

# 超短パルスレーザーを用いたCBRNE検知ライダシステムの開発

代表研究機関：株式会社四国総合研究所

分担研究機関：公益財団法人レーザー技術総合研究所  
一般財団法人電力中央研究所

## 研究の背景

- 物質の遠隔検知技術に対するニーズは、環境・資源・エネルギー・農林水産・バイオテクノロジー等幅広い分野に亘って存在する。例えば、
  - ・ 公共機関、インフラ施設等における、極微量の有害化学物質や病原微生物の迅速かつ正確な検知システム
  - ・ 高空間・高時間解像度気象予測に向けた気象観測データ収集システム
  - ・ 農林水産現場の異常を早期に察知するための環境情報や生物情報のリアルタイムモニタリングシステム
- など、幅広い対象物に対応でき、広域観測が可能な技術の確立が求められている（文科省 第11回科学技術予測調査（2022））。
- 近年、国内外を問わず混乱を深める社会情勢の中で、**CBRNE災害**に対する脅威がより身近なものとなり、これらを包括的且つ広域に検知することができる遠隔計測システムの実現が求められている。

## CBRNE災害

- C / Chemical：化学剤による大規模災害や毒劇物化学兵器による災害  
B / Biological：微生物感染症パンデミックや病原微生物等生物兵器による災害  
R / Radiological：原発事故等放射性物質による災害や放射能兵器による災害  
N / Nuclear：核や核兵器による災害  
E / Explosive：高性能爆薬等によるテロや爆発による災害

【福島第一原発事故】



【COVID-19パンデミック】



【ロシアによるウクライナ侵襲】



## 研究の目的・目標

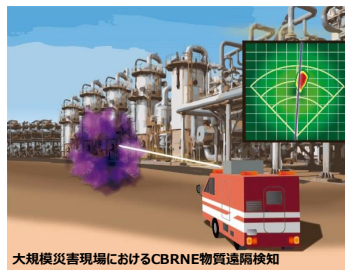
### 【目的】

本研究では、超短パルスレーザー※を物質に照射した際に発生する多光子励起による共鳴ラマン散乱の発生及び、各種有害物質による多光子励起共鳴ラマン励起プロファイルを明らかにする。更に、超短パルスレーザーを光源とする多光子励起共鳴ラマンライダシステムを構築し、様々な有害物質に対応できる、広域且つ高感度な物質検知を可能とする遠隔計測技術を実現する。

### 【目標】

超短パルスレーザーを用いた多光子励起共鳴ラマンライダシステムを試作し、屋間屋外環境下において、距離50m以上、50ppm以下の物質検知が可能であることを実証する。対象物質は一般的な研究施設において取扱いが可能なCBRNE物質の擬剤から選定し、有毒化学物質擬剤（ $\text{NO}_x$ 、 $\text{SO}_x$ 、DMMPなど）、爆発物擬剤（亜硝酸ナトリウム、ペンタエリスリトールなど）、病原性微生物擬剤（アデノシン等の核酸、枯草菌等の細菌）より4種以上とする。

### 【社会実装のイメージ】



大規模災害現場におけるCBRNE物質遠隔検知



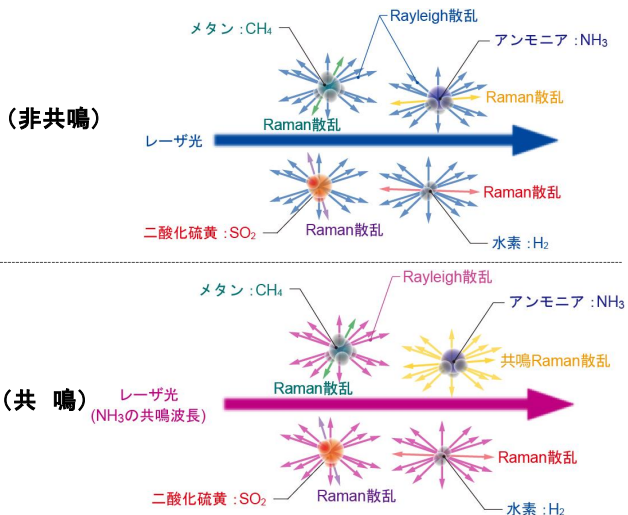
公共施設におけるCBRNE物質遠隔検知

※超短パルスレーザー：フェムト秒、ピコ秒オーダーのごく短い発光時間のパルス光を放射するレーザー装置

## 従来技術（共鳴ラマン分光法）

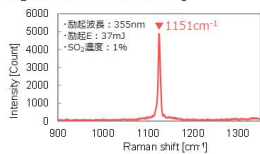
- **共鳴ラマン効果**：照射するレーザー光の波長を、対象物質固有の共鳴波長に一致させた場合、ラマン散乱光が増強する現象。
- ラマン散乱光の増強は共鳴波長近傍の光の照射によっても生じ（前期共鳴条件）、照射光波長が共鳴波長と完全に一致した時（真正共鳴条件）に増強は最大となる。
- 真正共鳴条件下における散乱断面積の増大率は理論的には $10^4 \sim 10^6$ 倍とされている。  
→ **感度の大幅な向上が実現できる。**
- 非共鳴励起では観測されない振動モードに由来するピークが観測されるようになる。  
→ **物質の同定がより正確に、様々な状況に対応可能になる。**
- 共鳴ラマンスペクトルの励起波長依存性（**励起プロファイル**）を取得し、これに基づき物質を同定することが大きな特徴となっている。
- 共鳴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取得することで、従来より高い精度で物質の特定が可能となる。
- $\text{SO}_2$ の事例では共鳴励起によって散乱光強度が**数万～10万倍程度に増強**されており、ppmオーダーの高感度遠隔計測が実現可能となる。

## 【ラマン散乱（非共鳴）と共鳴ラマン散乱のイメージ】



## 【非共鳴励起と共鳴励起によるラマンスペクトルの比較（ $\text{SO}_2$ ）】

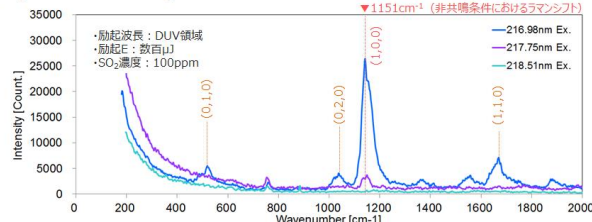
【 $\text{SO}_2$ の非共鳴ラマンスペクトル】



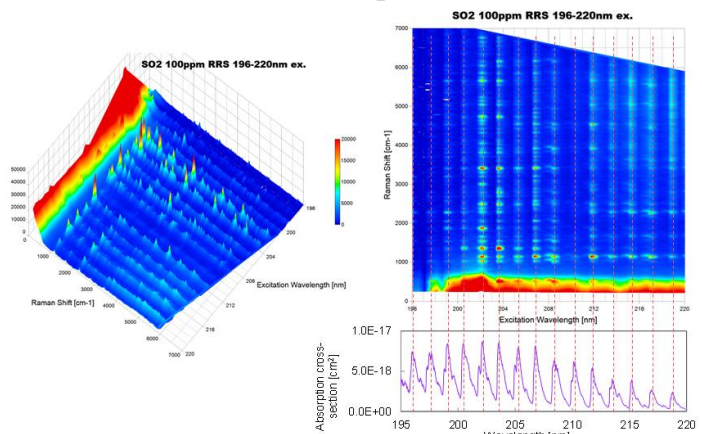
【 $\text{SO}_2$ の紫外吸収スペクトル】



【 $\text{SO}_2$ の共鳴ラマンスペクトル】



## 【共鳴ラマン励起プロファイル（ $\text{SO}_2$ ）】





## 超短パルスレーザを用いたCBRNE検知ライダシステムの開発

## 本課題で創出する新技術(多光子励起共鳴ラマン分光法)

## ■ 光源を超短パルス(フェムト秒、ピコ秒)レーザとすることで、多光子励起による共鳴ラマン散乱を発生させる。

## 【多光子励起によるメリット】

## ① 観測波長域と励起波長が離れることによる計測性能の向上

- 励起波長が長波長側に大きく離れることによって、分光検出における励起光の影響が大幅に低減され、従来まで観測が困難であった低波数のスペクトルまで鮮明に観測可能になる。励起光の自己吸収や対象物質の変質・分解が大幅に抑制され、検出感度が向上する。

## ② 可視域の波長で励起することによる計測の広域化・高感度化・対象物質やその状態の多様化

従来の共鳴ラマン散乱を利用したライダでは、多くの場合、励起光、観測光共に深紫外波長域であったため、両者ともに大気伝搬による減衰が強く生じていたが、多光子励起とすることで、励起側の光が可視領域にシフトするため、減衰を大幅に低減(ほぼ無視)できる。したがって、広域観測或いは更なる高感度化が可能になる。一方で、観測光が背景光の影響を受けないメリットは維持される。

## ③ 従来まで共鳴励起が困難であった物質への適用が可能

- $H_2$ 、 $O_2$ など、200nm以下に共鳴波長があり従来まで共鳴励起が困難であった物質についても本技術で適用できる可能性がある。
- 新たな現象の発見、新たな計測手法の創出、分子エネルギー構造等新たな知見の獲得、従来まで計測できなかった物質の検知等に貢献できる。

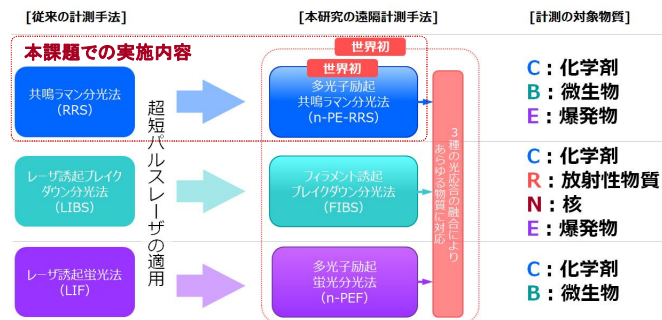
## ④ 超短パルスレーザを用いた他の先進的な計測手法との融合が可能

FIBS、多光子励起蛍光分光法を利用したライダとのハードウェア的な融合ができるようになる。これによって、単一のシステムでラマン散乱、共鳴ラマン散乱、プラズマ発光、蛍光の観測が可能となり、実現すれば対象物質を限定しない(気体・液体・固体化学物質、微生物(細菌・ウイルス)、放射性物質、即ちCBRNE物質の全てに対応可)、高度なライダシステムが実現でき、従来の手法に比べて広域化、高感度化が実現できる。

## ⑤ 他の応用計測分野への展開が可能

多光子励起によって、共鳴ラマン散乱を発生させる手法は、ライダによる遠隔計測に留まらず、レーザを利用した各種分析計や顕微鏡など、他の応用計測分野へ適用することで、その進化に貢献できる。更にその効果は、物理学、化学、生物学をはじめとする、幅広い学術分野の発展へと波及することが期待できる。

## 【全体の構想と本課題での実施内容】

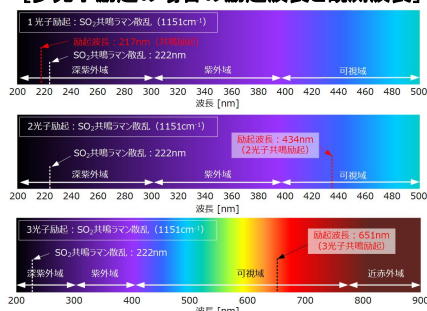


## 【多光子励起によって改善される遠隔計測性能】

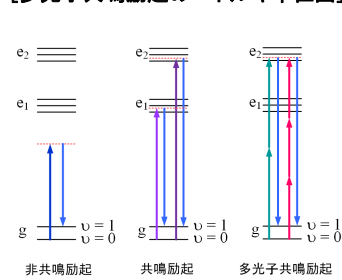
従来の計測手法	従来の手法の特徴(優位点)	従来の手法の課題	本研究における新たな遠隔計測手法で改善される点
共鳴ラマン分光法	・対象物質の物理的状態や形態を問わず幅広い物質の検知が可能。 ・非共鳴ラマン散乱に比べ発光強度が $10^3 \sim 10^5$ 倍程度高く高感度計測が可能。 ・分離識別能力が非常に高い。 ・昼間屋外環境でも背景光の影響をほとんど受けない。	・励起光、光応答が深紫外域のため、減衰が大きく、数百mを超える広域観測が困難。 ・励起光の自己吸収や、対象物質の変質・構造の分解が生じ、特に生体物質、微生物において顕著に生じる。 ・共鳴励起波長が190nm以下にある物質には適用が困難。 ・純金属(金属結合)への適用が困難。	・励起光が可視～近紫外域になるため、励起光側の減衰が大幅に抑えられる。 ・励起による対象物質の変質・分解が大幅に抑えられる。 ・共鳴励起波長190nm以下にある物質にも適用が可能。 ・応答が励起光のピーク波長の2乗に比例する可能性がある。

感度↑  
定量性↑  
観測距離↑  
対象物質↑

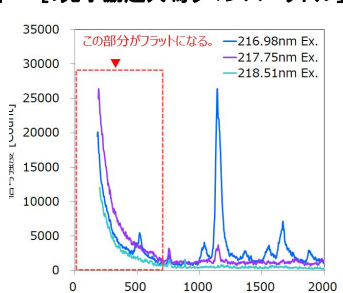
## 【多光子励起の場合の励起波長と観測波長】



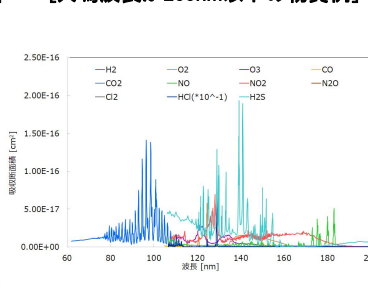
## 【多光子共鳴励起のエネルギー準位図】



## 【1光子励起共鳴ラマンスペクトル】



## 【共鳴波長が200nm以下の物質例】



## 進捗状況

■ 多光子励起による共鳴ラマン散乱の発生を実験的に検証するための装置を設計・製作した。光源に波長可変機能と、パルス幅をフェムト秒とピコ秒に切り換える機能を付加し、近赤外から真空紫外の幅広い波長域をカバーできる分光器及び高感度EM-ICCD検出器による構成とした。

■ 同装置を用いて、 $SO_2$ 、 $NO$ ガスをサンプルとして、2光子励起による共鳴ラマン散乱( $NO$ については共鳴ラマン散乱の特異なケースに当たる共鳴蛍光)の観測に成功した(世界初!! 特許出願済)。

■ 現在、引続き各種CBRNE物質の擬剤をサンプルとして、多光子励起共鳴ラマン散乱の観測を実施中である。

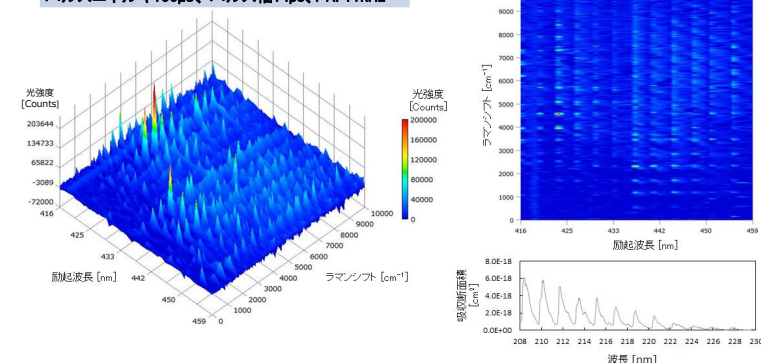
■ 多光子励起共鳴ラマン散乱の観測によって、遠隔物質検知が可能であることを実証するために、ライダシステムの設計・製作を行った。

■ 同ライダシステムは、波長可変フェムト秒レーザを光源とし、励起波長と観測波長が大きく異なる多光子励起の特徴を生かし、光の送受信を単一の光学系で行うライン型のシステム構成を採用した。

■ 現在、ライダシステムの機能確認及び、昼間屋外環境における遠隔計測実証実験を進めている。

【二光子共鳴ラマン励起プロファイル( $SO_2$ )】

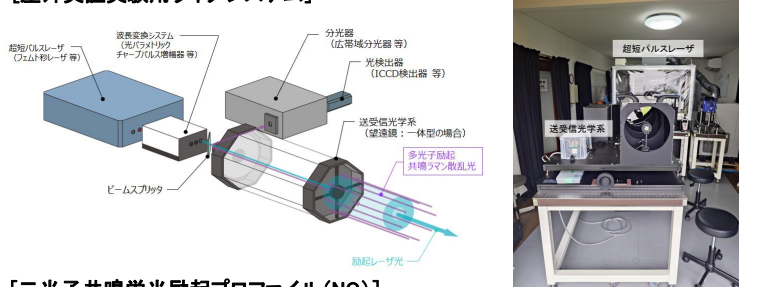
$SO_2$ : 1%, 励起波長: 418~459nm  
パルスエネルギー: 50μJ, パルス幅: 4ps, PRF: 1kHz



## 【多光子励起共鳴ラマン散乱発生実験に向け製作した光源】



## 【屋外実証実験用ライダシステム】

【二光子共鳴蛍光励起プロファイル( $NO$ )】

$NO$ : 500ppm, 励起波長: 408~458nm  
パルスエネルギー: 50μJ, パルス幅: 4ps, PRF: 1kHz

