

(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局

(43) 国際公開日
2014 年 3 月 6 日(06.03.2014)



(10) 国際公開番号

WO 2014/034085 A1

- (51) 国際特許分類:
G01J 3/45 (2006.01) G01R 33/32 (2006.01)
G01N 21/35 (2006.01) G01R 33/48 (2006.01)
G01N 24/08 (2006.01) G01R 33/54 (2006.01)
G01N 27/62 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2013/005031
- (22) 国際出願日: 2013 年 8 月 26 日(26.08.2013)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:
特願 2012-185978 2012 年 8 月 26 日(26.08.2012) JP
- (71) 出願人: 国立大学法人大阪大学(OSAKA UNIVERSITY) [JP/JP]; 〒5650871 大阪府吹田市山田丘 1 番 1 号 Osaka (JP).
- (72) 発明者: 安井 武史(YASUI, Takeshi); 〒7708501 徳島県徳島市新蔵町 2 丁目 2 4 番地 国立大学法人徳島大学内 Tokushima (JP). 橋本 守(HASHIMOTO, Mamoru); 〒5650871 大阪府吹田市山田丘 1 番 1 号 国立大学法人大阪大学内 Osaka (JP). 荒木 勉(ARAKI, Tsutomu); 〒5650871 大阪府吹田市山田丘 1 番 1 号 国立大学法人大阪大学内 Osaka (JP). 弥永 祐樹(IYONAGA, Yuki);

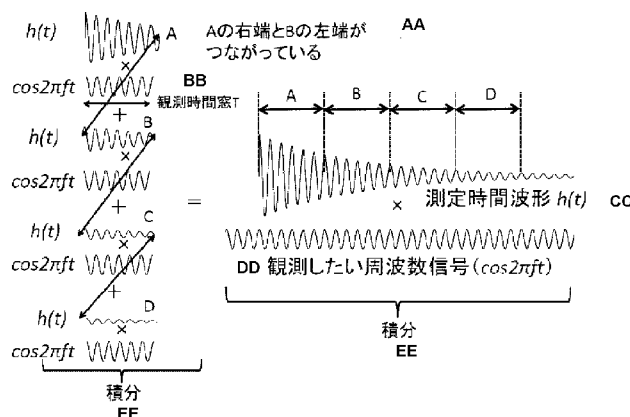
〒5650871 大阪府吹田市山田丘 1 番 1 号 国立大学法人大阪大学内 Osaka (JP).

- (74) 代理人: 特許業務法人グローバル知財(THE PATENT CORPORATE BODY GLOBAL INTELLECTUAL PROPERTY); 〒6500024 兵庫県神戸市中央区海岸通 4 番地 新明海ビル 3 F Hyogo (JP).
- (81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.
- (84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI

[続葉有]

(54) Title: FOURIER TRANSFORM SPECTROSCOPY METHOD, SPECTROSCOPIC DEVICE, AND SPECTROSCOPIC MEASUREMENT PROGRAM THAT IMPROVE SPECTRAL RESOLUTION AND SPECTRAL ACCURACY

(54) 発明の名称: スペクトル分解能とスペクトル確度を向上するフーリエ変換型分光法、分光装置および分光計測プログラム



(57) Abstract: Provided is a Fourier transform spectroscopy method that removes restrictions on spectral resolution and spectral accuracy in Fourier transform spectroscopy for observing a cyclic repeating phenomenon, that realizes, theoretically, infinitesimal spectral resolution (infinite spectral resolving power), and that can improve spectral accuracy. After accurately and sufficiently stabilizing the repetition cycle of a phenomenon, a temporal waveform is acquired by making a repetition cycle and a time width (observation time window T) for observing the temporal waveform of a phenomenon strictly conform, and by performing a Fourier transform, acquired is a discrete separation spectrum in which the inverse number of the observation time window T is made a frequency data gap. Measurement is repeated while causing the repetition cycle to change, and the gap of the discrete separation spectrum is supplemented. Thereby, in a case of an observation target in which the existence time of a phenomenon is longer than the repetition cycle, the spectral resolution of the obtained discrete separation spectrum becomes infinitesimal (spectral resolving power is infinite) and spectral accuracy is improved.

(57) 要約:

[続葉有]



(BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, 添付公開書類:
MR, NE, SN, TD, TG).

— 国際調査報告 (条約第 21 条(3))

周期的な繰り返し現象を観測するフーリエ変換型分光におけるスペクトル分解能とスペクトル確度の制限を解消し、理論上、無限小のスペクトル分解（無限大のスペクトル分解能）を実現し、スペクトル確度を向上できるフーリエ変換型分光法を提供する。現象の繰り返し周期を正確かつ十分に安定化した上で、現象の時間波形を観測する時間幅（観測時間窓 T ）と繰り返し周期とを厳密に一致させて時間波形を取得し、フーリエ変換することにより、観測時間窓 T の逆数を周波数データ間隔とする離散分布スペクトルを取得する。繰り返し周期を変化させながら計測を繰り返し、離散分布スペクトルの間隙を補完する。これにより現象の存在時間が繰り返し周期よりも長い観測対象の場合に、取得した離散分布スペクトルのスペクトル分解が無限小（スペクトル分解能が無限大）となり、スペクトル確度を向上できる。

明 細 書

発明の名称：

スペクトル分解能とスペクトル確度を向上するフーリエ変換型分光法、分光装置および分光計測プログラム

技術分野

[0001] 本発明は、スペクトル分解能とスペクトル確度を向上するフーリエ変換型分光法、分光装置および分光計測プログラムに関するものである。

背景技術

[0002] フーリエ変換型分光法（フーリエ変換型周波数解析法）とは、測定信号強度の時間変化を測定してからフーリエ変換することで周波数ごとのスペクトルを得る分光法である。

ある周期信号を考えた場合、時間領域で観測された時間波形信号 $h(t)$ と周波数領域で観測されたスペクトル信号 $H(f)$ は、下記数式に示すようにフーリエ変換（数式（１））および逆フーリエ変換（数式（２））によって結ばれている。

[0003] [数1]

$$H(f) = \int_{-\infty}^{\infty} h(t) \exp(-2\pi i f t) dt \quad \dots (1)$$

[0004] [数2]

$$h(t) = \int_{-\infty}^{\infty} H(f) \exp(2\pi i f t) df \quad \dots (2)$$

[0005] フーリエ変換と逆フーリエ変換で結ばれることで、時間領域と周波数領域で計測した信号は、それぞれ等価であると言える。コンピュータの登場以前は、フーリエ変換を行うことが容易ではなかったため、スペクトル信号を計測する場合は、一般に周波数領域の計測が行われていた。

例えば、回折分光器に代表される分散型分光計による光波の分光計測では

、光波を分散素子（回折格子、プリズムなど）で波長毎に空間的に分離し、スリットによって特定の波長成分のみを抽出することにより、スペクトルを取得していた。

しかし、コンピュータの登場により、フーリエ変換を行うことが極めて容易になったため、フーリエ変換型分光法、すなわち、測定信号強度の時間変化を測定してからフーリエ変換することで周波数ごとのスペクトルを取得することが可能になった。

[0006] フーリエ変換型分光法の代表的な物として、パルス・フーリエ変換核磁気共鳴分光（F T - N M R）、核磁気共鳴画像法（M R I）、フーリエ変換赤外分光法（F T - I R）、テラヘルツ時間領域分光法（T H z - T D S）などがあり、産業分野や医療分野で幅広く使われている。F T - N M Rでは、パルス状高周波電波（ラジオ波）を、超伝導磁石の中央にセットされたサンプル管に照射することにより、F I D（Free Induction Decay；自由誘導減衰）信号という時間領域信号を測定し、これをフーリエ変換することによりN M Rスペクトルを得る。核磁気共鳴画像法（M R I）では、N M Rスペクトルをコンピュータ断層撮影に応用する。F T - I RやT H z - T D Sでは、電磁波の干渉波形や電場波形を時間の関数として観測し、それをフーリエ変換することによってスペクトルを得る。

[0007] フーリエ変換型分光法の特徴は、下記１）～４）に示すとおりである。

１）全スペクトル領域を同時に観測するため、信号強度が強い。

フーリエ変換型分光法における干渉信号の測定時には、入力全スペクトル領域を同時に観測するため、信号強度が強く、結果として高い信号雑音比が得られる。

２）スリットが不要なので、分散型分光器よりも明るい光学系が使用可能である。

分散型分光計と異なりスリットが不要で、分散型分光計よりも明るい光学系が使用できるため、高い光学的スループットが実現でき高い信号雑音比が得られる。

3) 連続スペクトルを計測でき、スペクトル精度が高い。

連続した波長の光を観測でき、波数精度が非常に高い。

4) 様々な電磁波領域で利用可能である。

[0008] 上記のフーリエ変換型分光法の特徴から、フーリエ変換型分光法は分光計測の主流になりつつあり、様々な領域で幅広く使われている。

[0009] [表1]

フーリエ変換型分光法	応用領域
核磁気共鳴分光法 (NMR)	有機化合物の構造決定など
核磁気共鳴画像法 (MRI)	生体断層イメージングなど
フーリエ変換赤外分光法 (FT-IR)	半導体欠陥検査、医薬品定性、食品分析など
テラヘルツ時間領域分光法 (THz-TDS)	医薬品定性、非破壊検査など
フーリエ変換質量分析法 (FT-MS)	タンパク質同定など
フーリエ変換光スペクトラム・アナライザー	光通信、光デバイス評価など
フーリエ変換スペクトラム・アナライザー	電子デバイス評価など

[0010] 分光計測において重要な性能は、スペクトル分解能とスペクトル確度である。

図1は、観測信号の時間波形と、フーリエ変換によって取得される振幅スペクトルを示している。フーリエ変換型分光法におけるスペクトル分解能は、時間波形を観測する時間幅（観測時間窓）の逆数によって決まる。

したがって、観測時間窓を大きくすればするほどスペクトル分解能は向上することになるが、周期的に繰り返す信号を観測する場合には、設定可能な観測時間窓は繰り返し周期になるため、得られるスペクトル分解能の上限は繰り返し周波数（理論限界スペクトル分解能）で制限される。しかし、測定信号の大部分は時間的に局在している場合、観測時間窓の拡大はノイズ信号成分を増大させ、測定S/N比を低下させる。

[0011] また、測定時間も、観測時間窓の拡大に比例して増大する。特に、THz-TDSでは、時間波形取得のために機械式時間遅延走査を行う必要があるが、時間遅延走査を行う機械式ステージの移動量によって観測時間窓が制限

され、現実的なスペクトル分解能は繰り返し周波数で決定されるスペクトル分解能を大きく下回っているのが実情であり、十分に大きな観測時間窓を実現するのは容易ではない。このような点を考慮して実際の観測時間窓が設定され、スペクトル分解能が決まる。

一方、スペクトル確度は、時間波形観測の時間精度に依存する。

分光分析における物質識別能力を今まで以上に向上させるためには、更なるスペクトル分解能とスペクトル確度の向上が必要である。

[0012] 既に、本発明者の一部の発明者は、THz-TDSにおいて、THzスペクトルを理論限界スペクトル分解（＝繰り返し周波数＝モード同期周波数）で高速に分光測定できるような計測装置を提案している（特許文献1を参照）。

本発明は、THz-TDSを含めたフーリエ変換型分光におけるスペクトル分解能の制限を解消し、理論上、無限小のスペクトル分解（スペクトル分解能が無限大）を実現すると共に、スペクトル確度を大幅に向上できるものである。

先行技術文献

特許文献

[0013] 特許文献1：特許第4565198号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0014] 上述の如く、分光分析における物質識別能力を今まで以上に向上させるためには、更なるスペクトル分解能とスペクトル確度の向上が必要である。

上記状況に鑑みて、本発明では、フーリエ変換型分光におけるスペクトル分解能の制限を解消し、理論上、無限小のスペクトル分解を実現すると共に、スペクトル確度を大幅に向上できるフーリエ変換型分光法、分光装置および分光計測プログラムを提供することを目的とする。

課題を解決するための手段

[0015] 上記目的を達成すべく、本発明のフーリエ変換型分光法は、周期的な繰り返し現象を観測するフーリエ変換型分光法（フーリエ変換型周波数解析法）において、現象の繰り返し周期と、現象の時間波形を観測する時間幅（観測時間窓 T）と、を一致させて時間波形を取得し、フーリエ変換することにより、観測時間窓 T の逆数を周波数データ間隔とする離散分布スペクトルを取得する。

上記の離散分布スペクトルの各プロットは、 f_n が各プロットの周波数、 n がプロットの次数（整数）として、下記数式 3 が成立する。

[0016] [数3]

$$f_n = \frac{n}{T} \quad \dots (3)$$

[0017] これにより、現象の存在時間が繰り返し周期よりも長い観測対象の場合に、取得した離散分布スペクトルのスペクトル分解が無限小（スペクトル分解能が無限大）となり、スペクトル確度を向上できる。

[0018] フーリエ変換型分光において、現象の繰り返し周期を正確かつ十分に安定化した上で、観測時間窓 T を繰り返し周期と厳密に一致させることにより、フーリエ変換型分光法におけるスペクトル分解能の上限（現象の繰り返し周波数で決定される）を解消し、理論上、無限小のスペクトル分解を実現する。

上記の観測時間窓 T において、繰り返し周期と一致させる替わりに、繰り返し周期よりも短い時間で現象を観測して時間波形を取得し、取得した時間波形データに対して繰り返し周期に一致させるように時間波形データを補間して（例えば、0 データの補間）、繰り返し周期と一致した時間波形を取得することでも構わない。ただし、繰り返し周期と補間後のデータは、厳密に一致させる必要がある。この場合、繰り返し周期と観測時間窓 T を一致させて時間波形を取得する場合より、データ補間部分の時間波形の欠損があるためフーリエ変換スペクトルの確度が低下するデメリットが生ずる。

[0019] 上記の本発明のフーリエ変換型分光法において、繰り返し周期を変化させるステップと、繰り返し周期を変化させた後の時間波形を取得し、フーリエ変換することにより、離散分布スペクトルを取得するステップと、異なる繰り返し周期の複数の離散分布スペクトルを重畳するステップと、を更に備えることが好ましい。

繰り返し周波数を変化させて取得した離散分布スペクトルの各プロットの間隙を補完することにより、微細化スペクトルを取得する。また、繰り返し周期を正確かつ十分に安定化することにより、スペクトル分解能のみならず、スペクトル確度も大幅に向上できる。

[0020] ここで、繰り返し周期を、周波数標準器を基準として安定化させたことが好ましい。周波数標準器を基準とすることで、繰り返し周期を正確かつ十分に安定化できる。

また、繰り返し周期の整数分の1の時間間隔で時間波形データを離散化して取得した、或いは、前記繰り返し現象の周期を時間波形データの離散化時間間隔の整数倍に設定して取得した、前記繰り返し周期1周期分の離散化した時間波形データを離散フーリエ変換することにより離散分布スペクトルを得ることがより好ましい。フーリエ変換スペクトルの確度をより高めることができる。

[0021] 上記の本発明のフーリエ変換型分光法は、テラヘルツ時間領域分光法（THz-TDS）に好適に用いられる。その際、テラヘルツ時間領域分光法に用いる光源として、レーザーパルスの繰り返し周波数（モード同期周波数）が異なる2台のフェムト秒レーザーを用いる。2台のフェムト秒レーザーの各々のモード同期周波数は周波数標準器を基準として正確かつ十分に安定化され、かつ、モード同期周波数の差が所定の一定値に保持されるように2台のフェムト秒レーザーをそれぞれ独立して同時に制御する。そして、一方のフェムト秒レーザーの出力光をTHz発生用ポンプ光として用い、他方のフェムト秒レーザーの出力光をTHz検出用プローブパルス光として用いる。

これにより、繰り返し周期であるパルス周期の安定化を図ることができる

。

[0022] また、上記の本発明のフーリエ変換型分光法は、フーリエ変換型赤外分光法（FT-IR）を行うフーリエ変換型赤外分光装置に好適に用いられる。その際、フーリエ変換型赤外分光法に用いる光源として、レーザーパルスの繰り返し周波数（モード同期周波数）が異なる2台のフェムト秒レーザー手段を用いる。2台のフェムト秒レーザーの各々のモード同期周波数は周波数標準器を基準として正確かつ十分に安定化され、かつ、モード同期周波数の差が所定の一定値に保持されるように2台のフェムト秒レーザーをそれぞれ独立して同時に制御する。そして、一方のフェムト秒レーザーの出力光をサンプル計測用赤外光発生のために用い、他方のフェムト秒レーザーの出力光をヘテロダイン干渉用局部発振器赤外光発生のために用いる。

これにより、繰り返し周期の安定化を図ることができる。

[0023] 下記文献に開示されている配置では、赤外インコヒーレント光源（セラミック光源、タングステンハロゲン光源、タングステン・ヨウ素ランプなど）を用いたホモダイン干渉でなく、2台のフェムト秒レーザーと非線形光学結晶で発生させた赤外コヒーレント光によるヘテロダイン干渉を用いており、上記の本発明のフーリエ変換型分光法に用いることができる。

[0024] （文献）F. Keilmann, C. Gohle, and R. Holzwarth, "Time-domain mid-infrared frequency-comb spectrometer," *Optics Letters*, Vol. 29 Issue 13, pp. 1542-1544 (2004).

[0025] 上記の本発明のフーリエ変換型分光法は、核磁気共鳴分光法（NMR）、核磁気共鳴画像法（MRI）、フーリエ変換質量分析法（FT-MS）、フーリエ変換光スペクトラム・アナライザー、フーリエ変換スペクトラム・アナライザーのいずれかのフーリエ変換型分光法に好適に用いることができる。核磁気共鳴分光法（NMR）、核磁気共鳴画像法（MRI）、フーリエ変換質量分析法（FT-MS）、フーリエ変換光スペクトラム・アナライザー

，フーリエ変換スペクトラム・アナライザーは、繰り返し現象を観測して、フーリエ変換型分光法を用いて計測するからである。

[0026] 次に、本発明のフーリエ変換型分光装置について説明する。

本発明のフーリエ変換型分光装置は、周期的な繰り返し現象を観測するフーリエ変換型分光装置において、現象の繰り返し周期と、現象の時間波形を観測する時間幅（観測時間窓 T ）と、を一致させて時間波形を取得する手段と、取得した時間波形からフーリエ変換することにより、観測時間窓 T の逆数を周波数データ間隔とする離散分布スペクトルを取得する手段と、を備える。

かかる構成によって、現象の存在時間が繰り返し周期よりも長い観測対象の場合に、取得した離散分布スペクトルのスペクトル分解が無限小（スペクトル分解能が無限大）となり、スペクトル確度を向上できる。

なお、上記の離散分布スペクトルの各プロットは、 f_n が各プロットの周波数、 n がプロットの次数（整数）として、上述の数式3が成立する。

[0027] ここで、上記の本発明のフーリエ変換型分光装置において、繰り返し周期を変化させる手段と、異なる繰り返し周期の複数の離散分布スペクトルを重畳する手段と、を更に備えることが好ましい。

繰り返し周期を変化させて取得した離散分布スペクトルの各プロットの間隙を補完し、微細化スペクトルを取得することにより、スペクトル分解能が大幅に向上できる。また、繰り返し周期を正確かつ安定化することにより、スペクトル確度も大幅に向上できる。

[0028] また、上記の本発明のフーリエ変換型分光装置は、テラヘルツ時間領域分光法（THz-TDS）を行うテラヘルツ時間領域分光装置として好適に用いることができる。

この場合、テラヘルツ時間領域分光法に用いる光源として、レーザーパルスの繰り返し周波数（モード同期周波数）が異なる2台のフェムト秒レーザー手段を備える。

2台のフェムト秒レーザー手段の各々のモード同期周波数は、周波数標準

器を基準として正確かつ十分に安定化され、かつ、モード同期周波数の差が所定の一定値に保持されるように2台のフェムト秒レーザー手段をそれぞれ独立して同時に制御する。

そして、一方のフェムト秒レーザーの出力光をTHz発生用ポンプ光として用い、他方のフェムト秒レーザーの出力光をTHz検出用プローブパルス光として用いる。

これにより、繰り返し周期であるパルス周期の安定化を図ることができる。

[0029] また、上記の本発明のフーリエ変換型分光装置は、フーリエ変換型赤外分光法（FTIR）を行うフーリエ変換型赤外分光装置として好適に用いることができる。

この場合、フーリエ変換型赤外分光法に用いる光源として、レーザーパルスの繰り返し周波数（モード同期周波数）が異なる2台のフェムト秒レーザー手段を備える。

2台のフェムト秒レーザーの各々のモード同期周波数は、周波数標準器を基準として安定化され、かつ、モード同期周波数の差が所定の一定値に保持されるように2台のフェムト秒レーザーをそれぞれ独立して同時に制御する。

そして、一方のフェムト秒レーザーの出力光をサンプル計測用赤外光発生のために用い、他方のフェムト秒レーザーの出力光をヘテロダイン干渉用局部発振器赤外光発生のために用いる。

これにより、繰り返し周期の安定化を図ることができる。

[0030] 次に、本発明のフーリエ変換型分光計測プログラムについて説明する。

本発明のフーリエ変換型分光計測プログラムは、周期的な繰り返し現象を観測するフーリエ変換型分光計測プログラムであって、コンピュータを、現象の繰り返し周期と、現象の時間波形を観測する時間幅（観測時間窓T）と、を一致させて時間波形を取得する手段、取得した時間波形からフーリエ変換することにより、観測時間窓Tの逆数を周波数データ間隔とする離散分布

スペクトルを取得する手段、として機能させるためのプログラムである。

このプログラムによって、現象の存在時間が繰り返し周期よりも長い観測対象の場合に、取得した離散分布スペクトルのスペクトル分解が無限小（スペクトル分解能が無限大）となり、スペクトル確度を向上できる。

なお、上記の離散分布スペクトルの各プロットは、 f_n が各プロットの周波数、 n がプロットの次数（整数）として、上述の数式3が成立する。

[0031] ここで、上記の本発明のフーリエ変換型分光計測プログラムにおいて、繰り返し周期を変化させる手段と、異なる繰り返し周期の複数の離散分布スペクトルを重畳する手段と、を更に備え、コンピュータをこれらの手段として機能させることが好ましい。

繰り返し周期を変化させて取得した離散分布スペクトルの各プロットの間隙を補完し、微細化スペクトルを取得することにより、スペクトル分解能のみならず、スペクトル確度も大幅に向上できる。

[0032] 上記の本発明のフーリエ変換型分光計測プログラムは、核磁気共鳴分光（NMR）装置、核磁気共鳴画像（MRI）装置、テラヘルツ時間領域分光（THz-TDS）装置、フーリエ変換型赤外分光（FT-IR）装置、フーリエ変換質量分析（FT-MS）装置、フーリエ変換光スペクトラム・アナライザー、フーリエ変換スペクトラム・アナライザーなどのフーリエ変換型分光装置に好適に搭載することができる。

いずれの装置の場合も、繰り返し現象を観測するものであり、スペクトル分解能とスペクトル確度を向上することが可能である。

発明の効果

[0033] 本発明によれば、フーリエ変換型分光におけるスペクトル分解能とスペクトル確度の制限を解消し、理論上、無限小のスペクトル分解を実現すると共に、スペクトル確度を大幅に向上できるといった効果を有する。

本発明を利用すると、核磁気共鳴分光法（NMR）、フーリエ変換光スペクトラム・アナライザー、フーリエ変換スペクトラム・アナライザーなどのフーリエ変換型分光法のハード面を大幅に改造することなく、性能を大幅に

向上できるようになる。フーリエ変換型分光法におけるスペクトル分解能とスペクトル確度の向上は、各種物質同定の識別能力を高め、各種機器の高性能化につながる。その結果、半導体や分析化学の分野における利用を更に促進する。また、F T - N M R をコンピュータ断層撮影法に応用した核磁気共鳴画像法 (M R I) においても、生体断層画像の高精細化に繋がる可能性がある。

図面の簡単な説明

[0034] [図1]フーリエ変換型分光法の説明図

[図2]測定時間波形のフーリエ変換の説明図

[図3]繰り返し周期よりも長い緩和信号を繰り返し現象として観測するイメージ図

[図4]異なるタイミングで誘起され時間的に異なった緩和現象を1周期の観測時間窓で観測するイメージ図

[図5]1周期で観測された繰り返し現象のフーリエ変換の説明図(1)

[図6]1周期で観測された繰り返し現象のフーリエ変換の説明図(2)

[図7]スペクトルを構成するプロット分布の様子(プロット間隔 $1/T$)。(a)無限小スペクトル幅で切り出されたプロットの離散分布(本発明の場合)、(b)平均値で与えられたプロットの連続分布(従来方法の場合)

[図8]観測時間窓が1周期と等しくない場合の説明図

[図9]離散分布スペクトル間隙の補完の説明図

[図10]従来のT H z - T D S 装置(機械式時間遅延走査ポンプ・プローブ法)の説明図

[図11]実施例1のT H z - T D S の原理の説明図

[図12]実施例1のT H z - T D S 装置の構成図

[図13]水蒸気の吸収スペクトル(回転遷移 $1_{10} \rightarrow 1_{01}$)。(a)本発明1(離散分布スペクトル間隙の補完無し)、(b)本発明2(離散分布スペクトル間隙の補完有り)、(c)従来方法(ゼロ・フィリング法)

[図14]吸収緩和現象が繰り返し周期より長い場合の吸収スペクトル。(a)観

測窓＝１周期，（ｂ）観測窓＝０．９９９９５周期

[図15]吸収緩和現象が繰り返し周期より短い場合の吸収スペクトル。（ａ）観測窓＝１周期，（ｂ）観測窓＝０．９９９９５周期

[図16]本発明（離散分布スペクトル間隙の補完無し），本発明（離散分布スペクトル間隙の補完有り）および従来方法（ゼロ・フィリング法）における圧力拡がり線幅と吸収スペクトルの相関グラフ

[図17]フーリエ変換型分光計測プログラムの機能ブロック図

[図18]フーリエ変換型分光計測プログラムの処理フロー図

[図19]コンピュータ・ハードウェアの内部構成図

[図20]アセトニトリルガスの微細構造を示す振幅スペクトル

[図21]０．６～０．７ＴＨｚの範囲の吸収スペクトル

[図22] $J = 34 \sim 35$ 遷移付近（０．６４ＴＨｚ付近）を拡大した吸収スペクトル

[図23]モード同期周波数を変化させ得られた吸収スペクトルであって、０．６４３２ＴＨｚ付近を拡大した吸収スペクトル

発明を実施するための最良の形態

[0035] 以下、本発明の実施形態について、図面を参照しながら詳細に説明していく。なお、本発明の範囲は、以下の実施例や図示例に限定されるものではなく、幾多の変更及び変形が可能である。

実施例を説明する前に、本発明の原理について図を参照しながら詳細に説明する。

[0036] （本発明の原理について）

時間波形信号 $h(t)$ を取得し、そのスペクトル波形 $H(f)$ をフーリエ変換によって取得する場合を想定する。測定信号 $h(t)$ のある周波数成分 f を得るためには、前述のフーリエ変換（数式（１））から、測定信号 $h(t)$ と観測したい周波数信号 $\cos 2\pi f t$ の掛け算を行い、時間領域で積分することによって算出される（図２を参照、実数部のみについて記述。）。

さらに、各周波数成分に対して同様な処理を行うことにより、スペクトル

波形を取得できる。ここで、時間積分領域の大きさ（観測時間窓に相当）が、スペクトル分解能を決定することになる。

したがって、スペクトル分解能を向上するためには、時間積分領域（観測時間窓）を大きく取る必要があるが、通常は必要なスペクトル分解能、測定 S N 比、測定時間、観測時間窓の技術的制限などを考慮して、有限の観測時間窓で計測が行われる。

[0037] 次に、繰り返し周期よりも長い緩和信号（例えば、NMRにおける自由誘導減衰など）を繰り返し現象として観測する場合を考える。

図3は、繰り返し周期よりも長い緩和信号を繰り返し現象として観測するイメージ図を示している。図3の場合、異なるタイミングの4つのパルスによって励起され、時間的に異なった4つの緩和現象信号（直近の信号10，1つ前の信号11，2つ前の信号12，3つ前の信号13）が時間的に重なった状態となる。

[0038] このような時間的に重なった状態の信号を、1周期の観測時間窓で観測すると、図4に示すように、直近のパルス信号10による緩和現象の時間領域（A）、1つ前のパルス信号11による緩和現象の時間領域（B）、2つ前のパルス信号12による緩和現象の時間領域（C）、3つ前のパルス信号13による緩和現象の時間領域（D）、が観測時間窓に含まれることになる。

図5のように、1周期で観測された繰り返し現象のフーリエ変換スペクトルを求めるためには、時間領域（A），（B），（C），（D）に含まれる各緩和信号の和と観測したい周波数信号 $\cos 2\pi f t$ の掛け算を時間領域で積分すればよい。

[0039] ここで、緩和現象を引き起こす光源の繰り返し周期を、正確にかつ十分に安定化した上で、その繰り返し周期と観測時間窓が厳密に一致するようにして測定すると、図6に示すように、時間領域（A），（B），（C），（D）に含まれる各信号を時間的に連続な信号として連結することが可能になる。

すなわち、繰り返し周期に等しい観測時間窓であるにも関わらず、それよ

りも十分に長い緩和現象の信号を無限長の観測時間窓（時間積分領域）で測定することと等価になり、スペクトル分解は理論上無限小となり、スペクトル分解能が無限大となるのである。

[0040] ここで、繰り返し周期（観測時間窓）を T とすると、無限小のスペクトル分解（無限大のスペクトル分解能）でスペクトル情報を得られる周波数は、図 7（a）に示すように、 $1/T$ 間隔で離散分布し、各プロットの周波数は上述の数式（3）で与えられる。ここで、 f_n は各プロットの周波数、 n はプロットの次数（整数）である。

また、図 7 は、スペクトルを構成するプロット分布の様子（プロット間隔 $1/T$ ）を示している。図 7（a）は、無限小スペクトル幅で切り出されたプロットの離散分布（本発明の場合）であり、一方、図 7（b）は、平均値で与えられたプロットの連続分布（従来方法の場合）である。

[0041] 次に、サンプリングを行うことで、無限小スペクトル幅で切り出されたプロットの離散分布が得られることについて説明する。

単一現象 $h(t)$ を、 $h(t)$ の最大周波数の 2 倍以上のサンプリング周波数で取得すると、サンプリング定理より、その情報を失わずに離散化できる。

$h(t)$ の最大周波数の 2 倍以上のサンプリング周波数で取得したスペクトルは、フーリエ級数展開を用いて、下記数式（4）で表すことができる。ここで、 m は、整数であり τ はサンプリング間隔である。ここで、サンプリング定理を満たすために、 $1/\tau$ は、 $h(t)$ の最大周波数の 2 倍以上でなければならない。

[0042] [数4]

$$H(f) = \sum_{m=-\infty}^{\infty} h(m\tau) \exp(-2\pi i m \tau f) \cdots (4)$$

[0043] 一方、単一現象 $h(t)$ を、サンプリング周期の N 倍の時間間隔 $T = N\tau$ で繰り返し、重ね合わせると下記数式（5）となる。

[0044] [数5]

$$g(m\tau) = \sum_{k=-\infty}^{\infty} h(m\tau - kT) \quad \dots (5)$$

[0045] 上記数式 (5) における $g(m\tau)$ において、繰り返し 1 周期分、すなわち、 $m = 0, \dots, N-1$ のデータを用いた離散フーリエ変換は、下記数式 (6) で定義される。

[0046] [数6]

$$G(f_n) = \sum_{m=0}^{N-1} g(m\tau) \exp(-2\pi i f_n m\tau) \quad \dots (6)$$

[0047] 上記数式 (6) において、 f_n は、前述の数式 (3) であり、 n は整数である。

上記数式 (6) は、下記数式 (7) に展開することができる。

[0048] [数7]

$$\begin{aligned} G(f_n) &= \sum_{m=0}^{N-1} \sum_{k=-\infty}^{\infty} h(m\tau - kT) \exp\{-2\pi i f_n (m\tau - kT)\} \\ &= H(f_n) \quad \dots (7) \end{aligned}$$

[0049] すなわち、現象の繰り返し周期 T を N 等分して信号をサンプリング（ただし、サンプリング定理を満たすため、 N/T を現象の最大周波数の 2 倍以上とすることが望ましい。）、或いは、現象の繰り返し周期を時間波形データのサンプリング間隔の N 倍に設定し、繰り返し周期 1 周期分の離散化データを取得して、これを離散フーリエ変換して離散スペクトルを得ると、その離散スペクトルの各点は、元となった単一現象を無限小のスペクトル分解（無限大のスペクトル分解能）で観測した値に等しいことになる。なお、 N が 2

のべき乗の場合、高速離散フーリエ変換を使用できるため、演算時間を大幅に小さくすることが可能となる。

[0050] 図7において、注目すべき点は、スペクトル分解が無限小（スペクトル分解能が無限大）として得られるのは、離散的になっている点である。これは、従来のスペクトル（例えば、分散型分光法）を構成する各プロットの場合、図7（b）に示すように、プロット間隔（ $1/T$ ）の平均値として連続分布になっているのに対して、本発明の場合、図7（a）に示すように、各プロットのスペクトル分解（切り出しスペクトル幅）が無限小の離散分布になっている。

[0051] 一方、仮に観測時間窓が厳密に1周期に等しくなければ、時間領域（A）、（B）、（C）、（D）に含まれる各信号を時間的に連続な信号として連結することができず、時間的不連続点を含む信号に変化してしまう（図8を参照）。その結果、緩和現象の信号を無限長の観測時間窓（時間積分領域）で測定することと等価にならない。すなわち、上記数式（3）を満たされなければ、正しいスペクトルは得られないのである。

[0052] 図7（a）に示したスペクトルの各プロットは、無限小のスペクトル分解（無限大のスペクトル分解能）を有しているものの、離散的に分布している。そのため、このまま利用すると、実用上のスペクトル分解能はプロット間隔（パルス周期の逆数 $1/T$ ）になる。

各プロットが有する無限小のスペクトル分解（無限大のスペクトル分解能）を有効利用するためには、各プロットの間が存在する間隙部分を補完する必要がある。そのためには、パルス周期 T を変化させながら、図7（a）のスペクトル波形を逐次取得し、それらを最終的に重ねて補完することにより、より狭いプロット間隔を有するスペクトルを得ることが可能になる（図9を参照）。

これは、上記数式（3）において、パルス周期 T を変化させながら、離散的なスペクトル情報を計測することと等価である。その結果、実用上プロット点数の増大分だけ、スペクトル分解能が大幅に向上する。

[0053] また、緩和現象の繰り返し周期が周波数標準器を基準として予め正確かつ十分に安定化され、その繰り返し周期と観測時間窓（ T ）を厳密に一致させて測定しているので、各プロットの間隔は常に一定で、スペクトル波長（周波数）の絶対精度は極めて正確になる。その結果、スペクトル分解能の向上により波長（周波数）の読み取り精度が上がり、スペクトル確度も向上することになる。

[0054] 以下の実施例では、 THz-TDS におけるフーリエ変換型分光法と分光装置を例に挙げて、本発明について説明する。また、低圧状態の水蒸気をサンプルに用いて、本発明のフーリエ変換型分光法の有用性を評価する。

実施例 1

[0055] 実施例 1 として、 THz-TDS における本発明のフーリエ変換型分光法の実施例を示す。 THz-TDS では、自由空間を伝搬するパルス状 THz 波（ THz パルス）の電場時間波形を取得し、図 1 のように、フーリエ変換によって振幅スペクトルを取得する。しかし、検出エレクトロニクスの帯域不足から、サブピコ秒～ピコ秒オーダーの THz パルスの電場時間波形を直接計測（ THz パルスを実時間測定）することは不可能であるため、機械式時間遅延走査に基づいたポンプ・プローブ法と呼ばれる手法がこれまで用いられてきた。

[0056] 図 10 は、典型的な THz-TDS 装置（機械式時間遅延走査ポンプ・プローブ法を用いた装置）の構成を示している。フェムト秒レーザー 31 光は、ビームスプリッター 32 によって、 THz 発生用ポンプ光（pump light）及び THz 検出用プローブ光（probe light）に分割される。ポンプ光を THz 発生素子 34（光伝導アンテナなど）に入射することにより、 THz パルスが発生する。自由空間を伝搬した THz パルスは、 THz 検出素子 35（光伝導アンテナなど）に入射される。プローブ光は、時間遅延走査ステージ 33 によってタイミング（光路長）調整された後、 THz 検出素子 35 に入射される。

[0057] ここで、図 10（2）に示すように、 THz パルスとプローブ光が同じタ

イメージングでTHz検出素子に入射されると、THzパルスの電場時間波形の一部を、プローブ光によって時間的に切り出すことが可能になる。したがって、時間遅延走査ステージ33によってプローブ光の入射タイミングを少しずつずらしながら、THzパルスとプローブ光が重なるタイミングでTHzパルスの電場時間波形の切り出しを行うことにより、THz電場時間波形を再構成することが可能になる。

しかし、従来の機械式時間遅延走査ポンプ・プローブ法を用いた装置構成では、繰り返し周期であるパルス周期に等しい観測時間窓を実現するのに技術的困難を伴う（数メートル以上の時間遅延走査ステージ33が必要）。また、フェムト秒レーザー光によって発生させたTHzパルスの周期を正確かつ十分に安定化することも困難である。このような理由から、従来の機械式時間遅延走査ポンプ・プローブ法を用いた装置で、本発明のフーリエ変換型分光法を実施するのは容易でない。

[0058] そこで、繰り返し周波数がわずかに異なるように予め制御された2台のフェムト秒レーザー（各々の繰り返し周波数 f_1 , f_2 ）をそれぞれポンプ光とプローブ光に用い、THzパルスの発生及び検出に用いることにより、ピコ秒オーダー（図11（2）に示す $1/f_1$ ）のTHzパルス波形をマイクロ秒オーダー（図11（2）に示す $1/\Delta$ （ $\Delta = f_1 - f_2$ ））まで時間スケールを正確に拡大する。その結果、機械式時間遅延走査ステージを必要とせず、オシロスコープ等でパルスを実時間測定することが可能になる。これにより、機械式時間遅延走査に伴う観測時間窓の制限を解消し、繰り返し周期であるパルス周期まで観測時間窓を拡大する。その上、任意の観測時間窓を設定可能であるため、観測時間窓を繰り返し周期であるパルス周期と厳密に一致することが可能になる。また、マイクロ波原子時計を基準としたレーザー制御により、パルス周期を正確かつ十分に安定化制御することが可能である。

さらに、プロット間隔を走査して、スペクトルを重ね合わせ、プロット間隔の補完により、更なるスペクトル分解能の向上とスペクトル確度を高めることができる。

[0059] 図12は、実施例1のTHz-TDS装置の構成図を示している。

2台のフェムト秒ファイバーレーザー(51, 52)(平均パワー500 mW、中心波長1550 nm、パルス幅50 fs)のパルス周波数(f_1 , f_2)をルビジウム原子時計53に位相同期することにより、パルス周波数(f_1 , f_2)およびパルス周波数差がわずかに異なるようにレーザー制御54する($f_1=250,000,000\text{ Hz}$, $f_2=250,000,050\text{ Hz}$, $\Delta f=f_2-f_1=50\text{ Hz}$)。ファイバーレーザー1(51)をポンプレーザーとして用い、ファイバーレーザー2(52)をプローブレーザーとして用いる。

[0060] 両レーザー光を非線形光学結晶で波長変換した後、THz発生34及びTHz検出35用の光伝導アンテナ(PCA)を用いて、THz-TDS光学系を構築する。ここで、THzパルスとプローブ光のパルス周期はわずかに異なるので、THzパルスとプローブ光がTHz検出用PCAで重なるタイミングがパルス毎に自動的にずれていき、図11(2)のように高速サンプリングされる。その結果、サブピコ秒オーダーのTHzパルス電場時間波形の時間スケールを、任意の時間スケール拡大率($=f_1/\Delta f$)で拡大できる。時間スケールがRF領域まで拡大された電流信号がTHz検出用PCAから出力されることから、電流電圧変換後、増幅器57で増幅された時間波形を高速デジタイザー56で取得する。また、レーザー光の一部は、SFG(和周波発生光)相互相関計55に導かれ、発生したSFG光は時間原点信号として、デジタイザー56のトリガー信号に用いられる。また、ルビジウム原子時計53からの信号は、デジタイザー56の基準クロック信号として使われる。

[0061] (THz-TDSによる低圧ガス分光測定による有用性の評価)

次に、低圧状態の水蒸気をサンプルに用いて、THz-TDSにおける本発明のフーリエ変換型分光法の有用性を評価した結果を説明する。低圧状態の水蒸気は、回転遷移に伴う鋭い吸収線をTHz領域において示し、その吸収線幅は圧力によって調節できる(以下、“理論吸収線幅”と称する)。そこで、水蒸気と窒素の混合ガスを、ガスセル(長さ500 mm、直径40 mm

m) に封入し、 0.557 THz 付近の理論吸収線幅（回転遷移 $1_{10} \rightarrow 1_{01}$ ）が十分に狭線幅となるような低圧状態に保ちながら、スペクトル分解能の評価を行った。

[0062] まず、理論吸収線幅が 250 MHz になるように設定された水蒸気サンプル（水蒸気 170 Pa ；窒素 3200 Pa ）を測定した。図 13(a) は、繰り返し周期であるパルス周期と観測時間窓が厳密に一致させた状態で計測した吸収スペクトルである（観測された吸収スペクトルの線幅を、以下、“観測吸収線幅” と称する）。図 13(a) は、前述の図 7(a) と等価である。吸収スペクトルは、パルス周波数（ $=250\text{ MHz}$ ）に等しい間隔のプロットから構成されており、観測吸収線幅は理論吸収線幅から若干広がっている。これは、プロットの分布が理論吸収線幅に比べて粗であるため、詳細なスペクトル形状が得られていないからである。

[0063] 次に、プロット間の隙部を補完するようにスペクトルを逐次走査した後、スペクトルを重ねることによって得られた微細化スペクトルを図 13(b) に示す。図 13(b) は、前述の図 9 右側と等価である。 250 MHz 程度の観測吸収線幅が得られているが、より詳細なスペクトル形状が反映されている。

[0064] 比較データとして、FT-IR 等で得られたスペクトルのデータ点数を増大させる方法、すなわち、従来法としてよく用いられるゼロ・フィリング法によって取得したスペクトルを図 13(c) に示す。図 13(c) ではプロット数は大幅に増えているが（図 13(a) の 10 倍）、スペクトル分解能は本質的に向上しておらず、スペクトル形状は図 13(a) とほぼ同様であることがわかる。また、回転遷移 $1_{10} \rightarrow 1_{01}$ の NASA (National Aeronautics and Space Administration) のスペクトル・データベース値 (0.556946 THz) と比較すると、図 13(b) のみ、スペクトル確度が向上していることが確認できる。

[0065] 次に、繰り返し周期と観測時間窓を厳密に一致させる必要性の確認を行った。

まず、水蒸気による吸収緩和現象が繰り返し周期（ 4 ns ）よりも長く継続するよう、理論吸収線幅が 10 MHz となるように圧力調節した。低圧状態の水蒸気のサンプルとして、水蒸気と窒素の混合ガス（水蒸気 6 Pa ；窒素 140 Pa ）を用いた。理論吸収線幅 10 MHz の吸収現象は、時間領域において、理論吸収線幅の逆数である 100 ns の時間をかけて吸収が緩和していくことになる。緩和時間 100 ns は、繰り返し周期（ 4 ns ）の 25 周期分に相当する。

[0066] 上記条件下で、観測時間窓＝ 1 周期と観測時間窓＝ 0.99995 周期の2つの場合について、微細化吸収スペクトル（図9右側を参照）を求めた。測定結果を図14に示す。観測時間窓＝ 1 周期の場合、鋭く対称的な吸収スペクトルが得られ、観測吸収線幅は 29 MHz であった（図14(a)を参照）。理論吸収線幅（ 10 MHz ）からのズレは、サンプルのガス圧力の不安定性によるものである。一方、観測時間窓＝ 0.99995 周期の場合、スペクトル波形が歪んで観測された（図14(b)を参照）。これは、図8で説明したような時間的不連続接続が発生したためであると推察する。

[0067] 比較データとして、吸収緩和現象の継続時間を繰り返し周期より短くした場合についても、同様な計測を行った。ここでは、理論吸収線幅が 500 MHz となるように圧力を調節し（水蒸気 1000 Pa ；窒素 3500 Pa ）、緩和現象の継続時間が繰り返し周期（ 4 ns ）の半分となる 2 ns となるようにした。測定結果を図15に示す。観測時間窓＝ 1 周期の場合の測定結果（図15(a)参照）と観測時間窓＝ 0.99995 周期の場合の測定結果（図15(b)参照）の両方において、理論吸収線幅とほぼ等しい観測吸収線幅を得た。これは、吸収緩和現象の継続時間が繰り返し周期よりも短いため、観測時間窓＝ 0.99995 周期の測定結果である図15(b)の場合でも、観測時間波形に時間的不連続接続が含まれないことを意味している。これらの結果から、本発明のフーリエ変換型分光法においては、緩和現象が繰り返し周期より長い場合において、繰り返し周期と観測時間窓を厳密に一致させることが極めて重要であることが分かる。

[0068] 次に、達成可能なスペクトル分解能を評価するために、圧力調節により理論吸収線幅を変化させながら吸収スペクトルを計測した。

本発明（離散分布スペクトル間隙の補完無し）、本発明（離散分布スペクトル間隙の補完有り）および従来方法（ゼロ・フィリング法）という3つの場合について、理論吸収線幅および観測吸収線幅の圧力依存性を比較した結果を図16のグラフに示している。ここで、図中の点線は、理論吸収線幅の理論曲線である。

[0069] 本発明（離散分布スペクトル間隙の補完無し）および従来方法（ゼロ・フィリング法）では、1 kPa付近までは圧力の低下に伴い、観測吸収線幅は減少したが、1 kPa以下の圧力では観測吸収線幅は約250 MHzのままであった。これは、理論吸収線幅を反映しているのではなく、装置のスペクトル分解能の限界のため、観測吸収線幅が広がって観測されていることを示している。すなわち、本発明（離散分布スペクトル間隙の補完無し）および従来方法（ゼロ・フィリング法）のスペクトル分解が、理論限界スペクトル分解であるプロット間隔（繰り返し周波数）の250 MHzであることを示している。

[0070] 一方、本発明（離散分布スペクトル間隙の補完有り）における観測吸収線幅は、理論吸収線幅とほぼ同様な変化を示している。例えば、今回の最低ガス圧である5 Paの実験では、観測されたスペクトル幅は3 MHzであり、理論限界スペクトル分解である繰り返し周波数（250 MHz）を大幅に上回っている。また、低圧領域における理論曲線からのズレは、サンプルのガス圧力の不安定性によるものであり、発明装置のスペクトル分解能の限界を示しているわけではない。本発明のフーリエ変換型分光法においては、理論上、無限小のスペクトル分解（無限大のスペクトル分解能）が達成可能であるが、実際には繰り返し周波数の安定性などによって、スペクトル分解能の限界が決まっている。

実施例 2

[0071] 実施例2では、フーリエ変換型分光計測プログラムについて説明する。

図 17 は、フーリエ変換型分光計測プログラムの機能ブロック図を示している。

実施例 2 のフーリエ変換型分光計測プログラムは、周期的な繰り返し現象を観測するプログラムであり、コンピュータを下記の M1) ~ M4) の手段として機能させる。

(M1) 時間波形取得手段

現象の繰り返し周期と、現象の時間波形を観測する時間幅（観測時間窓）と、を一致させて時間波形を取得する。

(M2) フーリエ変換スペクトル算出手段

上記 M1 の時間波形取得手段により取得した時間波形からフーリエ変換スペクトルを算出する。

(M3) 繰り返し周期走査手段

離散分布スペクトルの間隙を補完するために、繰り返し周波数を走査する（繰り返し周波数を変化させる）。

(M4) スペクトル重畳手段

上記 M3 の繰り返し周期走査手段により、繰り返し周期が変化した現象の時間波形を、上記 M1 の時間波形取得手段で取得し、上記 M2 のフーリエ変換スペクトル算出手段で得られた各スペクトル、すなわち、異なる繰り返し周期の各スペクトルを重畳して、離散分布スペクトルの間隙が補完された微細化スペクトルを取得する。

[0072] また、図 18 は、フーリエ変換型分光計測プログラムの処理フローを示している。

フーリエ変換型分光計測プログラムは、周期的な繰り返し現象を観測すべく、現象の繰り返し周期と観測時間窓を一致させて、現状の時間波形を取得する。そして、取得した時間波形からフーリエ変換スペクトルを算出する。そして、離散分布スペクトルの間隙を補完するために、繰り返し周波数を走査する。離散分布スペクトルの間隙を補完するために必要なだけ走査を行う。

そして、繰り返し周期の走査により、繰り返し周期が変化した現象の時間波形を取得し、それらをフーリエ変換して得られた各スペクトル（異なる繰り返し周期の各スペクトル）を重畳して、離散分布スペクトルの間隙が補完された微細化スペクトルを取得する。

[0073] 図19は、フーリエ変換型分光計測プログラムを実行するコンピュータ・ハードウェアの内部構成を示す。図19において、コンピュータ・ハードウェアの内部構成は、CPU111、ROM112、ハードディスク113、キーボード114、マウス115、ディスプレイ116、光学式ドライブ117、RAM118を備えており、システムバス119に接続されている。ROM112はコンピュータを起動するためのブートアッププログラム等のプログラムを記憶する。RAM118はフーリエ変換型分光計測プログラムの命令を一時的に記憶するとともに一時記憶空間を提供する。ハードディスク113はフーリエ変換型分光計測プログラム、システムプログラム及びデータを記憶する。キーボード114、マウス115は、コンピュータの操作者からの命令を受け付ける。ディスプレイ116は、フーリエ変換型分光計測プログラムにおける出力データを表示する。なお、コンピュータは、ネットワークへの接続を行うためのネットワークインターフェース（図示しない）を含んでもよい。

[0074] フーリエ変換型分光計測プログラムは、核磁気共鳴分光（NMR）装置、核磁気共鳴画像（MRI）装置、テラヘルツ時間領域分光（THz-TDS）装置、フーリエ変換型赤外分光（FT-IR）装置、フーリエ変換質量分析（FT-MS）装置、フーリエ変換光スペクトラム・アナライザー装置、フーリエ変換スペクトラム・アナライザーに標準装備されているコンピュータ・ハードウェア（CPU、ROM、ハードディスク等）を共用して使用することができ、標準搭載プログラムの追加オプションとして搭載できる。

実施例 3

[0075] 上述の実施例1では、低圧状態の水蒸気をサンプルに用いて、THz-TDSにおける本発明のフーリエ変換型分光法の有用性を評価した結果を説明

した。

実施例3では、アセトニトリルガス (CH_3CN) の吸収線の計測を例に挙げ、 THz-TDS における本発明のフーリエ変換型分光法の有用性を説明する。

アセトニトリルは、星間物質のひとつであり、宇宙天文学の分野でも宇宙の物理状態を知る目的で、アセトニトリルの吸収線を計測する研究は重要と考えられている。アセトニトリルは対称コマ型分子であり、回転遷移による吸収線の周波数 ν は、下記式式 (8) で表される。

[0076] [数8]

$$\nu = 2B(J+1) - 4D_J(J+1)^3 - 2D_{JK}(J+1)K^2 \quad \dots (8)$$

[0077] ここで、 B は:対称軸周りの回転定数であり、 D_J 、 D_{JK} は分子回転による遠心力ひずみ定数であり、 J は全角運動量回転量子数、 K は分子対称軸方向回転量子数である。

D_J 、 D_{JK} は、係数 B に比べて非常に小さいので、広い範囲で観察すると、吸収線は周波数 $2B$ ($= 18.4 \text{ GHz}$) でほぼ等間隔で現れることから、下記数式 (9) で表される。

[0078] [数9]

$$\nu \cong 2B(J+1) \quad \dots (9)$$

[0079] さらに、狭い範囲で観察すると、量子数 K による微細構造も現れるようになる。従来のテラヘルツ分光装置ではこれらを一度に観測することは困難であった。このため、量子数 J による構造を観測する際には、広帯域の THz-TDS 装置を用い、量子数 K による微細構造を観測する際は、高分解能の $\text{Continuous-Wave (CW)-THz}$ 分光装置を用いる必要があった。周波数スケールのダイナミックレンジ (スペクトル分解とスペクトル範囲の比) が極めて高い本発明のフーリエ変換型分光法を用いれば、これらの両構造を1台のテラヘルツ分光装置で観測することが可能である。

[0080] 本実施例では、アセトニトリルガスの微細構造が圧力拡がりによって重畳してしまうことを避けるために、圧力を30Paに設定して計測を実施した。

J = 34 ~ 35 遷移付近の微細構造を観測するために、0.65THz付近でスペクトルの各プロット間隔が12.5MHzずつになるように、モード同期周波数を20回変化させた。

図20に、スペクトル全体の振幅スペクトルを示す。0.3~1.0THz付近にアセトニトリル分子の周期的吸収線が確認できる。

[0081] 次に、吸収スペクトルを算出した。図21に、0.6~0.7THzの範囲での吸収スペクトルを示す。アセトニトリル分子の6本の吸収線が、予測値とほぼ同じ約18.4GHzの間隔で存在していることが確認できる。

[0082] さらに、図22に、J = 34 ~ 35 遷移付近 (0.64THz付近) を拡大した吸収スペクトルを示す。図22では、各々のプロット (図中に○で示している) をローレンツ関数によってフィッティングした曲線を示している。また、K = 0 ~ 10の破線の延長上に描くバーは、NASA (National Aeronautics and Space Administration) データベースから引用したアセトニトリル分子の絶対周波数と積分強度を示している。

図22から、量子数Kによる微細構造が確認することができ、K = 2 ~ 10を識別することができることがわかる。

[0083] 一方で、周波数間隔が12.3MHzである二つの吸収線K = 0, 1については、スペクトル・プロット間隔が12.5MHzの実験条件では分離・識別することができていない。図22では分離・識別することができない二つの吸収線K = 0, 1を識別するために、さらに0.6432THz周辺でスペクトル・プロット間隔が1.25MHzずつ20回ずれるように、モード同期周波数を変化させた。

[0084] 図23は、モード同期周波数を変化させて、複数の離散分布スペクトルを重ねて得られた吸収スペクトルであって、0.6432THz付近を拡大

した吸収スペクトルを示している。図23では、周波数間隔が12.3 MHzの二つの吸収線 $K=0, 1$ を、はっきり区別できていることがわかる。このように、スペクトル・プロット間隔を狭めれば狭めるほどスペクトル分解能が向上するという結果は、本発明において各スペクトル・プロットが無限小のスペクトル分解（無限大のスペクトル分解能）を達成していることを意味している。

[0085] また、スペクトル確度においても周波数走査ステップ1.25 MHzの半分の範囲内（0.625 MHz）で一致しており、高い精度が得られている。

上記のことから、本発明のフーリエ変換型分光法であって、モード同期周波数を変化させて、複数の離散分布スペクトルを重畳して、取得した離散分布スペクトルの各プロットの間の間隙を補完する方法では、THz-TDSの広帯域特性とCW-THz分光法の高いスペクトル分解能を併せ持ち、さらにスペクトル確度がマイクロ波周波数標準によって担保されていることがわかるであろう。

[0086] （その他の実施例）

上記の実施例では、テラヘルツ時間領域分光装置（THz-TDS）に適用する例を説明したが、その他、核磁気共鳴分光装置（NMR）、核磁気共鳴画像装置（MRI）、フーリエ変換型赤外分光（FT-IR）装置、フーリエ変換質量分析装置（FT-MS）、フーリエ変換光スペクトラム・アナライザー装置、フーリエ変換スペクトラム・アナライザーに、本発明のフーリエ変換型分光法を適用し、またフーリエ変換型分光計測プログラムを搭載できる。

産業上の利用可能性

[0087] 本発明は、テラヘルツ時間領域分光（THz-TDS）装置、核磁気共鳴分光（NMR）装置、核磁気共鳴画像（MRI）装置、フーリエ変換型赤外分光（FT-IR）装置、フーリエ変換質量分析装置（FT-MS）、フーリエ変換光スペクトラム・アナライザー装置、フーリエ変換スペクトラム・

アナライザーなどのフーリエ変換型分光装置に利用できる。

符号の説明

[0088]	1 0 ~ 1 3	時間波形
	2 0	周波数信号
	3 1, 4 1, 4 2	フェムト秒レーザー
	3 2	ビームスプリッター
	3 3	時間遅延走査ステージ
	3 4	T H z 発生素子
	3 5	T H z 検出素子
	3 6, 3 6 a, 3 6 b	集光レンズ
	5 1, 5 2	ファイバーレーザー
	5 3	ルビジウム原子時計
	5 4	レーザー制御装置
	5 5	S F G 相互相関計
	5 6	デジタイザー
	5 7	増幅器
	5 8	光ファイバー
	6 0	ガスセル
	6 1	光ファイバー端
	6 2	集光レンズ

請求の範囲

[請求項1] 周期的な繰り返し現象を観測するフーリエ変換型分光法（フーリエ変換型周波数解析法）において、

現象の繰り返し周期と、現象の時間波形を観測する時間幅（観測時間窓 T ）と、を一致させて時間波形を取得し、フーリエ変換することにより、前記観測時間窓 T の逆数を周波数データ間隔とする離散分布スペクトルを取得し、

上記の離散分布スペクトルの各プロットは、 f_n が各プロットの周波数、 n がプロットの次数（整数）として、下記数式 1 が成立し、

現象の存在時間が前記繰り返し周期よりも長い観測対象の場合に、取得した離散分布スペクトルのスペクトル分解が無限小（スペクトル分解能が無限大）となり、スペクトル確度が向上し得る、ことを特徴とするフーリエ変換型分光法。

（数 1）

$$f_n = n / T \quad \cdots \quad (\text{式 1})$$

[請求項2] 前記観測時間窓 T において、前記現象の繰り返し周期と一致させる替わりに、前記繰り返し周期よりも短い時間で現象を観測して時間波形を取得し、取得した時間波形データに対して繰り返し周期に一致させるように時間波形データを補間し、繰り返し周期と一致した時間波形を取得する、ことを特徴とする請求項 1 に記載のフーリエ変換型分光法。

[請求項3] 前記繰り返し周期を変化させるステップと、
繰り返し周期を変化させた後の時間波形を取得し、フーリエ変換することにより、離散分布スペクトルを取得するステップと、
異なる繰り返し周期の複数の離散分布スペクトルを重畳するステップと、
を更に備え、

上記の取得した離散分布スペクトルの各プロットの間の間隙を補完

することを特徴とする請求項 1 又は 2 に記載のフーリエ変換型分光法。

[請求項4] 前記繰り返し周期を、周波数標準器を基準として安定化させた、請求項 1 ～ 3 のいずれかに記載のフーリエ変換分光法。

[請求項5] 前記繰り返し周期の整数分の 1 の時間間隔で時間波形データを離散化して取得した、或いは、前記繰り返し現象の周期を時間波形データの離散化時間間隔の整数倍に設定して取得した、前記繰り返し周期 1 周期分の離散化した時間波形データを離散フーリエ変換することにより離散分布スペクトルを得る、ことを特徴とする請求項 1 ～ 4 のいずれかに記載のフーリエ変換分光法。

[請求項6] テラヘルツ時間領域分光法（THz-TDS）に用いられ、
テラヘルツ時間領域分光法に用いる光源として、レーザーパルスの繰り返し周波数（モード同期周波数）が異なる 2 台のフェムト秒レーザーを用い、

前記 2 台のフェムト秒レーザーの各々のモード同期周波数が周波数標準器を基準として安定化され、かつ、モード同期周波数の差が所定の一定値に保持されるように 2 台のフェムト秒レーザーをそれぞれ独立して同時に制御し、

一方のフェムト秒レーザーの出力光を THz 発生用ポンプ光として用い、他方のフェムト秒レーザーの出力光を THz 検出用プローブパルス光として用い、

前記繰り返し周期の安定化を図る、
ことを特徴とする請求項 1 ～ 5 のいずれかに記載のフーリエ変換型分光法。

[請求項7] フーリエ変換型赤外分光法（FT-IR）に用いられ、
フーリエ変換型赤外分光法に用いる光源として、レーザーパルスの繰り返し周波数（モード同期周波数）が異なる 2 台のフェムト秒レーザーを用い、

前記2台のフェムト秒レーザーの各々のモード同期周波数が周波数標準器を基準として安定化され、かつ、モード同期周波数の差が所定の一定値に保持されるように2台のフェムト秒レーザーをそれぞれ独立して同時に制御し、

一方のフェムト秒レーザーの出力光をサンプル計測用赤外光発生のために用い、他方のフェムト秒レーザーの出力光をヘテロダイン干渉用局部発振器赤外光発生のために用い、

前記繰り返し周期の安定化を図る、
ことを特徴とする請求項1～5のいずれかに記載のフーリエ変換型分光法。

[請求項8] 請求項1～5のいずれかに記載のフーリエ変換型分光法を用いた、
核磁気共鳴分光（NMR）装置、核磁気共鳴画像（MRI）装置、
テラヘルツ時間領域分光（THz-TDS）装置、フーリエ変換型赤外分光（FT-IR）装置、フーリエ変換質量分析（FT-MS）装置、
フーリエ変換光スペクトラム・アナライザー、フーリエ変換スペクトラム・アナライザーのいずれかのフーリエ変換型分光装置。

[請求項9] 周期的な繰り返し現象を観測するフーリエ変換型分光装置において、

現象の繰り返し周期と、現象の時間波形を観測する時間幅（観測時間窓 T ）と、を一致させて時間波形を取得する手段と、

取得した時間波形からフーリエ変換することにより、前記観測時間窓 T の逆数を周波数データ間隔とする離散分布スペクトルを取得する手段と、

を備え、

上記の離散分布スペクトルの各プロットは、 f_n が各プロットの周波数、 n がプロットの次数（整数）として、下記数式2が成立し、

現象の存在時間が前記繰り返し周期よりも長い観測対象の場合に、
取得した離散分布スペクトルのスペクトル分解が無限小（スペクトル

分解能が無限大) となり、スペクトル確度が向上し得る、
ことを特徴とするフーリエ変換型分光装置。

(数 2)

$$f_n = n / T \quad \cdots \quad (\text{式 } 2)$$

[請求項10]

前記繰り返し周期を変化させる手段と、

異なる繰り返し周期の複数の離散分布スペクトルを重畳する手段と

、

を更に備え、

上記の取得した離散分布スペクトルの各プロットの間の間隙を補完
することを特徴とする請求項 9 に記載のフーリエ変換型分光装置。

[請求項11]

テラヘルツ時間領域分光法 (THz-TDS) を行うテラヘルツ時
間領域分光装置において、

テラヘルツ時間領域分光法に用いる光源として、レーザーパルスの
繰り返し周波数 (モード同期周波数) が異なる 2 台のフェムト秒レー
ザー手段を備え、

前記 2 台のフェムト秒レーザー手段の各々のモード同期周波数が周
波数標準器を基準として安定化され、かつ、モード同期周波数の差が
所定の一定値に保持されるように 2 台のフェムト秒レーザー手段をそ
れぞれ独立して同時に制御し、

一方のフェムト秒レーザーの出力光を THz 発生用ポンプ光として
用い、他方のフェムト秒レーザーの出力光を THz 検出用プローブパ
ルス光として用い、

前記繰り返し周期の安定化を図る、

ことを特徴とする請求項 9 又は 10 に記載のフーリエ変換型分光装置
。

[請求項12]

フーリエ変換型赤外分光法 (FT-IR) を行うフーリエ変換型赤
外分光装置において、

フーリエ変換型赤外分光法に用いる光源として、レーザーパルスの

繰り返し周波数（モード同期周波数）が異なる２台のフェムト秒レーザー手段を備え、

前記２台のフェムト秒レーザーの各々のモード同期周波数が周波数標準器を基準として安定化され、かつ、モード同期周波数の差が所定の一定値に保持されるように２台のフェムト秒レーザーをそれぞれ独立して同時に制御し、

一方のフェムト秒レーザーの出力光をサンプル計測用赤外光発生のために用い、他方のフェムト秒レーザーの出力光をヘテロダイン干渉用局部発振器赤外光発生のために用い、

前記繰り返し周期の安定化を図る、
ことを特徴とする請求項９又は１０に記載のフーリエ変換型分光装置。

[請求項13] 周期的な繰り返し現象を観測するフーリエ変換型分光計測プログラムであって、

コンピュータを、

現象の繰り返し周期と、現象の時間波形を観測する時間幅（観測時間窓 T ）と、を一致させて時間波形を取得する手段、

取得した時間波形からフーリエ変換することにより、前記観測時間窓 T の逆数を周波数データ間隔とする離散分布スペクトルを取得する手段、

として機能させるプログラムであって、

上記の離散分布スペクトルの各プロットは、 f_n が各プロットの周波数、 n がプロットの次数（整数）として、下記数式３が成立し、

現象の存在時間が前記繰り返し周期よりも長い観測対象の場合に、取得した離散分布スペクトルのスペクトル分解が無限小（スペクトル分解能が無限大）となり、スペクトル確度が向上し得る、
ことを特徴とするフーリエ変換型分光計測プログラム。

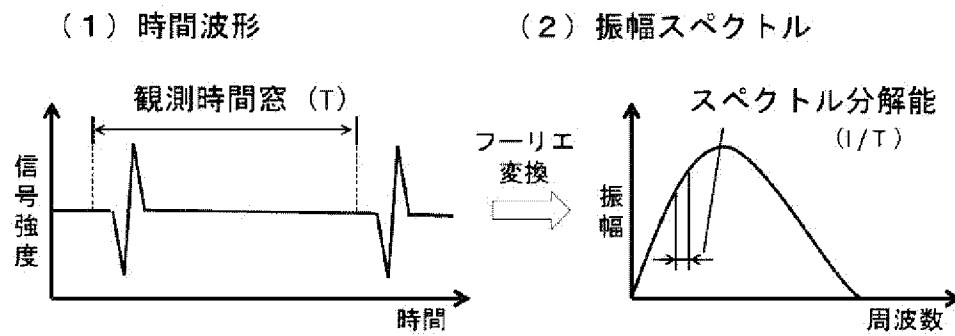
（数３）

$$f_n = n / T \quad \cdot \cdot \cdot \quad (\text{式 } 3)$$

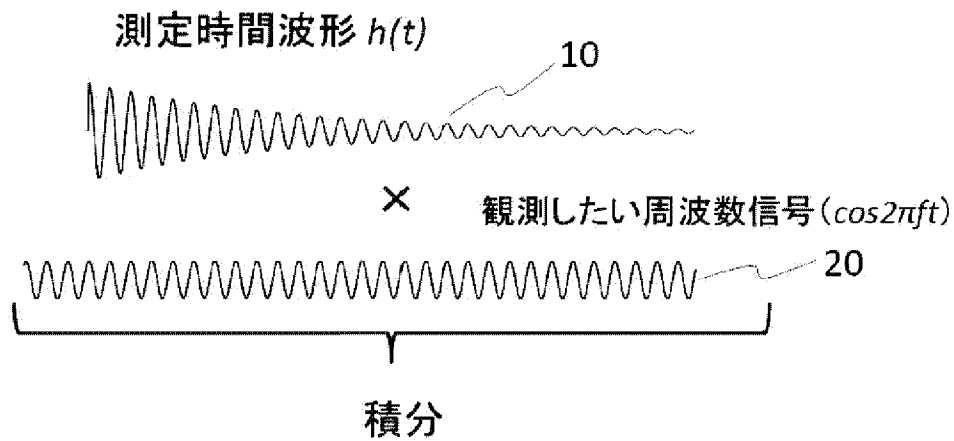
[請求項14]

コンピュータを、
前記繰り返し周期を変化させる手段、
異なる繰り返し周期の複数の離散分布スペクトルを重畳する手段、
を更に備え、
上記の取得した離散分布スペクトルの各プロットの間の間隙を補完
することを特徴とする請求項13に記載のフーリエ変換型分光計測プ
ログラム。

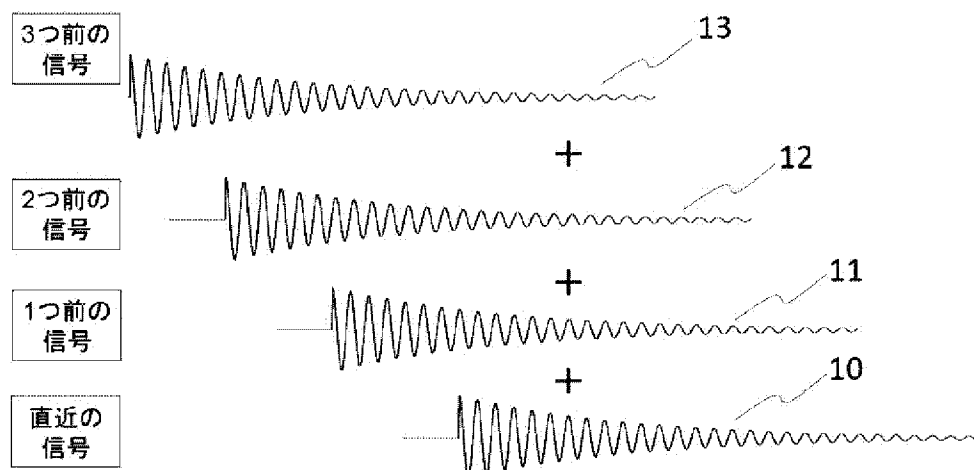
[図1]



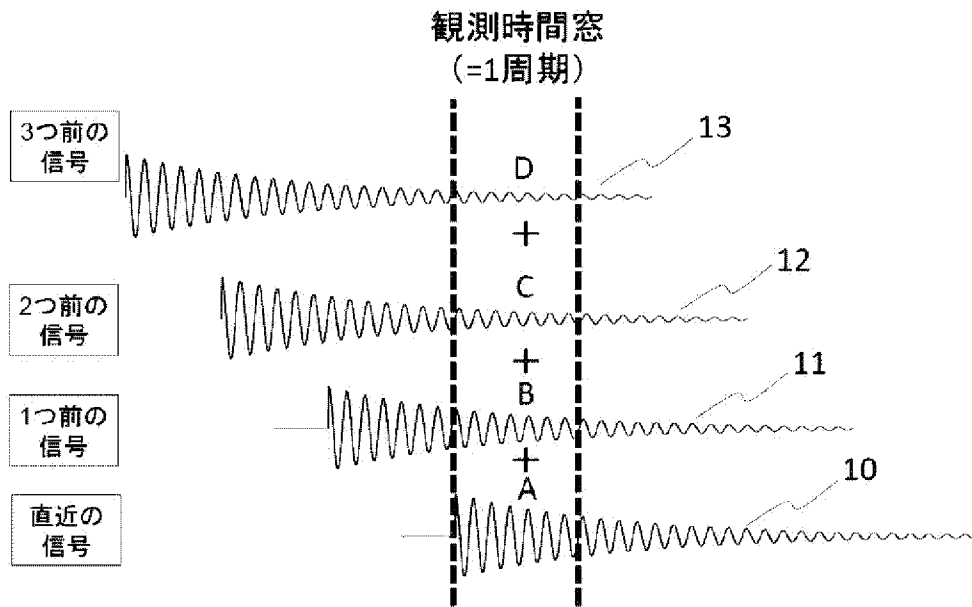
[図2]



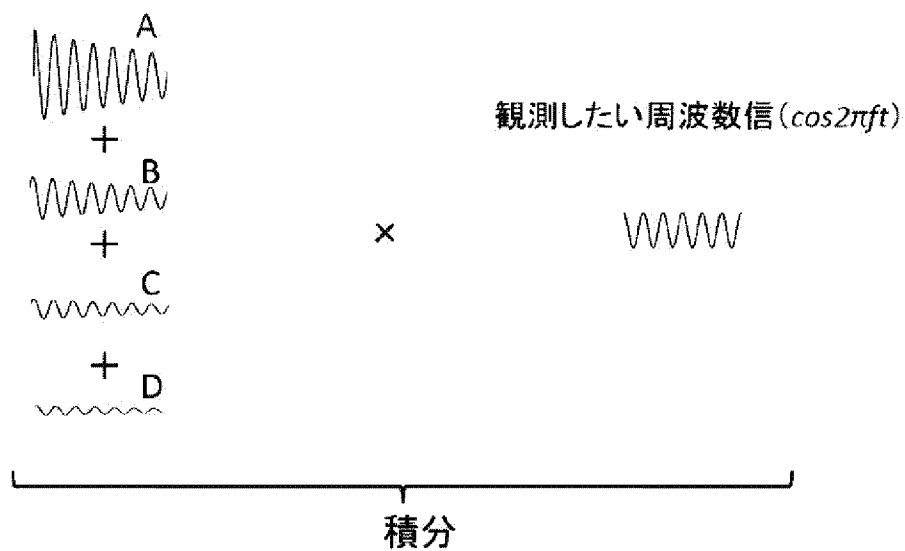
[図3]



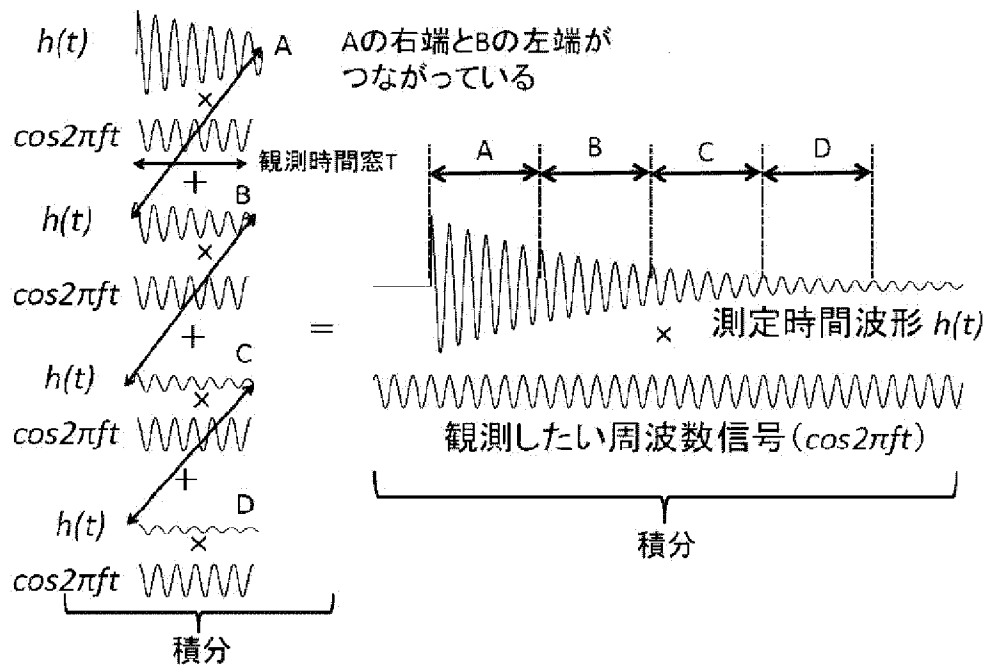
[図4]



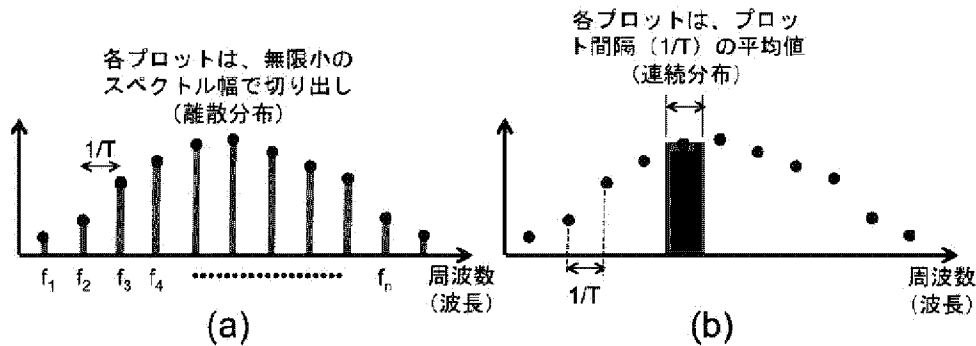
[図5]

測定時間波形 $h(t)$ 

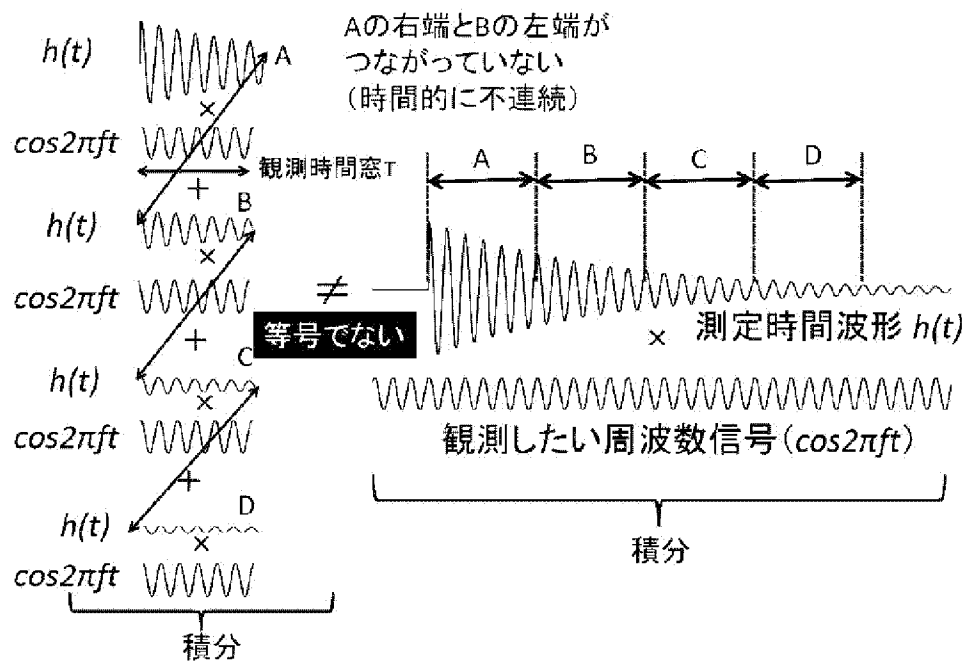
[図6]



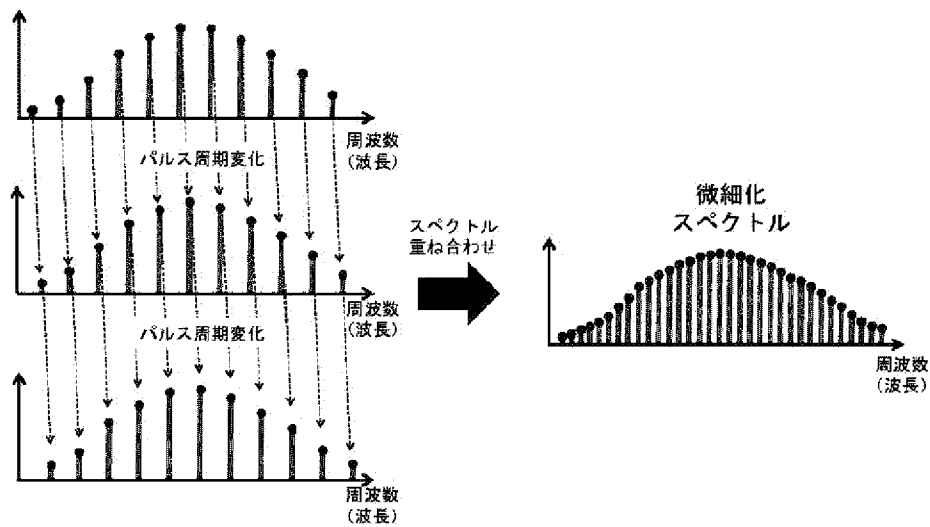
[図7]



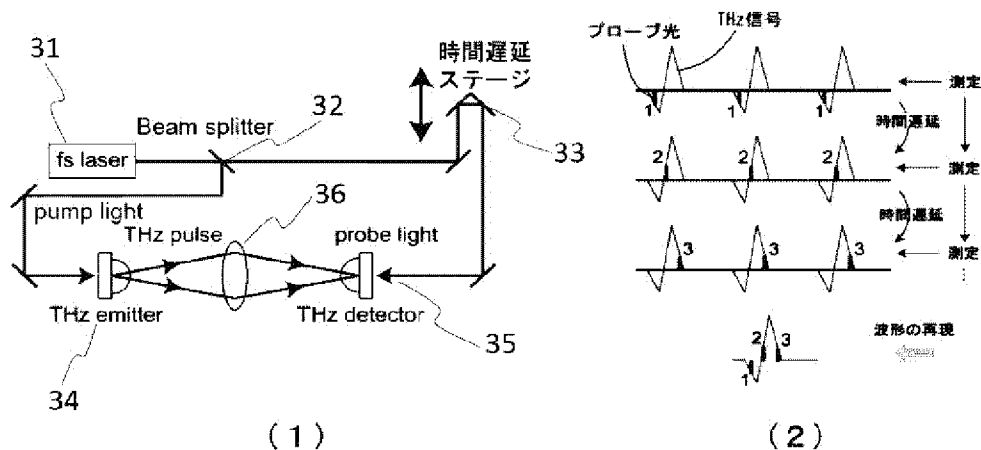
[図8]



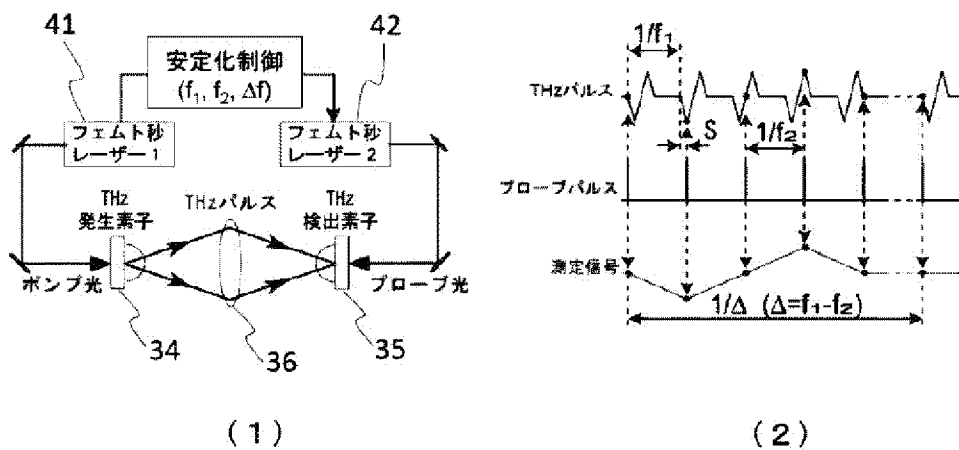
[図9]



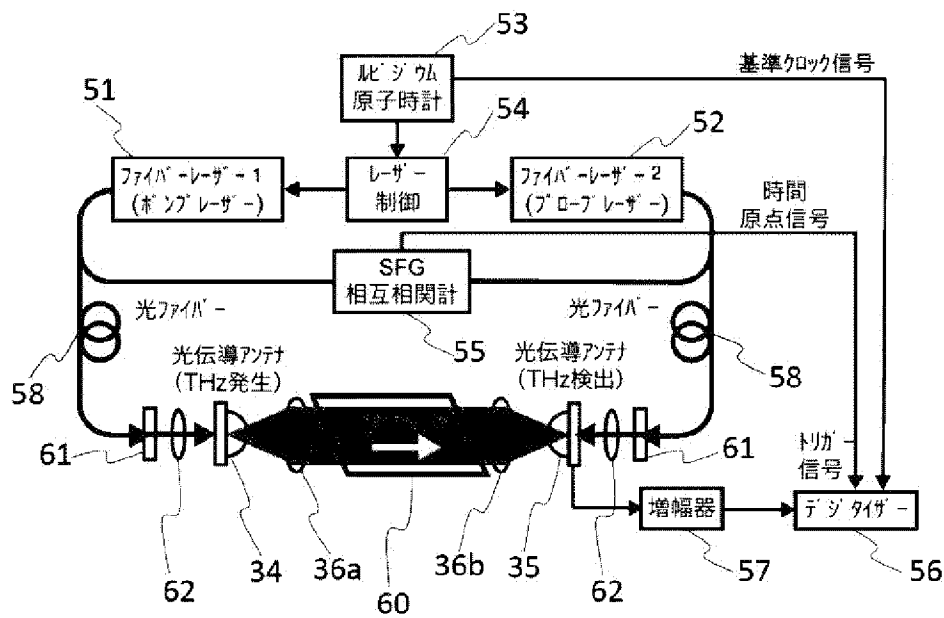
[図10]



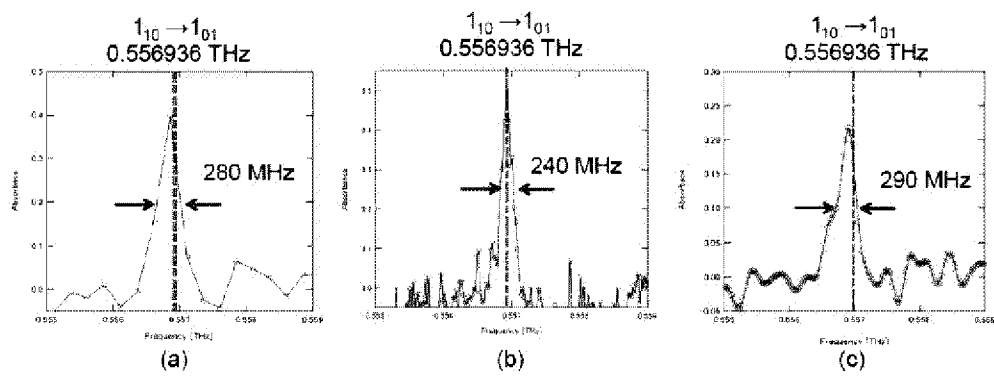
[図11]



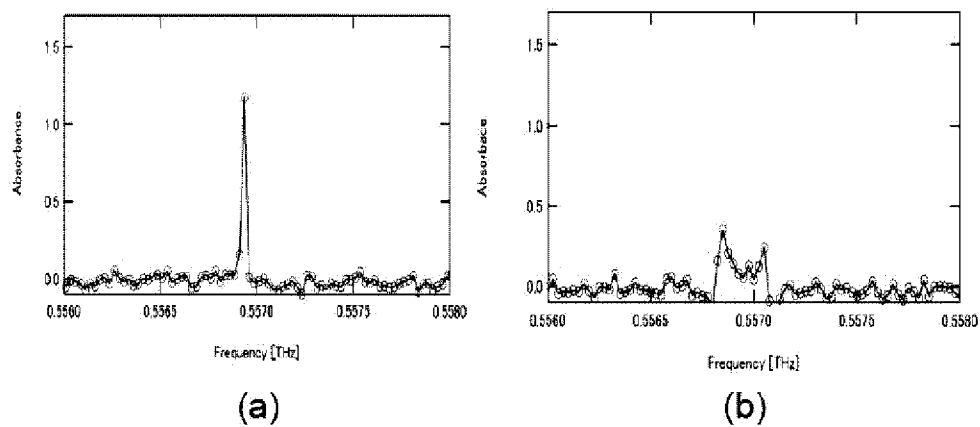
[図12]



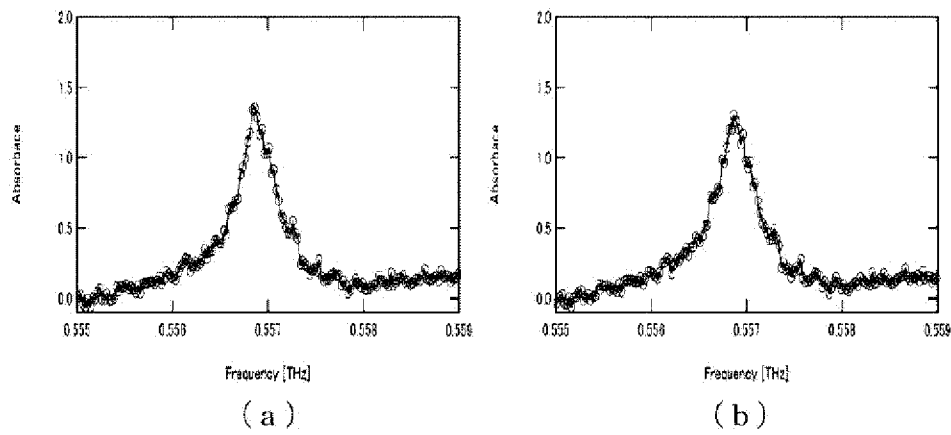
[図13]



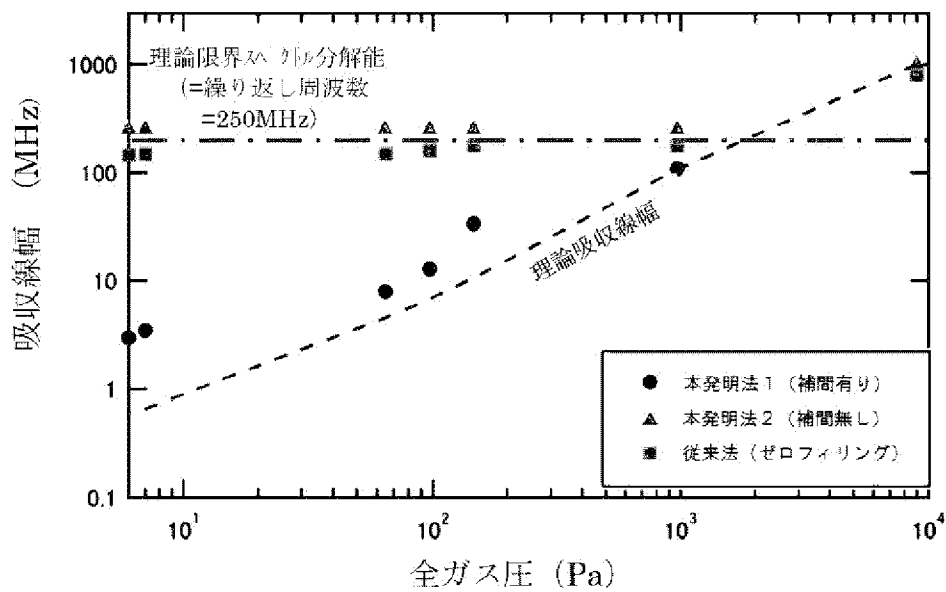
[図14]



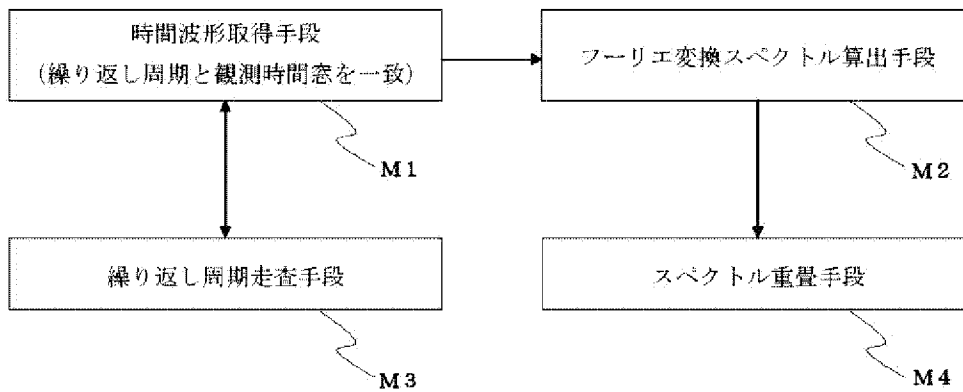
[図15]



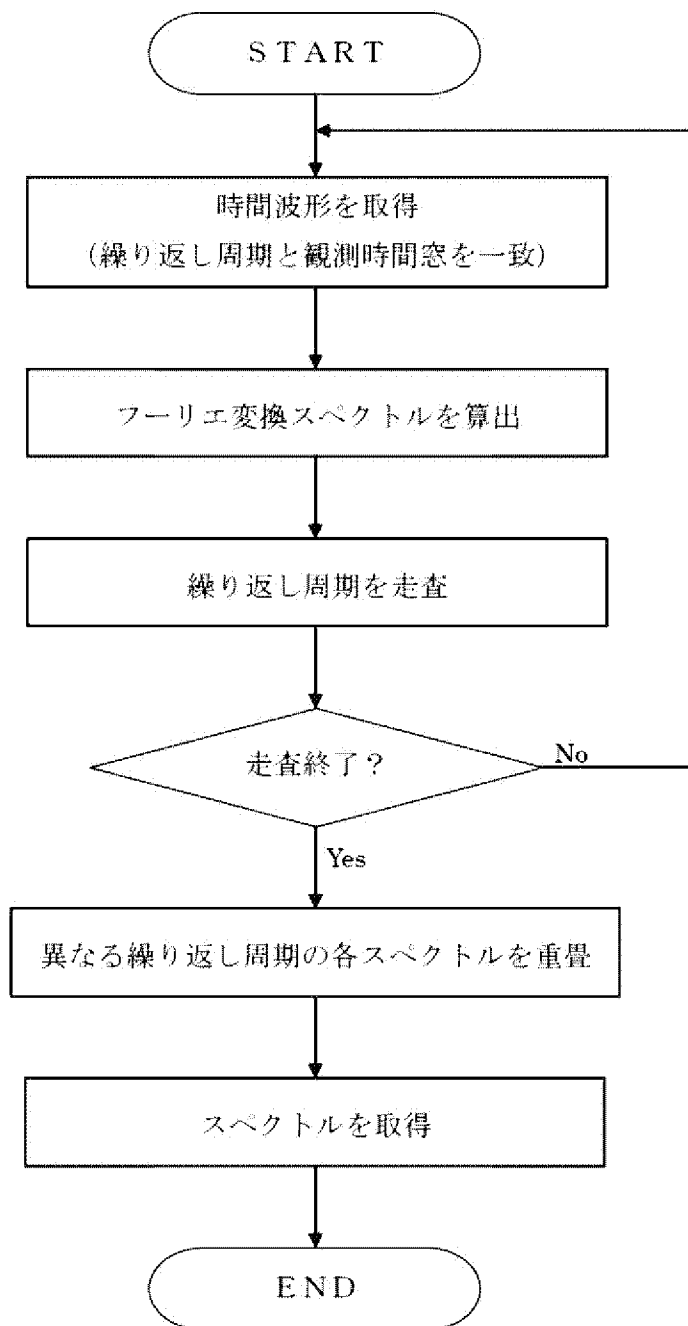
[図16]



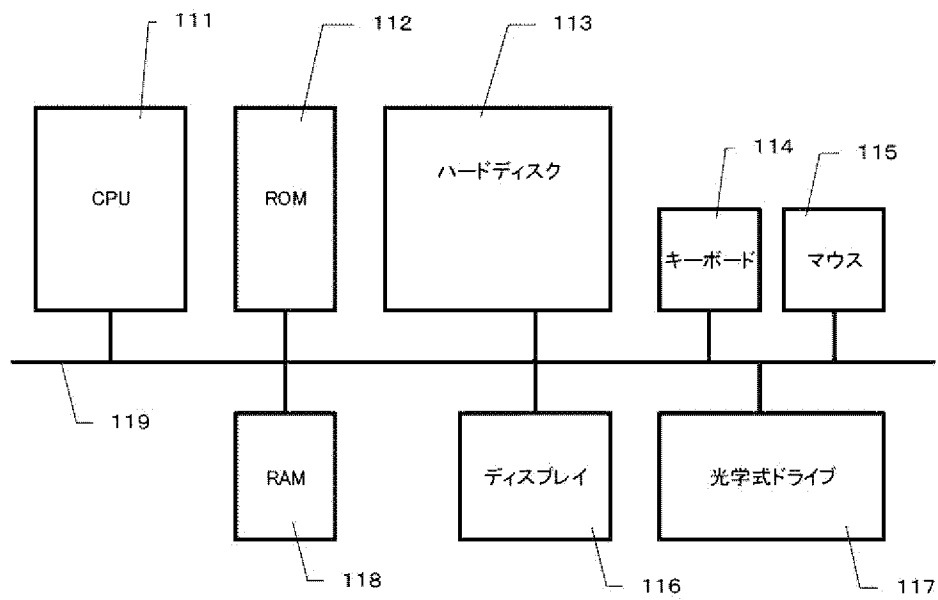
[図17]



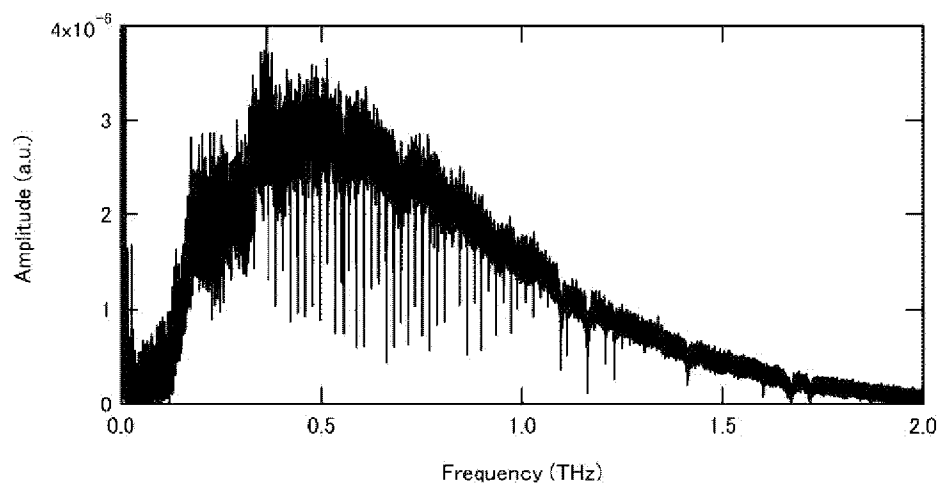
[図18]



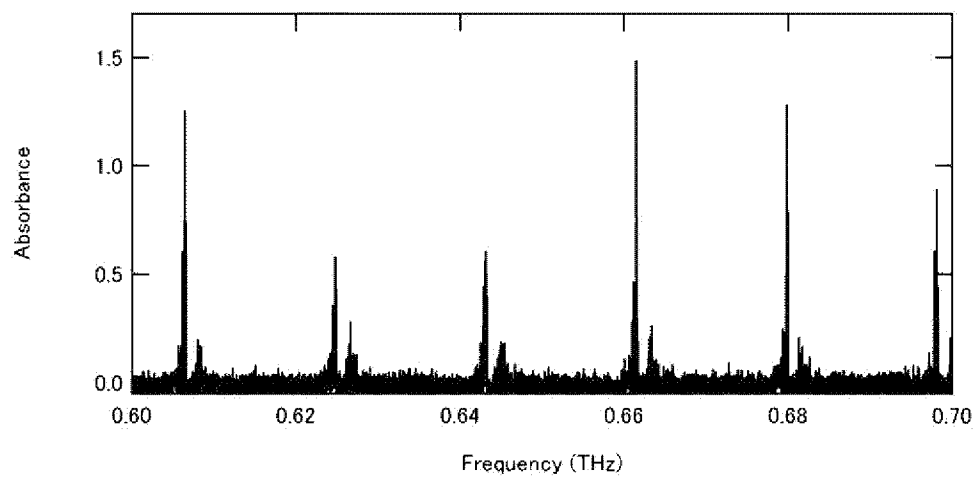
[図19]



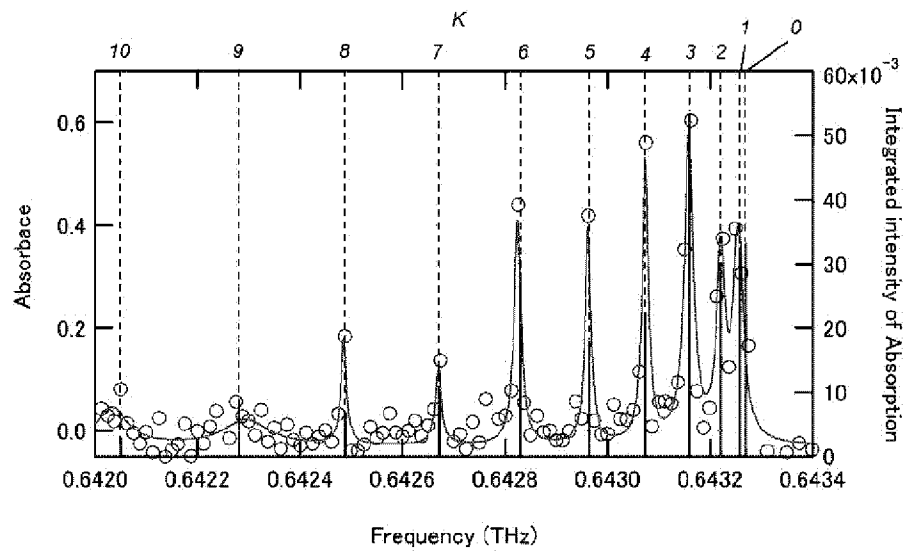
[図20]



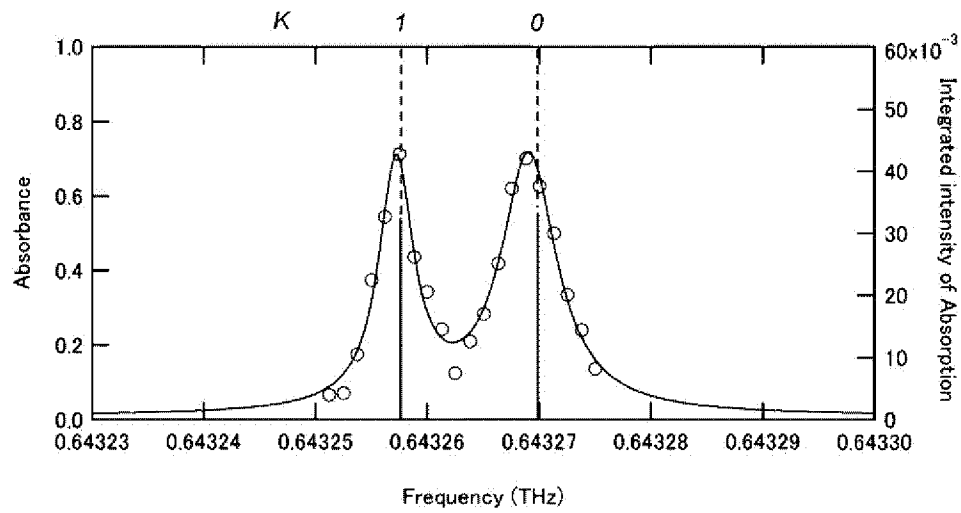
[図21]



[図22]



[図23]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2013/005031

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

G01J3/45(2006.01)i, G01N21/35(2006.01)i, G01N24/08(2006.01)i, G01N27/62(2006.01)i, G01R33/32(2006.01)i, G01R33/48(2006.01)i, G01R33/54(2006.01)i

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

G01J3/00-3/45, G01J11/00, G01N21/35, G01N24/08, G01N27/62, G01R33/32, G01R33/48, G01R33/54

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2013
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2013	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2013

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y A	JP 2011-099752 A (Fuji Heavy Industries Ltd.), 19 May 2011 (19.05.2011), entire text; fig. 1 to 6 (Family: none)	1, 4-9, 11-13 2-3, 10, 14
Y	WO 2006/092874 A1 (Osaka University), 08 September 2006 (08.09.2006), paragraphs [0033] to [0071]; fig. 1 to 17	1, 4-6, 8-9, 11, 13
Y	paragraphs [0079] to [0083]; fig. 19	7, 12
A	& JP 4565198 B2 & US 2008/0165355 A1	2-3, 10, 14
A	JP 2011-242180 A (Osaka University), 01 December 2011 (01.12.2011), entire text; fig. 1 to 18 (Family: none)	1-14

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
11 November, 2013 (11.11.13)

Date of mailing of the international search report
03 December, 2013 (03.12.13)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（I P C））			
Int.Cl. G01J 3/45(2006.01)i, G01N 21/35(2006.01)i, G01N 24/08(2006.01)i, G01N 27/62(2006.01)i, G01R 33/32(2006.01)i, G01R 33/48(2006.01)i, G01R 33/54(2006.01)i			
B. 調査を行った分野			
調査を行った最小限資料（国際特許分類（I P C））			
Int.Cl. G01J 3/00-3/45, G01J 11/00, G01N 21/35, G01N 24/08, G01N 27/62, G01R 33/32, G01R 33/48, G01R 33/54			
最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの			
日本国実用新案公報 1 9 2 2 - 1 9 9 6 年 日本国公開実用新案公報 1 9 7 1 - 2 0 1 3 年 日本国実用新案登録公報 1 9 9 6 - 2 0 1 3 年 日本国登録実用新案公報 1 9 9 4 - 2 0 1 3 年			
国際調査で使用了電子データベース（データベースの名称、調査に使用した用語）			
C. 関連すると認められる文献			
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号	
Y	J P 2 0 1 1 - 0 9 9 7 5 2 A （富士重工業株式会社） 2 0 1 1 . 0 5 . 1 9 , 全文, 第 1 - 6 図 （ファミリーなし）	1, 4-9, 11-13	
A		2-3, 10, 14	
☒ C 欄の続きにも文献が列挙されている。 ☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。			
* 引用文献のカテゴリー 「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの 「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの 「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献（理由を付す） 「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献 「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願			
の日の後に公表された文献 「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの 「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの 「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の 1 以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの 「&」 同一パテントファミリー文献			
国際調査を完了した日 1 1 . 1 1 . 2 0 1 3		国際調査報告の発送日 0 3 . 1 2 . 2 0 1 3	
国際調査機関の名称及びあて先 日本国特許庁（I S A / J P） 郵便番号 1 0 0 - 8 9 1 5 東京都千代田区霞が関三丁目 4 番 3 号		特許庁審査官（権限のある職員） 平田 佳規 電話番号 0 3 - 3 5 8 1 - 1 1 0 1 内線 3 2 5 1	2 W 9 8 0 7

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
Y	WO 2006/092874 A1 (国立大学法人大阪大学) 2006. 09. 08, 段落番号【0033】－【0071】, 第1－17図	1, 4-6, 8-9, 11 , 13
Y	段落番号【0079】－【0083】, 第19図 & JP 4565198 B2 & US 2008/0165355 A1	7, 12
A		2-3, 10, 14
A	JP 2011-242180 A (国立大学法人大阪大学) 2011. 12. 01, 全文, 第1－18図 (ファミリーなし)	1-14