テラヘルツ周波数コムの観測と分光計測への応用

弥永 祐樹¹, 謝 宜達¹, 坂口 良幸¹, 横山 修子^{1,2}, 稲場 肇³, 美濃島 薫³,
荒木 勉¹, 安井 武史^{1,4}

¹大阪大学大学院 基礎工学研究科 (〒560-8531 豊中市待兼山町1-3)

²日本マイクロ光器 (〒610-1104 京都市西京区大枝中山町2-20)

³産業技術総合研究所 計測標準研究部門 (〒305-8563 茨城県つくば市梅園1-1-1)

⁴徳島大学大学院 ソシオテクノサイエンス研究部 (〒770-8506 徳島市南常三島2-1)

Observation of Terahertz Frequency Comb and Application for Spectroscopy

Yuki IYONAGA,¹ Yi-Da HSIEH,¹ Yoshiyuki SAKAGUCHI,¹ Shuko YOKOYAMA,^{1,2}
Hajime INABA,³ Kaoru MINOSHIMA,³ Tsutomu ARAKI,¹ and Takeshi YASUI^{1,4}

¹Graduate School of Engineering Science, Osaka University, 1-3 Machikaneyama, Toyonaka, Osaka 560-8531

²Micro Optics Co., Ltd., 2-20 Oe-Nakayama, Nishikyo, Kyoto 610-1104

³National Metrology Institute of Japan, National Institute of Advanced Industrial Science and Technology
1-1-1 Umezono, Tsukuba, Ibaraki 305-8563

⁴Institute of Technology and Science, University of Tokushima, 2-1 Minami-Josanjima, Tokushima 770-8506

(Received March 21, 2012)

We observed the hyperfine-structured spectrum of a terahertz (THz) frequency comb with asynchronous-optical-sampling THz time-domain spectroscopy by extending the measured time window of the pulsed THz electric field by up to ten pulse periods. The observed THz comb mode, having a linewidth of 25 MHz and a frequency interval of 250 MHz, can be used as a precise and accurate frequency marker for broadband THz spectrum because it is traceable to a microwave frequency standard via laser control. We further demonstrated THz spectroscopy of sugar tablets and low-pressure water vapor based on THz comb, indicating that the proposed method enables high-accuracy, high-resolution, and broadband THz spectroscopy.

Key Words: Terahertz frequency comb, Asynchronous optical sampling, Spectroscopy, Traceability, Frequency metrology

1. はじめに

テラヘルツ (THz) 分光に基づいたセンシング技術は、THzテクノロジーの中核技術として期待されている。しかし、従来のTHz分光計では、周波数スケールの不確かさが保証されていないため、同一サンプルを異なるTHz分光計で計測した場合、装置毎にTHzスペクトル形状が異なるといった問題が発生する可能性がある。このような問題は、THz分光センシングを国内外の産業応用分野で幅広く展開していく上で足かせとなる。THz分光センシングが、常に普遍的な分析能力を発揮するためには、取得スペクトルの周波数スケールが国家周波数標準にトレサブルである必要があるが、現状はこのようなトレサビリティ体制が整備されていない。

フェムト秒パルスレーザー光を光伝導アンテナ (PCA: Photoconductive Antenna) や非線形光学結晶に照射すると、モード同期周波数 f の逆数に等しい周期のモード同

期THzパルス列が時間領域で発生する。このようなモード同期THzパルス列は、周波数軸上ではモード同期周波数の間隔で並ぶ櫛状のスペクトル形状を示す。このスペクトル構造をTHzコムと呼ぶ^{1,2)}。THzコムは、多数のCW-THz波の集合体と見なすことが出来るので、THzパルスの広帯域スペクトル特性とCW-THz波の狭スペクトル線幅を併せ持つ。さらに、マイクロ波周波数標準から合成された基準周波数信号に、レーザー光のモード同期周波数を位相同期することで、THzコムを構成する各周波数モードの絶対周波数を確定させることができる。したがって、このTHzコムをTHz分光計測における周波数目盛りとして利用できると、「高確度」「高分解能」「広帯域スペクトル」を併せ持つ究極のTHz分光計が実現できる可能性がある。我々は、このようなTHzコムの微細スペクトル構造を正確に計測する手段として、非同期光サンプリング式THz時間領域分光法 (ASOPS-THz-TDS: Asynchronous optical sampling THz time-domain spectroscopy)

に着目した^{3,4)}。従来のASOPS-THz-TDSでは、単一THzパルスの電場時間波形を取得しフーリエ変換によってTHz連続スペクトルを得ていた。ここで、測定時間窓を大幅に拡張すれば、THzパルス列の電場時間波形の取得が可能になり、そのフーリエ変換からTHzコムのスペクトルを得ることが出来る(時間窓拡張型ASOPS-THz-TDS)。本論文では、時間窓拡張型ASOPS-THz-TDSを用いたTHzコムの観測とその分光計測への応用について報告する。

2. 時間窓拡張型ASOPS-THz-TDS

THzパルスを用いた代表的なTHz分光法であるTHz時間領域分光法(THz-TDS)では、時間遅延走査用機械ステージの移動ストロークの制限から、通常、単一のTHzパルスの電場時間波形を取得する(Fig. 1 (a)左側)。この電場時間波形をフーリエ変換することにより、振幅および位相のフーリエ・スペクトルを取得することが可能になるが、単一のTHzパルスではフーリエ変換によるスペクトル形状は連続的であり周波数コム特有の形状は観測されない(Fig. 1 (a)右側)。一方、もしTHz電場時間波形の測定時間窓がパルス周期よりも十分に大きくすることが出来れば、複数のTHzパルスから構成されたTHzパルス列の電場時間波形が観測されるであろう(Fig. 1 (b)左側)。一定周期のモード同期THzパルス列をフーリエ変換すると、周波数領域ではパルス周期の逆数、すなわちレーザー・モード同期周波数の間隔でスペクトル変調がかかり、THzパルス列を構成するパルス数が増えるにつれて変調が深くなる(Fig. 1 (b)右側)。その結果、THzコムの超微細スペクトル構造の観測が可能になる。しかし、従来のTHz-TDSでTHzパルス列の電場時間波形を取得するためには、数メートルから数十mの機械ステージを用いた時間遅延走査が必要となり、現実的に実現不可能である。

そこで、我々が着目したのがASOPS-THz-TDSである^{3,4)}。この方法では、マイクロ波周波数標準から合成された2つの基準周波数 f_1 、 f_2 と2台のフェムト秒レーザーのモード同期周波数を位相同期することにより、

Fig. 1 (a) Temporal waveform and frequency spectrum of a single THz pulse and (b) consecutive THz pulses.

モード同期周波数をわずかに異なるように制御する(モード同期周波数差 $=\Delta f=f_1-f_2$) (Fig. 2 (a))。各々のレーザー光をTHz発生用ポンプ光とTHz検出用プローブ光に用いると、パルス周期がわずかに異なるので、THzパルス(モード同期周波数 f_1)とプローブ光(モード同期周波数 f_2)がTHz検出素子で重なるタイミングがパルス毎に自動的にずれていき、高速サンプリングされる(Fig. 2 (b))。その結果、サブピコ秒オーダーのTHzパルス電場時間波形の時間スケールを、任意の時間スケール拡大率 $[=f_1/\Delta f]$ で拡大できる。マイクロ秒オーダーまで時間スケールが拡大されたTHzパルス時間波形は、汎用オシロスコープで実時間測定できるので、もはや機械式時間遅延ステージが不要となる。その結果、測定時間窓に関する制限が解消され、任意の数のTHzパルス列の電場時間波形が取得できる。

3. 基本特性評価

デュアル・フェムト秒ファイバレーザー(パルス幅 50 fs, 平均パワー 500 mW, 中心波長 1550 nm, $f_1=250,000,000$ Hz, $f_2=250,000,050$ Hz, $\Delta f=50$ Hz) の出力光を非線形光学結晶で波長変換した後、ダイポール型

Fig. 2 (a) Schematic diagram of ASOPS-THz-TDS and (b) timing chart of THz pulse and probe pulse at THz detector.

PCA(光伝導膜:低温成長GaAs薄膜)を用いてTHz-TDS光学系を構築した⁴⁾。ASOPS-THz-TDSの原理に基づいて、時間スケールがRF領域まで拡大された電流信号がTHz検出用PCAから出力されるので、電流電圧変換後、その時間波形を高速デジタイザーで取得した。

Fig. 3 (a)は、測定時間窓40 nsで取得した電場時間波形を示しており、パルス周期4 nsで10連のTHzパルス列が確認できる。従来のTHz-TDSで同様な時間波形を取得するためには、6 mに及ぶ機械式時間遅延走査が必要になる。Fig. 3 (b)は、1番目のTHzパルスのメインピーク付近(1505 ps~1520 ps)を拡大した電場時間波形であり、サブピコ秒オーダーの詳細なTHz電場の時間変化が確認できる。次に、Fig. 3 (a)の10連THzパルス列の電場時間波形をフーリエ変換することによって取得した振幅スペクトル(灰色)がFig. 3 (c)である。スペクトル波形の内部がベタに塗り潰されているのは、実際には1万本にも及ぶ周波数モード列がモード同期周波数間隔で整然と分布しているからである。比較のため、単一THzパルスの電場時間波形(測定時間窓=4 ns)をフーリエ変換することによって得られたTHz連続スペクトル(黒色)もFig. 3 (c)に示す。THzコムスペクトル(灰色)の包絡線とTHz連続スペクトル(黒色)の形状は良く一致しており、このことはパルス周期(4 ns)以内でのTHzパルスとサンプリング光の時間遅延走査におけるジッターがないことを示している。さらに、THzコム・スペクトルの内部構造を確認するため、0.4 THz付近の周波数レンジを拡大して示したのがFig. 3 (d)である。線幅25 MHzの周波数モード列が、250 MHzの周波数間隔で分布している様子が確認できる。周波数間隔はレーザー・モード同期周波数によって決定されており、線幅は測定時間窓の逆数によって決まっている。

4. 分光計測への応用

THzコムを用いた分光センシングの有用性を確認するため、ここではTHz指紋スペクトルを示す糖類および気体分子の分光計測を行った。

医薬品や農薬の多くは、各種の結晶構造に由来する特徴的なTHz指紋スペクトルを示す上に、結晶性変化もスペクトルに敏感に反映されることから、薬品類の新しい分析手段としてTHz分光が期待されている。ここでは、糖類(D-マルトースまたはラクトース)25 mgをホワイトポリエチレン粉末75 mgと混合し、錠剤(直径10 mm, 厚さ1 mm)にしたものをサンプルに用いた。Fig. 4 (a)は、マルトース錠剤を透過後の振幅スペクトル(灰色)を示している。比較のため、参照錠剤(ホワイトポリエチレン粉末100 mg)透過後の振幅スペクトル(黒色)も合わせて示している。両者の比較から、1.1 THzおよび1.6 THz付近に吸収が確認できる。Fig. 4 (b)は、ラクトース錠剤および参照錠剤を透過後の振幅スペクトルの比較(灰色および黒色)を示しており、0.5 THz付近と1.4 THz付近の吸収が確認できる。これらの吸収線は、先行研究⁵⁾で報告されたTHz指紋スペクトルと良く一致

しており、本手法の有用性を示していると言える。本手法の高スペクトル分解能特性を利用することにより、THz指紋スペクトルの形状をより繊細に取得することが可能になるので、THz指紋スペクトルに基づいた物質識別能の向上に貢献すると期待される。

Fig. 3 Temporal waveform of electric field in (a) 10 consecutive THz pulses (time window = 40 ns) and (b) the first THz pulse (time window = 15 ps). (c) Comparison of amplitude spectrum between THz comb spectrum and continuous THz spectrum. (d) Detailed spectrum of THz comb around 0.4 THz.

Fig. 4 Amplitude spectra of the pulsed THz electric field after passing through (a) D-maltose tablet and (b) lactose tablet (gray color). For comparison, amplitude spectra of the pulsed THz electric field after passing through reference tablet are indicated as a black color.

THz領域は、大気中に存在する構成原子数の少ない気体分子の回転遷移に伴う様々な吸収線が現れる特徴的な周波数帯でもある。THz領域にひしめきあうように存在している様々な気体分子を詳細に識別し定量するために、極めて高いスペクトル確度とスペクトル分解能を有し、THz領域をフルカバー可能な分光法が望まれている。ここでは、低圧状態の水蒸気をサンプルに用いて、ガス分析における本手法の有用性を評価した。水蒸気は、回転遷移に伴う多くの吸収線をTHz領域に示すことが知られているが、 $1_{10} \leftarrow 1_{01}$ 遷移による吸収線(周波数0.557 THz)を計測した。水蒸気と窒素の混合気体をガスセル(全長=500 mm, 直径=40 mm)に封入し、それぞれの圧力を1.5 kPaおよび17 kPaに設定した。この圧力条件下における水蒸気の圧力拡がり吸収線幅は1.5 GHz程度である。Fig. 5は、振幅スペクトルを示しており、0.557 THz付近にシャープな吸収線が確認できる。観測された吸収線のスペクトル幅は1.5 GHzであり、予測される圧力拡がり吸収線幅と良く一致している。また、観測された吸収線の中心周波数は0.556935999 THzであり、こちらもNASAデータベース文献値(=0.556936002 THz, Fig. 5の点線)⁵⁾と良く一致している。

Fig. 5 Amplitude spectrum of absorption line caused by rotational transition of $1_{10} \rightarrow 1_{01}$ in low-pressure water vapor.

5. まとめ

本論文では、「高確度」「高分解能」「広帯域スペクトル」を併せ持つTHz分光法を実現する手段としてTHzコムに着目し、時間窓拡張型ASOPS-THz-TDSによりTHzコムの超離散マルチ・スペクトル構造を観測した。観測されたTHzコムは、スペクトル帯域2 THz, コム間隔250 MHz, コム線幅25 MHzを有していた。さらに、THzコムの分光センシングへの応用例として、糖類および気体分子のTHz分光計測を行い、その有用性を確認した。本手法で最も重要な点は、THzスペクトルの周波数目盛りとして用いているTHzコム・モードの絶対周波数が、レーザー制御を介して、マイクロ波周波数標準(今回はルビジウム原子時計)にトレーサブルなことであり、これにより 10^{-5} 程度の不確かさで絶対周波数を付与することが可能となっている。このように、周波数スケールが周波数標準によって保証されているTHz分光法はこれまで報告されておらず、THz分光センシングの高度化に貢献すると期待される。

本研究の一部は、(独)科学技術振興機構(JST)の研究成果展開事業－産学共創基礎基盤研究プログラム、および大阪大学科学教育機器リノベーションセンターの革新的研究教育基盤機器開発整備事業の支援によって行われた。

参考文献

- 1) T. Yasui, Y. Kabetani, E. Saneyoshi, S. Yokoyama, and T. Araki: Appl. Phys. Lett. **88** (2006) 241104.
- 2) T. Yasui, S. Yokoyama, H. Inaba, K. Minoshima, T. Nagatsuma, and T. Araki: IEEE J. Selected Topics in Quantum Electron. **17** (2011) 191.
- 3) T. Yasui, E. Saneyoshi, and T. Araki: Appl. Phys. Lett. **87** (2005) 061101.
- 4) T. Yasui, M. Nose, A. Ihara, K. Kawamoto, S. Yokoyama, H. Inaba, K. Minoshima, and T. Araki: Opt. Lett. **35** (2010) 1689.
- 5) M. Schirmer, M. Fujio, M. Minami, J. Miura, T. Araki, and T. Yasui: Biomed. Opt. Express **1** (2010) 354.
- 6) H. M. Pickett, R. L. Poynter, E. A. Cohen, M. L. Delitsky, J. C. Pearson, and H. S. P. Muller: J. Quantum Spectrosc. & Rad. Transfer **60** (1998) 883.