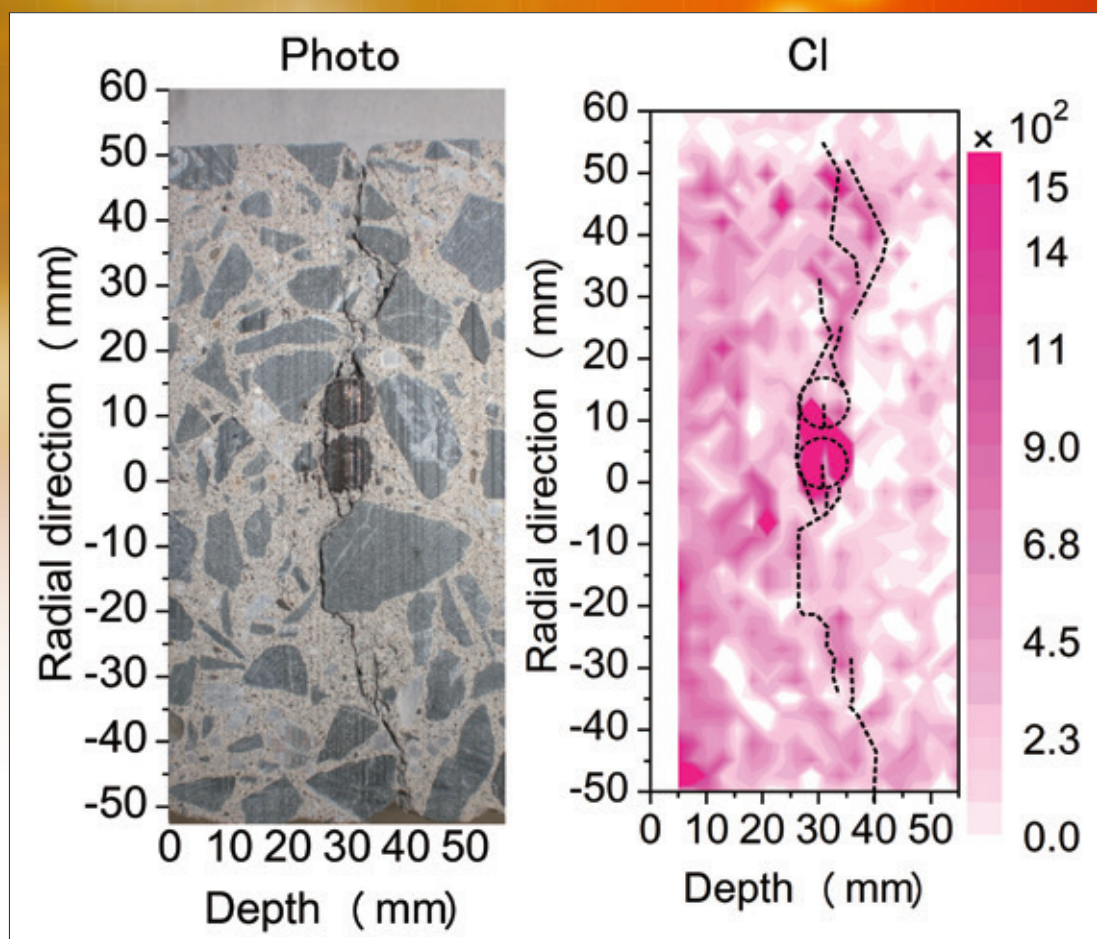


レーザセンシング学会誌

2021
Vol.2 No.2

◆特集◆

光センシング I



75 ページの記事参照

レーザセンシング学会誌
Journal of Laser Radar Society of Japan
Volume 2, Number 2 (October 2021)

特集：光センシング I
Special Issue on Optical Sensing I

巻頭言

Prefactory note

様々な光センシング技術の発展への期待

Expectations for the development of various optical sensing technologies

藤井 隆 Takashi Fujii 38

解説

Technical Review

リモートセンシングにおけるラマン分光

Raman spectroscopy for remote sensing applications

染川智弘 Toshihiro Somekawa 39

解説

Technical Review

Optical coherence tomography の展開

Deployment of optical coherence tomography

椎名達雄 Tatsuo Shiina 45

解説

Technical Review

蛍光分光法と地球環境センシング技術としての蛍光ライダーへの適応事例

Fluorescence spectroscopy and its adaptation to fluorescence lidar as earth environmental sensing technique

齊藤保典 Yasunori Saito 53

解説

Technical Review

吸収分光法を利用した微量ガス計測

Application of absorption spectroscopy for trace gas measurement

柴田泰邦 Yasukuni Shibata 67

解説

Technical Review

レーザー誘起ブレイクダウン分光法の計測原理と応用例

Measurement principles and applications of laser-induced breakdown spectroscopy

江藤修三 Shuzo Eto75

学会だより85

- ・学会誌への投稿案内
- ・原稿募集 学会誌第3巻2号「産業応用ライダー（仮題）」特集
- ・学会誌投稿規程
- ・学会誌執筆要領
- ・会員数の状況

編集後記94

様々な光センシング技術の発展への期待

藤井 隆

東京大学 (〒113-8656 東京都文京区本郷 7-3-1)

Expectations for the development of various optical sensing technologies

Takashi Fujii

The University of Tokyo, 7-3-1 Hongo, Bunkyo-ku, Tokyo 113-8656

(Received July 27, 2021)

This special issue focuses on the optical sensing. Any optical sensing should have a better performance if the LIDAR technologies such as lasers, detectors, which are important for remote sensing, are applied. I hope that new optical sensing technologies will be developed by applying the LIDAR technologies.

キーワード：光センシング, 遠隔計測

Key Words: Optical sensing, Remote sensing

レーザーセンシング学会誌も創刊以来4号目を迎えた。初代編集委員長として本学会誌を創刊した筆者としては万感の思いである。本号の特集のテーマは「光センシング」である。本学会はライダーを用いた気象・環境計測およびその周辺技術が主たるテーマの学会である。学会名が「レーザーセンシング」となっているため、当然、ライダーのみならず、「レーザーセンシング」に関する広い分野を包含しているはずであるが、元々は「レーザー・レーダ研究会」として発足した団体であるので、いまだライダー研究が中心である。筆者も、最初は環境ライダーに関する研究で本学会が主催するレーザーセンシングシンポジウムに参加した。その後、レーザー誘起ブレイクダウン分光 (LIBS) など、離隔距離数十メートル以下の比較的近場での計測に関する研究にターゲットを変え、レーザーセンシングシンポジウムでも発表を行ってきたが、マイナー感はいなめなかった。

しかし、最近、車の自動運転などへの適用が注目されている、いわゆる“LiDAR”技術が急速に進展し、本学会でも、気象・環境ライダー以外の光センシング技術を積極的に学会に取り入れていこうという機運が高まっている。活発な分野を見ると、どの分野においても産業界からの参加が多い。ライダーの分野を見ると、前号の平野氏の巻頭言にあるように、第一回レーザー・レーダシンポジウムにおいては産業界からの発表が多かったようである。産業応用への期待が強かったのであろうと推察される。しかしながら、現在、気象・環境ライダー装置の製品化は限定的と考えられる。このように産業化という意味でも、“LiDAR”など産業化に近い様々な光センシング技術を本学会に取り入れていくことは重要と考えられる。

ライダーは、数十キロ先までの上空の大気の状態を計測することが可能であり、また、衛星に搭載することも可能なロバストな装置にすることもできる。このような優れた性能を達成するために、レーザー、受光系、躯体など様々な優れた技術が結集されている。本号に掲載されている技術の内、ラマン分光、光吸収、蛍光は、すでにライダー技術としても発展している。現在筆者が研究を行っている LIBS は、遠隔計測も可能な技術であるが、あまり適用例は多くない。技術の難しさが原因と考えられる。しかしながら、近場での計測では様々な対抗技術が存在するのに対し、遠隔での計測ができるとその時点でオンリーワンの技術になれる。これまでライダーの分野で培われてきた優れた遠隔計測技術を他の光センシング技術に適用することができれば、新たな遠隔計測技術の開発が可能になると考えられる。

以上のように、本学会において、気象・環境ライダー以外にも様々な光センシング技術に関する発表、論文投稿が増え、これまでライダー分野で築き上げてきた遠隔計測に関する優れた技術が、他の光センシング技術にも適用され、新たな遠隔計測技術の開発に繋がることを期待する。本特集号がそのきっかけになることを祈念する。

特集 光センシング I

リモートセンシングにおけるラマン分光

染川 智弘^{*1,2}¹公益財団法人レーザー技術総合研究所 (〒565-0871 吹田市山田丘 2-6)²大阪大学レーザー科学研究所 (〒565-0871 吹田市山田丘 2-6)

Raman spectroscopy for remote sensing applications

Toshihiro Somekawa^{*1,2}¹*Institute for Laser Technology, 2-6 Yamadaoka, Suita, Osaka 565-0871*²*Institute of Laser Engineering, Osaka Univ., 2-6 Yamadaoka, Suita, Osaka 565-0871*

(Received July 7, 2021)

Raman spectroscopy is a non-destructive analysis technique that provides detailed information about the molecular composition and structure of matter. It is used to measure the range information of the target gases such as water vapor in the atmosphere by utilizing a pulsed laser source with high peak power and narrow beam divergence. In this paper, I discuss principles, systems and application examples of Raman spectroscopy. Particularly, Raman lidar measurements of water vapor were reported to improve the performance of numerical weather prediction models.

キーワード：ラマン分光, レーザー, ライダー, 水蒸気

Key Words: Raman spectroscopy, Laser, Lidar, water vapor

1. はじめに

ラマン分光は物質の分子構造を非破壊で知ることが可能であるために、基礎研究から産業応用まで幅広く利用されている^{1,2)}。ラマン散乱が発見された当初は水銀ランプを光源としていたため、ラマン散乱光を効率良く観測するのは困難だったのではないかと推察される。その後、振動分光法で相補的な役割を担う赤外分光の発展に伴い、ラマン分光は衰退していったようであるが、気体レーザーが実用化されたことを皮切りにレーザーラマン分光法としての普及がスタートすることになる。現在ではラマン分光の発展に大きく貢献した気体レーザーも扱いにくいことを理由に固体レーザーへの置き換えが進み、赤外分光法の代表的なフーリエ変換赤外分光光度計 (FTIR) のように、各機関に1台とまではいかないが、よく見かけるようになってきている。リモートセンシング応用に関しては、ライダー手法が開発されてすぐに窒素レーザーによる酸素、窒素の観測が実施されており³⁾、それ以降、各種応用研究が実施されている⁴⁾。近年では、ゲリラ豪雨や線状降水帯による大雨災害が頻発していることもあり、雨のもとになる水蒸気の高高度分布情報の取得が可能なラマンライダーの気象分野への応用が盛んになっている^{5,6)}。

本論文ではラマン分光の基礎原理を紹介した後に、実際に実験で得られるラマンスペクトルや装置について概説した。また、リモートセンシング応用として筆者が実施してきたゲリラ豪雨の予測に向けた水蒸気ラマンライダーを紹介することで、ラマン分光の魅力を感じていただければ幸いである。

2. ラマン分光

2.1 ラマン散乱

光の伝搬路中にある電気的な構造の不連続部分（散乱体）で誘発される表面電流や分極電流による光の再放射現象が散乱である。光と散乱体とのエネルギーのやり取りの有無によって、散乱光の波長が変化しない弾性散乱と、波長が変化する非弾性散乱に分類される。

弾性散乱にはレイリー散乱やミー散乱があり、どちらの散乱過程が卓越するかは、光の波長と散乱体の粒径に依存する。例えば、可視光のレーザーを大気中に照射した場合、空気分子からの散乱はレイリー散乱、雲・エアロゾルからの散乱はミー散乱に分類される。一方、非弾性散乱で大気観測によく利用されるのがラマン散乱であり、分子の振動・回転状態の遷移などによって生じる散乱現象である。

ラマン散乱の原理図を Fig. 1 に示す。分子は一般的に、電場の影響がない状態では電気的に中性であるが、そこに光を与えると光電場の振動数(ν_i)で電子雲が分極する。その振動によって、照射した光と同じ振動数(ν_i)の散乱光（レイリー光）が生じる。一方で、分子自身は一定の周期(ν)で固有振動しており、光電場の振動(ν_i)と固有振動(ν)の干渉によって、 $\nu_i - \nu$ 、 $\nu_i + \nu$ の振動数を持つラマン散乱光が生じる。レイリー散乱光(ν_i)より長波長になる振動数($\nu_i - \nu$)を持つラマン散乱光をストークス光、短波長側である振動数($\nu_i + \nu$)を持つラマン散乱光をアンチストークス光と呼ぶ。一般的には、散乱強度の大きい長波長側に生じるストークス光が利用されている。

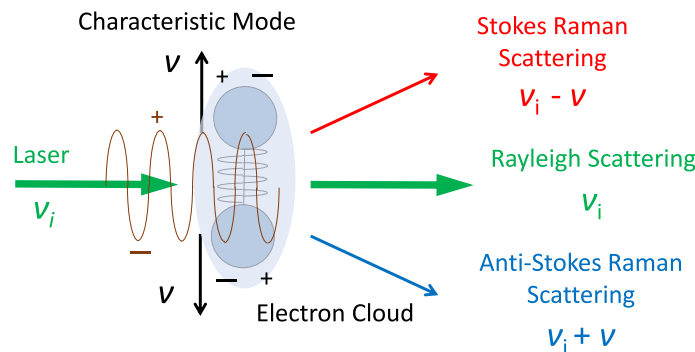


Fig. 1 Raman scattering.

ラマン散乱を利用することで、物質の分子構造を非破壊で知ることが可能になるが、レイリー光強度に比べてラマン散乱強度は6桁程度小さい現象である。ラマン散乱も通常の散乱現象と同様に入射波長の4乗に反比例するため、波長が短いレーザーが利用されることが多いが、測定対象によっては蛍光が生じ、微弱なラマン信号を隠してしまうことがある。蛍光は分子が光を吸収し、励起状態に遷移した後に発生する自然放出光であり、使用するレーザー光の波長が分子の吸収ラインに一致している必要があるが、ラマン散乱は分子の吸収波長以外の光を用いても発生する点が異なる。大気中には蛍光を生じさせる物質が少ないために、大気ライダーではパルスエネルギーの大きなNd:YAGの第2、3高調波が利用されることが多いが、蛍光が生じる試料に対しては、蛍光が生じない長波長のレーザーが利用される。一方で、測定したい分子の吸収ラインに一致したレーザーを利用することで、ラマン散乱光強度が著しく増大する共鳴ラマン効果や^{7,8)}、ラマン散乱光が増幅する非線形過程であるコヒーレントアンチストークスラマン散乱(Coherent Anti-Stokes Raman Scattering: CARS)、誘導ラマン散乱(Stimulated Raman Scattering: SRS)を利用して、微弱なラマン散乱の欠点を克服する研究も実施されている¹⁾。これらの特殊なラマン散乱過程と対比させ、通常見られるラマン散乱を「自発ラマン散乱」と呼ぶこともある。

2.2 ラマン分光

ラマン分光測定の実施例として Fig. 2 に油（鉱油、植物油）のラマン分光測定光学系とラマンスペクトルを示す。ラマン分光測定を実施する装置は、励起光源、レイリー光を除去するフィルター、分光システム、検

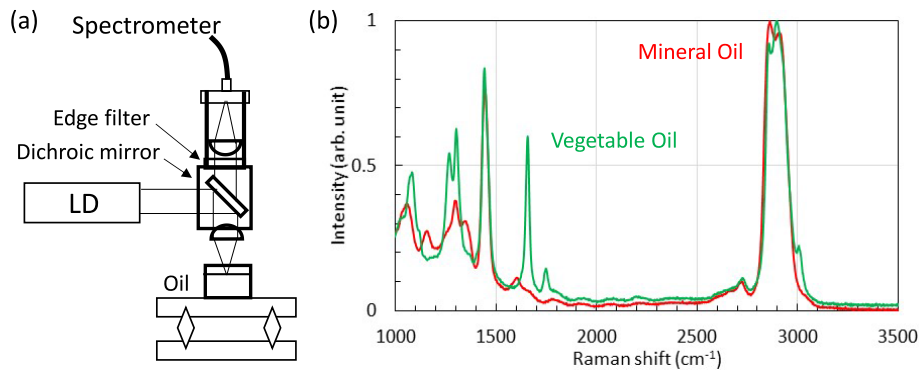


Fig. 2 (a) Schematic setup of laser Raman spectroscopic system and (b) Raman spectrum of oils.

出器で構成される。

上述したようにラマン散乱光は微弱であるために、励起光源には高輝度なレーザーが利用されることが多い。本計測では、油試料からの蛍光が生じるために連続(CW)発振の波長 785 nm の半導体レーザー(LD)を利用している。励起光源のレーザー動作は CW でもパルス発振でも用途によって使い分けられるが、先に上げた蛍光の有無以外の理由でも発振波長の選定は重要である。励起レーザー波長によるラマンスペクトルの違いを Fig. 3 に示す。このグラフは励起レーザー波長によってどういったラマンスペクトルが得られるかを示すために Fig. 2 で示した鉱油のラマンスペクトルから計算したものであり、それぞれの励起レーザーで得られたスペクトルではない。励起レーザーは KrF エキシマレーザーの波長である 248 nm, Nd:YAG レーザーの第 2 高調波である 532 nm, 近赤外領域の半導体レーザーでよく利用される波長 785 nm として計算した。同じラマンスペクトル幅を観測する際に、波長 248, 532, 785 nm での観測波長領域はそれぞれ、16.7, 91.8, 231 nm であり、紫外域のラマン分光では、高波長分解能の分光システムを利用する必要がある。このように、同じ試料を測定しても使用するレーザーの波長によって生じるラマン波長が異なるために、ラマンスペクトルの横軸はラマンシフト Δ (cm^{-1}) で表現される。

$$\Delta = 1/\lambda_0 - 1/\lambda \quad (1)$$

ここで、 λ_0 が使用したレーザーの波長、 λ が得られたラマン信号の波長である。

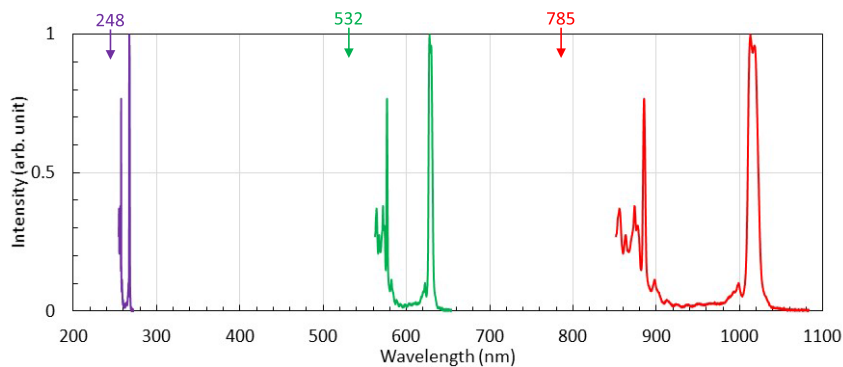


Fig. 3 Raman spectrum of the oil at different laser wavelengths.

このラマンシフトを利用してそれぞれのラマン信号は同定される。鉱油では、 $\sim 1450 \text{ cm}^{-1}$ に $\text{CH}_3\text{-CH}_2$ の変角モードの大きな信号が見られ、 $\sim 1302, 1350 \text{ cm}^{-1}$ に見られる二つの信号は C-H のねじれモードである。また、 $\sim 1610 \text{ cm}^{-1}$ に見られる信号は芳香族系の C=C の伸縮モードであり、 $\sim 2725 \text{ cm}^{-1}$ は C-H の伸縮モードである。一方で植物油では、 $\sim 1270 \text{ cm}^{-1}$ に C-H の変角モード、 $\sim 1660 \text{ cm}^{-1}$ に C=C の伸縮モード、 $\sim 1800 \text{ cm}^{-1}$ に C=O の伸縮モードが見られ、それぞれの振動モードによって識別が実施される⁹⁾。

Fig. 2 の油のラマンスペクトルでは $1000\sim 3500 \text{ cm}^{-1}$ の範囲の信号によって識別がある程度可能である

が、より短波数側のラマン信号を利用する際は散乱強度の大きなレイリー光を除去するためのフィルターの選定も重要になる。特定の波長の光をカットするフィルターとして有名なのはノッチフィルターであるが、ノッチフィルターはカットする波長帯域幅が数十 nm と広い場合が多く、短波数側のラマン計測が実施できない。そこでよく利用されるのが特定の波長を遮断して透過領域波長までのエッジが数 nm と急峻であるエッジフィルターである。エッジフィルターは透過する波長領域によってロングパス、ショートパスがあるが、上述したようにラマン分光では励起レーザー波長よりも長波長側に出るストークス光を測定することが多いため、ロングパスタイプのエッジフィルターが利用されることが多い。

分光システム、検出器は、用途によって使い分けられている。ライダーの研究者に最もなじみが深いのは、ダイクロミックミラー、干渉フィルターなどによる分光システムと、光電子増倍管(PMT)による時間信号の検出であろう。一方、ラマンスペクトル測定に最もよく利用されるのはグレーティングによって波長分解した散乱光を、2次元アレイの検出器で受光するシステムである。Fig. 2のラマンスペクトル測定でも、近赤外領域用の小型ファイバマルチチャンネル分光器を利用している。2次元アレイの検出器としては、紫外から1 μm 程度の近赤外領域まで検出感度がある CCD カメラが利用されることが多い。それ以上の長波長領域では、InGaAs 検出器が利用されるが、検出感度は CCD より劣るだけでなく非常に高価になるため、ラマン分光への応用は蛍光の影響がかなり出る試料などに限られる。また、通常の CCD カメラでは高速な時間分解スペクトル計測ができないが、イメージンテンシファイアを搭載した ICCD を利用することで、高速ゲートをかけたスペクトル測定も可能になる。最近では、2次元アレイの光電子増倍管(PMT)も使い易くなっているが¹⁰⁾、CCD に比べアレイ素子の間隔が大きいため、高波長分解能を得ることは難しい印象である。

3. 水蒸気ラマンライダー

近年、日本では豪雨の発生頻度が増加する傾向にあり、短時間集中豪雨による洪水や土砂災害が各地で頻発している。短時間集中豪雨は予測が難しいため、避難等の対応の遅れから被害が拡大する事例も多い。より早期に豪雨の発生を予測するためには、ライダーで捉えられない水蒸気量の変動等の雲の生成過程を物理的モデルに取り込む(同化する)ことによって数値予報モデルの改善が期待できる。本章では、数値予報モデルの同化に利用した水蒸気ラマンライダーシステムについて紹介する⁵⁾。

Fig. 4 に水蒸気ラマンライダーの構成図を示す。ライダーシステムは主に、レーザー部、望遠鏡などの受光部から構成される。レーザーは Nd:YAG レーザー(Continuum, Surelite)の第3高調波(波長 355 nm)であり、パルスエネルギーは 80 mJ、パルス幅は 10 ns、パルス繰り返しは 10 Hz である。ビームの拡がり角は ~0.62 mrad であり、受信望遠鏡(口径: 30 cm, ニュートン式)の測部から上空に打ち上げている。受信望遠鏡の視野角はビーム拡がり角とほぼ同じ 0.66 mrad にして大気からの後方散乱光を受光し、ダイクロミックミラー、干渉フィルターからなる分光システムで所望の光を分離し、検出器である PMT に導いた。

355 nm の測定チャンネルでは弾性散乱であるレイリー・ミー散乱のライダー信号から、観測時の雲・エ

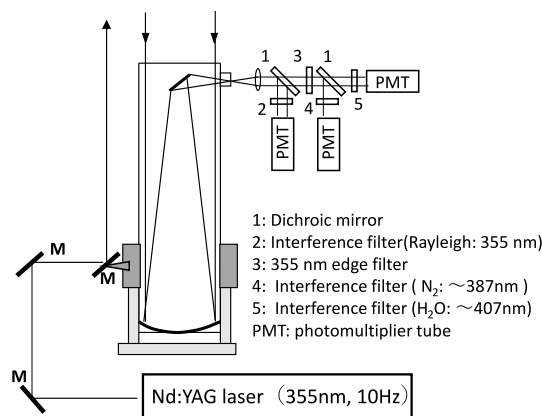


Fig. 4 Schematic of the Raman lidar experimental setup.

アロゾル等の高度分布情報の把握が可能である。水蒸気のラマン散乱強度から水蒸気混合比を推定するには、ライダー受光系の効率や、レーザーと観測視野の重なり等を評価する必要があるが、同一のライダーシステムによって得られる N_2 のラマン散乱光を測定し、強度比を取ることで較正している。波長 355 nm のレーザーを利用した場合の N_2 、水蒸気の振動ラマン信号 ($2331, 3652 \text{ cm}^{-1}$) はそれぞれ、387, 407 nm であり、これらの波長をダイクロイックミラーで分離し、それぞれの波長の干渉フィルターで波長帯域を制限して測定した。355 nm の弾性散乱光はラマン散乱よりも非常に大きいのでダイクロイックミラーで除去しきれない光を 355 nm のエッジフィルターで更に減光している。波長 355, 387, 407 nm の干渉フィルターの透過スペクトルの半値全幅はそれぞれ、1.3, 3.12, 2.69 nm であり、透過率はそれぞれ 79, 37.5, 45.1% である。PMT 信号はデジタルオシロスコープで記録し、1 分間隔で 500 回積算信号を連続して取得した。空間分解能は 1.5 m であり、3 km 程度までの高度情報を得た。

Fig. 5 に 2011 年 7 月 15 日 19:35~20:04 の 30 分間連続で観測した水蒸気ラマンライダーの結果を示す。観測は大阪大学吹田キャンパスで実施した。右図は観測時刻と近い時刻での観測地と最も近い潮岬（観測地から南に約 150 km）のラジオゾンデによる水蒸気の観測結果である。

355 nm が波長 355 nm の弾性散乱の結果、 N_2 、 H_2O がそれぞれのラマン信号、 H_2O/N_2 が較正したラマン信号強度比である。観測日当日は太平洋高気圧に覆われ、雲もなく晴れていたため、355 nm の測定チャンネルで得られているのは、エアロゾルによるミー散乱か、大気構成分子からのレイリー散乱の結果だと考えられる。 H_2O/N_2 ラマン信号強度比を見ると 0.5 km 付近にピークがある特徴的なプロファイルが潮岬のラジオゾンデによる高層大気の水蒸気のデータとほぼ一致している。水蒸気混合比を導出するには他の測定器による較正が必要ではあるが、ラマンライダーを利用することで、現業のラジオゾンデ観測よりも容易に、水蒸気の数 km に及ぶ高度分布情報の連続把握が可能である。

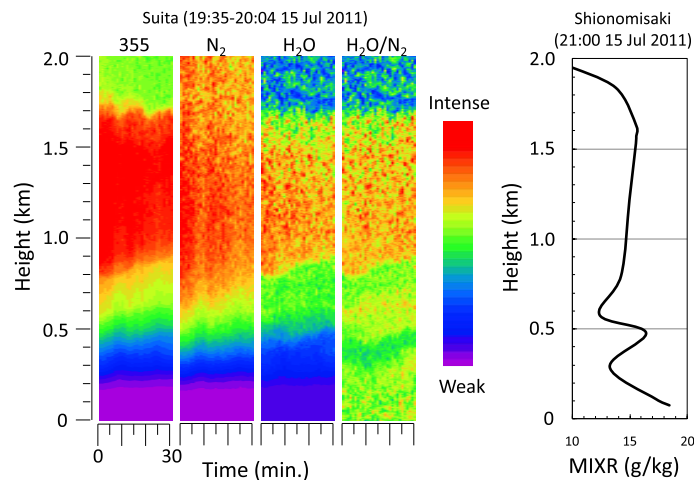


Fig. 5 (Left) Range squared corrected backscattered signal with Raman lidar system and (Right) water vapor mixing ratio retrieved from radiosonde data.

4. まとめ

レーザーと分光機器の技術革新によって、ラマン分光は様々な分野で手軽に利用されるようになってきており、ライダーの分野でも水蒸気などの高度分布情報を得る手段として発展している。ラマン散乱と相補的な役割を担う赤外分光と比較されることが多いが、ラマン散乱は微弱であるために検出感度では、赤外分光にかなり後れを取っている。一方で、赤外吸収計測では分子の吸収ラインに一致したレーザー光源が必要であるのに対して、ラマン分光ではレーザー光源への要求が少なく、導入が容易なことはメリットであろう。また、赤外光が通らない水中などへの応用も可能であるため、筆者のグループでは、一般的に大気観測に利用されるラマンライダー手法を用いて、水中インフラの維持管理への利用を検討している¹¹⁻¹³⁾。このような応用面だけでなく、非線形ラマン効果に関する研究など、便利だが微弱なラマン効果の欠点を埋める研究

も実施されており、今後のラマン分光のさらなる発展が期待される。

引用文献

- 1) 濱口宏夫, 岩田耕一: ラマン分光法, 講談社, 2015.
- 2) 日本分光学会(編): 赤外・ラマン分光法, 2009.
- 3) D. A. Leonard: Observation of Raman scattering from the atmosphere using a pulsed nitrogen ultraviolet laser, *Nature*, 216, 142–143, 1967.
- 4) C. Weitkamp (ed.): Lidar Range-resolved optical remote sensing of the atmosphere, Springer-Verlag, New York, 2005.
- 5) 染川智弘, 佐藤 悠, 高橋真弘, 高田 望, 藤田雅之: ラマンライダーによる数値予報モデルへの水蒸気同化, 日本リモートセンシング学会誌, 33 (5), 360–366, 2013.
- 6) T. Sakai, T. Nagai, T. Izumi, S. Yoshida, and Y. Shoji: Automated compact mobile Raman lidar for water vapor measurement: instrument description and validation by comparison with radiosonde, GNSS, and high-resolution objective analysis, *Atmos. Meas. Tech.*, 12, 313–326, 2019.
- 7) T. Somekawa, G. Khosrovian, S. Taniguchi, and D. Li: Evaluation of tunable deep UV lasers for remote identification of hazardous substances, *Proc. SPIE, Strasbourg, France*, 11160, 11160–27, Oct. 2019.
- 8) I. Asahi, S. Sugimoto, Y. Ichikawa, M. Ogita, H. Kodama, S. Eto, T. Higo, T. Somekawa, H. Chosrowjan, and S. Taniguchi: Experimental study for the development of remote sensing technology of hazardous substances by resonance Raman effect, *Proc. SPIE, Strasbourg, France*, 11166, 11166–33, Oct. 2019.
- 9) 染川智弘, 笠岡 誠, 中井政明, 藤田雅之, 井澤靖和: レーザーラマン分光法による油様物質のその場識別手法の開発, *レーザー研究*, 44 (4), 272–275, 2016.
- 10) N. Sugimoto, Z. Huang, T. Nishizawa, I. Matsui, and B. Tatarov: Fluorescence from atmospheric aerosols observed with a multi-channel lidar spectrometer, *Opt. Express*, 20 (19), 20800–208007, 2012.
- 11) T. Somekawa, A. Tani, and M. Fujita: Remote detection and identification of CO₂ dissolved in water using a Raman lidar system, *Appl. Phys. Express*, 4, 12401, 2011.
- 12) 染川智弘: ラマンライダーを利用した水中モニタリング手法の開発, *レーザー研究*, 48 (11), 599–603, 2020.
- 13) T. Somekawa, J. Izawa, M. Fujita, J. Kawanaka, and H. Kuze: Remote detection of oils in water using laser Raman spectroscopy, *Opt. Commun.*, 480, 126508, 2021.



染川智弘

2008年大阪大学院理学研究科宇宙地球科学専攻博士後期課程修了, 博士(理学), 2008年より(公財)レーザー技術総合研究所に入所, 2021年より主任研究員。レーザー応用分光, フェムト秒レーザー加工の研究に従事, レーザセンシング学会, 応用物理学会, レーザー学会各会員

特集 光センシング I

Optical coherence tomography の展開

椎名 達雄

千葉大学 大学院工学研究院 (〒263-8522 千葉市稲毛区弥生町 1-33)

Deployment of optical coherence tomography

Tatsuo Shiina

*Graduate School of Engineering, Chiba University,
1-33 Yayoi-cho, Inage-ku, Chiba-shi, Chiba 263-8522 Japan*

(Received July 25, 2021)

OCT-Optical Coherence Tomography- is a low coherence cross-sectional imaging method. It is mainly developed in ophthalmology. This technology is invented by Prof. Fujimoto (MIT) and Prof. Tanno (Yamagata Univ.). At first, it had time domain method to scan the reference optical path mechanically, after that it had the Fourier domain method not to scan mechanically but get the depth information with spectrometer or wavelength scanning light source. They are technically explained that each method has a quality all its own. In this report, principle of OCT measurement was explained with its interferogram and resolution theoretically. The deployment of those methods are figured in comparison with one another. Some applications for basic medical sciences are stated concretely. Skin evaluation and dental application are mentioned. The industrial applications for OCT are referred in the summary, too.

キーワード：OCT, 低コヒーレンス干渉, インターフェログラム, 非侵襲

Key Words: Optical Coherence Tomography, Low coherence interferometry, interferogram, non-invasive

1. はじめに

OCT-Optical Coherence Tomography- は低コヒーレンス光源を使った干渉断層計測, およびその装置を指し, 眼科用途を中心に広く普及している. 低コヒーレンス干渉計は白色干渉計として高精度な表面計測装置として産業利用が進んでいたが, OCTはそれとは異なり, 深度方向の計測を実現している. 低コヒーレンス光干渉を参照光路長を走査することで深度方向の情報を得る. 1980年代に原理の発表がなされ^{1,2)}, その後眼科応用の実用途が展開され, 現在の普及へと繋がった. 発明には山形大の丹野教授とMITのJames G. Fugimoto教授が同時期に寄与されており, その開発競争にも本人の文章が公開されている³⁻⁶⁾. 深度方向の計測には開発当初のTime Domain方式から, 機械走査を行わないSpectral Domain方式への技術開発へとシフトしている. それによって高速な計測が実現され, 3D計測, さらにリアルタイム処理が実現している. 臨床応用は眼科以外にも歯科や皮膚科用途での報告も多数あるものの, 実応用は眼科がほとんどである. 眼科に特化して発展したOCTは計測部位を機器の所定位置に配置させる形態が定着している. 一方で皮膚計測や歯科用途では計測部位に機器の側を近づける測定が一般的であり, 口腔内で計測姿勢に制約を伴う場合も少なくない. 一方で産業応用はレーザー干渉計や先の白色干渉計の土壌で精密計測機器として応用事例が多く報告されている⁷⁻⁹⁾.

本報告ではOCTの基本原理を解説するとともに機器方式の特徴を紹介する. また, 著者らの応用事例を紹介し, 眼科以外の臨床応用ならびに産業応用に関して言及する.

2. OCTの測定原理

光学的干渉断層計(OCT)の原理は、超音波診断装置に類似する。ただし、OCTでは音波のかわりに近赤外線低干渉ビーム(Super Luminescent Diode: SLD)を探索波に用いる(Fig. 1)。OCT内部のSLDで発振した低干渉ビームは、ビームスプリッタでふたつに分かれる。ひとつは参照鏡に向かい、反射して戻ってくる。これが参照光(コントロール波)である。もうひとつは、測定光として眼内に進入する。測定光は眼底の各層で反射して、それぞれ時間の遅れを伴った異なる強度の反射光として戻ってくる。反射光と参照光はビームスプリッタで再び合流し、検知器に入る。赤外線低干渉ビームは波であるので、反射光と参照光が重なると、干渉現象が生じる。これにより、反射光の強度と時間的ずれが検知される。この情報を空間的位置関係に換算することで、眼底の断層像が得られる。OCTの垂直方向の解像度は10~20 μmである。以下にその理論的な干渉波形の導出過程を述べる¹⁰⁾。

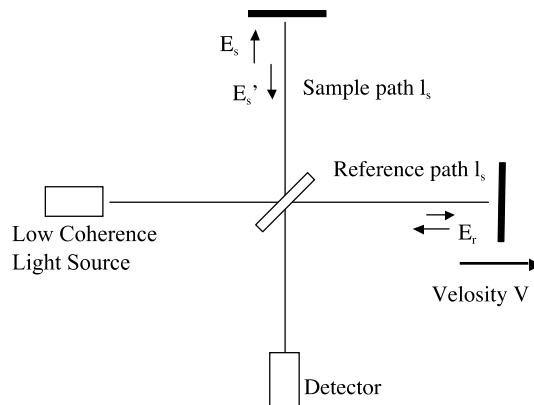


Fig. 1 Principle of OCT measurement.

SLDを含む低コヒーレンス光のスペクトルは式(1)に示す光のパワースペクトル $S(\nu)$ の形を取り、ガウス型となる。

$$S(\nu) = \frac{2\sqrt{\ln 2/\pi}}{\Delta\nu} \exp\left[-4\ln 2\left(\frac{\nu - \nu_0}{\Delta\nu}\right)^2\right] \quad (1)$$

ここで、 ν は光の周波数 ($\nu = c/\lambda$)、 ν_0 、 $\Delta\nu$ は入射光の中心周波数およびスペクトル幅である。指数部前の定数項は今後のコヒーレンス長等の定義において計算を簡略化するための形をとっている。

今、式(1)で表される光の干渉を考える。Fig. 1に示す干渉計において受光される強度 I_d は次式(2)で表される。

$$I_d = \langle |E_d|^2 \rangle = 0.5(I_r + I_s') + \text{Re}\{ \langle E_r^*(t + \tau) E_s^*(t) \rangle \} \quad (2)$$

ここで、 I_r 、 I_s' はそれぞれ参照光路および計測光路からの反射光強度であり、 E_r 、 E_s' は同じく反射光複素振幅である。ダッシュ(')は計測サンプルによって変化を受けたことを表す。 $\langle \rangle$ は時間的な平均を表す。干渉光成分 $\langle E_r^*(t + \tau) E_s^*(t) \rangle$ は相互コヒーレンス関数として定義され、複素数同士の内積を時間平均で表した形をとる。

計測サンプルとして理想的なミラー(反射率1)を想定し、式(1)で表されるガウススペクトル光源からの光を干渉させた際の干渉光成分 $|G(\nu)|$ を求める。干渉光成分 $|G(\nu)|$ は、先の単一波長光源による干渉の計算を拡張して、スペクトルおよび強度が異なる光が無数に重ね合わされたものとしてイメージできる。つまり、次式(3)となる。

$$G(\nu) = \int_0^\infty S(\nu) \exp(-j2\pi\nu\tau) d\nu \quad (3)$$

フーリエ変換を介して、次式(4)が得られる。

$$G(\nu) = \exp\left[-\left(\frac{\pi\Delta\nu\tau}{2\sqrt{\ln 2}}\right)^2\right] \exp(-j2\pi\nu_0\tau) \quad (4)$$

τ は光が干渉する際の時間差であり, $\tau = (L_s - L_r)/c$ である. L_s を L_r を基準として, $L_s = L_r - VT$ (V は参照ミラー移動速度, T は時間) として表せば,

$$\tau = \frac{V}{c}T \quad (5)$$

となり, 速度に依存したものとなる. 式(4)が示す意味は, ガウス型のスペクトル分布をもつ光源は紡錘型の干渉波形(インターフェログラム)をもち, その強度は速度に依存して指数関数的な減衰をすることを表している. ガウス型のパワースペクトル分布は低コヒーレンス光源に関わらず, LED, レーザ等にもあてはまる.

インターフェログラムは光源の可干渉性を示すものであり, その干渉する距離(可干渉距離)は光源のスペクトル幅に依存する. この可干渉距離をコヒーレンス長 l_c として表す.

$$l_c = \frac{2\ln 2c}{\pi\Delta\nu} = \frac{2\ln 2\lambda_0^2}{\pi\Delta\lambda} = \frac{4\ln 2}{\Delta k} \approx 0.44 \frac{c}{\Delta\nu} \quad (6)$$

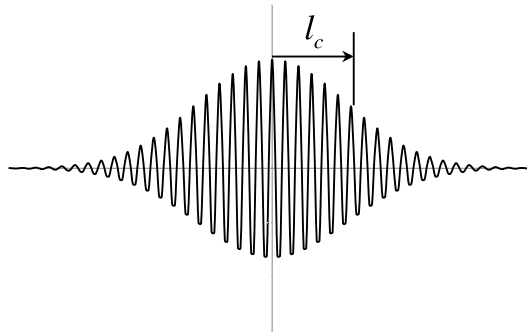


Fig. 2 Interferogram.

3. OCT の技術展開

OCT は低コヒーレンス干渉を利用する. その測定方式の違いを Fig. 3 および Table 1 にまとめる. Fig. 3 (a) 従来のレーザー干渉計はそのコヒーレンスの良さを利用して, 多くは計測対象までの距離を干渉計の光路長差として波長の精度で計測する. レーザ距離計, ドップラー変位計は前者を変調した光源の位相を読み取り, 後者は計測対象の動きに応じた光軸方向の速度を計測する. Fig. 3 (b) は白色干渉計の原理を図示したもので, レーザ距離計と同様に表面形状を計測する. その際に白色光(水銀ランプやキセノンランプの輝線を利用)の幅広いスペクトルを利用することで干渉波形に μm オーダーのインターフェログラムが生じる. 表面形状の変位を位相を含めた高精度で計測する技術がすでに産業上で製品化されている. また, 白色光の色分散を応用することでさらなる高精細な計測を実現している報告もある. Fig. 3 (c) が TD-OCT の原理的な構成である. 白色干渉計と同じ低コヒーレンスな光源を利用するが, 干渉計に 2×2 ファイバカップラ等のファイバ光学系を利用を目的として, スペクトル幅が広く指向性を高めた Super Luminescent Diode がしばしば用いられる. 波長は眼科用途では水による吸収を避けるため $0.8 \mu\text{m}$ 帯, 他の用途では $1.3\text{--}1.5 \mu\text{m}$ 帯が使われる. ファイバ光学系の導入は外乱光の除去や送受信効率の向上の目的の他, 機器の小型化, 設計自由度の向上等の利点が挙げられる. 白色干渉計と違い, 参照光路を走査することで計測は深度方向に為される. OCT 発明当時は PZT 素子によって 10 数 μm の可干渉範囲を振動させ, かつ別のステージで深度方向の干渉位置を移動して得る方法が用いられたが³⁾, その後さまざまな走査方式が提案された¹¹⁻¹³⁾. 断層像の取得には深度方向とは垂直な断面方向にプローブを操作することで得られる. TD-OCT は光路長の機械的な走査による速度の制限がかかる. 一般に 200 scan/s が上限とされ, また干渉信号の線形性がいい反面ダイナ

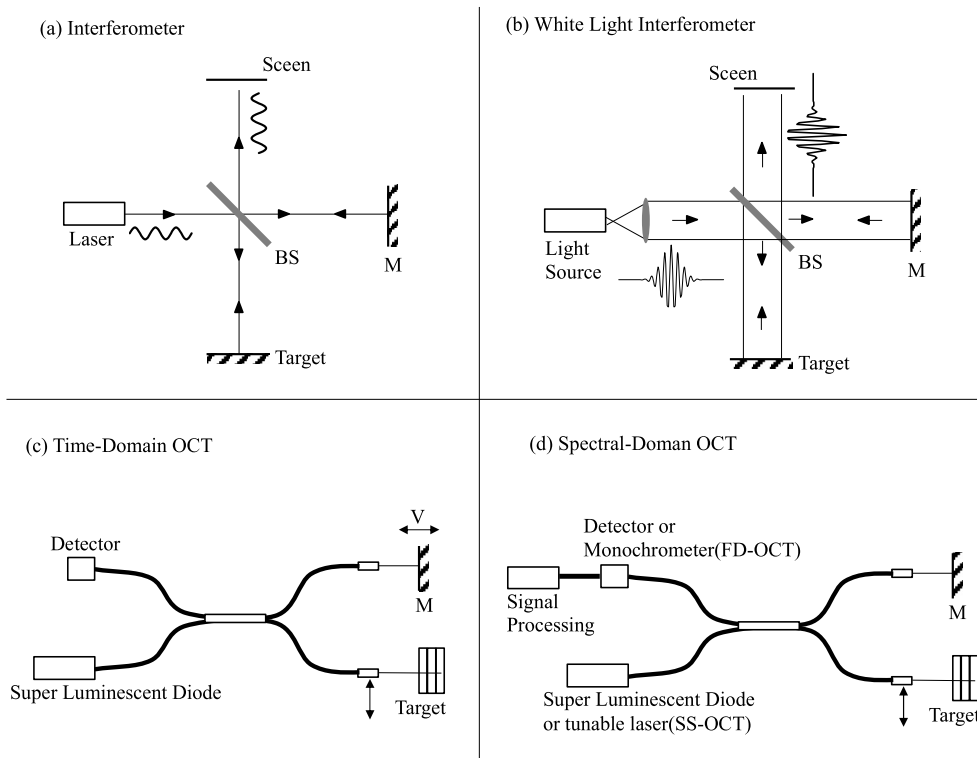


Fig. 3 Interferometry and OCT measurements.

Table 1 OCT methods and their features.

	Time-Domain OCT	Spectral-Domain OCT	Swept-Source OCT
Depth Scan	Mechanical	Grating + Spectrometer	Wavelength-sweep
Depth range	Free (> 1 m)	15 mm	15 mm
Dynamic Range	45-50 dB	120 dB	120 dB
Scanning speed	200 Hz	10 kHz	10 kHz
Light source	SLD/ASE	SLD/ASE	Wavelength-swept LD
Improvement	Mechanical scan method Full-Field OCT	High Resolution Full-Field OCT	Comb source Full-Field OCT

ミックスは 45-50 dB にとどまる。Fig. 3(d)は Fourier Domain OCT の原理である。深度方向の情報を回折格子とリニアセンサを組合せた分光器で得る Spectral Domain 方式とレーザー波長走査光源を使った Swept Source 方式とに大別される¹⁴⁻¹⁷⁾。波長走査光源の開発が進み、現在の医療用 OCT では Swept Source 方式が一般化している。いずれの方式でも FFT(Fast Fourier Transfer)による演算によって深度情報を得ることができ、機械的な走査を必要としないため高速な計測を実現する。Fourier 変換によって干渉信号成分のみを抽出できることから 120 dB の高いダイナミックレンジを得られることも特徴である。

OCT の技術展開はそれぞれの手法でなされている。TD-OCT に関しては楽射プローブや計測範囲等の設計の自由度が高いことから、研究用途での利用が多い。波長も自由に選択できる。走査方法の工夫だけでなく、受光にカメラを利用した Full-Field OCT による 3次元情報の取得が多く報告されている¹⁸⁻²⁰⁾。一方、SD-OCT では Full-field への展開に分光法による高い分解能を含めた報告がなされている²¹⁻²²⁾。また、SS-OCT では光コムを利用した広い波長走査光源を利用した研究が報告されている²³⁻²⁴⁾。分解能に関しては光源の特性に依存するものの、SD-OCT と SS-OCT の比較に関してもよく議論されている²⁵⁾。

4. OCT 計測事例

医療用 OCT に関しては多数の報告があり、製品化も盛んである²⁶⁻²⁹⁾。著者は産業用の光計測の観点から OCT 開発を手掛けてきた³⁰⁻³³⁾。Time Domain 方式であるため計測速度やダイナミックレンジに制限があるものの、機器構成がシンプルで設計自由度が高いことから計測対象を広く扱うことができる。計測感度は医療用と同等に得られる。使い方も断層像を得るだけでなく、数値による定量解析や検査用途にも使用できることを掲げている。いくつか事例を示す。

Figure 4 は肌の計測事例である。人の肌に対する近赤外光の透過特性は決して低くはないが、内部反射光で干渉を生じさせるとなると、その深度は医療用 OCT でも 0.7 mm 程度である³⁴⁾。OCT 肌計測に関して医療目的の研究が多数報告されているがいずれも眼科用 OCT の技術を転用したものが多く³⁵⁻³⁸⁾。本研究では簡易医療、基礎医療の観点から DC 電源で駆動できるポータブル OCT スキャナーを開発している。肌の計測では断層を得るのではなく、計測プローブを僅かに移動させて計測点からの干渉波形を平滑化して光学特性を評価している。個々の計測点での測定値はその点での組織層/細胞からの散乱に左右されるが、それを積算して平滑化することで、計測範囲での平均的な組織層が反映される。さらに結果の解析では距離二乗補正を施し、伝搬過程での光の減衰を補正している。Fig. 4 は被験者の前腕にプローブをあて、1000 scan の積算計測を行った結果である。この被験者の例では表皮層内側にある真皮層のピークが非常に弱い結果となった。これは水分量ないし油分量の減少によるものと推察される。そこで、フェイスローションならびにファンデーションを前腕に塗布して再度計測を行った結果、その結果真皮層のピークが表れ、保湿がなされる様子が可視化できた。その他本研究では計測部位による表皮層の厚みの変化、男女の統計的な光学特性の差等を検知できている。

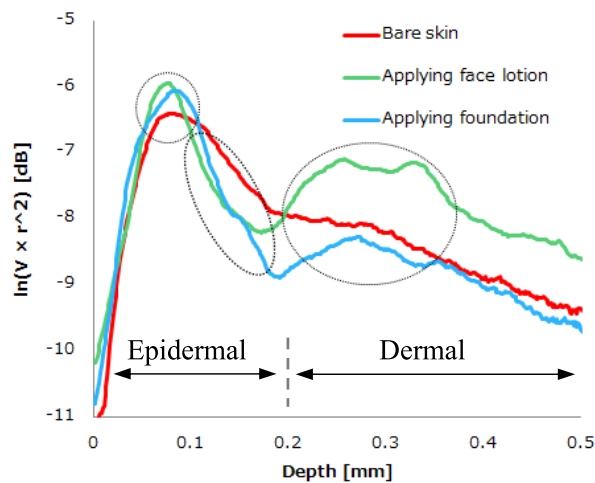


Fig. 4 Skin measurements with cosmetic care.

歯科への OCT 応用に関してもこれまで多数の報告がなされている³⁹⁻⁴³⁾。特に口腔内の歯牙・歯肉を計測するためには計測プローブが小さく、そのヘッドが自由な姿勢をとれることが求められる。本研究では 5 mmφ x 10 mm ほどの大きさで歯牙の表面形状および数 mm の内部の計測を実現できている。Fig. 5 は歯牙・歯肉ファントム Fig. 5(a) を計測した結果である。実際には着色されて不可視な歯肉内部の構造と歯牙の接触部が可視化されている。実験では歯周ポケットを想定してポケット間隔と変化させて計測しており、Figs. 5(c), (d), (e) の順に歯牙と歯肉の隙間が大きくなった様子がわかる。歯牙の形状 b Fig. 5(b) が歯肉を通して上部から計測されたため歯肉の屈折率に応じて大きく歪む様子があらわれている。屈折率が既知の場合にはその値で補正がかけられる。本研究では抜歯や実際の口腔内計測も行っており、う蝕や歯槽膿漏、インプラント用 3D データの取得等へ展開している。

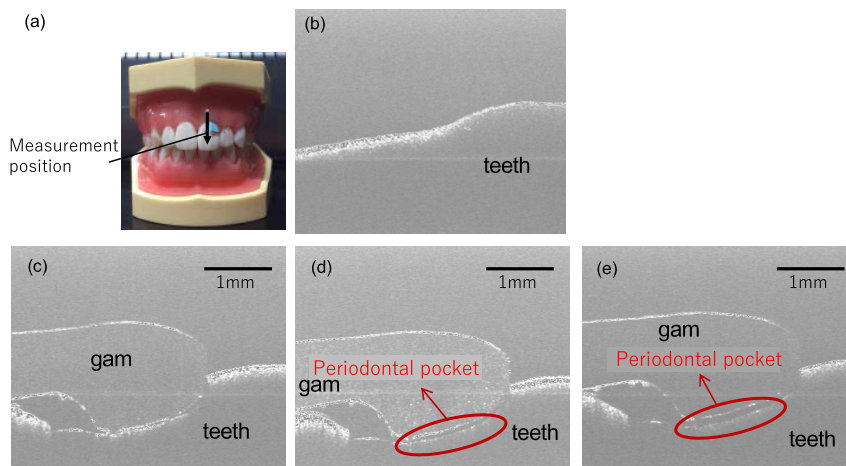


Fig. 5 Teeth and gam measurement with dental phantom.

5. まとめ

OCT 技術に関して原理と方式の展開、およびその応用事例に関して報告した。ここで紹介した医療用途、産業用途の他にも、植物への応用も多く報告されている⁴⁴⁻⁴⁶⁾。OCT は日本の技術との認識もあり、これまでも医療分野での OCT の応用を中心として様々な精力的に展開されてきた。今後も広く普及することを願っている。医療用途に限定せずに、産業用途等へも積極的に展開されることを希望する。技術はシンプルなものであり、構成や方式も用途に応じて選択できる状況が好ましい。医療機器としてさらなる発展と同時に、自動化のセンサとして今後も展開が広がっていくことだろう。

引用文献

- 1) K. Takada, I. Yokohama, K. Chida, and J. Noda: New measurement system for fault location in optical waveguide devices based on an interferometric technique, *Appl. Opt.*, 26, 1603-1605, 1987.
- 2) H. H. Gilgen, R. P. Novak, R. P. Salathe, W. Hodel, and P. Beaud: Submillimeter optical reflectometry, *J. Lightwave Technol.*, 7, 1225-1233, 1989.
- 3) D. Huang, E. A. Swanson, C. P. Lin, J. S. Schuman, W. G. Stinson, W. Chang, M. R. Hee, T. Flotte, K. Gregory, C. A. Puliafito, and J. G. Fujimoto: Optical coherence tomography, *Science*, 254, 1178-1181, 1991.
- 4) W. Drexler and J. G. Fujimoto (eds.): *Optical Coherence Tomography*, Springer-Verlag, Berlin Heidelberg, 2008.
- 5) 丹野直弘, “光コヒーレンストモグラフィの進化”, *O plus E*, 37(10), 797-, 2015.
- 6) 丹野直弘, 市村 勉, 佐伯昭雄: 光反射像測定装置, 日本特許第 2010042 号 (出願 1990).
- 7) B. G. Goode: OCT aims for industrial application, *Laser Focus World*, 45, 41-45, 2009.
- 8) P. Merken, R. Vandersmissen, and G. Yurtsever: Optical Coherence Tomography: OCT supports Industrial Nondestructive Depth Analysis, *Laser Focus World*, 47, 2-8, 2011.
- 9) M. Tanaka and T. Shiina: Micro crack analysis of optical fiber by specialized TD-OCT, *Opt. Laser Tech.*, 116, 22-25, 2019.
- 10) J. M. Schmitt: Optical coherence tomography (OCT) : A Review, *IEEE J. Quantum Electron.*, 5, 1205-1215, 1999.
- 11) G. J. Tearney, B. E. Bouma, and J. G. Fujimoto: High-speed phase- and group-delay scanning with a grating-based phase control delay line: *Opt. Lett.*, 1811-1913, 1997.
- 12) T. Shiina, Y. Moritani, M. Ito, and Y. Okamura: Long-optical-path scanning mechanism for optical coherence tomography, *Appl. Opt.*, 42, 3795-3799, 2002.
- 13) X. Liu, M. J. Cobb and X. Li: Rapid scanning all-reflective optical delay line for real-time optical coherence tomography, *Opt. Lett.*, 29, 80-2, 2004.
- 14) M. Wojtkowski, R. Leitgeb, A. Kowalczyk, A. F. Fercher, and T. Bajraszewski: In vivo human retinal imaging by Fourier domain optical coherence tomography, *J. Biomed. Opt.*, 7, 457-463, 2002.
- 15) S. Jiao, R. Knighton, X. Huang, G. Gregori, and C. Puliafito: Simultaneous acquisition of sectional and fundus ophthalmic images with spectral-domain optical coherence tomography, *Opt. Express*, 13, 444-452, 2005.
- 16) I. Grulkowski, M. Gora, M. Szkulmowski, I. Gorczynska, D. Szlag, S. Marcos, A. Kowalczyk, and M. Wojtkowski: Anterior

- segment imaging with Spectral OCT system using a high-speed CMOS camera, *Opt. Express*, 17, 4842–4858, 2009.
- 17) Y. Shimada, A. Sadr, A. Nazari, H. Nakagawa, M. Otsuki, J. Tagami, and Y. Sumi: 3D evaluation of composite resin restoration at practical training using swept-source optical coherence tomography (SS-OCT), *Den. Mater. J.*, 31, 409–417, 2012.
 - 18) 佐藤 学, 渡部裕輝: 生体用低コヒーレンス干渉断層画像測定法, *光学*, 37, 570–575, 2008.
 - 19) H. Sudkamp, P. Koch, H. Spahr, D. Hillmann, G. Franke, M. Münst, F. Reinholz, R. Birngruber, and G. Hüttmann: In-vivo retinal imaging with off-axis full-field time-domain optical coherence tomography, *Opt. Lett.*, 41, 4987–4990, 2016.
 - 20) R. A. Leitgeb: En face optical coherence tomography: a technology review, *Biomed. Opt. Express*, 10, 2177–2201, 2019.
 - 21) P. Puvanathan, P. Forbes, Z. Ren, D. Malchow, S. Boyd, and K. Bizheva: High-speed, high-resolution Fourier-domain optical coherence tomography system for retinal imaging in the 1060 nm wavelength region, *Opt. Lett.*, 33, 2479–2481, 2008.
 - 22) E. Auksorius, D. Borycki, and M. Wojtkowski: Crosstalk-free volumetric in vivo imaging of a human retina with Fourier-domain full-field optical coherence tomography, *Biomed. Opt. Express*, 10, 6390–6407, 2019.
 - 23) T. Bajraszewski, M. Wojtkowski, M. Szkulmowski, A. Szkulmowska, R. Huber, and A. Kowalczyk: Improved spectral optical coherence tomography using optical frequency comb, *Opt. Express*, 16, 4163–4176, 2008.
 - 24) X. Ji, X. Yao, A. Klenner, Y. Gan, A. L. Gaeta, C. P. Hendon, and M. Lipson: Chip-based frequency comb sources for optical coherence tomography, *Opt. Express*, 27, 19896–19905, 2019.
 - 25) 山成正宏: OCT 技術の基本を紐解こう, *視覚の科学*, 39, 37–44, 2018.
 - 26) M. R. Hee, J. A. Izatt, E. A. Swanson, D. Huang, J. S. Schuman, C. A. Puliafito, and J. G. Fujimoto: Optical coherence tomography of the human retina, *Arch. Ophthalmol.*, 113, 325–327, 1995.
 - 27) S. Jiao, R. Knighton, X. Huang, G. Gregori, and C. Puliafito: Simultaneous acquisition of sectional and fundus ophthalmic images with spectral-domain optical coherence tomography, *Opt. Express*, 13, 444–452, 2005.
 - 28) G. Yao and L. V. Wang: Monte Carlo simulation of an optical coherence tomography signal in homogeneous turbid media, *Phys. Med. Biol.*, 44, 2307–2320, 1999.
 - 29) C. K. S. Leung, and R. N. Weinreb: Anterior chamber angle imaging with optical coherence tomography, *Eye (Lond)*, 25, 261–267, 2011.
 - 30) 椎名達雄, 宮崎 智, 本田捷夫: 工業用ライン組込み型簡易 OCT システム, *電気学会論文誌 C*, 129, 1276–1281, 2009.
 - 31) 椎名達雄: 産業用 OCT スキャナー, *O plus E*, 414, 2014.
 - 32) T. Yoshizawa (ed.): *Handbook of Optical Metrology: Principles and Applications*, Second Edition, CRC press, Boca Raton, 2015.
 - 33) K. Saeki, D. Huyan, M. Sawada, Y. Sun, A. Nakamura, M. Kimura, S. Kubota, K. Uno, K. Ohnuma, and T. Shiina: Measurement algorithm for real front and back curved surfaces of contact lenses, *Appl. Opt.*, 59, 9051–9059, 2020.
 - 34) M. Mogensen, L. Thrane, T. M. Joergensen, P. E. Andersen, and G. B. E. Jemec: Optical Coherence Tomography for Imaging of Skin and Skin Diseases, *Seminars in Cutaneous Medicine and Surgery*, Elsevier, 196–202, 2009.
 - 35) R. Steiner, K. Kunzi-rapp, and K. Scharffetter-Kochanek: Optical Coherence Tomography: Clinical Applications in Dermatology, *Med. Laser Appl.*, 18, 2459–259, 2003.
 - 36) V. R. Korde, G. T. Bonnema, W. Xu, C. Krishnamurthy, J. R. Moore, K. Saboda, L. D. Slayton, S. J. Salasche, J. A. Warneke, D. S. Alberts, and J. K. Barton: Using Optical Coherence Tomography to Evaluate Skin Sun Damage and Precancer, *Lasers Med. Sci.*, 39, 687–695, 2007.
 - 37) M. Mogensen and L. Thrane: OCT imaging of skin cancer and other dermatological disease, *J. Biophotonics*, 2, 442–451, 2009.
 - 38) K. Koenig: Hybrid Multiphoton Multimodal Tomography of in vivo human skin, *Intra Vital*, 1, 11–26, 2012.
 - 39) B. W. Colston, M. J. Evertt Jr., L. B. D. Silva, L. L. Otis, P. Stroeve, and H. Nathel: Imaging of Hard- and Soft-Tissue Structure in the Oral Cavity by Optical Coherence Tomography, *Appl. Opt.*, 37, 3582–3585, 1998.
 - 40) B. W. Colston, U. S. Sathyam, L. B. DaSilva, M. J. Everett, P. Strove, and L. L. Otis: Dental OCT, *Opt. Express*, 3, 230–238, 1998.
 - 41) N. Ozawa, Y. Sumi, C. Chong, and T. Kurabayashi: Evaluation of oral vascular anomalies using OCT imaging, *Br. J. Oral Maxillofac. Surg.*, 47, 622–626, 2009.
 - 42) 島田康史, 有吉芽生, 今井加奈子, マキシパトリシア, 吉岡俊彦, 田上順次, 角 保徳: 光干渉断層計 (OCT) を応用した非破壊断層画像診断, *日歯理工誌*, 30 (1), 21–24, 2011.
 - 43) Y. Shimada, A. Sadr, Y. Sumi, and J. Tagami: Application of Optical Coherence Tomography (OCT) for Diagnosis of Caries, Cracks, and Defects of Restorations, *Curr. Oral Health Rep.*, 2, 73–80, 2015.
 - 44) J. W. Hettinger, M. P. Mattozzi, W. R. Myers, M. E. Williams, A. Reeves, R. L. Parsons, R. C. Haskell, D. C. Petersen, R. Wang, and J. I. Medford: Optical Coherence Microscopy. A Technology for Rapid, in Vivo, Non-Destructive Visualization of Plants and Plant Cells, *Plant Physiol.*, 123, 3–16, 2000.
 - 45) T. H. Chow, K. M. Tan, S. G. Razul, C. M. Tay, T. F. Chia, and W. T. Poh: Diagnosis of virus infection in orchid plants with

- high-resolution optical coherence tomography, J. Biomed. Opt., 14, 014006, 2009.
- 46) V. V. Sapozhnikova, V. A. Kamenskii, and R. V. Kuranov: Visualization of Plant Tissues by Optical Coherence Tomography, Russ. J. Plant Physiol., 50, 282–286, 2003.

**椎名達雄**

所属：千葉大学大学院工学研究院。1998年東京理科大学大学院理工学研究科博士課程修了。博士（工学）。和歌山大学を経て2003年より千葉大学工学部、2017年より現職。防災用ライダーシステムの技術開発、産業用OCT装置の開発、ならびにランダム媒質中での光の機能的伝搬手法の研究に従事。応用物理学会、電気学会、レーザー学会、電子情報通信学会、計測自動制御学会、照明学会、日本原子力学会、レーザーセンシング学会、国際光工学会（SPIE）に所属。

特集 光センシング I

蛍光分光法と地球環境センシング技術としての
蛍光ライダーへの適応事例

齊藤 保典

信州大学学術研究院工学系 (〒380-8553 長野県長野市若里 4-17-1)

Fluorescence spectroscopy and its adaptation to fluorescence lidar
as earth environmental sensing technique

Yasunori Saito

*Institute of Engineering, Academic Assembly, Shinshu University,
4-17-1 Wakasato, Nagano City 380-8553*

(Received July 30, 2021)

Since fluorescence is one of essential spectroscopical characteristics of substance, fluorescence spectroscopy can be a promised manner of obtaining such information. In this paper, we focus on fluorescence lidar as an earth environment sensing technique/system based on fluorescence spectroscopy, and discuss its usefulness in the measurement. The substances handled here are ubiquitous on the earth formed by the atmosphere, hydrosphere, geosphere and biosphere which are natural environmental systems and livingosphere which is an artificial one. The fluorescence lidar can help track material transfer between systems. This is a unique ability of the fluorescence lidar and very important for understanding the circulation of materials. The quantity and quality of the measurement data presented here measured in the individual environmental systems was sufficient to demonstrate the ability of the fluorescence lidar. Monitoring environmental conditions caused by human activity is one of the most promising applications of the fluorescence lidar in the future.

キーワード：蛍光分光, レーザ誘起蛍光, 蛍光ライダー, 地球環境, センシング技術

Key Words: Fluorescence spectroscopy, Laser-induced fluorescence, Fluorescence lidar, Earth environment, Sensing technique

1. はじめに

地球環境は自然環境としての大気圏, 地圏, 水圏, 生物圏と人工環境としての生活圏から構成されるが¹⁾, もちろん環境圏毎の境界があるわけではない. 例えば, 花粉の発生は植物自体(生物圏)と生育環境(地圏, 水圏, 大気圏)に依存し, 空気中(大気圏)を伝搬し, 私たちの居住空間(生活圏)へと入り込む. マイクロプラスチックは生活圏からの排出物であり, 河川から海(水圏)へと運ばれ, 一部は魚類等(生物圏)の体内へ蓄積され私達の食卓に上る(生活圏)こともある. 人里から離れたピレネー山脈の大気中²⁾や雨水³⁾からも見つかっている. 地球環境を知るには, 発生から伝搬, 沈着, 影響に至る一連の過程を, 空間や時間が連続する情報として取得する必要がある. これにはリモートセンシングの技術が有効である. また, 異なる環境圏間の連続した情報を統一して理解するには, 出来る限り同じ指標や手法での計測が望ましい. 太陽からの光エネルギーが地球環境の変遷に大きな役割を担ってきたことを考えると, 共通指標は「光」で手法は「分光計測」が適当と考えられる.

リモートセンシングに光の一種であるレーザの利用を考えた場合、レーザはもともと分光学から誕生したものであることを踏まえると、そのシステム開発において（特に受信系に）分光技術や分光情報を取り入れることは至極当然の発想である。分光手法を多波長の発光現象を扱うものとする、蛍光、ブレイクダウン、ラマン散乱が対象となるが、本稿では蛍光のみを扱う。またレーザリモートセンシングは離れた場所にある物質を計測するため、医学分野などで用いられるような蛍光物質で染色する手法の使用は困難である。そのため自家蛍光を有する物質のみが計測対象となるが、地球を構成する多くの物質が多かれ少なかれ自家蛍光特性を示すため⁴⁾、自家蛍光と限定することでレーザリモートセンシングの応用範囲を限定することにはならない。自然界に存在し循環する物質の蛍光をトレーサーにすることで、生活圏—大気圏—水圏—地圏—生物圏の連続した情報が得られると期待される。

本稿では、2章で蛍光分光法の簡単な説明を行った後、3章で蛍光ライダーのシステムについて要点を概説する。4章では蛍光ライダーを中心にしてこれまでの計測事例を紹介する。古くとも（筆者の知る限りでは）最初の報告であったりその領域に大きな進展をもたらした報告を選んだ。さらに最近の報告をなるべく一緒にして紹介するようにした。今後の蛍光ライダーへの展開を期待して、レーザ蛍光分光計測例も取り上げた。

2. 蛍光の利用

2.1 蛍光発生の原理

蛍光の英語表記は Fluorescence であるが、蛍光発光は化学反応・生体反応・太陽光・電界印加などでも起こるため、レーザセンシングでは「レーザを誘起源とする」の意味を強調した LIF(Laser-induced Fluorescence)の表記でそれらと区別することが多い。誘起より励起表記が一般的である場合には励起を優先した。

分子の光吸収や発光等のエネルギー移動過程は、Fig. 1 のヤブロンスキー図(Jablonski Diagram)で示される。電子エネルギーが最低の一重項基底状態 S_0 にある分子に適当なエネルギーを持つ光が照射されると、

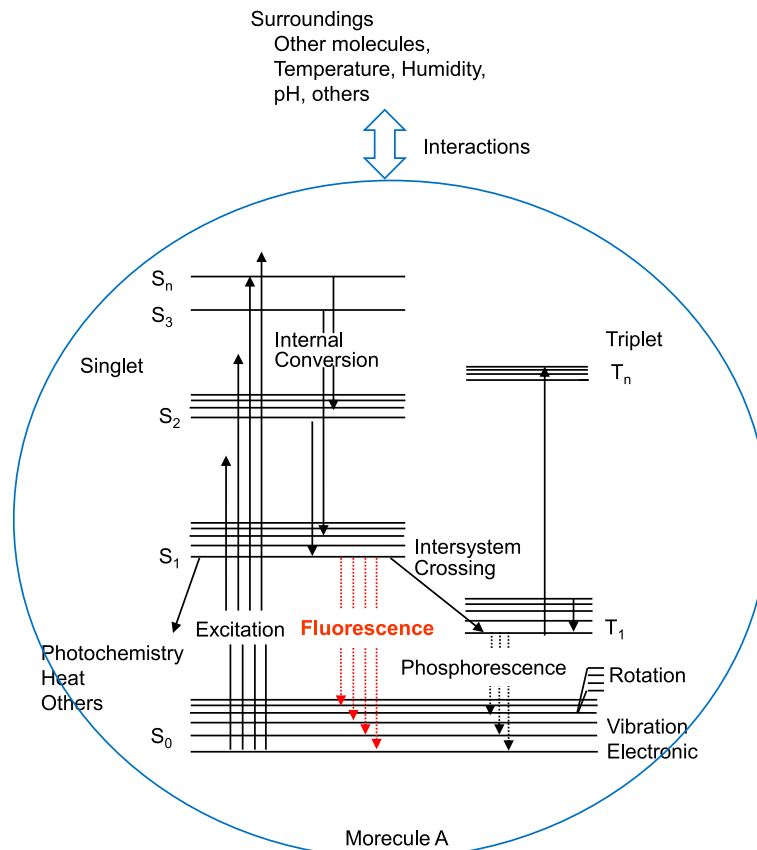


Fig. 1 Principle of fluorescence (Jablonski diagram).

分子はその光エネルギーを吸収し、 10^{-15} 秒程度の短時間内に上準位の電子項 ($S_1, S_2 \cdots S_n \cdots$) に遷移し励起状態となる。どの準位に励起されるかは使用する光の波長に依存する。励起状態は非常に不安定なため、内部転換や振動緩和により 10^{-12} 秒程度の時間で第一電子励起状態（一重項）の最低励起状態 S_1 に遷移する。 S_1 から基底状態 S_0 への電子項準位間の遷移によって生じる発光を蛍光と呼ぶ。その寿命は 10^{-8} 秒以下程度である。 S_1 から項間交差により三重項の最低励起状態 T_1 を経由して S_0 へ戻る過程でも発光するが（燐光）、その寿命は 10^{-6} 秒～10 秒程度であることから、通常のパルスライダでは計測対象にならないが、CW ライダでは対象になる場合もある。なお振動緩和、内部転換、項間交差などは非放射過程である。興味深いのは、蛍光は S_0 内の一連の振動準位間への遷移で発生するため、発光はある幅のスペクトルを持つことである。また蛍光遷移間のエネルギーは吸収した光エネルギーよりも低く、蛍光スペクトルは励起波長よりも長い方に現れる（ストークスの法則）。蛍光スペクトルには、発光スペクトル（励起波長を固定したときの発光強度の発光波長依存性）と励起スペクトル（蛍光波長を固定したときの発光強度の励起波長依存性）があるが(Fig. 2)、一般には任意の特定の波長で励起された発光スペクトルを蛍光スペクトルと呼ぶことが多い。

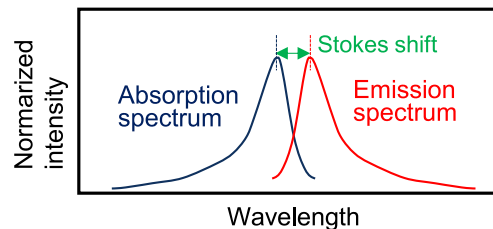


Fig. 2 Absorption spectrum and emission spectrum.

2.2 レーザリモートセンシングの計測パラメータとしての蛍光

蛍光分光法の特徴は、高感度、選択性に優れる、周囲環境の情報が得られることなどである。蛍光を扱うレーザリモートセンシングにおいてもその特徴が活かされる。高感度は、吸収法が入射前後の差を計測するのに対し、発光ゼロの状態を基準とできることで得られる。 S_1 や S_0 は基本的には分子や物質に固有であることから蛍光スペクトル形状より物質の種類同定が可能である（選択性）。蛍光スペクトルは蛍光物質が置かれた周辺環境（物理的、化学的、生理生態学的など）により影響を受けるため、逆にそれらの情報が得られることになる。Fig. 1 では計測対象である分子(Molecule A)の周辺環境として、他の分子の存在、気温、湿度、pH 等を挙げたが、これらとの相互作用を行った結果として、当該分子の蛍光発光に変化が生じる。具体的には発光スペクトル、励起スペクトル、量子収率、蛍光寿命、蛍光異方性、蛍光消光など多くのパラメータが計測の対象となるが、現在までにライダ計測で実現されているものは蛍光スペクトルと蛍光寿命に限られるようである。蛍光寿命は蛍光物質が置かれた状況での励起エネルギーの減少時間（時定数）で定義されるが、個々の物質やその置かれた状況で蛍光寿命が異なることから、蛍光寿命計測により物質や周辺環境に関する情報が得られる。

3. 蛍光ライダの構成

3.1 基本事項

蛍光ライダの製作にあたっては励起波長（送信系）と蛍光波長（受信検出系）の関係を知ることが重要で、そのためには計測対象物質の励起スペクトルと発光スペクトル(Fig. 2)を知る必要がある。 S_1 より高エネルギー状態($\Sigma S_{1...n}$)へ励起された場合にも S_1 から S_0 の電子項準位間の遷移で生じる同じ蛍光が得られるため、レーザの選択については吸収型ライダと比べると自由度が高い。しかしながら通常は吸収極大の波長で蛍光強度が最大になることから、送信系では吸収極大波長にレーザ波長を設定しその時に得られる蛍光スペクトル全体を検出できるように分光系を組むことが多い。しかしながら吸収極大波長が長波長側にあり過ぎると、蛍光強度は十分でも蛍光スペクトル全体が狭くなることや（ストークスの法則）短波長域の蛍光が意味を持つこともあるので、設計においては両者のバランスを考慮する。この時に役に立つのが EEM (Excitation-Emission-Matrix) で、Fig. 2 を複数の励起波長で求め三次元的に表現したものである。スギ花粉と

ブタクサ花粉の EEM を Fig. 3 に示す⁵⁾。スギ花粉では 460 nm 励起で 510 nm 蛍光検出の組み合わせの時に検出効率が高いが、ブタクサ花粉の場合は 320 nm 励起で 430 nm 蛍光検出が良いことがわかる。ただしスギ花粉の例では 460 nm 以下の蛍光情報が得られないことから、励起波長が最適励起波長よりも短波長側にあって、そこでの蛍光強度は小さくとも広い蛍光スペクトルを得ることが得策の場合もある。EEM 特性は蛍光分光光度計で簡単に得られる。

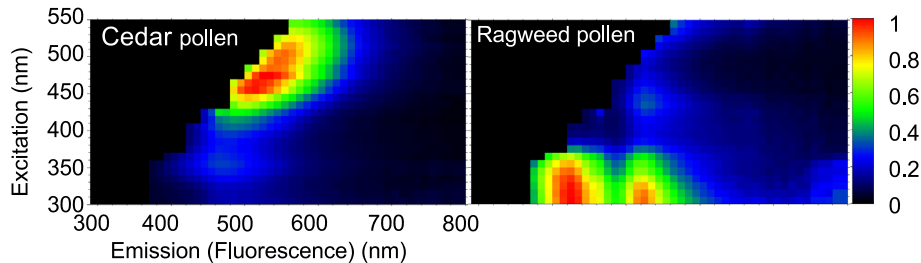


Fig. 3 Examples of EEM: Cedar pollen (left) and ragweed pollen (right). Each intensity is normalized by the max one.

物質の EEM については多くの報告があるが、特に蛍光ライダー計測で役に立つものをいくつか紹介する。大気エアロゾルとしてのバイオエアロゾルを含む有機炭素系エアロゾルの EEM 特性については Hill ら⁶⁾、Pan⁷⁾、Pöhlker ら⁸⁾の報告、水溶性エアロゾルに関しては Hudson⁹⁾らや Baker ら¹⁰⁾の報告、植物生体分子や細胞に関しては Cerovic ら¹¹⁾や Roshchina¹²⁾の報告に詳しい。これらの文献には蛍光断面積も載っており、蛍光ライダーで計測したい物質の設定や設計シミュレーションに役に立つ。

3.2 送信系

上述の通り、蛍光発生には S_1 への遷移に必要な光エネルギーだけがあれば良く、あるいは S_n のどの準位への遷移でも良いことから、蛍光ライダーの光源設定においては自由度が高くなる。一般的には吸収量が多いほど蛍光強度も大きくなることから、送信レーザも吸収極大波長を有することが望ましく、その意味からは理想的には最適励起波長を選択可能な波長可変固体レーザが良い。しかしながら Fig. 3 からわかるように、蛍光ライダーで対象となる物質の多くは吸収スペクトルが広いため、Nd:YAG レーザの 355 nm や 266 nm を利用し紫外から可視にわたる全領域の蛍光スペクトルを検出するのが、現時点では最適であろう。紫外光を使うことでラマン散乱断面積が大きくなるという特長を生かし、大気中の窒素、酸素、水蒸気などの散乱断面積が既知のラマン散乱信号を蛍光と同時に取得できるという利点もある。近年開発が著しい深紫外 LED は菌やカビ、ウイルスの制御に効果があるとされているが、蛍光分光法の有力な励起光源になることが期待される。

3.3 受信系

蛍光ライダーに使用されている検出系は次のように分類できる。1)最も標準なものでは、フィルターやダイクロイックミラーの多段組み合わせあるいは複数枚のフィルターを備えた回転式ホルダーによる分光系と光検出器（光電子増倍管や CCD）、2)液晶チューナブルフィルター（1個で可視域全域にわたり波長選択が印加電圧変化のみにより行える）と光検出器の組み合わせ¹³⁾、3)分光器とゲート機能付きイメージンテンシファイヤー付きの CCD 検出器の組み合わせ¹⁴⁾、4)分光器とマルチチャネル（マルチアノード）光電子増倍管の組み合わせ¹⁵⁾、5)ストリークカメラ¹⁶⁾などがある。1)は飛び飛びまたは単一蛍光波長の検出になるが、その波長だけに関していえば感度が高い。連続した蛍光スペクトル計測という観点では2)3)4)5)が良い。5)は特に 10^{-9} 秒以下程度的高速時間分解で蛍光スペクトル計測が可能で通常は蛍光寿命計測に利用される。またライダー研究者は自身で装置を組み立てることが多いが、自作の容易さと費用の点では1)が良い。1)2)では多波長蛍光画像が得られる。

4. 蛍光ライダーによる地球環境計測例

蛍光ライダーの原型は Measures と Bristow が 1971 年に報告した Laser Fluorosensor である¹⁷⁾。ミーライダーの報告が、レーザ発明の直後の 1963 年だった事と比べると 10 年ほど遅い。これは、蛍光の相互作用断面積が散乱や吸収と比べて 3 桁以上も小さいことや連続したスペクトル形状全体 (200 nm 以上) の把握が望ましく、ライダー受信系がやや複雑になることに起因したものと思われる。そのため彼らの実験では、7 m 程度の近距離で蛍光断面積が大きな油膜、汚染水、水溶性クロロフィル、岩石を対象としたものが計測対象であったが、地球環境要素をほぼ網羅していたことがわかる。

筆者らの蛍光ライダー計測の実際を Fig. 4 (写真) に示した。大気エアロゾル蛍光計測では、受光系にダイクロイックフィルターとフィルターを組み合わせて蛍光の一部を取り出し光電子増倍管でアナログ検出する。これを基本セットとして波長組み合わせの異なる 4 セットを用意し、断片的ではあるがスペクトル情報としている (3.3 節 1) の構成)。植生・花粉・プラスチック・土壌・河川水質の計測では、検出系に分光器と CCD 検出器を使用した (3.3 節 3) の構成)。装置全体をストレッチャー上にコンパクトに配置した移動型かつ小型軽バン車両搭載型となっている。小電力容量 (900 VI) 発電機を装備しており、インフラ設備のないフィールドでも計測ができる。計測場所を制限しない。(特殊大型観測車が不要なことから) 緊急時等での初期計測にも即座な対応が可能である。



Fig. 4 Photos of the earth environmental sensing by the fluorescence lidar: Atmospheric aerosol (upper left), vegetation (lower left), pollen (upper right), waste-plastic and soil (middle right), and river water (lower right).

4.1 大気圏環境計測例

エアロゾルの計測例が多くある中で、最近では蛍光性エアロゾルへの関心が高まっている。ラマンライダー観測によりその存在が推論されていたが、大気エアロゾルからの蛍光スペクトルの計測によりその存在を明確に示したのは Sugimoto らの報告¹⁵⁾が最初と思われる。Nd:YAG レーザー (355 nm) と 32 チャンネルマルチフォトンカウンティング光電子増倍管を組み合わせた蛍光ライダー (ラマン散乱とミー散乱も同時に計測できることから Raman-Mie-fluorescence lidar と記している) で、低層大気エアロゾルの蛍光スペクトルの高度

分布について報告した。黄砂、都市域や工業地帯からの汚染物質流入時に強い蛍光強度が得られた。黄砂粒子や汚染気体エアロゾルなど5種類の蛍光後方散乱係数の推定を試み、420 nm~510 nm 間の総蛍光強度は窒素ラマン信号強度と同じ程度であったとしている。白石らもほぼ同じ構成の蛍光ライダーを用いて、福岡市上空の大気観測を行い同様の結果を得ている。地上サンプリングにより得られた粒子の蛍光スペクトルと蛍光ライダーのスペクトルとを比較し、ケイ酸塩や硫酸カルシウムと思われる粒子が蛍光に寄与していた可能性を示唆した¹⁸⁾。Reichardt らは雲粒子と蛍光性エアロゾルの共存状況について報告した¹⁹⁾。蛍光性エアロゾル源の一部は、各地で行われる復活祭の焚き火(local Eater bonfires)としており、生活圏との関係を示すもので興味深い。蛍光スペクトルを緑領域(540-615 nm)と青領域(455-530 nm)に分けて解析することで、エアロゾルの種類判別が可能で、今後は440 nm 以下の蛍光スペクトルが重要だとしている。Li 等は、416-720 nm までの信号の積分値を蛍光性エアロゾルの信号とし、地上局で測定されたSO₂、NO₂、PM2.5、PM10 濃度と比較して、蛍光性エアロゾルは排気ガスや化石燃料の燃焼によるものとした²⁰⁾。最近の蛍光性エアロゾル計測は Huffman ら²¹⁾の報告に良くまとめられている。

4.2 水圏環境計測例

降雨による海洋表層へ注入される溶存有機カーボンの量は 90×10^{12} gC yr⁻¹ とされており²²⁾、降雨は大気圏-水圏の物質循環において重要な要素である。雨に含まれた水溶性有機系カーボンのエアロゾルの EEM 特性が調べられている^{23,24)}。チベット高原の氷河からは、微生物性フミン様物質、土壌性フミン様物質、二種類の蛋白様物質が見つけれられた²⁵⁾。物質循環過程を蛍光情報で追跡した事例である。

Hoge らは航空機搭載蛍光ライダー(AOL: Airborn Oceanographic Lidar)による海洋沿岸域の広域環境調査を行い、水溶性クロロフィルおよびコロイド状物質からの蛍光を捕えることに成功した²⁶⁾。航空機からの蛍光ライダー観測は初としている。湖沼や河川の水質調査が Saito らにより行われた¹⁴⁾。軽車両搭載蛍光ライダーが使われた。動作の特徴は、レーザ照射のタイミングに合わせて CCD ゲートの開閉時間を同期させながら遅延させることで距離分解能を得たこと、ゲート時間幅を 20 ns 程度に短くすることで太陽背景光雑音の低減化を図り微弱な蛍光の日中観測が可能になったことである。諏訪湖から天竜川水系に流れる(毒素成分を含むこともある)藍藻に含まれるフィコシアニン濃度や溶存有機物及びクロロフィル濃度の変化を3年間の長期に渡って調査した。さらに、データを速報値として現場からスマートフォンで実時間配信する新たな水資源利用管理システムを開発した。近年ではドローン搭載型²⁷⁾、携帯型²⁸⁾の蛍光検出センサーが開発され、より身近で個人レベルで使用可能な水質診断システムが開発されつつある。どちらも 412 nm の CW 半導体レーザを使用していることが特徴である。

海洋生態系への展開として、篠野らはサンゴ生態調査のためのイメージング蛍光ライダーを開発した。UV をサンゴに照射した際に得られる蛍光蛋白からの青~緑の蛍光をイメージインテンシファイヤー付きの CCD カメラで観察した。グラスボートに搭載した装置でのサンゴ礁海域における結果では、水深 12 m 程度までのサンゴの生死判別が可能であった(死んだサンゴは蛍光を発しない)²⁹⁾。さらに牽引可能なブイ搭載蛍光センサーを開発し、1 km の距離範囲内で水深 100 m までのサンゴ生育分布図を作成した³⁰⁾。サンゴの生育は海洋環境変化を敏感に反映し、その消失は漁業への大きな被害を及ぼすことから生態調査の重要性が再認識されている。インド洋上 Andaman and Nicobar 諸島では UV 蛍光計測によるサンゴの生態調査が始まった³¹⁾。北極海洋中の藻類バイオマス生態の三次元調査用に水中ビークル搭載蛍光ライダーを利用することが提案されている。Rehm らは、ライダーセンサー部が容量最大 30 L と限られたビークル空間内に、473 nm (8.3 μJ) と 532 nm (26.0 μJ) のマイクロチップパルスレーザと 5 枚の干渉フィルターを配置したフィルターホイール型分光器と光電子増倍管の検出系を配置した。水槽実験の段階であるが、有色溶存有機物質と藻のクロロフィル蛍光強度の時間変化が得られている。クロロフィル蛍光 685 nm は水中での減衰が大きく今後の課題である³²⁾。

4.3 地圏環境計測

地質学観点から地球表層の鉱物や物質の蛍光特性の研究が行われている³³⁻³⁵⁾。Gaft らは自然界に存在するアパタイトやジルコンなどの鉱物の発光スペクトルの時間分解特性を調査し、約 20 種の含有レアアース成分への帰属を行った³³⁾。NASA では、このようなデータを火星、木星エウロパ、金星、月などの惑星表

面探査のレーザリモートセンシングへ適応する計画を進めており、蛍光ライダーとともにラマンや LIBS 手法も取り入れた複合分光計測システムを開発している³⁶⁾。

地表面層の生態系においてはバイオフィームと呼ばれる菌類の凝縮形質が重要な役割を果たしている。バイオフィームの光合成機能や種別調査のためにレーザ誘起蛍光法が使われた。Silva らによると、微生物を含む岩石表面の蛍光スペクトルには珪藻や藍藻など原生植物に関連する情報が含まれていた。地衣類からは 690 nm と 707 nm にピークを持つ蛍光スペクトルが得られた。クロロフィルからの蛍光スペクトルは 690 nm と 740 nm 付近に二つのピークを持つことが知られているが、後者に関しては 30 nm 以上もの差があった。窒素欠乏時の向日葵の蛍光スペクトルではそのような短波長化が見られることなどから、周辺の生育環境変化が影響したとしている³⁷⁾。菌類、地衣類、藻類などは地球の最も初期に出現した生物といわれ、その生態系の理解は、将来の地球環境の予測にとって大変有効である。

鉱物や動植物の化石の蛍光観察が 1960 年初期に始まっている。例えば Gijzel は、高圧水銀ランプを使った蛍光顕微鏡で花粉や孢子の化石の蛍光波長を観察し、地質学的年代が経過するほど炭化が進むにつれて青・緑から赤・褐色へと変化することを示し、蛍光情報より植物繁栄時期の推定が可能とした³⁸⁾。現在では UV レーザが使われることが多いが、レーザ励起は特に軟部組織の蛍光検出に有効であった^{39,40)}。Kaye らは UAV 搭載蛍光ライダーを製作し地表付近の化石検出の実証試験を行っている。特徴は、レーザービーム(450 nm)を 4 m 長のライン形状にし UAV 移動により地上スキャン画像を得ていること、記録に特別な分光素子を配置しない通常の RGB ビデオカメラを使ったことである。但し RGB ビデオカメラからの蛍光色再現には、事前に取得しておいた化石蛍光スペクトルで修正しておく必要があった。菌の化石や実験地(ワイオミング)で発掘された化石などを対象にした実証実験でその有効性を確かめた。一回の飛行で 4500 m² の範囲の調査が可能であった⁴¹⁾。

4.4 生物圏環境計測例

蛍光物質は動植物にも多く含まれ⁴²⁾ 蛍光情報は生態調査に役にたつ。鳥や虫類の蛍光ライダー関連研究はスウェーデン・ルンド大学の報告が多い。Brydegaard らは鳥観測への蛍光ライダーの適応例を報告した⁴³⁾。6 種類の鳥の羽毛について 266 nm 励起の蛍光スペクトルを求めた結果、350 nm~650 nm の蛍光スペクトルを得、蛍光物質としてはフェオメラニン、ユウメラニン、青色羽毛色素、カロテノイドであるとした。フェンスで囲まれた実験領域にスグロムシクイ、ウグイス、ムクドリ、ミヤマガラスを放鳥し、蛍光ライダーで観測を行った。レーザ波長は 266 nm で、蛍光はロングパスフィルターを介してダイクロイックミラーで青領域と黄色領域に分けられた後に光電子増倍管で検出された。両蛍光強度の相対変化および散乱信号との比較を二次元にプロットすることで、4 種類の判別ができた。他に羽毛に含まれる β カロテンの蛍光を利用する方法⁴⁴⁾、欧州のライダーネットワーク EARLINET で使われているラマンライダーの 407 nm に含まれる蛍光信号を使った渡り鳥調査⁴⁵⁾を報告している。昆虫類ではイトトンボ⁴⁶⁾、ビワハゴロと蛾⁴⁷⁾、蝶⁴⁸⁾の検出実験が行われた。

植物関連では特に光合成研究の観点からクロロフィル蛍光が注目されてきた^{49,50)}。クロロフィル蛍光の、リモートセンシング全般での利用法については大政の解説⁵¹⁾、蛍光ライダーを含めたアクティブセンシング技術研究の推移経過等については Malenovsky らの解説⁵²⁾に詳しい。

植物蛍光画像の研究では Omasa の功績が大きい。向日葵葉の SO₂ に暴露された際に起こるクロロフィル蛍光の過渡変化(Chlorophyll transient induction)のビデオカメラ収録⁵³⁾、光合成抑制剤注入時のクロロフィル蛍光強度の三次元構造の時間変化計測⁵⁴⁾などは世界に先駆けた成果である。

蛍光ライダーによる植物計測の報告は 1990 年頃から増加したように思われる。これは EUREKA-LASFLEUR という、レーザによる植物計測診断に関する EU プロジェクトによるところが大きい。さらに ESA が 2022 年度の打ち上げを予定している FLEX という衛星から植物蛍光観測に向けての大型研究プロジェクト⁵⁵⁾が、その後の研究継続を後押しした。FLEX は太陽誘起植物クロロフィル蛍光を観測するものがあるが、蛍光ライダーは検証データの提供などの観点から期待されている。

植物蛍光の画像化は蛍光ライダーでも進められた。Edner らはトレーラー搭載の多波長画像蛍光ライダーを製作した⁵⁶⁾。レーザ波長は YAG レーザ 355 nm を重水素のラマンシフトを用いて 397 nm とした。355 nm よりもクロロフィル蛍光をより効率的に発生させることができる。分光検出は 4 分割のミラー構造を持つ二

つ目の望遠鏡で行われた。4分割した画像をそれぞれの波長に対応するフィルターで分光し CCD カメラの異なる4位置に結像させ同時に検出する。3波長の蛍光画像と送信波長の散乱画像から、葉内含有クロロフィル量の部位の違いによる差を画像化することに成功した。クロロフィル量の計測には通常化学分析法が用いられるが、葉を採取し薬品処理等の作業が必要になる。生育したままの状況で同じ葉を継続的に調査することはできない。蛍光ライダーを用いた方法ではこれら全てを解消する。蛍光ライダーの画像化手法にはこの他、Push-broom法⁵⁷⁾、レーザービームスキャン法⁵⁸⁾、フィルター交換法⁵⁹⁾がある。Yangらは、蛍光ライダーで植生観測を行う際の蛍光強度の葉のレーザー入射角依存性を求めた。これはFLEXで用いられている蛍光伝搬特性モデルFluorMODleaf modelの検証に必要な作業である⁶⁰⁾。

Hogeらは航空機搭載蛍光ライダー(AOL)で地表面の植生観測を行った。XeCl励起色素レーザー422nmに照射されたクロロフィル蛍光685nmを分光器と光電子増倍管の組み合わせの検出系で観測した。また植生高度を計532nmの散乱信号から推測し、高度と植生の関係を報告した⁶¹⁾。

クロロフィルの蛍光寿命は明反応のZスキームでの光反応系IIとIの電子移動に係る光合成初期反応に関する情報を含み、光合成における光化学変換効率の推定に利用できることが確かめられており⁶²⁾、屋外に自然生育している植物への適応が切望されていた。蛍光ライダーで寿命計測を行った事例を紹介する。Sowinskaらは、ピコ秒レーザーとストリークカメラの組み合わせによる車載型蛍光ライダーを作成し、40-80m遠方の様々な種類の植物の蛍光寿命計測を行った。蛍光時間波形の指数関数からなる減衰モデル波形とのフィッティング解析を行った結果では、ポプラの例では午前中の蛍光寿命0.8nsが日中には0.4nsまで急速に減衰し、夜間にかけて1.21nsまでゆっくりと増加するという結果を得た¹⁶⁾。Goulasらはパルス幅100ps以下のレーザー355nmと3GHzの高速光電子増倍管および1GHzのオシロスコープからなる蛍光ライダーを製作し、トウモロコシの蛍光寿命計測を行った。クロロフィル蛍光と散乱光の畳み込み積分により求めた日中の平均蛍光寿命は0.32nsであった⁶³⁾。齊藤らもほぼ同じような構成の装置を製作し、プラタナスの日陰葉と日向葉の寿命計測を行い、日向葉の蛍光寿命の変化は、朝は1.1ns、12時付近で0.8ns、夕方にかけて1.2ns程度と変化することを報告した⁶⁴⁾。平均蛍光寿命と蛍光量子収率は比例関係にあることが知られており⁶⁵⁾、蛍光ライダーで屋外に生育している植物の寿命が計測できたことは大きな意味を持つ。

4.5 生活圏観測への応用例

地球環境が私達の健康や生活に及ぼす影響、また逆に私達の生活や生産活動が与える地球環境への影響について、蛍光ライダーや蛍光分光法が果たす役割を考える。バイオエアロゾル検出技術は、生物兵器としてのテロや紛争への対策として行われた欧州・北米諸国の国防関連プロジェクトにより大きな進展が得られたことは否めない⁶⁶⁻⁶⁸⁾。

花粉症は国民病と言われるほどにその疾患に悩んでいる人は多い。Saitoらは、蛍光ライダーを用いて日

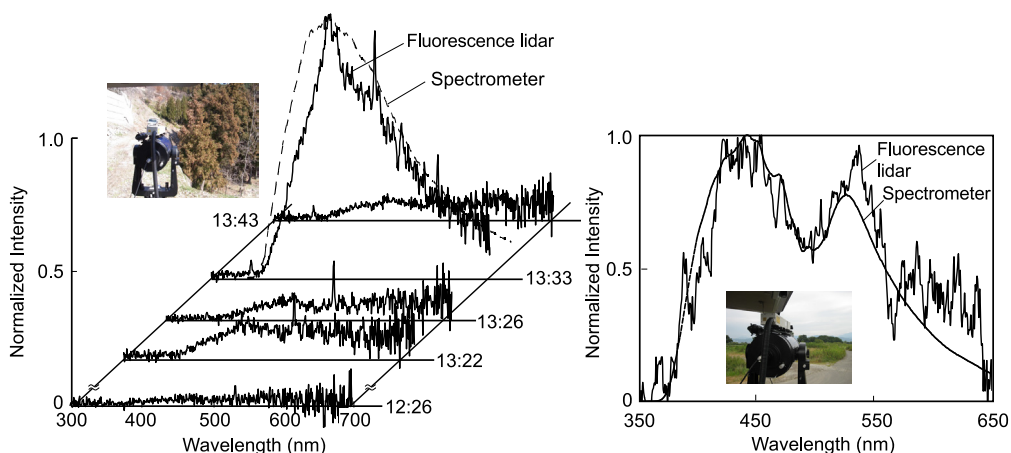


Fig. 5 Fluorescence spectra of pollen measured by the fluorescence lidar: Cedar pollen (left) and ragweed pollen (right). Lidar results were compared with fluorescence spectra monitored using a spectrometry in the laboratory.

中に大気中に浮遊するスギ花粉の検出を報告した(Fig. 5)⁶⁹⁾。諏訪湖の水質計測に使われたものと同じ装置である。解析では25種類の花粉の蛍光スペクトルとライダー計測スペクトルの形状フィッティング法で花粉種類を同定したことから、スギ花粉の蛍光断面積($2 \times 10^{-14} \text{ cm}^2 \text{ sr}^{-1}/\text{particle}$)を求め観測時のスギ花粉密度($2.2 \times 10^7 \text{ particle}/\text{m}^3$)を推定したことが大きな成果である。ライダーで大気中に浮遊している花粉の蛍光スペクトルを観測したのは初と思われる。秋口の花粉症の原因であるブクサ花粉の検出にも成功している。Richardsonらは、266 nm/355 nmのレーザと分光器と32マルチチャンネル光電子増倍管の検出系で蛍光スペクトルの観測を行った。サンプラーで採集した試料の菌類と花粉の蛍光スペクトルを観測結果に適応して、観測当日の(バイオエアロゾル12種)の混合割合を求めた⁷⁰⁾。Veselovskiiらは多波長ミー・ラマンライダーのラマンチャンネルを花粉検出用チャンネル(466 nm)に代えて花粉検出を試みた。ミー散乱の偏光解消度と花粉蛍光強度の比較を行うことで、花粉(偏光解消度強大きい)、ダスト、煙粒子、花粉を含むエアロゾルとの分類分けを行った⁷¹⁾。Raoらは、蛍光ライダー計測結果から、観測時(冬季間)のバイオエアロゾル量を3456-8835 particles m^{-3} と推定した⁷²⁾。大気圏観測で述べた蛍光性エアロゾル観測例も含め、Saitoらの観測以外は全て夜間観測であったことを付記しておく。

昨今ウイルスの健康被害が社会問題になっている中で、非接触・遠隔検出が可能なライダーに寄せる期待は大きい。今回の調査した限りでは蛍光ライダーによるウイルス検出の事例は見つからなかったが、Owoichoらはその可能性について最新の報告書で述べている⁷³⁾。

船舶からの漏洩やタンカー座礁による石油流出は人間の生産活動の影響が海洋汚染という形で顕在化した最たるものである。油類は強い発光特性を示すことから蛍光分光法の利用が進められてきた。既に1974年にはヘリコプタ搭載蛍光ライダーでの油膜実験が行われている⁷⁴⁾。Alaruriは油類の種類判定を行った。YAGレーザと色素レーザを組み合わせた多波長(266 nm, 355 nm, 428 nm, 532 nm)励起に分光器とCCD検出器からなる受信系の組み合わせで、原油と精製油の8種類の油の蛍光スペクトルを観測した。428 nmは蛍光寿命計測に用いられた。31の基礎データから、蛍光スペクトル形状、蛍光強度の励起波長依存性、蛍光強度の経過時間変化(自然環境下での劣化)など、変化の大きい7つの固有値を使うことで油種を5つのグループに分類できた⁷⁵⁾。

日常生活で使用したプラスチックの環境への影響が広がっている。マイクロプラスチックは海洋に限らず大気・雨・土壌、魚類との体内からも見つかっている。Ornikらは、プラスチック破片9種類、海洋生物(骨や貝殻など)7種類、砂と木片(非蛍光物質)の計18種類の試料を採集し、405 nmのLDで励起した蛍光スペクトルを求めた。蛍光波長427 nm, 462 nm, 552 nmの強度比をそれぞれ比較することで、18種類の分類が可能なことを報告した⁷⁶⁾。台所プラスチック用品に含まれるメラミン⁷⁷⁾、プラスチック容器から飲料水や温水中に溶けだしたビスフェノールA⁷⁸⁾また湾岸海水液中のビスフェノールA⁷⁹⁾、淡水や河川水のポリマーとビスフェノールAやフタル酸エステル⁸⁰⁾のレーザ誘起蛍光特性が調べられている。蛍光強度の時間減衰によるプラスチック種別判定の実験が行われている。Monteleoneらは蛍光寿命画像顕微鏡を使って440 nmと470 nm励起で6種類のプラスチックを調査したところ、ペットボトルではABS(acrylonitrile-butadiene-styrene copolymer)が3.9 ns、PPE(polyethylene tere-phthalates)が8.1 ns、PET(polyphenylene oxide)が3.5 nsと蛍光寿命に差が出た⁸¹⁾。光ブリーチング時間はポリマー薄膜の種類によりその差が生じた⁸²⁾。蛍光寿命や減衰時間などはプラスチックリサイクルでの仕分工程への適応が可能だとしている⁸³⁾。

蛍光分光法の農業利用として、抗マラリア薬剤用ハーブ植物の品質判断⁸⁴⁾、農地土壌の有機物質の腐食程度診断法⁸⁵⁾、耕作の有無による土壌成分の差異と自然農耕法への適応例⁸⁶⁾がある。

蛍光ライダーによる遺跡や歴史的建造物の蛍光計測が行われた。Rainmondiらは車載搭載蛍光ライダーでパルマ教会と礼拝堂の外壁面の蛍光スペクトルを計測して、その違いから石材種類や産地、浸食部などに関する情報を得た⁸⁷⁾。lund大学との合同観測では、ローマ・コロッセオ遺跡の外壁面をレーザ掃引し蛍光スペクトルの画像観測を行った。その違いから微生物による浸食部、改修痕などに関する情報を得た⁸⁸⁾。Paroパルマ礼拝堂外壁⁸⁹⁾、聖アンソニアアボット教会内壁のフラスコ画⁹⁰⁾、聖ニコラス教会の内部構造⁹¹⁾の調査などがそれぞれのグループで実施された。修復や保存に置ける貴重な情報が集まったとしている。

5. まとめと将来展開

地球環境の知見を得るための蛍光分光法のライダーやレーザーセンシングへの適応について、地球環境を構成する大気圏・水圏・試験・生物圏・生活圏毎に計測事例を紹介した。それぞれのみに分類するのは困難な事例が殆どであるが、これは循環であることを意味する。また蛍光ライダーとして紹介したものの中には、ミー散乱—ラマン散乱—蛍光という形態のものが多い。実は分光器と CCD やマルチチャンネル光電子増倍管を組み合わせた検出系では、これらの情報が全て検出できる。LIBS 計測も可能である。発光分光ライダー (Mie-Raman-Fluorescence-LIBS) との表現が適切かもしれない。

これらの情報を全て利用した AI 解析による環境診断などは、すぐにでも始められそうである。紹介した蛍光ライダーをそのままの構成で他領域への応用展開できるものも多い。例えば、JAXA では国際宇宙ステーション搭載ミー散乱ライダーによる植生高度計測 (MORI) の計画を進めているが⁹²⁾、クロロフィル蛍光チャンネル (685 nm と 740 nm) の追加により、植物バイオマスに関連した光合成情報が得られる⁹³⁾。

今後は、これまで (特に日本では) ライダー関係者の関りが多くはなかった、人間の活動が環境に及ぼす諸現象の理解と、そこから始まる安全で安心かつ豊かな社会の設計に役に立つ情報の提供が望まれる。例えば、原油産出国ナイジェリアではパイプライン (総計 7000 km) からの原油やガス漏れが長年にわたり続いている⁹⁴⁾。飛翔体搭載蛍光ライダーによる油漏れ検出^{74, 95)}の方法により、パイプラインの補修だけでなく周辺環境保全や日常生活全般にわたる影響への対策に有効な情報が提供できる。人類の存続にかかわるウイルスや病原菌の検出、人間生活基盤を支える農水産品の現場における栽培・検査技術、人類が培ってきた文化財の保存やアーカイブ化など、生活圏で蛍光分光法や蛍光ライダーが活躍できる場は多く残されている。さらに展開を加速させるためには、400 nm 以下の LD 光源開発、スマートフォンを利用した蛍光センサーの利用^{96, 97)}、プラットフォームとしてのドローンの積極的な活用、物質の基礎蛍光データ (EEM など) のデータベース化などが検討項目として挙げられる。

参考文献

- 1) Y. Saito, K. Kobayashi and F. Kobayashi: Laser-induced fluorescence spectrum (LIFS) LIDAR for remote detection of biological substances surrounding the "Livingsphere", The 8th International Symposium on Advanced Environmental Monitoring, Sapporo, Japan, II-EO1, 54-57, June. 29-Jul. 2, 2010.
- 2) S. Allen, D. Allen, V. R. Phoenix, G. L. Roux, P. D. Jiménez, A. Simonneau, S. Binet, and D. Galop: Atmospheric transport and deposition of microplastics in a remote mountain catchment, *Nature Geoscience*, 12, 339-344, April, 2019.
- 3) G. A. Wetherbee, A. K. Baldwin, and J. F. Raville: It is raining plastic, USGS Open-File Report 2019-1048, 2019.
- 4) S. G. Schulman (ed.): *Molecular Luminescence Spectroscopy Methods and Applications; Part 1*, John Wiley & Sons, New York, 1985
- 5) Y. Saito, K. Kameya, A. Ogasawara, T. Kirinaka, S. Utsunomiya, and M. Yabuki: Collection of fluorescence spectrum of aerosol-candidate-substance for fluorescence lidar, ETh4E. 3, OSA Application, Optics and Photonics for Sensing the Environment 2020, Washington, D. C., Jun. 22-26, 2020. ISBN:978-1-943580-78-1
- 6) S. C. Hill, M. W. Mayo, and R. K. Chang: Fluorescence of bacteria, pollens, and naturally occurring airborne particles: Excitation/Emission Spectra, Report on Army Research Laboratory, ARL-TR-4722, 52 pages, 2009.
- 7) Y.-L. Pan: Detection and characterization of biological and other organic-carbon aerosol particles in atmosphere organic-carbon aerosol particles in atmosphere using fluorescence, *Journal of Quantitative Spectroscopy & Radiative Transfer*, 150, 12-35, 2015.
- 8) C. Pöhlker, J. A. Hoffman, and U. Pöschl: Autofluorescence of atmospheric bioaerosols - fluorescent biomolecules and potential interferences, *Atmospheric Measurement Techniques*, 5, 37-71, 2012.
- 9) N. Hudson, A. Baker, and D. Reynolds: Fluorescence analysis of dissolved organic matter in natural, waste and polluted waters-A Review, *River Research and Applications*, 23, 631-649, 2007.
- 10) A. Baker and R. G. M. Spencer: Characterization of dissolved organic matter from source to sea using fluorescence and absorbance spectroscopy, *Science and Total Environment*, 333, 217-232, 2004.
- 11) Z. G. Cerovic, G. Samson, F. Morales, N. Tremblay, and I. Moya: Ultraviolet-fluorescence for plant monitoring: present state and prospects, *Agronomie*, 19, 543-578, 1999.
- 12) V. V. Roshchina: Vital autofluorescence: application to the study of plant living cells, 2012, *International Journal of Spectroscopy*, 14 pages, 2012. doi:10.1155/2012/124672

- 13) Y. Saito, T. Matsubara, T. Koga, F. Kobayashi, T. D. Kawahara, and A. Nomura: Laser-induced fluorescence imaging of plants using a liquid crystal tunable filter and charge coupled device imaging camera, *Review of Scientific Instruments*, 76, 106103, 3 pages, 2005.
- 14) Y. Saito, K. Takano, F. Kobayashi, K. Kobayashi, and H.-D. Park: Development of a UV laser-induced fluorescence lidar for monitoring blue-green algae in Lake Suwa, *Applied Optics*, 53, 7030–7036, 2014.
- 15) N. Sugimoto, Z. Huang, T. Nishizawa, I. Matsui, and B. Tatarov: Fluorescence from atmospheric aerosols observed with a multi-channel lidar spectrometer, *Optics Express*, 20 (19), 20800–20807, 2012.
- 16) M. Sowinska, F. Heisel, J. A. Miehe, M. Lang, H. K. Lichtenhaler, and F. Tomasini: Remote sensing of plants by streak camera lifetime measurements of the chlorophyll *a* emission, *Journal of Plant Physiology*, 148 (5), 638–644, 1996.
- 17) R. M. Measures and M. Bristow: The development of a laser fluoro-sensor for remote environmental probing, *Canadian Aeronautics and Space Journal*, 17, 421–422, 1971.
- 18) 白石浩一, 林 政彦, 齊藤保典, 水谷耕平: 大気エアロゾルの蛍光計測と蛍光物質の同定, *光アライアンス* 10月号 13–16, 2018.
- 19) J. Reichardt, R. Leinweber, and A. Schwebe: Fluorescence aerosol and clouds investigations of co-existence, *EPJ Web of Conference (ILRC 28)*, 176, 05010, 4 pages, 2018. <https://doi.org/10.1051/epjconf/201817605010>
- 20) B. Li, S. Chen, Y. Zhang, H. Chen, and P. Guo: Fluorescent aerosol observation in the lower atmosphere with an integrated fluorescence-Mie lidar, *Journal of Quantitative Spectroscopy & Radiative Transfer*, 227, 211–218, 2019.
- 21) J. A. Huffman, A. E. Perring, N. J. Savage, B. Clot, B. Crouzy, F. Tummon, O. Shoshanim, B. Damit, J. Schneider, and V. Sivaprakasam et al. : Real-time sensing of bioaerosols: Review and current perspectives, *Aerosol Science and Technology*, 50 (5), 465–495, 2020.
- 22) J. D. Willey, R. J. Kieber, M. S. Eyman, and G. B. A. Jr: Rainwater dissolved organic carbon: Concentrations and global flux, *Global Biogeochemical Cycles*, 14 (1), 139–148, 2000.
- 23) C. Miller, K. G. Gordon, R. J. Kieber, J. D. Willey, and R. J. Seaton: Chemical characteristics of chromophoric dissolved organic matter in rainwater, *Atmospheric Environment*, 43, 2497–2502, 2009.
- 24) H. Bao, Y. Yi, C. Wang, R. G. M. Spencer, X. Deng, and W. Guo: Dissolved organic matter in coastal rainwater concentration bioavailability and depositional flux to seawater in southeastern China, *Marine Chemistry*, 205, 48–55, 2018.
- 25) L. Feng, Y. An, J. Xu, and S. Kang: Characteristics and sources of dissolved organic matter in a glacier in the northern Tibetan Plateau: Differences between different snow categories, *Annals of Glaciology*, 59, 31–40, 2018.
- 26) F. E. Hoge and R. N. Swift: Airborne simultaneous spectroscopic detection of laser-induced water Raman backscatter and fluorescence from chlorophyll *a* and other naturally occurring pigments, *Applied Optics*, 20 (18), 3197–3205, 1981.
- 27) Z. Duan, Y. Li, J. Wang, G. Zhao, and S. Svanberg: Aquatic environment monitoring using a drone-based fluorosensor, *Applied Physics B*, 125:108, 8 pages, 2019.
- 28) J. Lu, Y. Yuan, Z. Duan, G. Zha, and S. Svanberg: Short-range remote sensing of water quality by a handheld fluorosensor system, *Applied Optics*, 59 (10), C1-C7, 2020.
- 29) 篠野雅彦, 松本 陽, 今里元信, 山野博哉, 小熊宏之: グラスボート搭載イメージング蛍光ライダーによるサンゴ観測, *日本リモートセンシング学会誌*, 33 (5), 377–389, 2013.
- 30) M. Sasano, M. Imasato, H. Yamano, and H. Oguma: Development of a regional coral observation method by a fluorescence imaging lidar installed in a towable buoy, *Remote Sensing*, 8 (48), 9 pages, 2016.
- 31) C. H. Ramesh, S. Koushik, T. Shunmugaraj, and M. V. R. Murthy: A rapid in situ fluorescence census for coral reef monitoring, *Regional Studies in Marine Science*, 28, 100575, 7 pages, 2019.
- 32) E. Rehm, F. Dalglish, M. Huot, J. L.-Morales, S. L.-Girard, S. Matteoli, P. Archambault, and M. Piché: Comparing fluorescent and differential absorption LiDAR techniques for detecting algal biomass with applications to Arctic substrates, *Proceedings of SPIE*, 10631, 106310Z-1-15, 2018.
- 33) M. Gaft, R. Reisfeld, G. Panczer, Ph. Blank, and G. Boulon: Laser-induced time-resolved luminescence of minerals, *Spectrochimica Acta Part A*, 54, 2163–2175, 1998.
- 34) J. E. Kenny, J. W. Pepper, A. O. Wright, Y.-M. Chen, S. L. Schwartz, and C. G. Shelton: *Subsurface Contamination Monitoring Using Laser Fluorescence*, K. B-Biddle, C. L. Oubre, C. H. Ward (eds.), CRC Press, Inc. (Boca Raton), 2000.
- 35) Y. V. Fedotov: Experimental studies of laser-induced fluorescence spectra of natural objects on the ground surface, *IOP Conference Series: Materials Science and Engineering (MIST: Aerospace-III 2020)*, 1047, 012164, 7pages, 2021.
- 36) M. N. Abedin, A. T. Bradley, S. K. Sharma, A. K. Misra, P. G. Lucey, C. P. McKay, S. Ismail, and S. P. Sandford: Mineralogy and astrobiology detection using laser remote sensing instrument, *Applied Optics*, 54 (25), 7598–7611, 2015.
- 37) J. M. D. Silva and A. B. Utkin: Application of laser-induced fluorescence in functional studies of photosynthetic biofilms, *Process*, 6, 227, 15 pages, 2018.
- 38) P. V. Ginjel: Autofluorescence of fossil pollen and spores with special reference to age determination and coalification, *Leidse Geologische Mededelingen*, 40 (1), 261–317, 1967.

- 39) T. G. Kaye, A. R. Faik, M. Pittman, P. C. Sereno, L. D. Martin, D. A. Burnham, E. Gong, X. Xu, and Y. Wang: Laser-stimulated fluorescence in paleontology, *PLOS one* 10 (5), 22 pages, 2015.
- 40) X. Wang, M. Pittman, A. Zheng, T. G. Yaye, A. R. Falk, S. A. Hartman, and X. Xu: Basal paravian functional anatomy illuminated by high-detail body outline, *Nature Communications*, 8:14576, 6 pages, 2017.
- 41) T. G. Kaye and M. Pittman: Fluorescence-based detection of field target using an autonomous unmanned aerial vehicle system, *Methods in Ecology and Evolution*, 11, 890–898, 2020.
- 42) M. Brydegaard and S. Svanberg: Photonic monitoring of atmospheric and aquatic fauna, *Laser & Photonics Reviews*, 1800135, 28 pages, 2018.
- 43) M. Brydegaard, P. Lundin, Z. Guan, A. Runemark, S. Akesson, and S. Svanberg: Feasibility study: Fluorescence lidar for remote bird classification, *Applied Optics*, 49 (24), 4531–4544, 2010.
- 44) P. Lundin, P. Samuelsson, S. Svanberg, A. Runemark, S. Akesson, and M. Brydegaard: Remote nocturnal bird classification by spectroscopy in extended wavelength ranges: *Applied Optics*, 50 (20), 3396–3411, 2011.
- 45) S. Jansson, A. Papayannis, S. Akesson, G. Tsaknakis, and M. Brydegaard: Exploitation of multi-band lidar for the classification of free-flying migratory birds: A pilot study over Athens, Greece, *EPJ Web of Conference (ILRC27)*, 119, 27002, 4 pages, 2016.
- 46) Z. Guan, M. Brydegaard, P. Lundin, M. Wellenreuther, A. Runemark, E. I. Svensson, and S. Svanberg: Insect monitoring with fluorescence lidar techniques: field experiments: *Applied Optics*, 49 (27), 5133–5142, 2010.
- 47) L. Mai, Z. G. Guan, H. J. Zhou, J. L. Z. R. Zhu, J. A. Cheng, C. Lofstedt, S. Svanberg, and G. Somesfalean: Agricultural pest monitoring using fluorescence lidar techniques Feasibility study, *Applied Physics B*, 106, 733–740, 2012.
- 48) M. Brydegaard, A. Merdasa, A. Gebru, H. Jayaweera, and S. Svanberg: Realistic instrumentation platform for active and passive optical remote sensing, *Applied Spectroscopy*, 70 (2), 372–385, 2016.
- 49) H. K. Lichtenthaler (ed.): *Application of Chlorophyll Fluorescence*, Kluwer Academic Publishers, Dordrecht, Germany, 1988.
- 50) G. C. Papageorgiou and Govindjee (eds.): *Chlorophyll fluorescence a signature of photosynthesis*, Springer, Dordrecht, Germany, 2007.
- 51) 大政謙次: 植物のクロロフィル *a* 蛍光の画像化とリモートセンシングにおける問題点と展望, *日本リモートセンシング学会誌*, 38 (5), 386–400, 2018.
- 52) Z. Malenovsky, K. B. Mishra, F. Zemek, U. Rascher, and L. Nedbal: Scientific and technical challenges in remote sensing of plant canopy reflectance and fluorescence, *Journal of Experimental Botany*, 60 (11), 2987–3004, 2009.
- 53) K. Omasa, K. Shimazaki, I. Aiga, W. Larcher, and M. Onoe: Image analysis of chlorophyll fluorescence transients for diagnosing the photosynthetic system of attached leaves, *Plant Physiology*, 84, 748–752, 1987.
- 54) A. Konishi, A. Eguchi, F. Hosoi, and K. Omasa: 3D monitoring spatio-temporal effects of herbicide on a whole plant using combined range and chlorophyll *a* fluorescence imaging, *Functional Plant Biology*, 36, 874–879, 2009.
- 55) Report for mission selection: FLEX an earth explorer to observe vegetation fluorescence, *ESA SP-1330/2*, June 2015.
- 56) H. Edner, J. Johansson, S. Svanberg, and E. Wallinder: Fluorescence lidar multicolor imaging of vegetation, *Applied Optics*, 33 (13), 2471–2479, 1994.
- 57) J. Johansson, M. Anderson, H. Edner, J. Matson, and S. Svanberg: Remote fluorescence measurements of vegetation spectrally resolved and by multi-color fluorescence imaging, *Journal of Plant Physiology*, 148, 632–637, 1996.
- 58) P. Weibring, T. Johansson, H. Edner, S. Svanberg, B. Sundner, V. Raimondi, G. Cecchi, and L. Pantani: Fluorescence lidar imaging of historical monuments, *Applied Optics*, 40 (33), 6111–6120, 2001.
- 59) Y. Saito, R. Saito, E. Nomura, T. D. Kawahara, A. Nomura, S. Takaragaki, K. Ida, and S. Takeda: Performance check of vegetation fluorescence imaging lidar through in vivo and remote estimation of chlorophyll concentration inside plant leaves, *Optical Review*, 6 (2), 155–159, 1999.
- 60) J. Yang, Y. Cheng, L. Du, W. Gong, S. Shi, J. Sun, and B. Chen: Analyzing the effect of the incidence angle on chlorophyll fluorescence intensity based on laser-induced fluorescence lidar, *Optics Express*, 27, 12541–12550, 2019.
- 61) F. E. Hoge, R. N. Swift, and J. K. Yungel: Feasibility of airborne detection of laser-induced fluorescence emissions from green terrestrial plants, *Applied Optics*, 22 (19), 2991–3000, 1983.
- 62) L. Duysens and H. Sweers: Mechanism of the two photochemical reactions in algae as studied by means of fluorescence. In: *Studies on microalgae and photosynthetic bacteria*, Special issue of *Plant and Cell Physiology*, Japanese Society of Plant Physiologists, University of Tokyo Press, 353–372, 1963.
- 63) Y. Goulas, L. Camenen, G. Guyot, Z. Cerovic, J.-M. Briantais, G. Schmuck, and I. Moya: Measurement of Laser-induced fluorescence decay and reflectance of plant canopies, *Remote Sensing Reviews*, 15, 305–322, 1997.
- 64) 齊藤保典, 大政謙次: レーザー誘起蛍光ライダーによる植物蛍光のスペクトルおよび寿命のリモートセンシング, *日本リモートセンシング学会誌*, 38 (5), 401–409, 2018.
- 65) I. Moya, M. Hodges, and J. C. Barbet: Modification of room temperature picoseconds chlorophyll fluorescence kinetics in

- green algae by photosystem II trap closer, *FEBS Letter*, 198 (2), 256–262, 1986.
- 66) S. C. Hill, M. W. Mayo, and R. K. Chang: Fluorescence of bacteria, pollens, and naturally occurring airborne laser based stand-off detection of biological agents. RTO Technical Report TR-SET-098, 81 pages, 2010. ISBN 978–92–837–0086–9
 - 67) S. Buteau, J.-R. Simard, P. Lahaie, G. Roy, and P. Mathieu: Joint biological standoff detection system increment II: Field demonstration SINBAHD performs, Technical Memorandum TM 2006–140, Defence R&D Canada- Valcartier, 79 pages, 2007.
 - 68) X. Li, S. Huang and Z. Sun: Technology and equipment development on laser-induced-fluorescence based remote and field detection of biological aerosols, *Journal of Bioafety and Biosecurity*, 1, 113–122, 2019.
 - 69) Y. Saito, K. Ichihara, K. Morishita, K. Uchiyama, F. Kobayashi, and T. Tomida: Remote detection of the fluorescence spectrum lidar of natural pollens floating in the atmosphere using a laser-induced-fluorescence spectrum (LIFS) lidar, *Remote Sensing*, 10, 1533, 12 pages, 2018.
 - 70) S. C. Richardson, M. Mytilinaios, R. Foskinis, C. Kyrou, A. Papayannis, I. Pyri, E. Giannoutsou, and I. D. S. Adamakis: Bioaerosol detection over Athens, Greece using the laser induced fluorescence technique, *Science of the Total Environment*, 696, 133906, 15 pages, 2019.
 - 71) I. Veselovskii, Q. Hu, P. Goloub, T. Podvin, M. Choel, N. Vizez, and M. Korensky: Mie-Raman-Fluorescence lidar observations of aerosols during pollen season in the north of France, *Atmospheric Measurement Technique*, 36 pages, 2021. <https://doi.org/10.5194/atm-2020-80>
 - 72) Z. Rao, T. He, D. Hua, Y. Wang, X. Wang, Y. Chen, and J. Le: Preliminary measurements of fluorescence aerosol number concentrations using a laser-induced fluorescence lidar, *Applied Optics*, 57 (25), 7211–7215, 2018.
 - 73) O. Owoicho, C. O. Olwal, and O. Quaye: Potential of laser-induced fluorescence-light detection and ranging future stand-off virus surveillance, *Microbial Biotechnology*, 14 (1), 126–135, 2021.
 - 74) J. F. Fantasia and H. C. Ingrao: Development of experimental airborne laser remote sensing system for the detection and classification of oil spills, *Proceedings of the 9th International Symposium on Remote Sensing of the Environment*, Paper 10700–1-X, 1711–1745, Apr. 15–19, 1974.
 - 75) S. D. Alaruri: Multiwavelength laser induced fluorescence (LIF) Lidar system for remote detection and identification of oil spills. *Optik*, 181, 239–245, 2019.
 - 76) J. Ornik, S. Sommer, S. Gies, M. Weber, C. Lott, J. C. Balzer, and M. Koch: Could photoluminescence spectroscopy be an alternative technique for the detection of microplastics? First experiments using a 405 nm laser for excitation, *Applied Physics B*, 126:15, 7 pages, 2020.
 - 77) V. D. L. M. Finete, M. M. Gouvea, F. F. S. C. Marques, and A. D. P. Netto: Characterization of newfound natural luminescent properties of melamine, and development and validation of a method of high performance liquid chromatography with fluorescence detection for its determination on kitchen plastic ware, *Talanta*, 123, 128–134, 2014.
 - 78) V. Sivaprakasam and D. K. Killinger: Tunable ultraviolet laser induced fluorescence detection of trace plastics and dissolved organic compounds in water, *Applied Optics*, Vol. 42, pp. 6739–6746, 2003.
 - 79) V. Sivaprakasam, R. F. Shannon, C. Luo, P. G. Coble, J. R. Boehme, and D. K. Killinger: Development and initial calibration of a portable laser-induced fluorescence system used for in situ measurements of trace plastics and dissolved organic compounds in seawater and the Gulf of Mexico, *Applied Optics*, 42 (33), 6747–6756, 2003.
 - 80) Y. K. Lee, K. R. Murphy, and J. Hur: Fluorescence signatures of dissolved organic matter leached from microplastics: Polymers and additives, *Environmental Science and Technology*, 54 (19), 11905–11914, 2020.
 - 81) A. Monteleone, F. Wenzel, H. Langhals, and D. Dietrich: New application for the identification and differentiation of microplastics based on fluorescence lifetime imaging microscopy (FLIM), *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 9, 104769, 9 pages, 2021.
 - 82) K. R. Hawkins and P. Yager: Nonlinear decrease of background fluorescence in polymer thin-films - a survey of materials and how they can complicate fluorescence detection in μ TAS, *LAB on a chip*, 3, 248–252, 2003.
 - 83) H. Langhals, D. Zgela, and T. Schlucker: High performance recycling of polymers by means of their fluorescence lifetimes, *Green and Sustainable Chemistry*, 4 (3), 144–150, 2014.
 - 84) C. L. Y. Amuah, M. J. Eghan, B. Anderson, P. O.-W. Adueming, J. O.-Ansah, and P. K. B.-Bassuah: Laser-induced fluorescence combined with multivariate techniques identifies the geographical origin of antimalarial herbal plants, *Journal of the Optical Society of America A*, 37 (11), C103–C110, 2020.
 - 85) G. S. Senesi, L. M.-Neto, P. R. V.-Boas, G. Nicolodelli, and D. M. B. P. Milori: Laser-based spectroscopic methods to evaluate the humification degree of soil organic matter in whole soils: a review, *Journal of Soils Sediments*, 18, 1292–1302, 2018.
 - 86) M. G.-Perez, D. M. B. P. Milori, L. A. Colnago, L. M.-Neto, and W. J. Melo: Laser-induced fluorescence spectroscopic study of organic matter in a Brazilian Oxisol under different tillage systems, *Geoderma*, 138, 20–24, 2007.
 - 87) V. Raimondi, G. Cecchi, L. Pantani, and R. Chiari: Fluorescence lidar monitoring of historic buildings, *Applied Optics*, 37 (6), 1089–1098, 1998.

- 88) L. Palombi, D. Lognoli, V. Raimondi, G. Cecchi, J. Hallsrom, K. Barup, C. Conti, R. Gronlund, A. Johansson, and S. Svanberg: Hyperspectral fluorescence lidar imaging at the Colosseum, Rome: Elucidating past conservation interventions, *Optics Express*, 16 (10), 6794–6808, 2008.
- 89) D. Lognoli, G. Cecchi, I. Mochi, L. Pantani, V. Raimondi, R. Chiari, T. Johansson, P. Weibring, H. Edner, and S. Svanberg: Fluorescence lidar imaging of the cathedral and baptistry of Parma, *Applied Physics B*, 76, 457–465, 2003.
- 90) V. Raimondi, L. Palombi, A. Morelli, M. Chimenti, S. Penoni, U. Drecks, A. Andreotti, G. Bartolozzi, M. Bini, and I. Bonaduce et al. : An integrated multi-medial approach to cultural heritage conservation and documentation: from remotely-sensed LIDAR imaging to historical archive data, *Proceedings of SPIE*, 9644, 9644C, 9 pages, 2015.
- 91) N. Proietti, P. Calicchia, F. Colao, S. D. Simone, V. D. Tullio, L. Luvidi, F. Prestileo, M. Romani, and A. Tati: Moisturer damage in ancient masonry: A multidisciplinary approach for in situ diagnostics, *Minerals*, 11 (4), 406, 23, 2021.
- 92) 浅井和弘, 境澤大亮, 水谷耕平, 西澤智明: 宇宙から植生を観測するライダーミッションMORI, *レーザセンシング学会誌*, 1 (2), 45–54, 2020.
- 93) Y. Saito and T. Tomida: Vegetation LIFS (Laser-Induced Fluorescence Lidar Spectrum) lidar for plant eco-physiological information sensing, *International Workshop on Vegetation from Space*, P1, 22, Kyoto, January 6–7, 2016.
- 94) I. C. Mba, E. I. Mba, J. E. Ogbuabor, and W. O. Arazu: Cases and terrain of oil spillge in Niger delta region of Nigeria: The analysis of variance approach, *Internal Journal of Energy Economics and Policy*, 9 (2), 283–287, 2019.
- 95) Y. V. Fadotov: Experimental results of oil pollution detection on soil surface at 266 nm and 355 nm fluorescence excitation wavelengths, *Proceedings of SPIE*, 11208, 112083J, 6 pages, 2019.
- 96) Y. Saito and K. Kobayashi: Proposal of optical farming: Development of several optical sensing instruments for agricultural use, *Proceedings of SPIE*, 8881, 88109, 6 pages, 2013.
- 97) Q. Wei and A. Ozcan: Smartphone Fluorescence Microscopy allows cost-effective molecular diagnostics, *Biophotonics*, Jul/Aug, 28–32, 2017.



齊藤保典

1980年東北大学大学院前期課程電子工学専攻修了。1990年東北大学にて学位取得（工学博士）。信州大学工学部助手，助教授を経て2004年より信州大学学術研究院工学系（電子情報システム工学科）教授。2021年3月定年退職，4月名誉教授。この間，アメリカ南フロリダ大学，スウェーデンルンド工科大学，フランスLURE，スイス連邦EPFLの客員研究員。蛍光分光型ライダーの開発と地球環境計測への応用についての研究に従事。2014年5月農業情報学会論文賞（共著），2020年日本リモートセンシング学会論文賞（共著）。所属学会：米国光学会（OSA），応用物理学会，レーザー学会，農業情報学会。

特集 光センシング I

吸収分光法を利用した微量ガス計測

柴田 泰邦

東京都立大学システムデザイン学部 (〒191-0065 東京都日野市旭が丘 6-6)

Application of absorption spectroscopy for trace gas measurement

Yasukuni Shibata

Tokyo Metropolitan University, 6-6 Asahigaoka, Hino, Tokyo 191-0065

(Received August 1, 2021)

Optical spectroscopy based on photo absorption becomes a powerful tool in atmospheric environmental monitoring and the industrial field. The strength of the permeated light is related to the absorber concentration according to Lambert-Beer's law. There are several methods which uses the principle of absorption phenomena in the wavelength range from vacuum ultraviolet to mid-infrared region. These include non dispersive infrared (NDIR), differential optical absorption spectroscopy (DOAS), cavity ring-down spectroscopy (CRDS), Fourier transform infrared spectrometer (FTIR), integrated path differential absorption lidar (IPDA-lidar), laser differential absorption spectrometer (LAS), and differential absorption lidar (DIAL). This review reports on the basics of these commonly used measurement techniques.

キーワード：吸収, レーザ分光, モニタリング, センシング, 濃度

Key Words: Absorption, Laser spectroscopy, Monitoring, Sensing, Concentration

1. はじめに

地球温暖化, オゾン層破壊, 光化学スモッグ等の大気環境に関する問題は, 窒素(N_2), 酸素(O_2), アルゴン(Ar), 水蒸気(H_2O)以外の大気中に存在する低濃度成分である大気中の微量気体の動態により支配されている。温室効果ガス, 窒素酸化物(NO_x), 硫酸酸化物(SO_x), フロンや揮発性有機化合物などが大気中の微量気体に該当する。 NO_x , SO_x や光化学オキシダントの環境基準は 0.1 ppm 以下であり, この濃度レベルでの高精度の計測が要求される。また, 工業技術の進歩により, 低公害装置の普及に対応した高精度ガス濃度計測技術に高い要求が寄せられている。公害ガスを計測器にサンプルする場合, ガスに含まれる水の凝縮を防ぎ, 水溶性成分の溶解による損失を低減するため, 空気などで数倍に希釈して濃度計測を行う。昨今の厳しい排出ガス規制により, 希釈して計測を行うとガス濃度の計測器は ppb ~ ppm オーダーの感度が必要となる。

光学式でガス濃度計測は, 計測対象分子が固有にもつ振動回転エネルギーに相当する光の吸収, ラマン散乱, 蛍光などに基づく。そのため, 計測対象物質を非接触で, 高感度かつ高時間分解能で計測が可能である。最近では, 点の計測だけでなく, リモートセンシング技術による面的, 立体的な分布計測への期待が高まっている。本解説記事では, 特に光吸収を利用した微量ガス計測法の基礎と最近のトピックスについて概説する。

2. 吸収分光法

吸収分光法は, 原子や分子が固有の波長の光を吸収する性質を利用した計測法である。分子に光を照射し

たとき、この分子の電子状態もしくは振動回転状態のエネルギーレベルに光の波長が一致すると、その波長の光が分子に吸収される。紫外から可視域の場合は主に電子励起であり、赤外域は主に振動回転励起である。Fig. 1はGATS, Inc. 提供のWebサイトで計算した波長0.3~5.0 μmの範囲における大気中の気体分子の吸収強度である¹⁾。大気モデルはUS Standardを用い、高度は0 km (気温 296 K, 気圧 1.0 atm)とした。3 μm以下ではH₂O (黒)の強い吸収帯が複数みられる。また、0.78 μm付近にO₂ (紫)の、4.3 μm付近にCO₂ (赤)の強い吸収が見られる。分子固有の吸収スペクトルに合わせてレーザやLEDの波長を同調すれば、そのガス成分のみを計測することができる。ただし、計測対象外の分子の干渉がない吸収線を選択することが必須となる。

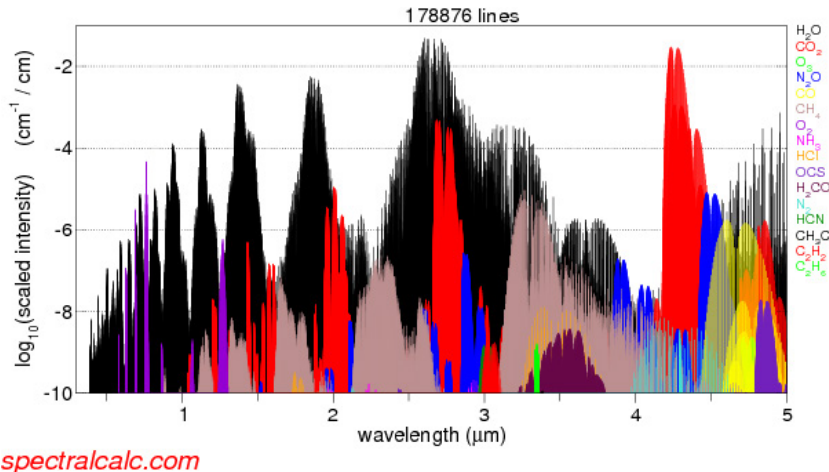


Fig. 1 High-resolution simulated molecular absorption spectra from SpectralCalc.com, High-resolution Spectral Modeling (Ref. 1).

個々の吸収スペクトルは熱運動によるドップラー拡がりを表すガウス分布と、圧力拡がりを表すローレンツ分布の畳み込みで表される Voigt 分布によって近似される^{2,3)}。この Voigt 分布は温度と圧力を変数とする関数であるため、高精度な計測が要求される場合は計測環境場の温度と圧力を計測して、吸収スペクトル分布を補正する必要がある。Voigt 分布を計算するために必要なパラメータは、HITRAN データベースから入手可能である⁴⁾。また、参考文献1で示したサイト以外にも、HITRAN データベースを使って吸収強度や吸収スペクトルを計算する Web サイトがいくつか存在する。

空間中に存在するガスによる光吸収量は式(1)で示すランバート・ベール(Lambert-Beer)の法則で表せる。

$$I_t = I_0 \exp(-\alpha L) = I_0 \exp\{-N\sigma(\lambda)L\} \quad (1)$$

ここで、透過光強度 I_t 、入射光強度 I_0 、吸収係数 α [1/m]、光路長 L [m]、ガスの分子数密度 N [1/m³]、吸収断面積 $\sigma(\lambda)$ [m²]、波長 λ である。したがって、 L と $\sigma(\lambda)$ が既知であれば、 I_t を計測することにより N を求めることができる。以下の章では、光吸収分光の原理を応用した各種ガス計測法について紹介する。

3. 各種計測法

3.1 非分散赤外吸収法(NDIR)

非分散赤外線吸収法(Non Dispersive Infrared: NDIR)は、分子の赤外線吸収を利用する方法で、多くのガス成分の計測が可能である^{5,6)}。使用範囲は非常に広く、プラントのプロセス制御用、公害監視用、研究用など、多目的に利用されている。NDIRを用いた分析計は、構造が簡単でメンテナンスが容易であり、さらに連続測定に適した特徴を持つ。NDIRの一般的な構造をFig. 2に示す。赤外線光源、試料セル、光学フィルタ、赤外線受光部より構成され、光学フィルタの仕様により1波長方式と2波長方式に大別される。1波長方式において、光源より発せられた赤外光は対象ガスが流れるセルを通過し、赤外線受光部へと達する。赤外線受光部には対象ガスの吸収波長を透過する光学フィルタが配置されている。セル中の対象ガス分子が多

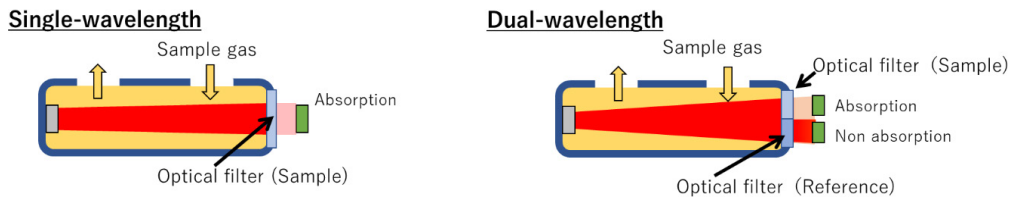


Fig. 2 Schematic of typical NDIR sensors. The sensor with a single-wavelength method consists of an infrared broadband source, a tube with a sample gas inlet and outlet, an optical filter, and an optical detector. In the sensor with a dual-wavelength method, the two filters and two detectors form the active channel and reference channel, respectively.

ければ赤外線はそれだけ多く吸収され、受光部に到達する赤外線の強度が減少する。この信号の減少量から(1)式により濃度が計測される。構造は非常にシンプルであるが、光源出力の揺らぎが計測誤差となる欠点がある。2波長方式はガス吸収を受けない参照光を用い、吸収波長と非吸収波長の干渉フィルタ透過光強度の比から対象ガスの濃度を計測することができる。参照光を用いるため、光源出力の揺らぎの影響を受けにくい利点がある。

2020年以降、新型コロナウイルス感染拡大に伴い、飲食店などで換気が十分機能しているか調べるため、Fig. 1に示す4.3 μm付近のCO₂吸収を用いたNDIR式のCO₂濃度センサを設置する事例が増加している。400~1000 ppm程度の環境であれば、長さ数cm程度のセルで透過率が数十%となるため感度が高く、小型化が容易である。測定精度は市販の安価なタイプで±50~100 ppm程度、高精度のもので±3 ppm前後である。

吸収分光法を用いたガス濃度計測を高感度に行うための基本的なアプローチとして、式(1)のランバート・ベールの法則に従い、光路長を拡張することが有効である。試料セルの両端に凹面鏡を付けたWhiteセルやHerriottセル等を用い、多重反射させることで実効光路長を数百mまで長くする手法もある⁷⁾。

3.2 長光路差分吸収法(DOAS)

長光路差分吸収法(Differential Optical Absorption Spectroscopy: DOAS)は数十m~数kmのオープンパス光路における気体の平均濃度を計測する手法である⁸⁻¹⁰⁾。定点観測に比べ、より地域的、広域的な大気の状態を計測できる利点がある。大気中のCO₂、二酸化硫黄(SO₂)、オゾン(O₃)といった様々な汚染物質が計測可能であり、また複数の大気汚染物質を同時に計測できることからDOAS法の適用例は多く、様々な計測が行われている。DOAS法では、Fig. 3で示すように光源と受光装置を対面して設置する他、遠方にレトロリフレクタを設置し、光源と受光装置を同じ場所に設置することができる。レトロリフレクタは再帰反射許容角の大きさから、リフレクター側の調整はあまり正確でなくても良く、長期間の計測を行う場合の利便性は高い。使用する光源は長距離伝搬させる必要性から平行光化されたものを利用し、受光効率を上げている。受動的な光源として航空障害灯が利用されている。航空障害等灯は遠方からでも視認できるように高いピーク強度でほぼ水平方向に点滅しているため、発光時のスペクトルと非発光時のスペクトルの差分によって、背景光を除去することが可能である。能動的な光源として高輝度ランプやレーザを利用する。レーザはビームの広がり角を1 mrad以下にすることが可能であり、高い効率で長距離伝搬を行うことが可能である。特に都市部は航空障害灯を有するビルが多いので、大気微量物質の環境動態を把握するうえで有効な手段である。一方、対象気体濃度に空間的な疎密がある場合、気流(風)の状況によりDOAS計測結果が大きく変動してしまう。さらに、霧が発生すると光の多重散乱によって計測精度が悪化するなど、気象条件

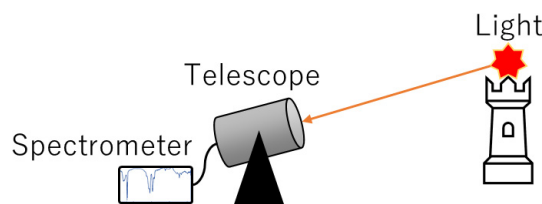


Fig. 3 Schematic diagram of DOAS measurement using existing light source.

の影響を受ける場合がある。

また、火山噴煙中に含まれる二酸化硫黄(SO₂)のカラム量の2次元分布を CCD カメラで計測する手法が提案されている^{11, 12)}。Fig. 4 で示すように、紫外光に感度のある CCD カメラ(Cam1)で、SO₂ の吸収帯に当たる波長(310 nm)だけを撮像し、光の吸収量から SO₂ カラム量を算出する。エアロゾルの影響などを取り除くため、二酸化硫黄の吸収帯からずれた波長(330 nm)のイメージも同時に別の CCD カメラ(Cam2)で撮像し、これら2波長のイメージを処理する。

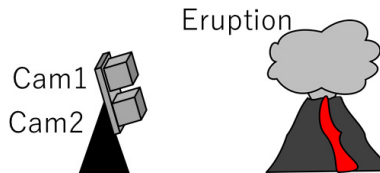


Fig. 4 Schematic of the SO₂ imager system using two CCD cameras with 310 nm and 330 nm bandpass filters.

3.3 キャビティリングダウン分光法(CRDS)

吸収分光法を高感度で計測する手法に、キャビティリングダウン分光法(Cavity ringdown spectroscopy: CRDS)がある¹³⁻¹⁵⁾。Fig. 5 に示すように、CARS は2枚の高反射率ミラーで共振器が構成され、レーザ光をその光軸上で多重反射させることにより狭い共振器内において、数 km もの実効光路長を得る手法である。共振器内に吸収物質による光減衰がない状態にしておいても、ミラーのごくわずかな損失により共振器外へ光が漏れ出し、ミラー面で反射するごとに少しずつ共振器内の光強度が減衰する。この減衰の時定数(リングダウン時間)からガス濃度計測を行う。ミラーの反射率を R とすると、共振器透過光の時間波形 $I(t)$ は

$$I(t) = I_0 \exp\left\{-\left(1-R\right)\frac{ct}{L} - N\sigma(\lambda)ct\right\} \quad (2)$$

となる。ここで c は光速である。リングダウン時間 ($I(t)$ が $1/e$ になるまでの時間) τ は

$$\tau = \frac{L}{c\{(1-R) + N\sigma(\lambda)L\}} \quad (3)$$

となる。この τ と、対象ガスがない ($N = 0$) 場合のリングダウン時間 $\tau_0 (= L/\{c(1-R)\})$ から対象ガス濃度 N は以下のように τ と τ_0 の測定から直接決定できる。

$$N = \frac{1}{c\sigma(\lambda)} \left(\frac{1}{\tau} - \frac{1}{\tau_0} \right) \quad (4)$$

τ までの間に光パルスが反射する回数 M は、 $M = 1/2(1-R)$ で表せる。例えば、 $R = 0.9999$ の場合、 $M = 5000$ となり、 $L = 10$ cm とすれば実効光路長は $5000 \times 2 \times L = 1$ km となる。他の吸光分光法と異なり、式(4)からリングダウン時間の測定だけで済む利点がある。CARS は大気成分分析のほか、同位体分光やラジカル計測にも応用されている¹⁶⁾。

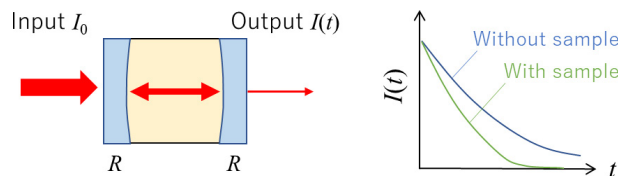


Fig. 5 Schematic diagram of the principle of CRDS and schematic light intensity as a function of time in a CRDS system with and without a sample having resonant absorbance.

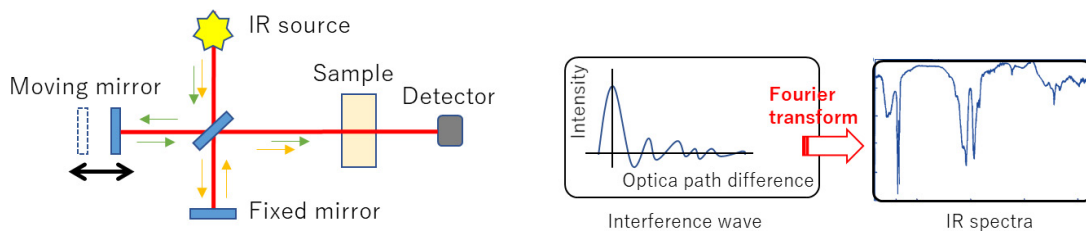


Fig. 6 Schematic diagram of the basic compounds of an FTIR instrument. After passing through the interferometer, the IR radiation passes through the sample before entering the detector from which the signal can be encoded into the resulting spectrum.

3.4 フーリエ変換赤外分光光度計(FTIR)

赤外スペクトルを高感度で測定するフーリエ変換赤外分光光度計(Fourier transform infrared spectrometer: FTIR)がある^{17, 18)}。FTIRはFig. 6に示すように赤外光源、干渉計、試料室および検出器、フーリエ変換を含む各種データ処理用のPCで構成される。光源から出射される赤外光はビームスプリッターで移動鏡側と固定鏡側に分けられる。移動鏡と固定鏡で反射された赤外光はビームスプリッターに戻り、再び合成される。このとき、移動鏡の位置(光路差)により異なる光の干渉波が得られ、各位置における干渉波の信号強度をフーリエ変換することで各波数成分に分離する。通常、試料が無い場合のスペクトルと試料がある場合のスペクトルの比によって透過率として表わされる。回折格子を利用する分光器では、スリット幅を狭くすることで波数分解能を高めるが、S/Nが低くなる問題点がある。一方、FTIRでは、移動鏡の移動距離を伸ばすことで波数分解能を上げられるが、測定時間が長くなる問題点がある。

3.5 長光路差分吸収ライダー(IPDA-lidar), レーザ差分吸収分光計(LAS)

衛星や航空機搭載によるH₂OやCO₂観測のため、地表面や構造物をターゲットに用いたカラム量測定を行う長光路差分吸収ライダー(Integrated path differential absorption lidar: IPDA-lidar)とレーザ差分吸収分光計(Laser differential absorption spectrometer: LAS)がある¹⁹⁻²²⁾。IPDA-lidarはパルスレーザを用い、LASは変調したCWレーザを用いて、Fig. 7に示すように地表面や構造物、雲からの反射光強度を計測する。計測原理は測定対象である分子の吸収線スペクトルで強い吸収の波長(λ_{on})と弱い吸収の波長(λ_{off})に同調した2つのレーザ光を、同じ測定対象域に送信後、地表面や構造物からの反射光を受信し、on, off 2波長の受信強度 $P_{on}(R_1)$, $P_{off}(R_1)$ の差分から光路区間における測定対象分子のカラム量を導出する。非吸収波長(λ_{off})の参照光を利用するので、光路途中のエアロゾルによる吸収などの影響はキャンセルされる。IPDAおよびLASは、強い受信強度を利用して衛星や航空機に搭載するのに容易な小型化と高精度化が可能である。この場合、2波長のパルス時間間隔を短く(ダブルパルス化)することで、高速移動時における反射領域の同一性を確保する工夫が必要である。

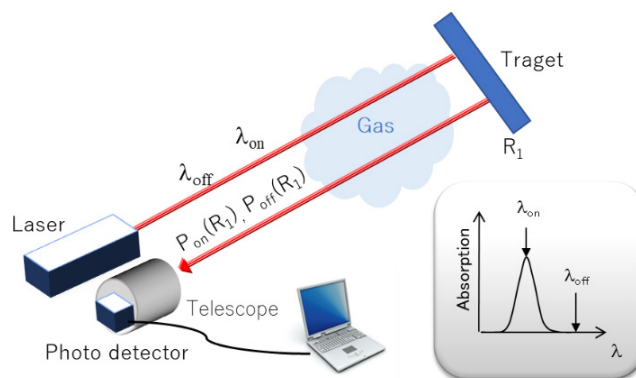


Fig. 7 Schematic diagram of the IPDA and the LAS concepts, and absorption cross section at wavelengths λ_{on} , λ_{off} .

3.6 差分吸収ライダー(DIAL)

差分吸収ライダー(Differential absorption lidar: DIAL)の基本原理はIPAD-lidarやLASと同じだが、Fig. 8(a)に示すように大気分子やエアロゾルからの散乱光を受信する²³⁻²⁶⁾。散乱光を用いるので、送受信時間差を測定することにより送信点からの距離情報を得られる点がIPAD-lidarやLASと異なる。2波長の間隔が近接し、エアロゾル散乱・吸収の波長依存性が無視できる場合、次式で示すDIAL方程式から対象分子の数密度 N [m^{-3}]を導出することができる。

$$N = \frac{1}{2\Delta\sigma\Delta R} \left[\ln\left(\frac{P_{\text{off}}(R_2)}{P_{\text{off}}(R_1)} \frac{P_{\text{on}}(R_1)}{P_{\text{on}}(R_2)}\right) - \ln\left(\frac{\beta_{\text{off}}(R_2)}{\beta_{\text{off}}(R_1)} \frac{\beta_{\text{on}}(R_1)}{\beta_{\text{on}}(R_2)}\right) \right] - \frac{\Delta\alpha}{\Delta\sigma} - \frac{N_{\text{IF}}\Delta\sigma_{\text{IF}}}{\Delta\sigma} \quad (5)$$

ここで、 $\Delta\sigma(=|\sigma_{\text{on}} - \sigma_{\text{off}}|)$ は差分吸収断面積 [m^2]、 $\Delta R(=|R_1 - R_2|)$ は距離分解能 [m]、 β は大気後方散乱係数 [m^{-1}]、 $\Delta\alpha$ は2波長における大気消散係数 [m^{-1}]の差 ($\alpha_{\text{on}} - \alpha_{\text{off}}$)、 N_{IF} と $\Delta\sigma_{\text{IF}}$ は測定対象外のガス濃度と差分吸収断面積である²³⁾。 β と α に含まれるエアロゾル成分の波長依存性は、エアロゾルの大きさや形状、組成に依存するため正確に推定するのは困難であり、これが最終的な誤差要因となる。一方、2波長が近接し、 β と α の波長依存性や他のガスによる吸収の影響が無視できる場合は式(5)の第2項以降がキャンセルされ、2波長の受信信号強度から直接 N を求めることができる。例えば、非常にブロードな吸収帯をもつ O_3 をDIALで計測する場合、 λ_{on} と λ_{off} の間隔を数nmと広くとる必要があるので、式(5)をそのまま用いる。 H_2O や CO_2 、 CH_4 等を計測する場合、これらの吸収スペクトル幅は1nm以下と狭いので、2波長の間隔は十分狭くなり、式(5)の第1項のみ用いることができる。一方、近接する2波長の光源を実現するため、狭帯域化されたパルスレーザと、吸収のピークに同調するための波長安定化機構が必要となる²⁴⁻²⁶⁾。

Fig. 8(b)に1.57 μm CO_2 DIALを用いて東京都立大学日野キャンパス(東京都日野市)で2018年8月18~19日に観測された CO_2 混合比の鉛直分布を示す。各プロファイルの時間分解能は30分、鉛直分解能は300mである。夜半過ぎから明け方にかけて高度1.5km以下の CO_2 混合比が増加している様子が分かる。このようにDIALは距離分解を持った観測が可能である点が上記の方式と大きく異なる。

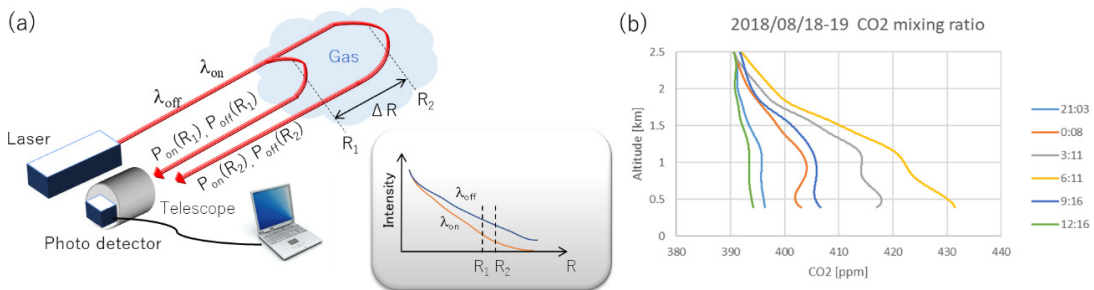


Fig. 8 (a) Schematic diagram of the DIAL concepts, and signal-reflection powers at wavelengths λ_{on} , λ_{off} . (b) Vertical distributions of the CO_2 mixing ratio obtained with the 1.57 μm DIAL at the Tokyo Metropolitan University on 18–19 August 2018.

4. まとめ

光吸収を利用した微量ガス計測技術に関する研究は2000年代前半より急激に活発になっており、紹介した手法を基盤とした計測装置の中には商用化された装置もある。光源、光検出器、波長変換技術などの周辺技術の発展によって、高感度化、高精度化、可搬化などの要求を満たしたリアルタイム計測が可能な新しい環境計測装置の開発が行われていくであろう。

引用文献

- 1) GATS, Inc. SpectralCalc. com, High - resolution Spectral Modeling. Access online on 20 May 2021 from <http://www.spectralcalc.com/info/about.php>
- 2) K. L. Letchworth and D. C. Benner: Rapid and accurate calculation of the Voigt function, J. Quant. Spectrosc. Radiat. Trans-

- fer, 107, 173–192, 2007.
- 3) R. T. Menzies and D. M. Tratt: Differential laser absorption spectrometry for global profiling of tropospheric carbon dioxide: selection of optimum sounding frequencies for high precision measurements, *Appl. Opt.*, 42, 6569–6577, 2003.
 - 4) I. E. Gordon, L. S. Rothman, and C. Hill et al. : The HITRAN2016 Molecular Spectroscopic Database, *J. Quant. Spectrosc. Radiat.*, 203, 3–69, 2017.
 - 5) C. R. Martin, N. Zeng, A. Karion, R. R. Dickerson, X. Ren, B. N. Turpie, and K. J. Weber: Evaluation and environmental correction of ambient CO₂ measurements from a low-cost NDIR sensor, *Atmos. Meas. Tech.*, 10 (7), 2383–2395, 2017.
 - 6) Z. Zhu, Y. Xu, and B. Jiang: A one ppm NDIR methane gas sensor with single frequency filter denoising algorithm, *Sensors*, 12 (9), 12729–12740, 2012.
 - 7) Y. Sakamoto, K. Tanaka, T. Asakawa, and K. Tonokura: Wavelength modulation spectroscopy detection of N₂O using mid-infrared laser from a direct-bonded quasi-phase-matched LiNbO₃ ridge waveguide, *Jpn. J. Appl. Phys.*, 50, 062401, 2011.
 - 8) H. Edner, P. Ragnarson, S. Spännare, and S. Svanberg: Differential optical absorption spectroscopy (DOAS) system for urban atmospheric pollution monitoring, *Appl. Opt.*, 32 (3), 327–333, 1993.
 - 9) Y. Yoshii, H. Kuze, and N. Takeuchi: Long-path measurement of atmospheric NO₂ with an obstruction flashlight and a charge-coupled-device spectrometer, *Appl. Opt.*, 42 (21), 4362–4368, 2003.
 - 10) Y. Kambe, Y. Yoshii, K. Takahashi, and K. Tonokura: Continuous monitoring of urban air quality with a pulsed DOAS technique, *Urban Climate News*, 33, 33–35, 2009.
 - 11) 橋本武志, 寺田暁彦, 江尻 省, 中村卓司, 阿保 真: 一般用デジタルカメラを利用した簡易 SO₂ カメラの製作, *火山*, 57 (4), 219–225, 2012.
 - 12) 森 俊哉: 紫外線 CCD カメラを用いた火山ガス噴煙中の二酸化硫黄の可視化, *可視化情報学会誌*, 38 (149), 2–6, 2018.
 - 13) A. O’Keefe and D. A. G. Deacon: Cavity ring-down optical spectrometer for absorption measurements using pulsed laser sources, *Rev. Sci. Instrum.*, 59, 2544–2551, 1988.
 - 14) K. W. Busch and M. A. Busch: Introduction to cavity-ringdown spectroscopy, American Chemical Society, 7–19, 1999.
 - 15) A. A. Kosterev, A. L. Malinovsky, F. K. Tittel, C. Gmachl, F. Capasso, D. L. Sivco, J. N. Baillargeon, A. L. Hutchinson, and A. Y. Cho: Cavity ringdown spectroscopic detection of nitric oxide with a continuous-wave quantum-cascade laser, *Appl. Opt.*, 40 (30), 5522–5529, 2001.
 - 16) S. Affolter, D. Fleitmann, and M. Leuenberger: New online method for water isotope analysis of speleothem fluid inclusions using laser absorption spectroscopy (WS-CRDS), *Clim. Past*, 10 (4), 1291–1304, 2014.
 - 17) 小野 暁, 小屋政裕, 藤光康宏, 江原幸雄: 阿蘇火山におけるフーリエ変換赤外分光法(FT-IR)による火山噴気の遠隔観測, *火山*, 44 (3), 123–130, 1999.
 - 18) N. M. Gavrilov, M. V. Makarova, A. V. Poberovskii, and Y. M. Timofeyev: Comparisons of CH₄ ground-based FTIR measurements near Saint Petersburg with GOSAT observations, *Atmos. Meas. Tech.*, 7 (4), 1003–1010, 2014.
 - 19) S. R. Kawa, J. Mao, J. B. Abshire, G. J. Collatz, X. Sun, and C. J. Weaver: Simulation studies for a space-based CO₂ lidar mission, *Tellus B*, 62, 759–769, 2010.
 - 20) S. Kameyama, M. Imaki, Y. Hirano, S. Ueno, S. Kawakami, D. Sakaizawa, and M. Nakajima: Performance improvement and analysis of a 1.6 μm continuous-wave modulation laser absorption spectrometer system for CO₂ sensing, *Appl. Opt.*, 50 (11), 1560–1569, 2011.
 - 21) J. B. Abshire, A. Ramanathan, H. Riris, J. Mao, G. R. Allan, W. E. Hasselbrack, and E. V. Browell: Airborne measurements of CO₂ column concentration and range using a pulsed direct-detection IPDA lidar, *Remote Sensing*, 6, 443–469, 2013.
 - 22) R. T. Menzies, G. D. Spiers, and J. Jacob: Airborne laser absorption spectrometer measurements of atmospheric CO₂ column mole fractions: Source and sink detection and environmental impacts on retrievals, *J. Atmos. Ocea. Tech.*, 31, 404–421, 2014.
 - 23) M. Nakazato, T. Nagai, T. Sakai, and Y. Hirose: Tropospheric ozone differential-absorption lidar using stimulated Raman scattering in carbon dioxide, *Appl. Opt.*, 46, 2269–2279, 2007.
 - 24) Y. Shibata, C. Nagasawa, and M. Abo: Development of 1.6 μm DIAL using an OPG/OPA transmitter for measuring atmospheric CO₂ concentration profiles, *Appl. Opt.*, 56, 1194–1201, 2017.
 - 25) Y. Shibata, C. Nagasawa, M. Abo, M. Inoue, M. Morino, and O. Ucino: Comparison of CO₂ Vertical Profiles in the Lower Troposphere between 1.6 μm Differential Absorption Lidar and Aircraft Measurements Over Tsukuba, *Sensors*, 18, 4064, 2018.
 - 26) M. Abo, T. Sakai, P. P. Le Hoai, Y. Shibata, and C. Nagasawa: Measurements of water vapor profiles with compact DIAL in the Tokyo metropolitan area, *EPJ Web of Conf.*, 176, 04015, 2018.

**柴田泰邦**

1997年東京都立大学大学院工学研究科修士課程修了，博士（工学）。東京都立大学工学部助手，首都大学東京大学院システムデザイン研究科助教，准教授を経て，現在，東京都立大学大学院システムデザイン研究科准教授（2020年大学名変更）。ライダーやLEDによる環境計測手法の開発，レーザ開発に従事。微量ガス観測（二酸化炭素，水蒸気，オゾン，NO₂など），ドップラーライダーによる風計測，ミーライダーによる雲・エアロゾルの観測など，多岐にわたる。応用物理学会，計測自動制御学会，気象学会，AGUなどの会員。

特集 光センシング I

レーザ誘起ブレイクダウン分光法の
計測原理と応用例

江藤 修三

(一財)電力中央研究所 (〒240-0916 神奈川県横須賀市長坂 2-6-1)

Measurement principles and applications of laser-induced breakdown spectroscopy

Shuzo Eto

*Central Research Institute of Electric Power Industry, 2-6-1,
Nagasaka, Yokosuka, Kanagawa 240-0196*

(Received August 18, 2021)

An overview of the principle of the laser-induced breakdown spectroscopy (LIBS) and its applications are presented. The formation process of laser-induced plasma by analogy with the physical revision of the initial stage of high-frequency discharge and the comparison with other elemental analysis techniques are presented in the principle. The measurement of the chlorine in a concrete, the chlorine in the salt attached on a steel, and the carbon in a steel are shown in the application examples.

キーワード：レーザ誘起ブレイクダウン分光法, 塩素, 炭素, コンクリート, 鋼

Key Words: Laser-induced breakdown spectroscopy, Chlorine, Carbon, Concrete, Steel

1. はじめに

レーザアブレーションにより生成されたプラズマを発光分光することで、計測対象物の元素の種類とその濃度を求めるレーザ誘起ブレイクダウン分光法(Laser-induced breakdown spectroscopy: LIBS)の原理と応用例について述べる。詳細を説明した優れた書籍や解説記事が既にあるため、関心ある方はそちらも参照して頂くことを勧めたい^{1,2)}。一方、近年の装置性能の向上や新技術の導入により、LIBSに用いる装置や応用先は徐々に変わってきた。また、LIBSは原理的に他の計測法とも関連が深い点が多いが、その比較を説明した例は少ない。本稿では、LIBSの原理や他の技術との比較、用いられる装置や応用例について概説を試みることにした。

2. 計測原理

2.1 時代背景

レーザが発明された1960年代初頭より、レーザを用いて物質を電離し、元素分析を行う研究が行われていた³⁾。LIBSの計測対象は固体に限らず、液体やガスも含まれるため、1970年代になるとエアロゾルの計測等も行われるようになった⁴⁾。1995年以降になるとLIBSに関する論文数は大きく増加し、1年間に公刊される論文数は2020年時点でも増加し続けている。LIBSに関わる研究者は、光計測を始め、分析化学や原子力工学、海洋工学等の多様な専門性を有しており、国内では個々の学会にて発表が行われる傾向にある。一方、2年に1度の頻度で国際会議が開催されており、専門分野を超えた意見交換をする機会が提供されている。日本でも研究会が開催されるようになり、横の繋がりが形成されつつある⁵⁾。

2.2 物理過程

黎明期には計測法の名称が複数あったが、LIBS という名称となったのは、レーザ誘起プラズマが高電圧印加による絶縁破壊現象と類似する点の多さが一因として挙げられる。ここでは、高周波放電の類推を基にしたレーザ誘起プラズマの物理過程について、数式的記述を控えて、その過程が想像できる説明に力点を置き、実験的に得られるスペクトルの特徴を中心に概説する。

ある気体に気体の電離エネルギーよりも高い電場を印加した場合、その気体では電離が生じる。一方、電場の代わりにレーザ光により電子がエネルギーを受け取る場合、1光子の持つエネルギーは気体の電離エネルギーよりも低いため、その場に単一組成の原子ないし分子しか存在しない場合、多光子吸収が生じないと気体は電離しないと予想される。しかし、例えばアルゴンガスでは多光子吸収に必要なレーザの尖頭出力よりもはるかに低い出力で電離が生じる⁶⁾。

一方、高周波放電では、電子が高周波電場により加速され、原子と衝突することで電離が生じる。この類推として、レーザの光子から電子にエネルギーが与えられ、その電子が原子と衝突すると考える⁷⁾。これは、電子が電場中で減速する際に、電子が失うエネルギーと等価な連続光が放射される制動放射の逆の過程である。つまり、レーザ光による物質の電離は逆制動放射によるものと考えることができる。電離に必要な電場は、レーザ波長や電離エネルギーに比例し、レーザ光のパルス幅や電子と原子の衝突周波数に対して減少する。言い換えると、レーザ光照射による物質の電離は以下の場合に生じやすい。

- ・対象物質の電離エネルギーが低い
- ・レーザ光のパルス幅が短い
- ・プラズマが生成する雰囲気中の原子密度が低い

レーザ誘起プラズマの発光強度の時間変化の概念を Fig. 1 に示す。図の縦軸は発光強度を示しており、横軸はレーザ光が照射されてからの時間を示す。電離が生じた後は、制動放射による連続光と原子及びイオンの脱励起による輝線が観測される。ナノ秒レーザ光を用いた場合、レーザ光照射直後から連続光が観測されるようになり、1 μs 以内に速やかに消失する。一方、輝線はレーザ光照射から 10 ns 以降に観測されるようになり、その強度が最大となる時間帯が存在する。レーザエネルギーやレーザ波長等の実験条件によってこれらの時間スケールは変化するが、時間的に連続光が輝線よりも先に観測されること、輝線よりも連続光の発光強度が高いことは、どの実験条件でも定性的に同じである。輝線を計測するためには、図の灰色で示す範囲の様に、連続光の発光強度が弱く、かつ輝線の発光強度が高い時間帯のみ分光計測する必要がある。

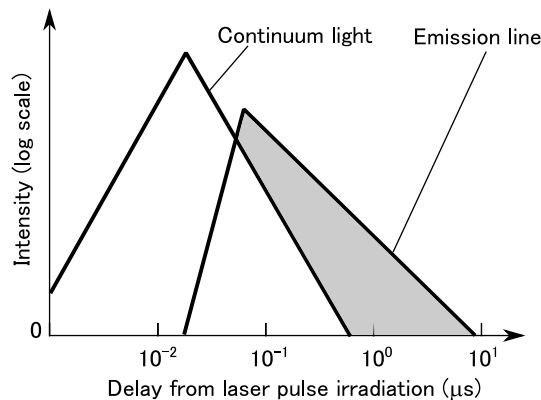


Fig. 1 Schematic of the time dependent on an emission line intensity and continuum light intensity.

LIBS で得られるスペクトルの一例として、グラファイト、純鉄、マンガン、炭素鋼(S35C)を計測した例を Fig. 2 に示す⁸⁾。炭素鋼には鉄やマンガン、炭素が含まれているが、スペクトルピークの波長より、S35C を計測した時に観測される輝線が、鉄、マンガン、炭素の輝線のいずれかであることが分かる。同一の計測対象物でも、検出器のゲート遅延時間やゲート幅によって観測されるスペクトルは異なる。例えば、炭素の輝線 (193.09 nm) は基底状態からの励起によるものであり、発光寿命が他の輝線のそれよりもはるかに長

く、かつ発光強度が高いことが一般的に知られている。図の縦軸は、スペクトル形状を見やすくするために発光強度の最大値を規格化しているが、グラファイトを計測した時の炭素の発光強度が最も大きい。輝線は中性原子から放射される原子線と陽イオンから放射されるイオン線に大別され、イオン線よりも原子線の方が発光寿命は長く、発光強度は大きい。これは、イオン線の下準位と上順位のエネルギー差が大きく、この差に相当するエネルギーを持つ自由電子の占有密度が少ないためである。観測される輝線の発光強度は、対応する元素の濃度だけでなく、元素によっても異なる。その特徴については後述する。

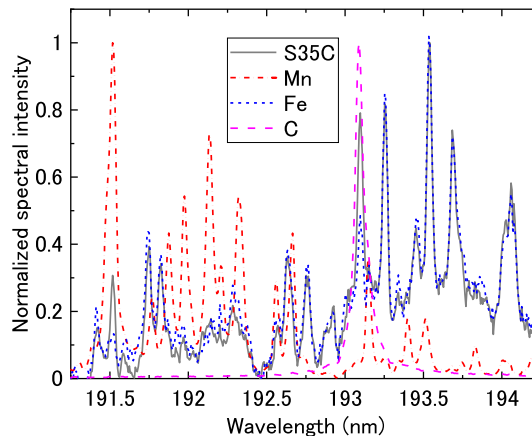


Fig. 2 Emission spectra of graphite, pure iron, manganese, and carbon steel. The layout of the figure has been modified from Reference 8.

2.3 定量

X線や電子線を用いた元素分析法では、X線の散乱・励起過程や原子の最外殻電子の励起過程等を考慮して理論的にスペクトルを計算する方法があり、計測対象物に含まれる元素濃度を推定することが可能である。一方、レーザ誘起プラズマには、電子や中性粒子や重イオンが存在し、各原子や分子の励起脱励起全てを定式化することが非常に困難であるため、スペクトルの形状を理論的に推定することができない。しかし、観測される輝線の波長やその発光強度から、多くの場合において元素の同定を行うことは容易である。ただし、鉄等の遷移金属やウランなどの重元素が含まれる場合は、Fig. 2に示す様に非常に多くの輝線が観測され、他の元素の輝線と重畳することにより、元素同定が困難になる場合がある。

一方、ある元素を定量することについては課題が多い。最も基本的な定量方法として、元素の濃度が既知の試験体を製作し、その試験体をLIBSで計測して、元素濃度とその元素の発光強度との相関である検量線を作成することが挙げられる。この検量線法は、計測対象物と組成が同一である物を製作できることが前提条件である。しかし、LIBSで対象とする物質の多くは、その組成も各元素濃度の空間的分布も複雑なものが多く、検量線を作成することが困難である場合が多い。

検量線法が使える場合でも、複数の原因により定量できる濃度範囲は限定される。検量線概念をFig. 3に示す。図の縦軸はある元素の発光強度、横軸はその元素の濃度を示している。検量線が直線もしくはそれに近い曲線の場合に定量に使用することが可能である。検出可能な濃度下限(Limit of Detection; LOD)は、直線近似した時の検量線の傾きと、計測対象元素が含まれていない物質を計測した時の発光強度の標準偏差で定義される⁹⁾。しかし、次の場合には低濃度もしくは高濃度の領域にて定量を行うことができなくなる。

1. 他の物質の存在

計測したい元素の輝線と他の元素の輝線が同じ波長で観測される場合、低濃度の領域にて1の破線の様に発光強度が一定となる。例えば、炭素を計測する場合に大気中に含まれる二酸化炭素の存在が定量に影響することが報告されている¹⁰⁾。このように、計測に影響を及ぼす元素は妨害元素と呼ばれる。

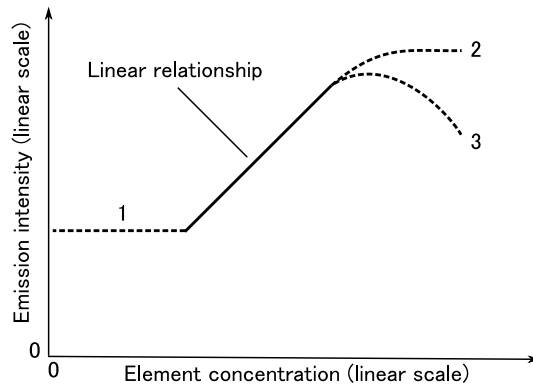


Fig. 3 Schematic diagram of calibration curve. The dashed lines show the concentration region where the calibration curve loses its linearity.

2. 自己吸収

ある元素から放射される輝線が、その周囲に存在する同種の元素に吸収されることで、見かけの発光強度が飽和する、もしくはスペクトルが著しく肥大することがある。このような自己吸収は元素濃度が高い場合に一般的に観測され、計測可能な濃度上限を決めている。そのため、基礎及び応用の観点から、自己吸収の物理過程を理解し、それを抑制することは重要なことである。特に大気圧条件下での計測ではプラズマ中の中性粒子濃度が電子密度に比べて非常に高いため、多くの場合に自己吸収が生じる。この効果を考慮して、自己吸収が生じないときの発光強度を解析的に求める方法が提案されている¹¹⁾。近年では、大気圧条件下でも自己吸収の影響を緩和させるために、レーザ誘起プラズマの最外縁に別のレーザ光を照射してプラズマ中の中性粒子密度を低減させる試みが行われている¹²⁾。このように、レーザ光の空間的コヒーレンスを利用する、もしくはマイクロ波の様な新たなエネルギー源¹³⁾を用いることにより、プラズマの空間的制御を行うことが今後行われるようになっていくと予想される。

3. 物質の状態変化

濃度によって物質の状態が変化する場合、レーザ光のエネルギーが散逸し、プラズマが十分に励起されなくなる時に、濃度に対して発光強度が低下する。そのような場合は少ないが、塩分の様に吸湿性のある物質を計測する時に問題となる¹⁴⁾。

2.4 他の技術との比較

元素分析という観点から、LIBS とよく比較される計測法として蛍光 X 線(X-ray Fluorescence: XRF)分光や誘導結合プラズマ(Inductivity coupled plasma: ICP)分光、電子線プローブマイクロアナライザ(Electron probe micro analyzer: EPMA)が挙げられる。特に、LIBS と XRF については LOD が元素ごとに異なる特徴があり、相補的關係であると言える。LIBS 及び XRF を用いた時の各元素の LOD を大小別に色付けした元素の周期表を Fig. 4 に示す。各元素の検出下限は装置構成によって大きく異なるため、この図では LOD を明示しておらず、あくまでも定性的な説明に留める。また、分かりやすくするために、原子番号が 54 (ロジウム) 以降については割愛した。これらの元素については、特定の元素については両方法の LOD に顕著な相違があったり、計測できない元素が一部存在したりするものの、全体としては LOD の定性的傾向が概ね同様である。図では、LOD の低い元素すなわち検出感度の高い元素を白、LOD の高い元素を黒で示している。また、XRF にて計測できない元素は表示していない。

両方法とも、第 3 族から第 11 族の間にある遷移金属元素の LOD は低い。また、LIBS では第 1 族や第 2 族のアルカリ金属元素の LOD が特に低く、XRF ではマンガンより原子番号の大きい元素の検出下限が特に低い。一方、LIBS ではリンや塩素といった非金属元素の LOD が高く、XRF ではナトリウムより原子番号の小さい元素の LOD が高い。LIBS の場合、アルカリ金属元素ほど LOD は低くないが、水素や炭素といった軽元素と希ガスを計測することが可能である。鉄鋼や建築の分野では鋼の機械特性に大きく寄与する炭素の計測が重要視されており、手持ち型の LIBS 装置の主な応用先として鉄鋼中の炭素量の分析が挙げられ

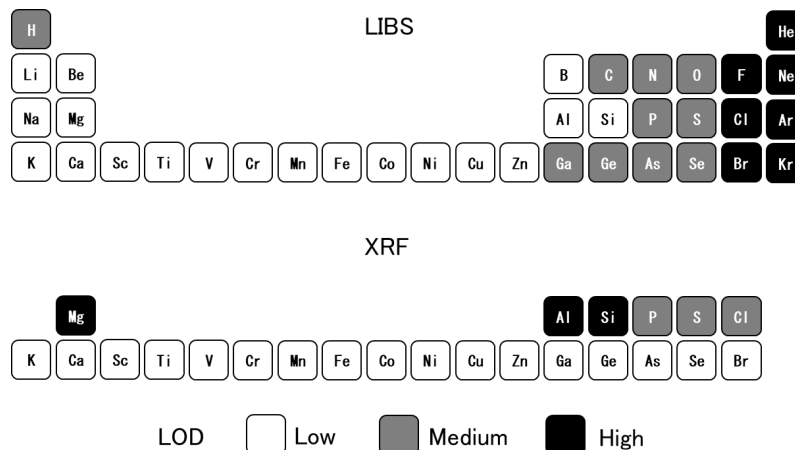


Fig. 4 Comparison of the sensitivity of LIBS and XRF to each element.

る¹⁵⁾。XRFの場合、金属元素に加えて非金属元素の計測も可能であるため、プラスチック中の異物の分析やその定量に利用される場合が多い。

周期表では示していないが、両方法に共通する点として、妨害元素が存在する。これは、XRFでは各元素の蛍光X線エネルギーが同じである時、LIBSでは各元素の輝線の波長が同じである時に2つのスペクトルピークを分離できないことに起因する。XRFでは蛍光X線のエネルギーが計測条件に依存しないこと、スペクトルを理論的に計算できることから、同時に計測できない元素の組み合わせがほとんど全て明らかになっている。一方、LIBSでは計測条件や計測対象物の組成によって、各元素の主たる励起過程が変化するため、その組み合わせも膨大となり、体系的に調べた報告が見当たらない。

ICPやEPMAとLIBSを比較する場合、原理的相違に加えて、前処理と検出下限が特徴的である。端的に言う、ICPやEPMAでは前処理に十分な時間と手間をかけて非常に低いLODを達成するのにに対し、LIBSでは前処理にほとんど時間をかけずに、相応の検出下限でその場で迅速に計測する点が対照的である。そのため、人が接近できないような高い放射線環境下での計測¹⁶⁾や深海での計測¹⁷⁾といった極限環境下でのLIBS使用例が報告されている。

2.5 装置構成

装置の典型的な構成をFig. 5に示す。レンズ等の光学素子を除けば、レーザー、分光器、検出器がLIBSで用いる装置の最小構成要素と言える。この構成要素はラマン分光やレーザー誘起蛍光法とほとんど同一であり、LIBSとラマン分光もしくはLIBSとレーザー誘起蛍光法を相補的もしくは物質検知性能向上のために同時に行う報告例が多い¹⁸⁾。ただし、LIBSの場合にはプラズマを生成するために、レンズでレーザーを集光させる必要がある点が他の光学計測と異なる。

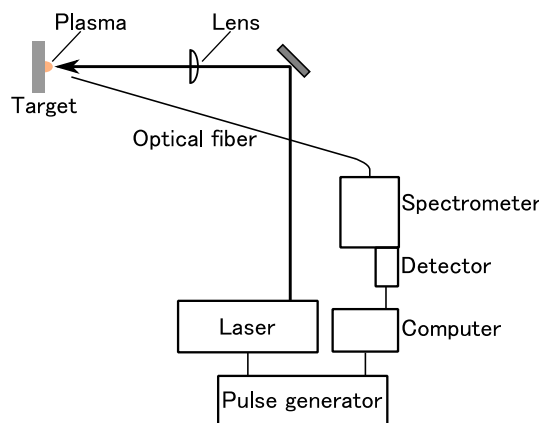


Fig. 5 The typical experimental setup for LIBS measurement.

プラズマを効率的に生成するために、LIBS ではほとんどの場合にナノ秒パルスレーザーが用いられる。従来は、フラッシュランプ励起の固体レーザーがほとんどであったが、最近では半導体レーザーやフェムト秒レーザーを用いた報告例も多い。半導体レーザーを用いる利点としては、装置構成が小さくなることが挙げられる。フェムト秒レーザーを用いる利点としては、レーザー光が大気伝搬中に集光と発散を繰り返す現象を利用することで遠隔計測に利用できることが挙げられる¹⁹⁾。レーザー光のパルス幅によってLIBS で得られるスペクトルは大きく異なる。これは、元素の基底励起状態からの励起過程が熱的なものから、多光子吸収もしくはトンネル電離といった選択的な励起過程に変化することが理由である。パルス幅によって計測対象物の照射痕の形状が著しく変化することから、レーザー加工の分野でもこの物理過程の変化について詳しく研究がなされている。一方、レーザー波長によってもスペクトルの形状に変化はみられるが、パルス幅の変化でみられるほどの質的变化は観測されていない²⁰⁾。これは、LIBS ではレーザーの光子が物質の電子と直接的な相互作用をしているというよりは、プラズマの加熱と膨張のためのエネルギー源として振る舞うためである。そのため、レーザー光の偏光状態や位相に起因する非線形光学効果はLIBS では支配的ではなく、レーザーを光源として用いることはやや勿体ない様にも思える。しかし、様々な形態の物質を計測する際にはレーザーが最も適しており、特に非接触で計測する際にレーザーは必須である。例えば、発光分光するためのプラズマを生成するエネルギー源としてレーザーを用いる場合はLIBS と呼ばれるのに対し、放電を用いる場合はスパーク放電発光分光(Spark-induced breakdown spectroscopy: SIBS)と呼ばれる。LIBS と SIBS はエネルギー源が違うだけと言えるが、その用途は大きく異なる。SIBS が適用できる計測対象物は金属といった導電性の高い物に限られる。これは、放電路の終端が計測対象物でないと、計測対象物に含まれる元素が励起されないためである。

分光器には、主にツェルニターナ型分光器が利用される場合が多く、分光法の原理や理論そのものは40年以上変わりが無い²¹⁾。一方、LIBS にて好んで用いられる分光器の一つにエシエル分光器が挙げられる。エシエル分光器は、反射型回折格子を2枚用いることで、イメージング検出器のピクセル縦方向及び横方向に対して波長分散を与える物であり、ツェルニターナ型よりも非常に広い波長範囲のスペクトルを一度に計測する場合に用いられる。エシエル分光器を利用することで、波長範囲によってはpm オーダの波長分解能を得ることができ、非常に多くの輝線が観測されるウラン等の同位体元素の同定に利用される。現在では、核燃料デブリの分析に活用するための技術開発が進められている²²⁾。一方、高分散であるという特徴は、各波長の光量が低減することを意味しており、計測する波長が決まっている場合には、ツェルニターナ型分光器を用いることがほとんどである。他に特徴的な分光器として、透過型回折格子の一種であるVolume-Phase Holographic (VPH) 回折格子が挙げられる。VPH 回折格子を用いるメリットは分光器のFナンバーを明るくできることである。また、VPH 回折格子を用いた分光器は光路長が短いため、装置の小型化に適しており、最近では手のひらサイズの非常に小型の分光器にVPH 回折格子を採用する例が見られる。デメリットとして、観測波長範囲を変更したい場合に回折格子より後段の光学系の再アライメントが必要となることが挙げられる。

検出器には、光電子増倍管やCCD、インテンシファイア付きCCD (ICCD) が用いられる。LIBS にてモノクロメータを使用する場合に、検出器としては光電子増倍管が用いられる場合がほとんどである。LIBS の研究が盛んになってきた理由の一つには、CCD の高感度化が挙げられる。特に、短い露光時間でも高感度に計測が可能なICCDは、LIBS で最も用いられる検出器である。

3. 応用例

3.1 コンクリートに含まれる塩素の計測

臨海部に位置する鉄筋コンクリートでは、海塩粒子がコンクリート表面から内部に浸透することにより、コンクリート内部にて鉄筋腐食が生じる。そのため、コンクリートの塩化物イオン濃度を計測することが重要であり、電位差滴定法と呼ばれる化学分析がJIS A 1154 で規定されている。本方法は低いLOD と高い計測精度を有するが、計測にコストと時間を要する。より迅速に計測する方法として、LIBS を用いた例が報告されている²³⁾。LIBS では塩素等のハロゲンのLOD が高いため、計測することが困難であるが、妨害元素の輝線が存在しない波長域で観測すること、時間的に2回に分けてレーザー照射を行う等の工夫を行うことにより、実用上求められるLOD を達成することが可能となる²⁴⁾。鉄筋腐食が生じたコンクリート断面に対してLIBS で面的に塩素等を計測した例をFig. 6示す²⁵⁾。写真より、径方向に沿って幅0.1 mm程度のひび

割れが生じているのが分かる。EPMA で同様の図を得ようとする場合、試験体表面を鏡面研磨して平滑にする必要があるため、本図で示す様な硬さの異なる鉄筋とコンクリートの複合材料や、表面に凹凸のある試験体を計測することができない。一方、LIBS では発光強度にばらつきが生じるが、レーザ光の焦点深度程度の凹凸がある場合や、複合材料でもそのままの状態での計測することが可能である。

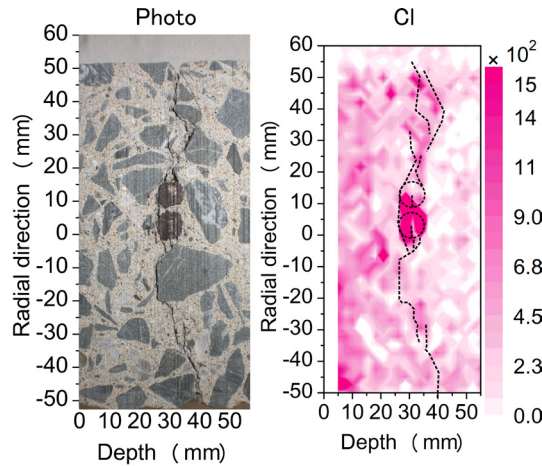


Fig. 6 The photo of the cross section of a concrete core and two-dimensional distribution of emission intensities of chlorine. The dashed lines show the cross section of reinforcing bars and cracks. The layout of the figure has been modified from Reference 25.

3.2 鋼に付着した塩分中の塩素の計測

ステンレス鋼は耐腐食性が非常に高い金属材料の一つであるが、ステンレス鋼表面に付着した塩分中の塩化物イオン濃度と材料表面の応力状態が特定の条件の場合に、応力腐食割れが生じることが知られている²⁶⁾。一般的に、ある材料の表面に付着した塩化物イオン濃度を求める場合、まずガーゼなどで塩分を拭き取り、その塩分をイオンクロマトグラフィや吸光光度法等の JIS Z 2382 に準拠した化学分析に供するか、水溶液にしてから電気伝導度を計測する。この方法は、定量性に優れるが、大型構造物表面に付着した塩分を直接計測することができない。LIBS の場合、望遠鏡や光ファイバを用いることで、レーザ光とプラズマ発光を長距離伝搬することが可能であるため、構造物表面の塩化物イオン濃度を遠隔計測できる可能性がある。

人工海水を噴霧することで塩分を付着させたステンレス鋼試験片を高さ方向に貼り付け、その表面を LIBS で計測した例を Fig. 7 に示す²⁷⁾。図の灰色四角は試験片を設置した場所、破線はイオンクロマトグラ

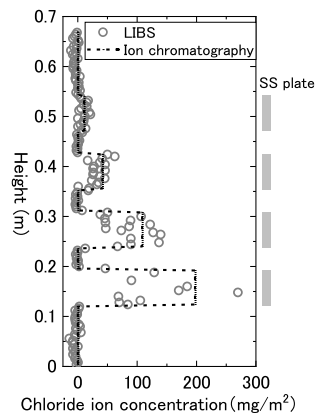


Fig. 7 The height distribution of chloride ion concentration when the stainless-steel plates was placed on a wall and the salts attached on stainless-steel plates were measured by LIBS. The layout of the figure has been modified from Reference 27.

フィで求めた試験片一枚当たりの塩化物イオン濃度の平均値を表している。この時、レーザ光は大気伝搬させ、プラズマの発光は光ファイバで分光器まで伝送した。本計測とは別に、塩化物イオン濃度の異なる塩分が付着した試験片を用いて検量線を作成し、実験で得られた塩素の発光強度を塩化物イオン濃度に換算すると、計測位置ごとに塩化物イオン濃度のばらつきはみられるが、試験片1枚当たりの平均値は、イオンクロマトグラフィで求めた値と概ね一致した。このように、LIBSを用いることで構造物表面を直接計測することが可能である。レーザ光の伝送にも光ファイバを用いると、狭隘で屈曲した空間でも装置を挿入することが可能となる²⁸⁾。

3.3 鋼に含まれる炭素の計測

鋼の炭素濃度は、鋼の靱性や強度を決定する上で非常に重要なパラメータの一つである。炭素濃度を求める際に一般的に用いられるEPMAの場合、軽元素である炭素のLODが十分でない場合が多く、特に炭素濃度が低い溶接部を計測することは困難である。一方、LIBSの場合には軽元素の分析も行うことが可能であり、深紫外波長域の炭素の輝線を利用することで炭素濃度を求めることが可能である²⁹⁾。

高クロム鋼溶接部に対してLIBSを行い、炭素濃度を求めた結果をFig. 8に示す。高クロム鋼の炭素濃度は規格で定められているため、炭素濃度の異なる炭素鋼と純鉄を用いて炭素濃度に関する検量線を作成し、実験で求めた炭素の発光強度を炭素濃度に換算した。炭素濃度は $4.5 \sim 7.0 \times 10^{-2}$ wt%程度となり、溶接部の炭素濃度の公称値(6×10^{-2} wt%)と概ね一致した⁸⁾。

EPMAでは真空容器内に試験片を設置する必要があるため、大型の試験片を計測することができないが、本実験では大気環境下で計測しており、大型の試験片を用いて炭素濃度を求めることも可能である。

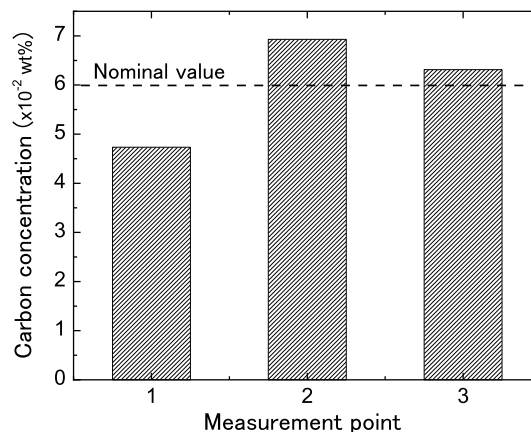


Fig. 8 Carbon concentration in the weld zone of the high chromium steel measured by LIBS. The layout of the figure has been modified from Reference 8.

4. まとめ

原理では、高周波放電の類推よりレーザ誘起プラズマの生成過程を概説した。また、元素分析の観点から各計測技術との比較を行い、それぞれの特徴について述べた。応用では、塩分計測を中心とした3つの例を挙げた。

LIBSは他の技術分野と関連が深く、LIBSを一つの計測法として捉えるよりも、レーザ誘起プラズマと原子やイオンの励起及び脱励起という2つの物理現象を応用した技術として捉える方が適切ではないかと考えられる。本稿にてLIBSという名称に拘らず、その物理過程の一部分でも各位の研究に取り込んで発展して頂ければ幸いである。

謝辞

本稿の応用例で紹介した研究を行うにあたり、東京大学 藤井隆 特任教授、電力中央研究所 松村卓郎 博

士, 松尾豊史 博士, 白井孝治 博士, 亘真澄 博士, 三浦靖史 氏よりご協力を頂きました。特に, 藤井教授は共同研究者として実験方法や装置開発に関して多くのご教授を頂きました。ここに深く感謝いたします。

参考文献

- 1) D. A. Cremers and L. J. Radziemski, Handbook of Laser-Induced Breakdown Spectroscopy, John Wiley & Sons, Ltd. West Sussex, 2006.
- 2) K. Kagawa and N. Idris: Emission spectrochemical analysis using laser-induced plasma spectroscopy, J. Plasma Fusion Res., 83, 401, 2007. (in Japanese)
- 3) E. F. Runge, R. W. Minck, and F. R. Bryan: Spectrochemical analysis using a pulsed laser source, Spectrochim. Acta, 20, 733, 1964.
- 4) E. B. Belyaev, A. P. Godlevski, and Y. D. Kopytin: Laser spectrochemical analysis of aerosols, Sov. J. Quantum Electron., 8, 1459, 1978.
- 5) Japanese LIBS community: <http://j-lib.org/index.html> (2021年5月アクセス)
- 6) R. G. Meyerand Jr and A. F. Haught: Gas breakdown at optical frequencies, Phys. Rev. Lett., 11, 401, 1963.
- 7) Y. P. Raizer and A. Tybulewicz: Laser-induced discharge phenomena, Studies in Soviet Science, 1980.
- 8) S. Eto: Development of Analysis method of carbon concentration at weld zone of steel by LIBS, CRIEPI report, H15011, 2015. (in Japanese)
- 9) International Union of Pure and Applied Chemistry. Analytical Chemistry Division: Commission on spectrochemical and other optical procedures for analysis. nomenclature, symbols, units and their usage in spectrochemical analysis. II. Data interpretation, Anal. Chem., 48, 2294, 1976.
- 10) K. Ishii and Y. Matsumoto: Determination of trace amount of carbon in steels by atomic emission spectrometry, Tetsu-to-Hagane. 83, 48, 1997. (in Japanese)
- 11) A. M. El Sherbini, T. M. El Sherbini, H. Hegazy, G. Cristoforetti, S. Legnaioli, V. Palleschi, L. Pardini, A. Salvetti and E. Tognoni: Evaluation of self-absorption coefficients of aluminum emission lines in laser-induced breakdown spectroscopy measurements, Spectrochim. Acta B, 60, 1573, 2005.
- 12) Z. Hou, M. S. Afgan, S. Sheta, J. Liua and Z. Wang: Plasma modulation using beam shaping to improve signal quality for laser induced breakdown spectroscopy, J. Anal. At. Spectrom. 35, 1671, 2020.
- 13) Y. Ikeda, A. Moon, and M. Kaneko, Development of microwave-enhanced spark-induced breakdown spectroscopy, Appl. Opt. 49, C95, 2010.
- 14) S. Eto, J. Tani, K. Shirai, and T. Fujii: Measurement of concentration of chlorine attached to a stainless-steel canister material using laser-induced breakdown spectroscopy, Spectrochim. Acta B, 87, 74, 2013.
- 15) SciAps Inc., <https://sciaps.com/> (February 05, 2021 accessed)
- 16) A. I. Whitehouse, J. Young, I. M. Botheroyd, S. Lawson, C. P. Evans, and J. Wright: Remote material analysis of nuclear power station steam generator tubes by laser induced breakdown spectroscopy, Spectrochim. Acta B, 56, 821, 2001.
- 17) B. Thornton, T. Takahashi, T. Sato, T. Sakka, A. Tamura, A. Matsumoto, T. Nozaki, T. Ohki, and K. Ohki: Development of a deep-sea laser-induced breakdown spectrometer for in situ multi-element chemical analysis, Deep Sea Research Part I: Oceanographic Research Papers, 95, 20, 2015.
- 18) F. Matroodi and S. H. Tavassoli: Experimental investigation on concurrent laser-induced breakdown spectroscopy Raman spectroscopy, Appl. Opt. 54, 400, 2015.
- 19) T. Fujii, N. Goto, M. Miki, T. Nayuki, and K. Nemoto: Lidar measurement of constituents of microparticles in air by laser-induced breakdown spectroscopy using femtosecond terawatt laser pulses, Opt. Lett., 31, 3456, 2006.
- 20) L. M. Cabalín and J. J. Laserna: Experimental determination of laser induced breakdown thresholds of metals under nanosecond Q-switched laser operation, Spectrochim. Acta B, 53, 723, 1998.
- 21) T. Namioka, Spectroscopic instruments I. Introduction to spectroscopic instruments, J. J. Spectroscopical Soc., 34, 34, 1985. (in Japanese)
- 22) M. Oba, Y. Maruyama, K. Akaoka, M. Miyabe and I. Wakaida, Double-pulse LIBS of gadolinium oxide ablated by femto- and nano-second laser pulses, Appl. Phys. A, 101, 545, 2010.
- 23) G. Wilsch, F. Weritz, D. Schaurich and H. Wigggenhauser, Determination of chloride content in concrete structures with laser-induced breakdown spectroscopy, Constr. Build. Mater., 19, 724, 2005.
- 24) K. Sugiyama, T. Fujii, T. Matsumura, Y. Shioyama, M. Yamaguchi and K. Nemoto, Detection of chlorine with concentration of 0.18 kg/m³ in concrete by laser-induced breakdown spectroscopy, Appl. Optics, 49, C181, 2010.
- 25) S. Eto, T. Matsuo, T. Matsumura, T. Fujii, and M. Y. Tanaka, Quantitative estimation of carbonation and chloride penetration in reinforced concrete by laser-induced breakdown spectroscopy, Spectrochim. Acta B, 101, 245, 2014.
- 26) J-I. Tani, M. Mayuzumi, and N. Hara: Initiation and propagation of stress corrosion cracking of stainless steel canister for

- concrete cask storage of spent nuclear fuel, *Corrosion*, 65, 187, 2009.
- 27) S. Eto, and T. Fujii: Laser-induced breakdown spectroscopy system for remote measurement of salt in a narrow gap, *Spectrochim. Acta B*, 116, 51, 2016.
- 28) X. Xiao, S. Le Berre, K. C. Hartig, A. T. Motta, and I. Jovanovic: Surrogate measurement of chlorine concentration on steel surfaces by alkali element detection via laser-induced breakdown spectroscopy, *Spectrochim. Acta B*, 130, 67, 2017.
- 29) C. Aragón, J. A. Aguilera, and F. Peñalba: Improvements in quantitative analysis of steel composition by laser-induced breakdown spectroscopy at atmospheric pressure using an infrared Nd:YAG laser, *Appl. Spectrosc.*, 53, 1259, 1999.

江藤修三

一般財団法人電力中央研究所主任研究員。2016年九州大学大学院総合理工学府博士課程修了。含有・付着物のレーザ誘起ブレイクダウン分光法、ガスのラマン分光法の研究に従事。応用物理学会会員。



学会誌への投稿案内

レーザーセンシング学会誌では、レーザーセンシングに関する研究・技術や最新の研究成果に関する、「論文」、「総説（レビュー）」、「小論文（レター）」、および「解説」記事を、会員・非会員を問わず随時応募しています。投稿に関する手続きや要件については、本号「学会だより」に掲載されている投稿規程および執筆要領を参照ください。また、学会ホームページ（<https://laser-sensing.jp/>）から投稿規程、執筆要領と共に執筆のためのテンプレートもダウンロード頂けます。学会誌は年2回（4月および10月）の発刊となっています。皆様の投稿をお待ちしています。

また、レーザーセンシング学会誌では、特定のテーマに対する「論文」、「小論文」、ないし「解説」記事をまとめた「特集」コーナーを定期的に設けています（これまでに発刊した「特集」については、学会誌バックナンバーを参照ください）。2022年10月発刊予定の第3巻2号では、ライダー・レーザーセンシング技術の産業応用に関する特集コーナーを予定しています。原稿募集の案内については、本号「学会だより」の「原稿募集 学会誌第3巻2号「産業応用ライダー（仮題）」」をご覧ください。本特集への投稿もお待ちしております。

学会誌第3巻2号「産業応用ライダー（仮題）」 特集への原稿募集

ライダーやレーザセンシング技術は、気象学、環境学、生物学、考古学などの自然科学の研究分野において重要な計測技術として位置付けられてきました。一方、近年ではその要素技術となるレーザーや光検出器等の小型化・低コスト化が著しく進み、自動車、医療、農業、地形・河川調査、エネルギー計画（太陽光発電など）、拡張現実（AR）など様々な産業分野へその応用が進められ、ライダー市場は2020年から2025年までに2.5倍にも膨らむとの試算もなされています。こういった潮流を踏まえてレーザセンシング学会では、ライダーの革新的技術の現状と将来性の検討を目的として、2020年に「産業応用ライダーに関するプロジェクト調査委員会」を立ち上げるに至っています。そこで本特集では、ライダーやレーザセンシング技術の産業分野への応用に関する最新の研究成果や実用化技術の問題点の解説など、幅広く特集することを目的としています。下記の要領で、論文、小論文、解説の記事を募集することになりましたので、ご案内いたします。皆様のご投稿をお待ちしております。

記

特集名（仮題）	「産業応用ライダー」
掲載予定号	第3巻2号（2022年10月刊行）
記事募集形態	論文、小論文、解説
記事のテーマ	ライダーやレーザセンシング技術を用いた産業分野への応用に関わる記事を募集します（応用技術の開発やその利用事例に関する研究論文、そして実用技術の解説など）
査読	投稿規程に沿い、通常通りの審査を行います。
投稿期限	2022年6月10日
投稿規程・執筆要領	本号「学会だより」にて掲載しています。もしくは、本学会ホームページを参照ください。
留意事項	査読審査の進行状況によっては、受理された論文が第3巻2号以降に掲載される場合があります。
問い合わせ先・投稿先	レーザセンシング学会編集委員会, email: lrsj-edit_office@laser-sensing.jp

以上

レーザセンシング学会編集委員会

レーザセンシング学会規程

学会誌投稿規程

平成31 (2019) 年 4月10日 制定
令和元 (2019) 年 7月17日 改訂
令和 2 (2020) 年10月31日 改訂

(目的)

第1条 本規程は、レーザセンシング学会（以下、「本会」という）が、レーザセンシングに関する研究・技術や最新の研究成果を広く紹介するために発行する学会誌への投稿及び編集に関する基本的な事項を定める。

(名称)

第2条 本学会誌の名称を、レーザセンシング学会誌（以下、「本誌」という）とする。

(使用言語)

第3条 本誌の使用言語は、日本語又は英語とする。

2 本誌に掲載する記事等に日本語を使用する場合には、英文の題名と要旨を付するものとする。

(発行回数)

第4条 本誌は、年度毎に2回発行する。

(掲載記事)

第5条 本誌に掲載される記事は、本会の会則等に定められた本会の目的に合致するものとする。

2 本誌には、論文及び解説等を掲載する。

3 論文は、新規性のある未発表の原著論文とする。

(著者の要件)

第6条 本誌への投稿については、著者についての制限は設けない。

2 すべての著者は、当該記事の内容全般について責任を負うものとする。

3 論文の著者は、その作成に不可欠の貢献をした者に限るものとする。

(編集)

第7条 本誌の編集は、編集委員会が行う。

2 論文については少なくとも2名、解説等については1名の査読者による査読を行う。

(原稿の受理)

第8条 編集委員会が原稿を受理した日をもって受理日とする。

(費用負担)

第9条 本会は、記事の掲載に関し、著者に費用の負担を求めることができる。

2 費用負担の詳細については別途定める。

3 編集委員会から執筆を依頼した記事については、費用負担を求めない。

(著作権)

第10条 本誌に掲載された記事の著作権は、本会に帰属する。

2 本誌に掲載される記事において、著作権の許諾が必要な転載等がある場合には、著者が予め当該部分の著作権者から利用許諾を受けておくものとする。

3 同一の原稿あるいは内容が実質的に同じであると判断される原稿を、本誌と他の刊行物に重複して投稿することはこれを認めない。



(委 任)

第11条 この規程に定めのない編集の実施に関する事項は、編集委員会が定める。

附 則

1 この規程は、平成31（2019）年 4月10日より施行する。

平成31（2019）年 4月10日 制定・施行

令和元（2019）年 7月17日 改訂 第7条第2項修正

令和 2（2020）年10月31日 改訂 第9条第1項修正

レーザセンシング学会誌執筆要領

レーザセンシング学会誌編集委員会

令和3(2021)年4月1日制定・施行

令和3(2021)年9月30日改訂

1. 言語

日本語または英語を使用すること。

2. 原稿の作成と提出

- ① 本学会ホームページより A4 規格のテンプレートをダウンロードし、テンプレートを参考に作成すること。
- ② テキストは Word 形式のファイルを提出すること。査読者の便宜を図るため、ページ番号、本文に行番号を付けること。
- ③ 図は tif, jpg, PDF 等の形式のファイルを提出すること。画像の場合は 300 dpi 程度の高解像度で低圧縮又は無圧縮のファイルを提出すること。
- ④ 表は PDF 形式のファイルを提出すること。

3. 論文等の長さ(目安)

- ① 論文：15,000 字～30,000 字
 - ② 総説：20,000 字以内
 - ③ 小論文：15,000 字以内
 - ④ 解説：20,000 字以内
 - ⑤ 図表に対応する文字カウント数は、標準的な大きさ、縦横比の図の場合で 400 字/個程度となる。
 - ⑥ その他は内容を十分に伝えることの出来る最適の長さとする。
- *刷り上がり目安としては、2500 字程度/ページとなる。

4. 掲載料

- ① 刷り上がり 1 ページにつき 2,500 円の負担とする。ただし、学会誌編集委員会から依頼された原稿については、掲載料は徴収しない。
 - ② 超過分(「3. 論文等の長さ」参照)の印刷については実費を徴収する。但し、編集委員会が認めた場合はこの限りではない。
- *会員・非会員の別やカラー・白黒の別はない。

5. 論文等の構成

論文等の原稿は、次の順序で作成すること。

- ① 論文題名(和文)
- ② 論文題名(英文)
- ③ 著者名(和文)(連絡所者に*を付すこと)
- ④ 所属および住所(和文)(英文原稿の場合は不要)
- ⑤ 著者名(英文)(連絡所者に*を付すこと)
- ⑥ 所属および住所(英文)
- ⑦ 概要(英文, 150 語以内)(論文・総説(レビュー)・小論文は必須。その他の原稿は任意)
- ⑧ キーワード(4~5 ワード)
- ⑨ キーワード(英文)(4~5 ワード)
- ⑩ 本文(和文)

- ⑪ 謝辞 (和文)
- ⑫ データ利用可能性 (Data availability) (和文)
- ⑬ 研究費 (Funding) (和文)
- ⑭ 利益相反の開示 (Disclosure) (和文)
- ⑮ 引用文献
- ⑯ 付録 (和文)
- ⑰ 著者紹介 (和文) (各著者 300 字以内)
 - ・解説記事は、著者紹介用写真を投稿時に提出すること。
 - ・解説以外の記事は、著者紹介用写真を採録決定後に提出すること。
- ⑱ すべての図, 写真, 表
 - ・図, 写真, 表は本文原稿中に挿入せず, 別のシートとして作成すること。ただし, 文中に, 図表の挿入箇所については記載すること。
 - ・脚注は原則として英語とする。
 なお英文原稿の場合は, 上記の構成で, ⑩~⑱を英文にすること。

6. 用字と用語

- ① 特殊な用語や略語が多用される場合は, 参考文献の次に用語・略語の説明をまとめることが望ましい。
- ② 句読点は, 句点「。」と読点「、」を用いず, 「.」, 「,」を用いる。それぞれ**全角**を用いること。(なお, 参考文献リストおよび英文の場合は, 半角の「.」, 「,」とし, その後に単語が続く場合は, 半角スペースをひとつ入れること。詳細は付録参照)

7. 見出しについて

- ① 大見出し “1.” など左つめ
 - ② 中見出し “1.1” など左つめ
 - ③ 小見出し “1.1.1” など左つめ
- これより下位のレベルは, 著者の任意とする。

8. 図, 写真, 表

- ① 全ての図, 写真, 表は, 本文中で引用すること。
- ② おおよその図表挿入位置を, 本文中に, たとえば
[Fig. 1]
のように, 明記すること。
- ③ 図表の中の用語および説明は, 原則として英語を用いること。
- ④ 図, 写真, 表は, 論文の最後にまとめること。
- ⑤ 図表の説明
(例1) 表および図 (カラーを含んで本文中に挿入する場合)
表のとき: Table 1, Table 2,, Table 10,
図または写真のとき: Fig. 1, Fig. 2,, Fig. 10
カラー写真等で, 本文中ではなく論文最後にまとめて掲載する場合: Plate1, Plate 2,, Plate 10
(例2) 文章中の表現 を Fig. 1, Table 1 および Plate 1 に示す。
Fig. 1 Concept of laser sensing systems.
Table 1 Summary of space-based active sensors.

9. 引用文献

- ① 引用文献の範囲
原則として公開出版物の範囲に留めること。

② 引用の仕方

本文中の該当する箇所に半角で“1)”等の上つき番号を出現順に付けて引用すること。

③ 引用文献リストの書き方

引用文献リストは付録の形式を参考にして作成すること。著者が複数の場合も、原則として全著者の氏名(英語の場合は氏とイニシャル)を記入すること。英文論文標題中の単語については、文頭および固有名称などで必要な場合以外は小文字を使用すること。

④ 雑誌名の略記

通常、学術雑誌名は(特に英文雑誌などでは)かなり長いので、雑誌名の理解を妨げない範囲で略記を行なってよい。また編集段階において、学会側で略記形式に変更することがある。

⑤ 査読者が入手しにくい引用文献は、編集委員会の判断でコピーなどの提出を求めることがある。

⑥ ウェブサイトを引用する場合は、最終アクセス日付を(2020.8.1)のように記載すること。

10. 他誌から本誌に引用する場合の注意

① 引用する文献の著作権に十分注意すること。

② 図面・表・写真を他の図書、雑誌などから引用する場合には、著者の責任で事前にその著者および出版社の了承を得ること。

付録 引用文献リストの書き方(ガイドライン)

1. 雑誌

- 1) 著者名, “標題,” 雑誌名, 巻(号), 始め一終りのページ(年(西暦)).
- 2) 東京太郎, 大阪次郎, “レーザセンシング学会誌の書き方,” レーザセンシング学会誌, 18(1), 20-27(2018).
- 3) T. Tokyo and J. Osaka, “How to write LRSJ,” J. Laser Radar Sens. Soc. Japan, 18(1), 20-27(2018).

2. 著書, 編書

- 1) (編) 著者名, 書名, 発行所(発行年(西暦)).
- 2) 東京太郎(編), レーザセンシング技術辞典, レーザセンシング出版(2018).
- 3) T. Tokyo(ed.), Handbook of Laser Sensing, LRSJ Publ. Co.(2018).

3. 著書の一部を引用する場合

- 1) 著者名, “表題,” 書名, 編者名(発行所, 発行年(西暦)), 始め一終りのページ.
- 2) 大阪次郎, “レーザセンサ,” レーザセンシング技術辞典, 東京太郎編(レーザセンシング出版, 2018), pp. 145-250.
- 3) J. Osaka, “Laser Sensor,” in Laser Sensing Handbook, T. Tokyo, ed. (LRSJ Publ. Co., 2018), pp. 145-250.

4. 学会・会議

- 1) 著者名, “表題,” 会議名, 都市名, 国名, (年(西暦)).
- 2) 東京太郎, 大阪次郎, “レーザセンシングの研究手法,” 国際レーザーレーダーシンポジウム, 東京, 日本(2018).
- 3) T. Tokyo, and J. Osaka, “How to study laser sensing,” in Inter. Symp. on Laser Radar, Tokyo, Japan(2018).

5. 学会・会議論文集

- 1) 著者名, “標題,” 学会論文集名, 巻(号), 始め一終りのページ(年(西暦)).
- 2) 東京太郎, 大阪次郎, “レーザセンシングデータの研究方法,” 第40回国際レーザセンシングシンポジウム, 18, 950-953(2018).



3) T. Tokyo, and J. Osaka, “How to study laser sensing,” Proc. 40th Inter. Symp. on Laser Sensing. 18, 950–953 (2018).

6. インターネットサイトの引用

- 1) 著者名, “標題,” URL (最終アクセス年月日)
- 2) 東京太郎, “レーザセンシングデータの研究方法,” <https://laser-sensing.jp/gakkaishi.html> (Accessed 2019.12.19)
- 3) T. Tokyo, “How to study laser sensing,” <https://laser-sensing.jp/gakkaishi.html> (Accessed 2019.12.19)
(著者不明の場合は, 和文では「著者不明」, 英文では「Anonymous」とする)

7. 日本語での著者名に関する注意事項

姓と名の記述は, 次の例にならうこと: 東京太郎, 鈴木 正, 泉 宏治, 林 誠, 森信一郎, 山田洋一郎



会員数の状況

会員

(2021年9月1日現在)

正会員	89名
学生会員	9名
賛助会員	9社
名誉会員	9名(内正会員6名)

入会会員

(2020年9月1日から2021年9月1日まで)

正会員	9名
学生会員	8名
賛助会員	1社

(正会員)

小林 啓二 (防衛装備庁)
吉岐 航 (三菱電機(株))
柿本 貴志 (埼玉県環境科学国際センター)
高倉 理 (国立環境研究所)
Xiafukaiti Alifu (千葉大学大学院)
宮崎 達也 ((株)オキサイド)
立野 亮 ((株)島津製作所)
家澤 有基 ((株)ハイテック)
花鳥 直樹 (デクセリアルズ(株))

(学生会員)

山中 沙羅 (東京都立大学大学院)
市原 涼太郎 (東京都立大学大学院)
新井 達也 (東京都立大学大学院)
Kuswan Isam Ebisawa (東京都立大学大学院)
平間 圭悟 (東北工業大学大学院)
本間 大成 (東京大学大学院)
勝山 杜都 (東京大学)
岸淵 航大 (東京都立大学大学院)

(賛助会員)

ルミバード・ジャパン(株)

●●● 編集後記 ●●●

無事に2021年10月号(2巻2号)を発刊することができ、編集委員会一同、ホッと安堵しております。これも一重に、タイトなスケジュールにも関わらず執筆して頂きました著者の皆様、そして査読して頂きました関連研究者の方々のお陰です。この場を借りて深く御礼申し上げます。さて、今号でも特集企画が組まれました。これまでの特集では、いわゆる「ライダー」を中心に据えた解説記事が掲載されました。そこで今号では「光センシングI」と題し、ライダーから一旦離れ、非接触センシングに焦点を当てた解説記事を掲載することにしました。レーザーを用いた光センシングで重要かつ利用頻度の高い計測原理である「LIBS(レーザー誘起ブレイクダウン分光)」「ラマン分光」「光吸収」「蛍光」「OCT(光干渉断層撮影)」に着目し、各々の専門の方に解説記事を執筆頂きました。また、巻頭言として東京大学の藤井隆教授に執筆頂き、光センシング技術の発展の方向性を示して頂くと共に、本学会への期待についても論じて頂きました。著者そして査読者の皆様のご尽力により、今号の特集も素晴らしいものになっています。一読と言わず、二読、三読して頂ければ大変幸いです。最後に、今特集のタイトルは「I」となっています。広大かつ深遠な「光センシング分野」を一度の特集で網羅するのは難しいので、再び特集が組まれることを想定し(祈念し)「I」とさせて頂きました。現編集委員会でそれを成すか、はたまた、次期の編集委員会の宿題となるかは分かりませんが、ご期待頂ければ幸いです。

編集委員会 副委員長 西澤 智明

■編集兼発行人：レーザーセンシング学会 (<http://laser-sensing.jp/>)

■企画：レーザーセンシング学会編集委員会

石井昌憲, 佐藤 篤, 西澤智明, 柴田泰邦, 朝日一平, 境澤大亮, 津田卓雄, 矢吹正教,
杉本幸代, 吉田 智

■連絡先：〒305-0052 茨城県つくば市長峰1-1 気象庁気象研究所 台風・災害気象研究部
第3研究室気付 レーザーセンシング学会編集委員会

■電子メール：lrsj-edit_office@laser-sensing.jp