

デュアル THz コム分光法

徳島大学大学院ソシオテクノサイエンス研究部 安井 武史

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

現在よく用いられている THz 分光法は、広帯域 THz 波を用いた THz 時間領域分光法 (THz-TDS) と波長可変 CW-THz 波を用いた THz 周波数領域分光法 (THz-FDS) である。スペクトル分解能、スペクトル精度、スペクトル帯域という 3 つの分光性能で比較した場合、両手法とも一長一短がある。もし、『スペクトル分解能』『スペクトル精度』『スペクトル帯域』の三拍子が揃った THz 分光法が実現できれば夢のようなのだが、そんなことは本当に可能だろうか？

我々がそれを実現するための手段として注目したのが、THz 周波数コム[1]である。フェムト秒レーザー光によって発生させたモード同期 THz パルス列の周波数領域描写 (フーリエ変換関係) である THz コムは、多数の周波数モード列 (THz コム・モード) が櫛の歯状に等間隔で立ち並んだ超離散マルチ・スペクトル構造を有している。すなわち、広帯域 THz 波と狭線幅 CW-THz 波の両特徴を併せ持っている。更に、各 THz コム・モードの絶対周波数は、フェムト秒レーザーの繰り返し周波数 (THz コム・モードの周波数間隔に相当) を安定化制御することにより、周波数標準とトレーサブルにすることが出来る。したがって、THz コムを分光計測に応用できれば、THz-TDS と THz-FDS の長所 (広スペクトル帯域と高スペクトル分解能) を融合でき、スペクトル精度は周波数標準によって担保できる。

THz コムを分光計測に応用するためには、個々の THz コム・モードがスペクトル分解されたモード分解 THz コム・スペクトルを取得する必要がある。通常の THz-TDS でも THz コムを観測しているはずなのだが、実際の観測スペクトル波形は連続スペクトルである。これは、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、測定時間窓を長くとれず、モード同期 THz パルス列の中の単一 THz パルスのみを電場時間波形を取得しているためである [図 1(a)]。単一パルス現象のフーリエ変換は連続スペクトルとなる (スペクトル分解能がモード分解するのに足りていないとも言える) [図 1(b)]。したがって、単一 THz パルスでなく、複数の THz パルスが取得できるくらい測定時間窓を広げてやれば良い [図 1(c)]。しかし、通常の機械式時間遅延ステージを用いた THz-TDS ではそんなに測定時間窓を大きく取れないので (数十～数百 ns の時間窓は、数～数十メートルのステージ移動量に相当)、非機械式時間遅延走査が可能な非同期光サンプリング式 THz-TDS[2]を用いる。THz パルス列のような繰り返しパルス現象のフーリエ変換では、周波数領域ではパルス周期の逆数、すなわちレーザー繰り返し周波数の間隔でスペクトル変調がかかり、測定時間窓に含まれるパルス数が増えるにつれて変調が深くなる [図 1(d)]。その結果、THz コムのモード分解スペクトルの観測が可能になる[3,4]。なお、この

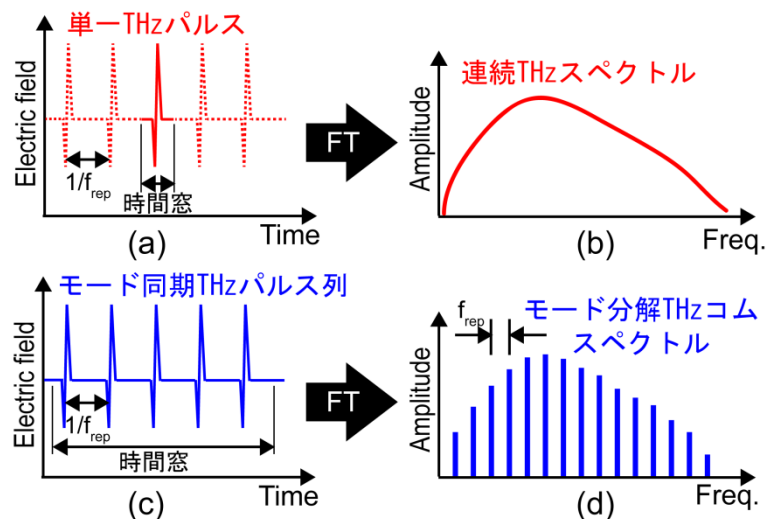


図1 モード分解 THz コムスペクトルの取得。(a)単一 THz パルスの電場時間波形、(b)THz 連続スペクトル、(c)モード同期 THz パルス列の電場時間波形、(d)モード分解 THz コム・スペクトル。

ような計測手法を周波数領域のみで考えると、コム間隔がわずかに異なるデュアル THz コム（電磁波 THz コムおよびフォトキャリア THz コム）を光伝導ミキシングさせて、RF 帯にビート・ダウンされた RF コムを直接計測していることになるので[1]、この手法をデュアル THz コム分光法と呼ぶ。

このようにして観測された THz コムのスペクトルは、レーザー繰り返し周波数に等しいコム・モード間隔と、測定時間窓の逆数に等しいコム・モード線幅を有する多数の周波数モード列（コム・モード）から構成されている。この THz コム・モードを分光計測の周波数目盛りとしてそのまま利用すると、コム・モードの離散スペクトル構造のため、スペクトル・サンプリング間隔はコム・モード間隔である繰り返し周波数に制限される。一方、コム・モード線幅はコム・モード間隔よりも十分に狭いため、このコム・モード線幅を THz 分光計測に利用できると、THz 分光の更なる高精度化が期待できる。そのためには、THz コム・モードの間隙部分（周波数ギャップ）を補完する必要がある（図 2）。THz コム・モードは、繰り返し周波数を変化させることにより、横ずらしでき、その横ずらし量は繰り返し周波数変化量とモード次数の積で与えられる。したがって、コム・モード線幅刻みで THz コムを横ずらししながらモード分解 THz コム・スペクトルを順次取得し、最終的にそれら全てのスペクトル波形を重畳することにより、間隙部分の無い超微細 THz スペクトル（ギャップレス THz コム）を得ることが可能になる[5]。この手法は、狭線幅・単一モード CW-THz 波を広帯域チューニングするのと等価であるので、コム・モード線幅に等しいスペクトル分解能が可能になる。

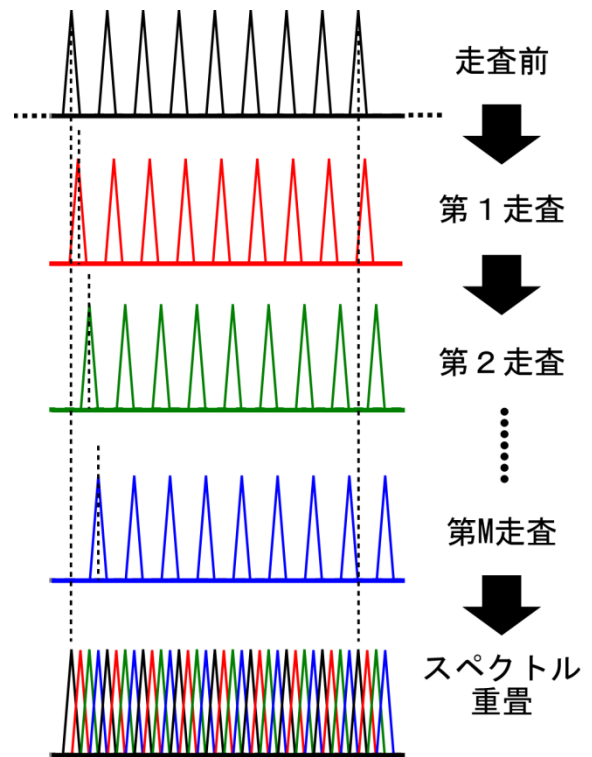


図 2 ギャップレス THz コムの原理

実験装置を図 3 に示す[3-5]。モード同期周波数がわずかに異なるように安定化制御されたデュアル・フェムト秒ファイバーレーザー（平均パワー 500 mW、中心波長 1550 nm、パルス幅 50 fs）を、THz パルスの発生及び検出にそれぞれ用いる。ルビウム周波数標準に基づいて、デュアル・フェムト秒ファイバーレーザーの繰り返し周波数（ $f_{rep1} = 250,000,000\text{Hz}$ 、 $f_{rep2} = 250,000,050\text{Hz}$ ）およびその差周波数（ $\Delta f_{rep} = f_{rep2} - f_{rep1} = 50\text{Hz}$ ）を安定化制御する。両レーザー光を第二高調波発生(SHG)用結晶で波長変換した後、THz 発生及び検出用の光伝導アンテナ (PCA) を用いて THz-TDS 光学系を構築した。ここで、THz パルスとプローブ光の繰り返し周期はわずかに異なるので、両者が THz 検出用 PCA で重なるタイミングがパルス毎に自動的にずれていき、高速に遅延時間が掃引される。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、時間スケール拡大率 $[= f_{rep1} / \Delta f_{rep} = 5,000,000]$ に基づいてマイクロ秒オーダーまで拡大

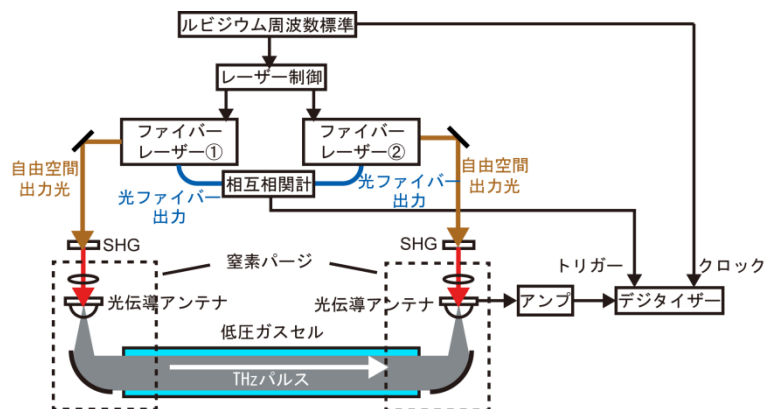


図 3 実験装置

して、THz 検出用 PCA 電流信号としてサンプリングできる。この電流時信号を、電流電圧変換後、その時間波形を高速デジタイザーで直接取得する。

まず、水蒸気と窒素の混合ガス（水蒸気分圧 10 Pa、窒素分圧 320 Pa）をガスセル（長さ 500 mm、直径 40 mm）に封入して、分光計測を行った[5]。図 4(a)は測定時間窓 40 ns で取得した 10 連 THz パルス列の電場時間波形を示しており、図 4(b)はその電場時間波形をフーリエ変換することによって得られた振幅スペクトルを示している。スペクトル波形の内部がベタに塗り潰されているのは、実際には数千本にも及ぶ周波数モード列が繰り返し周波数間隔で整然と分布しているからである。THz コム・スペクトルの内部構造を確認するため、回転遷移 $1_{10} \rightarrow 1_{01}$ （周波数 0.557 THz）付近の周波数レンジを拡大して示したのが図 4(c)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。 $1_{10} \rightarrow 1_{01}$ 吸収線の圧力拡がり線幅はこの圧力条件において 24 MHz と見積もられるが、250 MHz 間隔で等間隔に分布している THz コム・モードは、急峻な吸収線を観測するには粗すぎる。

次に、デュアル・ファイバーレーザーの繰り返し周波数を変化させることによって、THz コム・モードを横ずらしした。横ずらし開始に先立ち、 $f_{rep1} = 250,000,000$ Hz, $f_{rep2} = 250,000,050$ Hz, $\Delta f_{rep} = 50$ Hz に設定した。そして、 Δf_{rep} を一定に保ちながら、 Δf_{rep1} と Δf_{rep2} を 11,220.8 Hz 刻みで走査することを 10 回繰り返した。そのようにして得られた 10 個の THz コム・スペクトルを重ね合わせて表示したグラフが図 4(d)である。図 4(c)で観測された THz コムのギャップが、図 4(d)では完全に補完され、ギャップレスな THz コムが実現されている。更に、急峻な $1_{10} \rightarrow 1_{01}$ 吸収線がコム・スペクトルにクリアに反映されている。観測された吸収線の線幅は 23 MHz であり、ガス圧から予測される圧力拡がり線幅の 24 MHz と良く一致している。

次に、多数の吸収線を示すアセトニトリル (CH3CN) ガスを計測した[5]。アセトニトリルは、星間物質のひとつであり、宇宙の物理状態を知る重要プローブである一方で、地球大気環境では、VOC ガスの 1 つとして大気環境汚染との関連も深い。対称コマ型分子であるアセトニトリルは、18.4 GHz 間隔で規則的に分布した吸収

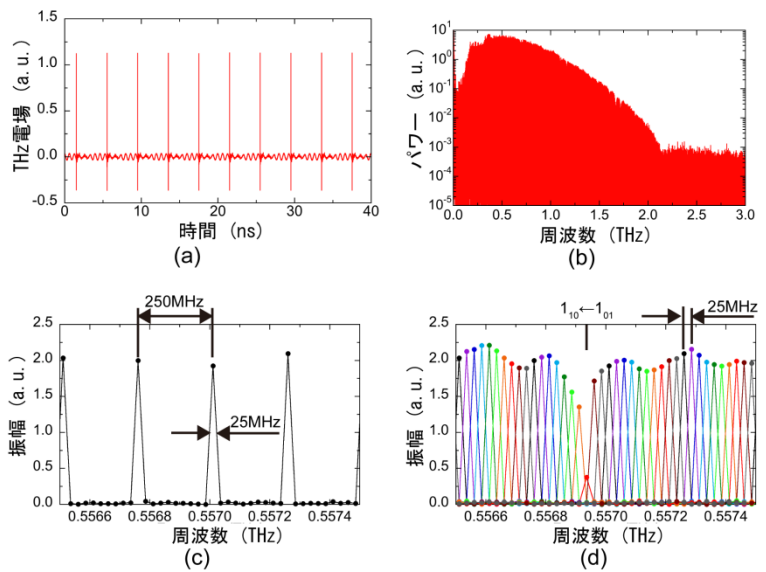


図 4 低圧水蒸気の分光計測。(a) 10 連 THz パルス列の電場時間波形、(b)モード分解広帯域 THz コム・スペクトル (ギャップ有り)、(c)モード分解拡大 THz コム・スペクトル (ギャップ有り)、(d)モード分解拡大ギャップレス・THz コム・スペクトル。

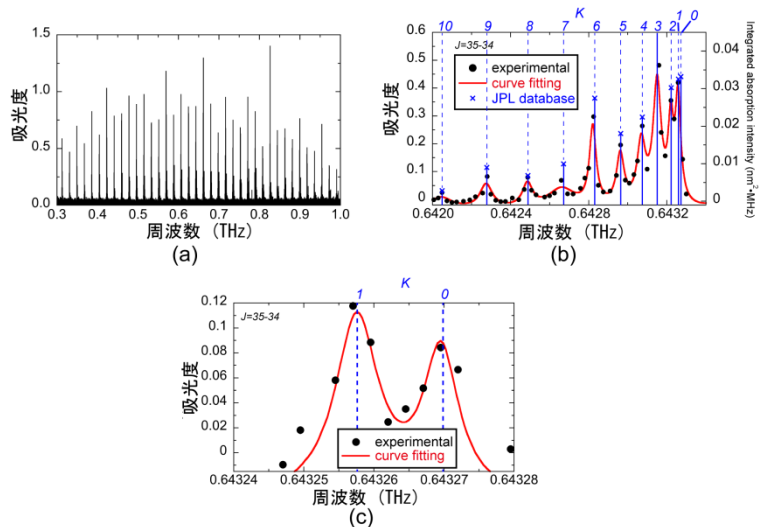


図 5 低圧アセトニトリルの吸光スペクトル。(a) 0.3~1.0 THz、(b) 0.6420~0.6433 THz、(c) 0.64324~0.64328 THz。

線群を示す一方で、各吸収線群は MHz オーダーの微細スペクトル構造を有していることが知られている。図 5(a)は、通常のギャップ有り THz コム（コム線幅 25 MHz、コム間隔 250 MHz）を用いて取得した、低圧アセトニトリル・ガス（40 Pa）の広帯域 THz 吸収スペクトルを示している。0.3 THz から 1 THz のスペクトル範囲において、回転量子数 $J = 16 \sim 55$ の吸収線群が 18.4 GHz 間隔で周期的に分布している様子が確認できる。次に、ギャップレス THz コム（コム線幅 25 MHz、コム間隔 25 MHz）を用いて、 $J = 34 \rightarrow 35$ 吸収線群の回転量子数 K による微細スペクトル構造を分解した結果を図 5(b)に示す。ローレンツ関数を用いたマルチ・ピーク・フィッティング解析により、 $K = 2$ から $K = 10$ の吸収線がアサインされた。しかし、 $K = 0$ と $K = 1$ については、両者の周波数間隔が 12 MHz であるため、線幅および間隔が 25 MHz のギャップレス THz コムではスペクトル分解できていない。そこで、電場時間波形の測定時間窓を 400 ns まで拡大して、コム・モード線幅を 2.5 MHz まで狭窄化し、2.5 MHz 刻みの周波数走査でギャップレス化した。その結果、図 5(c)に示すように、 $K = 0$ および $K = 1$ の吸収線もアサインすることに成功した。JPL スペクトル・データベース[6]との偏差はいずれも 1 MHz 以下であり、 10^{-7} のスペクトル確度が実現できている。

本稿では、広帯域 THz 波と狭線幅 CW-THz 波の両特性を有し、絶対周波数が周波数標準によって担保された THz コムを、分光計測の周波数物差しとして用いるデュアル THz コム分光法を解説し、低圧ガス分光への応用例を紹介した。本稿では、デュアル・フェムト秒ファイバーレーザーの周波数安定化制御を行った場合の結果を示しているが、レーザー制御は必ずしも必須でなく、非制御レーザーの利用も可能である[7]。『スペクトル分解能』『スペクトル確度』『スペクトル帯域』の三拍子が適度に揃った第 3 の THz 分光法として利用されれば幸いである。

参考文献

- [1] T. Yasui, Y. Kabetani, E. Saneyoshi, S. Yokoyama, and T. Araki, "Terahertz frequency comb by multifrequency-heterodyning photoconductive detection for high-accuracy, high-resolution terahertz spectroscopy," *Appl. Phys. Lett.* **88**, 241104 (2006).
- [2] T. Yasui, E. Saneyoshi, and T. Araki, "Asynchronous optical sampling terahertz time-domain spectroscopy for ultrahigh spectral resolution and rapid data acquisition," *Appl. Phys. Lett.* **87**, 061101 (2005).
- [3] 弥永祐樹, 謝宜達, 坂口良幸, 横山修子, 稲場肇, 美濃島薫, 荒木勉, 安井武史, "テラヘルツ周波数コムの観測と分光計測への応用," *レーザー研究* **40**, 513-516 (2012) .
- [4] Y.-D. Hsieh, Y. Iyonaga, Y. Sakaguchi, S. Yokoyama, H. Inaba, K. Minoshima, F. Hindle, Y. Takahashi, M. Yoshimura, Y. Mori, T. Araki, and T. Yasui, "Terahertz comb spectroscopy traceable to microwave frequency standard," *IEEE Trans. THz Sci. Technol.* **3**, 322-330 (2013).
- [5] Y.-D. Hsieh, Y. Iyonaga, Y. Sakaguchi, S. Yokoyama, H. Inaba, K. Minoshima, F. Hindle, T. Araki, and T. Yasui, "Spectrally interleaved, comb-mode-resolved spectroscopy using swept dual terahertz combs," *Sci. Reports* **4**, 3816 (2014).
- [6] H. M. Pickett, R. L. Poynter, E. A. Cohen, M. L. Delitsky, J. C. Pearson, and H. S. P. Muller, "Submillimeter, millimeter, and microwave spectral line catalog," *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transf.* **60**, 883-890 (1998).
- [7] T. Yasui, R. Ichikawa, Y.-D. Hsieh, K. Hayashi, H. Cahyadi, F. Hindle, Y. Sakaguchi, T. Iwata, Y. Mizutani, H. Yamamoto, K. Minoshima, and H. Inaba, "Adaptive sampling dual terahertz comb spectroscopy using dual free-running femtosecond lasers," *Sci. Reports* **5**, 10786 (2015).