

# 電磁波を用いた非接触温度測定法に関する調査研究

立川 冴子\*

(2024年1月31日受理)

## Survey of non-contact thermometry using terahertz gas absorption spectroscopy

TACHIKAWA Saeko

### Abstract

New non-contact thermometry techniques are of great interest for accurate measurement of temperature behind obstacles or inside non-transparent containers in diverse fields. Especially in steel industries, non-contact temperature measurement in dusty areas or behind glass windows is highly demanded for a better understanding of combustion processes. In this paper, we investigated infrared thermometers and absorption spectroscopy techniques in the visible-to-infrared range and discussed their recent progress and limitations. Then we investigated the potential of using a longer wavelength of terahertz spectroscopy for higher transmission and its various possible applications.

### 1. はじめに

温度計測は、気温や体温など、私たちの日常で最も身近な物理量計測技術の一つである。かつて、「より熱い」「より冷たい」といった相対的な評価指標でしかなかった温度に、目盛がつけられるようになったのは、1700年代初期以降のことである。それは水の沸点と氷点にそれぞれ値を付け、間を適当に分割していくというものである。アメリカでは現在も通用されているファーレンハイト度（華氏：水の氷点を 32 度、沸点を 212 度とした）を含め、各地で様々な値付けと分割方法が提唱された<sup>1)</sup>が、1875年メートル条約が締結されると、メートル原器の熱膨張を補正するための精密な温度測定が求められるようになり、1889年第1回国際度量衡総会（CGPM: Conférence générale des poids et mesures）において、初めて統一の温度目盛が承認された。これは標準水素目盛と呼ばれ、水の氷点を 0 度、沸点を 100 度と定義し、その間を水素の定積気体温度計により 100 分割する値付けおよび分割方法である<sup>2)</sup>。この目盛 1 度を、セルシウス度を用いて「1 °C」と記述することが決まったのは約 60 年後の 1948 年 CGPM でのことである<sup>3)</sup>。その後、絶対零度が - 273.15 °C と決定され、新しい温度目盛「K

\* 物理計測標準研究部門 光温度計測研究グループ

(Kelvin: ケルビン)」が採用されると、1954 年第 10 回 CGPM において、温度の標準は新たに「水の三重点に対して厳密に 273.16 ケルビン度という温度を付し、それを基本定点とすることによって熱力学温度目盛を定義する。」と改められた。しかし特定の物質に依存した定義は、その物質固有の性質に左右され、温度域、環境、温度計に依らず普遍性を確保することが難しい。そこで 2018 年開催の第 26 回 CGPM にて熱力学温度の単位ケルビンは「ボルツマン定数  $k$  を単位  $\text{J K}^{-1}$  ( $\text{kg m}^2 \text{s}^{-2} \text{K}^{-1}$  に等しい) で表したときに、その数値を  $1.380\,649 \times 10^{-23}$  と定めることによって定義される」という新しい定義が採択され、翌 2019 年、ボルツマン定数という基礎物理定数の値を厳密に規定した普遍的な定義へと改定された<sup>4)</sup>。従来は、電気抵抗など材料固有の物理量の温度依存性を用いて温度を測定していたが、ボルツマン定数が定義されることにより、物理法則から直接温度を決定できるようになった。これを熱力学温度といい、熱力学温度を計測できる温度計を一次温度計という<sup>5)</sup>。一次温度計には、理想気体の状態方程式に基づく定積気体温度計、理想気体中の音速と熱力学温度の関係式に基づく音響気体温度計、理想気体の誘電率と熱力学温度の関係式に基づく誘電率気体温度計、電子の熱運動によって電気抵抗の両端に発生する電圧を用いたジョンソン雑音温度計、黒体放

射の分光放射輝度を表すプランクの放射則に基づく絶対放射温度計の5種類がある。ここではそれぞれについて詳細の記述は割愛するが、現状一番温度決定精度が高いのは音響気体温度計である。

温度計測は大きく、接触式と非接触式の2つに分けられる。接触式温度計は、電気抵抗が温度に依存する特性を活かした抵抗温度計や温度差により生じる起電力を用いた熱電対などに代表される。非常に高精度な温度測定が可能だが、高温の温度計測には不向きである。対して、非接触式温度計は、光を用いることで測定対象に触れずに温度を求める測定法を指す。代表的な測定法に、放射温度計がある。産業技術総合研究所 計量標準総合センター (National Metrology Institute of Japan: NMIJ) では、 $-30^{\circ}\text{C}$  から  $2800^{\circ}\text{C}$  における放射温度標準を持っている。プランクの法則に従い、黒体炉の温度定点をもとに放射温度計に目盛りを付けている。加えて本グループでは気体の吸収分光による温度計測やホログラフィ熱画像計測等、光を使った非接触温度計測技術の研究開発にも取り組んでいる。近年では、障害物の向こう側や、不透明容器内の温度計測という新たな社会ニーズが寄せられている。これに対応すべく、従来の可視から赤外域にわたる非接触温度測定技術について、その特性や課題を検討し、新しい非接触温度測定技術として、さらに長波長側の電磁波を用いた温度測定技術の可能性について調査した。本稿では、従来の非接触温度測定技術の代表例として、放射温度計と吸収分光温度計について概要を説明したのち、社会ニーズに対する課題を述べる。次に、長波長側のテラヘルツ波を用いた温度計測方法について可能性を模索すべく、先行研究について紹介し、現状の課題を挙げる。最後に NMIJ としてその課題に対する研究指針を述べる。

## 2. 非接触温度測定 of 従来技術

### 2.1 放射温度計

すべての物体からはその温度に応じた電磁波が放射されている。これを熱放射という。つまり、この熱放射を捉えることで温度の情報を得ることができる。特に、あらゆる波長および方向からの電磁波を吸収する理想黒体について、波長を  $\lambda$ 、温度を  $T$  とすると、その熱放射の分光放射輝度  $L^b(\lambda, T)$  は、プランクの法則から、

$$L^b(\lambda, T) = \frac{c_1}{\lambda^5} \left[ \exp\left(\frac{c_2}{\lambda T}\right) - 1 \right]^{-1}$$

と書ける<sup>6)</sup>。分光放射輝度とは、放射源から特定の方向へ放射される単位面積、単位立体角、単位波長あたりの

放射束である。単位は  $\text{W m}^{-3} \text{ sr}^{-1}$  で表される。定数  $c_1$  および  $c_2$  は、それぞれ放射の第一、第二定数であり、

$$c_1 = 1.191\,042\,972 \cdots \times 10^{-16} \text{ W m}^2 \text{ sr},$$

$$c_2 = 1.438\,776\,88 \cdots \times 10^{-2} \text{ m K}$$

と定義されている。黒体からの熱放射は波長と温度に依存することが分かる。プランクの放射則をプロットしたものを図1に示す。温度が高いほど、放射エネルギーは大きく、ピークの波長が短波長側にシフトする。

また、ある温度  $T$  の黒体が単位面積、単位時間あたりに出す放射発散度  $W$  は、ステファン-ボルツマンの法則に従い、

$$W = \sigma T^4$$

と表される。なお、 $\sigma$  はステファン-ボルツマン定数で、

$$\sigma \equiv 5.670\,3744 \cdots \times 10^{-8} \text{ W m}^{-2} \text{ K}^{-4}$$

と定義される。これらの原理を基にした温度計を放射温度計と呼ぶ。放射温度計には、全放射温度計と単色温度計がある<sup>7)</sup>。全放射温度計は、ステファン-ボルツマンの法則から、放射エネルギーを熱に変換し、温度目盛りを付けている。一方で単色温度計は、特定の波長帯に感度をもつ半導体フォトダイオードで検出された放射エネルギーを、プランクの放射則に当てはめて温度を求める。しかし、実際の物体は黒体とは異なり、方向、波長ともに依存する分光放射輝度をもつ。物体の分光放射輝度を黒体のそれで比を取った値を、その物体の方向分光放射率という。放射率は物体の材料や表面形状に依り、放射温度計の使用には放射率の補正が常に必要になるという

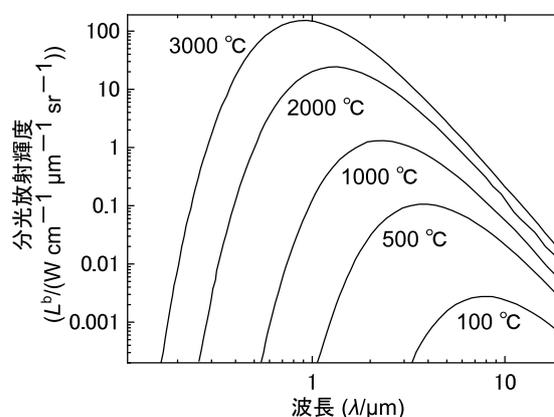


図1 黒体のプランクの熱放射則

難しさがある。

## 2.2 気体の吸収分光温度計

非接触温度計測のもう一つの従来技術として、レーザー吸収分光による温度計があげられる。特に気体分子において、その振動・回転モードのエネルギーは主に赤外域に存在する。気体分子に光を照射すると、振動・回転に相当するエネルギーをもつ光のみが気体分子と相互作用し吸収されるため、吸収スペクトルが得られる(図2)。温度は分子のエネルギー分布によって決まるので、吸収スペクトルから温度を求めることができる。具体的に、吸収スペクトルの中心周波数は分子の種類、幅は温度や圧力、強度は温度や分子濃度の情報をもつので、これらパラメーターから温度を求める手法を、以下に記述する。

### 2.2.1 ドップラー幅温度測定法

吸収スペクトルの幅とプロファイルには、分子の励起状態の寿命が有限であることに依る固有の広がり、原子・分子同士の衝突による広がり(ローレンツ幅)、原子・分子が並進運動をし、速度分布をもつことによる広がり(ドップラー幅)などが効いてくる<sup>8)</sup>。固有の広がりとは他2つに比べ十分小さい。一方でローレンツ幅は各ガスの分圧の増加に伴い広がる<sup>9)</sup>ため、圧力を低く抑えることで小さくすることができる。ある温度  $T$  での吸収スペクトルのドップラー幅  $\Delta\nu_D$  は、下の式のように書ける。

$$\Delta\nu_D = \frac{\nu_0}{c} \sqrt{8 \ln 2 \frac{kT}{M}}$$

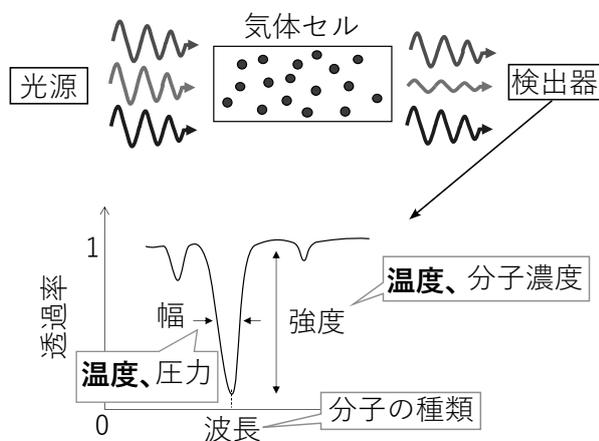


図2 ガス分子の吸収分光の概要図。各パラメーターが異なる情報をもつ

ここで、 $\nu_0$  は中心周波数、 $c$  は光速、 $k$  はボルツマン定数、 $M$  は分子量である。この関係から、スペクトルの中心周波数とドップラー幅が分かれば、それ以外は既知の値で定められた定数なので、物理法則から直接温度  $T$  を求めることができる。そのため、この手法は熱力学温度を求められる手法であり、これをドップラー幅温度測定法 (Doppler broadening thermometry: DBT 法) と呼ぶ。高度に進化した分光技術を用いて正確にスペクトルのプロファイルを得ることで、高精度な温度決定が可能になるため、一次温度計への応用としても注目されている<sup>10)</sup>。現在分光法で達成されている温度決定の最小不確かさは、DBT 法による不確かさで 14 ppm (ppm: parts per million,  $10^{-6}$ )<sup>11)</sup> である。ここで、不確かさの最大要因はラインシェイプ関数によるフィッティングエラーであり、現状のラインシェイプ関数ではスペクトルのプロファイルを完全にフィッティングしきれない点にある<sup>12)</sup>。ドップラー幅はガウス関数で表現され、ローレンツ幅はローレンツ関数により表現されるため、吸収スペクトルをフィッティングする際にはそれら関数の畳み込み関数である Voigt 関数が使用されるが、実際のスペクトルには、衝突により速度が変わる効果(ディッケナローイング効果)なども加わるため、すべての効果を網羅したモデルを構築することが難しい。さらに、この手法では高い周波数分解能で正確なプロファイルを取得することが温度精度を決定するため、スペクトル半値幅内に多くの測定点が必要であり、また、圧力による補正も行うため、長時間の測定を要する。Gotti らが実際に取得したスペクトルの例を図3に示す<sup>11)</sup>。周波数軸に狭い間隔で、さらに複数圧力にて計測されている。近年では、後に記述する回転状態分布温度測定法<sup>13)</sup>の先行研究に倣い、より誤差を抑えるため、1つだけでなく複数の遷移ピークについてドップラー幅を求める Multiple transition DBT が複数グループによって取り組まれている。同じ装置で同時に測定された複数の遷移ピークを用いることで、フィッティングにおけるドップラー幅と衝突幅の相関を減らすことができ、ドップラー幅の決定精度、つまり温度の決定精度を上げることができる。Moretti らのグループは、アセチレンの吸収線のうち2本を使って、水の三重重点温度およびガリウムの融点(303 K)の温度測定を行った。温度決定の不確かさとして、それぞれの温度で 23 ppm および 24 ppm を達成した<sup>14)</sup>。2つの隣接するピークはそれぞれでフィッティングを行うのに十分離れていたとのことだが、複数ピークを使う場合は独立して間隔のあいた複数ピークを用いることが好ましい。そこで、より広範囲に渡り多くの

ピークを同時取得するため、光周波数コム技術を用いた Multiple transition DBT 法も報告されている<sup>15)</sup>。アセチレンのピーク 28 本についてそれぞれでフィッティングした結果、300.1 K の室温における合成標準不確かさは 630 ppm であった。光周波数コム技術を用いることで、短時間で広域の周波数域についてスペクトルが取得できる代わりに分解能が落ち、ピークによって SN 比がばらついたことが原因だと考えられる。光周波数コム技術については、後述する。

## 2.2.2 強度比温度測定法

スペクトルの強度は原子・分子の振動・回転モードの占有率の情報を有し、温度に依存する。基底状態から励起状態への遷移  $a$  に伴う光吸収スペクトルの線強度  $S_a$  を以下に示す。

$$S_a = I \frac{A_a}{8\pi c \nu_a^2} \frac{g' \exp\left(-\frac{hcE''}{kT}\right) \left[1 - \exp\left(-\frac{hc\nu_a}{kT}\right)\right]}{Q(T)}$$

ここで、 $I$  は地球上の同位体存在比、 $A_a$  は自然放出のアインシュタイン係数、 $c$  は光速、 $\nu_a$  は遷移に伴う光子の波数変化、 $g'$  は励起状態の統計的重率、 $E''$  は基底状態のエネルギー、 $Q(T)$  は分配関数である<sup>16)</sup>。強度を用いる場合、DBT 法とは異なり、ラインシェイプ関数による厳密なフィッティングを要さないという利点がある。さらに、未知の温度  $T$  における遷移  $a$  の強度  $S_a(T)$  は、既知の温度  $T_{\text{ref}}$  における遷移  $a$  の強度  $S_a(T_{\text{ref}})$  を用いて、

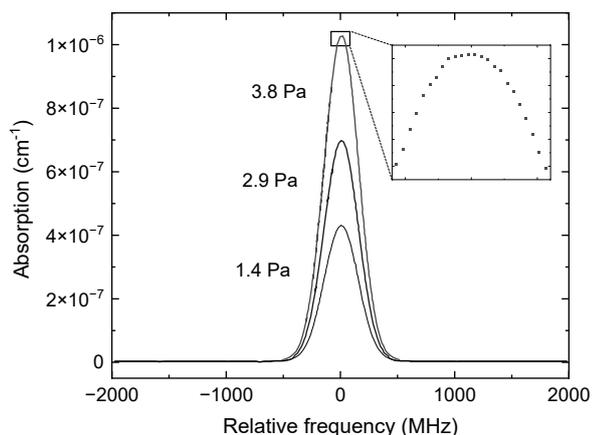


図3 二酸化炭素ガスの吸収スペクトル。高い周波数分解能でスペクトルプロファイルを取得することにより、14 ppm という、吸収分光温度計としては最小の不確かさで温度を決定することができた<sup>11)</sup>。

$$S_a(T) = S_a(T_{\text{ref}}) \frac{Q(T_{\text{ref}}) \exp\left(-\frac{hcE''}{kT}\right) \left[1 - \exp\left(-\frac{hc\nu_a}{kT}\right)\right]}{Q(T) \exp\left(-\frac{hcE''}{kT_{\text{ref}}}\right) \left[1 - \exp\left(-\frac{hc\nu_a}{kT_{\text{ref}}}\right)\right]}$$

と表すことができる。そのため、オンラインのデータベースである HITRAN<sup>17)</sup> 上の 296 K における強度を用いることで、未知の温度を求めることが可能である。右辺の 3 項目はボルツマン分布の比、4 項目は誘導放出の効果を示す。なお、光領域の高エネルギー側では 4 項目はほとんど 1 に近似できる。既知の温度での強度で比を取ることにより、アインシュタイン係数などが消去できる。状態関数の比については、HITRAN にて 70 K から 3000 K について計算結果が提供されているが、この手法を一次温度計に適用するほどの精度は得られていない<sup>18)</sup>。そこで、もう一つの遷移  $b$  における強度  $S_b(T)$  で比を取り、得られた強度比  $R(T) = \frac{S_a(T)}{S_b(T)}$  を既知の温度での強度比  $R(T_{\text{ref}})$  でさらに比を取ると、

$$\begin{aligned} \frac{R(T)}{R(T_{\text{ref}})} &= \frac{S_b(T_{\text{ref}}) S_a(T_{\text{ref}}) \frac{Q(T_{\text{ref}}) \exp\left(-\frac{hcE''_a}{kT}\right)}{\exp\left(-\frac{hcE''_b}{kT_{\text{ref}}}\right)}}{S_a(T_{\text{ref}}) S_b(T_{\text{ref}}) \frac{Q(T_{\text{ref}}) \exp\left(-\frac{hcE''_a}{kT_{\text{ref}}}\right)}{\exp\left(-\frac{hcE''_b}{kT_{\text{ref}}}\right)}} \\ &= \exp\left[-\frac{hc}{k}(E''_a - E''_b)\left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_{\text{ref}}}\right)\right] \end{aligned}$$

と分配関数に依らず、エネルギー差と温度のみの関数で書ける。また、2 本の遷移について比を取ったうえで強度比でさらに比を取っているため、分子由来に加えて装置由来の不確かさ要因も除去できる点で優れている。本報告書では、今後この手法を強度比温度測定法 (Linestrength ratio thermometry : LRT 法) と呼ぶ。Amato らにより、先行研究の実験結果を基に LRT 法を適用しボルツマン定数を計算すると、従来 DBT 法により実現されてきた最小の不確かさをしのぐ、5.2 ppm の不確かさを見込めるとの報告がある<sup>18)</sup>。これは充分一次温度計になり得る不確かさであり、参照温度  $T_{\text{ref}}$  を正確に決定できている場合は熱力学温度を決定できる手法といえる。まだ実験に依る検証は行われていないが、分光技術を用いた一次温度計の実現に貢献できる手法として注目されている。

## 2.2.3 回転状態分布温度測定法

上述の DBT 法および LRT 法は、1 本ないし 2 本のスペクトル線から温度を求めることができるが、振動・

回転遷移の分布全体を用いて温度を測定する方法が、NMIJ 発で提案・実証された<sup>13)</sup>。分子は一般的に振動と回転を同時に行っており、そのエネルギーは回転遷移の方が振動遷移に比べ小さいため、それぞれの振動単位において、回転準位が狭い間隔で離散的に存在する<sup>19)</sup>(図4)。これにより、各遷移について、少しずつエネルギーの異なる光が吸収され、その吸収スペクトルの最大強度  $\alpha$  を回転量子数  $J$  で表すと

$$\alpha = \beta \exp \left[ -\frac{hc\tilde{B}J(J+1)}{kT} \right] |m|gF(m)$$

と書ける<sup>13)</sup>。ここで、 $\beta$  はフィッティングパラメーター、 $\tilde{B}$  は分子の慣性モーメントから決まる振動基底状態の回転定数、 $m$  は遷移前後の回転角運動量の変化を表す整数で  $\Delta J = -1$  のとき  $-J$ 、 $\Delta J = 1$  のとき  $J+1$  である。また、 $g$  は核スピンに起因する回転準位の縮退度で、 $F(m)$  は一次の Herman-Wallis 補正項と呼ばれ、振動回転の相互作用により  $m$  に依存する関数である。これらパラメーターは、 $\beta$  と温度  $T$  以外良く決まった既知の値で書ける。そこで、NMIJ の清水らは、上記式を用いて、吸収スペクトルの分布全体を回転量子数についてプロットし、フィッティングすることで、 $\beta$  と  $T$  を決定する手法を提案した<sup>13)</sup>。

これにより求められた温度は物理法則から直接得られるため、熱力学温度が決定できる手法であり、回転状態分布温度測定法 (Rotational-state distribution thermometry: RDT 法) と名付けられた。この測定法

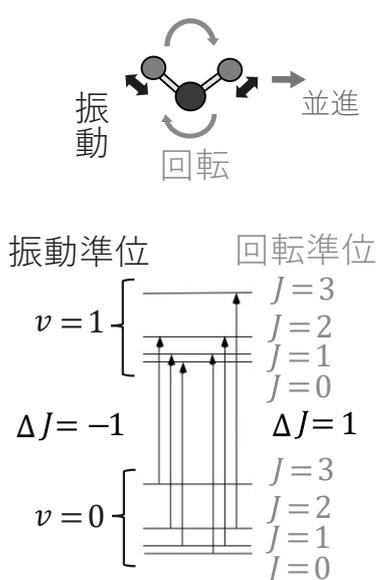


図4 ガス分子の振動・回転遷移の概念図

の実現には、広範囲のスペクトルを短時間で取得する技術が必要であるため、光周波数コム技術が用いられた。光周波数コムにより複数の吸収スペクトルを取得し、それらを一度にフィッティング解析することで、装置由来の不確かさを除去できる利点がある。

光周波数コムとは、時間軸上に等間隔で発生された超短パルスレーザーで、これをフーリエ変換すると、周波数軸上で綿密に周波数の決まった光が等間隔に並んだスペクトルをもつ光源であるため(図5)、「光の物差し」と呼ばれ 20 世紀ごろから精密計測の業界に飛躍的進歩をもたらした<sup>21),22)</sup>。光周波数コムは特に、光周波数の絶対測定を可能にした点で意義があり、現在のメートルの定義を担っている。2005 年には誕生からわずか5年でノーベル物理学賞受賞に至った<sup>23)</sup>。このような光周波数コム技術は広帯域なスペクトルを短時間で高精度に取得できることから、RDT 法のような、吸収スペクトル分布全体についてフィッティングする分光測定に適している。しかし、光周波数領域を電氣的に直接計測することは難しいため、本グループでは光コムを光源に2台組み合わせる、デュアルコム分光法を用いている。繰り返し周波数がわずかに異なる2台の光コムの差周波は、ラジオ波領域の低周波にあたるため、電気信号に変換し検出が可能になる。こうして得られたアセチレン分子の振動回転遷移の吸収スペクトルを図6(a)に示す。SN 比を上

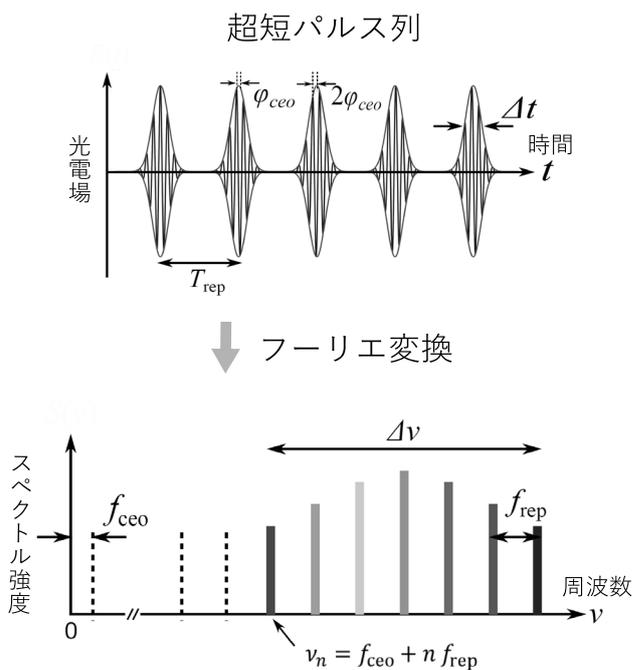


図5 光周波数コム技術の概念図<sup>20)</sup>

げのため、1万回程度積算した場合でも図6(a)のような吸収スペクトル全体が100秒程度で取得できる。測定が長くなるほど、環境やシステムの揺らぎが乗りやすく、高精度な温度の測定が困難になるため、短時間測定は温度計測において重要な利点の一つとなる。これを図6(b)のように回転量子数でプロットし、フィッティングした結果、23.4℃（フィッティングエラー：0.7℃）という、接触式の白金抵抗温度計による参照値  $24.3\text{℃} \pm 0.1\text{℃}$  によく一致した温度値を決定することができた。現在、試料気体の温度安定化を実現し、測定システムのさらなる高精度化と共に不確かさ評価を行っている。

### 3. 社会ニーズと従来技術の課題

近年では、測定対象物はより多様化し、さらに発展した非接触温度測定技術が求められるようになってきている。とりわけ、障害物の向こう側や、建造物やデバイス、不透明容器内部の温度を測定する技術が、昨今

では重要視され始めている。例えば、製造プロセスにおける不透明容器内の充填温度や、半導体加工プロセス過程におけるチャンバー内の反応ガスや半導体材料の温度、半導体素子の内部温度、また、医療現場における医薬品や生体の内部温度など、その需要は幅広い分野にわたり、様々である。実際に寄せられた技術相談の中には、インクジェットカートリッジ内のインクや、厳正な温度管理が求められるアンプル内のワクチンなど、温度によって性質が変化してしまう液体の温度や、温水洗浄便座のノズル内の水の温度を測りたいといった声があり、不透明容器内の液体の温度を非接触で計測する技術が求められている。特に多く寄せられている技術相談は、鉄鋼や製造の現場で、燃焼炉やガス化反応システム内の気体の温度を非接触で計測する技術である。現状、鉄鋼製造現場では接触式温度計や放射温度計が使用されている。しかし、接触式温度計は鉄が溶けるような高温に耐えられず、また粉塵などの付着や、測定対象物と温度計との熱平衡状態を待たなくてはいけないという理由から、正しい温度測定が困難である。放射温度計については、表面酸化膜等の影響により放射率の補正が難しく、正確な温度が測れずにいる。また、炉の窓材には多くの場合ガラスなどの、赤外域の光に対して不透明な材料が使われるため、窓越しの放射温度測定ができない。加えて、先で述べたような気体の分子分光を使った温度測定を行うには、粉塵が測定の妨げになる。このような現場での金属などが混ざった粉塵は、多くの場合、 $10\text{ }\mu\text{m}$ 以下の粒径を有し、ちょうど可視から赤外光の波長程度の大きさであるがゆえに、光は散乱されてしまうためである。以上の理由により、可視から赤外域の「光領域」の非接触温度測定の従来技術では、不透明窓の向こう側や、粉塵など障害物の向こう側の温度測定に課題が残る。そこで、我々は、より波長の長い電磁波の吸収分光を使った温度測定の可能性について調査し、その結果を次から報告する。

#### 調査研究結果と今後の方向性

##### 3.1 テラヘルツ波への応用

テラヘルツ波とは、 $0.1\text{ THz}$  から  $10\text{ THz}$ 、波長にすると  $30\text{ }\mu\text{m}$  から  $3\text{ mm}$  の電磁波を指し、赤外域とミリ波の間の領域である<sup>24)25)</sup>。早くに確立された光領域やミリ波領域の技術をそのまま適応することができず、また空気中で大きく吸収されることから、テラヘルツ波領域は長らく未開拓であった。しかし、光特有の指向性とミリ波特有の透過性を同時に兼ね備えているなどその特

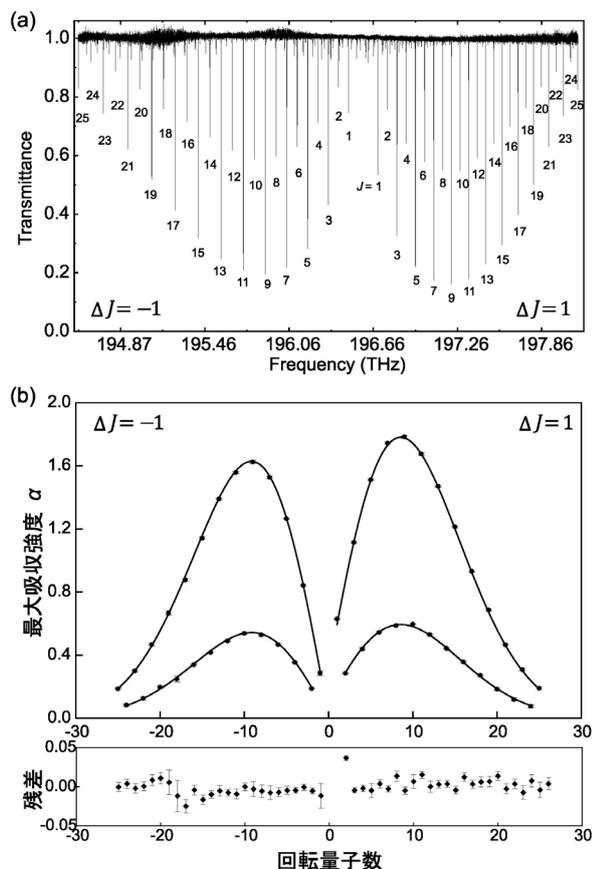


図6 (a) アセチレン分子の吸収スペクトルと、(b) 回転量子数についてプロットおよびフィッティングした最大吸収強度

性に注目が集まり、X線などと比べてエネルギーが弱い  
ため、物質を破壊することがなく、また人体への影響も  
少なく安全であることから、1990年ごろより、発生装  
置や分光装置の発展と共に材料の非破壊分析・評価への  
応用が急速に広がっていった。現在テラヘルツ波が活発  
に用いられている分野は大きく分けても、イメージング  
分野、材料の非破壊分光分析、通信分野など多岐にわた  
る<sup>26),27)</sup>。この中でも特に非破壊分光分析は、化学分  
析<sup>28)-30)</sup>や、医療<sup>31)-33)</sup>、農業<sup>34)</sup>、セキュリティ<sup>35)-37)</sup>、  
芸術<sup>38),39)</sup>と幅広く応用が展開され、関連技術も著しく発  
展しているため、本調査でもこの技術に注目したいと考  
える。

赤外域の分子分光では、分子の振動や回転モード、ま  
た官能基に関する情報が得られたのに対し、長波長のテ  
ラヘルツ波では、格子振動や高分子の振動、分子間振  
動、特に水分子に関して分子間振動や回転緩和などの吸  
収スペクトルが存在している。したがってこれらの物質  
の同定や成分分析が可能になる。また、テラヘルツ波  
は、石英ガラス<sup>42)</sup>、シリコン<sup>42)</sup>、サファイア<sup>42)</sup>、ポリ  
マー<sup>42),43)</sup>、衣類などの繊維<sup>26),35)</sup>、紙製品<sup>35),36),44)</sup>、皮  
膚<sup>31)</sup>、セラミック<sup>45),46)</sup>、コンクリート<sup>47)</sup>など、多くの  
材料について透過性をもつ。

近年では高出力の発生装置や発振器・増幅器の進歩に  
伴い、空気中における水分子への吸収による減衰の問題  
も克服できるようになり、粉塵や霧、その他光が散乱さ  
れてしまうようなエアロゾルが舞う環境でのセンシング  
も行える<sup>48)</sup>。そのため、障害物越しの物質同定や成分分  
析としての応用が期待されている。

これらの特性から、燃焼炉やガス化反応システム内の  
気体の温度測定に、テラヘルツ波の吸収分子分光の応用  
が有効ではないかと考える。次から具体的な先行研究を  
基に、テラヘルツ波の吸収分子分光による障害物越しの  
気体の温度測定について、その有用性を検討していく。

### 3.2 テラヘルツ吸収分子分光の先行研究と温度計測へ の応用に向けた課題

テラヘルツ波を用いた気体の吸収分子分光は、以前か  
ら取り組まれている<sup>40),51)</sup>。様々なガス種についての吸収  
スペクトルの例を図7に示す。この他にも酸素や塩化水  
素などにも吸収があり、オンラインのデータベース、  
HITRAN上に各物質についての吸収スペクトルの情報  
が掲載されている<sup>17)</sup>。中でも水蒸気については、ほとん  
どの環境に存在するため、汎用性が高い。水分子のテラ  
ヘルツ吸収分光は当初から盛んに行われており<sup>52)</sup>、特に  
燃焼の過程において、火炎中のガス種の同定、濃度、温度、

圧力、分子速度などの情報は、メカニズムの解明や燃焼  
効率の向上のための重要な指標となる<sup>53),54)</sup>ため、とりわ  
け高温における水蒸気の吸収分光が行われてきた。近年  
では、M. J. Thomsonのグループが、工業応用を見据え、  
粉塵が舞う環境下における水蒸気の吸収スペクトルを取  
得すべく、テラヘルツ分光に取り組んでいる<sup>49),50)</sup>。彼ら  
のセットアップの概要を図8に示す。523 Kから773 K  
に温調されたステンレス製のガスセルに、クオーツ窓が  
取り付けられており、テラヘルツ波を透過させることで  
ガスセル内の水蒸気の吸収スペクトルを取得している。  
この分光装置では、可変の連続波レーザーを2台使い、  
その差周波からテラヘルツ波を発生させている。実際に  
得られた水蒸気の吸収スペクトルを図9(a)に示す。0.557  
THz, 0.658 THz, 0.752 THzに吸収スペクトルのピー  
クがみられる。0.557 THzと0.752 THzのピークは温度  
上昇に伴い強度が減少するが、0.658 THzのピークは高  
いエネルギーの回転モードに起因するピークなので500  
K以下の低温ではみられず、温度上昇とともに強度が上  
昇する。先行研究では、温度依存性がそれぞれ異なる  
0.557 THzのピークと0.658 THzのピークについて強度

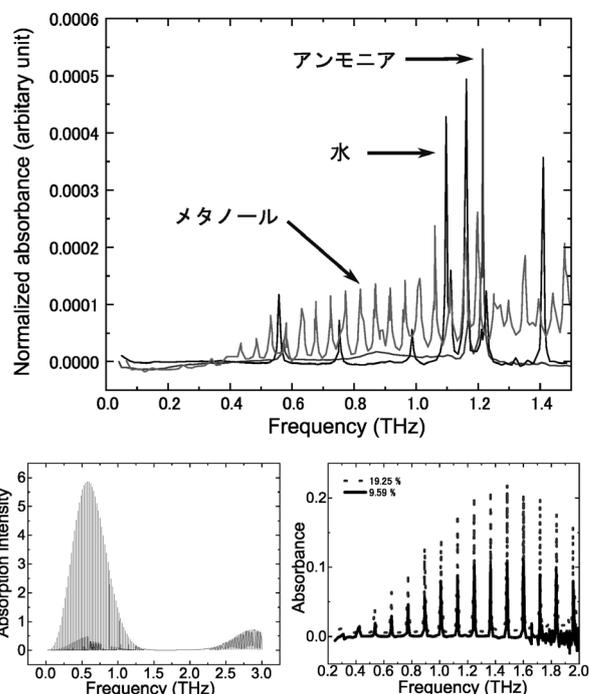


図7 テラヘルツ波を用いたガスの吸収分光。(上図)多種のガ  
スにおけるテラヘルツ波吸収分光の吸収スペクトル<sup>40)</sup>。(左  
下図)二酸化炭素の吸収スペクトル<sup>17)</sup>。(右下図)2つの  
異なる濃度における一酸化炭素の吸収スペクトル<sup>41)</sup>。

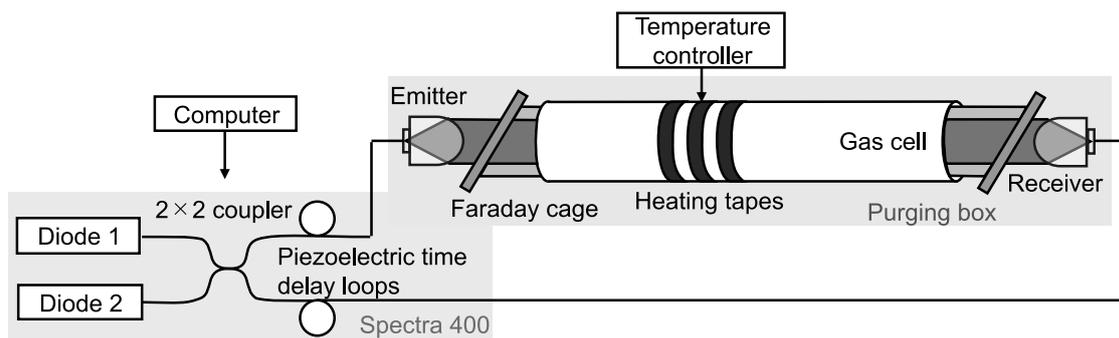


図8 先行研究のテラヘルツ吸収分光のセットアップ概要図<sup>49),50)</sup>

比  $\frac{S_{0.658 \text{ THz}}(T)}{S_{0.557 \text{ THz}}(T)}$  を取っており、温度が上がると強度比も大きくなるという、温度と強度比の関係を得ている。この強度比を、セルに接触させた熱電対で測った温度についてプロットしたグラフを図9(b)に示す。実線は、HITRAN 上の各温度における強度比を数点プロットし、

フィッティングしたものになる。両者がよく一致していることから、この関係を用いて温度を測ることができると示唆されている。しかし、強度比のエラーバーから温度の誤差を見積もったところ、およそ 60 K から 110 K 程度ある。このエラーバーの主な要因は、システム揺らぎなどから来る、0.658 THz の吸収スペクトルのフィッティング誤差だとされている。実際に我々で 3 本の吸収スペクトル (0.557 THz, 0.658 THz, 0.752 THz) をフィッティングし、各ピークについてフィッティング誤差を面積強度で割った相対比を算出したところ、0.658 THz のピークの相対比は 0.557 THz と 0.752 THz のピークのそれと比べ約 10 倍近く大きくなることが分かった (表1)。そのため、フィッティング誤差の大きい 0.658 THz の吸収スペクトルではなく、0.557 THz や 0.752 THz などの SN 比の高いピークを用いることで、フィッティング誤差を 10 分の 1 以下まで小さくすることができ、温度の測定精度も一桁程度良くなるが見込める。しかし、0.557 THz と 0.752 THz のピークは共に、温度の上昇に対して強度が小さくなるので、比を取った場合に温度依存性が出にくい。そのため先行研究では、フィッティング誤差の大きい、0.658 THz のピークを用いたと考えられる。また、0.658 THz のピークは高温でしか現れないため、環境の水蒸気の温度と区別しやすいというメリットもある。

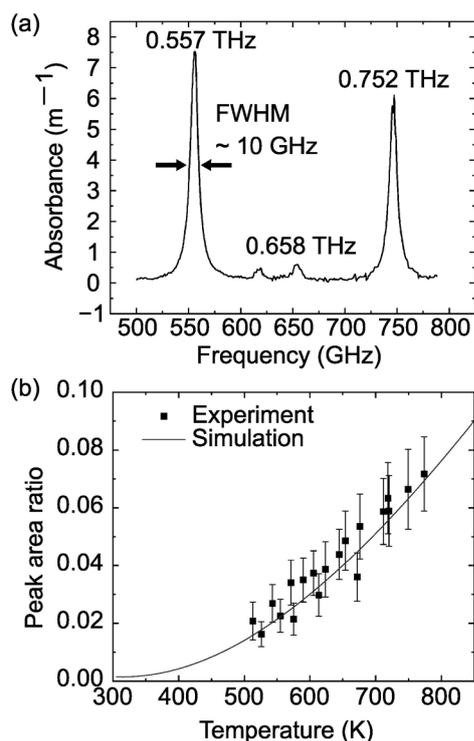


図9 (a) テラヘルツ吸収分光で得られた水蒸気の吸収スペクトル。温度は 773 K で、気圧は 1 気圧。図は参考文献<sup>50)</sup>から引用し、ピークの中心値と半値幅を加筆した。(b) 0.557 THz と 0.658 THz のピークの強度比と、接触式温度計で計測したセルの温度との関係 (■点)。HITRAN 上の各温度におけるピーク強度比をプロットしフィッティングした結果 (実線) と一致している<sup>50)</sup>。

表1 水蒸気の各吸収線とその面積強度に対するフィッティング誤差の相対比

中心周波数	相対比 (フィッティング誤差 / 面積強度)
0.557 THz	0.86 %
0.658 THz	12.13 %
0.752 THz	1.12 %

### 3.3 今後の方向性

調査結果から、テラヘルツ波の吸収分光を温度測定に応用する例は、温度測定誤差が大きいことや、温度決定精度が評価されていないなど、システムとして確立されていないことが分かった。これを踏まえ、今後の方向性としては、SN比の大きいピークに対して、前述したDBT法やLRT法、RDT法を適用し、スペクトルから直接温度を決定する方法が有効であると考え、DBT法を適用する場合、周波数軸上に多く点を取り正確なスペクトルプロファイルを取得することが重要なので、高い周波数分解能が求められる。可視・赤外域でのDBT法の例(図3<sup>11)</sup>)を基にすると、高精度な温度決定には半値幅内に100点ほど点を取ることが必要である。これを先行研究の図9(a)に照らした場合、水の吸収スペクトルの半値幅はおよそ10 GHzであるため、周波数分解能としておよそ0.1 GHzが求められる。先行研究<sup>50)</sup>などで用いられている市販のテラヘルツ分光器の周波数分解能はおよそ1 GHzなので、正確なドップラー幅を得るには一桁程度の周波数の高分解能化が必要であると考え、また、高い周波数分解能で計測する場合、測定時間が長くなってしまいうため、測定システムや環境の揺らぎの影響を受けやすくなり、高精度な温度測定に支障をきたす。取得時間の短縮に加え、安定な光源を用いる、などの工夫が求められる。一方で、LRT法を用いる場合は、DBT法ほど高い周波数分解能は必要ないが、複数のスペクトルを短時間に取得できることが重要になる。測定対象のガスについて、周波数の測定範囲に温度依存性のある吸収線が複数存在していることを確認する必要がある。また、既知の温度で比を取る際には、データベースの値を用いるのではなく、同じセットアップで測った値を用いることで、装置由来の不確かさ要因を消去することができ、より誤差を抑えられると考える。ここで、2つのアプローチから上記の手法を検討することを考える。

1つ目のアプローチは、テラヘルツ波の時間領域分光(THz-TDS)セットアップを温度計測用に最適化する方法である。当該THz-TDSセットアップの概要を図10(a)に示す。光源から出たレーザーは2つの光路に分けられ、1つは結晶を通してテラヘルツ波に変換され、試料を通る。もう一方は光路長を掃引できるステージで反射され、生成されたテラヘルツ波とともに検出器に入射される。光路長を変化させることでテラヘルツパルスの時間変化を計測でき、これをフーリエ変換することで周波数スペクトルを得られる。本セットアップでは、0.3 THz から1.2 THz と広域のスペクトルが取得できる

が、周波数の高分解能化が難しい。そのため、LRT法が適していると考える。現状の周波数分解能は30 GHzなのでこれを1 GHz程度まで上げるために、光路長掃引の総距離 $L$ を長くすることが有効である。現在のセットアップは、3 mm掃引しているところを、移動精度の高いピエゾステージに変えて最大90 mm掃引できるようにしようとする。また、これにより測定時間が長くなるため、光源をチタンサファイアレーザーから、安定なファイバーレーザーに変えることで、高い周波数分解能を保ちつつ、環境揺らぎなどにも強いセットアップの実現を目指す。

2つ目のアプローチは、低周波領域におけるフォトミキシングを使ったテラヘルツ波分光法を用いて温度計測を行う方法である。セットアップの概要を図10(b)に示す。本セットアップでは、固定の連続波レーザーと、可変の連続波レーザーの差周波からテラヘルツ波を発生させ、フォトダイオードにより検出する。

0.2 THz から0.5 THz と低周波数帯域のみでの検出なので、この帯域に水蒸気の吸収スペクトルは1本程度しかないが、周波数分解能としては1 MHzが達成できる。そのためこのセットアップではDBT法が適していると考え、

以上の方法で、セットアップの最適化を行うとともに、温調恒温槽や水蒸気の導入方法など、試料周りの最適化に取り組み、DBT法やLRT法による温度決定方法を多

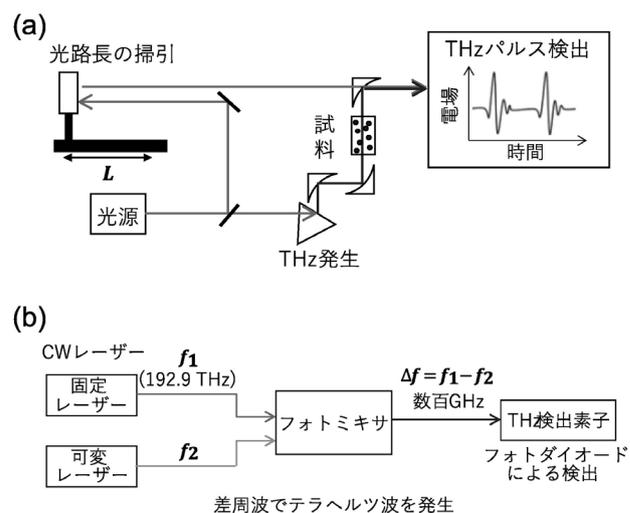


図10 (a) テラヘルツ波時間領域分光セットアップの概要。(b) フォトミキシングを用いたテラヘルツ波分光セットアップの概要。

角的に検証する。これにより、テラヘルツ波吸収分光を用いた温度測定システムの確立を目指す。

### まとめと長期的展望

近年の社会ニーズでは、障害物の向こう側や不透明容器内の非接触温度計測技術が求められている。中でも、燃焼炉やガス化反応システム内の気体の温度計測という実際に寄せられている技術相談に対して、従来の非接触温度測定技術である放射温度計やレーザー吸収分光技術について検討した。可視から赤外域にあたるこれらの従来技術では、窓材や粉塵などが測定の妨げになるため適用が困難であることが分かった。そこで、透過性が高いテラヘルツ波の吸収分光を用いた温度測定法の可能性について調査した。今後は、各所に存在する水蒸気の吸収スペクトルを用いて、スペクトルの幅や強度から直接温度を決定する手法を適用することで、テラヘルツ波吸収

分光による温度測定システムの確立を目指す。具体的には、テラヘルツ分光セットアップの周波数の高分解能化や、システムの安定化に取り組み、幅や強度から温度を決定する手法を多角的に検証する。

また、テラヘルツ波は水蒸気だけでなく、様々なガス種へ吸収がある。燃焼炉などにも存在している二酸化炭素や一酸化炭素なども含まれるため、それら複数ガス種について同時測定を行うこともできる。温度だけでなく、圧力や分子の同定など、多角的な情報を得ることも期待できる。

さらに、テラヘルツ波の透過性を活かし、不透明容器内の液体の温度測定へも応用できると考えている。上記のテラヘルツ吸収分光温度測定システムを適用することで、不透明容器内の気体の温度はもちろん、屈折率や誘電率の温度依存性を用いることで液体の温度測定も可能になる。例えば水膜の場合、テラヘルツ領域におけるその屈折率や誘電率のスペクトルが温度に依存することが分かっている(図 11)<sup>55)</sup>。事前に校正を行えば、これら光学特性の温度依存性を用いて、不透明容器内の液体の温度測定にも応用が期待される。

現状テラヘルツ波の分光には、光学定盤上で大掛かりなセットアップを組み立てているが、現場での実用化に向けて、今後テラヘルツ波発生装置や分光装置の小型化、軽量化が大きな課題となる。近年では、周波数帯域はやや狭いが、小型で、持ち運べる THz-TDS 装置もあるため、温度決定方法を工夫することで実用化も目指せるはずである<sup>56)</sup>。

### 謝辞

本調査研究において、親身にご指導いただいた物理計測標準研究部門光温度計測研究グループの清水祐公子グループ長に厚く御礼申し上げます。本研究のテラヘルツ波装置のセットアップについて、高周波標準研究グループの木下基グループ長と分析計測標準研究部門の放射線イメージング計測研究グループの佐藤大輔主任研究員をはじめとするグループの皆様のご協力に深く感謝申し上げます。

### 参考文献

- 1) Kelvin: History, nist. <https://www.nist.gov/siredefinition/kelvin-history>.
- 2) 山澤一彰 and 丹波純. 熱測定, 40, 158 (2013).
- 3) 櫻井弘久. 温度とは何か: 測定の基準と問題. コロ

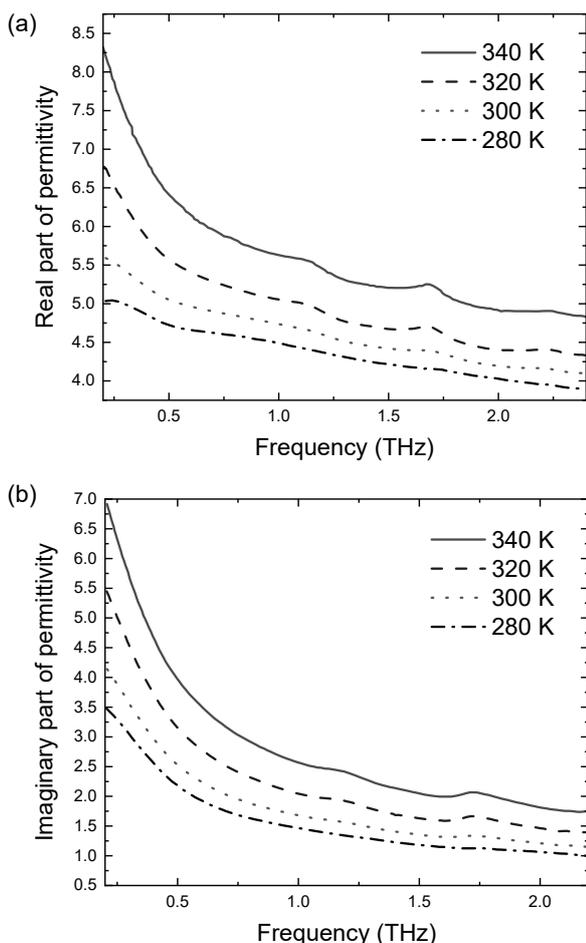


図 11 テラヘルツ波時間領域分光によって得られた水膜の複素屈折率における (a) 実部と (b) 虚部のスペクトル<sup>55)</sup>

- ナ社 (1992).
- 4) 山田善郎. 熱測定, 47, 70 (2020).
  - 5) 山田善郎. 計測と制御, 58, 349 (2019).
  - 6) Z. M. Zhang, B. K. Tsai, and G. Machin. *Radiometric temperature measurements: I. Fundamentals*. Academic press (2009).
  - 7) 小林正信 and 小野晃. 熱物性, 5, 12 (1991).
  - 8) 島津備愛. 分光研究, 24, 255 (1975).
  - 9) G. Cazzoli, C. Puzzarini, G. Buffa, and O. Tarrini. *Journal of Quantitative Spectroscopy and Radiative Transfer*, 109, 2820 (2008).
  - 10) L. Gianfrani. *Philosophical Transactions of the Royal Society A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences*, 374, 20150047 (2016).
  - 11) R. Gotti, L. Moretti, D. Gatti, A. Castrillo, G. Galzerano, P. Laporta, L. Gianfrani, and M. Marangoni. *Physical Review A*, 97, 012512 (2018).
  - 12) R. Gotti, M. Lamperti, D. Gatti, and M. Marangoni. *Journal of Physical and Chemical Reference Data*, 50 (2021).
  - 13) Y. Shimizu, S. Okubo, A. Onae, K. M. Yamada, and H. Inaba. *Applied Physics B*, 124, 1 (2018).
  - 14) A. Castrillo, E. Fasci, H. Dinesan, S. Gravina, L. Moretti, and L. Gianfrani. *Physical review applied*, 11, 064060 (2019).
  - 15) G. Galzerano. *Measurement*, 164, 107940 (2020).
  - 16) I. E. Gordon, L. S. Rothman, R. Hargreaves, R. Hashemi, E. V. Karlovets, F. Skinner, E. K. Conway, C. Hill, R. V. Kochanov, Y. Tan *et al.*. *Journal of quantitative spectroscopy and radiative transfer*, 277, 107949 (2022).
  - 17) The hitran database. <https://hitran.org/>.
  - 18) S. A. Luigi, M. Siciliani de Cumis, D. Dequal, G. Bianco, and C. P. Pablo. *The Journal of Physical Chemistry A*, 122, 6026 (2018).
  - 19) G. Stewart. *Laser and fiber optic gas absorption spectroscopy*. Cambridge University Press (2021).
  - 20) 岩國加奈. Ph.D. thesis, 慶應義塾大学 (2015).
  - 21) T. Fortier and E. Baumann. *Communications Physics*, 2, 153 (2019).
  - 22) 美濃島薫. 電子情報通信学会誌 = *The journal of the Institute of Electronics, Information and Communication Engineers*, 103, 1072 (2020).
  - 23) The nobel prize in physics 2005. <https://www.nobelprize.org/prizes/physics/2005/summary/>.
  - 24) B. Ferguson and X.-C. Zhang. *Nature materials*, 1, 26 (2002).
  - 25) 深澤亮一. 応用物理, 79, 312 (2010).
  - 26) J. Neu and C. A. Schmuttenmaer. *Journal of Applied Physics*, 124 (2018).
  - 27) A. Leitenstorfer, A. S. Moskalenko, T. Kampfrath, J. Kono, E. Castro-Camus, K. Peng, N. Qureshi, D. Turchinovich, K. Tanaka, A. G. Markelz *et al.*. *Journal of Physics D: Applied Physics*, 56, 223001 (2023).
  - 28) M. Hangyo, M. Tani, and T. Nagashima. *International journal of infrared and millimeter waves*, 26, 1661 (2005).
  - 29) J. B. Baxter and G. W. Guglietta. *Analytical chemistry*, 83, 4342 (2011).
  - 30) A. I. McIntosh, B. Yang, S. M. Goldup, M. Watkinson, and R. S. Donnan. *Chemical Society Reviews*, 41, 2072 (2012).
  - 31) C. Yu, S. Fan, Y. Sun, and E. Pickwell-MacPherson. *Quantitative imaging in medicine and surgery*, 2, 33 (2012).
  - 32) X. G. Peralta, D. Lipscomb, G. J. Wilmink, and I. Echchgadda. *Biomedical optics express*, 10, 2942 (2019).
  - 33) P.-X. Neumaier, K. Schmalz, J. Borngräber, R. Wylde, and H.-W. Hübers. *Analyst*, 140, 213 (2015).
  - 34) A. Rawson and S. C. K. *Food Analytical Methods*, 1–29 (2022).
  - 35) J. F. Federici, B. Schulkin, F. Huang, D. Gary, R. Barat, F. Oliveira, and D. Zimdars. *Semiconductor science and technology*, 20, S266 (2005).
  - 36) A. G. Davies, A. D. Burnett, W. Fan, E. H. Linfield, and J. E. Cunningham. *Materials today*, 11, 18 (2008).
  - 37) M. Lu, J. Shen, N. Li, Y. Zhang, C. Zhang, L. Liang, and X. Xu. *Journal of Applied Physics*, 100 (2006).
  - 38) M. Picollo, K. Fukunaga, and J. Labaune. *Journal of Cultural Heritage*, 16, 73 (2015).
  - 39) S. Krimi, J. Klier, J. Jonuscheit, G. Von Freymann, R. Urbansky, and R. Beigang. *Applied Physics Letters*, 109 (2016).
  - 40) R. M. Smith and M. A. Arnold. *Analytical chemistry*, 87, 10679 (2015).
  - 41) W. Wang, N. Zhu, Z. Wang, C. Zhao, Z. Song, X. Chen, and X. Chao. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 369, 132349 (2022).

- 42) Tydex thz material datasheet. [https://www.tydexoptics.com/pdf/THz\\_Materials.pdf](https://www.tydexoptics.com/pdf/THz_Materials.pdf).
- 43) M. Bensalem, A. Sommier, J. Mindeguia, J. Batsale, L.-D. Patino-Lope, and C. Pradere. *Journal of Infrared, Millimeter, and Terahertz Waves*, 39, 1112 (2018).
- 44) G. Valušis, A. Lisauskas, H. Yuan, W. Knap, and H. G. Roskos. *Sensors*, 21, 4092 (2021).
- 45) 高木健太, 今野剛彰, 妹尾和則, and 川崎亮. 日本セラミックス協会 年会・秋季シンポジウム 講演予稿集, 2006, 13 (2006).
- 46) D. Wu, C. Haude, R. Burger, and O. Peters. *Infrared Physics & Technology*, 102, 102995 (2019).
- 47) T. Tanabe, T. Kanai, K. Kuroo, T. Nishiwaki, and Y. Oyama. *World Journal of Engineering and Technology*, 6, 275 (2018).
- 48) S. Dhillon, M. Vitiello, E. Linfield, A. Davies, M. C. Hoffmann, J. Booske, C. Paoloni, M. Gensch, P. Weightman, G. Williams *et al.*. *Journal of Physics D: Applied Physics*, 50, 043001 (2017).
- 49) Y. Song, Z. Wang, J. Loh, and M. J. Thomson. *IEEE Transactions on Terahertz Science and Technology*, 6, 26 (2015).
- 50) J. Loh, Z. Wang, and M. J. Thomson. *IEEE Transactions on Terahertz Science and Technology*, 6, 518 (2016).
- 51) D. M. Mittleman, R. H. Jacobsen, R. Neela-mani, R. G. Baraniuk, and M. C. Nuss. *Applied Physics B*, 67, 379 (1998).
- 52) M. Van Exter, C. Fattinger, and D. Grischkowsky. *Optics letters*, 14, 1128 (1989).
- 53) M. Arroyo and R. Hanson. *Applied optics*, 32, 6104 (1993).
- 54) R. Cheville and D. Grischkowsky. *Optics letters*, 20, 1646 (1995).
- 55) J. Zhou, X. Rao, X. Liu, T. Li, L. Zhou, Y. Zheng, and Z. Zhu. *AIP Advances*, 9 (2019).
- 56) R. Gente, A. Rehn, T. Probst, E.-M. Stübling, E. C. Camus, A. A. Covarrubias, J. C. Balzer, and M. Koch. *Journal of Infrared, Millimeter, and Terahertz Waves*, 39, 943 (2018).