

令和 6 年 6 月 14 日現在

機関番号：13401

研究種目：基盤研究(C)（一般）

研究期間：2019～2023

課題番号：19K04510

研究課題名（和文）広帯域テラヘルツパルス励起によるガス分子FIDの高分解能検出

研究課題名（英文）High-resolution detection of free induction decay from gas molecules using broadband terahertz pulse excitation

研究代表者

古屋 岳（Furuya, Takashi）

福井大学・遠赤外領域開発研究センター・助教

研究者番号：20401953

交付決定額（研究期間全体）：（直接経費） 3,300,000円

研究成果の概要（和文）：本研究では、時間領域分光法で使用される広帯域テラヘルツパルスを励起光源として、ガス分子を励起し、その後放射される自由誘導減衰を時間領域分光で使用される光伝導アンテナや電気光学サンプリングではなく、ミキサーにより数百MHzまで周波数をダウンコンバートし、直接サンプリングオシロスコープで検出した。これにより、従来の課題であった測定時間窓の制限を克服することにより、周波数分解能を一般的な時間領域分光法に比べ1桁以上向上した。

研究成果の学術的意義や社会的意義

テラヘルツ時間領域分光法では、広帯域分光が可能であるため、品質管理を含めた幅広い分野への応用が期待されている。一方で、周波数分解能は数Hz程度と高くない。星間分子の静止周波数などを測定するためのガス分光では測定周波数数百GHzの領域で少なくとも数百kHz程度の高分解能が求められる。本研究では、広帯域テラヘルツパルスを励起光源として、検出手法を変更することにより、測定帯域は1GHz程度と狭くなるが、分解能数百kHzの分光手法を実現した。また、本手法では分子からの放射を直接測定可能であることから、時間領域分光で難しかったリアルタイム計測が可能となった。

研究成果の概要（英文）：In general terahertz time-domain spectroscopy, broadband terahertz pulses emitted from a photoconductive antenna are detected by a photoconductive antenna. In this study, gas molecules are excited with similar broadband terahertz pulses, and the free-induction decay emitted from the gas molecules is down-converted to several hundred MHz by a mixer and directly detected by a sampling oscilloscope. This method enables a longer measurement time window than conventional methods and improves the frequency resolution by more than one order of magnitude compared to conventional time-domain spectroscopy.

研究分野：テラヘルツ分光

キーワード：テラヘルツ 高分解能 自由誘導減衰

### 1. 研究開始当初の背景

テラヘルツ時間領域分光法(THz-TDS)ではフェムト秒レーザーと光伝導アンテナや非線形光学結晶を組み合わせることにより、広帯域なテラヘルツパルスを生じ検出することが可能であり、その測定周波数領域は1度の計測で約100 GHzから数THzに及ぶ。そのため、実験室のみならず、品質管理や非破壊検査などの様々な分野への応用が期待されている。一方で、気相分子の分光手法の観点からは幅広い周波数領域の計測は非常に魅力的であるが、一般的なTHz-TDSの周波数分解能は数GHz程度であり、気相分子分光が求める数100 kHz以下という精度に比べ4桁以上低い。

近年では周波数分解能を向上する目的で、2台のレーザーを同期し、ポンプ光とプローブ光に用いることにより、吸収線の周波数精度で4 MHzを達成した報告(Yasui *et al. Opt. Exp.* 20. 14. pp.15071-15078 (2012))もあるが、それでもまだ1桁程度分解能向上が必要である。また、この手法では2台のレーザーを高精度で同期する必要があるため、システム自体が複雑になるという課題を有する。

### 2. 研究の目的

本研究では背景で述べた課題に対し、THz-TDSで用いられる広帯域テラヘルツパルスを励起光源として、気相分子を励起し、その後分子から放射される自由誘導減衰をサブハーモニックミキサーにより検出することで分解能向上を図る。これにより、測定帯域は検出に用いるミキサーのバンド幅や、用いるアンプ、サンプリングオシロスコープなどの周波数特性による制限を受けるが、測定時間窓は原理的にはレーザーの繰り返し周期の窓を確保することが可能となり、これまでの時間領域分光法において課題となっていた測定時間窓の制約による分解能の制限を緩和し、高分解能な分光装置を開発することである。

### 3. 研究の方法

本研究では当初フェムト秒のレーザーオシレーターをテラヘルツ発生用の光源として予定していたが、オシレーターでは一般的に繰り返し周期が速いため、測定時間窓は最大で数十 ns となることから、原理実証は可能であるが、実際に高い分解能を得ることが難しい。そこで、繰り返し周期の遅いレーザーを用いることにより、分解能の高い分光が可能か検証することとした。また、気相分子を励起する際の最適なパルス幅と電場強度をピーク強度の低い単一周波数光源を用いて得られたFID強度から見積もった結果、時間領域分光法で用いられるテラヘルツパルスの発振時間幅が1 ps程度と非常に短いため、励起光には高い電場強度が必要であった。そこで、レーザーオシレーターではなく、レーザーアンプを光源として使用し、また、テラヘルツの発生手法には最大で1 MV/cmの高強度電場を有するテラヘルツパルス発生が可能なTilted Pulse Front法を用いることとした。一方で、励起用の高強度テラヘルツパルスを検出用ミキサーに入射した場合、容易にミキサーを損傷する恐れがあるため、励起THzパルスを除去するために、光駆動式の半導体シャッターを検出器直前に挿入し、励起THzパルスとタイミングを合わせて、レーザー励起することで、励起パルスを反射し、検出器が損傷することを防ぐ配置とした。また、サンプルセルには80 cmのシングルパスセルを使用した。これは、折り返しをつけた長光路セルを用いることで、励起特性が向上することは確認できていたが、励起パルスがチャープしてしまうことから、今回は使用を見送ったためである。

### 4. 研究成果

研究の第一段階として、光駆動半導体シャッターとして用いる半絶縁性ヒ化ガリウム(SI-GaAs)の電磁波の遮蔽率及び遮蔽時間(キャリア寿命)について、特性評価を行い、その後、FID測定系に組み込み実験を行った。

光駆動半導体シャッターの電磁波の遮蔽特性測定の大略図を図1に示す。電磁波光源には扱いやすいアクティブマルチプライヤーチェーンを用い、半導体の励起に使用するレーザー光には、Tilted Pulse Front法において、ポンプレーザー光を回折格子に入射した際に発生する0次の回折光を利用した。これにより、

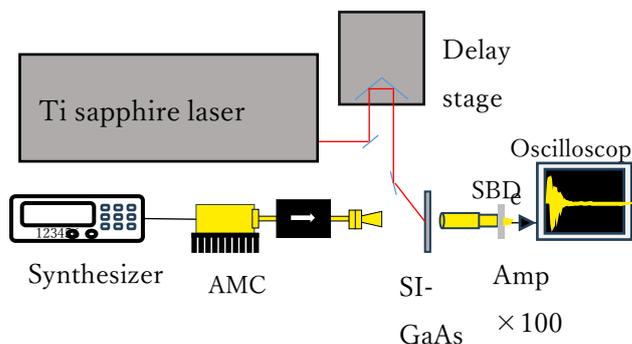


図1 光駆動半導体シャッター特性評価大略図

実際の分光装置に組み込んだ際に、シャッター用にレーザー光を分割することによる THz パルス発生効率の低下を回避することが可能となる。電磁波の透過量のレーザー高強度依存性を図 2 に示す。レーザーの強度をパワーメーターで測定し、1 mW から 74.8 mW まで変化させた結果、すべての測定において励起直後にテラヘルツ波の透過強度を大幅に減少させる効果が確認された。また、励起高強度を上げることにより、遮断時間が増加し、74.8 mW ではおおよそ 7 ns の電磁波の遮蔽が可能であることが確認された。Tilted Pulse Front 法で発生するテラヘルツ波の時間幅は光学素子などで生じる反射波を含めた広がりを含めても 500 ps 程度であることから、1 ns を超える遮蔽時間があれば、十分に励起光を除去可能であり、本シャッターは十分な性能を有することを確認した。

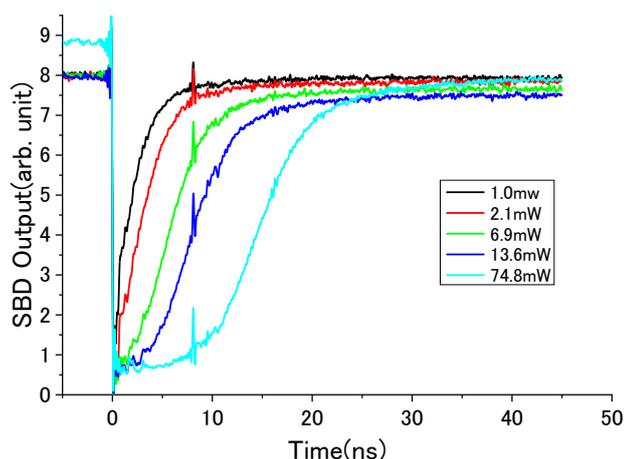


図 2 光駆動半導体シャッターによる電磁波遮蔽時間のレーザー光強度依存性

光駆動半導体シャッターの特性評価を受け、高強度テラヘルツ波励起による気相分子からの自由誘導減衰の測定を行った。実験装置の概略図を図 3 に示す。励起用レーザーには中心波長 800 nm、繰り返し周波数 1 kHz、平均出力 3 W の Spit Fire Pro を用いた。テラヘルツの発生にはレーザー波面を傾斜させ非線形光学化粧品に入射することで高強度なテラヘルツ発生が可能な Tilted Pulse Front 法を用い、おおよそ 300 kV/cm の電場強度を得た。発生した THz パルスをサンプルガスであるアセトニトリル 7–400 Pa を封入した長さ 80 cm 直径 8 cm のガスセルに入射し、サンプルガスを励起した。ガスセル透過後の THz 励起パルスを波光駆動半導体シャッターにより減衰し、励起パルス直後に発生する FID を効率的にサブハーモニックミキサーに入射し、基本波信号(LO 信号)との差周波を生成した。

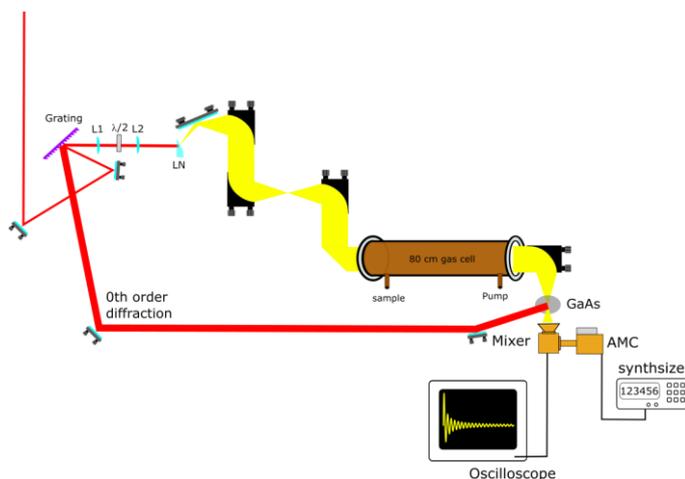


図 3 FID 計測用実験装置概略図

本研究で使用した励起用 THz パルス波 100 GHz~2.5 THz 程度の幅広い周波数成分を有するため、その全領域に渡り FID が発生する。しかし、検出に使用するミキサーやアンプには周波数特性があること、および差周波を直接記録するためのオシロスコプの帯域の関係から、全帯

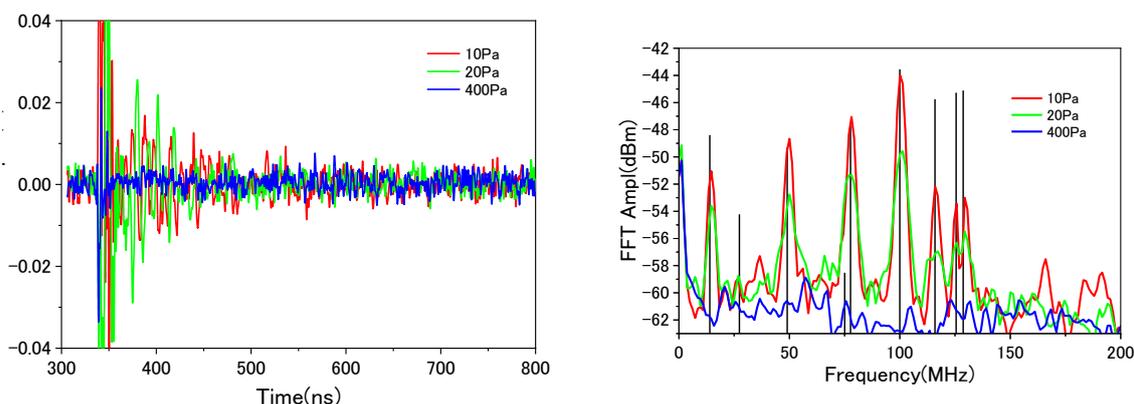


図 4 測定した時間波形とフーリエ変換により得られた周波数スペクトル

域のデータを一度に取得することは不可能である。今回は実験で用いたサブハーモニックミキサーが D-band(110–170 GHz)であったことと、IF 信号増幅用のアンプの帯域が 1 GHz であったことから、測定対象とする遷移周波数が 160 GHz 帯となるアセトニトリルの主量子数  $J=9-8$  のシリーズとし、IF 周波数が 100 MHz 付近に来るよう LO の信号を設定した。

得られた時間波形を図 4 左に示す。350 ns 付近に見られる強い信号が半導体シャッターで減衰後の励起パルス。その後、20 Pa のガス圧では 370 ns 付近から明確な減衰信号 (FID) が確認できる。一方で、ガス圧力 400 Pa では分子同士の衝突により緩和時間が非常に短くなることから、FID が励起パルス直後のみに発生するため、本測定では励起パルスと重なってしまい、FID は取得されなかった。

得られた時間波形をフーリエ変換し、16 回積算した周波数スペクトルを図 4 右に示す。図中の黒の縦線はデータベースに登録されているアセトニトリルの回転線の周波数を示している。得られたスペクトルはデータベースの遷移周波数が良い一致を示した。特に、 $J, K=9, 1-8, 1$  と  $J, K=9, 0-8, 0$  のラインは遷移周波数がそれぞれ、165565.8913 MHz と 165569.0816 MHz であり、周波数差は約 3.1 MHz であるが、そのスペクトルが明確に分離されている。また、図 4 の周波数間隔は 1.2 MHz/step であるが、最大で 500 kHz/step の周波数間隔まで測定可能であることを確認している。この結果は、一般的な機械式遅延を用いた時間領域分光法の測定周波数間隔数 GHz に比べ、4 桁の測定周波数間隔改善の達成を意味する。また、本計測では 16 回の積算においてスペクトルを十分に確認できたことから、繰返し周期 1 kHz のレーザーでは理論上では 16 ms 程度でスペクトルを識別することが可能であり、ターゲットとなる分子の吸収周波数が既知の場合、リアルタイムでガスモニターすることが可能となる。本研究によりレーザー光源に大型の物を使用したことから可搬型とはいかないが、開発目標とした数 100 kHz の分解能で、ガスのリアルタイムモニターが可能な分光システムの開発を達成した。

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計0件

〔学会発表〕 計6件（うち招待講演 0件 / うち国際学会 0件）

1. 発表者名 下野望, 古屋岳, 谷正彦
2. 発表標題 低出力ミリ波励起による気相分子からの自由誘導減衰の放射特性評価
3. 学会等名 第26回福井セミナー
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 下野望, 古屋岳, 谷正彦
2. 発表標題 低出力ミリ波励起による気相分子からの自由誘導減衰の放射特性評価
3. 学会等名 2021年度日本物理学会北陸支部定例学術講演会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 49.宮下菜月, 古屋岳, 眞田洋希, 青山直樹, 谷正彦
2. 発表標題 Xバンド導波管による長光路セルの製作と性能評価
3. 学会等名 2020年度日本物理学会北陸支部定例学術講演会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 古屋岳, 森祐揮, 眞田洋希, 堂野壱暉, 林哉汰, 北原英明, 石川裕也, 光藤誠太郎, 谷正彦
2. 発表標題 ミリ波ジャイロトロンを用いた気相分子からの自由誘導減衰測定
3. 学会等名 第28回日本赤外線学会研究発表会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 森祐揮, 古屋岳, 眞田洋希, 堂野老暉, 林哉汰, 北原英明, 石川裕也, 光藤誠太郎, 谷正彦
2. 発表標題 ミリ波ジャイロトロンを励起光源としたガス分子からの自由誘導減衰測定
3. 学会等名 日本物理学会北陸支部定例学術講演会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 下野 望, 古屋 岳, 北原 英明, 守安 毅, 谷 正彦
2. 発表標題 高強度THzパルス励起による自由誘導減衰の高分解能分光装置開発
3. 学会等名 第84回応用物理学会秋季学術講演会
4. 発表年 2023年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

-

6. 研究組織

氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考

7. 科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕 計0件

8. 本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

共同研究相手国	相手方研究機関