

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 29 年 5 月 31 日現在

機関番号：16101

研究種目：基盤研究(A) (一般)

研究期間：2014～2016

課題番号：26246031

研究課題名(和文) 周波数走査型離散フーリエ変換分光法～THz及び近赤外領域における実証と応用展開～

研究課題名(英文) Frequency-swept discrete Fourier transform spectroscopy ~demonstration and application in THz and near-infrared region~

研究代表者

安井 武史 (YASUI, TAKESHI)

徳島大学・大学院理工学研究部・教授

研究者番号：70314408

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 31,200,000円

研究成果の概要(和文)：本研究では、周期的な繰り返し現象を観測するフーリエ変換分光法において、観測時間窓と繰り返し周期とを厳密に一致させて時間波形を取得し、その時間波形をフーリエ変換することにより、無限小スペクトル分解の離散フーリエ変換スペクトルが取得可能であることを確認した。さらに、繰り返し周期の走査で離散スペクトルを高密度化することにより、フーリエ変換分光法の分光性能を大幅に向上出来ることを、テラヘルツ領域及び近赤外領域の分光計測で実証した。

研究成果の概要(英文)：In this research, we demonstrated improved spectral resolution by overcoming the time window size limitation using a mode-locked terahertz (THz) or near-infrared (NIR) pulse train as precisely periodic pulsed radiation in discrete Fourier transform spectroscopy (dFTS). Since infinitesimal resolution can be achieved at harmonic components of its repetition frequency $1/T$ when the time window size is exactly matched to the repetition period T , a combination of dFTS with a spectral interleaving technique achieves a spectral resolution only limited by the spectral interleaving interval.

研究分野：光コム計測、テラヘルツ計測、非線形光学顕微鏡

キーワード：フーリエ変換分光 テラヘルツ分光 赤外分光 ガス分析

1. 研究開始当初の背景

フーリエ変換分光法 (FTS) とは、測定信号強度の時間変化を測定してからフーリエ変換することで、周波数ごとのスペクトルを得る分光法である。従来の分散型分光法に対して、全スペクトル領域同時観測による強い信号強度、スリット不要による明るい光学系、高精度な連続スペクトル計測といった優位性を有していることから、様々な電磁波領域における代表的分光法 (パルス・フーリエ変換核磁気共鳴分光/FT-NMR、フーリエ変換赤外分光法/FT-IR、テラヘルツ時間領域分光法/THz-TDS など) として、産業分野や医療分野で幅広く使われている。

分光計測における重要な性能は、スペクトル分解 (またはスペクトル分解能) とスペクトル確度である。FTS のスペクトル分解は時間波形を観測する時間幅 (観測時間窓) の逆数によって決まる。したがって、観測時間窓を大きくすればするほどスペクトル分解は小さく (スペクトル分解能は高く) なるが、測定信号の大部分が時間的に局在している場合 (FT-IR, THz-TDS など)、観測時間窓の拡大はノイズ信号成分を増大させ、測定 SN 比を低下させる。また、周期的に繰り返す信号を観測する場合 (THz-TDS など)、設定可能な最大観測時間窓は繰り返し周期となるため、得られる最小スペクトル分解 (理論限界スペクトル分解) は繰り返し周波数となる。更に、機械式時間遅延走査を必要とする光学的 FTS では、観測時間窓の拡大に比例して、測定時間が増大する。このように、FTS において十分に大きな観測時間窓を確保し、高いスペクトル分解能を実現するのは容易でない。一方、スペクトル確度は、時間プロット (時間波形サンプリング) の精度に依存するが、機械式時間遅延走査による時間プロットの精度は概して低い。

研究代表者は、繰り返し周波数がわずかに異なるように精密制御された 2 台のフェムト秒レーザーを THz パルスの発生及び検出にそれぞれ用いることにより、THz-TDS における機械式時間遅延走査を省略し、繰り返し周期に等しい観測時間窓で THz パルス時間波形を高速測定することに世界で初めて成功した。しかし、達成されたスペクトル分解は、繰り返し周波数に留まっていた。もし、幅広く利用されている FTS のスペクトル分解能やスペクトル確度を更に向上させることが出来れば、分光分析に基づいた物質識別能力が高まり、各種応用計測の有用性向上や新規応用分野の開拓に繋がると考えられる。

2. 研究の目的

本研究では、周期的な繰り返し現象を観測する FTS において、マイクロ波周波数標準を共通のタイムベースとし、現象の繰り返し周期を正確かつ十分に安定化した上で、観測時間窓と繰り返し周期とを厳密に一致させて時間波形を取得し、その時間波形をフーリエ

変換することにより、無限小スペクトル分解 (無限大スペクトル分解能) の離散フーリエ変換スペクトルを得る。さらに、繰り返し周期を走査しながら (すなわち、離散フーリエ変換スペクトルを横ずらししながら) 計測を繰り返して、最終的に全スペクトルを重畳することにより、離散フーリエ変換スペクトルの間隙部分が補完された超微細化スペクトルを取得する。この『周波数走査型離散フーリエ変換分光法 (FS-dFTS)』により、FTS におけるスペクトル分解能の制限を解消し、理論上、無限大のスペクトル分解能を実現する。更に、超微細化スペクトルの周波数目盛りをマイクロ波周波数標準に基づいて付与することにより、スペクトル確度を大幅に向上させる。THz 領域および近赤外領域において原理検証を行い、産業・医療分野における応用展開を探る。

3. 研究の方法

時間波形 $h(t)$ を計測し、そのスペクトル波形 $H(f)$ をフーリエ変換によって取得する場合を考える。 $h(t)$ と $H(f)$ は、下記に示すフーリエ変換とフーリエ逆変換によって結ばれる。

$$H(f) = \int_{-\infty}^{+\infty} h(t) \exp(-2\pi i f t) dt \quad (1)$$

式(1)から、測定信号 $h(t)$ のある周波数成分 $H(f)$ は、測定信号 $h(t)$ と観測したい周波数信号 $\cos 2\pi f t$ の掛け算を行い、時間領域で積分することによって算出できる (図 1、実数部のみ記述)。さらに、各周波数成分に対して同様な処理を行うことにより、スペクトル波形を取得できる。ここで、時間積分領域の大きさ (観測時間窓に相当) がスペクトル分解を決定するので、スペクトル分解を小さくするためには、時間積分領域 (観測時間窓) を大きく取る必要があるが、通常は必要なスペクトル分解、測定 SN 比、測定時間、観測時間窓の技術的制限などを考慮して、有限の観測時間窓で計測が行われる。

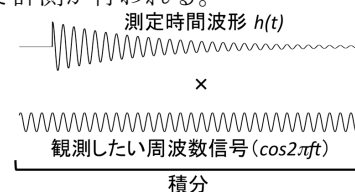


図 1 測定時間波形のフーリエ変換

次に、極めて長い緩和信号 (例えば、自由誘導減衰/FID など) を繰り返し現象として観測する場合を考える (緩和時間 > 繰り返し周期)。図 2 の例では、周期的に繰り返す異なるタイミングの 4 つの緩和信号が時間的に重なった状態となっている。このような時間的に重なった状態の信号を、1 周期の観測時間窓で観測すると、直近の緩和信号の時間領域(A)、1 つ前の緩和信号の時間領域(B)、2 つ前の緩和信号の時間領域(C)、3 つ前の緩和信号の時間領域(D) が観測時間窓に含まれることになる。この観測時間窓 (=1 周期) に含

まれる信号のフーリエ変換スペクトルを求めるためには、式1および図2より、時間領域(A), (B), (C), (D)に含まれる各緩和信号の和と観測したい周波数信号 $\cos 2\pi ft$ の掛け算を時間領域で積分すればよい (図3)。

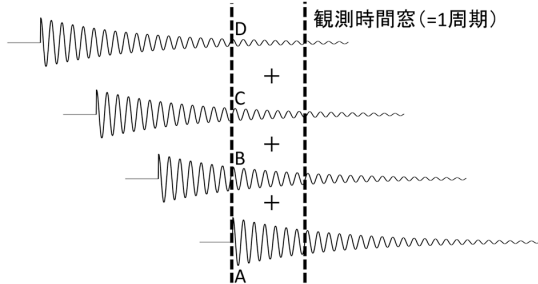


図2 繰り返し周期よりも長い緩和信号を1周期の観測時間窓で観測

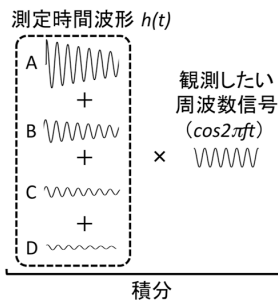


図3 1周期の観測時間窓で観測した繰り返し現象のフーリエ変換

ここで、緩和信号の繰り返し周期を正確にかつ十分に安定化した上で、その繰り返し周期と観測時間窓が厳密に一致するようにして測定すると、図4に示すように、時間領域(A), (B), (C), (D)に含まれる各信号を時間的に連続な信号として連結することが可能になる。周波数信号 $\cos 2\pi ft$ の場合も同様である。すなわち、有限の観測時間窓 (=繰り返し周期) であるにも関わらず、それよりも十分に長い緩和信号を無限長の観測時間窓 (時間積分領域) で測定することと等価になり、スペクトル分解は、理論上、無限小 (スペクトル分解能は無限大) となる。

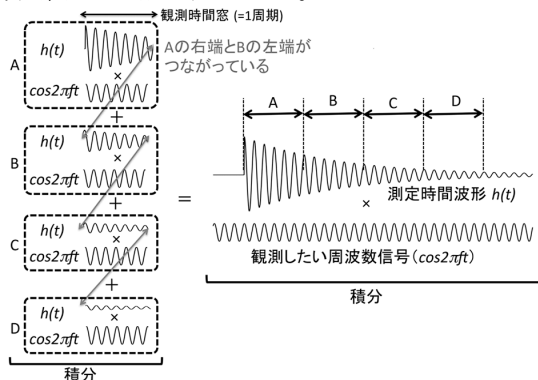


図4 部分的緩和信号の時間的接続とそのフーリエ変換

ここで、繰り返し周期 (=観測時間窓) を T とすると、無限小スペクトル分解で得られる各プロットの周波数 f_i は、図5左上段のように $1/T$ 間隔で離散分布し、次式のように表せる。

$$f_i = i/T \quad (i=1,2,\dots,n) \quad (2)$$

式(2)で、 i はプロットの次数 (整数) で、 n は時間波形のサンプリング点数である。重要なのは、各プロットがプロット間隔の平均値でなく、無限小スペクトル分解で切り出されたプロットの離散分布スペクトルであることである。しかし、そのまま分光計測に利用すると、離散分布のため、実用上のスペクトル分解はプロット間隔 (繰り返し周期の逆数 $1/T$) になる。各プロットが有する無限小スペクトル分解を有効利用するためには、各プロットの中に存在する間隙部分を補完する必要がある。そこで、繰り返し周期 T を変化させながら (すなわち、スペクトルを横ずらしさせながら) スペクトル波形を逐次取得し (図5左側)、それらを最終的に重ねて補完することにより、より狭いプロット間隔を有する超微細化スペクトルを得る (図5右側)。これは、式(3)において、繰り返し周期 T を変化させながら (n は一定)、離散的なスペクトル情報を計測することと等価である。その結果、プロット点数の増大分だけ、スペクトル分解能が向上する。また、繰り返し周期 (T) がマイクロ波周波数標準を基準として予め正確かつ十分に安定化され、その繰り返し周期と観測時間窓を厳密に一致させて測定しているため、各プロットの間隔 ($1/T$) は常に一定で、スペクトル周波数の絶対精度は極めて正確になる。その結果、スペクトル分解能の向上により周波数の読み取り精度が上がり、スペクトル確度も向上することになる。

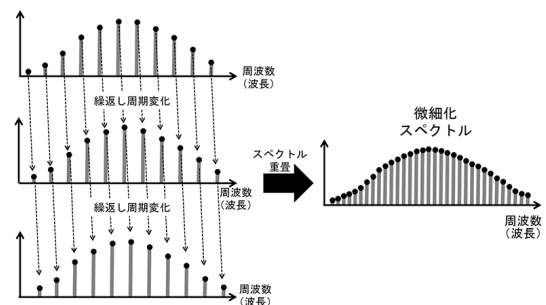


図5 繰り返し周波数走査による超微細スペクトルの取得

4. 研究成果

(1) テラヘルツ周波数走査型離散フーリエ変換分光法 (THz-FS-dFTS) の実証

まず、THz-FS-dFTS の実証実験を行った。THz-FS-dFTS 装置を図6に示す。THz-FS-dFTS で用いるモード同期THzパルス列は、キャリアフリーのモノサイクルパルス列であるので、THz発生及び検出に用いるフェムト秒パルスレーザーの繰り返し周波数 f_{rep} のみを安定化すれば、THz-FS-dFTS の実験条件を満足できる。そこで、現有のデュアル・モード同期ファイバーレーザーの f_{rep} をマイクロ波周波数標準に位相同期制御した状態で、光伝導アンテナに入射することにより、高安定なモード同期 THz パルス列を生成し

た。このモード同期 THz パルス列を用いた THz-FS-dFTS 装置を構築し、低圧ガス分光実験を行った。

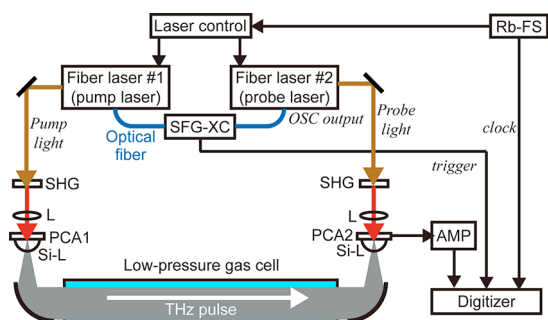


図6 THz-FS-dFTS 装置

THz-FS-dFTS の条件を満たすことにより、パルス列中の異なるパルスによって異なるタイミングで生成された過渡吸収現象の信号列を1つの連続信号として時間的に接続することが可能になるかを確認するため、低圧水蒸気ガス（圧力拡がり吸収線幅=10.6MHz）を用いた原理確認実験を行った。図7は、測定時間窓を厳密に1周期に等しくした場合と僅かにずらした場合の吸収スペクトル波形の比較を示している。測定時間窓を厳密に1周期に等しくした場合には、圧力拡がり吸収線幅に等しい鋭い吸収スペクトルが得られたが、等しくない場合にはスペクトル波形が歪んでいる様子が確認できる。これは、図4の時間的接続が不完全で、一部不連続な時間波形をフーリエ変換したためであると考えられる。更に狭線幅の低圧水蒸気ガスで評価を行ったところ、繰り返し周波数の1/50以下までスペクトル分解能を向上可能であることを確認した。

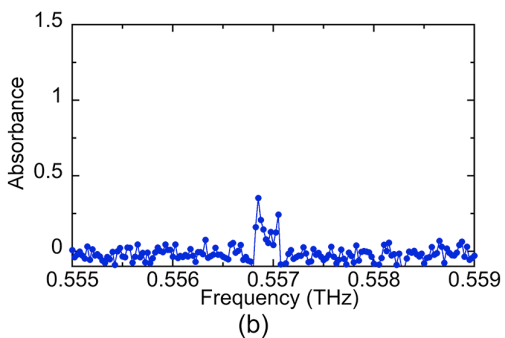
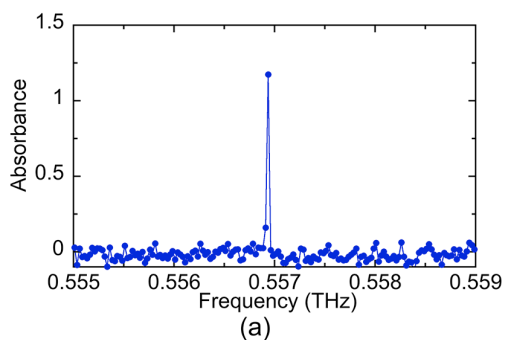
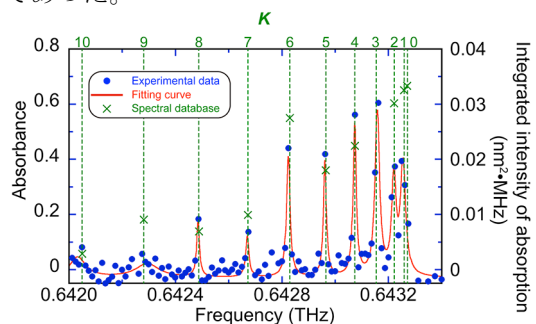


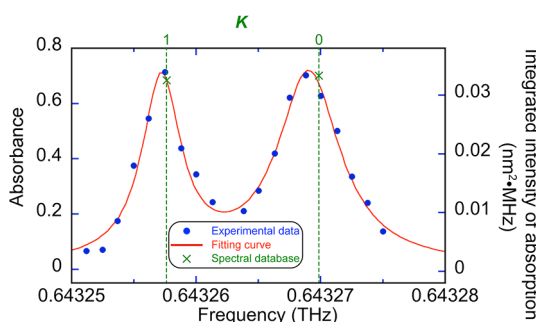
図7 (a) 時間窓=1周期と(b) 時間窓=0.9995周期の場合のTHz-FS-dFTSスペクトル。

次に、対称コマ型分子でTHz帯に超微細ス

ペクトル構造を示す低圧アセトニトリルガスの分光結果を図8に示す。MHzオーダーの微細スペクトル構造が確認できる。各吸収線ピークの周波数をスペクトルデータベースと比較したところ、そのズレは1.25MHz以内であった。



(a)



(b)

図8 アセトニトリルガスの(a)吸収スペクトルと(b)拡大吸収スペクトル。

(2) 近赤外周波数走査型離散フーリエ変換分光法 (NIR-FS-dFTS) の実証

次に、NIR-FS-dFTS の実証実験を行った。NIR-FS-dFTS で用いるモード同期光パルス列は、キャリア（搬送波）成分を内包する超短光パルス列であるので、FS-dFTS の実験条件を満足するためには、その光源である1550nm帯デュアル・モード同期Erフィバーレーザーの繰り返し周波数 f_{rep} およびキャリア・エンベロープ・オフセット周波数 f_{ceo} を十分に高い精度で安定化し、両レーザーのタイミングジッターを抑制する必要がある。そこで、産総研の周波数計測研究グループの協力のもと、狭線幅CWレーザーと高速制御を用いたレーザー制御手法により、高安定なモード同期NIRパルス列を生成した。このモード同期NIRパルス列を用いたNIR-FS-dFTS装置を構築し、Fabry-Perot共振器の特性評価に応用した(図9)。

Fabry-Perot共振器の計測を行ったところ、フリースペクトルレンジ566MHzごとに線幅2.2MHzの縦モード共鳴が観測され、 f_{rep} で制限される通常のFTSの分解能48MHzよりも高い分解能を実現できていることを確認した(図10)。これらの結果は、キャリア（搬送波）成分を内包する超短光パルス列であっても、FS-dFTSの条件を厳密に満たすことにより、パルス列中の異なるパルスによって異なるタイミングで生成された過渡現

象の信号列を1つの連続信号として時間的に接続することが可能であり、離散フーリエスペクトルの間隙部分をギャップレス化することにより、フーリエ変換赤外分光法の大規模な高精度化が可能であることを示している。

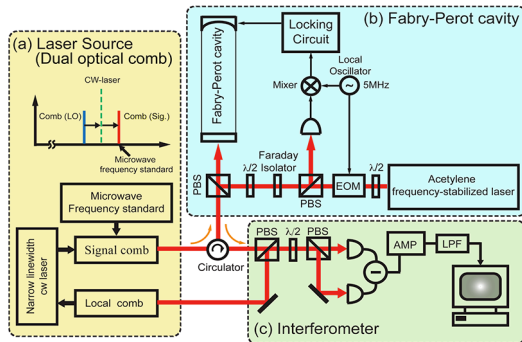


図9 NIR-FS-dFTS 装置

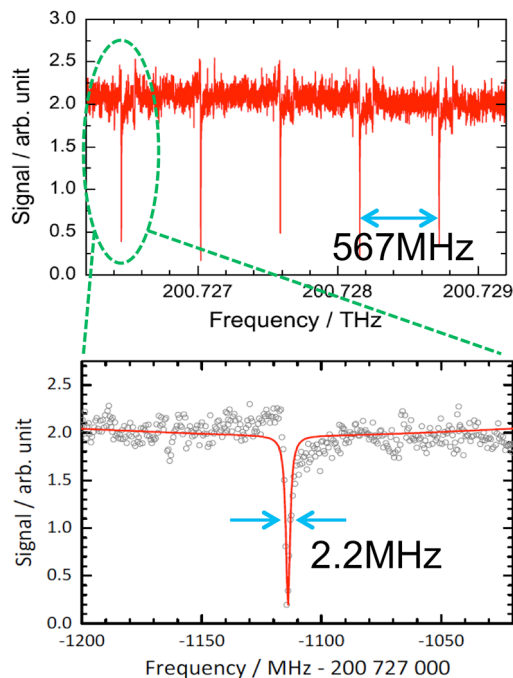


図10 Fabry-Perot 共振器の分光計測

(3) テラヘルツ周波数走査型離散フーリエ変換分光法 (THz-FS-dFTS) を用いた煙混在ガスの実時間濃度モニタリング

THz 波は、極性気体分子の回転遷移による吸収スペクトルが現れる特徴的な周波数帯に位置し、THz 波長とエアロゾルの粒子サイズの関係からエアロゾルの影響を受け難いという特徴を有していることから、エアロゾル混在ガスの分析手段として期待されてきた。THz 領域にひしめきあうように吸収線が存在している各種気体分子を正確に識別し定量するためには、極めて高いスペクトル精度とスペクトル分解能を有し、THz 領域を全て対応できる分光法が必要であるが、従来法ではこれらの性能を実時間計測で実現するのが困難であった。

THz-FS-dFTS の燃焼過程モニタリングへの応用可能性を評価するため、煙が混在した状況下におけるガス濃度をリアルタイムでモニタリングした。ルビジウム周波数標準を基準とした極めて正確なテラヘルツ周波数スケールを広帯域スペクトルに付与し、その周波数スケールを、THz-FS-dFTS で高速に読み出すことにより、高い分光性能 (高精度、高分解能、広帯域) と、リアルタイム性 (測定レート 1Hz) を両立することが可能になる。図6に示した実験装置を用いて、アセトニトリルガスの計測を行った。アセトニトリルガスは、星間物質/ナイロン繊維不完全燃焼ガス/VOC ガス/食道ガン患者呼気などと関連しており、その分光分析は重要である。ここでは、THz-FS-dFTS に加えて、広帯域 THz スペクトル内に存在する数百本に及ぶ吸収線群を考慮したマルチピーク解析モデルを適用することにより、煙が充満した環境下においてサンプルガス (アセトニトリル) 濃度を検出限界 200ppm で動的モニタリングすることができた (図11)。

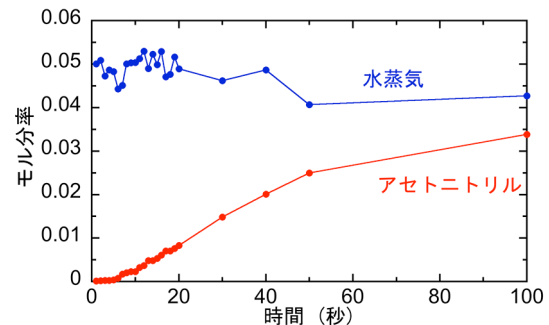


図11 Fabry-Perot 共振器の分光計測

THz-FS-dFTS は、産業分野において燃焼過程の効率化や環境負荷の軽減、火災現場の閉鎖空間における引火性ガスや有毒ガスによる二次災害予防、大気環境汚染のモニタリングに役立つと期待される。

5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文] (計8件)

- ① (他 7 名, 7/9 番目) T. Iwata, T. Yasui, "Dynamic terahertz spectroscopy of gas molecules mixed with unwanted aerosol under atmospheric pressure using fibre-based asynchronous-optical-sampling terahertz time-domain spectroscopy," *Sci. Rep.*, Vol. 6, art. 28114 (2016). 【査読有】 DOI:10.1038/srep28114
- ② (他 9 名, 7/11 番目) T. Iwata, T. Yasui, "Terahertz frequency-domain spectroscopy of low-pressure acetonitrile gas by a photomixing terahertz synthesizer referenced to dual optical frequency combs," *J. Infrared, Millimeter, and Terahertz Waves*, Vol. 37,

pp. 903-915(2016). 【査読有】
DOI:10.1007/s10762-016-0277-6

- ③ (他 7 名, 8/9 番目) T. Iwata, T. Yasui, "Real-time determination of absolute frequency in continuous-wave terahertz radiation with a photocarrier terahertz frequency comb induced by an unstabilized femtosecond laser," *J. Infrared, Millimeter, and Terahertz Waves*, Vol. 37, pp. 473-485 (2016). 【査読有】
DOI:10.1007/s10762-015-0237-6
- ④ (他 4 名, 5/6 番目) M. Hashimoto, and T. Yasui, "Near-infrared broadband dual-frequency-comb spectroscopy with a resolution beyond the Fourier limit determined by the observation time windows," *Opt. Express*, Vol. 23, pp. 33184-33193 (2015). 【査読有】
DOI:10.1364/OE.23.033184
- ⑤ (他 6 名, 1/8 番目) T. Yasui, M. Hashimoto, "Super-resolution discrete Fourier transform spectroscopy beyond time window size limitation using precisely periodic pulsed radiation" *Optica*, Vol. 2, pp. 460-467 (2015). 【査読有】
DOI:10.1364/OPTICA.2.000460
- ⑥ (他 8 名, 1/8 番目) T. Yasui, T. Iwata, "Real-time absolute frequency measurement of continuous-wave terahertz radiation based on dual terahertz combs of photocarriers with different frequency spacings," *Opt. Express*, Vol. 23, pp. 11367-11377 (2015). 【査読有】
DOI:10.1364/OE.23.011367
- ⑦ (他 10 名, 1/8 番目) T. Yasui, T. Iwata, "Adaptive sampling dual terahertz comb spectroscopy using dual free-running femtosecond lasers," *Sci. Reports*, Vol. 5, art. 10786 (2015). 【査読有】
DOI:10.1038/srep10786
- ⑧ (他 3 名, 1 番目) T. Yasui, "Phase-slope and phase measurements of tunable CW-THz radiation with terahertz comb for wide-dynamic-range, high-resolution, distance measurement of optically rough object," *Opt. Express*, Vol. 22, pp. 17349-17359 (2014). 【査読有】
DOI:10.1364/OE.22.017349

[学会発表] (計 3 6 件)

- ① T. Yasui, "Dual-comb spectroscopy in the THz region," *Light, Energy and the Environment Congress/Fourier Transform Spectroscopy*, 2016/11/17, Leipzig (Germany). 【国際学会招待講演】
- ② T. Yasui, "Gapless Dual THz Comb Spectroscopy", 41st International

Conference on Infrared, Millimeter, and Terahertz Waves, 2016/9/26, Copenhagen (Denmark). 【国際学会招待講演】

- ③ T. Yasui, "Super-resolution discrete Fourier transform spectroscopy beyond time window size limitation using precisely periodic THz pulse train," *Energy Materials Nanotechnology Meeting on Terahertz*, 2016/5/17, San Sebastian (Spain). 【国際学会招待講演】
- ④ T. Yasui, "Adaptive sampling dual THz comb spectroscopy using unstabilized dual fs lasers," 3rd International Symposium on Microwave/Terahertz Science and Applications, 2015/7/2, 沖縄科学技術大学院大学(沖縄県・国頭群). 【国際学会招待講演】
- ⑤ T. Yasui, "Gapless dual THz comb spectroscopy," *OSA Optical Sensors*, 2014/7/31, Barcelona (Spain). 【国際学会招待講演】

上記以外に、国内学会招待講演 7 件、国際学会 1 0 件、国内学会 1 4 件

[その他]

ホームページ等

<http://femto.me.tokushima-u.ac.jp>

6. 研究組織

(1)研究代表者

安井 武史 (YASUI, Takeshi)
徳島大学・大学院理工学研究部・教授
研究者番号：7 0 3 1 4 4 0 8

(2)研究分担者

岩田 哲郎 (IWATA, Tetsuo)
徳島大学・大学院理工学研究部・教授
研究者番号：5 0 3 0 4 5 4 8

橋本 守 (HASHIMOTO, Mamoru)
北海道大学・大学院情報科学研究科・教授
研究者番号：7 0 2 3 7 9 4 9

木戸口 善行 (KIDOGUCHI, Yoshiyuki)
徳島大学・大学院理工学研究部・教授
研究者番号：7 0 2 9 4 7 1 7

埴淵 昌毅 (HANIBUCHI, Masaki)
徳島大学・大学院医歯薬学研究部 (医学系)・准教授
研究者番号：8 0 3 3 5 7 9 4