

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。

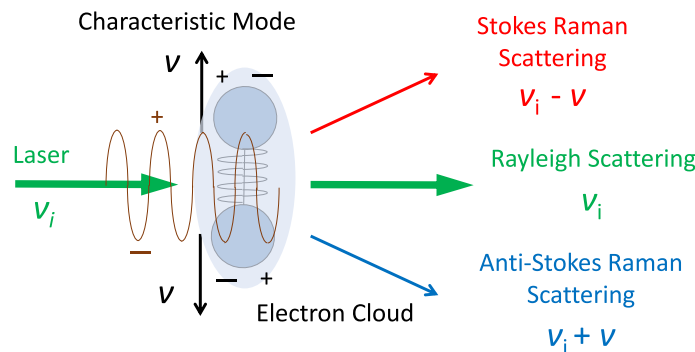


Fig. 1 Raman scattering.

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

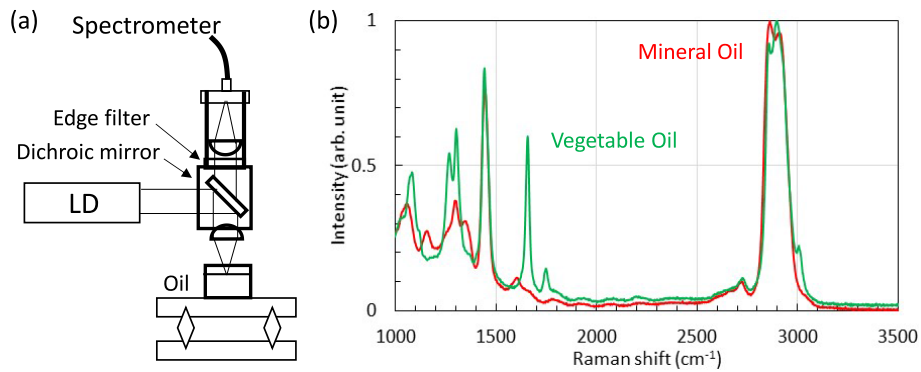


Fig. 2 (a) Schematic setup of laser Raman spectroscopic system and (b) Raman spectrum of oils.

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。

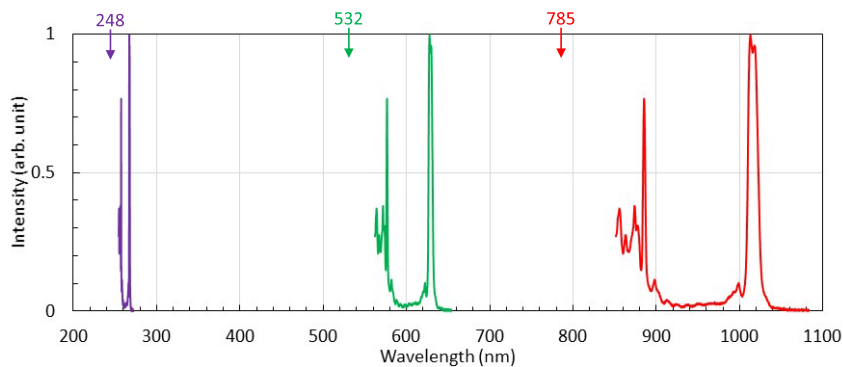


Fig. 3 Raman spectrum of the oil at different laser wavelengths.

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

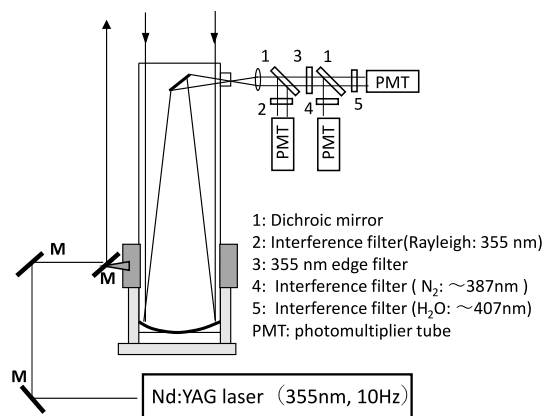


Fig. 4 Schematic of the Raman lidar experimental setup.

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。

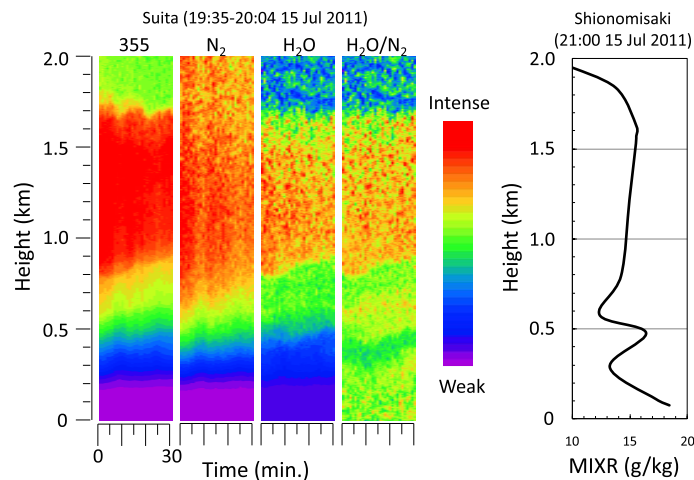


Fig. 5 (Left) Range squared corrected backscattered signal with Raman lidar system and (Right) water vapor mixing ratio retrieved from radiosonde data.

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