

テラヘルツ分光

丹野 剛紀

1 はじめに

周波数が 10^{11} Hz (0.1 THz) から 10^{13} Hz (10 THz) までの電磁波をテラヘルツ波と呼ぶのが一般的である。この周波数帯で行われる赤外分光がテラヘルツ分光ということになるが、それは単に従来の一般的な赤外分光の延長というわけではなく、テラヘルツ帯にしかない長所がある。また、テラヘルツ帯特有の測定上の障害や工夫もある。本稿ではいくつかの例をもってその概略を解説する。

N 個の原子からなる分子は 3 次元空間で $3N$ の数のモードの振動が可能である。そのうち 3 つは回転、3 つは並進であり、残る $3N-6$ が基準振動と呼ばれる分子内振動モードの数となる。そのうち個々の官能基の振動のような局所振動は、どんな分子の中にあってもほぼ同じ振動数である。それがゆえに、振動数によってそれが何の(官能基の)振動であるかを推定できるのが赤外分光のいいところである。他方、テラヘルツ帯で観測される振動は骨格振動や分子間振動が主である。テラヘルツ帯振動の振動数は相似の振動モードであっても分子種ごとにまったく異なり、また、隣接する分子との相互作用によっても大きく変化する。

これらの特徴を踏まえれば、テラヘルツ分光の用途としては、成分分析に加え、分子間相互作用の分析があるといえる。ただしテラヘルツ帯では、成分分析のキーとなる分子内振動の振動数は分子間相互作用によって顕著に変わるため、その影響の検討が不十分では成分分析はおぼつかない。例えば、後に詳しく示すが、目的成分の物質に結晶多形がある場合、参照とするスペクトルの結晶形と測定物内の結晶形が異なれば、測定物のスペクトルは参照スペクトルと一致しない。アモルファス化や水和でも同様の状況が生じる。つまり、ひとつのテラヘルツ帯分子内振動の吸収ピークの有無や強弱で、ある成分の有無や量を判断することが適当でない場合があるということである。

むしろ、私見であるが、テラヘルツ分光の真骨頂は分

子間相互作用の分析にある。いうなれば、テラヘルツ分光は“超分子分光 (supramolecular spectroscopy)”としてその真価を発揮する分析法である。

2 差周波発生式テラヘルツ光源と分光装置

分光に用いることのできるテラヘルツ波の光源としては、フェムト秒パルスレーザーを用いた卓上サイズのものなどいくつかあるが、ここでは差周波発生式のテラヘルツ光源を紹介する。これは西澤らのグループが 2003 年までに完成した方式であり、テラヘルツ帯の大部分に相当する広い範囲にわたって狭線幅の単色光テラヘルツ波を発生し自在に掃引できる¹⁾。

その概要は、2 台のレーザーから 2 本の赤外線 (ポンプ光源と信号光源) をガリウム・リン (GaP) 単結晶に当て、結晶内部での差周波発生により、2 本の赤外線の周波数の差に等しい周波数をもつ電磁波を取り出すというものである。周波数可変の赤外線レーザーの周波数を掃引することでテラヘルツ波の周波数を 0.5~6.5 THz の範囲で掃引できる。この際、二つのレーザーの位相整合をとる必要があり、そのためにレーザーの入射角と GaP 結晶の角度を精密に調整する。結晶をガリウム・セレンに替えるとさらに高周波数のテラヘルツ波の発生が可能になる。これ以上の詳細は文献¹⁾²⁾を参照されたい。

本方式の分光装置は株式会社テラヘルツ研究所が製造・販売していて、本稿で示す測定データはすべて同社の GaP 差周波発生式テラヘルツ分光測定装置 TSS-I で得られたものである。本装置では、2 台の Cr:Forsterite レーザーを用いている。Cr:Forsterite レーザーは YAG レーザーの基本波長 1064 nm で励起することにより、1200 nm から 1300 nm の間で波長可変のレーザー出力を得ることができる。テラヘルツ波の線幅は約 30 GHz (1 cm^{-1}) である。

3 透過分光のための試料調製

もともと薄片状である試料や薄く加工できる試料は、後述する干渉に留意すれば、透過スペクトルの測定は容易である。他方、粉末試料や溶質の透過スペクトルは下

記の方法により測定できる。

3・1 ポリエチレンにより希釈したペレット

粉末試料の測定でもっともオーソドックスなのが、試料とポリエチレン粉末を混合し打錠機でペレットにして測定する方法である。ポリエチレンは、2.2 THzにブロードで弱い吸収があるほかはテラヘルツ帯の広い範囲でほぼ透明であり、試料の吸光度を適当なレベルに下げると都合がよい。

ポリエチレン粉末の粒径がテラヘルツ波の波長に近いと散乱が生じ、見かけの吸収が大きくなる。また、粒径分布も測定結果に影響するようである。したがってブランク測定を含め、用いるポリエチレン粉末は同じ製品を用いることが望ましく、同じロットであればより安心である。後でも述べるが、テラヘルツ波は水に強く吸収されるのでポリエチレン粉末の水分にも留意すべきで、吸湿しているおそれがあれば真空乾燥をしてから用いる。

打錠機でのペレットの打錠について、ペレットの両側面が平行であると、2面間でテラヘルツ波の干渉が生じ、図1のように、真の吸収によらない透過率の振動が等間隔で計測される。特に吸収の小さい試料の場合に顕著であり、振動の間隔はペレットの厚さに反比例する。そこで、ひとつの解決策としては、打錠機のダイに傾斜をつけてペレットに2°程度のテーパを与えるとよい(くさび形ペレット)。

具体的な量としては、300 mgのポリエチレン粉末で直径20 mmのペレットを作ると厚さが約1 mmとなり、扱いやすい。

3・2 メンブレンフィルタ上での析出³⁾

水のテラヘルツ帯での吸光度は非常に大きく、水溶液の透過測定は至難である。それでも水溶液中の溶質を分析したい場合には析出したものを測定する。

析出物が多ければ上記にならってペレットにして透過

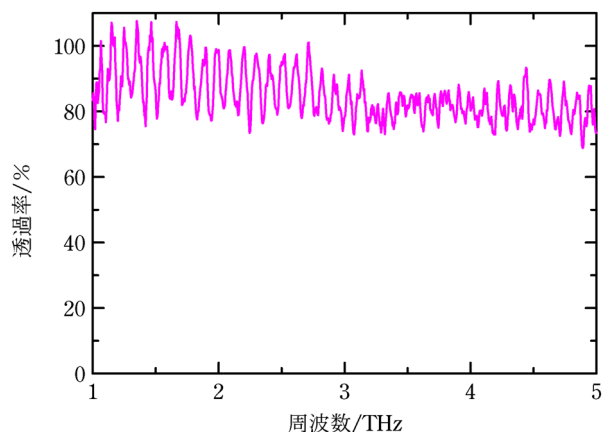


図1 2面が平行なポリエチレンペレットの透過スペクトル
干渉により等間隔の振動が現われている。

スペクトルを計測できる。もし試料がそれほど多くない場合には、試料溶液(水溶液に限らない)をメンブレンフィルタ上に滴下・乾燥し析出したサンプルを、フィルタごと透過測定にかけする方法がある。種々のメンブレンフィルタを試した結果、素材はポリビニリデンフロライド(PVDF, 厚さ125 μm)やポリエーテルスルホン(PES, 厚さ150 μm)、ポリテトラフルオロエチレン(PTFE, 厚さ80 μm。以上いずれもミリポア)などが好適であった。溶媒によってフィルタ上での拡がり方や乾燥時のメンブレンの反り方に違いがあるので、あらかじめ純溶媒で具合を確かめるとよい。いずれもフィルタ自体が薄いこともあり、フィルタの透過率は高い。

4 測定例

4・1 低分子量有機化合物の透過スペクトルと結晶多形

有機化合物の一例として、グリシン($\text{H}_2\text{NCH}_2\text{COOH}$, Gly)の測定結果を示す。多くの低分子量有機化合物結晶がそうであるように、Glyにも結晶多形があり、少なくとも4つの多形(α , β , γ および δ)が認知されている。

図2には α -Glyおよび γ -Glyを、上記のポリエチレン希釈・くさび形ペレット法で測定した透過スペクトルを示した。一瞥して分かる^{いちべつ}とおり、両者のスペクトルはまったく異なる。異なる結晶形では、その内にある分子

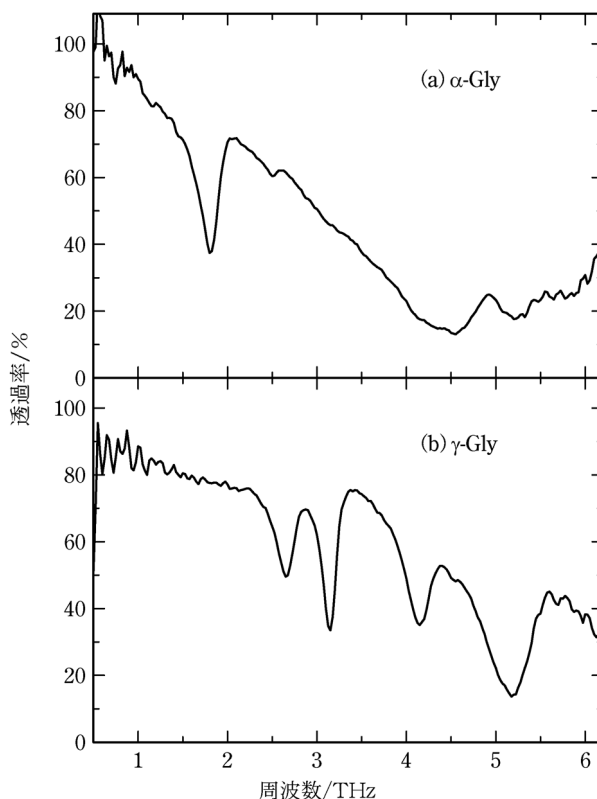


図2 グリシンの結晶多形によるテラヘルツ透過率の違い
(a) α -グリシン, (b) β -グリシン

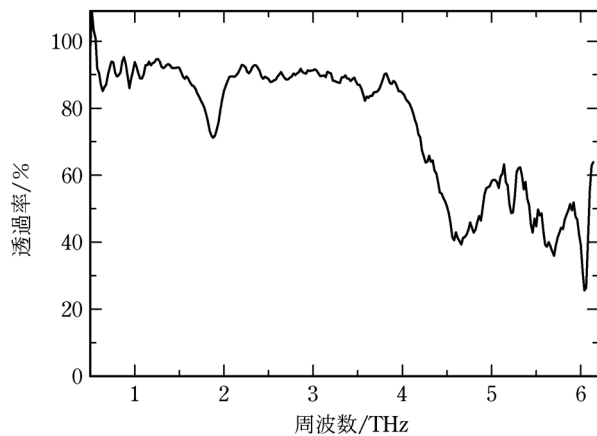


図3 メンブレンフィルタ上に水溶液から析出したグリシンのテラヘルツ透過スペクトル

同士の相互作用が異なり、結果として個々の分子のコンフォメーションも変わってしまうため、分子の骨格振動をはじめとする低周波数振動モードの振動数に差が生じるのである。両者の差異は甚だしく、一見しただけではどのピークがどこに移動したか言い当てることさえできないほどである。

このように多形間でスペクトルが大きく異なることがテラヘルツ分光の大きな特徴であり、これを利用して多形識別ができる。図3には3・2で説明したメンブレンフィルタ法を用いて、PVDFメンブレン上で水溶液から析出したGlyのスペクトルを示した。1.9 THzに急峻なピークが認められ、図2を参照すれば α -Glyであることが明らかである。

インターネット上には複数のテラヘルツスペクトルのデータベース⁴⁾⁵⁾が公開されているが、多くは物質の結晶形を明示していない。したがって、(たまたま・運良く)データベースの結晶形と同じでなければスペクトルが一致しないことになる。逆に言えば、データベースのスペクトルと一致しないからといって、自分の測った試料にその物質が含まれていないということにはならないのである。この点に注意されたい。

4・2 固体の相転移の観測

次に、分子間相互作用を観測した例として、炭素数19の直鎖アルカンであるノナデカン(C₁₉H₄₀)の相転移の実験結果を示す。ノナデカンは柔粘性結晶で、融点32℃の直下において配向不規則相を呈する。配向不規則相ではノナデカン分子は格子点に配置しているものの配向が無秩序であり、棒状の分子が回転している。さらに低い22℃以下では分子間相互作用により隣接分子同士が拘束し合い、配向が固定する(配向規則相)。この分子間相互作用の振動数は2.2 THzであり、実は上で述べたポリエチレンの2.2 THzの吸収と同じ由来のものである。

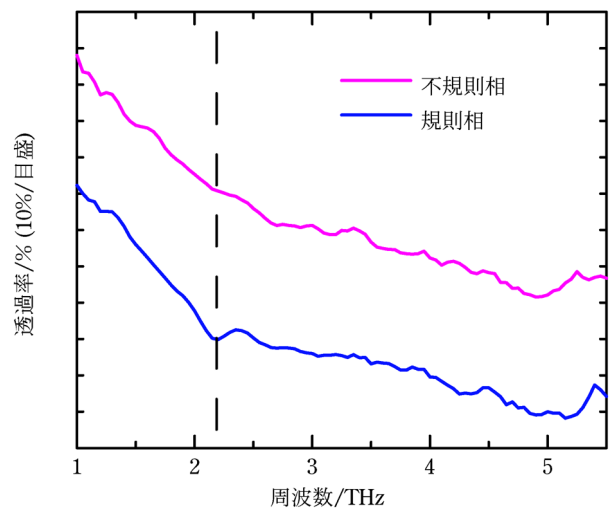


図4 ノナデカンのテラヘルツ透過スペクトルの温度依存性
見やすさのため不規則相の透過率を30%かさ上げしている。高温の不規則相では2.2 THzのピークが消失している。

そこで、相転移温度22℃を境にして、温度を上げ下げした際のテラヘルツ透過スペクトルを測定した結果が図4である。図にみられるとおり、分子間相互作用が解消している高温側では2.2 THzに吸収は無く、低温側では吸収が明瞭に認められる。このように、テラヘルツ分光によって分子間相互作用の有無を直接に確かめることも可能なのである⁶⁾。

4・3 植物組織中の水の状態や分布の観測

液体の水はテラヘルツ帯において非常に大きな吸光係数を示すが、凍って固体になると吸光係数は格段に小さくなる。また、ほかの物質と強く相互作用している結合水とそうでない自由水とでも大きな差異がある。このことを利用して、液体の水を高感度で検知したり、試料中の水の凍結/融解を観測することができる。その応用例としてシロイヌナズナの凍結実験の結果を示す。

シロイヌナズナは低温で栽培すると、自らの組織内の糖やアミノ酸の濃度を高くし融点を下げ、凍結による傷害を防ぐ。これを低温馴化と呼ぶ。寒じめハウレンソウとおなじことである。この低温馴化によってシロイヌナズナの葉の凍結にどのような影響があるのかをテラヘルツ透過測定によって観測した。その結果を図5に示す。常温から徐々に温度を下げながら、葉のテラヘルツ透過率をモニターした(周波数は2 THzに固定している)。すると、温度が-14.5℃に達したところでテラヘルツ透過率が突然上昇した。これはすなわち組織中の液体の水が凍結したということである。同時に凝固熱による昇温も観測されている。低温馴化しないものも同様に計測し、両者の比較から、低温馴化により凍結温度が数℃下がるのが分かった。

以上のように、テラヘルツ波を用いれば生体試料中の

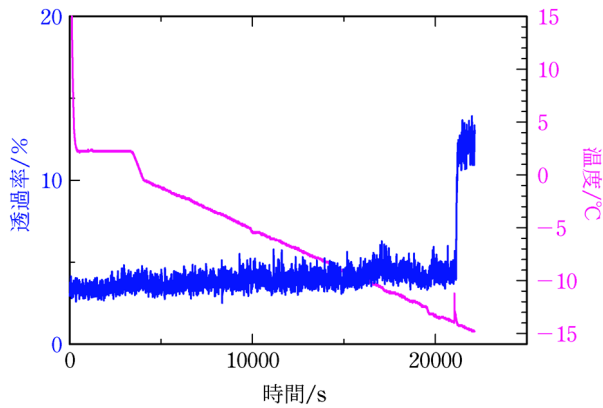


図5 シロイヌナズナの凍結によるテラヘルツ透過率の変化
水分の凍結による透過率の急上昇と同時に発熱による昇温も観測されている。

水分の分布や動態を知ることができる。テラヘルツ帯の光子エネルギー自体は小さいので、分光が行われるレベルのパワーであればテラヘルツ波が生体に傷害を及ぼす恐れはほとんどない。

注意すべき点は、試料から放出された水が水蒸気として光路上に留まると、水蒸気による吸収が起こる。この影響を回避するためには、試料室内のパーズや吸収線に当たらない周波数を用いるなどの工夫が必要である。

ちなみに、水蒸気の吸収スペクトルは分光装置の周波数校正に便利である。吸収ピークの正確な周波数はアメリカ航空宇宙局 (NASA) のホームページ⁷⁾で知ることができる。

4・4 石炭の水分測定

石炭の水分は、商取引や燃焼装置の設計および運転等、多くの場面で重要なパラメータであり、その測定法には、精度が高く尚且つ簡便であることが求められる。

JIS 8812 では、水分定量方法として空气中乾燥減量測定方法を瀝青炭、無煙炭、コークスなどに適した方法としている。この空气中乾燥減量測定方法では、「試料を石炭類 (高石炭化度炭) の場合は 107℃ で 1 時間、コークス類の場合は 200℃ で 4 時間乾燥したとき、その減量の試料に対する質量分率 (%) をもって水分とする」。本法には、乾燥過程において、水分の蒸発だけでなく、石炭中の成分の揮発や酸化も重量の増減に寄与しているという問題点がある。そこで、テラヘルツ分光を用いて水分の定量ができるか検討した結果が図 6 である。図では前述のポリエチレン希釈・くさび形ペレット法により得た乾燥 (107℃ で 1 時間) 前後の褐炭のテラヘルツ透過率を比較している。乾燥により明らかに透過率が上昇しており、それは高周波側で顕著であった。5 THz では 13% の差が認められた。上記の JIS 8812 に則って求めた同サンプルの水分は 6.3% であった。すなわち、テラヘルツ分光法を用いたほうが水分量を高

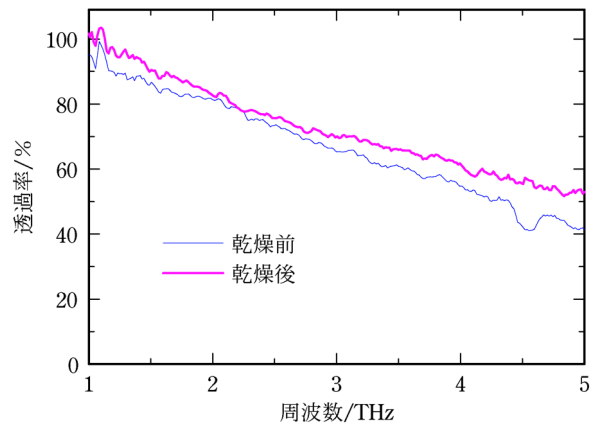


図6 乾燥前後の石炭のテラヘルツ透過スペクトル

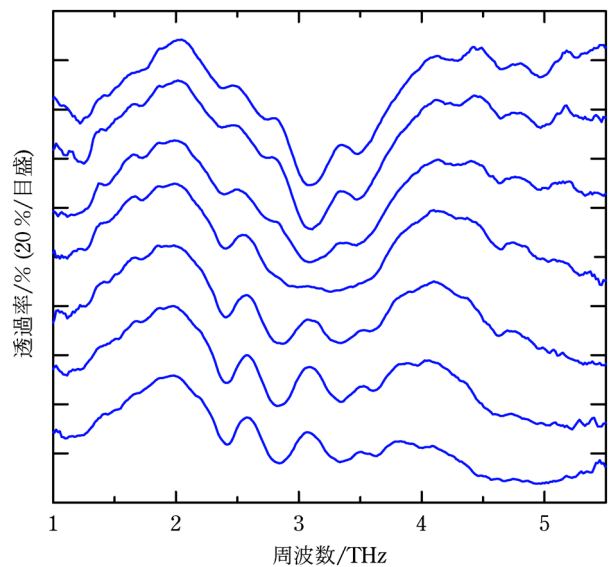


図7 B 形ステアリン酸単結晶の偏光透過スペクトル
結晶を 15° ずつ 90° まで回転しながら測定したスペクトル。見やすさのため各スペクトルを 20% ずつかさ上げしている。

感度に検出でき、したがって高精度に定量できる⁸⁾。ただし、水の状態 (孔隙水、結合水等) によって吸光度に差がある可能性もあり、分析方法としての妥当性・有用性をさらに検討する必要がある。

4・5 偏光特性を利用した計測

本装置が発生するテラヘルツ波は直線偏光であり、それを利用すれば結晶の振動の異方性を計測することができる。その例としてステアリン酸の透過スペクトルを示す (図 7)。ステアリン酸は *n*-ヘキサンから蒸発法により析出すると *c* 面が発達した薄片状の B 形結晶 (単斜晶系, $P2_1/a$) が得られる。このステアリン酸単結晶を回転ステージに載せて回転させながら 15° ごとに計測した透過スペクトルが図 7 で、1 周分のデータを吸光度に直した上でいくつかのピークの強度を回転角度にして対してプロットしたものが図 8 である。結晶の 2 回対称

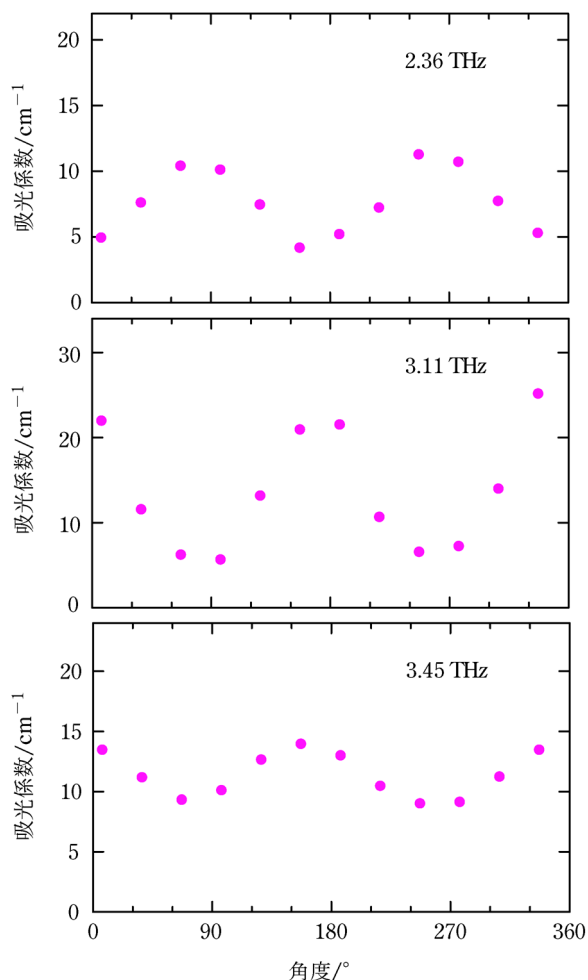


図8 ノナデカンのテラヘルツ吸光度の異方性

性を反映して、180°を1周期とする方位依存性が得られた。さらに、透過率の最大値と最小値との比から各振動モードの振動方向を解析的に求めることもできる⁹⁾。

5 おわりに

レーザー技術の進歩によってテラヘルツ波を自在に発振できるようになってから約20年がたった。爾来、テ

ラヘルツ分光研究によって数多くの研究成果が報告されてきた。玉石混淆の感もあるが、ともかく色々なことが分かったし、できることとできないことの整理もできてきた。これから一層、テラヘルツ分光が多くの人に広く、そして上手に活用されることが望まれる。読者がテラヘルツ分光の利用を検討する際、本稿がその一助になれば幸いである。

最後に、4・3に示したシロイヌナズナの実験は岩手大学農学部の松嶋卯月准教授、河村幸男准教授との共同研究の成果であることを申し述べ、両氏への謝意を表する。

文献

- 1) 須藤 建：レーザー研究, **33**, 819 (2005).
- 2) N. Kikuchi, T. Tanno, M. Watanabe, T. Kurabayashi: *Anal. Sci.*, **25**, 457 (2009).
- 3) Riken, NICT, THz database, <http://www.thzdb.org/> (2021年3月5日, 最終確認).
- 4) THz-BRIDGE Spectral Database, <http://www.frascati.enea.it/thz-bridge/database/spectra/searchdb.htm/> (2021年3月5日, 最終確認).
- 5) T. Tanno, J. Asari, S. Yodokawa, T. Kurabayashi: *Chem. Phys.*, **461**, 25 (2015).
- 6) M. Hayase, S. Yodokawa, T. Kurabayashi, E. Adachi, T. Tanno: *Chem. Phys.*, **532**, 110697 (2020).
- 7) NASA Jet Pollution Laboratory, Molecular Spectroscopy, <https://spec.jpl.nasa.gov/> (2021年3月5日, 最終確認).
- 8) T. Tanno, T. Oohashi, I. Katsumata, N. Katsumi, K. Fujiwara, N. Ogawa: *Fuel*, **105**, 769 (2013).
- 9) T. Tanno, S. Arnold, J. Asari, S. Yodokawa, T. Kurabayashi: *Infrared Phys. Technol.*, **67**, 427 (2014).



丹野剛紀 (Takenori Tanno)

秋田大学地方創生センター (〒010-8502 秋田市手形学園町1-1)。東北大学大学院工学研究科博士課程修了。博士 (工学)。
 ≪現在の研究テーマ≫テラヘルツ分光を用いた物性研究と材料評価法の開発。
 E-mail: tanno@gipc.akita-u.ac.jp