

テラヘルツ分光法



おがわ・ゆういち
岡山大学大学院農学研究科
修士課程修了。ヤンマー農
機(株)に勤務。理化学研究所
工学基盤研究部研究協力員、
同所川瀬独立主幹研究ユニ
ット研究員、東北大学大学院
農学研究科寄附講座准教授
を経て、現在、京都大学大
学院農学研究科准教授。
博士（農学）

小川 雄一

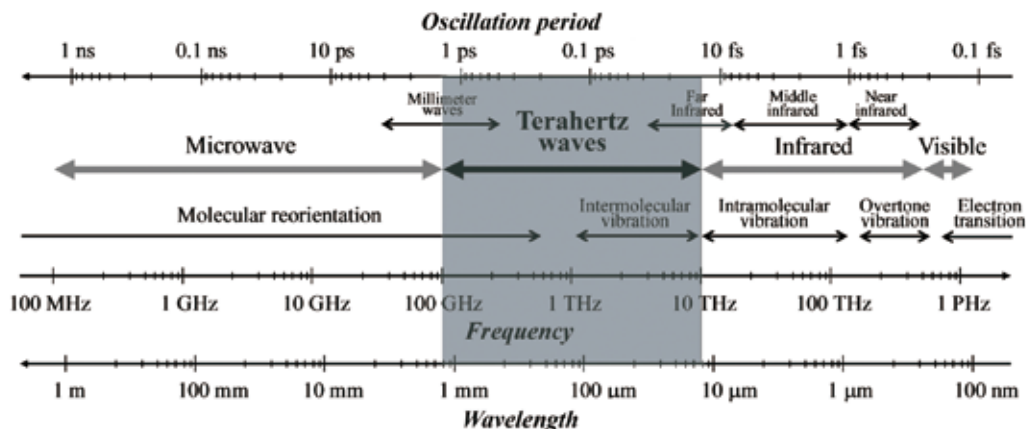
● 1. はじめに ●

光波と電波の間に位置する電磁周波数帯にテラヘルツ光（もしくはテラヘルツ波）と呼ばれる領域がある。具体的には、概ね100 GHz から10 THz（波長では 3 mm から30 μm ）までの電磁周波数帯を指す（第1図）。（0.3 THz から10 THz とする説もある）

古くは遠赤外やサブミリ波と呼ばれて研究が行われていたが、この帯域は光波側から見るとエネルギーが低く、電波側から見ると周波数が高いため技術的に発生や検出が難しいという理由から、他の電磁周波数帯と比べて応用開拓が遅れていた。近年の光技術の進展により、レーザーの波長変換

技術や超短パルスレーザー技術によってテラヘルツ光を発生させることが可能となり、一方で半導体技術の高周波化により小型で簡便な固体デバイス発振器を用いて研究を行える状況にある。

通常、光はさまざまなものに吸収され、その吸収特性の波長依存性から分光学的に物質の定量・定性分析が可能である。電波に対しては、逆に多くの物質は吸収が少なく、透過性が高くなる傾向がある。例えば、小麦粉などに見られる粒子径が数十マイクロメートル程度の粉粒体は、その粒子サイズが波長と同程度になると散乱しやすく、結果的に不透明になりがちであるが、さらに波長の長いテラヘルツ光やミリ波帯の電磁波に対しては散乱が少なくなり、透過しやすくなる。また、紙



第1図 テラヘルツ波とは¹⁾

やプラスチック、セラミックスなど極性を持たない物質も透過性を持つが、糖やアミノ酸など比較的 low molecular weight の微結晶粉末は、テラヘルツ帯で固有の吸収ピークを持つ。そのため、適度な透過性と物質固有の吸収ピークが観測されるテラヘルツ光の応用可能性の1つとして、非破壊検査が挙げられている。

本稿では非破壊評価技術概論の1編として、テラヘルツ分光法を紹介する。非破壊検査を考える際、この分光法は2つの意味を持つ。1つは包装材料などにおいて、どの周波数のテラヘルツ光が透過しやすいかを知ることであり、もう1つは、検出対象物の吸収ピークを把握することである。この両方を活用することで、非破壊検査に適した最も効果的な周波数帯を決定することができる。ここでは紙面の都合上全ての分光法を紹介することはできないが、代表的な2つのテラヘルツ分光法を解説するとともに、それらを利用した非破壊検査の応用研究事例を紹介し、読者にテラヘルツ分光技術のイメージを掴んでいただきたいと思います。

● 2. テラヘルツ帯の分光情報²⁾ ●

テラヘルツ帯は赤外領域よりもエネルギーが低く、分光学的には水素結合やファンデルワールス力に支配される弱い結合の振動モードが含まれる。そのため、タンパク質などの巨大分子の低振動モードといった分子構造そのものに関する情報が得られる。赤外分光法でタンパク質を調べる場合、アミド結合に由来する官能基の振動モードを観測することがあるが、テラヘルツ帯ではこのような官能基の情報ははっきりと現れず、タンパク質全体の大域分子間振動やねじれ振動、水素結合などが重なり、ブロードな吸収スペクトルが現れる。

アミノ酸や糖といった比較的 low molecular weight な微結晶粉末は、特徴的な吸収ピークが観測される³⁾。官能基の情報が多い赤外域と異なり、分子種の結晶構造に敏感で、水和することで結晶構造が変化すると吸収スペクトル全体が大きく変化する⁴⁾。つま

りテラヘルツ帯の吸収ピークは、分子間の振動モードであり、それは結晶多形に大きく依存する。また、包装に使われるプラスチックは、比較的透過性が高く、薄いフィルムであればほとんど透過する。紙は紙質などによって異なるが、概ね長波長側で透過率が高くなる。

一方、極性を持つ物質はテラヘルツ帯で大きな吸収を持つ。従って液体の水や水蒸気は、テラヘルツ帯において吸収の大きな物質である。気体では分子の回転遷移がはっきり観測され、ドップラー幅と圧力幅に支配される急峻な吸収ピークが数多く現れ、液体の水ではブロードな吸収スペクトルが現れる。具体的には、波長 $300\ \mu\text{m}$ ($= 1\ \text{THz}$) における室温の水の吸収係数は約 $200\ \text{cm}^{-1}$ もの大きな値をとり、この値は厚さ $100\ \mu\text{m}$ の水で透過強度が約10分の1に減衰することを意味する。つまりテラヘルツ光は、水を多く含む物質や食品はほとんど透過することはできない。逆にいうと、テラヘルツ光は水に大変敏感である。先述の通り、固体の糖やアミノ酸はテラヘルツ帯で吸収ピークが観察されるが、水溶液になるとこれらのピークは消失する。これはこの吸収ピークが分子間振動モードに由来するためであり、水に溶解することで分子がバラバラになるためである。

少し本稿の趣旨から話は逸れるが、液体中の水分子は、近隣の水分子と水素結合を生成することが知られている。分子動力学計算の結果から、水分子間の水素結合の生成消滅時間はピコ秒 ($10^{-12}\ \text{s}$) であることが知られており、これはテラヘルツ光の電場のサイクルに相当する。そのため、テラヘルツ分光から水の水素結合の様子を知ることができ、水溶液中の溶質に水和する分子数についてまで議論することも可能である⁵⁾。

● 3. テラヘルツ分光法⁶⁾ ●

3-1) テラヘルツ時間領域分光法
(THz Time-Domain Spectroscopy, THz-TDS)
電圧を印加している発生素子 (光伝導アンテナ)

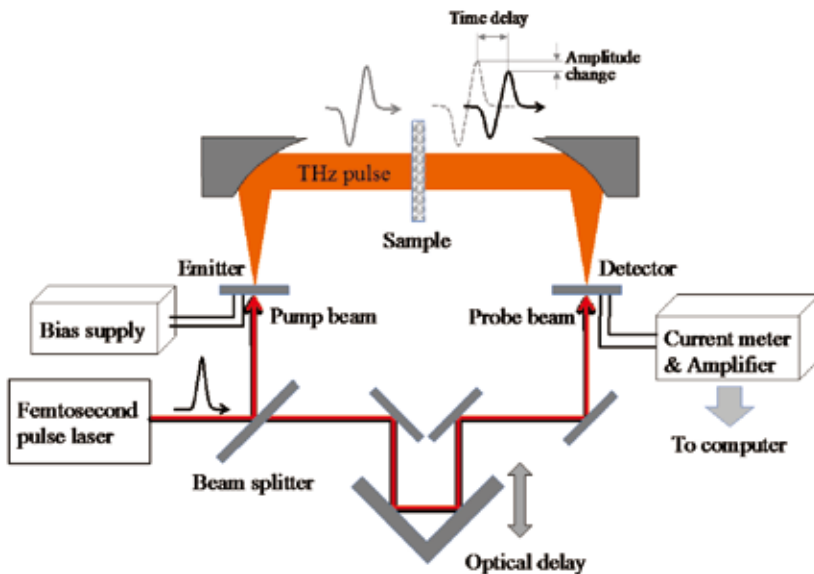
にフェムト秒レーザーを照射すると、瞬間的な光伝導度の変調で電流パルスが生じ、その電流パルスによる双極子放射でテラヘルツパルスが発生する。検出は逆過程で行われ、テラヘルツパルスが光伝導アンテナに当たっている間、フェムト秒レーザーパルスが到達した瞬間にのみテラヘルツ電場に比例した電流が流れるため、この電流値を計測することでテラヘルツ光を検出できる。このような特殊な計測手法が用いられている理由は、テラヘルツ光の電場パルスがピコ秒オーダーの電場周期を持った電磁波であり、この波形を計測できるほど速いサンプリングレートを持った計測器は入手が困難だからである。そこでこの分光法では、フェムト秒レーザーを分岐させ、検出器側の光路

に遅延を設けることで、サンプリングのタイミングをずらし、テラヘルツ光の電場パルスの波形を丸ごと計測する⁷⁾。得られたピコ秒オーダーの電場パルス波形をフーリエ変換すると、電場強度の周波数スペクトルを得ることができ、それを自乗することでパワーの周波数スペクトルとなる。サンプルとリファレンスの両方で周波数スペクトルを得た後、サンプルをリファレンスで除したものが透過率スペクトルとなる。

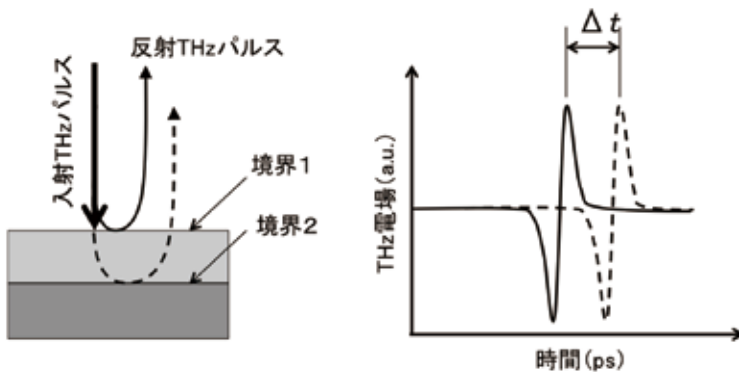
第2図の方式は電場パルスそのものを計測しているため、サンプルを透過することによる電場の減衰と位相の遅れを同時に計測できることから、サンプルの複素屈折率の実部と虚部を独立に計測できることを特徴とする。この実部は屈折率を表し、虚部は消衰係数と呼ばれる物性値であり、ここから吸収係数や反射係数などを導出できる。

また、この方式はテラヘルツ光の電場波形を直接計測するため、超音波のエコーのような測定も可能である(第3図)。例えば、塗装面のように多層になっている場合、テラヘルツ光は強度の許す限り各層から反射が返ってくる。このとき、ピコ秒程度の時間パルス幅を有するテラヘルツパルスは、各層から実効的な光路差分の時間遅れを持って検出されることとなる。つまり、各層の屈折率が既知であれば、各パルスの時間間隔(Δt)から試料の厚さや欠陥部位⁸⁾を見つけ出すことができる。

3-2) 波長可変光源による分光法
非線形光学結晶に近赤外レーザーを入射したり、2台のレーザーの差周波を利用して波長変換を行うとテラヘルツ光を発生させることができる。このとき、励起レーザーや波長変換の方式によって発生するテラヘ



第2図 一般的な THz-TDS の構成



第3図 反射テラヘルツパルスを利用した膜厚計測

ルツ光の波長の純度（単色性）はさまざまであるが、糖やアミノ酸、薬品といった固形の物質の吸収スペクトルの測定には十分利用できる⁹⁾。この方式では、波長を変換しながら吸収測定を繰り返すことで吸収スペクトルを得ることができる。

任意の波長を発生させ、リファレンスとして予めサンプルを設置しない状態で信号強度 (I_0) を取得した後、サンプルの透過光強度 (I_t) を測定し、その除算からサンプルの透過率が得られる。さらにランベルト・ベール則に基づくと、以下のように吸収係数とサンプル厚さ (t) の積が見積もられ、サンプルの厚さが既知のときは、その波長における吸収係数 (α) を知ることができる。

$$\ln\left(\frac{I_0}{I_t}\right) = \alpha t$$

ただし、厳密には内部での多重反射や表面での反射ロスなどの影響を受けることがあるため、定量的な議論には注意を要し、この点はこれらを切り分けて吸収を議論できる THz-TDS の方が優れている。

赤外分光法のように、物質の吸収スペクトルを定量的に得るには、吸収の小さな物質で希釈し、錠剤を成形してスペクトルを測定する。テラヘルツ領域の分光測定において、希釈剤にはポリエチレン粉末を用いることが多い。また、粉末状のサンプルに対して拡散反射法を用いて吸収スペクトルを得ることもできる。これは、THz-TDS では苦手とする測定法であり、波長可変光源による分光法の方が適している。THz-TDS は時間軸でパルスを正確に計測する手法であるため、詳細な物性値が導出できるものの、このような試料では内部で生じる拡散反射によってテラヘルツパルスに歪みや広

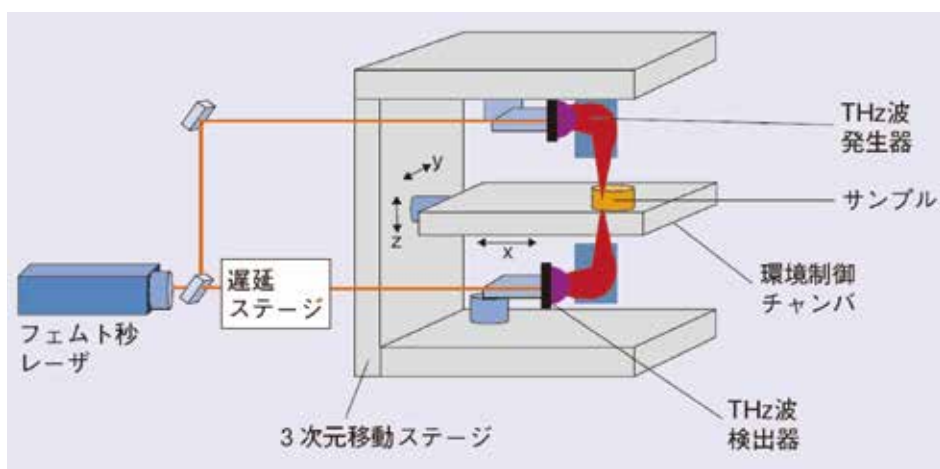
がりが生じ、解析が困難になるためである。

一方、テラヘルツ光の強度のみで吸収を計測する波長可変光源による分光法は、このような問題が生じず、比較的ロバストな測定系になり得る。また、必要な吸収ピークの波長のみに着目する場合には、任意の波長のみを出力すればよく、測定や検査時間を短くできるメリットもある。

● 4. 非破壊検査への応用研究例 ●

4-1) 医薬品検査

医薬品錠剤は、体内での溶けやすさや水への溶解度などが重要な製品パラメータであり、これは結晶多形を評価することになる。そこで製造ラインでテラヘルツ分光を利用し、ライン検査を行う試みが提案されている。ここでは、医薬品有効成分の結晶多形や共結晶の識別例について紹介する。純粋な大きな結晶であれば X 線回折法で分子の同定や構造の識別が可能となるが、錠剤内部の粒子サイズの小さな粉末においては回折が起こりにくいことから吸収を利用したテラヘルツ分光の方が有利となる。近年、NTT の味戸らは、第 4 図のような THz-TDS をベースとしたイメージングシステムを構築し、各種錠剤の分光イメージングを試みている^{10), 11)}。このシステムは、環境制御チャンバ内でサンプルの温度や圧力の制御が可能である。



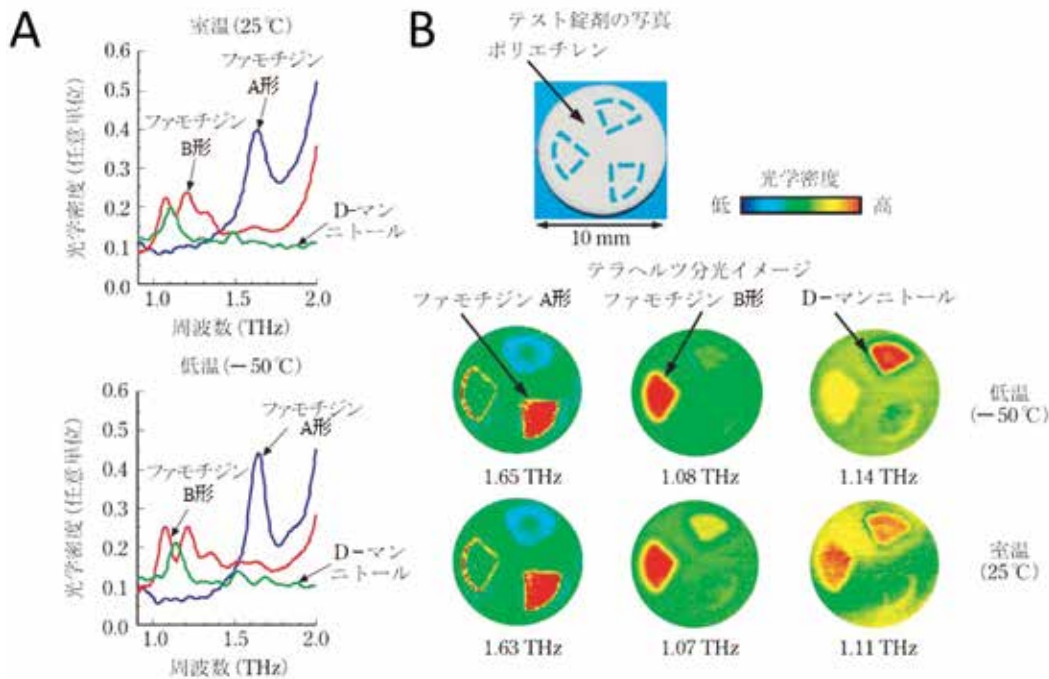
第 4 図 NTT が開発した THz-TDS をベースにしたイメージング装置 (NTT 味戸氏より提供) (カラー写真を HP に掲載 C 056)

サンプルを環境制御チャンバに保持しながらイメージ測定でき、これにより結晶内の分子の非共有結合性ネットワークを変化させることができる。

THz-TDS イメージングシステムを使った医薬品の結晶多形と賦形剤の識別の例を第5図に示す¹⁰⁾。結晶多形とは同種類の分子で構成されながら、分子の繋がり方の異なる結晶のことで、2種類の場合や多種類の場合もある。例えば胃薬の成分の1つであるファモチジンは、主に溶解性の低いA形と高いB形の2つの結晶多形があり、溶解性の高いB形のみが薬効を示す。第5図Aに示すように、この2つの結晶多形は全く異なる吸収スペクトルを持つ（グラフ中縦軸の光学密度は、吸光度ともいう）。つまりこの2つは、分子種は同じであるが、分子間の相互作用である水素結合などが異なるため、テラヘルツ帯の吸収スペクトルが異なり、これらを分子間指紋として容易に識別できる。

ここまで、テラヘルツスペクトルを使って結晶

多形の識別ができることを示したが、錠剤を成形するために添加する賦形剤も吸収スペクトルのピークが観測される場合が多く、これらとの識別が困難な場合もある。例えば、先の例ではD-マンニトールが賦形剤であり、これはファモチジンB型のピークは非常に近いため、識別が困難である。しかし、環境制御チャンバ内の温度を低温（Ajitoらの報告¹¹⁾では77 K）にすることでファモチジンA型、ファモチジンB型、D-マンニトールの3種のピークを明瞭に分離できることが報告されている。これは、温度の変化に対してそれぞれの結晶の分子間の距離など構造の変化に違いがあるためと考えられる。テラヘルツ帯のスペクトルのピークは赤外分光法と比較して比較的ブロードになることが多いが、一般的には温度を下げることでピークがシフトしつつ狭線化することが知られている。このことを利用すると、今回の例のように、温度を変化させながら分光測定することでピークの帰属や分離が容易となる。



第5図 テラヘルツ分光を用いた医薬結晶品の結晶多形（ファモチジンA形とB形）と賦形剤（D-マンニトール）の3種の識別の例
A：テラヘルツスペクトル、B：テラヘルツ分光イメージ
(NTT 味戸氏より提供) (カラー写真をHPに掲載C 057)

4-2) 封筒中の粉粒体検出¹²⁾

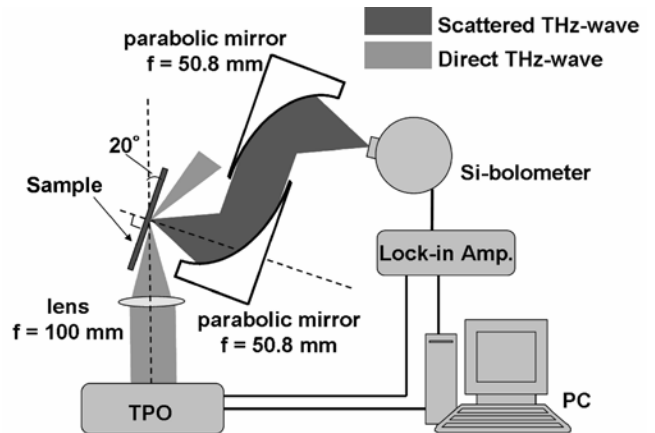
テラヘルツ光は、紙などを透過できる特性を有することから、郵便物の非開披検査への応用可能性も検討されてきた。ここでは筆者が行ってきた実験の事例を紹介する。禁止薬物が粉粒体の状態で輸送される場面を想定すると、その粒径はテラヘルツ光の波長と同程度のもが含まれていると考えられる。

つまり、波長と比較すると、封筒などの紙の表面は十分に平坦なもの、禁止薬物は散乱体とみなすことができる。また、テラヘルツ光は紙を透過するため、郵便物中に粉体が混入している場合、入射したテラヘルツ光によって発生する散乱光で粉体混入の有無が判別可能と考えられる。この場合、分光情報を必要とせず、単一周波数のテラヘルツ光を照射するだけで判定できるため迅速な検査が実現できると期待される。

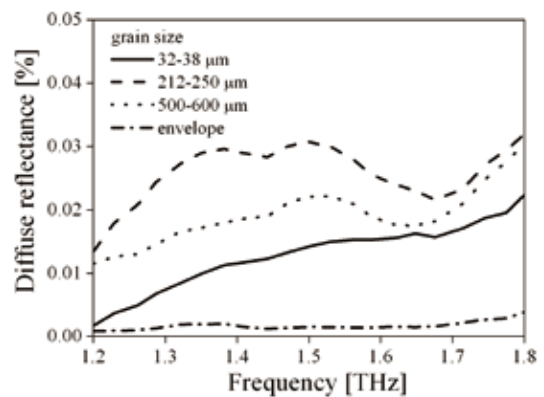
ここでは第6図に示す実験系を構築し、封筒中に隠された粉体の判別可能性について検討した事例を紹介する。本実験系は非線形光学結晶を利用した波長可変式テラヘルツ光源（図中のTPO）、反射・散乱光学系、検出器、ロックインアンプ、およびパーソナルコンピュータからなる。TPOで発生したテラヘルツ光は、焦点距離100 mmの透明プラスチックレンズにより測定サンプル上に集光され、そのときに発生した散乱光は放物面鏡で受け、検出される。測定試料は、ふるいで粒径を3段階(32～38 μm, 212～250 μm, 500～600 μm)に分けたフルクトース結晶粉末を用意し、それぞれを封筒に封入した場合と封筒のみの場合を比較した。

実験結果を第7図に示す。横軸はテラヘルツ光の周波数、縦軸は拡散反射率(Diffuse reflectance)で、サンプルに照射されるテラヘルツ光強度で検出された強度を割った値である。結果から明らかなように、封筒のみの場合(envelope)に比べ、粉体がある場合の方で拡散反射率が高く、強く散乱されていることが分かる。次に、封筒中の粉体の有無による散乱の程度を比較するために、封筒のみの拡散反射率で規格化を行った結果を第8図に示す。縦軸は散乱強度比(Scattering ratio)で、封筒のみの拡散反射率を1とした場合の強度比を表している。今回の実験系では最大で約25倍の散乱強度比であった。また、いずれの波長においても粉体が入っている場合は封筒のみの場合と比べて散乱強度に有意な差を確認できている。本結

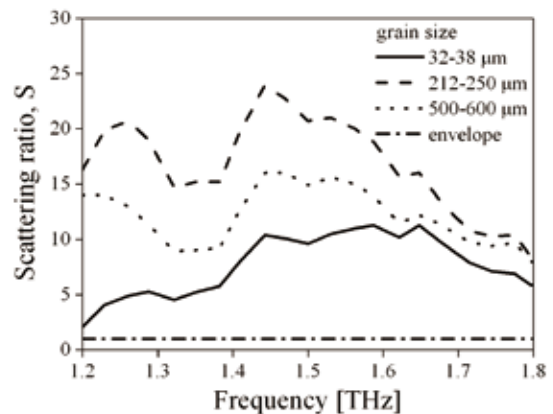
果からも分かるように、封筒中の粉体判別は、封筒を透過できるとともに、粒径と同程度の波長を持つテラヘルツ光を用いることで明瞭に判別でき



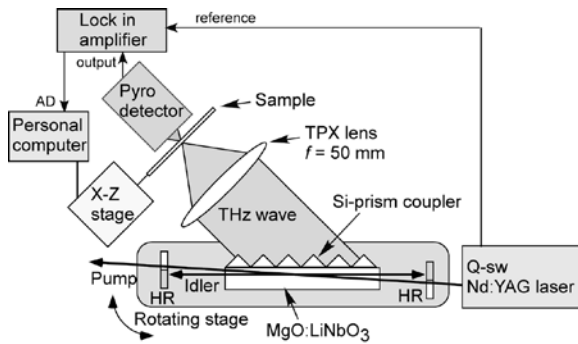
第6図 TPOを用いた拡散反射実験系



第7図 フルクトース粉体の粒径による散乱強度比の変化



第8図 封筒の反射強度で規格化したフルクトース粉体の散乱強度比



第9図 THz分光イメージングシステムの構成図

る。さらに使用する光源の周波数（波長）を任意に決めることや光学系の最適化などで、より安価で簡便なシステムが構築できると期待される。

4-3) 封筒中の禁止薬物検出⁹⁾

次に分光スペクトルを利用し、特定の物質の分布密度を画像化する例を紹介する。これは、“テラヘルツ光の持つ適度な物質透過性”と“吸収スペクトルによる物質識別能”という2つの特性を利用した応用例であり、テラヘルツ光の特性を活かした事例だといえる。具体的には、複数の異なる周波数で撮像したマルチスペクトル透過画像データに対し、主成分分析法を使って抽出対象物質の指紋スペクトルを行列演算することにより、対象物質のみを検出する方法である。これにより、予め対象物の吸収スペクトルデータを有しているとき、テラヘルツ光を透過する紙・繊維・プラスチック・ビニール・セラミックス容器などの内部にある複数の物質の濃度分布パターンを分離することができる。

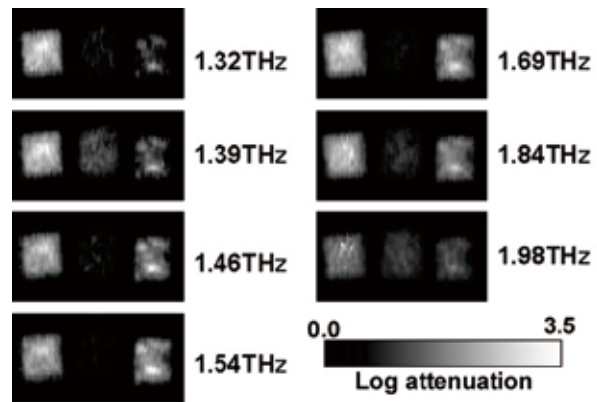
実験に使用したテラヘルツ分光イメージングシステムの構成を第9図に示す。テラヘルツ光源には前節で述べた非線形光学結晶を用いた波長可変光源（テラヘルツパラメトリック発振器(TPO))を用い、XZステージ、イメージング光学系、検出器、ロックインアンプおよびパーソナルコンピュータからなる。

ここで対象として選んだのは、わが国で多く乱用されている覚せい剤（メタンフェタミン）と世界的に乱用が拡大している合成麻薬 MDMA、比

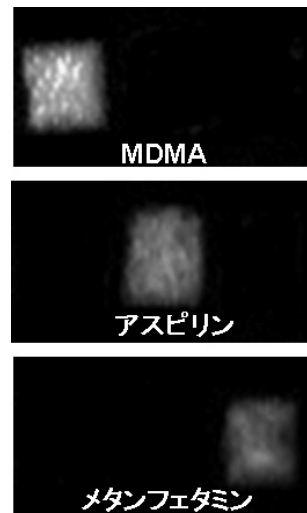


第10図 測定に用いたサンプル（左から順に小袋に入ったMDMA、アスピリン、メタンフェタミン）

較対照としてのアスピリンの3種である。実験では、第10図に示すようにビニール小袋に約20mgずつ封入し、国際郵便封筒の中に隠して透過画像を得た。TPOの周波数を1.3～2.0THzの



第11図 照射するテラヘルツ光の周波数を変えて取得した7枚のマルチスペクトル画像



第12図 主成分分析により抽出された空間パターン

範囲で変え、第11図に示すように7枚のマルチスペクトル画像を取得した。これらの画像の濃淡は、透過したテラヘルツ光の強度 I_t を封筒のみを透過したテラヘルツ光強度 I_0 で規格化した値の対数 $-\ln(I_t/I_0)$ をとったもので、明るい部分はより吸収が大きいことを意味している。予め取得している分光スペクトルを元に、主成分分析を各画素に対して行い、画像解析でそれぞれの薬物毎に分離した3枚の画像が第12図である。本手法を用いることで、封筒中においても3種の薬物が明瞭に識別され、それぞれの空間パターンおよび濃度分布も得ることが可能である。

● 5. おわりに ●

本稿では、テラヘルツ分光法を解説するとともに、非破壊計測の研究事例を紹介した。テラヘルツ技術はハード面において、まだまだ発展途上にあるが、電波でも光でもない特性を活かすことでユニークな利用法が期待される。一方、そういった技術開発を行う上で、予めテラヘルツ光が物質に対してどういった特性を有するのかを理解する

ことが必須であり、そういった基礎データなしに一足飛びに実用化という話にはなりにくい。このような背景もあり、この帯域の分光スペクトルのデータベース¹³⁾が公開されているものの、まだまだ十分とはいえず、実際に産業利用に役立てるためにはさらに多くの研究協力が必要な状況にある。テラヘルツ研究者だけでなくユーザー企業側の協力も得つつ、基礎データを積み上げることは今後ますます重要となり、そういったデータの充実が産業利用のチャンスを広げ、テラヘルツ技術をわが国のものづくりの一端を担う技術に成長させることに繋がるであろう。本稿がテラヘルツ光応用に関する新たな産学連携の一助になれば幸いである。

謝辞

本稿の医薬品検査の節で紹介した図は、日本電信電話株式会社 NTT 先端集積デバイス研究所の味戸克裕氏のご厚意によりご提供いただきました。心より感謝申し上げます。

参 考 文 献

- 1) 小川雄一, 冷凍, **90**(1048), 282-288 (2015).
- 2) Yun-Shik Lee, "Principles of Terahertz Science and technology" (2009, Springer).
- 3) M. Walther, B. Fischer, M. Schall, H. Helm, P. U. Jepsen, *Chemical Physics Letters*, **332**, 389-395 (2000).
- 4) 阿部香織, 林伸一郎, 土岐規仁, 大谷知行, 川瀬晃道, 宮澤陽夫, 小川雄一, *分析化学*, **56**, 851-856 (2007).
- 5) K. Shiraga, T. Suzuki, N. Kondo, J. De Baerdemaeker, Y. Ogawa, *Carbohydrate Research*, **406**, 46-54 (2015).
- 6) テラヘルツテクノロジーフォーラム編, "テラヘルツ技術総覧" (2007, NGT).
- 7) 阪井清美, *分光研究*, **50**, 261-273 (2001).
- 8) 福地哲生, 布施則一, 水野麻弥, 福永香, *検査技術*, 5月号, 6-9 (2016).
- 9) K. Kawase, Y. Ogawa, Y. Watanabe, H. Inoue, *Optics Express*, **11**(20), 2549-2554 (2003).
- 10) D. M. Charron, K. Ajito, J-Y Kim, and Y Ueno, *Analytical Chemistry*, **85**(4), 1980-1984 (2013).
- 11) K. Ajito, J-Y Kim, Y. Ueno, H-J Song, K. Ueda, W. Limwikrant, K. Yamamoto, K. Moribe, *Journal of The Electrochemical Society*, **161**(9), B171-B175 (2014).
- 12) 渋谷孝幸, 小川雄一, 山下雅弘, 大谷知行, 川瀬晃道, *レーザー研究*, **33** (12), 837-842 (2005).
- 13) 理化学研究所データベース, <http://www.thzdb.org>