

研究紹介

# テラヘルツ周波数コムを用いた 精密テラヘルツ分光法に関する研究

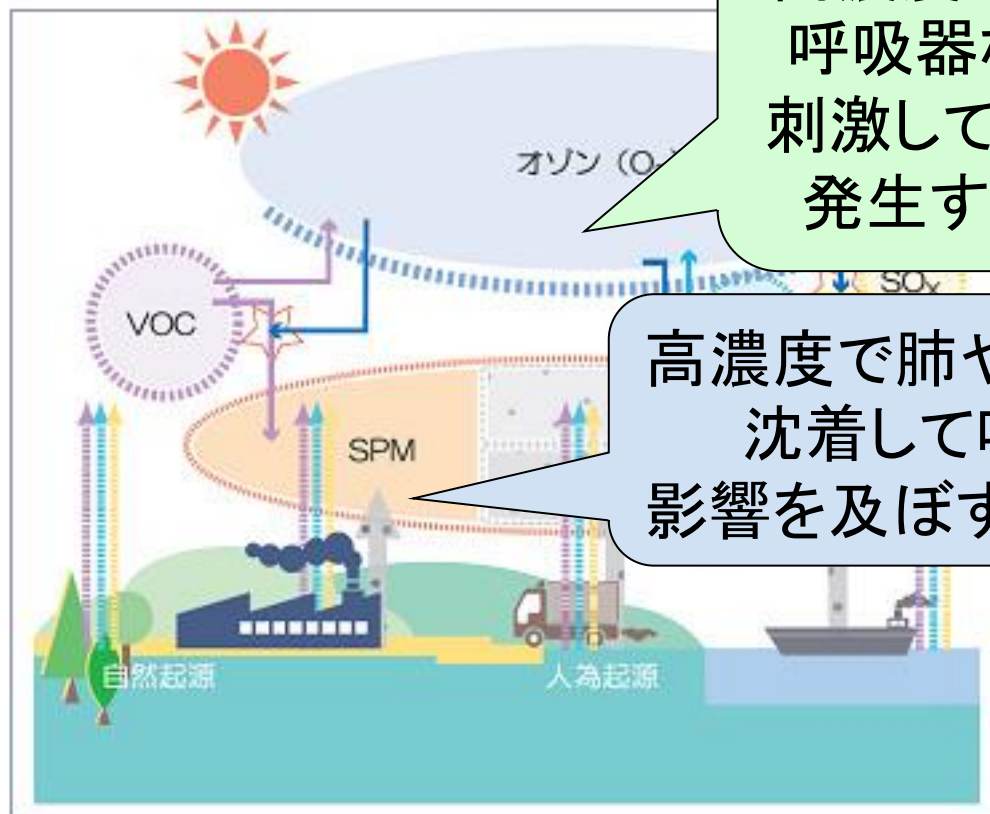
安井研究室

PD 謝 宜達

## ■ 大気汚染の原因

- 浮遊粒子状物質(SPM)
- 光化学オキシダント

揮発性有機化合物(VOC)



高濃度になると、目や呼吸器などの粘膜を刺激して、健康被害が発生することがある

、大気中で有機化合物のや燃料として、ている

高濃度で肺や気管などに沈着して呼吸器に影響を及ぼす危険がある

の分析手段  
まれている

多数の気体分子種の混在やエアロゾルが分析を困難にしている

出典 「揮発性有機化合物 (VOC) の排出抑制制度について」 (環境省)

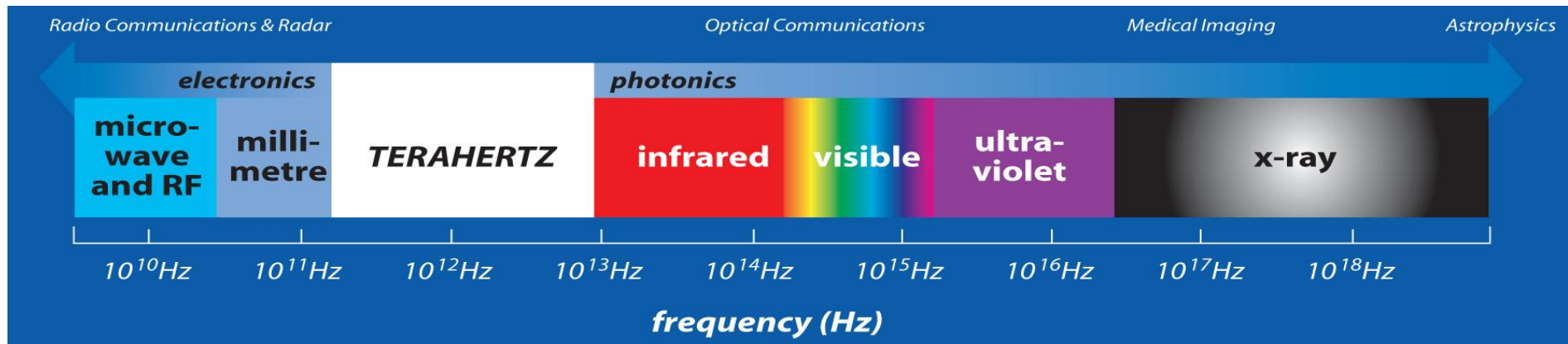
## ■ 従来のガス分析法

	ガスクロマトグラフィー	赤外吸収分光法
感度	高い	普通
測定時間	数分～数時間	数秒
同時分析	少数	複数
エアロゾル	サンプル前処理が必要	散乱により分析能力が低下
装置規模	中型	小型

多数の気体分子種やエアロゾルが混在した状況でも、迅速かつ正確に、『ありのままの状態』のVOCガスを分析可能な手法が望まれている

# テラヘルツ (THz) 領域

- 光波と電波の境界領域に存在する電磁波
- 周波数: 0.1THz~10THz, 波長: 30~3000mm



- ①自由空間伝搬
- ②コヒーレント・ビーム
- ③広帯域スペクトル
- ④極性気体分子の回転遷移が豊富 (THz指紋スペクトル)
- ⑤散乱微粒子に対する低散乱性 (エアロゾルの影響を受けにくい)

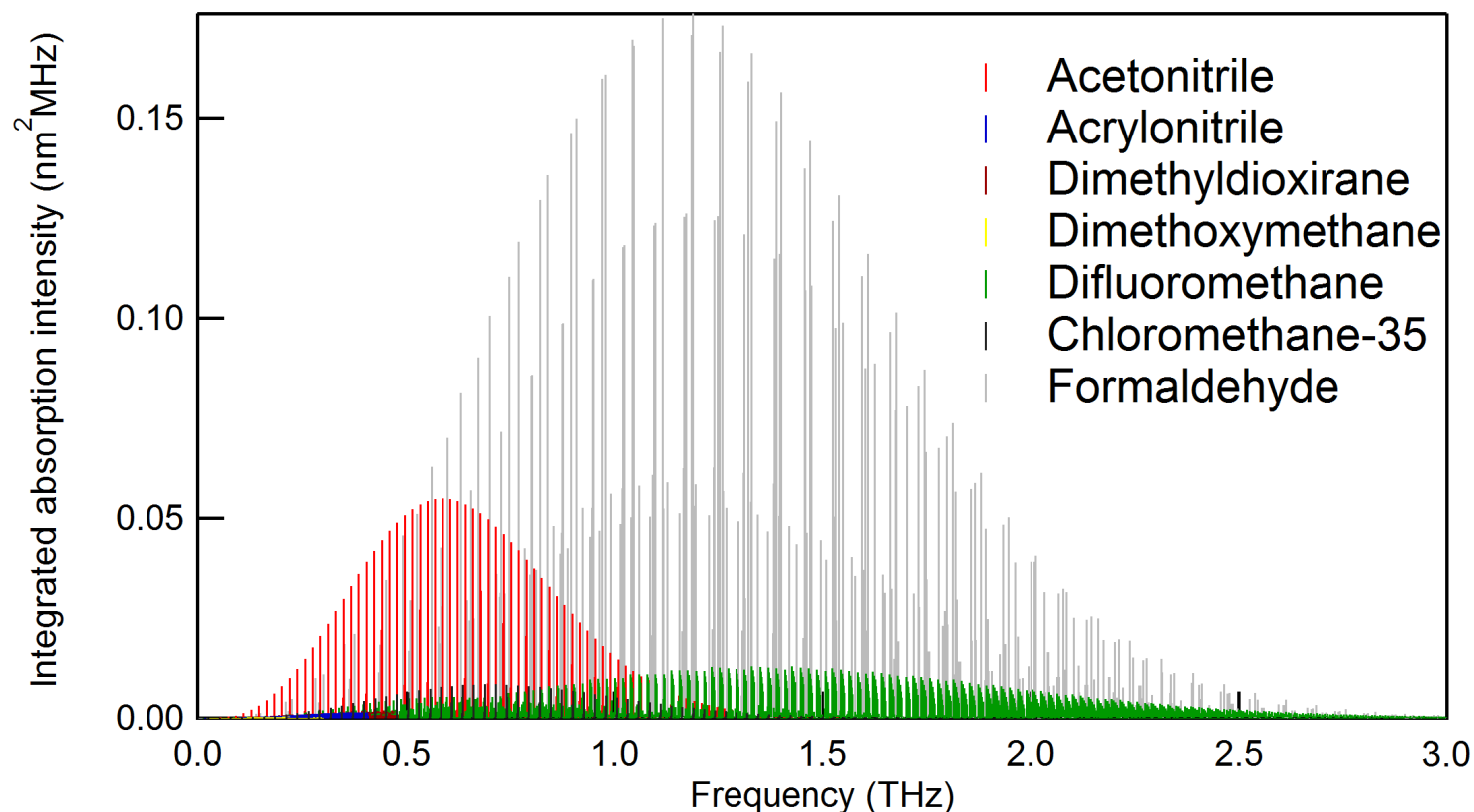


VOCガスの分析に  
利用可能



# VOCガスの回転遷移

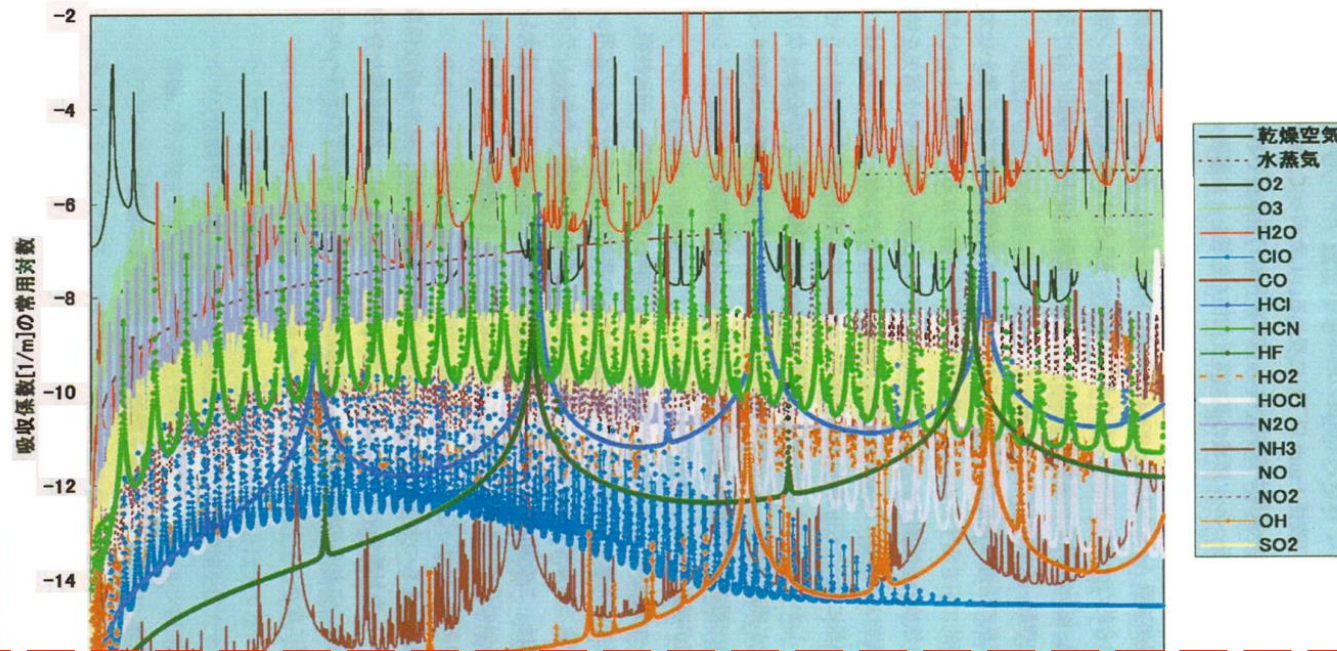
NASA データベースにより引用



エアロゾルが混在した状況でも、迅速かつ正確に、  
『ありのままの状態』のVOCガスを分析可能と期待される

# 大気分子の回転遷移

『未来を拓くTHz技術』より引用



但し、VOCガス以外の大気分子もTHz指紋スペクトルを示す！多数の大気分子が混在する状況でVOCガスを見極めるためには、広いスペクトル帯域と共に、極めて高いスペクトル分解能とスペクトル確度を兼ね備えた精密THz分光法が必要！

# 研究目的

VOCガス分析に利用可能な精密THz分光法の開発

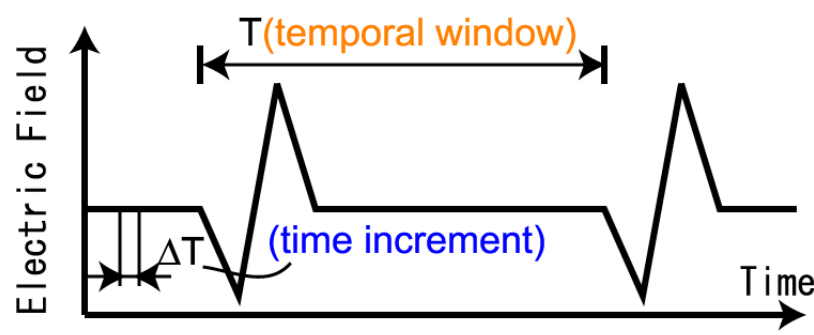
- ①非同期光サンプリング式THz時間領域分光法
- ②THzコム分光法
- ③ギャップレスTHzコム分光法

# 非同期光サンプリング式THz時間 領域分光法 (ASOPS-THz-TDS)

～機械式時間遅延走査の省略によるスペクトル  
分解能の大幅な向上～

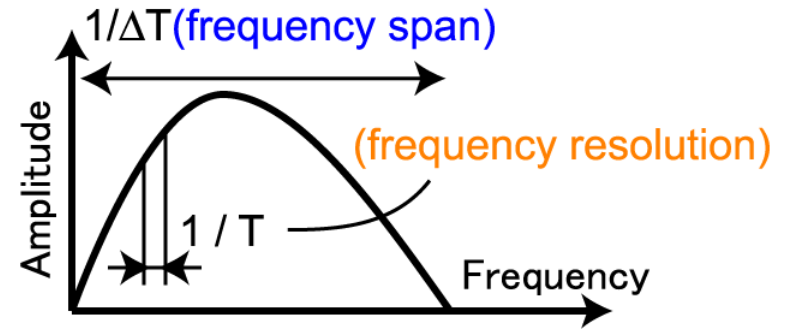
Ref) T. Yasui, K. Kawamoto, Y.-D. Hsieh, Y. Sakaguchi, M. Jewariya, H. Inaba, K. Minoshima, F. Hindle, and T. Araki, “Enhancement of spectral resolution and accuracy in asynchronous-optical-sampling terahertz time-domain spectroscopy for low-pressure gas-phase analysis,” Opt. Express Vol. 20, Iss. 14, pp. 15071–15078 (2012).

# テラヘルツ時間領域分光法 (THz-TDS)



時間波形

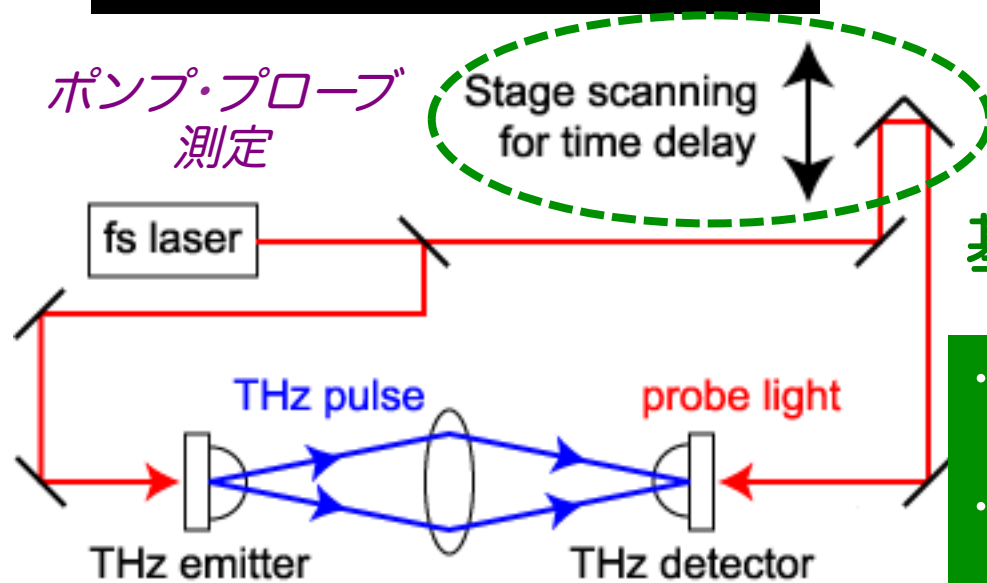
F.T.  
→



フーリエ・スペクトラム

スペクトル分解能  
= 測定時間窓の逆数

スペクトル確度  
= 時間遅延の精度

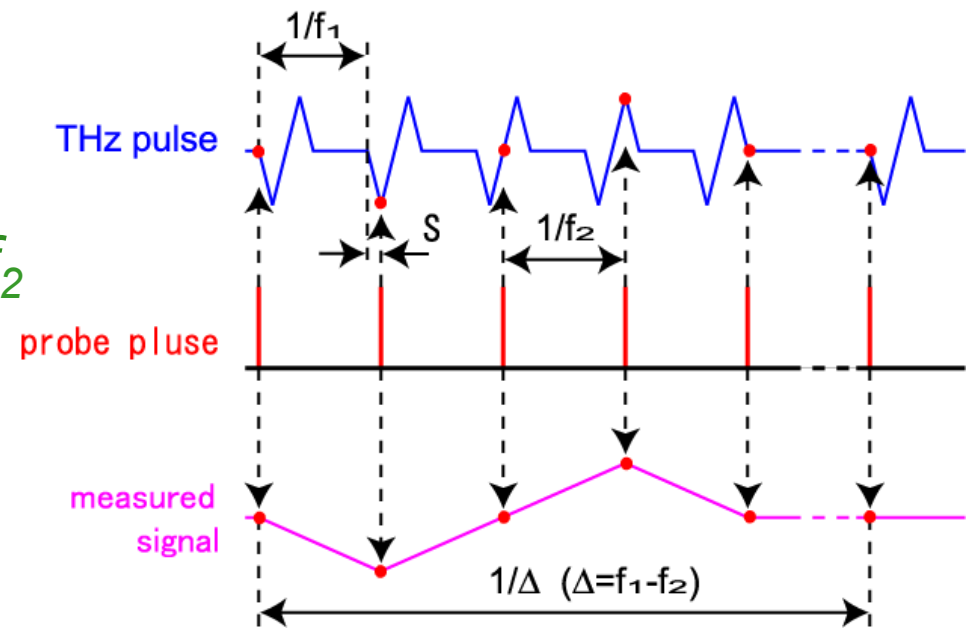
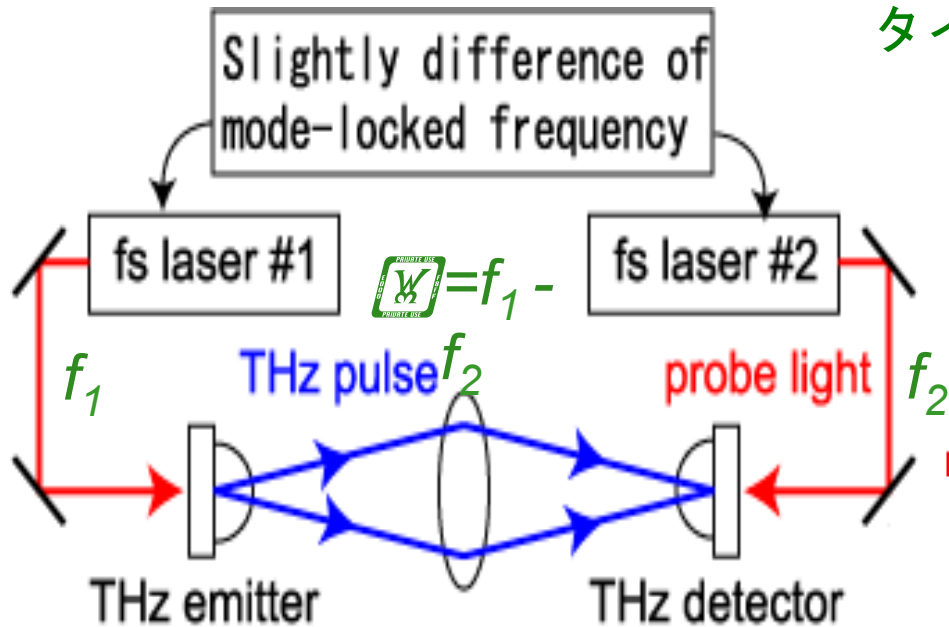


ステージの機械的移動量に  
基づいて周波数の目盛りを決定

- ・スペクトル分解能向上と測定時間短縮にトレードオフの関係
- ・スペクトル確度は機械式ステージの位置決め精度に依存

# 非同期光サンプリング式THz-TDS (ASOPS-THz-TDS)

THzパルスとプローブパルスの重なる  
タイミングが各パルス毎に自動的にシフト



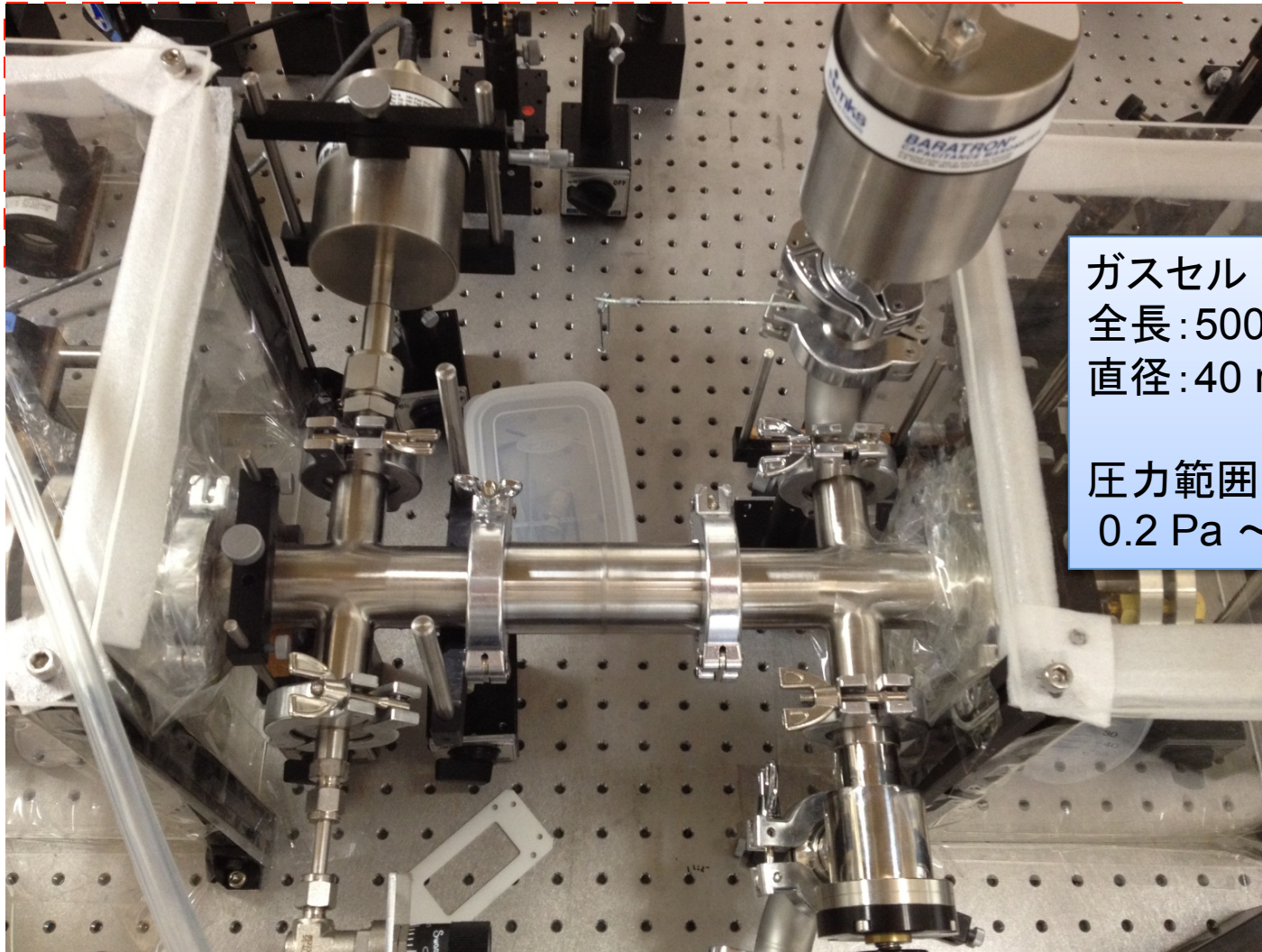
- ・機械式時間遅延走査が不要
- ・高速測定 (スキャンレート  $\approx 10^7$ )
- ・任意測定時間窓を設定可能
- ・スペクトル確度はモード同期周波数の安定性に依存

ピコ秒オーダー (周期  $1/f_1$ ) のTHzパルスをマイクロ秒オーダー (周期  $1/D$ ) まで時間スケール拡大 (時間スケール拡大率  $= f_1/D$ )



# 実験装置

$\lambda = 1550 \text{ nm}$   $f_1 = 56,124,000 \text{ Hz}$  ,  $f_2 = 56,124,005 \text{ Hz}$  ,  $\Delta f = f_2 - f_1 = 5 \text{ Hz}$

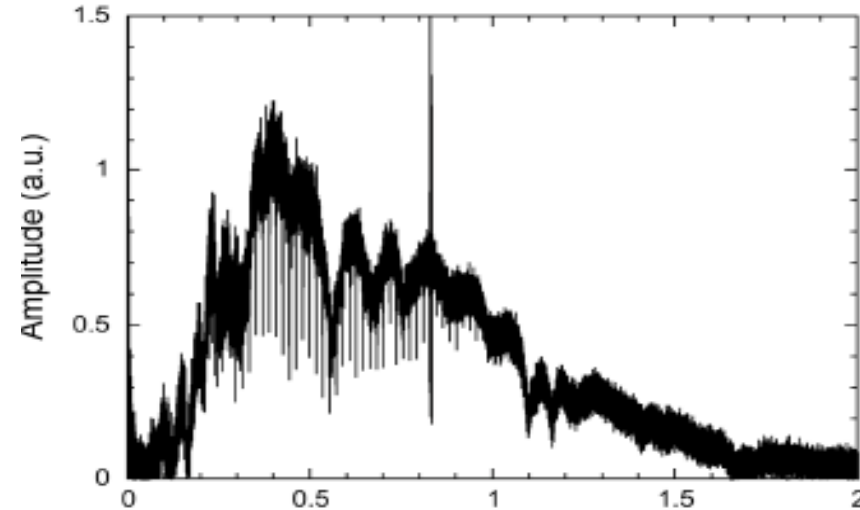
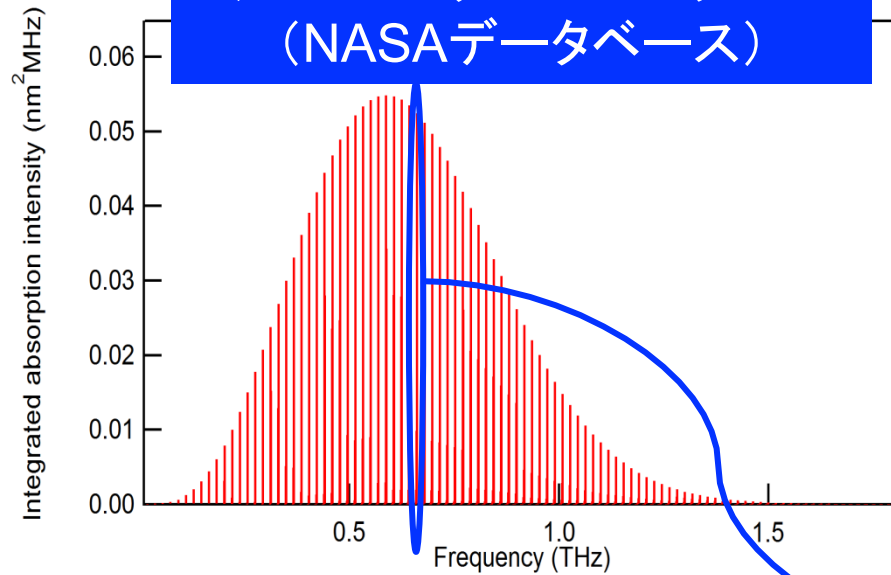


ガスセル  
全長: 500 mm  
直径: 40 mm  
圧力範囲  
0.2 Pa ~ 133 kPa

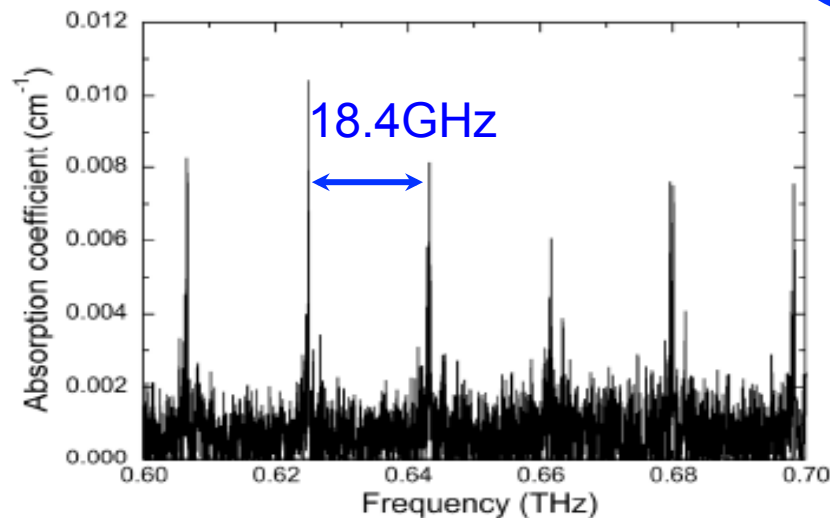
$10^7 \text{ V/A}$   
00kHz

# アセトニトリル・ガス(VOC一種)の分光

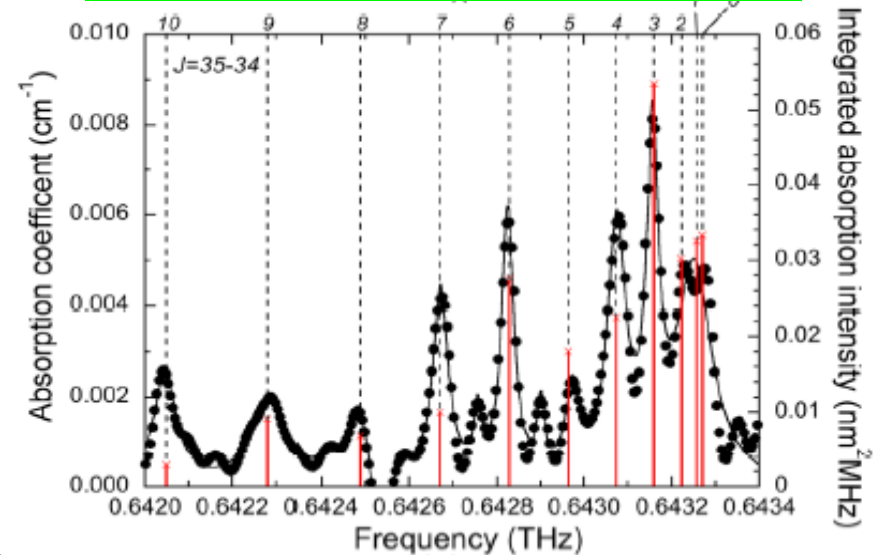
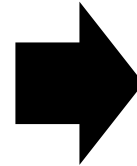
アセトニトリルのスペクトル  
(NASAデータベース)



スペクトル確度 =  $6.2 \times 10^{-6}$



0.64THz  
を拡大





## まとめ

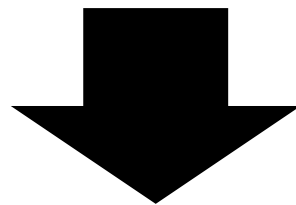
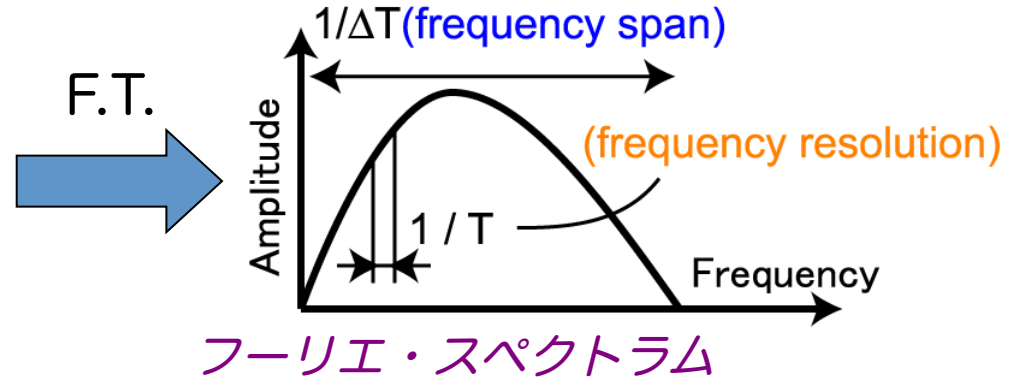
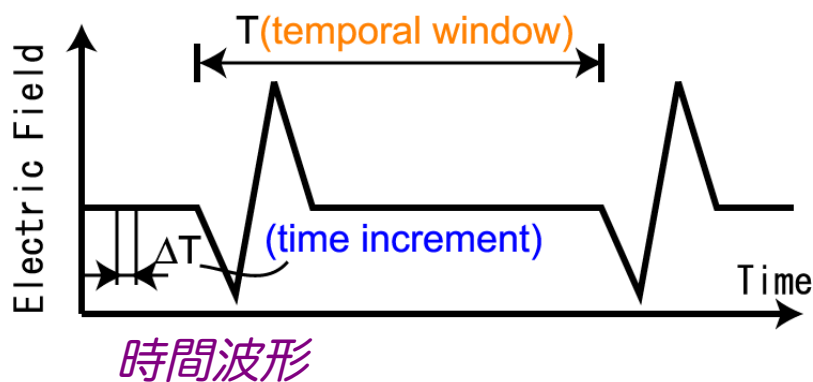
- 非同期光サンプリング式THz-TDSにより、高いスペクトル確度を実現できた
  - スペクトル分解能 : 52MHz  
(機械式THz-TDS:10GHz)
  - スペクトル確度  $\cdot 10^{-6}$ 

低圧ガスの圧力広がり線幅(数MHz)と比較すると、この分解能まだ不十分である
- 従来の機械式時間遅延ステージが不要により、高速測定が可能になる

# THzコム分光法

～THzコムをスペクトルの周波数目盛りとした  
THz分光法の実現～

Ref) Y.-D. Hsieh, Y. Iyonaga, Y. Sakaguchi, S. Yokoyama, H. Inaba, K. Minoshima, F. Hindle, Y. Takahashi, M. Yoshimura, Y. Mori, T. Araki, and T. Yasui, “Terahertz comb spectroscopy traceable to microwave frequency standard,” IEEE Trans. Terahertz .Tech., Vol. 3 , Issue 3, pp. 322-330 (2013).



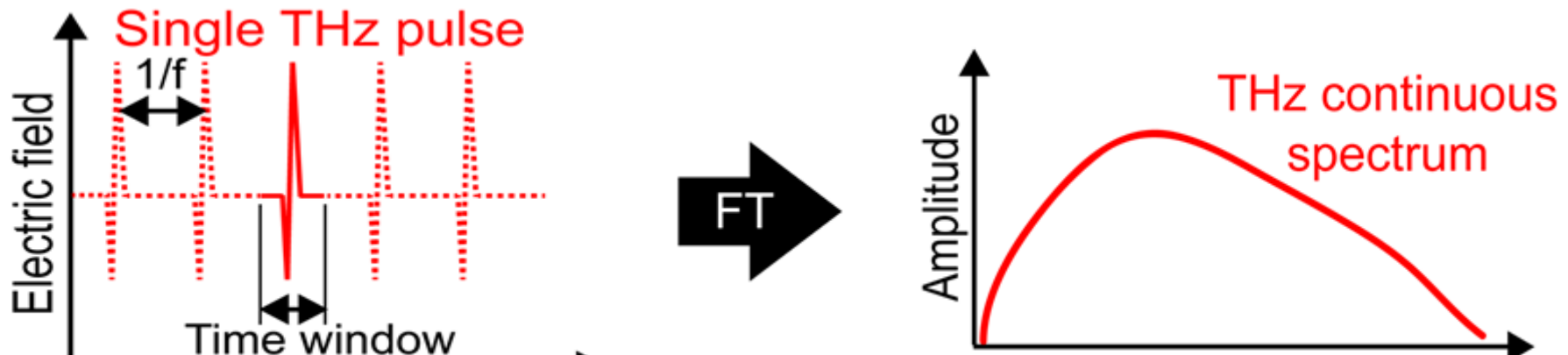
スペクトル分解能  
=測定時間窓の逆数

スペクトル分解能の更なる向上のためには、  
測定時間窓を更に拡大する必要がある



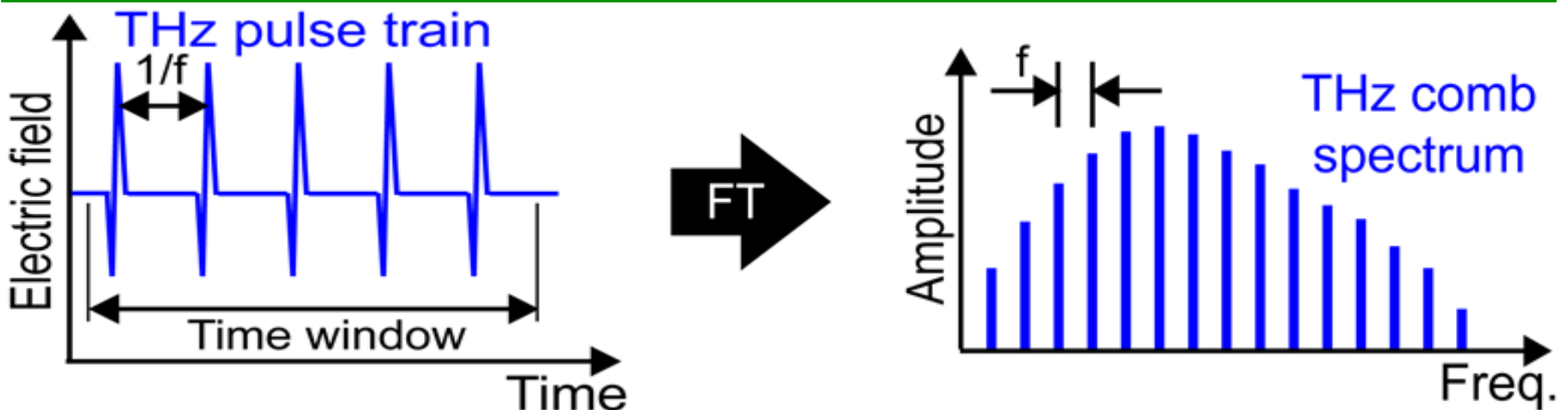
測定時間窓をパルス周期以上に拡大する！

# 従来のTHz-TDS（機械式時間遅延走査）



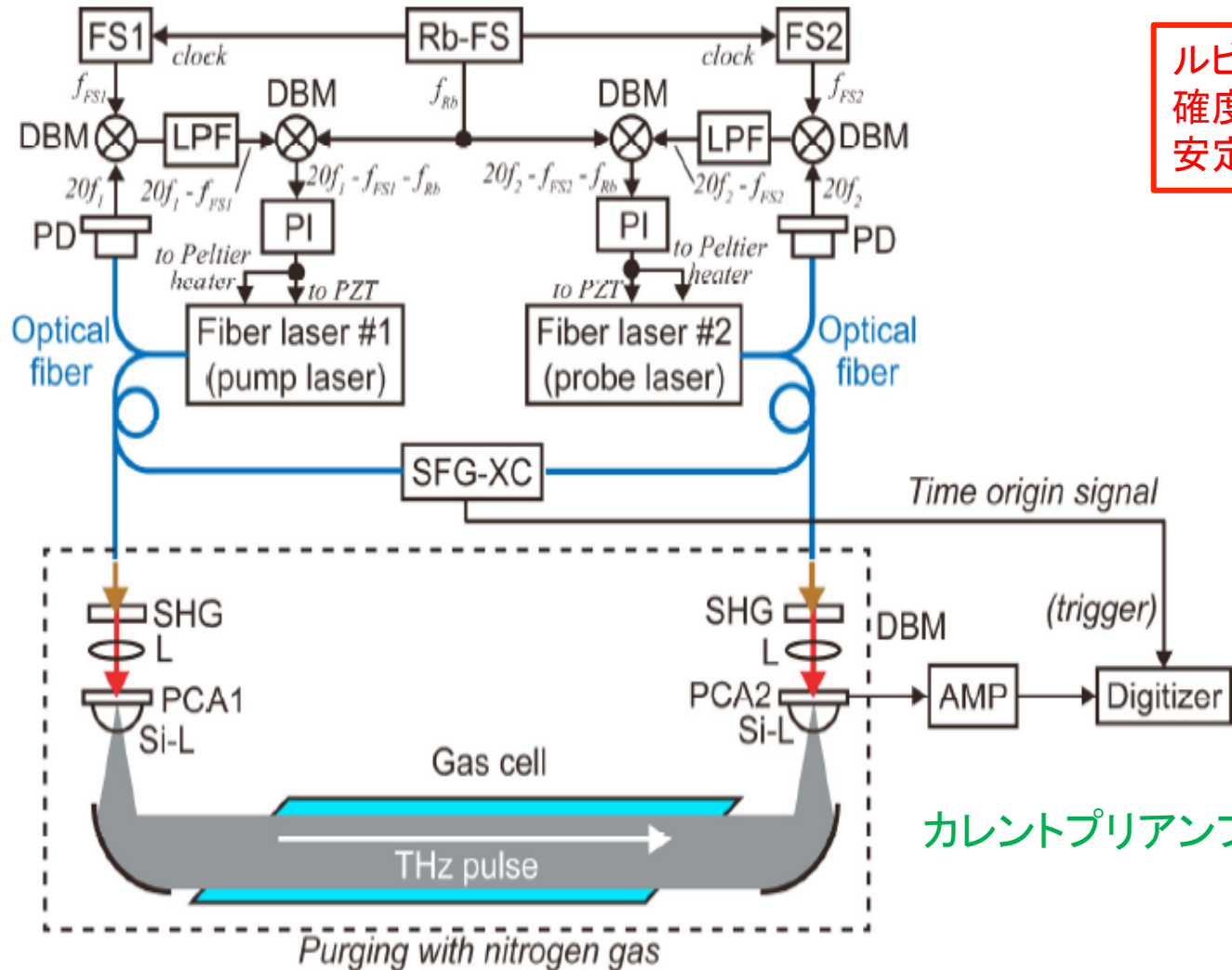
## THz分光計測における超精密周波数目盛り

(数万～数十万本に及ぶ狭線幅CWレーザー光が等間隔で並んだ集合体)  
(単純性, 広帯域選択性, 高スペクトル純度, 周波数過倍性)



# 実験装置

$\lambda_c = 1550 \text{ nm}$   $f_1 = 250,000,049 \text{ Hz}$ ,  $f_2 = 250,000,099 \text{ Hz}$ ,  $\Delta f = f_2 - f_1 = 50 \text{ Hz}$

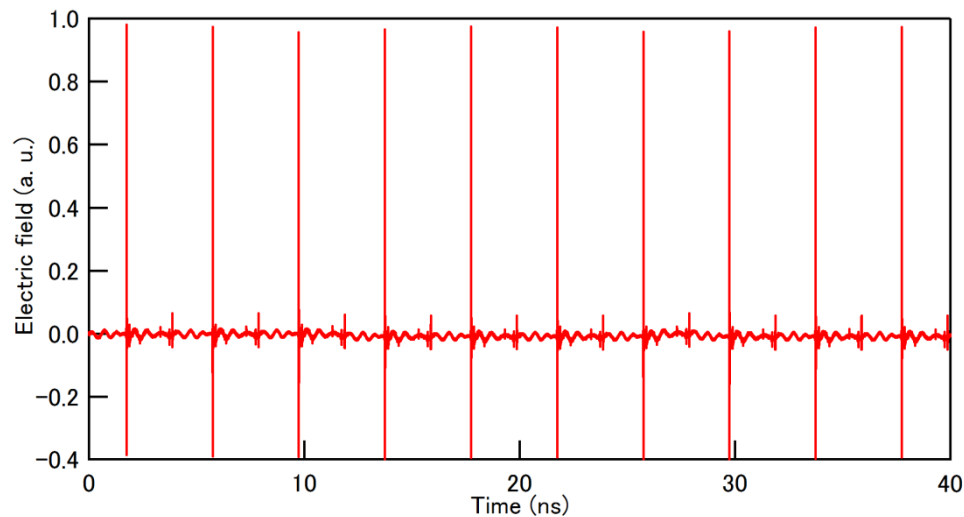


ルビジウム原子時計  
 確度:  $5 \times 10^{-11}$   
 安定性:  $2 \times 10^{-11}$

ガスセル  
 全長: 500 mm  
 直径: 40 mm  
 圧力範囲  
 0.2 Pa ~ 133 kPa

カレントプリアンプ: Gain:  $4 \times 10^6 \text{ V/A}$   
 帯域: 1MHz

# THzコム・モードの観測

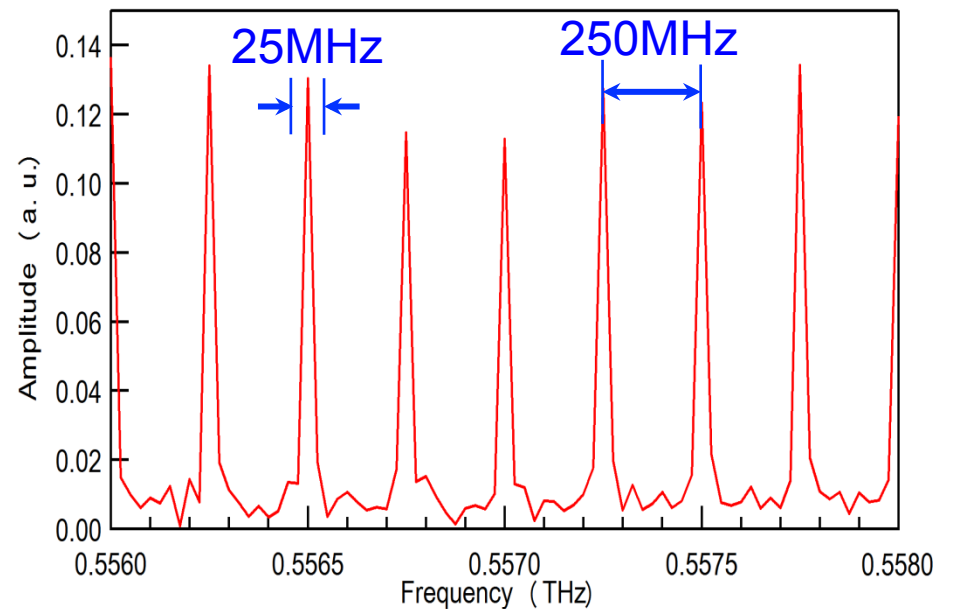
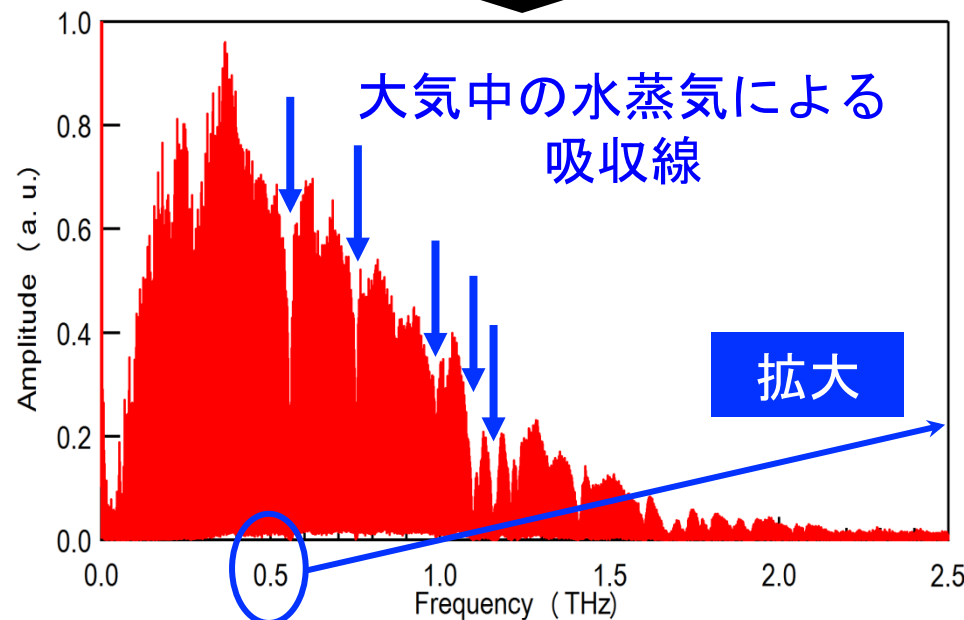


コム線幅=25MHz  
=測定時間窓の逆数  
コム間隔=250MHz  
=モード同期周波数 $f_1$

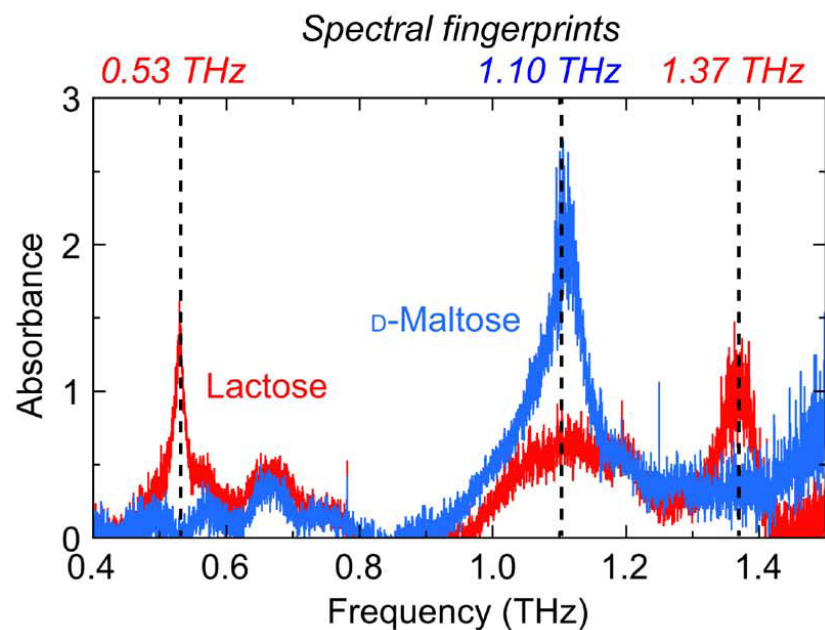
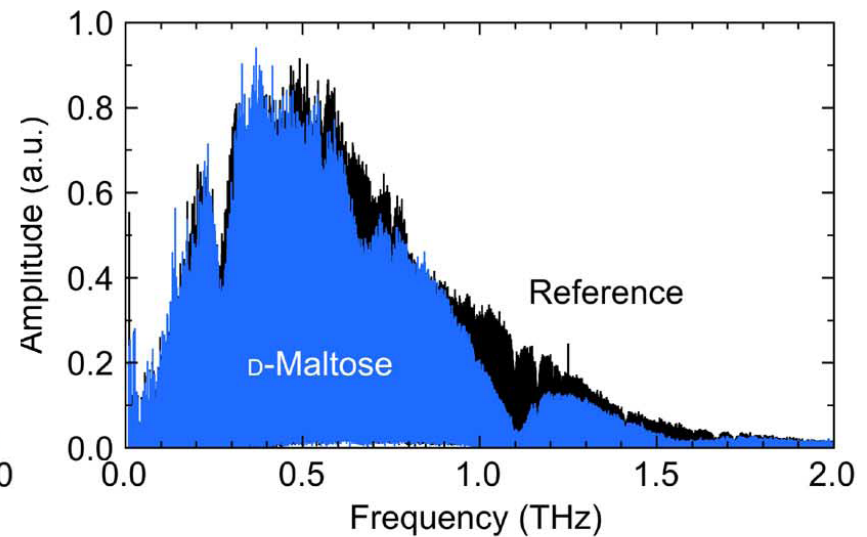
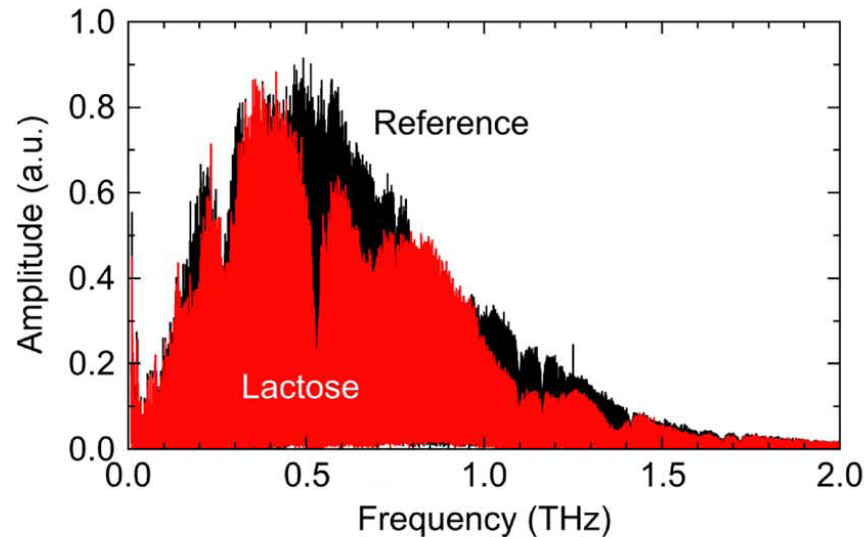
↓ THzコム・モードをスペクトルの周波数マーカーとして使うなら

スペクトル分解能=コムの線幅

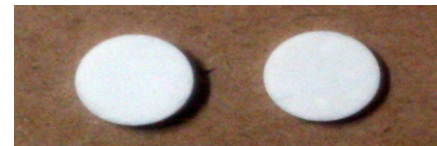
FT



# 糖類サンプルの分光測定



- 錠剤サンプル：  
ラクトース、D-マルトース

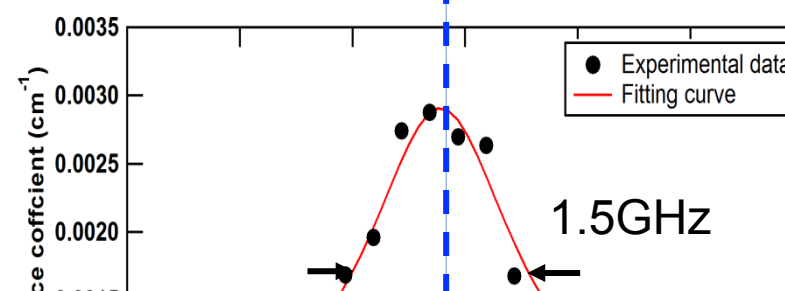
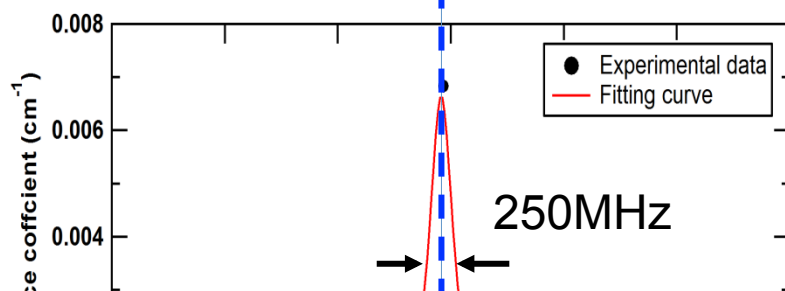
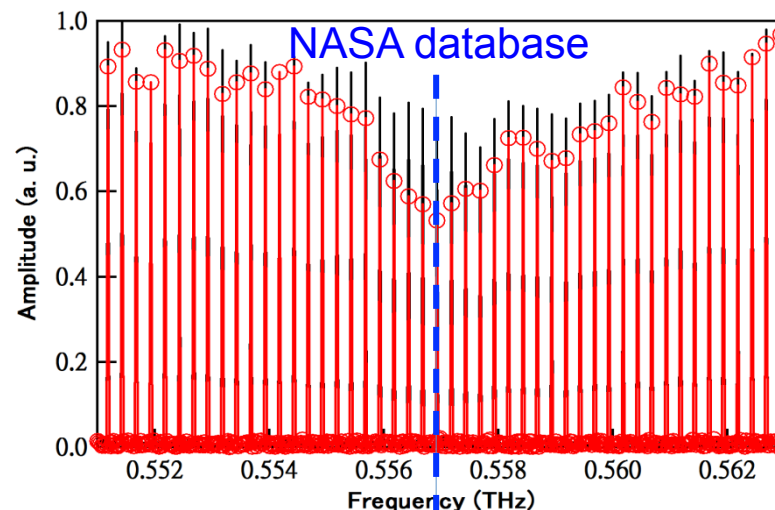
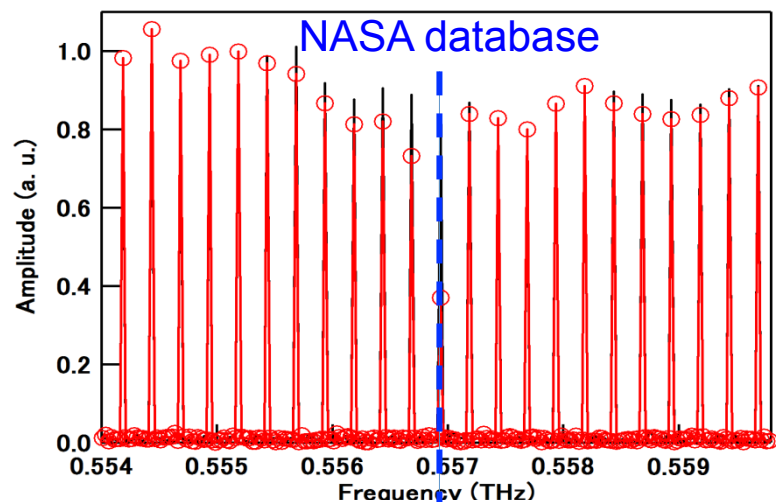


スペクトル確度:  $10^{-4}$

# 低圧水蒸気分光測定

- 圧力: 600Pa H<sub>2</sub>O+1.3kPa N<sub>2</sub>
- 予想線幅: 250MHz

- 圧力: 1.5kPa H<sub>2</sub>O+17kPa N<sub>2</sub>
- 予想線幅: 1.5GHz



スペクトルのサンプリング間隔であるコム間隔により、スペクトル確度が制限される



# ギャップレスTHzコム分光法

～THzコムのギャップレス化によるスペクトル  
確度の大幅な向上～

Ref ) Y.-D. Hsieh, Y. Iyonaga, Y. Sakaguchi, S. Yokoyama, H. Inaba, K. Minoshima, F. Hindle, T. Araki, and T. Yasui, “Spectrally interleaved, comb-mode-resolved spectroscopy using swept dual terahertz combs,” Sci. Rep., 4, 3816 (2014).

# THzコムのギャップレス化

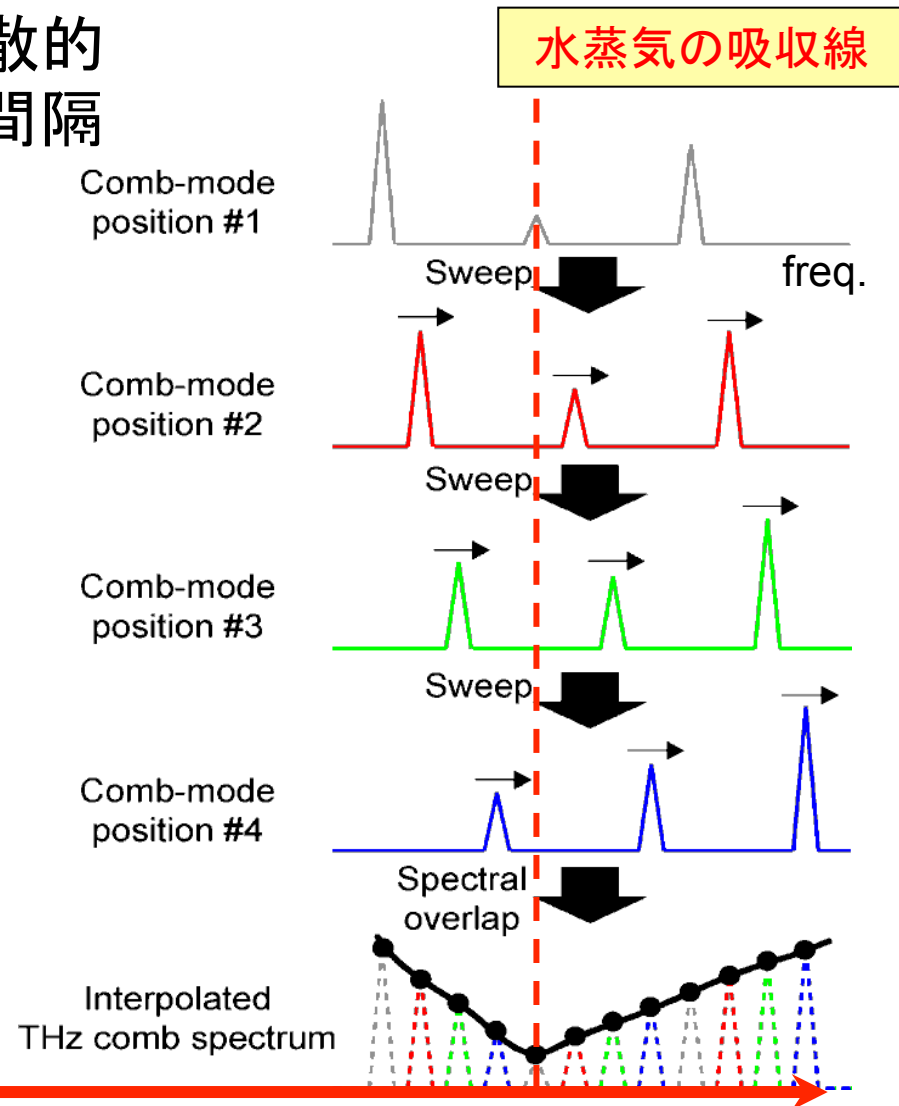
THzコム分光法では、各コムが離散的に分布してるので、サンプリング間隔はコム間隔と等しくなる

(スペクトル確度を制限)

コム線幅 << コム間隔

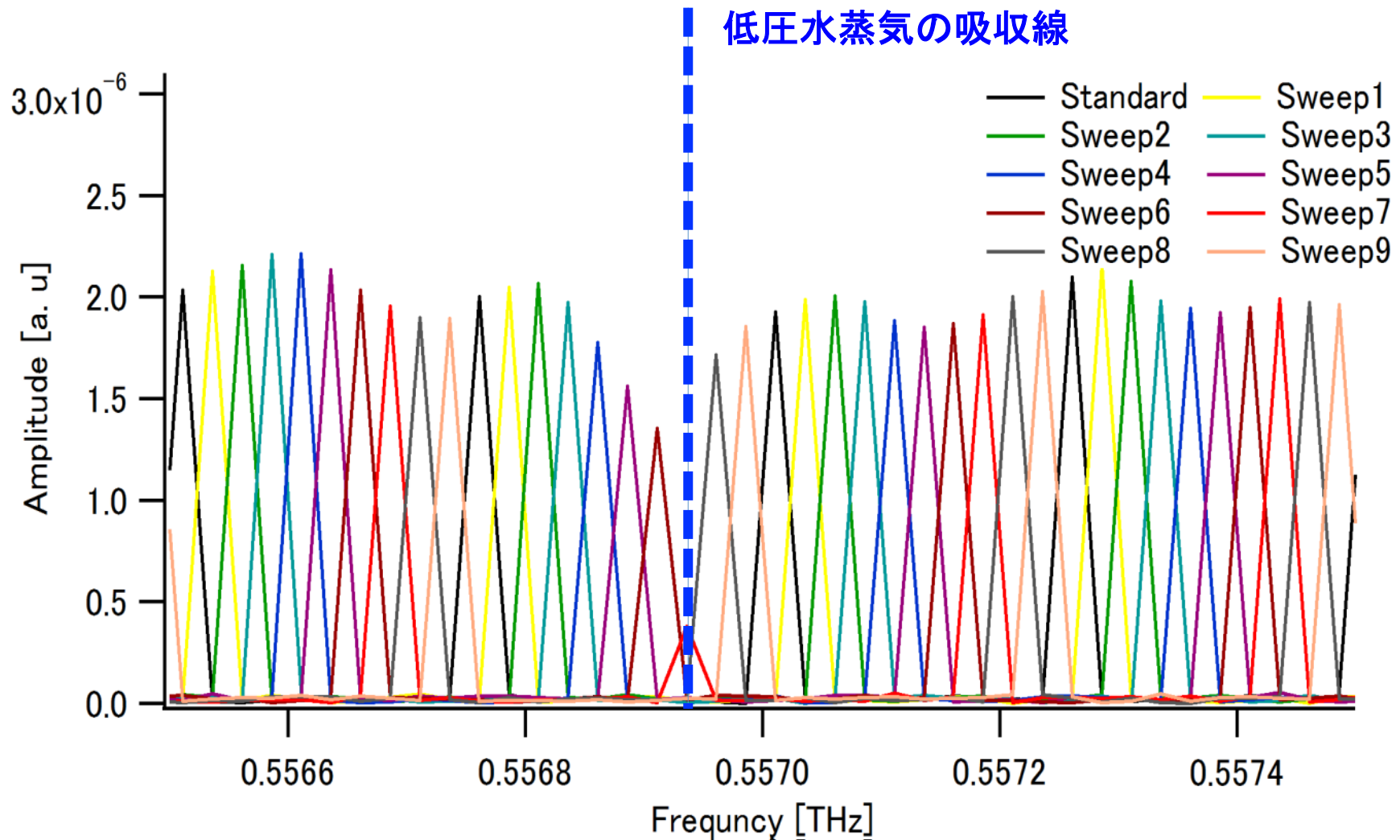
コム・モードを高精度に少しずつ横ずらししながらコム・モード間のギャップを補完する

コム間ギャップという本質的問題を解消できる！



# 低圧水蒸気ガス分光

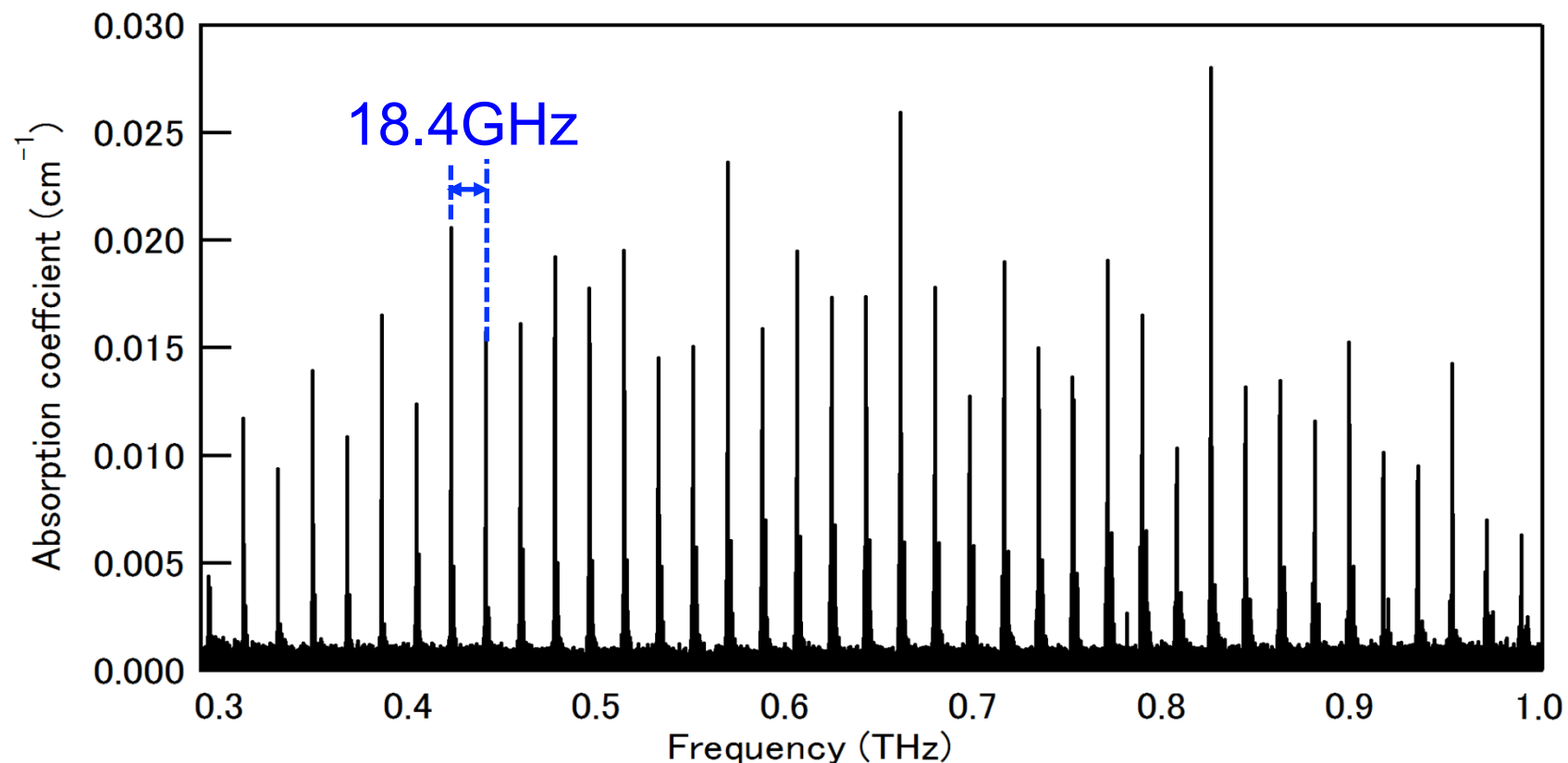
Rotational transition  $1_{10} \rightarrow 1_{01}$ : 0.5569360THz@NASA database  
(Pressure broadening linewidth = 23 MHz @H<sub>2</sub>O:10Pa&N<sub>2</sub>:320Pa)



# アセトニトリルによるスペクトル確度の評価

- 対称コマ型分子であるアセトニトリル( $\text{CH}_3\text{CN}$ )は、その回転遷移による吸収線がTHz領域に回転係数 $2B(=18.4\text{GHz})$ で等間隔に現れることが知られている
- 圧力: 40Pa

コムの線幅: 25MHz  
10回走査

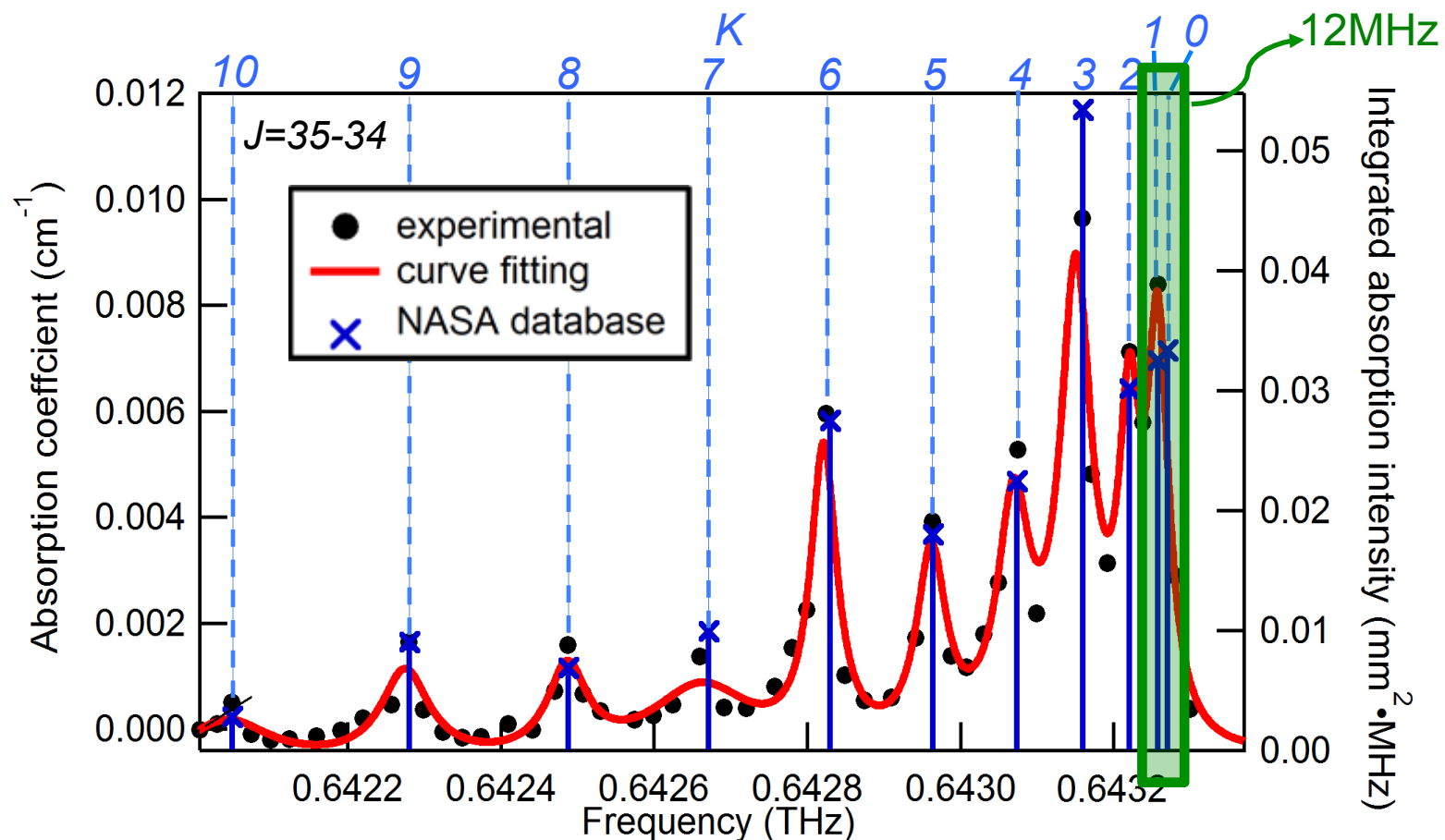


# 拡大した吸光度スペクトル

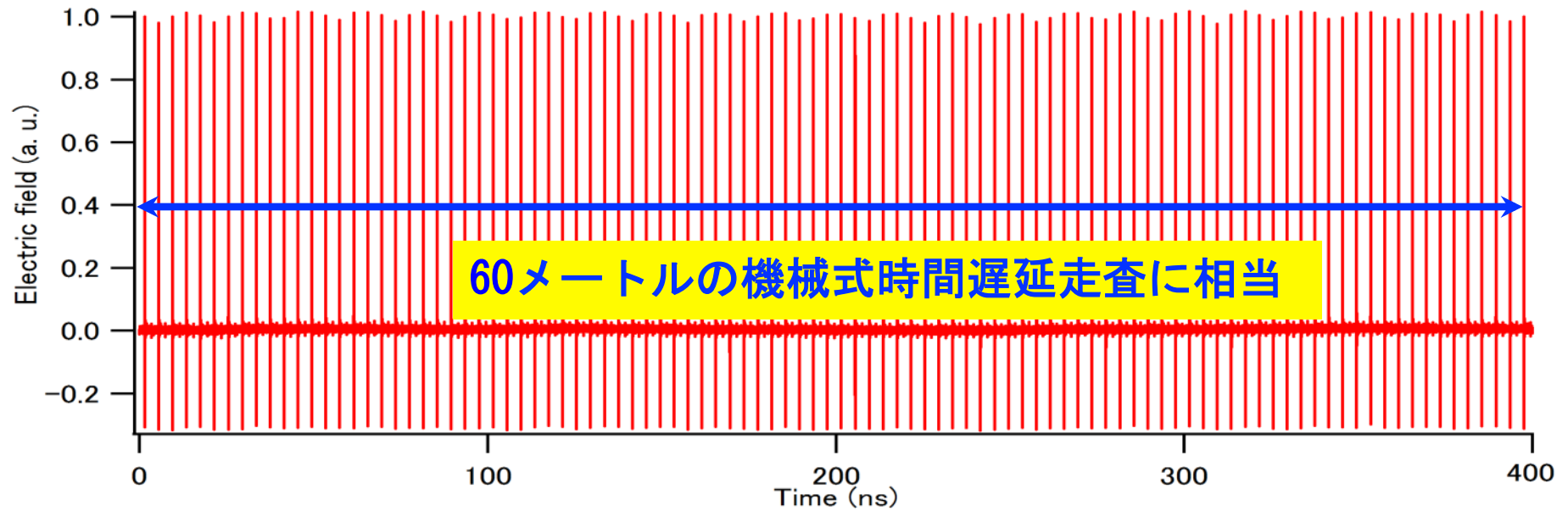
0.640THzの付近を拡大



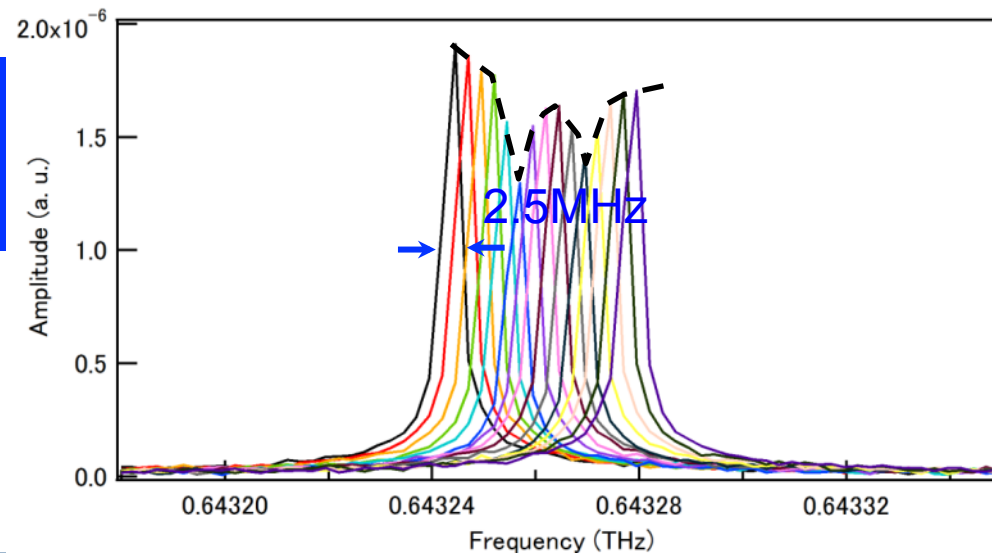
ローレンツ関数でマルチピークフィッティング (赤線)



# THzコム・モードの狭線幅化



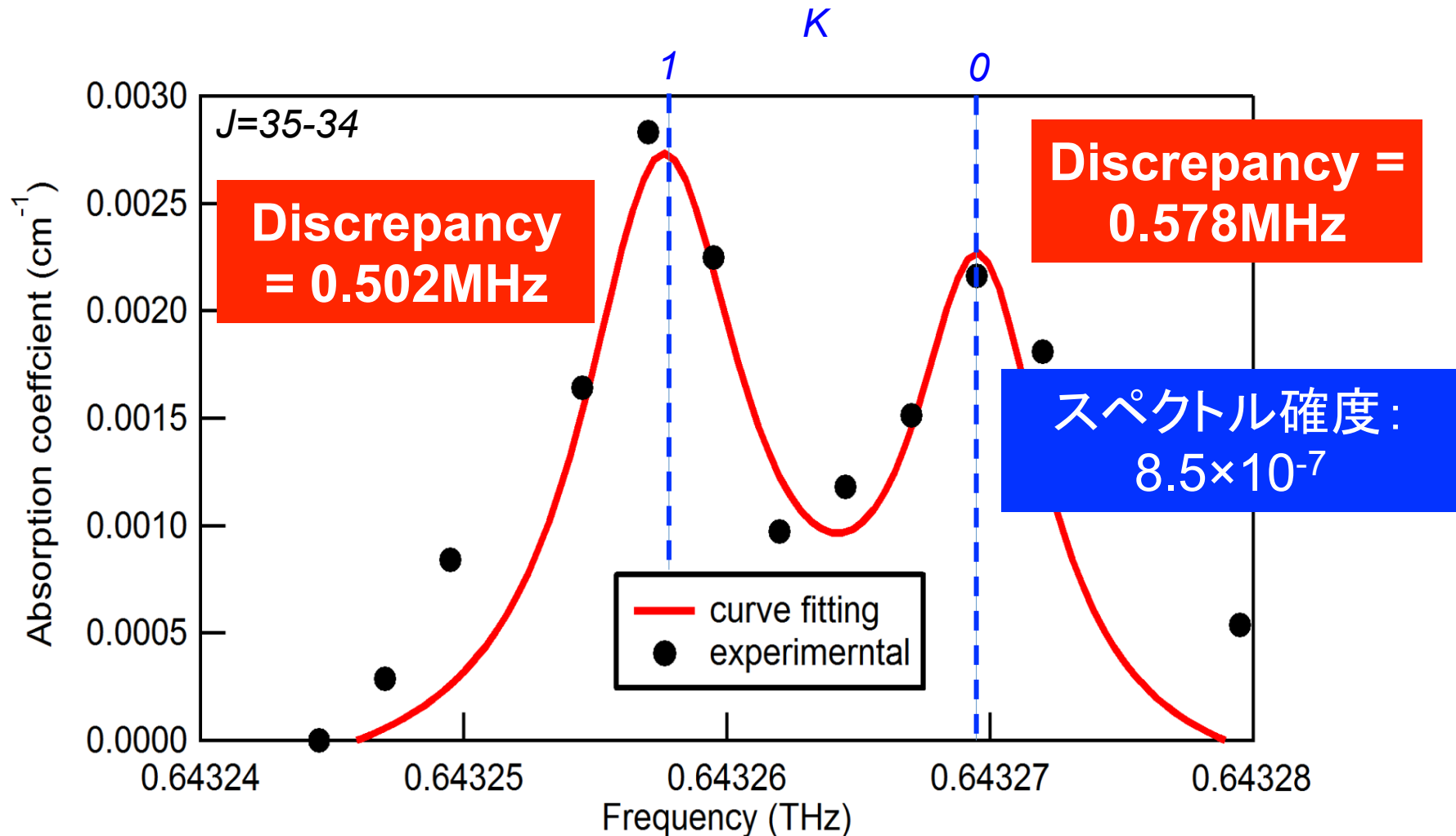
コムの線幅: 2.5MHz  
0.6432THz付近  
15回走査



# 近接する吸収線の観測

サンプル: アセトニトリルガス 20 Pa  
0.6432THz 付近 15 sweep / 2.5 MHz

二つの吸収線(K=1, 0)  
の間隔 : 12 MHz



## まとめ

	分解能	確度	スペクトル サンプリング間隔	帯域	
VOCガス分析に 求められる条件	数MHz	$10^{-6}$	—	2~3 THz	
開発 手法	ASOPS-THz- TDS	52MHz	$10^{-6}$	56MHz	1.2THz
	THzコム分光法	2.5MHz	$10^{-4}$	250MHz	2THz
	ギャップレス THzコム分光法	2.5MHz	$10^{-7}$	2.5MHz	2THz

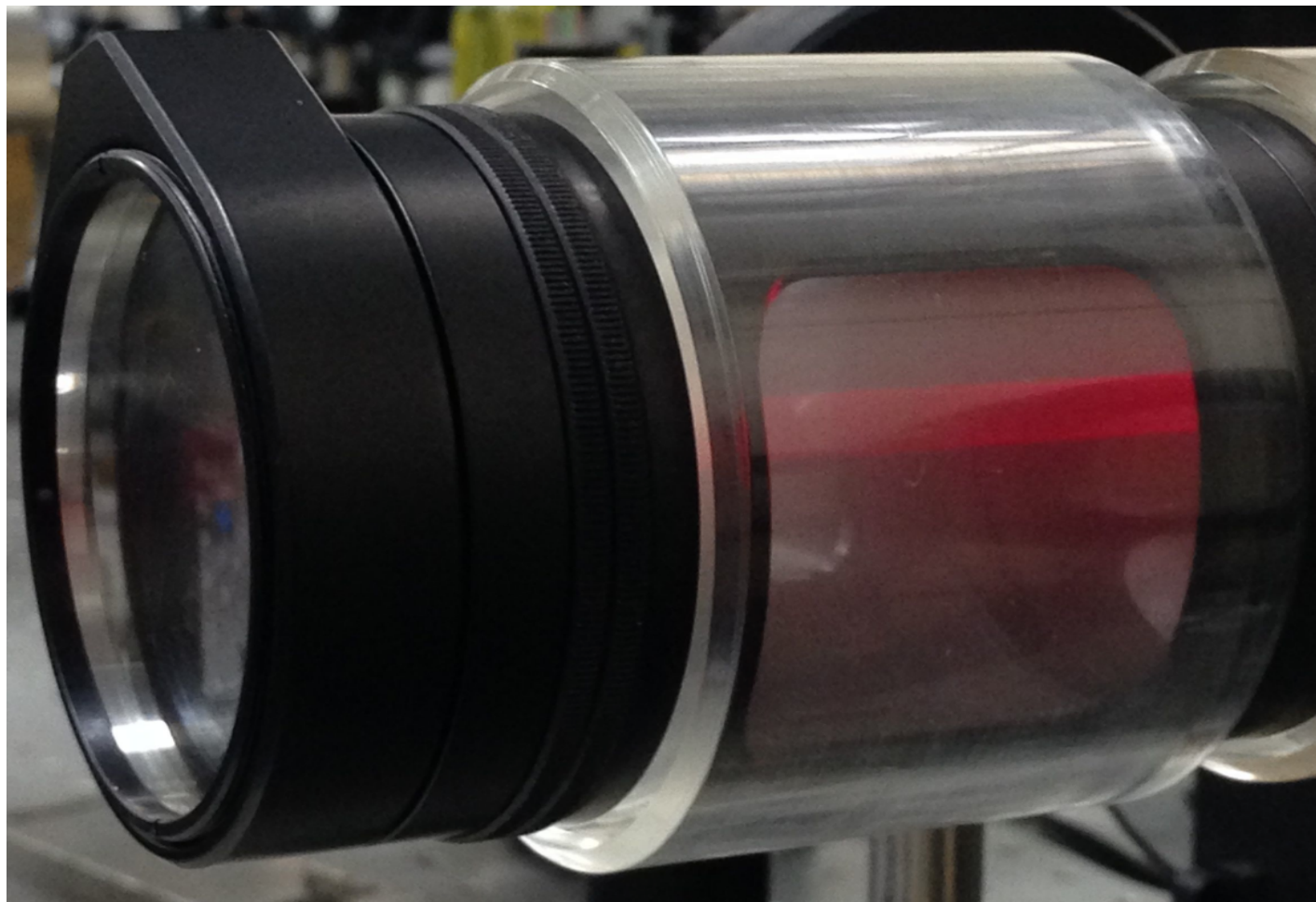
**VOCガスに利用可能THz分光法の実現**



# エアロゾル(線香煙)透過測定

可視光レーザー: 632nm

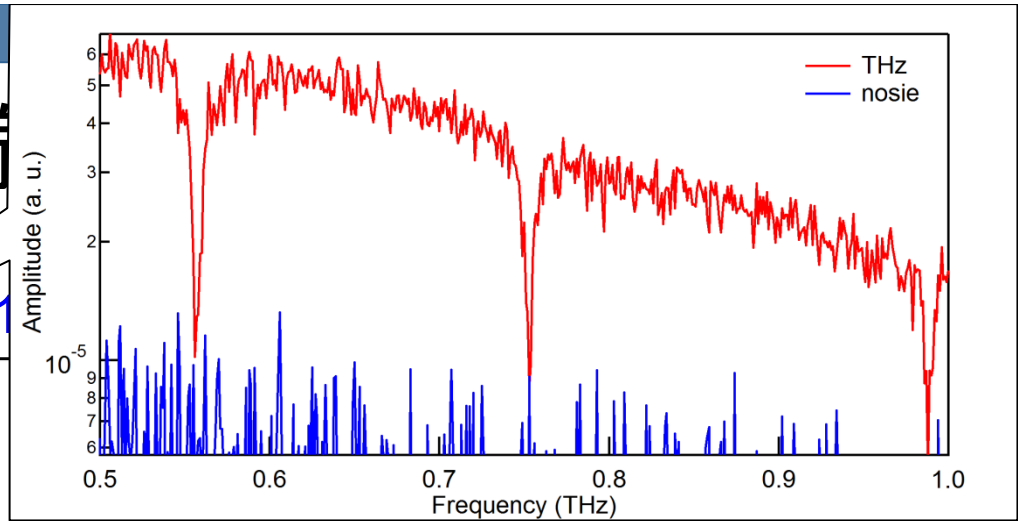
THz計測条件: 計測時間: 1s、時間窓: 1ns、差周波: 50Hz



# エアロゾル(線)

可視光レーザー: 632nm

THz計測条件: 計測時間: 1s、時間窓: 1

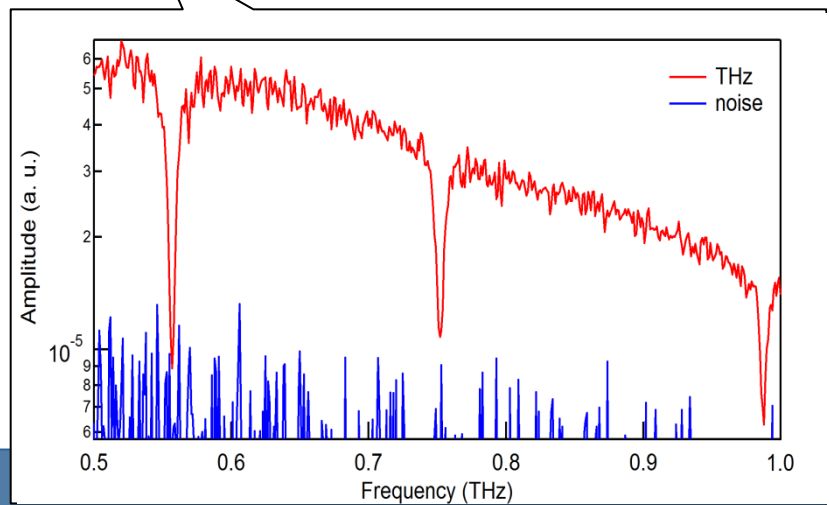
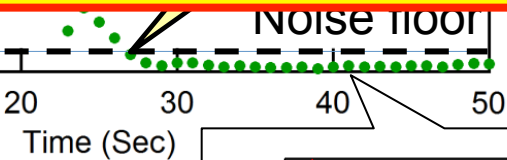
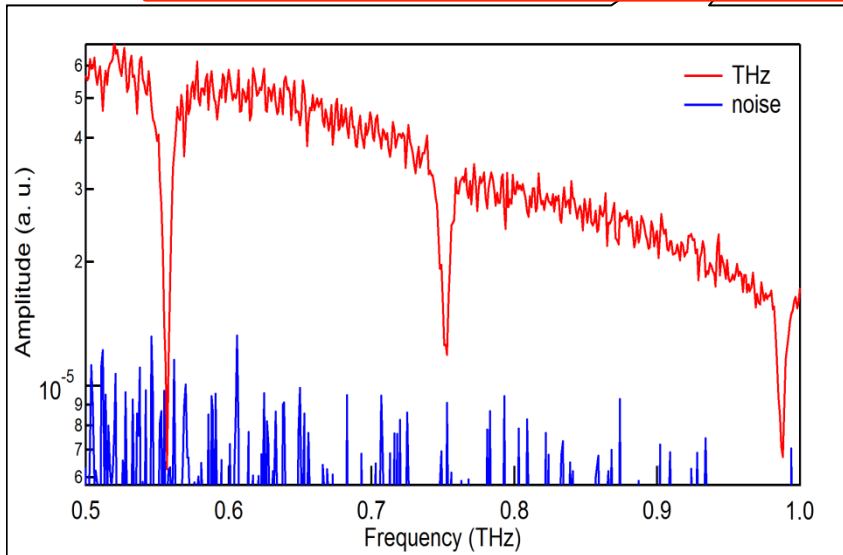


注入開始

nV)

煙の影郷に上りては日珍座

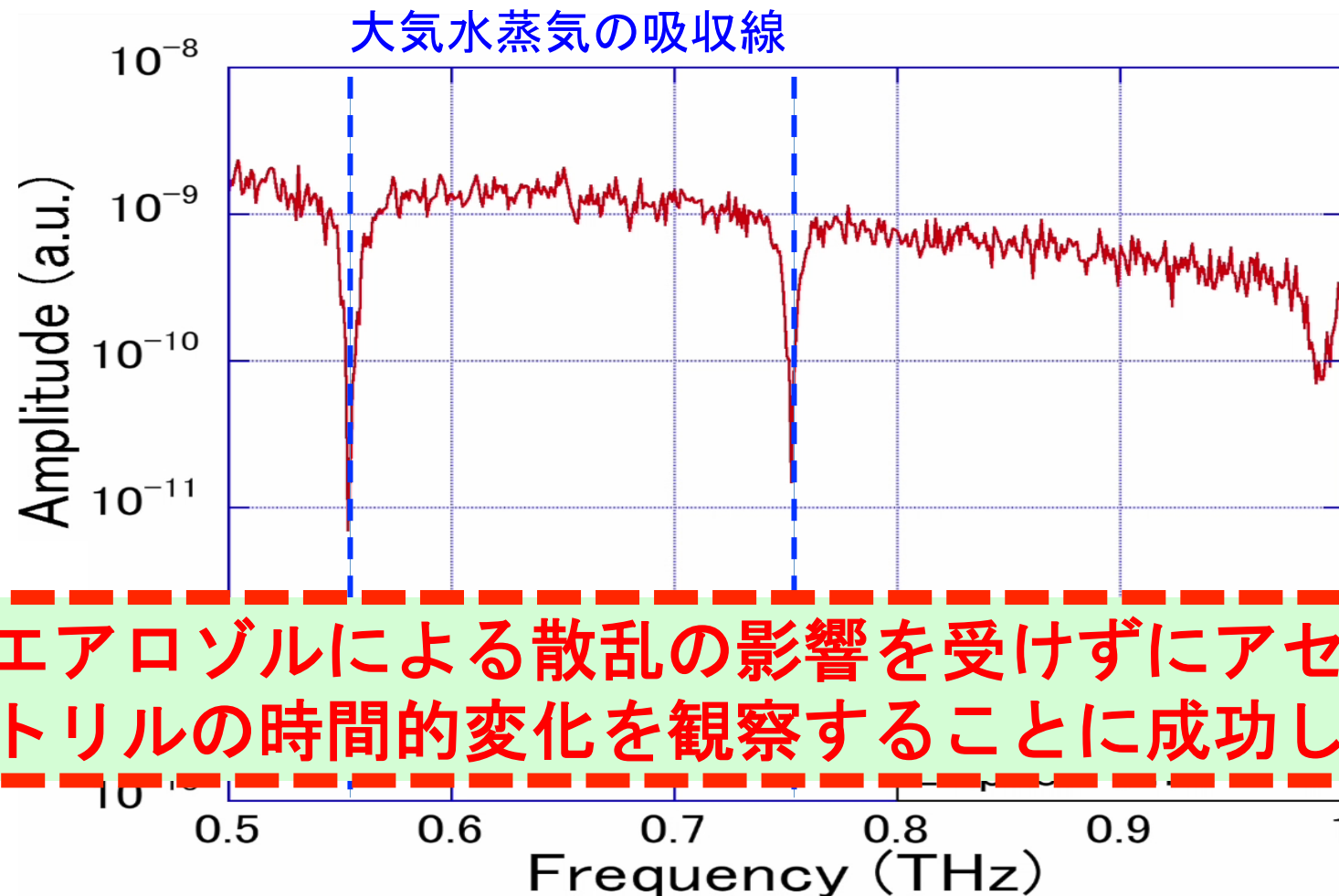
エアロゾルの影響を受けることなく、  
THzスペクトルの取得が実時間で可能



# 線香煙混在アセトニトリル・ガス分光計測

計測時間: 1s, 5s, 10s, 15s, 20s, 30s, 40s, 50s, 100s

サンプル: アセトニトリル溶液



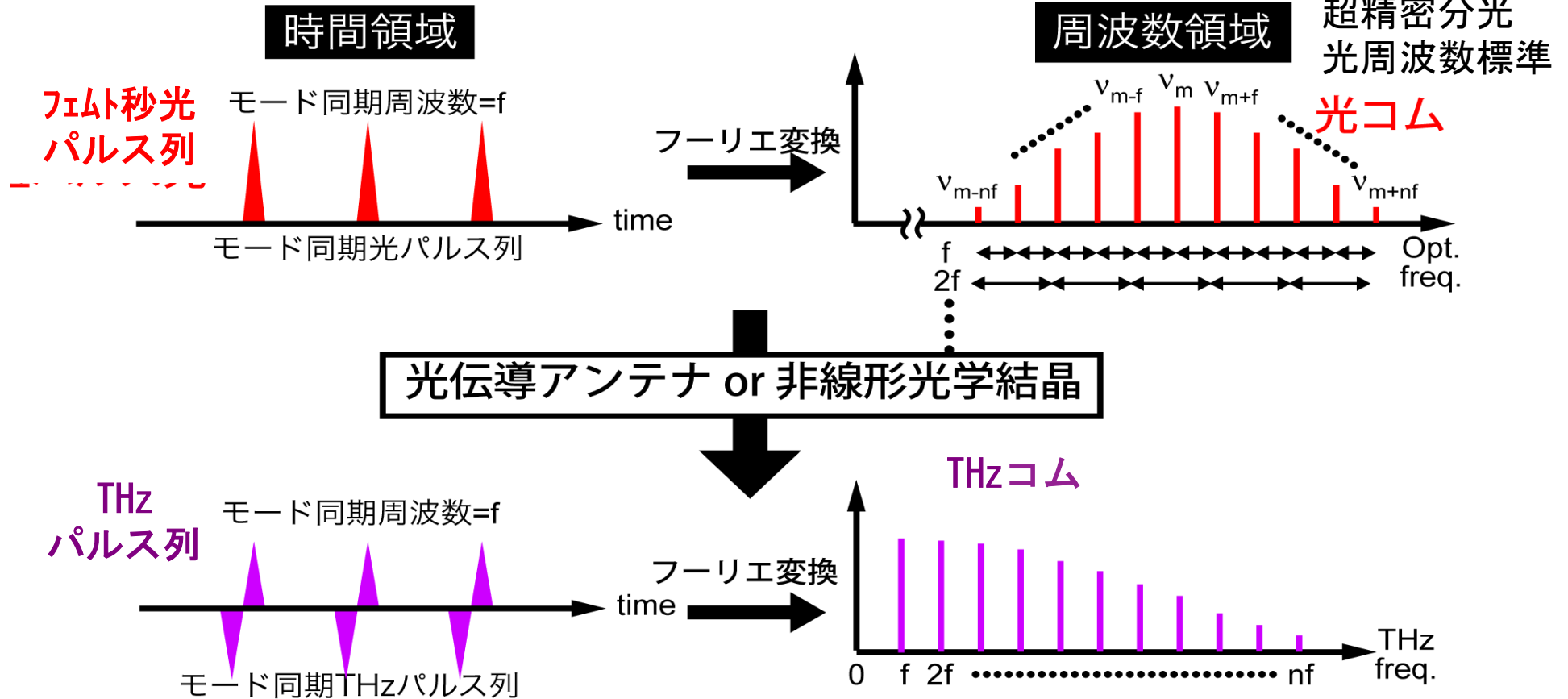
---

ご静聴ありがとうございました

---

# 光コムとTHzコム

2005年ノーベル物理学賞

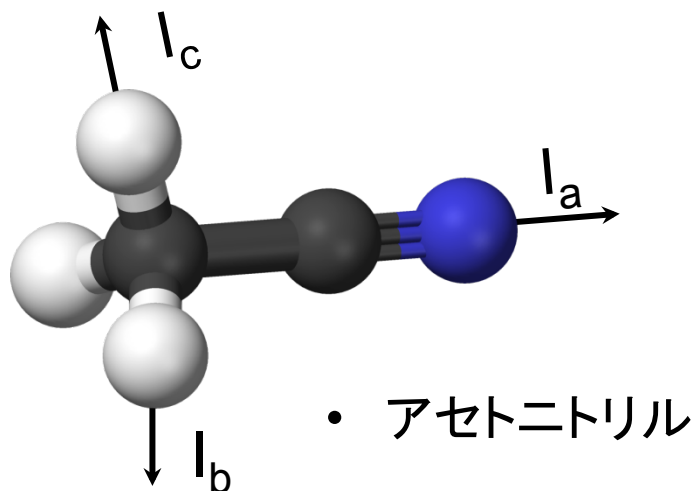


## THz分光計測における超精密周波数目盛り

(数万～数十万本に及ぶ狭線幅CWレーザー光が等間隔で並んだ集合体)

(単純性, 広帯域選択性, 高スペクトル純度, 周波数逡倍性)

## ■ 対称コマ分子

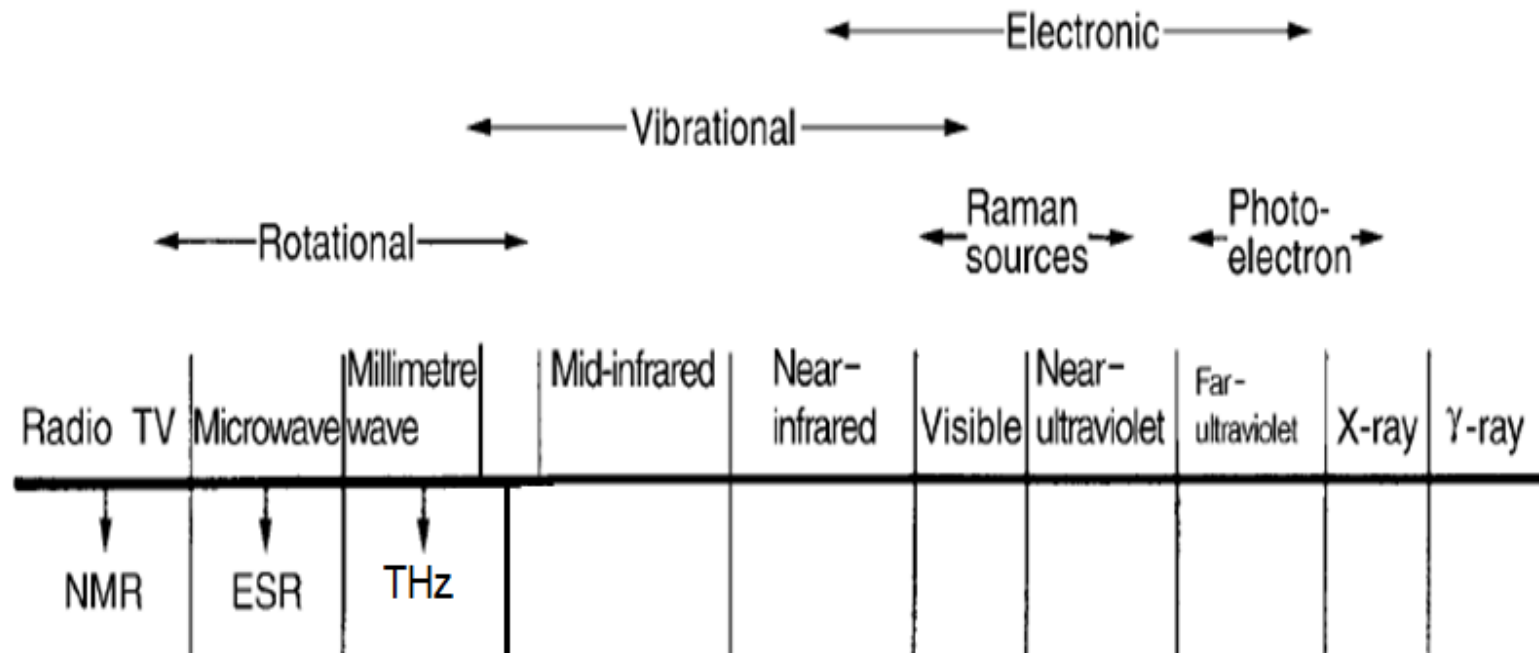


- 分子の主慣性モーメントのうち、二つが等しいものを対称コマ分子と呼ぶ

- アセトニトリルの場合、回転軸： $I_c = I_b < I_a$ 、対称コマ分子である
- 対称コマ分子が回転する時に、主に特定な回転軸を回転している

$$\nu = 2B(J + 1) - 2D_{JK} K^2 (J + 1)$$

$B$ : 回転係数,  $J, K$ : 回転量子数,  $D_{JK}$ : 遠心力歪定数



$$\Delta\nu = \nu/c \sqrt{2kT \ln 2 / m}$$

ドップラー線幅

ドップラー線幅はキャリア周波数に比例する。THz 波の場合、圧力幅との大小関係が逆転するので、得られる吸収スペクトルはドップラー拡がりよりも圧力拡がりの方が支配的になる

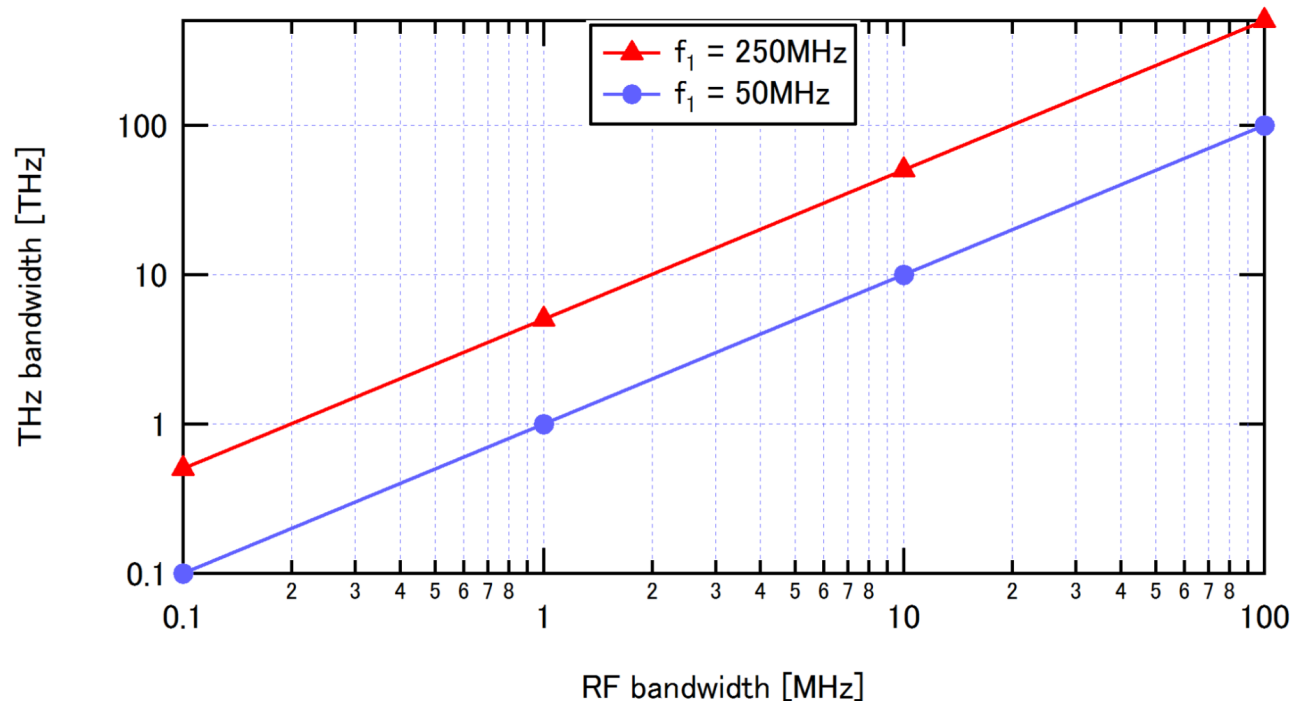
*Ref: Hollas, Modern spectroscopy*

ASOPS-THz-TDSでは、周期 $1/f_1$ の繰り返し信号が、周期 $1/\Delta f$ の繰り返し信号に、時間スケールを拡大したと見なせるので、時間スケール拡大率は、以下の式で与えられる。

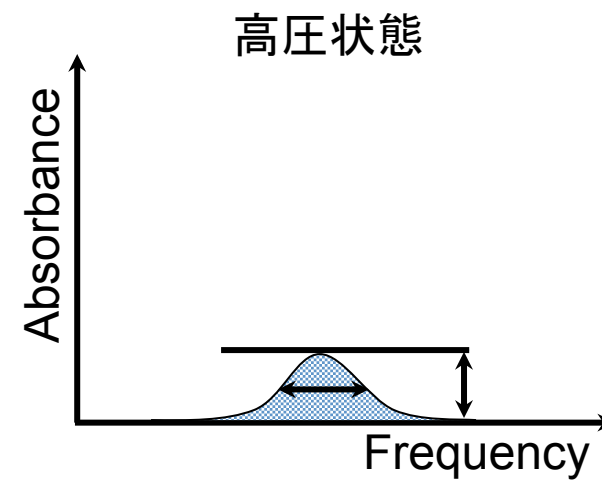
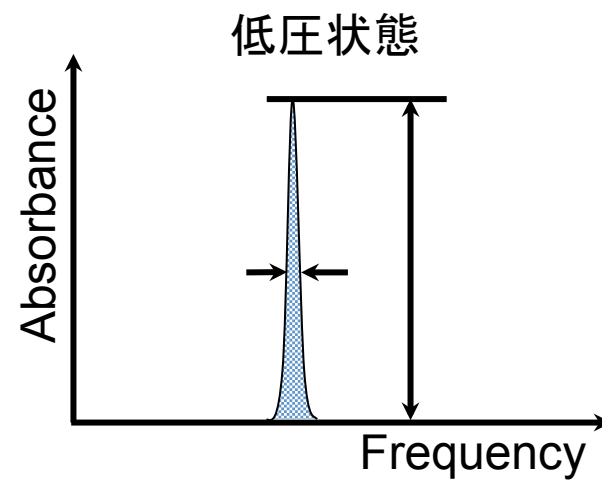
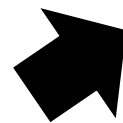
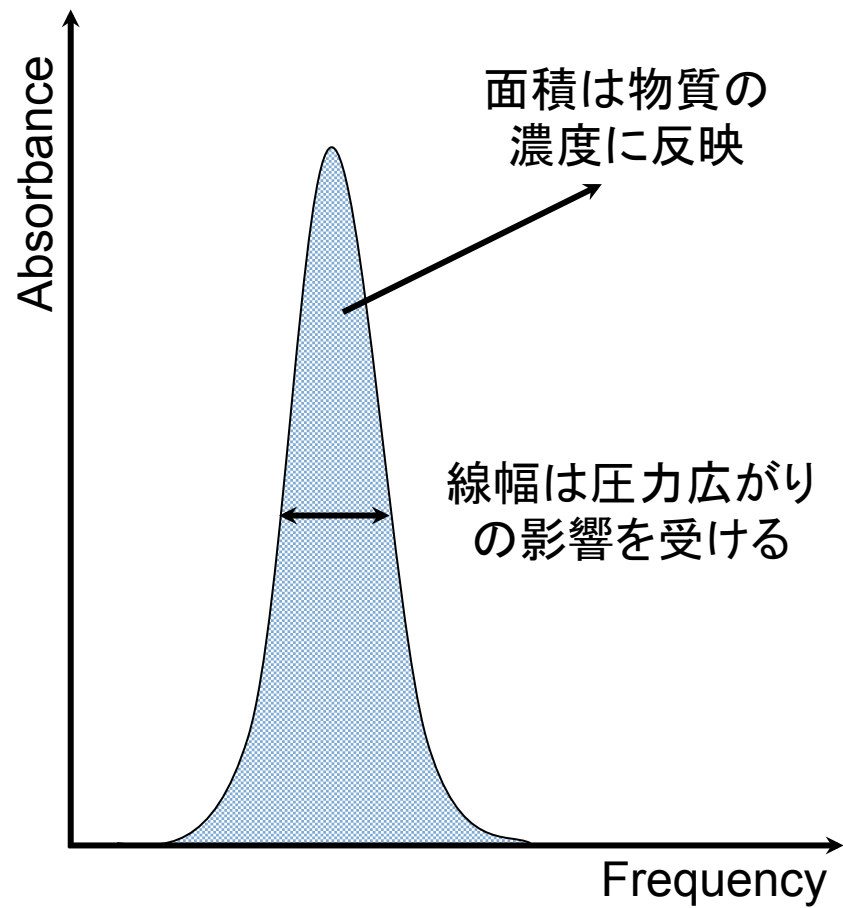
$$M = \frac{1/\Delta f}{1/f_1} = \frac{f_1}{\Delta f}$$

THz帯域 $BW_{THz}$ と検出RF帯域 $BW_{RF}$ の関係は、上述の時間スケール拡大率から、以下の式で与えられる。

$$BW_{THz} = \frac{f_1}{\Delta f} BW_{RF}$$







# THzパルス列と振幅スペクトル

