

光技術コーディネータージャーナル

Vol. 3108

OPTRONICS

www.optronics.co.jp/

特集

テラヘルツ分光・ イメージングの計測への応用

25th
Anniversary

INTERVIEW

無極性LEDが

カリフォルニア・ユニバーシティ・サンディエゴの教授・技術者に聞く

FOCAL POINT

小型/高輝度化の

期待が高まる

環境対策が国際標準化の足掛かりとなるIEXNでLED-AUTH施行

連載

最終回 グローバルライフ・エコシステムの構築に向けて

第12回 誘導ラマン散乱：波長変換とガス分析への応用

第13回 量子光学

第20回 量子暗号鍵配布の安全性理論

シリーズ

IT市場ウォッチング

第77回

ワン・ポイント結像光学

第53回 瞳関数とOTF

光の研究コミュニティ 技術発展を支える光関連研究会／グループ

第60回 日本光学会 ポリウムホログラフィ・メモリ技術研究グループ

光技術の研究開発・特許動向II／技術別に見る最新情報

第116回 フォトニック結晶技術

第117回 フォトニック結晶技術

PHOTONICS

2007

8

オプトロニクス

テラヘルツ時間領域分光法による気体分子の分光：水蒸気スペクトルの圧力広がり係数測定

(独) 理化学研究所¹, (独) 情報通信研究機構²

保科宏道¹, 瀬田孝将², 笠井康子², 寶迫 巖², 大谷知行¹

はじめに

1 はじめに

テラヘルツ (THz) 波は、赤外光とミリ波の中間領域の周波数約 0.1THz ~ 10THz (波長 3mm ~ 30 μ m) の電磁波である。従来遠赤外光と呼ばれていたこの領域の電磁波は検出器や光源の開発が難しく、他の領域に比べて分光測定技術が限られていた。しかし最近になって短パ

ルスレーザーによって THz 光を発生・検出する分光法「テラヘルツ時間領域分光法 (THz-TDS)」や非線形光学結晶を用いた高出力で単色性の高い光源などが急速に発達し、基礎研究から応用まで THz 領域の分光が盛んに行われるようになってきた^{1,2)}。

THz 領域のスペクトルには分子の回転運動、大振幅振動、分子間振動、フォノンなど様々な物理現象に起因するピークが現れ、その情報量の多さから赤外領域と同様

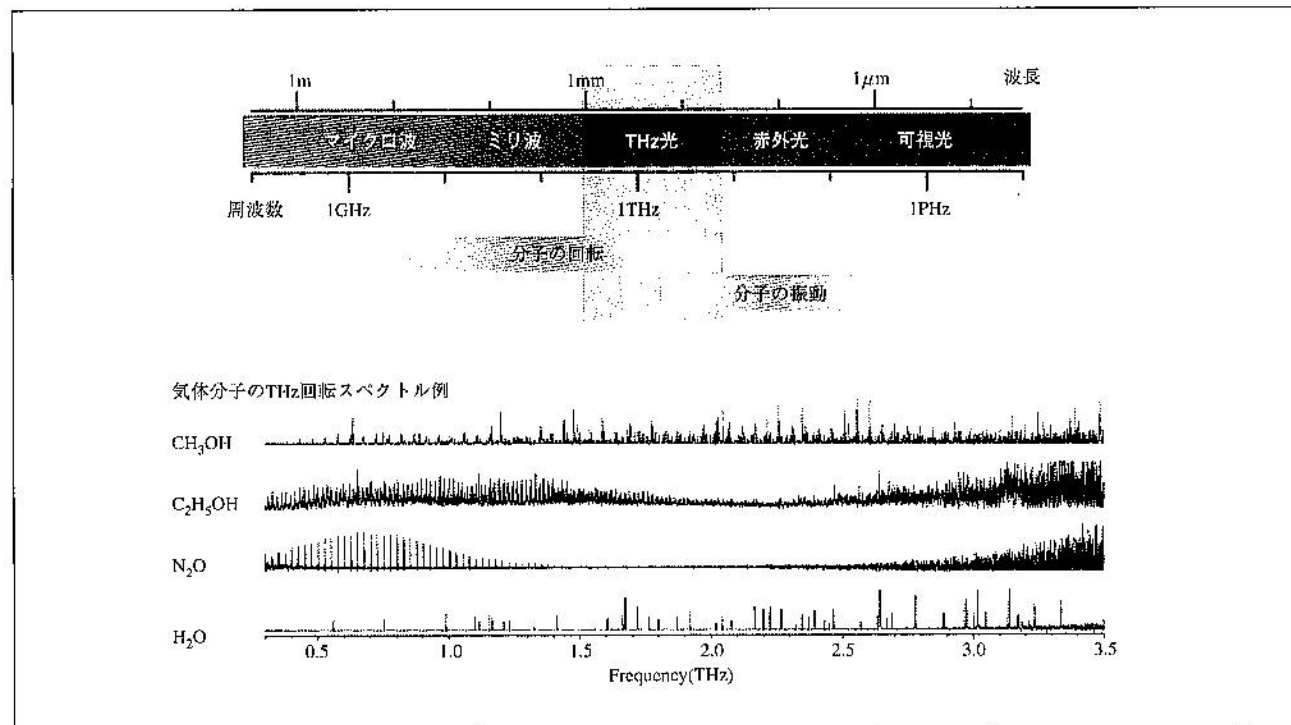


図1 THz領域とそこで測定される気体の回転スペクトル例

表1 THz領域の主な気体分光法の特徴^{3,7)}

	CW光源	FT-IR	THz-TDS
周波数分解能	~ MHz	~ GHz	~ GHz
測定範囲	0.3~10 THz	1THz~ 可視光	0.1~ 4 THz
光源のパワー	$\mu\text{W} \sim \text{nW}$	μW	mW ~ μW
検出器	Si Bolometer/ InSb Detector (4K)		EO/光伝導アンテナ (300K)
ダイナミックレンジ		$\sim 10^3$	$\sim 10^8$
S/N		○	◎
光源の安定性		○	◎
変調による検出	◎	△	△

に「指紋スペクトル」と呼ばれる。そのうち気体では主に軽い分子の回転スペクトルが観測される³⁾。図1に我々がTHz-TDSによって測定した気体分子のTHzスペクトルの例を示す。直線分子の N_2O が等間隔の美しい回転構造を示す一方で、他の分子のスペクトルは非常に複雑な構造を示す⁴⁾。これは分子の対称性が低いために、エネルギー準位と光学遷移の選択則が複雑になったことを反映している。特に CH_3OH と $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ では分子内のOH基の内部回転運動の存在がスペクトルをより一層複雑にしている⁵⁾。

従来気体分子のTHz分光には、大まかに分類して2種類の手法が用いられてきた。一つはBWOやミリ波の倍周器、ガスレーザーなどを用いた連続波光源であり³⁾、もう一つはフーリエ変換赤外分光法 (FT-IR)⁶⁾である。表1にそれぞれの測定法の特徴をまとめている⁷⁾。連続波光源は分解能が1MHz以下で単色性が高く高分解能分光に適しているが、一度に測定できる範囲が狭いことや、光源の取り扱いが難しいことから主に正確な周波数精度が要求される実験室分光で用いられる。一方FT-IRは周波数分解能が劣るが、一度に測定できる範囲が広いことから、比較的压力が高く線幅が太い条件での分光に用いられる。

本研究では新しい分光法であるTHz-TDSを用いて気体分子の分光測定を行った。THz-TDSの詳しい解説については他の文献に譲るが¹⁾、この手法はSiボロメーターなどの極低温検出器を使わず、フェムト秒レーザーによる短パルスのゲート光によってTHz電界を直接測定する。そのため検出シグナルが熱揺らぎの影響を受けにく

く、他の手法よりもノイズレベルが極めて低い。THz-TDSの特徴については表1に記載してあるが、FT-IR同様フーリエ変換分光法であるために周波数分解能はそれほど高くないが、広帯域を一度に測定できるという利点を持つ。

FT-IRとTHz-TDSを比較したときに最も異なるのは検出器のダイナミックレンジと光源の安定性である。前述のようにTHz-TDSはノイズレベルが低いため、6ケタ以上の広いダイナミックレンジを持つ。そのため測定された吸収スペクトルは飽和しにくく、強い遷移から弱い遷移まで同時に測定することができる。またフェムト秒レーザー励起でTHz光を発生するため、光源の安定性が高く、吸光度の絶対値を精度よく求めることができる。従って、THz-TDSを気体分子の分光に用いると、FT-IRよりも縦軸精度のよい分光測定が可能である。本研究では縦軸精度の要求される測定である水蒸気スペクトルの圧力広がり係数の測定を行い、従来のFT-IRによる結果と比較した。

2 圧力広がり係数

一般的に気体分子の吸収スペクトルの線幅は

$$\text{線幅} = \text{自然幅} + \text{ドップラー幅} + \text{圧力幅} \quad (1)$$

で表される⁴⁾。自然幅は自由分子の緩和時間の逆数で表される幅で、回転スペクトルの場合は極めて小さい (~ MHz)。ドップラー幅は気体分子の熱運動によって生じるドップラー効果による線幅である。ドップラー幅は比較的簡単に計算でき、その線形はMaxwell-Boltzmann分布を反映してガウス関数になる。一方で圧力幅は気体分子同士の衝突による緩和を反映した幅で、線形はローレンツ関数である。圧力幅は気体の圧力に比例し、その時の比例係数を圧力広がり係数と呼ぶ。この係数は気体分子間の衝突頻度を現しているが、そこには分子間の相互作用ポテンシャルとダイナミクスが複雑に反映されているため、理論計算によって求めることが非常に難しく、実験による測定値が必要である。実際THz領域における水蒸気のデータベースを見ると、遷移の中心周波数や強度については精度の良い実験値が存在し、NASA-JPL⁸⁾やHITRAN⁹⁾等のデータベースに収められているが、圧

力広がりに関しては、1980年代にFT-IRで測定された値¹⁰⁾を元に計算された推測値しか無く信頼性が薄い。

そこで本研究ではFT-IRよりも感度がよく、縦軸精度の良さが期待できるTHz-TDSを用いて水蒸気と窒素・酸素の混合気体の吸収スペクトルを測定し、その線幅の変化から圧力広がり係数を求めた。

3 THz-TDSによる水蒸気スペクトルの圧力広がり係数の測定

THzスペクトルの測定には市販されているTHz-TDS(株式会社先端赤外 pulse IRS-2300)を用いた。希薄な気体のスペクトルを感度よく測定するためには長い光路長を持つセルが必要である。そのため我々はWhite型多重反射セルを製作し約2mの光路長を確保した。図2に装置の概略図と写真を示す。セル以外の部分のTHz光のパスは全て窒素によって置換され、大気中の水蒸気の影響が取り除かれている。

測定は水蒸気250Paに対して窒素を20~110 kPa加えたもの、酸素を40~120 kPa加えたものについて行われ

た。周波数分解能は1GHz (0.03 cm^{-1})、各圧力におけるスキャン回数は50回、測定は各圧力条件あたり90分を要した。測定された時間領域スペクトルは周波数スペクトルにフーリエ変換された後、直前に測定された参照スペクトルによって吸光度スペクトルに変換された。フーリエ変換時には8倍のゼロフィリングが掛けられている。またアポダイゼーション関数はBoxcarが用いられた⁶⁾。

測定されたTHz吸収スペクトルには0.3~3.8THzの範囲で約100本の水蒸気回転線が確認できた。それらの周波数をNASA-JPLのデータベース⁸⁾と照合し装置のキャリブレーションを行った結果、装置の周波数精度は約40MHzであった。水蒸気回転線は、飽和が無く他の線とも充分分離できていることを確認した上でLorentz関数によって最小二乗フィッティングされ、線幅が求められた。図3では得られたスペクトルのうち987.85GHzにある $2_{11} \leftarrow 2_{02}$ 遷移の(窒素20kPa)吸収スペクトルとLorentz関数による最小二乗フィッティングの結果を示している。線形がほぼ完全にLorentz関数でフィットできていることから、ドップラー幅の影響は無視できる程

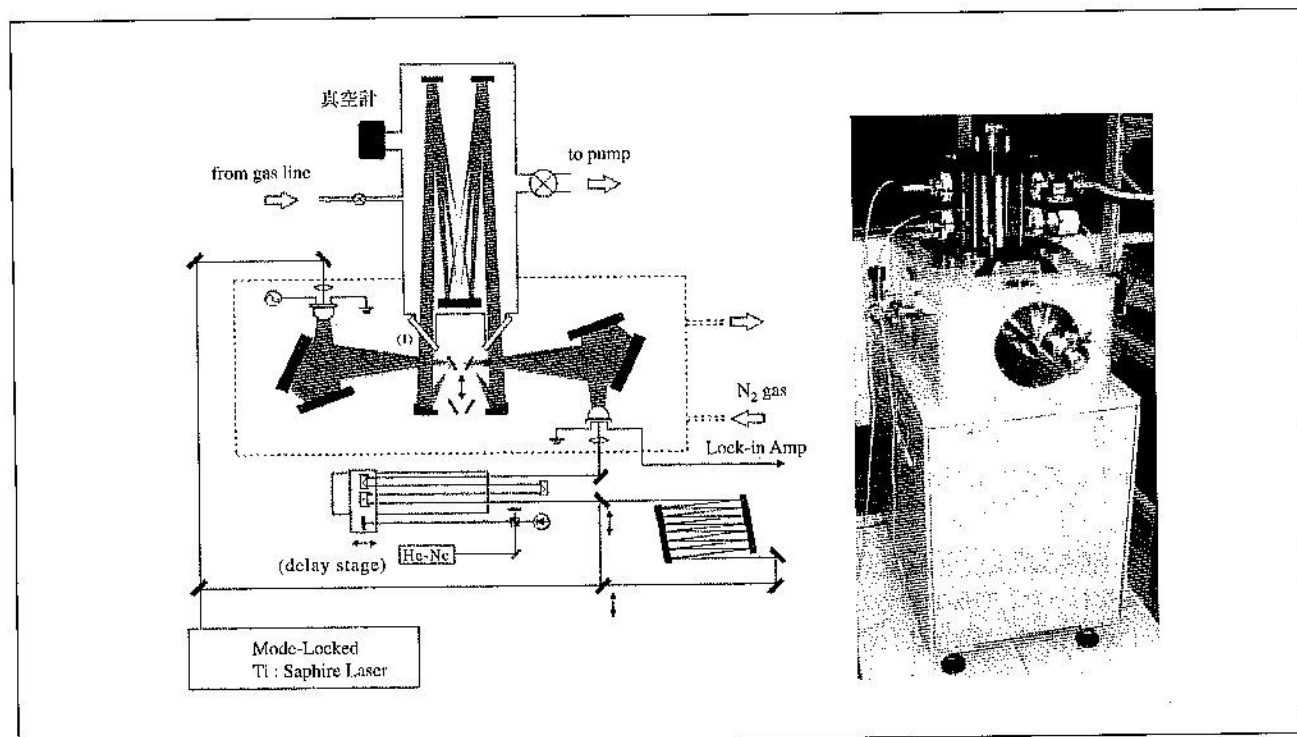


図2 White型多重反射セルを組み込んだTHz-TDSの装置図(左)と写真

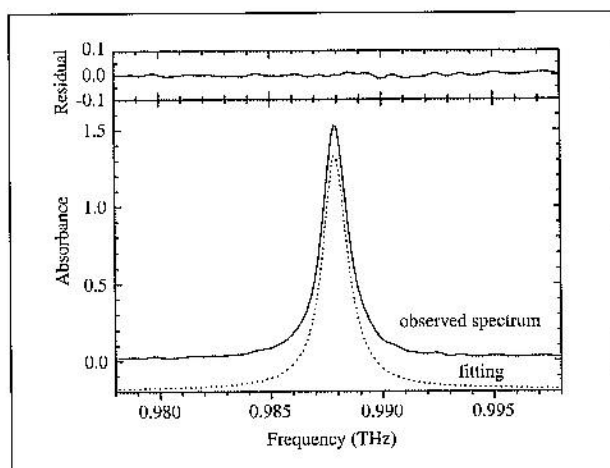


図3 THz-TDSによって測定された水蒸気の $2_{11} \leftarrow 2_{02}$ 遷移 ($\text{H}_2\text{O} 250\text{Pa} + \text{N}_2 20\text{kPa}$) と、Lorentz関数による最小二乗フィッティングの結果。上段はフィッティングの残差。

小さい事がわかる。

このようにして求められた線幅（半値半幅）を圧力に対してプロットし、直線によって最小二乗フィットした。図4は図3と同じ $2_{11} \leftarrow 2_{02}$ 遷移の線幅の圧力に対するプロットであるが、窒素、酸素ともほぼ一直線上に並んでいることがわかる。この傾きから窒素、酸素に対する水蒸気の圧力広がり係数が求められる。ちなみに、圧力が低く線幅が装置分解能に近い場合には、線形がアボダイゼーション関数の畳み込みによって歪むが、本研究では

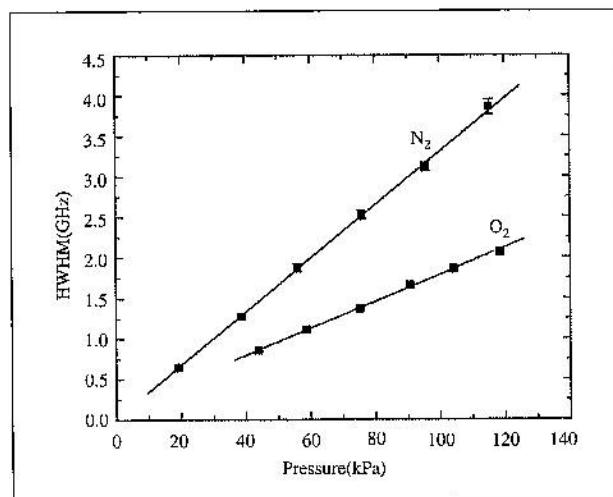


図4 窒素および酸素の圧力に対する水蒸気の $2_{11} \leftarrow 2_{02}$ 遷移の半値半幅の変化。直線は最小二乗フィッティングによるもの

線形がローレンツ関数であると仮定して線幅を補正している。図4でわかるように、圧力広がり係数は水分子の衝突相手が窒素の場合と酸素の場合で大きく異なる。これは、水分子と窒素分子、酸素分子の間に働く相互作用（双極子-四重極子相互作用）の大きさが違うために、両者の衝突頻度が異なっていることを反映している。

本研究では窒素、酸素それぞれ36本の回転線について圧力広がり係数が得られた。図5では求められたパラメーターをFT-IRによる同様の測定結果¹⁰⁾、HITRANで採用されている理論計算値^{11, 12)}と共に示している。今回の測定範囲ではTHz-TDSはFT-IRの3倍以上の本数の遷移について解析を行うことができた。これはTHz-TDSがFT-IRに比べてダイナミックレンジが広いために、強い吸収から弱い吸収まで一度に多くのラインを測定できた事によるものである。また求められたパラメーターの σ はFT-IRのそれと比べて1桁小さく、THz-TDSの縦軸精度の良さを現している。

このような精度の良いパラメーター測定によって、これまで実験的に確認できなかったパラメーターの量子数依存性が明らかになった。図5は横軸が水分子の回転量子数の関数で表されているが、これはだいたい水分子の回転エネルギーに対応している。FT-IRの実験結果では確認できないが、THz-TDSおよび理論計算では量子数が大きくなるにつれて圧力広がり係数が小さくなる傾向が確認できる。これは高い回転始状態で水分子の分極が平均化されるために実効的な分子間相互作用が弱くなり、衝突断面積が小さくなることを意味している。THz-TDSの測定によってこれまで実験的には確認できなかった量子数依存性が定量的に求められた。この結果をうけて更により良い精度理論モデルが開発されていくと期待される。

4 求められた圧力広がり係数の及ぼす影響

本研究ではTHz帯の水蒸気の圧力広がり係数を実験的に求めたが、これらのパラメーターは様々な分野に影響を与える。

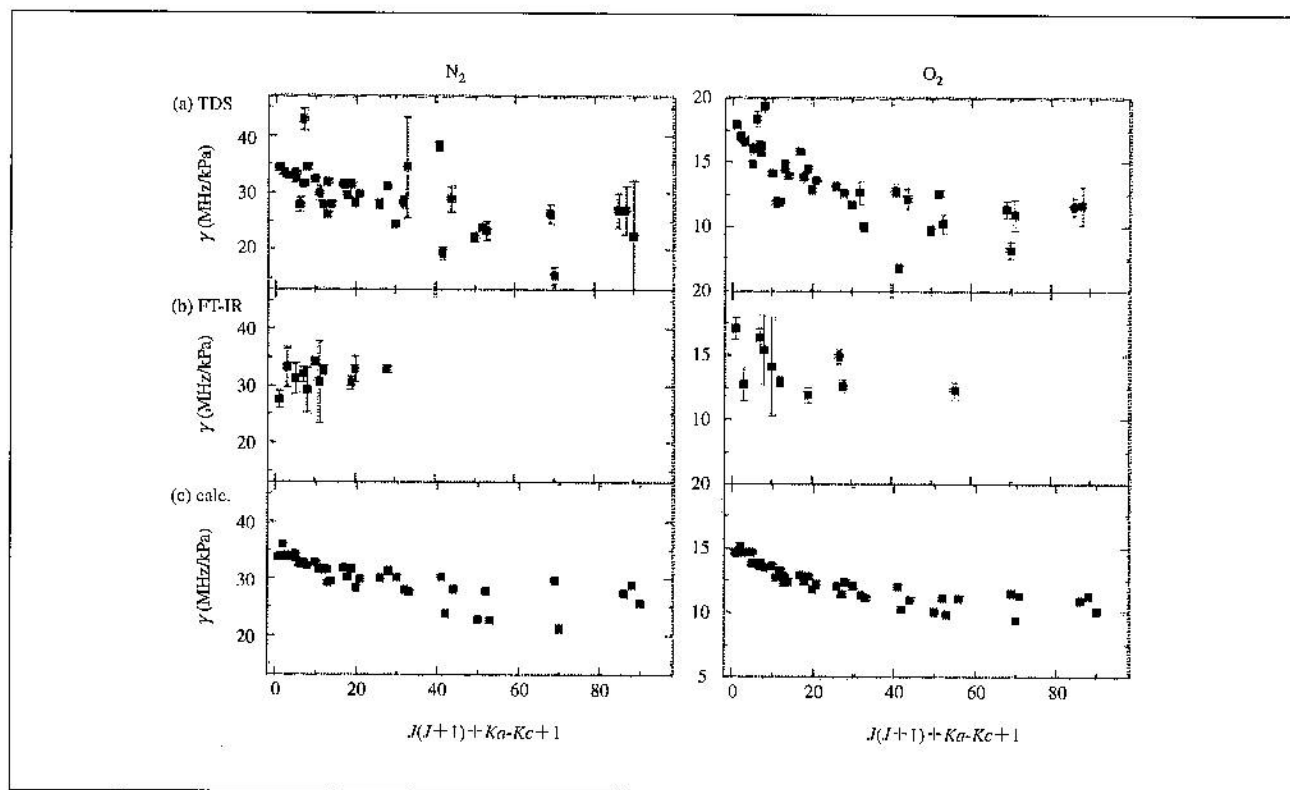


図5 窒素（左）および酸素（右）に対する水蒸気の水蒸気回転遷移の圧力広がり係数。(a) THz-TDS, (b) FT-IR¹⁰⁾, (c) 理論計算^{11,12)}によって求められたもの。横軸は水蒸気の水蒸気回転遷移の量子数

4.1 地球の熱収支のモデルの基礎データ

地球大気における最も主要な温室効果ガスは水蒸気であり、地球の温室効果の60%を占めると言われている¹³⁾。特に水蒸気は振動回転バンドによる圧力広がり係数の値が大きい場合で2倍以上異なるため、その圧力広がり係数は地球の熱収支を見積もる上で極めて重要なパラメータであり、その大きさによって地球の温暖化モデルが大きく書き換えられる可能性もある。本研究の結果を受けて、現在NICTのグループによって新しいパラメータに基づいた放射伝達計算が行われている。

4.2 リモートセンシングの基礎パラメータ

衛星やスペースシャトル、航空機、気球などから地球や太陽系惑星の大気成分や温度・圧力・風速などの分光リモートセンシング観測にスペクトル線形の圧力依存性は非常に重要な役割を果たす。リモートセンシングで観

測されるスペクトルの線形は全ての高度における吸収の足し合わせであるが、あらかじめ各高度の線形がわかれば逆演算によって分子の存在量の高度分布を求めることができる。このとき吸収線幅の圧力広がり係数は求める存在量に対して最も相関の大きいパラメータである。従って水蒸気の圧力広がり係数が変わると、水蒸気存在量も大きく変化する。

図6はスウェーデンのサブミリ波観測衛星Odin/SMRによる557GHzの水の遷移を使ったリトリーバルのシミュレーション結果である¹⁴⁾。従来使われてきた値（実線）によるリトリーバル結果と我々の測定値によるもの（点線）では5%以上水蒸気存在量が異なっていることがわかる。ちなみに、地球大気科学では成層圏、中間圏における水蒸気の変動量が温室効果に及ぼす影響が議論の焦点になっているが、そこで要求されている水蒸気存在量の精度は1%以下である。

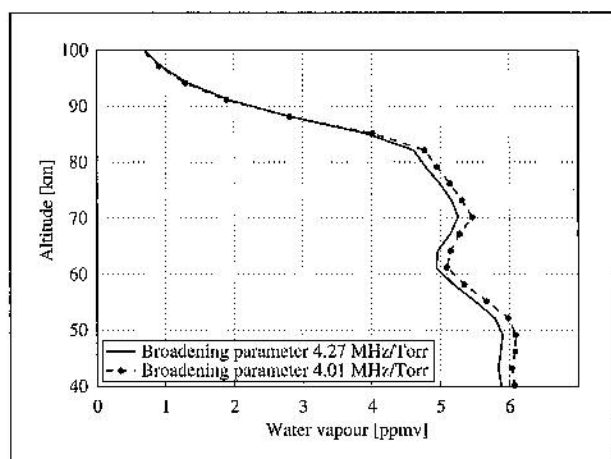


図6 従来の計算による値(実線)と本実験(THz-TDS)で求めた値(点線)をつかって計算した557GHzのOdin/SMRデータによる大気中の水蒸気存在量

5 結論

本研究ではTHz-TDSを用いて水蒸気の吸収スペクトルを測定し、その圧力による線形の変化から回転スペクトルの圧力広がり係数を求めた。本研究ではTHz-TDSの感度の良さとダイナミックレンジの広さを活かして、FT-IRを用いた研究に比べてより多くの吸収線について解析を行い、圧力広がり係数を従来よりも一桁精度良く求めた。その結果、従来測定されていなかった圧力広がり係数の量子数依存性を確認することができた。求められた係数は、地球の温暖化などをシミュレーションするうえで非常に重要なパラメーターであり、大きな波及効果が期待される。

参考文献

- 1) D. L. Woolard, W. R. Loerop and M. S. Shur, "Terahertz Sensing Technology: Emerging Scientific Applications & Novel Device Concepts", (World Scientific Pub Co Inc, Singapore, 2004)
- 2) 酒井清美 and 廣本宜久, 分光研究, **54**, 43, (2005)
- 3) 山田耕一 and F. Lewen, 分光研究, **54**, 116, (2005)
- 4) P. F. Bernath, "Spectra of Atoms and Molecules", (Oxford University Press, New York, 2005)
- 5) C. H. Townes and A. L. Schawlow, "Microwave Spectroscopy", (Dover Publications, Inc., New York, 1975)
- 6) 平石次郎編, "日本分光学会測定法シリーズ フーリエ変換赤外分光法", (学会出版センター, 2000)
- 7) P. Y. Han, M. Tani, M. Usami, S. Kono, R. Kersting and X. C. Zhang,

Journal of Applied Physics, **89**, 2357, (2001)

- 8) <http://spec.jpl.nasa.gov/>
- 9) <http://cfa-www.harvard.edu/HITRAN/>
- 10) S. D. Gassler, C. H. Townes, D. Goorvitch and F. P. J. Valero, Journal of the Optical Society of America B-Optical Physics, **5**, 593, (1988)
- 11) R. R. Gamache and J. Fischer, Journal of Quantitative Spectroscopy & Radiative Transfer, **78**, 289, (2003)
- 12) http://faculty.umi.edu/Robert_Gamache
- 13) J. T. Kiehl and K. E. Trenberth, Bulletin of the American Meteorological Society, **78**, 197, (1997)
- 14) T. Seta, Y. Kasai, I. Hosako, H. Hoshina and C. Otani, S. Lossow, J. Urban, M. Ekstrom, P. Eriksson, D. Murgth, J. Quant. Spectrosc. Rad. Trans. to be published, (2007)

■ Gas Phase Spectroscopy with a Terahertz Time Domain Spectrometer: Measurement of Precise Pressure Broadening Parameters of Water Vapor

■① Hiromichi Hoshina ② Takamasa Seta ③ Yasuko Kasai ④ Iwao Hosako ⑤ Chiko Otani

■①⑤ Terahertz Sensing and Imaging Laboratory, RIKEN
②④ Terahertz Project, Advanced Communications Technology group, New Generation Network Research Center, NICT ③ Environment Sensing and Network Group, Applied Electromagnetic Research Center, NICT

■ The pressure broadening parameters of pure rotational lines of water vapor were measured with a Terahertz time domain spectrometer. A White type multi-pass cell was built for THz-TDS to measure the absorption spectra of water vapor. The parameters were obtained from the plot of linewidth versus pressure of the foreign gas, nitrogen and oxygen. The wide dynamic range of the THz-TDS enabled parameters of more than 30 lines to be obtained simultaneously. The better signal-to-noise ratio of the system enabled to determine the parameters with precision one order higher than a conventional Fourier transform spectrometer in the frequency region of 0.5-3.0THz.



①ホシナ ヒロミチ

所属：(独) 理化学研究所 テラヘルツイメージング研究チーム 研究員

連絡先：〒980-0845 宮城県仙台市青葉区荒巻字青葉 519-1399

Tel. 022-228-2124 Fax. 022-228-2128

E-mail: hoshina@riken.jp

経歴：2003年京都大学理学研究科博士課程修了、同年より南カリフォルニア大学研究員。2005年

より理化学研究所研究員。専門：分子分光、低温物理、テラヘルツ分光。現在の仕事：THz-TDSによるTHz領域の気体の分光、ケモメトリクスを用いた癌イメージング、郵便物検査装置の開発など。趣味：ダイエット。



②セタ タカマサ

所属：(独) 情報通信研究機構 新世代ネットワーク研究センター 光波量子ミリ波ICTグループ未開拓周波数プロジェクト 有期研究員

経歴：2001年3月東京大学工学部化学システム工学部卒業。2006年3月東京大学工学系研究科化学システム工学専攻博士課程修了(工学博士)。2006年4月独立行政法人情報通信研究機構 有期研究員。



③カサイ ヤスコ

所属：(独) 情報通信研究機構 電磁波計測研究センター 環境情報センシングネットワークグループ 主任研究員

経歴：1995年東工大理工学部博士課程修了 博士(理学)。現在は(独) 情報通信研究機構 第3研究部門電磁波計測研究センター環境情報センシング・ネットワークグループにてテラヘルツリモートセンシング研究を行う。



④ホウサコ イワオ

所属：(独) 情報通信研究機構 新世代ネットワーク研究センター 光波量子ミリ波ICTグループ未開拓周波数プロジェクト 主任研究員

経歴：1993年東大大学院博士課程了。同年日本鋼管(株)入社。1997年CRL(現：情報通信研究機構(NICT))に入所。現在、テラヘルツプロジェクト リーダー。テラヘルツ帯の検出器、光学薄膜、レーザの研究に従事。博士(理学)。



⑤オオタニ チコウ

所属：(独) 理化学研究所 テラヘルツイメージング研究チーム、チームリーダー

経歴：1965年生。1990年京都大・理卒、1995年東京大院・理・博士課程修了(理学博士)。同年理化学研究所基礎科学特別研究員。同所研究協力員、ユニット研究員を経て、2005年よりテラヘルツイメージング研究チームリーダー。

光学系の
仕組みと応用



光学系の仕組みと応用

—主要光デバイスにおける光学系機構の応用と実際—

◇税込定価：6,825円(本体6,500円+税)

◇体裁：B5判 約270頁

■メガネ
■天体望遠鏡
■顕微鏡

■カメラ
■光学式事務機器
■光ピックアップ

■半導体露光装置
■測量機器
■電子内視鏡

■眼科用機器
■超高精度三次元測定機

お問合せは…

オプトロニクス社

<URL> <http://www.optronics.co.jp/books/> <E-mail> booksale@optronics.co.jp

〒162-0814 東京都新宿区新小川町5-5 SANKENビル TEL 03-5225-6614 FAX 03-5229-7253