

Terahertz Sensing for Ensuring the Safety and Security

Y. Ogawa¹, S. Hayashi^{1,2}, C. Otani², and K. Kawase^{1,2,3}

¹Tohoku University, Japan

²RIKEN, Japan

³Nagoya University, Japan

Abstract— We are studying some novel steps toward real-life applications of terahertz wave. In this paper, we introduce two THz sensing methods for ensuring the safety and security of the lives of people, such as, i) Nondestructive detection of illicit drugs using spectral fingerprints, ii) Label-free detections of protein-protein interactions for allergy test.

1. INTRODUCTION

Terahertz (THz) waves, at the gap between microwaves and the far infrared, have long been unexplored field, mainly because of the lack of sources and detectors. However, recent remarkable developments in THz technology allow THz radiation to be applied in solving real-world problems, such as in material science, atmospheric research, biology, solid state physics, chemistry and gas tracing [1, 2]. Among the most prominent advantages that the THz radiation offers we mention its ability to penetrate a wide range of materials which are opaque to visible and near infrared light or produce only low-contrast X-ray images. As the THz photon energy is roughly six orders of magnitude smaller than that of an X-ray photon, its interaction with matter, particularly with biological tissues, is considered to cause no detectable damage, at least not by ionization processes. A comparison with the other side of the electromagnetic spectrum, the microwave range, highlights again the advantage of THz waves: With their shorter wavelength they provide a considerably better imaging resolution that is sufficient in many applications. The existence of chemically-specific absorption spectra in the THz range, reflecting molecular transitions and intermolecular bonds, facilitates fingerprinting and brings about a whole area of spectroscopic detection, testing, and analysis techniques. On the other hand, the technologies for ensuring the safety and security have been becoming the important in an increasingly internationalized world. The THz technology has been expected to solve such problems. We have been studying a few THz sensing methods for ensuring the safety and security of the lives of people, such as, i) Nondestructive detection of illicit drugs using spectral fingerprints, ii) Label-free detections of protein-protein interactions for allergy test.

The absence of non-destructive inspection technique for illicit drugs hidden in mail envelopes has resulted in such drugs being not only smuggled across international borders but also transported from one jurisdiction to another within a country with surprising ease. The situation must also be attributed to the inconvenience of having to obtain a search warrant to examine the contents every time the need arises. A majority of the legal systems in the world prohibit private letters, whether they are suspected or otherwise, from being examined without a search warrant. There exist several inspection techniques such as passing the mail through an X-ray scanner, having it sniffed by a trained dog, or swiping its outside with a trace detection system. However, the ability of X-ray scanners is limited to identifying the shape of a vinyl plastic bag or a tablet, and not the type of the drug, providing insufficient grounds for opening the envelope for examination. Trace detection and canine detection, on the other hand, can only be effective if there are detectable signs outside the envelope, such as a scent or trace amounts of the concealed drug. In contrast, the THz-wave is suitable for drug detection purposes, being able to screen the contents of envelopes and our measurement results having proven the existence of fingerprint spectra peculiar to illicit drugs in the THz region. In this paper, we will report a demonstration to detect illicit drugs in envelope using a THz spectroscopic imaging system.

In recent years, Japanese consumers have become increasingly aware of food safety issues (e.g., residual agricultural chemicals in food, mislabeled beef and tampered food). In particular, a detection of an allergic substance in food materials is very important, because a substance that triggers allergies causes serious allergic reaction. We think the label-free biosensing is a good way to detect them. However, it is necessary to detect a very small amount of allergen in food. To obtain high sensitivity, we demonstrated a sensing application using thin metallic mesh — a two-dimensional array of sub-wavelength holes.

2. NONDESTRUCTIVE DETECTION OF ILLICIT DRUGS USING SPECTRAL FINGERPRINTS [3]

We have developed a basic technology for terahertz imaging, which allows detection and identification of drugs concealed in envelopes, by introducing the component spatial pattern analysis [4]. As samples we chose for this experiment three drugs that were: methamphetamine (*d*-methamphetamine hydrochloride, more than 98% purity), currently the most widely consumed drug of abuse in Japan, MDMA (*dl*-3, 4-methylenedioxymethamphetamine hydrochloride, 67% purity), another drug of abuse becoming widespread on a global scale, and aspirin (100% purity) as a reference. As shown in Fig. 1, ~20mg of each substance were placed in a small 10 × 10 mm polyethylene bag. The three bags were then placed inside a usual airmail-type envelope. THz images of the rectangular area indicated by the white line in Fig. 1 were captured.



Figure 1: View of the samples. The small polyethylene bags contain from left to right: MDMA, aspirin, and methamphetamine. The bags were placed inside the envelope during imaging. The area indicated by the white line represents the imaging target, 20 × 38 mm in size. Since methamphetamine and aspirin are similar in appearance, we used a slightly longer bag for the latter to avoid confusion.

The THz spectroscopic imaging system [5] consists of a Q-switched Nd:YAG laser, a TPO (THz-wave parametric oscillator) [6], imaging optics, an *xy* scanning stage, a detector, a lock-in amplifier, and a personal computer. By changing the frequency emitted by the TPO within the 1.3 to 2.0 THz range, we obtained seven multispectral images as shown in Fig. 2. In Fig. 2, the scale of the image $-\ln(I_t/I_0)$ is the logarithm of the transmitted THz-wave intensity I_t divided by the intensity of the THz-wave that was only transmitted through the envelope I_0 . This means that the greater the absorption, the brighter the shades.

The absorption spectra of the three drugs were measured with the same TPO system as shown in Fig. 3. The corresponding absorption intensity values at the seven frequencies were extracted to obtain the information of spectra. Although the spectra of methamphetamine and MDMA are

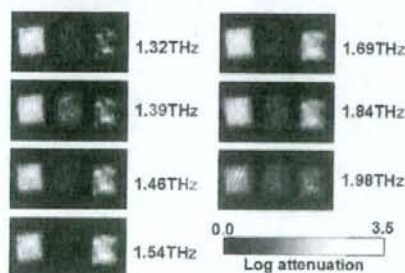


Figure 2: Seven multispectral images.

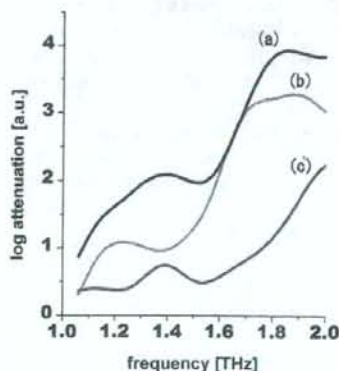


Figure 3: Absorption spectra of MDMA (a), methamphetamine (b), and aspirin (c).

similar, the difference between them enabled us to distinguish between the two using the component pattern analysis method.

By using the seven recorded images and the information of spectra, the spatial pattern was calculated. Fig. 4 shows the result of extracting the three components, with each image corresponding to each of the sample drugs. As it is evident from these images, the three drugs have been clearly distinguished and the corresponding spatial patterns obtained. A ROI (region of interest) was set in each area of the component patterns in Fig. 4 and then we took the average of tone in each ROI. The ROI was a square with 20×20 pixels, which is similar to the size of a plastic bag. The averages of MDMA, aspirin, and methamphetamine were 122, 119 and 138, respectively. The errors were less than $\pm 10\%$, which is sufficient for the drug detection purposes.

3. LABEL-FREE DETECTION OF PROTEIN-PROTEIN INTERACTIONS FOR ALLERGY TEST

We have been developing a novel sensing method which uses the high-sensitivity phenomenon of a thin conductive metal mesh. The transmission characteristics of thin metallic meshes, investigated since the 1960s [7, 8], are those of a band-pass filter in the far-infrared region. The transmission properties of a thin metallic mesh are determined mainly by its geometric parameters, but, when a material is placed near the mesh openings, are also affected by the refractive index of that material, in the sense that a shift of the resonant transmission frequency occurs [9]. Our sensing method is based on the change of the transmittance of THz radiation through a thin metallic mesh accompanied by the resonant frequency shift when a sample substance is applied on the mesh openings. The transmittance of the thin metallic mesh does not change due to the absorption, but dominantly due to the variation of the refractive index of the sample substances near the openings [10].

In our experiment, we measured the transmission spectra of a thin metallic mesh using a Fourier Transform Infrared (FT-IR) spectrometer, in which the THz beam was focused into an area of about 7 mm in diameter on the thin metallic mesh. The transmission dip frequency shows the incident angle dependence [11]. We observed the shift of this transmission dip frequency. The thin metallic mesh was made from electroformed nickel, allowing the fabrication of a smooth surface and precise periodicity of the grating. The two-dimensional square metallic mesh was $6 \mu\text{m}$ thick with a grating period of $76.3 \mu\text{m}$ and a metallic line width of $18.3 \mu\text{m}$, in both dimensions. This metallic mesh behaves as a high-pass filter and the transmission at the dip frequency is approximately 70% at 2.94 THz (Fig. 5).

We demonstrate the experiment of a label-free detection of casein/anti-casein reaction which causes allergy to milk. We used alpha-casein from bovine milk and rabbit IgG anti alpha-casein. For quantitative blotting the antigen protein (alpha-casein) to a polyvinylidene difluoride (PVDF)



Figure 4: Extracted spatial patterns of MDMA, aspirin and methamphetamine, using the component spatial pattern analysis. The three drugs are clearly distinguished and corresponding spatial patterns obtained.

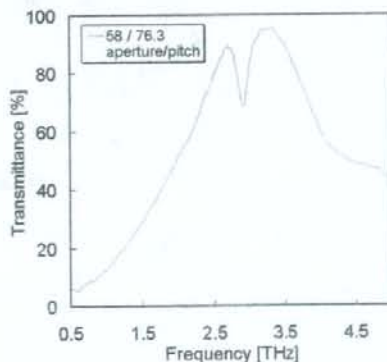


Figure 5: A measured transmission spectrum of the thin metal mesh. This metal mesh behaves as a high-pass filter and the peak transmission is approximately 95% at 3.37 THz. The transmittance of dip is observed at 2.94 THz.

membrane, we used a printing device (KONICA MINOLTA IJ co., Japan). The amount of the sample was controlled using an image processing software. For viscosity control, alpha-casein was dissolved in solution of glycerine (40%) and isopropyl alcohol (5%) in distilled water. In our case, the solution concentration is 1.0 mg/ml. In order to make the PVDF membrane hydrophilic it was soaked in methanol 100% for 20 seconds, then washed with distilled water for 2×5 minutes and rinsed in Tris-buffered saline (TBS) (20 mM Tris, 500 mM NaCl, pH 7.5). Alpha-casein solution was applied by the printing device on the membrane. The blotted membrane was immersed in the blocking with the BSA solution (0.1% BSA in TTBS (20 mM Tris, 500 mM NaCl, 0.05% Tween-20, pH 7.5)) for 2 hours at room temperature. After the washing with the TTBS solution, it was incubated with 20 μ l monoclonal rabbit IgG anti alpha-casein (1.0 mg/ml) over night at room temperature.

We measured samples using our FT-IR at three steps PVDF membrane which were (a) untreated, (b) applied alpha-casein solution and blocked with the BSA solution, and (c) incubated with rabbit IgG anti alpha-casein. The PVDF membrane shows transmittance more than 70% under 3 THz. Each PVDF membrane was attached to the input surface of the thin metallic mesh. We present the transmission spectra only in the frequency range around the transmission dip observed in Fig. 6. The transmission dip frequency, which is estimated from the fitting of the measured spectrum with a Lorentz function, is plotted in the inset of Fig. 6 as a function of each step. The transmission spectrum of the applied-casein solution and blocked with the BSA solution on PVDF membrane (b) was found to shift towards lower frequencies relative to the untreated PVDF membrane (a). And the transmission spectrum of the incubated with rabbit IgG anti alpha-casein on PVDF membrane (c) was also found to shift towards lower frequencies relative to the non-incubated PVDF membrane (b). In this case, the amount of rabbit IgG anti alpha-casein on PVDF membrane is estimated 8.7×10^{-7} M. This shift is believed to be caused by the different refractive index of antigen-antibody combination in the vicinity of metallic mesh. Such a small variation of the transmittance makes it difficult to detect the sample substances by monitoring the transmission intensity at a single frequency. However, owing to the shift of the dip frequency depending on the refractive index in the vicinity of the metallic openings, a sensitive detection of the sample substances becomes possible with the single frequency source in the THz regime.

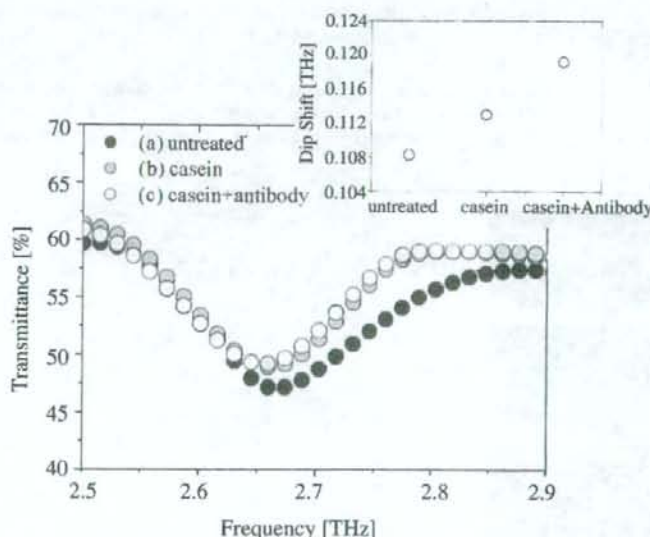


Figure 6: Measured transmission spectra of a thin metallic mesh with various conditions of PVDF membrane. At the inset figure shows the shift of transmission dip frequency as a function of the each conditions of PVDF membrane.

ACKNOWLEDGMENT

This work was supported in part by a Grant-in-Aid for Young Scientists from The Ministry of Health, Labour and Welfare of Japan.

REFERENCES

1. Tonouchi, M., "Cutting-edge terahertz technology," *Nature Photonics*, Vol. 1, 97-105, 2007.
2. Ferguson, B. and X.-C. Zhang, "Materials for terahertz science and technology," *Nature Materials*, Vol. 1, 26-33, 2002.
3. Kawase, K., Y. Ogawa, Y. Watanabe, and H. Inoue, "Non-destructive terahertz imaging of illicit drugs using spectral fingerprints," *Opt. Express*, Vol. 11, 2549-2554, 2003.
4. Kawata, S., K. Sasaki, and S. Minami, "Component analysis of spatial and spectral patterns in multispectral images. I. Basis," *J. Opt. Soc. Am. A*, Vol. 4, 2101-2106, 1987.
5. Watanabe, Y., K. Kawase, T. Ikari, H. Ito, Y. Ishikawa, and H. Minamide, "Component spatial pattern analysis of chemicals using terahertz spectroscopic imaging," *Appl. Phys. Lett.*, Vol. 83, 800-802, 2003.
6. Kawase, K., J. Shikata, and H. Ito, "Terahertz wave parametric source," *J. Phys. D: Appl. Phys.*, Vol. 35, R1-R14, 2002.
7. Ulrich, R., "Far-infrared properties of metallic mesh and its complimentary structure," *Infrared Phys.*, Vol. 7, 37-55, 1967.
8. Sakai, K., T. Fukui, Y. Tsunawaki, and H. Yoshinaga, "Metallic mesh bandpass filters and fabry-perot interferometer for the far infrared," *Jpn. J. Appl. Phys.*, Vol. 8, 1046-1055, 1969.
9. Miyamaru, F. and M. Hangyo, "Finite size effect of transmission property for metal hole arrays in subterahertz region," *Appl. Phys. Lett.*, Vol. 84, 2742-2744, 2004.
10. Miyamaru, F., S. Hayashi, C. Otani, K. Kawase, Y. Ogawa, H. Yoshida, and E. Kato, "Terahertz surface-wave resonant sensor with a metal hole array," *Opt. Lett.*, Vol. 31, 1118-1120, 2006.
11. Lamarre, J. M., N. Coron, R. Courtin, G. Dambier, and M. Charra, "Metallic mesh properties and design of submillimeter filters," *Int. J. of Infrared and Millimeter Waves*, Vol. 2, 273-292, 1981.

Terahertz Sensing for Ensuring the Safety and Security

Y. Ogawa¹, S. Hayashi^{1,2}, C. Otani², and K. Kawase^{1,2,3}

¹Tohoku University, Japan

²RIKEN, Japan

³Nagoya University, Japan

Abstract— We are studying some novel steps toward real-life applications of terahertz wave. In this paper, we introduce two THz sensing methods for ensuring the safety and security of the lives of people, such as, i) Nondestructive detection of illicit drugs using spectral fingerprints, ii) Label-free detections of protein-protein interactions for allergy test.

1. INTRODUCTION

Terahertz (THz) waves, at the gap between microwaves and the far infrared, have long been unexplored field, mainly because of the lack of sources and detectors. However, recent remarkable developments in THz technology allow THz radiation to be applied in solving real-world problems, such as in material science, atmospheric research, biology, solid state physics, chemistry and gas tracing [1,2]. Among the most prominent advantages that the THz radiation offers we mention its ability to penetrate a wide range of materials which are opaque to visible and near infrared light or produce only low-contrast X-ray images. As the THz photon energy is roughly six orders of magnitude smaller than that of an X-ray photon, its interaction with matter, particularly with biological tissues, is considered to cause no detectable damage, at least not by ionization processes. A comparison with the other side of the electromagnetic spectrum, the microwave range, highlights again the advantage of THz waves: With their shorter wavelength they provide a considerably better imaging resolution that is sufficient in many applications. The existence of chemically-specific absorption spectra in the THz range, reflecting molecular transitions and intermolecular bonds, facilitates fingerprinting and brings about a whole area of spectroscopic detection, testing, and analysis techniques. On the other hand, the technologies for ensuring the safety and security have been becoming the important in an increasingly internationalized world. The THz technology has been expected to solve such problems. We have been studying a few THz sensing methods for ensuring the safety and security of the lives of people, such as, i) Nondestructive detection of illicit drugs using spectral fingerprints, ii) Label-free detections of protein-protein interactions for allergy test.

The absence of non-destructive inspection technique for illicit drugs hidden in mail envelopes has resulted in such drugs being not only smuggled across international borders but also transported from one jurisdiction to another within a country with surprising ease. The situation must also be attributed to the inconvenience of having to obtain a search warrant to examine the contents every time the need arises. A majority of the legal systems in the world prohibit private letters, whether they are suspected or otherwise, from being examined without a search warrant. There exist several inspection techniques such as passing the mail through an X-ray scanner, having it sniffed by a trained dog, or swiping its outside with a trace detection system. However, the ability of X-ray scanners is limited to identifying the shape of a vinyl plastic bag or a tablet, and not the type of the drug, providing insufficient grounds for opening the envelope for examination. Trace detection and canine detection, on the other hand, can only be effective if there are detectable signs outside the envelope, such as a scent or trace amounts of the concealed drug. In contrast, the THz-wave is suitable for drug detection purposes, being able to screen the contents of envelopes and our measurement results having proven the existence of fingerprint spectra peculiar to illicit drugs in the THz region. In this paper, we will report a demonstration to detect illicit drugs in envelope using a THz spectroscopic imaging system.

In recent years, Japanese consumers have become increasingly aware of food safety issues (e.g., residual agricultural chemicals in food, mislabeled beef and tampered food). In particular, a detection of an allergic substance in food materials is very important, because a substance that triggers allergies causes serious allergic reaction. We think the label-free biosensing is a good way to detect them. However, it is necessary to detect a very small amount of allergen in food. To obtain high sensitivity, we demonstrated a sensing application using thin metallic mesh — a two-dimensional array of sub-wavelength holes.

2. NONDESTRUCTIVE DETECTION OF ILLICIT DRUGS USING SPECTRAL FINGERPRINTS [3]

We have developed a basic technology for terahertz imaging, which allows detection and identification of drugs concealed in envelopes, by introducing the component spatial pattern analysis [4]. As samples we chose for this experiment three drugs that were: methamphetamine (*d*-methamphetamine hydrochloride, more than 98% purity), currently the most widely consumed drug of abuse in Japan, MDMA (*dl*-3, 4-methylenedioxyamphetamine hydrochloride, 67% purity), another drug of abuse becoming widespread on a global scale, and aspirin (100% purity) as a reference. As shown in Fig. 1, ~20 mg of each substance were placed in a small 10 × 10 mm polyethylene bag. The three bags were then placed inside a usual airmail-type envelope. THz images of the rectangular area indicated by the white line in Fig. 1 were captured.



Figure 1: View of the samples. The small polyethylene bags contain from left to right: MDMA, aspirin, and methamphetamine. The bags were placed inside the envelope during imaging. The area indicated by the white line represents the imaging target, 20 × 38 mm in size. Since methamphetamine and aspirin are similar in appearance, we used a slightly longer bag for the latter to avoid confusion.

The THz spectroscopic imaging system [5] consists of a Q-switched Nd:YAG laser, a TPO (THz-wave parametric oscillator) [6], imaging optics, an *xy* scanning stage, a detector, a lock-in amplifier, and a personal computer. By changing the frequency emitted by the TPO within the 1.3 to 2.0 THz range, we obtained seven multispectral images as shown in Fig. 2. In Fig. 2, the scale of the image $-\ln(I_t/I_0)$ is the logarithm of the transmitted THz-wave intensity I_t divided by the intensity of the THz-wave that was only transmitted through the envelope I_0 . This means that the greater the absorption, the brighter the shades.

The absorption spectra of the three drugs were measured with the same TPO system as shown in Fig. 3. The corresponding absorption intensity values at the seven frequencies were extracted to obtain the information of spectra. Although the spectra of methamphetamine and MDMA are

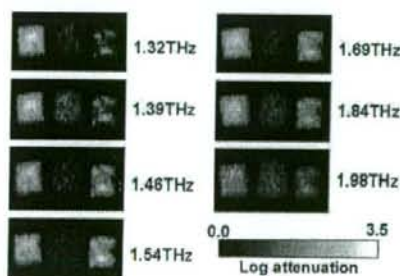


Figure 2: Seven multispectral images.

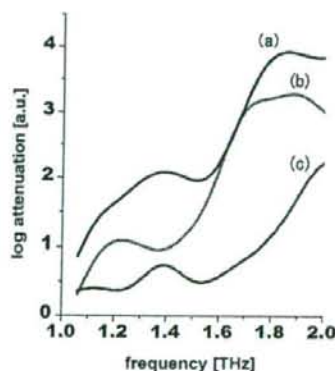


Figure 3: Absorption spectra of MDMA (a), methamphetamine (b), and aspirin (c).

similar, the difference between them enabled us to distinguish between the two using the component pattern analysis method.

By using the seven recorded images and the information of spectra, the spatial pattern was calculated. Fig. 4 shows the result of extracting the three components, with each image corresponding to each of the sample drugs. As it is evident from these images, the three drugs have been clearly distinguished and the corresponding spatial patterns obtained. A ROI (region of interest) was set in each area of the component patterns in Fig. 4 and then we took the average of tone in each ROI. The ROI was a square with 20×20 pixels, which is similar to the size of a plastic bag. The averages of MDMA, aspirin, and methamphetamine were 122, 119 and 138, respectively. The errors were less than $\pm 10\%$, which is sufficient for the drug detection purposes.

3. LABEL-FREE DETECTION OF PROTEIN-PROTEIN INTERACTIONS FOR ALLERGY TEST

We have been developing a novel sensing method which uses the high-sensitivity phenomenon of a thin conductive metal mesh. The transmission characteristics of thin metallic meshes, investigated since the 1960s [7, 8], are those of a band-pass filter in the far-infrared region. The transmission properties of a thin metallic mesh are determined mainly by its geometric parameters, but, when a material is placed near the mesh openings, are also affected by the refractive index of that material, in the sense that a shift of the resonant transmission frequency occurs [9]. Our sensing method is based on the change of the transmittance of THz radiation through a thin metallic mesh accompanied by the resonant frequency shift when a sample substance is applied on the mesh openings. The transmittance of the thin metallic mesh does not change due to the absorption, but dominantly due to the variation of the refractive index of the sample substances near the openings [10].

In our experiment, we measured the transmission spectra of a thin metallic mesh using a Fourier Transform Infrared (FT-IR) spectrometer, in which the THz beam was focused into an area of about 7 mm in diameter on the thin metallic mesh. The transmission dip frequency shows the incident angle dependence [11]. We observed the shift of this transmission dip frequency. The thin metallic mesh was made from electroformed nickel, allowing the fabrication of a smooth surface and precise periodicity of the grating. The two dimensional square metallic mesh was $6 \mu\text{m}$ thick with a grating period of $76.3 \mu\text{m}$ and a metallic line width of $18.3 \mu\text{m}$, in both dimensions. This metallic mesh behaves as a high-pass filter and the transmission at the dip frequency is approximately 70% at 2.94 THz (Fig. 5).

We demonstrate the experiment of a label-free detection of casein/anti-casein reaction which causes allergy to milk. We used alpha-casein from bobime milk and rabbit IgG anti alpha-casein. For quantitative blotting the antigen protein (alpha-casein) to a polyvinylidene difluoride (PVDF)



Figure 4: Extracted spatial patterns of MDMA, aspirin and methamphetamine, using the component spatial pattern analysis. The three drugs are clearly distinguished and corresponding spatial patterns obtained.

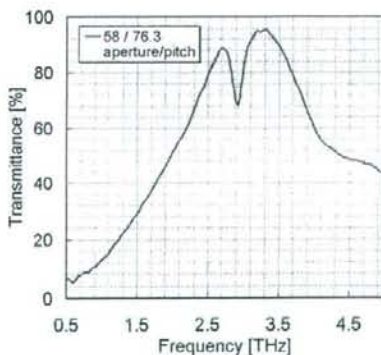


Figure 5: A measured transmission spectrum of the thin metal mesh. This metal mesh behaves as a high-pass filter and the peak transmission is approximately 95% at 3.37 THz. The transmittance of dip is observed at 2.94 THz.

membrane, we used a printing device (KONICA MINOLTA IJ co., Japan). The amount of the sample was controlled using an image processing software. For viscosity control, alpha-casein was dissolved in solution of glycerine (40%) and isopropyl alcohol (5%) in distilled water. In our case, the solution concentration is 1.0 mg/ml. In order to make the PVDF membrane hydrophilic it was soaked in methanol 100% for 20 seconds, then washed with distilled water for 2×5 minutes and rinsed in Tris-buffered saline (TBS) (20 mM Tris, 500 mM NaCl, pH 7.5). Alpha-casein solution was applied by the printing device on the membrane. The blotted membrane was immersed in the blocking with the BSA solution (0.1% BSA in TTBS (20 mM Tris, 500 mM NaCl, 0.05% Tween-20, pH 7.5)) for 2 hours at room temperature. After the washing with the TTBS solution, it was incubated with 20 μ l monoclonal rabbit IgG anti alpha-casein (1.0 mg/ml) over night at room temperature.

We measured samples using our FT-IR at three steps PVDF membrane which were (a) untreated, (b) applied alpha-casein solution and blocked with the BSA solution, and (c) incubated with rabbit IgG anti alpha-casein. The PVDF membrane shows transmittance more than 70% under 3 THz. Each PVDF membrane was attached to the input surface of the thin metallic mesh. We present the transmission spectra only in the frequency range around the transmission dip observed in Fig. 6. The transmission dip frequency, which is estimated from the fitting of the measured spectrum with a Lorentz function, is plotted in the inset of Fig. 6 as a function of each step. The transmission spectrum of the applied-casein solution and blocked with the BSA solution on PVDF membrane (b) was found to shift towards lower frequencies relative to the untreated PVDF membrane (a). And the transmission spectrum of the incubated with rabbit IgG anti alpha-casein on PVDF membrane (c) was also found to shift towards lower frequencies relative to the non-incubated PVDF membrane (b). In this case, the amount of rabbit IgG anti alpha-casein on PVDF membrane is estimated 8.7×10^{-7} M. This shift is believed to be caused by the different refractive index of antigen-antibody combination in the vicinity of metallic mesh. Such a small variation of the transmittance makes it difficult to detect the sample substances by monitoring the transmission intensity at a single frequency. However, owing to the shift of the dip frequency depending on the refractive index in the vicinity of the metallic openings, a sensitive detection of the sample substances becomes possible with the single frequency source in the THz regime.

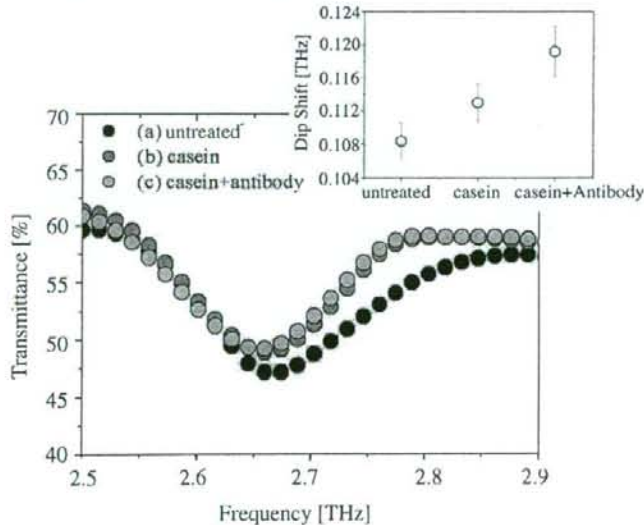


Figure 6: Measured transmission spectra of a thin metallic mesh with various conditions of PVDF membrane. At the inset figure shows the shift of transmission dip frequency as a function of the each conditions of PVDF membrane.

ACKNOWLEDGMENT

This work was supported in part by a Grant-in-Aid for Young Scientists from The Ministry of Health, Labour and Welfare of Japan.

REFERENCES

1. Tonouchi, M., "Cutting-edge terahertz technology," *Nature Photonics*, Vol. 1, 97-105, 2007.
2. Ferguson, B. and X.-C. Zhang, "Materials for terahertz science and technology," *Nature Materials*, Vol. 1, 26-33, 2002.
3. Kawase, K., Y. Ogawa, Y. Watanabe, and H. Inoue, "Non-destructive terahertz imaging of illicit drugs using spectral fingerprints," *Opt. Express*, Vol. 11, 2549-2554, 2003.
4. Kawata, S., K. Sasaki, and S. Minami, "Component analysis of spatial and spectral patterns in multispectral images. I. Basis.," *J. Opt. Soc. Am. A*, Vol. 4, 2101-2106, 1987.
5. Watanabe, Y., K. Kawase, T. Ikari, H. Ito, Y. Ishikawa, and H. Minamide, "Component spatial pattern analysis of chemicals using terahertz spectroscopic imaging," *Appl. Phys. Lett.*, Vol. 83, 800-802, 2003.
6. Kawase, K., J. Shikata, and H. Ito, "Terahertz wave parametric source," *J. Phys. D: Appl. Phys.*, Vol. 35, R1-R14, 2002.
7. Ulrich, R., "Far-infrared properties of metallic mesh and its complimentary structure," *Infrared Phys.*, Vol. 7, 37-55, 1967.
8. Sakai, K., T. Fukui, Y. Tsunawaki, and H. Yoshinaga, "Metallic mesh bandpass filters and fabry-perot interferometer for the far infrared," *Jpn. J. Appl. Phys.*, Vol. 8, 1046-1055, 1969.
9. Miyamaru, F. and M. Hangyo, "Finite size effect of transmission property for metal hole arrays in subterahertz region," *Appl. Phys. Lett.*, Vol. 84, 2742-2744, 2004.
10. Miyamaru, F., S. Hayashi, C. Otani, K. Kawase, Y. Ogawa, H. Yoshida, and E. Kato, "Terahertz surface-wave resonant sensor with a metal hole array," *Opt. Lett.*, Vol. 31, 1118-1120, 2006.
11. Lamarre, J. M., N. Coron, R. Courtin, G. Dambier, and M. Charra, "Metallic mesh properties and design of submillimeter filters," *Int. J. of Infrared and Millimeter Waves*, Vol. 2, 273-292, 1981.

Palmtop Terahertz-wave Parametric Generator with Wide Tunability

S. Hayashi^{1,2}, T. Shibuya^{1,3}, H. Sakai⁴, T. Taira⁵, C. Otani¹, Y. Ogawa², and K. Kawase^{1,2,3}

¹RIKEN SENDAI, 519-1399 Aramaki-cho, Aoba, Sendai, 980-0845 JAPAN

²Graduate School of Agricultural Science, Tohoku University, 1-1 Tsutsumidori Amamiyamachi, Aoba, Sendai, 981-8555 JAPAN

³EcoTopia Science Institute, Nagoya University, Furo-cho, Chikusa, Nagoya, 464-8603 JAPAN

⁴Hamamatsu Photonics K. K., 5000 Hiraguti, Hamamatsu, 434-8601 JAPAN

⁵Institute for Molecular Science, 38 Nishigo-Naka, Myodaiji, Okazaki, 444-8585 JAPAN
shayashi@riken.jp

Abstract: We have realized palmtop and tunable THz-wave parametric generator and observed output THz-wave with tuning range of 1 – 3 THz, with power of more than 100 mW (peak), linewidth of less than 10 GHz.

©2008 Optical Society of America

OCIS codes: (190.0190) Nonlinear optics; (140.3070) Infrared and far-infrared lasers; (190.4410) Nonlinear optics, parametric processes; (190.4970) Parametric oscillators and amplifiers

1. Introduction

In recent years, Terahertz (THz) wave sources have received considerable attention for use in many applications. Especially, recent researches using THz-waves, transparency imaging and fingerprint spectra have had an important contribution in the bioengineering or security fields. As you know, the specifications of source are decided by targets. For example, to study the environment or living plants, experiments must be performed outside the laboratory. Then, you need portable sources and detectors. In spectroscopic studies, you need widely tunable sources. Analyzing or detecting gasses requires a narrow linewidth. In this paper, we introduce palmtop and tunable THz-wave parametric source pumped by microchip Nd:YAG laser, seeded for the idler wave by extended cavity diode laser (ECDL).

2. Principle of the THz-wave Parametric Generation

When a strong laser beam propagates through a nonlinear crystal, photon and phonon transverse wave fields are coupled, behave as new mixed photon-phonon states, called polaritons. The generation of the THz wave results from the efficient parametric scattering of laser light via a polariton, that is, stimulated polariton scattering. The scattering process involves both second- and third-order nonlinear processes. Thus, strong interaction occurs among the pump beam, the idler wave, and the polariton (THz) wave. The principle of tunable THz wave generation is as follows. The polaritons exhibit phonon-like behavior in the resonant frequency region (near the TO-phonon frequency ω_{TO}). However, they behave like photons in the non resonant low-frequency region as shown in figure 1, where a signal photon at THz frequency (ω_T) and a near-infrared idler photon (ω_i) are created parametrically from a near-infrared pump photon (ω_p), according to the energy conservation law $\omega_p = \omega_T + \omega_i$ (p : pump beam, T : THz wave, i : idler wave). In the stimulated scattering process, the momentum conservation law $k_p = k_i + k_T$ (noncollinear phase-matching condition, figure 1) also holds. This leads to the angle-dispersive characteristics of the idler and THz waves. Thus, broadband THz waves are generated depending on the phase-matching angle. Generation of a coherent THz wave can be achieved by applying an optical resonator (in the case of the TPO) or injecting a "seed" for the idler wave (in the case of the is-TPG). Continuous and wide tunability is accomplished by changing the wavelength of seed beam and the angle between the incident pump beam and the resonator axis^[1]. The bandwidth of the TPG is decided by the parametric gain and absorption coefficients in the THz region^[2].

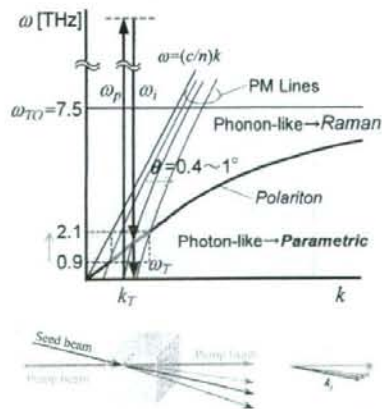


Figure 1. Dispersion relation of the polariton and noncollinear phase matching condition.

3. Experimental setup

The experimental setup, shown in figure 2, consists of a pump source (Microchip Nd:YAG laser), seeding source (ECDL) and nonlinear crystal (MgO:LiNbO₃). This pump source is a diode end-pumped, single-mode microchip Nd:YAG laser passively Q-switched by Cr³⁺:YAG saturable absorber. This microchip configuration enables the low order axial and transverse mode laser oscillation, which linewidth is below 0.009 nm. The laser delivers 1.3 MW peak power pulses (650 μ J/pulse) with 520 ps pulse width at 100 Hz repetition rate with a M^2 factor of 1.09. This laser is free

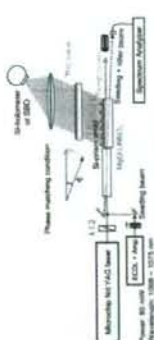


Figure 2. Experimental setup.

allows us the stabilized peak power, less than $\pm 2\%$ power jitter¹⁵. The pump beam diameter on the first crystal is 0.3 mm (FWHM). We used two 65-nm-long nonlinear MgO:LiNbO₃ crystals. A Si-prism array placed on the y surface of the second crystal acts as an efficient output coupler for the THz wave emission, the pumped region of the THz waves on the crystal output side. For an efficient THz wave emission, the pumped region within the second crystal must be as close as possible to the Si-prism array, because of the large absorption coefficient of the MgO:LiNbO₃ crystal in the 1–3 THz range (10–100 cm⁻¹). The distance between the y surface and the beam center was precisely adjusted to obtain a maximum THz-wave output, and it was approximately equal to the pump beam radius. The THz-wave output extracted through the Si-prism array was measured using a 4.2 K Si-bolometer or schottky diode (SBD), while the idler-wave was measured using a spectrum analyzer.

4. Experimental results

It was possible to tune the THz wavelength using an ECDL as a tunable seed. When the pump intensity was 1.8 GW/cm² (peak energy of 650 μ J/pulse) and seeding power of 80 mW (CW), a wide tunability from 0.95–2.9 THz was observed as shown in figure 3 by changing both the seed wavelength and the seed incident angle. The THz wave frequency of 2.0 THz was the highest ever observed during our study of ls-TPG s. The maximum output power of THz wave was about 100 mW (peak) at around 1.8 THz.

Figure 4 shows an example of wavelength and linewidth measurement by a scanning Fabry-Pérot etalon consisting of two Ni metal mesh plates with 65 μ m grid. The displacement of one of the metal mesh plates corresponds directly to half of the wavelength. We observed narrow linewidth THz-wave with wavelength of 147 μ m and power of about 60 mW (peak) by 4K Si-bolometer. The free spectral range (FSR) of the etalon was about 100 GHz, and the linewidth was measured to be less than 10 GHz.

5. Conclusion

We demonstrated compact and tunable THz wave source pumped by microchip Nd:YAG laser. This source generates narrow linewidth and tunable THz-wave by injection seeding for the idler waves. We could also observe generated THz wave by SBD. In this case, this source and detector worked at room temperature. We expect this source offer good advantages for many applications.

References

- [1] K. Kawase, J. Shikata, and H. Ito, *J. Phys. D: Appl. Phys.*, **34**, R11 (2001).
- [2] Shikata, K. Kawase, T. Minoda, and H. Ito, *J. Phys. D: Appl. Phys.*, **41**, L14 (2002).
- [3] N. Perli, J. Salazar, S. Nemant, and T. Tami, *Proc. J. Appl. Phys.*, **40**, pt. 1, no. 3A, 1253 (2001).

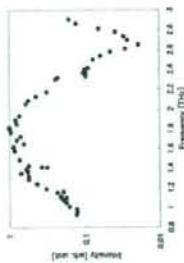


Figure 3. Wide-tunability of ls-TPG.

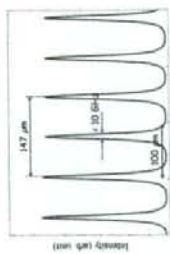


Figure 4. An example of wavelength and linewidth measurement.

テラヘルツ波の農学応用

小川 雄一* 林 伸一郎** 吉田 永* 阿部 香織* 大谷 知行** 川瀬 晃道***

*東北大学大学院農学研究科 〒981-8555 宮城県仙台市青葉区堤通雨宮町 1-1

**理化学研究所 〒980-0845 宮城県仙台市青葉区荒巻字青葉 519-1399

***名古屋大学大学院工学研究科 〒464-8603 愛知県名古屋市中千種区不老町

E-mail: yogawa@bios.tohoku.ac.jp

あらまし 近年急速に応用分野が広がりつつあるテラヘルツ波帯の電磁波を、農学分野へ応用展開する試みについて報告する。特に、食品や生体の中で重要な成分である糖に関する分析への応用、農産物や植物の非破壊計測、薄型金属メッシュを用いた生体高分子のセンサーについて報告する。

キーワード テラヘルツ波、農学、糖、非破壊計測、センサー

Applications of terahertz wave to agricultural science

Yuichi OGAWA* Shin'ichiro HAYASHI** Hisa YOSHIDA* Kaori ABE* Chiko OTANI** and
Kodo KAWASE***

*Tohoku university 1-1 Tsutsumidori Amamiyamachi, Aoba-ku, Sendai, 981-8555, Japan

**RIKEN 519-1399 Aramaki-Aoba, Aoba-ku, Sendai, 980-0845, Japan

***Nagoya university Furo-cho, Chikusa-ku, Nagoya, 464-8603 Japan

E-mail: yogawa@bios.tohoku.ac.jp

Abstract The applicable field of a terahertz wave has spread quickly in recent years. In this presentation, we introduce our recent study of the applications of terahertz wave to agricultural science. In particular, "application to analysis of the sugar which is an important component in food or a living body", "nondestructive measurement of agricultural products or plants" and "biosensor using a thin metallic mesh" are reported.

Keyword Terahertz wave, Agricultural science, Sugar, Nondestructive measurement, Sensor

1. はじめに

農学と呼ばれる分野は、古くから食を豊かにし、自然との調和を目指した学問として研究されてきた。しかし、20世紀後半から急速に発展してきたバイオテクノロジーやライフサイエンスにより、大きくその形態を変え、現在では医療や生物工学なども含んだ非常に多岐に亘る分野を形成するに至っている。その背景になっているのは、社会背景のみならず工学や理学分野の研究者が明らかにしてきた様々な物理現象に基づく新しい計測技術の発展によるものも大きい。このような中であり、近年理工学の研究者らによって精力的に行われているテラヘルツ (THz) 波領域と呼ばれる未開拓領域の電磁波に関する研究は、農学分野においても新しい発見や知見につながる可能性を秘めていることから注目を集めている。

現在 THz 波に関しては既に数多くの応用可能性が報告されている。例えば、THz 帯の分光スペクトルはビ

タミンやアミノ酸、DNA など多くの物質で既に見出されている[1]-[6]。最近ではさらに、全反射分光法 (ATR 法) を導入した分光技術[7]も報告されており、食品や生物など水分を含む多くの分野への発展が期待される。また、この帯域の電磁波が持つ透過性を利用することで、非破壊検査が可能となり、医薬品や食品製造現場での成分や異物検査としての応用が見込まれている[8]。このような技術は、THz 帯に感度を持つ多素子検出器の登場により、今後飛躍的にその利用範囲が広がるものと期待される。さらに、最近では生体高分子をターゲットとした研究も注目されている。生体高分子の高次構造の形成に起因する吸収が THz 帯に存在するため、蛍光標識を用いることなく DNA のハイブリダイゼーションや抗原抗体反応をセンシングできる。従って、これらを利用した生体高分子などのラベルフリーセンシングに関する研究が報告されている[9]-[12]。

現在我々は、このような可能性が見出されてきた THz 波を農学分野に役立てるための研究を行っている。それらを大別すると、「THz 帯の分光スペクトルの利用」、「水や氷の吸収の利用」、「新しいセンシングデバイスに関する基礎研究」である。以下にこれらの研究概要および成果について報告する。

2. 農学利用への試み

2.1. THz 波を利用した糖分析

THz 帯の分光スペクトルを農学分野に役立てる際に、まず必要となるのはスペクトルのデータベースである。そこで本研究では、FT-IR を用いて様々な食品成分の分光測定を行い、データベースの構築を目指している。その結果、数多くの食品成分に物質固有の吸収スペクトルを見出すことができた。これらの結果は、THz 分光イメージングとの組み合わせにより、食品や医薬品などの品質チェックに利用できることが期待できる。また、液体の食品についても凍結乾燥法の導入により、分析できる可能性が示唆された。

一方、糖は一旦水溶させると水和物となり、凍結乾燥法を用いても十分に水分を飛ばすことが困難であったが、水和物と無水物で吸収スペクトルに大きな違いが確認された。図 1 はグルコース水和物をオープンで乾燥させた際の吸収スペクトル変化を示している。このように水和物が無水物に変化する際にスペクトルの形状が大きく変化する様子が確認された。

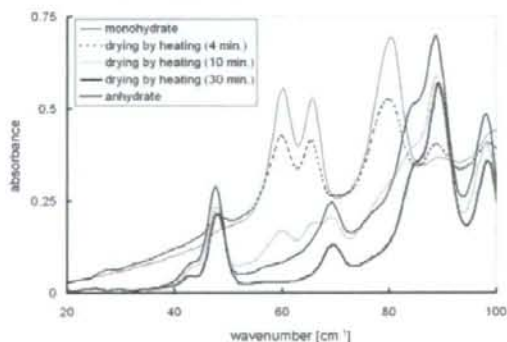


Fig. 1 Terahertz transmittance spectra of the changing from monohydrate to anhydrate glucose.

THz 帯は水の吸収係数が高い (約 200 cm^{-1} @1 THz) [13] ことが知られており、このことを積極的に利用することで、高感度な水分計測が可能となることが考えられる。そこで一般に広く食品分析に利用されているカルフィッシャー法との比較を行い、THz 波による簡便な食品中水分計測の可能性を検討した。この結果、多くの試薬を用いる必要があると同時に、化学分析法

であるため測定サンプルを回収することができないカルフィッシャー法に対して、THz 波の透過スペクトルから算出した水分量は高い相関を示し、本手法が簡便かつ高感度な水分計測法として利用できる可能性が示された。

食品のみならず様々な化学反応において、水分子が生成されたり、費やされるといった反応は多い。さらに THz 波の透過性と組み合わせることにより、密閉容器内での加水、脱水反応をセンシングできると考えられる。このため、雰囲気中の水蒸気の影響を受けることなく高感度に水をセンシングできることが予想できるため、食品加工や製薬工程などで活躍できる技術になりうる。一方、産業用途のみならず、生体内においても酵素反応など多くの反応で水が関与している。THz 波は、このような反応を計測する際に必要としていた様々な試薬や標識を使うことなく分析できる可能性を秘めているため、今後ライフサイエンス分野を視野に入れた更なる研究を進める予定である。

2.2. 植物および食品の非破壊水分モニタリング

透過性を持つ電磁波には X 線やラジオ波が挙げられる。前者はその高い空間分解能と直進性により医療用途や検査用途として広く利用されており、後者は、放送や通信など情報伝達用途として利用されている。これらと THz 波やミリ波を比較した際、水の吸収が高いことに気付く。ここでは、これらの特性を積極的に利用した非接触による植物の水分モニタリング技術について報告する。

植物細胞の約 90 % が水で構成されており、植物生長には細胞内への水の流入が不可欠である。具体的には、光合成、栄養素の循環、温度コントロール、体を支持するといった生命を司る多くの重要な役割を担っている。また逆に、この水を精密に制御することで一部の農作物の生産現場では高品質な農産物の栽培を行っている事例もある。一例として、トマトやメロンにおいて、十分な水分管理のもとで水ストレスを与えると糖の蓄積が促され、糖度の高い農作物を生産できることが知られている。しかし実際の栽培現場では、茎の萎れ角度や葉の丸まり方、茎の太さといった目視による情報から農家の勘と経験を使って推測しているにすぎず、微妙な変化を見落とすと、着果量の減少や尻割れ果が発生し、農家に大きな損害をもたらすことになる。そのため、水ストレスに対する栽培管理は極めて重要である。実際、水ストレスが作物栽培上最も大きく収量に影響を与えるという報告 [14] もある。また、農産物の鮮度は内部の水分状態と深く関わっており、水分の減少がみずみずしさを低下させ、エチレン発生の促進につながる [15]。従って、農産物内部の水分減

少を THz 波でモニタリングすることで、農産物の鮮度に関する情報を非破壊かつ非侵襲で迅速に得ることができると考えられる。

本実験ではまず、THz 波光源としてテラヘルツ波パラメトリック発振器 (THz-wave Parametric Oscillator, TPO)[16] を用いてイメージング光学系を構築し、葉柄を切断した直後からの水分変化量を THz 波の透過率変化を用いてモニタリングした。今回の測定には観葉植物のアイビーを用いた。アイビーは観葉植物として人気のある植物で、葉の厚さが一様かつ凹凸の少ない形状であるため、本実験の対象物として採用した。イメージングは葉柄を切断した直後、1 時間後、2 時間後、さらに 2 日、4 日後に同じ設定で測定し、葉柄を切断することにより葉内部の水分が蒸散し、葉の水分分布が変化する様子を可視化した。可視化した領域は $40 \times 40 \text{ mm}$ 、画像サイズは $80 \times 80 = 6400$ 画素に相当する。水分が変化する様子を THz 波の透過画像よりモニタリングした結果を図 2 に示す。なお、1 枚の画像を得るのに要した時間は、約 15 分である。

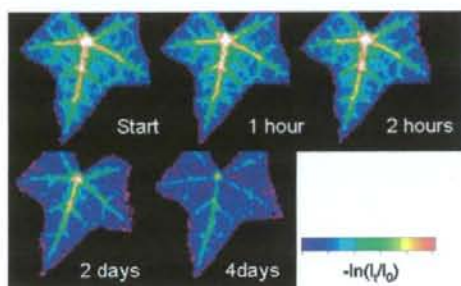


Fig. 2 Moisture distribution map obtained by transillumination THz imaging (pseudocolor)

図中上段の左は、葉柄を切断した直後の画像である。以後順に、1 時間後 (上段中)、2 時間後 (上段右)、2 日後 (下段左)、4 日後 (下段右) に測定した画像を示す。これらの画像のスケールは、透過した THz 波の強度を入射強度で割った値の対数をとったものとなっており、256 階調の擬似カラーで示している。今回用いたアイビーは、葉柄を切断した後も萎れや変色が少なく、室温約 23.5°C 、湿度約 30% において水分の蒸散が少なかったため、4 日後まで測定を行った。蒸散が少なかった理由は、葉を固定することを目的としたプラスチックシートで挟んだため葉の蒸散が抑制されたためと考えられる。

画像中で葉脈が際立って認識できるのは、他の部位よりも 2 倍程度厚みがあり、水分の違いだけでなく、厚みの違いを反映しているためである。しかし、厚みが均一な部分に着目すると、水分分布が変化している

様子がはっきりと確認できた。特に 2 日後への変化は大きく、水分の減少により半分程度にまで THz 波の吸収量が減少している事が分かる。THz 波イメージングシステムにより水分分布の挙動を既存技術では煩雑で困難とされていた可視化に成功したと共に、 $500 \mu\text{m}$ という適度な空間分解能を有する本手法が植物生理学的新たな知見を得ることができるとともに新しい手法としての可能性を示すことができた。

植物や農産物中の水分を簡便に知る技術は、その栽培環境を決定するのに重要な技術である。上記に報告したような技術は極めて単純な手法であるにもかかわらず、生物をセンサーとした環境計測技術そのものであり、生物の重み付けが施された最適なセンサー、言い換えれば生物との対話を可能とする技術に他ならない。従ってその結果をフィードバックし、建物の温度や遮光カーテンの制御などを行い、生物生産現場を最適化し高品質な農産物の生産が可能となることが期待できる。また、先に報告した凍結モニタリングに関しても、農産物の冷害のメカニズム解明や凍結によって透過しやすくなった液状サンプルからの分光分析、イメージングなど幅広く展開できる技術になることが期待できる。

一方、植物や農産物のみならず、様々な産業分野において、サンプルの水分含量を測定することは品質管理や加工現場でも重要な作業である。水分測定法で典型的なものとしてはオープンに入れて乾燥させサンプルの乾燥前後の重量から測定する乾燥重量法がある。この乾燥重量法はサンプルの水分を正確に測定するのに有効である。しかしこの方法には真空や高温状態でサンプルを乾燥させる必要があるため測定に長時間を要する点、オープンの熱がサンプルの品質を変えるなどの欠点がある。

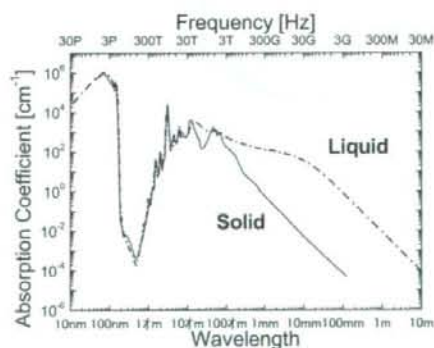


Fig. 3 Absorption coefficient of water and ice. ([13], [17], [18])

一方、水や氷は図3のような吸収特性を持っている。特に THz 帯より長波長側で水が凍ると急に吸収係数が小さくなる点は、可視や赤外域と大きく異なる。このことを利用すると、物質内部の水分が凍ることによる THz 波の透過量変化から水分量を知るという新しい計測方法が考えられる。この方式は、従来の水分計測方法と異なる新しい方法であり、THz 波もしくは電波帯の電磁波の特徴を生かした方法と言える。そこで本研究では、この新しい方法を利用してサンプル中の水分計測可能性を検討した。また今回の研究では実用レベルでの応用を考え、35 GHz のミリ波を用いた。この周波数のミリ波は大気中の減衰が少ないため自由空間を伝播させて測定するのに適しており、また近年のデバイス技術の向上により低価格で小型のコンポーネントの入手が可能であり、非破壊・非接触の水分計測系の実用化に向いていると考えられる[19]。今回の実験サンプルには水分含量の異なるオリーブ油と水の乳化物（水分含有率 10%、15%、20%、25%、30% の計5種類）を用い、冷凍庫内に設置した透過実験系で透過強度ならびにサンプル温度を同時に計測した。

図4に水を冷凍庫内で凍結させる際の吸光度変化をモニタリングした結果を示す。また図中で示す矢印間の変化量を吸光度変化とし、水分量の異なるサンプルで測定した結果を図5に示す。実際には、サンプルを固定しているため、水と氷の屈折率の違いから温度変化により屈折率が変化して干渉波形がシフトすると予想されるので、測定終了後凍結した状態で凍結前と同様に干渉波形を得て、凍結前後での透過率を算出した。

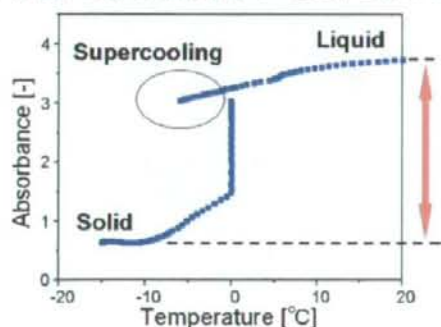


Fig. 4 Monitoring of the phase transition in water.

実験の結果、水分含有率が増加するにつれて吸光度の変化量が増加する様子が確認され、吸光度の変化から水分を定量できる可能性が示唆された。今回の乳化剤のように、比較的高い吸収を持つ物質が含まれている場合、単純な透過測定では水のみを正確に測定できない場合がある。それに対して凍結させる方法を導入することにより、水の吸光度だけが大幅に変化する

ため、その影響は少なくなることが分かった。

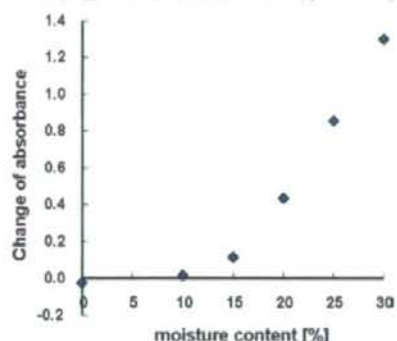


Fig. 5 Moisture content dependence of change of absorbance.

2.3. 薄型金属メッシュを利用したバイオセンサーの開発

近年 THz 波を用いた生体高分子などのセンシングに関する研究が多く報告されている。その理由は先にも述べたように、生体高分子の高次構造の形成に起因する吸収が THz 帯に存在するため標識を用いることなく DNA のハイブリダイゼーションや抗原抗体反応などで利用されるアビジン-ビオチン結合の有無をセンシングできることが挙げられる[9]-[12]。また、タンパク質の構造を決定する弱いエネルギーは、室温での熱エネルギー程度と言われており、おおよそ 6 THz 以下の周波数帯でそのダイナミクスに関する情報を得られると考えられている。現在、生体高分子の THz 領域における計測には THz-TDS 法によるものが多くを占める。THz-TDS により高感度な検出が可能であるが、このシステムには複雑なシステムを必要とするため、実用化を考えた際、より簡便かつ安価な分析方法が必要になると考えられる。一方、1960年代からメタルメッシュを遠赤外領域のバンドパスフィルタとして用いた研究が行われ、メッシュの形状や開口サイズの異なるものの周波数特性を明らかにすると共に、メタルメッシュエタロンとして利用した分光方法も提案されている[20][21]。そこで我々は薄型導電性メッシュのバンドパス特性に着目し、メッシュに付着させた物質の屈折率の違いに起因する透過強度の変化を読みとるセンシング方法を提案し、安価で簡便なラベルフリーバイオチップの開発を目指した。

本研究ではまず、厚さ 5 μm 、グリッド間隔 63.5 μm 、スリット幅 18.5 μm の薄型導電性メッシュにインクや油を詰めることにより、透過強度が変化の様子を FT-IR で確認した。その結果、図6に示すように、メッシュに油を付着させることで透過特性が低周波側にシフトすることが明らかとなった。このとき、滴下し

たサンプルの油の量は、 1.0 mg/cm^2 でメッシュに均一に付着させたものである。また、メッシュに水を滴下し、その様子を1 THzにて画像化した(図7)。表面張力により盛り上がった部位は透過が困難であったが、周囲の薄く分布した箇所はメッシュ単体よりも透過強度が高くなる様子が確認された。これは、先の実験と同様に、メッシュ近傍の水によりメッシュの透過特性が低周波側にシフトし、THz波の透過量が増えたためと考えられる。

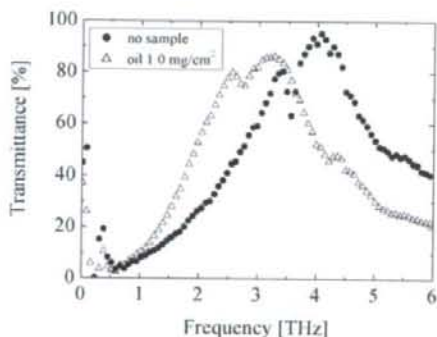


Fig. 6 Measured transmission spectra of the thin metal mesh without sample (●) and with vegetable oil as sample (△).

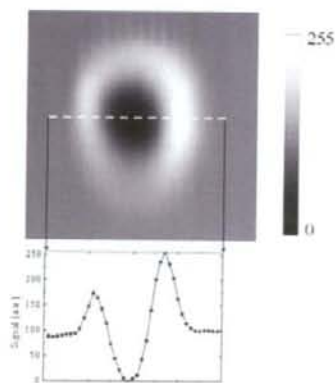


Fig. 7 THz image of water on the thin metal mesh.

バイオセンサーとしての原理検証として、薄型金属メッシュに生体高分子を定量的に固定し、透過特性の測定を行なった。固定する生体高分子にはタンパク質の一種のアビジン(Avidin)を用いた。アビジンは卵白中に存在する低塩基性糖タンパク質で、ビオチン(Biotin)と結合し、その親和力は強く不可逆であり、研究用試薬として広く利用されている。アビジンの定量的な固定にはエレクトロスプレーデポジション(Electrospray

Deposition: ESD)法[22]を用いた。

タンパク質を固定する基板として、フィルタ特性を有する薄型金属メッシュによるセンシングとの比較のため、テラヘルツ帯で周波数特性がフラットなポリエチレン膜(厚さ約 $10 \mu\text{m}$)に白金をスパッタしたものを用意した(以後、Pt-PEと表記する)。ポリエチレン膜に白金をスパッタしたのは、ESD法を用いてタンパク質を固定するために、基板が導電性を有している必要があるためである。これらの基板に純水を溶媒とするアビジン溶液をESD装置(Fuence社製 ES-1000)を用いてそれぞれ固定した。作成したサンプル量は、メッシュ上で 200 ng/mm^2 と 1200 ng/mm^2 となるように調整した。これらの作成したサンプルの透過特性をFTIRで測定した。

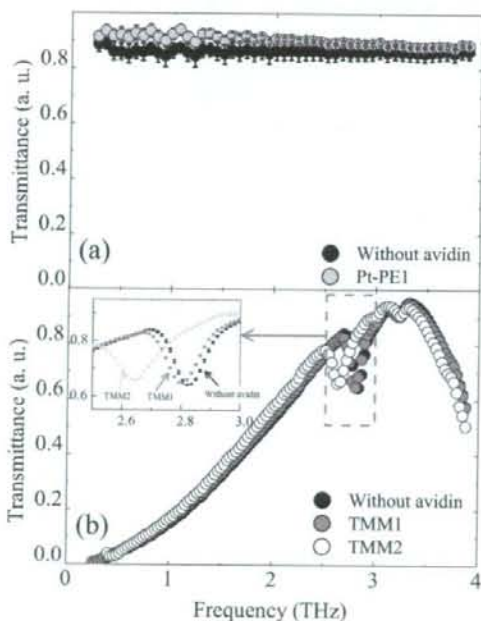


Fig. 8 Measured transmission characteristics of the samples. (a)Pt-PE1 and the same substrate without avidin.(b)TMM1:200ng/mm²,TMM2:1200ng/mm² and the same substrate without avidin.

図8にFT-IRにより測定した透過特性を示す。図8(a)はPt-PE1とPt-PE1と同じ基板でアビジンを固定していないサンプルの透過特性である。どちらの透過特性も周波数に対してフラットであり、透過率も同程度で有意な差が得られないため、タンパク質が固定されていることを判別することは困難である。一方、図8(b)は、薄型金属メッシュ(TMMと表記)のみの特性と、これらに先の濃度でアビジンを塗布した場合の透過特

性である。挿入図は、透過率の変化が急峻な部分(ディップ)の測定再現性をプロットした拡大図であるが、アビジンの濃度に応じてディップの谷となる周波数が、アビジンなしでは 2.82 THz, アビジンの濃度の低い TMM1 では 2.81 THz, アビジンの濃度の高い TMM2 では 2.64 THz と低周波側にシフトしている。このことは薄型金属メッシュ近傍の局部的に電界が強い部分にアビジンを固定することより、アビジンの複素屈折率が固定量に応じてその電場に影響を及ぼし、周波数特性の変化としてテラヘルツ帯で検出されていることを示している結果であると考えられる。

3. おわりに

本報では特に農学への応用に着目した研究例を報告した。食品分析については、糖と水との関係について THz 帯の分光スペクトルによる吸収と、既存技術のカールフィッシャー法との比較を行い、分光スペクトルから糖に含まれる水分量が精度良く計測できることを示した。非破壊水分計測については、植物中の水分変化の様子を画像で計測できることを実験的に明らかにした。さらに、水が凍ることにより THz 帯もしくは電波帯の電磁波の吸収が大きく変化することを利用した水分計測法を試みた結果、水分含有量を変えたエマルジョン中の水分量を見積もれる可能性を示した。また、新しいセンシング方法として、薄型金属メッシュの透過特性がメッシュ開口近傍にサンプルが塗布されることで特性がシフトすることを利用したセンシング方法を提案した。さらにこの上に ESD 法を用いてアビジンを均一に塗布し、200ng/mm² を判別できることを示した。

これらの研究は、今後食品分析や生体モニタリングなど様々な農学に関する研究ツールとして THz 波が活躍できる可能性を秘めていることを示している。今後さらに、これらを用いることで、農学に関する新しい知見や発見につながる研究を目指す予定である。

謝 辞

本研究の遂行にあたり、アドバンテスト研究所の加藤英志氏、東北大学大学院農学研究科の学生の皆さん(川井泰英君、佐藤光君、Cheng Li さん、渡部公一君)に御協力いただきました。また、株式会社フューエンスの加瀬廣取締役副社長ならびに最上要主任研究員には、メッシュセンサーへのサンプル塗布に際し快くご協力いただきました。記して感謝申し上げます。

文 献

- [1] M. Yamaguchi, F. Miyamaru, K. Yamamoto, M. Tani, and M. Hangyo, *Appl. Phys. Lett.* **86**, 053903 (2005)
 [2] M. Takahashi, Y. Ishikawa, J. Nishizawa, H. Ito,

Chem. Phys. Lett. **401**, 475-482 (2005).

- [3] M. Walther, B. Fischer, M. Schall, H. Helm, and P. U. Jepsen, *Chem. Phys. Lett.* **332**, 389-395(2000).
 [4] B. M. Fischer, M. Walther, and P. U. Jepsen, *Phys. Med. Biol.* **47**, 3807-3814(2002)
 [5] P. C. Upadhyaya, Y. C. Shen, A. G. Davies and E. H. Linfield, *J. Bio. Phys.*, **29**, 117-121(2003).
 [6] M. Brucherseifer, M. Nagel, P. Haring Bolivar, and H. Kurz, A. Bosserhoff and R. Büttner, *Appl. Phys. Lett.*, **77**, 24, 4049-4051(2000)
 [7] H. Hirori, K. Yamashita, M. Nagai and K. Tanaka, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **43**, 10A, L1287-L1289 (2004).
 [8] K. Kawase, Y. Ogawa, T. Watanabe and H. Inoue, *Opt. Exp.*, **11**, 2549 (2003).
 [9] M. Brucherseifer, M. Nagel, P. H. Bolivar, H. Kurz, A. Bosserhoff and R. Büttner, *Appl. Phys. Lett.*, **77**, 4049 (2000)
 [10] M. Nagel, P. H. Bolivar, M. Brucherseifer, H. Kurz, A. Bosserhoff and R. Büttner, *Appl. Phys. Lett.*, **80**, 154 (2002).
 [11] S. P. Mickan, A. Menikh, H. Liu, C. A. Mannella, R. MacColl, D. Abbott, J. Munch, and X.-C. Zhang, *Phys. Med. Biol.*, **47**, 3789 (2002).
 [12] B. Ferguson and X.-C. Zhang, *Nature materials*, **1**, 26 (2002).
 [13] M. R. Querry, D. M. Wieliczka and D. J. Segelstein, *Handbook of Optical Constants of Solids II*, 1059 (1991).
 [14] 野並浩, "植物水分生理学," pp.1-70, 養賢堂 (2001).
 [15] 漆崎末夫, "農産物の鮮度保持," pp. 15-34, 筑波書房 (1997).
 [16] K. Kawase, J. Shikata, H. Ito, *J. Phys. D: Appl. Phys.*, **35**, no. 3, pp. R1-R14 (2002).
 [17] S. G. Warren, *Applied Optics*, **23**, p. 1206 (1984).
 [18] C. Zhang, K.-S. Lee, X.-C. Zhang, X. Wei and Y. R. Shen, *Appl. Phys. Lett.*, **79**, p. 491 (2001).
 [19] M. Mizuno, C. Otani, and K. Kawase, Y. Kurihara, K. Shindo, Y. Ogawa and H. Matsuki, *J. of Electromagn. Waves and Appl.*, **20**, 3, pp.341-349, (2006).
 [20] R. Ulrich, *Infrared Physics*, **7**, 37 (1967).
 [21] K. Sakai, T. Fukui, Y. Tsunawaki and H. Yoshigawa, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **8**, 1046 (1969).
 [22] Victor N. Morozov and Tamara Ya. Morozova., *Anal. Chem.*, **71**, 1415-1420, 1999.

29p-ZA-2 マイクロチップNd:YAGレーザー励起による光注入型テラヘルツ光パラメトリック発生器

Injection-seeded THz-wave parametric generator pumped by microchip Nd:YAG laser
 藤村¹, 奥本¹, 藤本¹, 分子研¹, 冬木², 小林¹, 新井³, 菅野⁴, 平塚⁵, 大野⁶, 小川⁷, 川原⁸,
 YUKI D¹, Takaha Ueda¹, HAMAMATSU Photonics K.K.², Daisuke Kagaya Ueda³, Shiro Ushio Hayashi⁴, Hisashi Sakai⁵, Hirofumi Kato⁶,
 Takamasa Taira⁷, Chiko Otsu⁸, Yuichi Ogawa⁹, and Kodo Karasa¹⁰
 shirahata@kocnet.jp

はじめに 我々は、テラヘルツ(THz)光を利用した応用研究に際して幅広く利用可能なTHz光パラメトリック発生器の小型化に関する研究を進めている。従来の光注入型THz光パラメトリック発生器は、長いパルス幅(15-25 ns)を有する大型の励起光源を必要としたため、光源全体としての小型化は困難であった。本研究では、超小型で単一モード発振のマイクロチップNd:YAGレーザーを励起光源とし、THz光パラメトリック発生を行った結果を報告する。

実験: レンズによってコリメートされた励起光(1064 nm)は、MgO:LiNbO₃結晶に入射し、アイトワールとTHz光を発生させる。このとき、共振条件を満たすように別の波長レーザー光を注入し、発生THz光の高出力化および発振線幅の狭帯化を行った。発生したTHz光はS波ロメーターによって検出した。

結果: 図1に、両方THz波の強度を示す。注入光がある場合とない場合を比べて示してある。励起光エネルギーが530 μJ/pulseのとき、THz出力は、注入光がない場合には約1 mW(尖峰値)、注入光(200 mW)がある場合には20 mW(尖峰値)であった。これは、20倍程度の出力増強であるとともに、100倍以上の発生THz光線幅の狭帯化(1 THz以上 → 10 GHz以下)が見られる。詳細は言H報告する。

謝辞: 本研究を進めるにあたり、産研の熊川新至研究員、松智文研究員、伊藤弘志ゲームリーダー、平山秀樹ゲームリーダー、岡山京典主任研究員に深く感謝する。

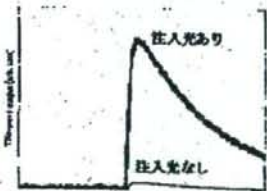


図1 THz波の強度の比較

小川雄一

東北大学大学院農学研究科

1. はじめに

近年、O-157などの病原性細菌による食中毒問題や、未登録農薬の違法使用発覚、牛肉問題に端を発する偽装表示問題などの事件が消費者に不安を与えている。このように農産物および食品の安全性や品質についての信頼性が揺らぐ問題が発生し、消費者からは安全性の証明を求める動きが活発化している。そのため、国内外の食品や農産物に対して様々な検査や分析が必要となり、X線や近赤外、マイクロ波など多くの電磁波が利用されている。

一方、現在世界中でテラヘルツ(THz)波の応用研究が盛んに行われ、光源開発など新しい技術開発以外にも、数多くの応用可能性が報告されている。その中でも特に、先の電磁波同様、THz波ならではの利用法が見出されつつあり、その応用開拓の動向に注目が向けられている。例えば、THz帯の分光スペクトルは多くの物質で既に見出されており、赤外域とは異なる利用方法が期待されている。これらの情報を使った結晶多形や半導体の評価は、その代表的な応用例^{1)~3)}といえる。また、最近では生体高分子をターゲットとした研究も注目されている。生体高分子の高次構造の形成に起因する吸収がTHz帯に存在するため、蛍光標識を用いることなくDNAのハイブリダイゼーションや抗原抗体反応をセンシングできるため、生体高分子などのラベルフリーセンシングに関する研究が報告されている^{4)~7)}。

我々は、THz波の特性を利用し、食の安全・安心のための応用研究を行っている。本稿では特に、食品の品質を検査するための技術と、牛海綿状脳症(BSE)や残留農薬検査などへの応用を目指したタンパク質分析技術について述べる。THz帯は水の吸収係数が高い(約 200 cm^{-1} @1 THz)ことが知られており⁸⁾、このことを積極的に利用することで、高感度な水分計測が可能となる。そこで一般に広く食品分析に利用されているカールフィッシャー法との比較を行い、THz波による簡便な食品中水分計測の可能性を検討した。また、チーズの品質管理を目指し、THz帯の分光スペクトルとケルダール法など従来の成分分析法との比較を行った。さらに、食の安全を確保するためのタンパク質などの生体高分子の分析は、微量な分析が必要となることが多い。そこで、金属メッシュを利用した高感度分析法の検討を試みた。

2. 食品の品質評価への応用

2.1 食品油中の水分計測

食品中の水は、食品の品質や味、貯蔵、酵素活性、

微生物の成長などに影響を与える⁹⁾ため、食品中の水分を測定することは重要な意味を持つことから現在までに様々な水分計測法が確立されている。また、食用油中の水分は加水分解の原因となるため¹⁰⁾、日本農林規格(JAS)により水分量は0.3%以下であることが定められており、JASは公定法としてカールフィッシャー法を定めている¹¹⁾。本手法は滴定フラスコ内で試料を脱水溶剤に溶解し、試料中の水分を抽出した後、ヨウ素、二酸化硫黄、塩基を主成分としたカールフィッシャー試薬(滴定溶剤)で滴定することにより水分量を求める方法である。このため、分析には有機溶剤を用いた抜き取り検査が必要となる。一方、THz帯において、油は水よりも高い透過性を示す。そこで微量な水分を含む食用油について、遠赤外用のフーリエ変換式赤外分光光度計(以下、FT-IR)を用いて透過測定を行い、既存のカールフィッシャー法とTHz帯の吸光度との相関を調べた。その実験結果を図1に示す。

本実験は光路長が1mmの石英セルを用いて透過測定を行っており、検量線の作成には、1.5 THzでの吸光度を用いている。この結果、JASにより定められている0.3%以下の水分量においても相関が認められる。本技術は従来の有機溶剤や抜き取り検査を不要とし、容器越しの測定が可能であることから、今後品質管理のための食用油中の水分計測での応用が考えられる。

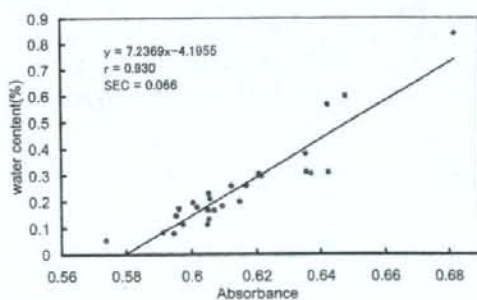


図1 カールフィッシャー法による分析結果と吸光度(@ 50 cm^{-1})の相関

2.2 糖結晶中の水和水計測

食品や医薬品の中に含まれる僅かな水は、様々な状態で相互に影響を与えることが知られている。そのひとつが水和と呼ばれる結合状態である。水和の要因としては、静電的相互作用、水素結合、ファンデルワールス力や疎水性水和などがある¹²⁾。疎水性アミノ酸の水和は、タンパク質の安定性に大きな影響を与えていると言