

# 5 材料テラヘルツスペクトルデータベース

## 5 Terahertz Spectral Database

### 5-1 公開データベースの構築

#### 5-1 Construction of Open Terahertz Spectral Database

福永 香  
FUKUNAGA Kaori

##### 要旨

テラヘルツ波による分光は一般に用いられている赤外線よりも測定対象により深く浸透でき、**4**に紹介した時間領域分光技術を用いれば層状に分布した物質の層ごとの分析が可能である。またテラヘルツ帯では、分子そのもの、あるいは分子間の結合状態を反映したスペクトルが得られるため、無機・有機とも物質固有の情報が得られやすく、新しい非破壊検査法として期待されている。しかしながら、既存のスペクトルデータ集は気体や高純度の結晶等に限られており、中赤外領域で用いられるような汎用物質のデータベース(ライブラリ)がない。そのため、テラヘルツ帯の利用は、対象が限定的な場合、例えば隠匿危険物の検出などに限られている。NICTではテラヘルツ波の応用範囲を広げるための基盤となる汎用材料のスペクトルの公開データベースの構築を行っている。

The terahertz spectroscopy is expected to become a new non-invasive analyser in various applications since the terahertz wave can penetrate into opaque materials and can analyse multi-layered specimens with a time domain spectroscopy described in the previous section. Terahertz spectra correspond to molecular or inter-molecular behaviour unlike mid-infrared spectra which give intra-molecular information. Any kind of spectroscopy requires spectra databases for practical applications. Limited number of spectra is sufficient when the target materials are specific, such as explosives and illegal drugs. Although there are some terahertz spectral data book which contain spectra for atmospheric transmission studies etc., construction of common database with various substances is essential to enlarge the application fields of terahertz spectroscopy.

##### [キーワード]

テラヘルツ分光, 汎用スペクトルデータベース, 産業応用

Terahertz spectroscopy, Common spectral database communication, Industrial applications

### 1 まえがき

安定で常温で動作するテラヘルツ光源の開発等に伴い、テラヘルツ波による分光及びイメージング技術の開発が飛躍的に進展し、新しい非破壊検査、分析法として注目されている[1][2]。テラヘルツ波は電波のように不透明な物質内にも透過する性質があるため、隠匿危険物の発見や封筒内の麻

薬検出などセキュリティ分野での応用が国内外で広がりつつある[3]–[5]。また、汎用分析技術として確立している中赤外領域での物質の吸収スペクトルが分子内部の原子間の結合状態に依存するのに対し、テラヘルツ帯での吸収スペクトルは分子そのものの動き、あるいは分子間の結合に依存しているため、物質固有の情報が得られやすいと考えられている。さらに、**4**に紹介した時間領域分

光技術を用いれば層状に分布した物質の層ごとの分析が可能である。

どの周波数帯を用いた分光技術であっても、未知の物質の同定するためのスペクトルデータベースは必要不可欠である。セキュリティ分野など対象が限定的である場合には、そのための特殊なデータベースで十分であるが、汎用の非破壊検査技術として開発を進めていく上では、中赤外領域の分光スペクトルライブラリのようなデータベースが必要となる。既存のスペクトルデータ集は気体や高純度の結晶等に限られており、主に研究者が書籍を参照する形で用いており、分光器のデータから半自動的に物質を同定できるようなデータベースは存在していない。そこで NICT では世界に先駆けて汎用材料のテラヘルツ帯でのスペクトルの公開データベースの構築に着手した。本稿では国内外の情勢も含めデータベース構築を紹介し、長期運用に向けての課題を述べる。

## 2 テラヘルツ波帯のデータベース

大気のスเปクトルに関しては、6 で詳細に述べる。ここでは、テラヘルツ分光器を汎用の分析装置として用いる場合に必要となる固体、液体のデータベース(スペクトルライブラリ)を対象とする。

### 2.1 国内外の情勢

2006 年度までに下記のテラヘルツ帯のスペクトルデータベースでインターネット上に公開されている。

#### (1) THz BRIDGE Spectral Database

<http://www.frascati.enea.it/THz-BRIDGE/database/spectra/searchdb.htm>

2001 年 2 月から 2004 年 1 月の EU の Quality of Life プロジェクトとして実施された“Tera-Hertz radiation in Biological Research, Investigation on Diagnostics and study of potential Genotoxic Effects”において蓄積された、メンブレン、生体材料等バイオ関係を中心とした THz 帯におけるスペクトルを公開している。自由電子レーザー、THz-TDS、THz-FTIR など幾つかの装置によるデータが混在し、一部は数値データも提供している。

#### (2) NIST THz Spectral Database

<http://webbook.nist.gov/chemistry/thz-ir/>

ベーキングパウダー等の食品、アスピリン等の薬品をポリエチレン希釈ペレットにして THz-FTIR で測定した 36 スペクトルを数値データ、グラフともに公開している。砂糖、塩等について粒径によってスペクトルが影響されることを示すデータが含まれている。

#### (3) RIKEN database

[http://www.riken.go.jp/lab-www/tera/TP\\_HP/RIKENDatabase/index.html](http://www.riken.go.jp/lab-www/tera/TP_HP/RIKENDatabase/index.html)

理研では医薬品や純度の高い試薬のスペクトルを数値データも含めて公開する準備を進めている。2007 年 12 月現在では、閲覧には理研の担当グループの承認が必要と思われる。

各データの周波数範囲が分光システムに依存しているため、データベース間の直接の比較はできず、これらを閲覧しただけでは、ユーザーがどのような THz 分光システムを選択すべきか判断できない。今後データベースそのものの信頼性を向上させるためにも、同一サンプルを用いて、国内外の様々な THz 分光システムの比較を行う比較試験が必要となると考えられる。

### 2.2 絵画材料スペクトルデータベース

データベースの有効性を示す一例として、NICT では古典顔料、修復材料を中心とした絵画材料の分析を行うこととした。これは、試料として有機、無機、合成、天然と様々な材料で、原料は岩石など地質学と共通、鉛やカドミウムなど公害物質も含むものも多く、また食品や一般の工業製品にも用いられていることから、汎用のデータベースとして発展性もあるからである。中赤外領域では顔料・染料データベースは市販されており、修復に関しては各国の美術館、博物館が協力して構築した下記のオンラインデータベースがある。

<http://www.irug.org/>

試料のうち顔料は古典顔料を取り扱う専門店から入手した。これは、販売名のみ古典で実際は合成という顔料が多く流通しているためである。なかでも、テラヘルツ帯以外スペクトルについて既に測定例のあるサンプルは必須とした[6]。合成顔料、合成樹脂等はメーカー及び一般の修復用材料

表1 データベース掲載の絵画材料

Mineral pigments	Lime white, Leadwhite, Almina white, Zinc white, Litopne, Titanium white, Cadmium yellow, Litharge, Orpiment Yellow Ochre (various types), Lead Tin Yellow, Aureolin, Naples Yellow, Raw umber, Burnt umber, Cassel earth, Raw sienna, Cadmiun orange, Smalt, Turchoise blue, Zinc yellow, Amatist, Arzica yellow, Vescica green, Burnt sienna, Green earth (various types), Veronese greem, Criscolla, Verdigris, Malachite, Cobalt Green, Azrite, Cobalt blue (various types), Cerulean blue (various types), Prusian blue, Cadmium red (various types), Coral rose, Red orche, Minium, Realgar, Cinnabar, Cobalto violet (various types), Vine black, Lamp black, Ivory black, Lapis lazuli, Artificial ultramarine, Emerald green, Verdaccio green, Cadmium green, Cobalt green, Ultramarin green, Mangaese violet
Organic dyes	Indigo, Indian yellow, Stil de Grain, Alizalin carmine, Rose madder, Saffran, Dragon's blood, Alizalin crimson, Cochineal, Asphalt, Bistro, Seppia, Phtalocyanine green, Phtalocyanine blue, Tannin ink, Purple lake
Natural binders	Maise glue, Copal resin, Mastic resin, Dammar resin, Sandrac, Colofony, Shellac, Venetian Turpentine, Arabic gum, Elemi, Walnut oil, Linseed oil (various types), Petrol, Poppy oil, Black oil, Olifa, Casein, animal glue (various types), Bees' wax
Synthetic binders	Beva 371, Laropal K80, Jade R, Mowliith, Klucel G, Metil cellulose (various types), Paralod B67, Paraloid B72, Regalrez, Plexisol P550, Plextol
Mixtures	Commercial cobalt blue oil paint (various types), Cobalt blue with binders (various types), Copper resinate



図1 分光用試料外観

販売店から入手した。表1に2007年12月現在までにスペクトルを取得した材料207種のうち代表的なものを示す。

分光用試料は、テラヘルツ領域で吸収の少ないシクロオレフィンポリマー (Zeonex、日本ゼオン) をレファレンスとし、それぞれの絵画材料を塗布したものを用いた (図1)。膠、アラビアゴム、樹脂等の展色材はそのものを、顔料及び染料は、テラヘルツ領域でほとんど吸収のない (図2) ペトロールを用いて塗布した。

(1) 無機顔料のスペクトル例

無機顔料の多くは遷移金属を含んでおり、蛍光X線元素分析が可能なものも多い。しかし同じ鉛系であっても、白、黄色はスペクトルが全く異なっており、テラヘルツ帯では化合物としての性質が反映されているものと推定される。これは有機系の展色材の変色により影響を受けた顔料そのもの (例えば黄変した絵画の白色顔料等) の同定に役立つと思われる。

(2) 有機顔料、染料のスペクトル例

有機系の顔料、染料は、特徴的なスペクトルが

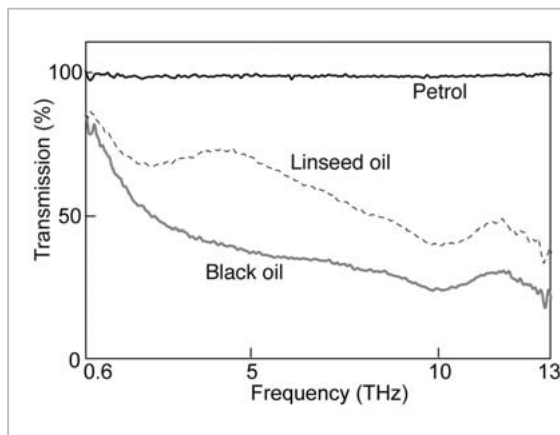


図2 絵画用油のスペクトル

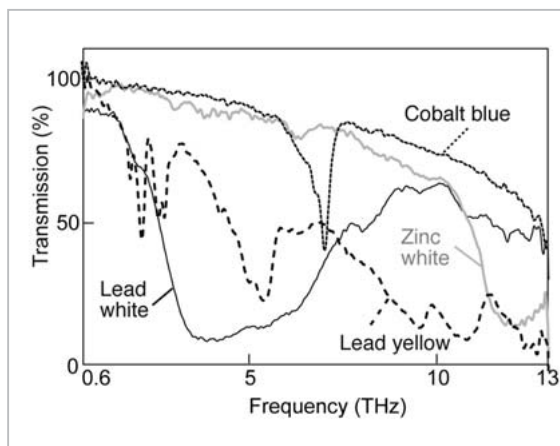


図3 無機顔料のスペクトル例

現れにくい。また、多くの染料は色味を変化させない無機物質と結合させるレーキ化処理をして水に不溶解として販売されている。そのため、鋭い吸

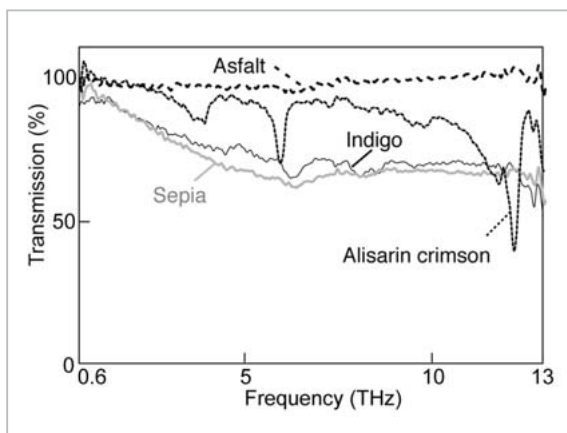


図4 有機顔料染料のスペクトル例

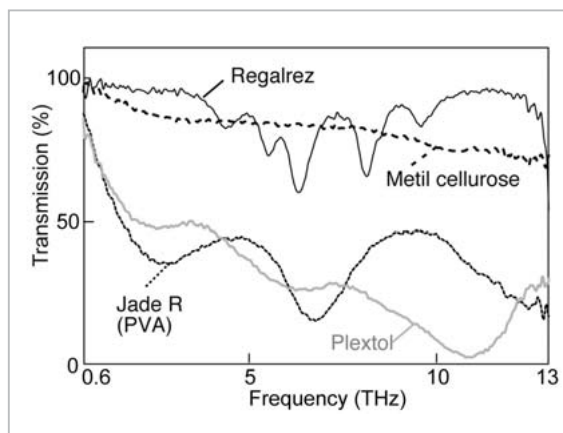


図6 合成樹脂のスペクトル例

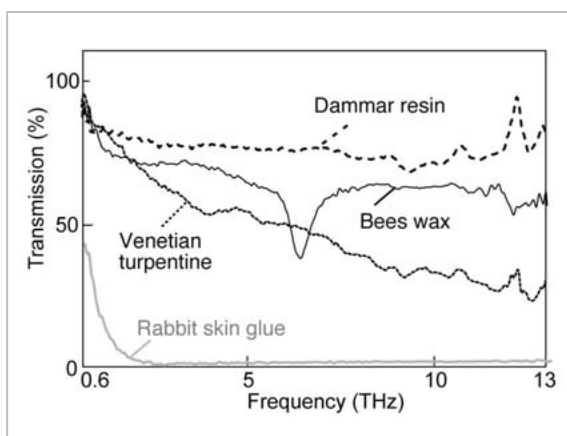


図5 天然展色材のスペクトル例

収スペクトルは、この無機物質あるいは無機物質と染料の混合物のスペクトルである可能性がある。

### (3) 天然展色材のスペクトル例

図1に Linseed oil の例をあげたが、Poppy oil、Walnuts oil 等もほぼ同じスペクトルで透過率が比較的高い。天然樹脂もよく透過するが、8 THz 付近高い周波数領域で特徴ある吸収が見られる。油と樹脂の天然混合物である Venetian turpentine のスペクトルは油と樹脂のスペクトルの和となっている。Beeswax は薬品や食品のつや出しにも用いられるが、6 THz 付近に大きな吸収スペクトルが現れる。Rabbit skin glue は日本画でも用いられる兎膠であるが、魚、鹿の種類によらず動物系の膠は吸収が大きい。

### (4) 合成樹脂のスペクトル例

ここであげた合成樹脂は、展色材としてだけでなく接着剤や充てん材として用いられるものも含んでいる。メチルセルロースは多くの種類が製造販売されている。5種類を測定したところ、大き

く2種類に分類できるようなが、いずれも透過率が高い。アクリル系、ビニル系、ケトン系などは製品によって異なるため、その特徴を抽出することによって合成樹脂処理部分の検出が可能になると期待できる。

## 2.3 公開データベースの構築

テラヘルツ帯分光に関しては、試料の作成方法などスペクトル取得の方法の標準化はされていない。今回取得したスペクトルは現実の分析対象に近い、任意顔料を標準的な色味が出る量塗布したものである。そこで、公開するデータベースはあくまでも「テラヘルツ帯のどの周波数に吸収スペクトルがあるか、テラヘルツ帯で分光分析が可能な材料か」を示すことを目的としている。したがって、数値データについては、共同研究先など測定条件を理解の上で利用に限定し、インターネット上にはスペクトルの「画像」を掲載した。表示内容はスペクトルデータ、試料名、取得先、使用システム、測定機関とした。

また容易にデータを追加できるよう、スペクトル表示のページはデータベースソフトを利用し、追加の度に HTML を書き直さずに済むように設計した。検索用語は、顔料の一般名称に加え、システム (FTIR か TDS)、測定機関名なども記入できるようにした。

ユーザー認証については、NICT からパスワードを発行するのではなく、Email アドレスのみで管理し、氏名、連絡先、Email アドレスを一度登録すれば、Email 入力のみでアクセスできるようにした。

<http://www.thz-spectra.com/>

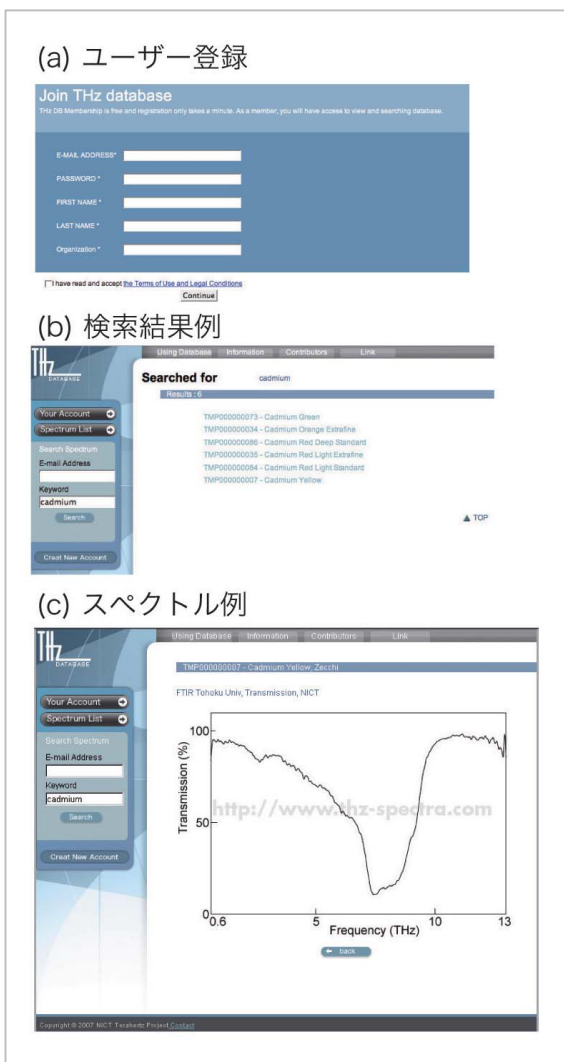


図7 データベースのオンライン画面例

- (a) データベース利用者情報画面
- (b) データベース検索画面
- (c) データベーススペクトルデータ例

サーバーは NICT 内部に外部公開用のポートを準備する場合、プログラミングの専門家が必要な上、初期投資が高額となる。将来的にはプロジェクト予算に依存しない NICT 共通のデータベース構築が望まれるが、2007 年度は NTT の専用レンタルサーバーサービスを利用し、下記のアドレスで 2007 年 10 月に公開した。検索エンジン等には掲載しておらず、学会等で紹介しているのみであるが、2007 年 12 月現在、NPL、MIT 等約 30 機関の利用者が登録されている。図 7(a) に利用者情報入力画面、図 7(b) に検索画面、図 7(c) にスペクトルデータ例を示す。また Spectra List からはサンプル一般名のアルファベット順の全サンプルのリストを表示する。

## 2.4 汎用データベース構築のための課題

現時点でのデータベース、テラヘルツ帯域に吸収スペクトルが存在するかを示すことを目的としたデータベースについては、今後も混合物等も含めて実際の分析対象に近い材料のテラヘルツスペクトルデータを増加させる予定である。また透過だけでなく反射スペクトルについても表面状態などの情報とともに追加することを検討している。

通常市販されている中赤外領域でのスペクトルデータベースは、純粋な試薬を用いて構築されている。テラヘルツ領域に関しても、将来的には同様のデータベースが必要になると思われるが、これはテラヘルツ分光のニーズが高まれば、世界的なプロジェクトとして推進できるはずである。NICT ではまずこれまでに取得した顔料の主成分、例えば Cinnabar の硫化水銀  $HgS$  等について純度の高い試薬のスペクトルを取得する等、これまでのデータベースの補完を行う予定である。

テラヘルツ帯域における吸収スペクトルの理論解釈、すなわちスペクトルアサイン(吸収スペクトルを分子あるいは分子間のどのような運動によるものかを決定する)は、トレハロースのような簡単な構造であってもスーパーコンピュータを利用しなければ計算できないほど複雑であるため[7]、遷移金属を含むような材料の吸収スペクトルの理論的な裏付けは困難であると考えられるが、英国では専用のコンピュータを設計して計算しようという動きもあるので、今後に期待したい。

スペクトルデータの定量性については、試料の作製方法から見直す必要があり、さらに同一サンプルを使っても様々なシステム間でも大きな差が出る可能性があることから、どこまで定量性を追求するか、測定法の標準化とあわせて、国内外の関係者と連携をとりながら検討していく予定である。

データベースはデータ数が最も重要である。今後は国内外のテラヘルツ関係者に参加を呼びかけ、データを増加させるとともに検索機能を充実させていく予定である。

## 参考文献

- 1 D. Mittleman, "Sensing with Terahertz Radiation", Springer, Berlin, 2005.
- 2 M. Tonouchi, "Cutting-edge terahertz technology", Nature Photonics, Vol.1, pp.97-105, 2007.
- 3 K. Kawase, Y. Ogawa, Y. Watanabe and H. Inoue, "Non-destructive terahertz imaging of illicit drugs using spectral fingerprints", Opt. Express, Vol.11, pp.2549-2554, 2003.
- 4 Y. C. Shen, T. Lo, P. F. Tady, B. E. Cole, W. R. Tribe and M. Kemp, "Detection and identification of explosives using terahertz pulsed spectroscopic imaging", Appl. Phys. Lett., Vol.86, No.241116, 2005.
- 5 J. F. Federici, B. Schulkin, F. Huang, D. Gary, R. Barat, F. Oliveira, and D. Zimdars, "THz imaging and sensing for security applications, explosives, weapons and drugs", Semicond. Sci. Technol., Vol.20, pp.5266-5280, 2005.
- 6 A. Aldrovandi, M. L. Altamura, M. T. Cianfanelli, and P. Riitano, "Pictorial materials: the creation of a sample charge for the characterization of materials by means of multispectral analysis", OPD Restauro, Vol.8, pp.191-210, 1996.
- 7 M. Takahashi, Y. Kawazoe, Y. Ishikawa, and H. Ito, "Low-Frequency Vibrations of Crystalline  $\alpha$ -Trehalose Dihydrate", Chem. Phys. Lett., Vol.429, pp.371-377, 2006.



福永 馨

電磁波計測研究センター EMC グループ主任研究員 博士(工学)  
誘電絶縁材料