の製作

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、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、望遠鏡などの光学機器を支持する機構を製作した。受光系を用いた遠隔計測試験を行い、その結果を分析した結果、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。

2-b 解析ソフトの構築

共鳴ラマンスペクトルから有害物質の同定を行う手法として、実験で取得した共鳴ラマンスペクトルデータベースを基に、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。さらに、検知・同定の高精度化のために、検知・同定に重要なスペクトル成分を特定する解析アルゴリズムも構築した。実験データから作成した混合ガスのスペクトルに対して本手法を適用した結果、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。本手法を容易に使えるようにするために、入力された計測スペクトルのデータに対して、構築した手法を適用し、同定した有害物質の物質名および推定濃度を図示するグラフィカルユーザーインターフェース(GUI)を備えたソフトウェアを開発した。

(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

小型でパルスエネルギーが大きいレーザをシード光源に用いる紫外波長可変レーザを利用して、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した。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、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-b 波長可変 Ti:S レーザを用いた深紫外光の発生実験

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し、構築した深紫外シミュレーションも用いて、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した。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)の光源を製作した。

(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

(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、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した。本装置を用いて、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を計測し、有害物質のラマンスペクトル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実証した。

また、 SO_2 、 NH_3 は 50 m 先でそれぞれ 5 ppm、25 ppm 程度の検知(分布幅 10 mm 程度として)が、アセフェートについては 50 m 先で%オーダの検知が可能であるとそれぞれ試算した。

4-b 微量有害物質共鳴ラマンライダシステムの構築

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製作した。送受信光の大気伝搬に伴う影響の補正について、差分吸収信号による手法を検討した他、より簡便且つ効果的な手法として大気中の窒素によるラマン散乱信号による補正方法を見出し、これを適用した。

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、昼間屋外環境下において離隔距離 100 m 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 1.5 m (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 50 ppm 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。

補正方法として、大気中の窒素によるラマン散乱信号を用いる手法を採用し、高い精度で濃度を求めることができることを実証した。

(5) 深紫外高感度分光機能を備えた小型受光系の製作

5-a 小型受光系の製作

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した。また、小型化に適した検出器及び分光器の選定等を行うことにより、(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

小型受光系のスペクトルデータ収集機能として、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構築した。

5-c 小型受光系を用いた実証試験

2-a で製作した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 等）を持つことを目標として、5-a で製作した小型受光系の改良を行い、目標を達成した（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）。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した。(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、受光系の小型化が実現可能であることを実証した。

(6) 小型深紫外波長可変レーザ光源の製作

6-a 小型深紫外光源の製作に向けた光源の製作

(3)で明らかにした高効率波長変換手法を利用し、(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うことで、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

製作した小型深紫外光源と、(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）を持つことを確認し、目標を達成した。また、(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、動作確認を行い、光源の小型化が実現可能であることを実証した。

(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

(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及び小型ライダシステムを製作し、ラボ内において機能実証試験を行った結果、50 m の距離で ppm オーダの微量有害物質計測が可能であることを実験的に確認した。

【個々の委員によるコメント】（主題的成果）

- ・設定した目標に関してほとんど達成されている。
- ・ラマン測定をライダ技術と併用して微量なガスの空間分布に応用するための研究で、成果が上がっている。今後、応用範囲も広いので、さまざまな分野への展開や実用化を期待したい。
- ・共鳴ラマン散乱で、微生物のデータが得られ、データベース化されている点や、高感度で微量物質の計測に成功している。
- ・今後の展開に向けてベースとなる、楽しみな結果が出た。
- ・深紫外光の望遠測定の部分は工学的に興味深い成果が得られている。
- ・原理確認から実装化に向けてのシナリオは達成されている。
- ・共鳴ラマンで生物種を含む多様な微量物質の同定に成功したことは、評価できる。社会実装のためには、もう一段の工夫が必要。
- ・大きなレーザと装置が必要であり、実用化するのはなかなか難しいが、これを実験として行った努力はチャレンジングであり評価される。既存の方法に対する優位性を十分に説明できればさらによかったと考えられる。
- ・実用化にかなり近づいていると思われるが、さらなる精度向上や遠距離の物質に関して観察するための問題提起がほしい。

6-2. 計画時に想定していなかった成果（副次的成果）

(1) 目標を大幅に上回る遠隔微量物質計測の実現

当初目標を、「50 m 以上、100 ppm 以下で有害物質計測可能であることを実証」としていたが、共鳴によるラマン散乱の増強が想定以上であったこと、深紫外領域の光の空間伝搬による減衰が想定より低かったこと、より高性能な受光系やレーザ光源が完成したことなどにより、物質によっては、100 m の距離で数十～数 ppb オーダの検知が可能である、といった目標を大幅に上回る成果を得た。

(2) フラッシュライダによる微量ガス可視化

共鳴ラマン効果の原理検証によって、ラマン散乱光の大幅な増強を実証した。これによって、ライダの送信ビームを拡大し、広範囲にレーザ光を照射すると共に、対象物質からの共鳴ラマン散乱を画像として捉える共鳴ラマンフラッシュライダを着想するに至った。ラボ内にて基礎実験を実施した結果、

遠隔から微量漏洩ガスを画像として捉えることに成功し、共鳴ラマンフラッシュライダによる物質の可視化が実現可能であることを実験的に示すことができた。

(3) 超小型微量物質遠隔計測装置の実現

本手法では、対象物質を限定することによって、単一波長発振のレーザ装置を用いた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システムの実現が可能となる。この成果は、 NH_3 に限定されるものではなく、様々なレーザ媒質を用いた深紫外レーザによって、励起波長の選択肢が一定数見込まれることを勘案すると、対象物質を固定することで、様々な物質の超小型遠隔計測装置の実現が可能であることを示している。

【個々の委員によるコメント】（副次的成果）

- ・当初想定していなかった微量のガスの測定に成功している。さまざまなガス種の検出が可能なので、応用範囲は広い。またライダと併用することによって、空間の分布計測もできる点は大きな利点である。
- ・ SO_2 や NH_3 に関して三次元ガス可視化可能など成果がみられる。
- ・400 m もの距離で測定できるなら、期待以上の成果が得られている。
- ・検出対象を微生物などに広げることで、検出のアルゴリズム開発やデータベースの充実などへの波及性はある。

6-3. 他の者により派生した成果（間接的成果）

特記事項なし。

6-4. 科学技術上特筆すべき成果

(1) 共鳴ラマン効果を利用したライダシステムは、物質の同定や複数種を同時に検知することを得意とするレーザラマン分光法の優位な特徴を維持向上させながら、従来まで解決し難い課題であった感度の低さを大幅に向上させることに加え、深紫外波長域の光を観測することから、昼間の屋外環境においても容易に遠隔計測が実現できる革新的なアイデアである（PCT出願済、国内特許認定済、「物質遠隔特定装置および物質遠隔特定方法」、特許7122008）。

(2) 共鳴ラマン効果によるラマン散乱光の大幅な増強効果を実験的に確認し、多数の対象物質に対して有効であることを明らかにした。また、ライダシステムを製作し、昼間屋外環境における遠隔計測実験により、100 m の距離で数十～数百 ppb オーダの物質検知が可能（対象物質により異なる）であることを実証した。これらの成果は、世界的に前例がなく、全く新しい遠隔計測技術である。

(3) 本手法の対象となる物質は、気体状の有害化学物質のみならず、液体、固体など様々な物理的状態の物質に適用可能であり、今後さらなる研究が必要ではあるものの、微生物の検知や同定にも実現可能性を秘めていることを実験により示した。このように幅広い物質を対象として使用することができる遠隔計測技術は従来までの原理を用いたライダシステムでは実現が不可能である。

(4) 本研究の成果は、従来まで不可能であった昼間屋外環境における極微量物質の遠隔計測を可能とする革新的な技術であり、今後、遠隔計測分野のみならず、分析等を含む計測分野全般の技術レベルを大幅に向上させることが期待できる、科学技術上大きな価値を有する成果である。

6-5. 論文（投稿中のものも含む）、学会発表等

論文（アクセプト済） 2 件

口頭発表 26 件（国内会議 20 件、国際会議 6 件）

第 44 回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 年開催、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

【個々の委員によるコメント】（論文（投稿中のものも含む）、学会発表等）

- ・得られた知見は論文化もされているので、十分であると考えられる。
- ・特許出願中のものが解決すれば、論文が増えると思われる。

6-6. 特許（出願中のものも含む）

特許：登録 1 件、出願中 3 件、準備中 1 件

【個々の委員によるコメント】（特許（出願中のものも含む））

- ・特許に関しては重要な部分を出願し、PCT 出願も行っていることは評価できる。成果発信も積極的に行っており、企業との連携も進んでいる。

6-7. 科学技術への波及効果

(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、専用の小型かつ安価なライダー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

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。本研究で示したように、共鳴ラマンスペクトルは非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考えられる。また、フラッシュライダーによって、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、これらの超小型か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可能性を見出すことができる。

なお、(1)～(3)については、既に引合いを得ており、研究開発の継続実施が決定している。また、(4)、(5)についても、本研究代表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。

【個々の委員によるコメント】(科学技術への波及効果)

- ・ 検出対象を微生物などに広げることで、検出のアルゴリズム開発やデータベースの充実などへの波及性はある。
- ・ 共鳴ラマンライダの意義を明瞭化することで、波及効果が理解される。

6-8. 効率的な研究実施体制とマネジメント

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効率的に推進した。

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)26回、連携会議(研究代表機関、各分担研究機関のいずれかが参加)4回を開催し、進捗の管理と緊密な情報連携を行った。

【個々の委員によるコメント】(効率的な研究実施体制とマネジメント)

- ・ 複数機関との効率的な連携を行っている。マネジメントについても評価できる。
- ・ よいマネジメントが行われている。

6-9. 研究推進時に生じた問題への対応

COVID-19 パンデミックの影響により、リモートワークが推進され、出社が必須となる実験業務の計画に支障が出る可能性があったが、出社可能日に実験を集中させ、リモートワーク時に他業務等を集約するなど、各研究員が柔軟にスケジュールを調整し、計画通り業務完遂した。

6-10. 経費の効率的な執行

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代表研究機関 2 者それぞれの社内規則に沿って実施した。