

平成 30 年 8 月 22 日現在

機関番号：14401

研究種目：基盤研究(B) (一般)

研究期間：2015～2017

課題番号：15H03579

研究課題名(和文) 高強度テラヘルツパルスによるソフトな脱離イオン化と質量分析への展開

研究課題名(英文) Soft desorption and ionization for the mass spectrometry using intense THz pulses

研究代表者

永井 正也 (Nagai, Masaya)

大阪大学・基礎工学研究科・准教授

研究者番号：30343239

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 12,900,000円

研究成果の概要(和文)：テラヘルツ自由電子レーザーに超短光パルス技術を用いたパルスピッカーを適用することで、電子/イオン駆動を介した物質操作が可能な、数ピコ秒のパルス幅可変でサブmJ のパルスエネルギーを持つ単一テラヘルツパルスを得ることに成功した。このテラヘルツパルスを用いた物質操作の例として、有機分子固体に照射した際に固体表面から単一分子がソフトに脱離イオン化することを実験的に実証した。

研究成果の概要(英文)：We obtained a single THz pulse with the pulse energy of sub-mJ and the pulse width of several picoseconds by combining a terahertz free electron laser and ultrashort optical pulse technologies. We demonstrated the soft desorption and ionization of the organic molecules from the solid using this THz pulse at the first time.

研究分野：テラヘルツ技術

キーワード：自由電子レーザー 質量分析 テラヘルツパルス

1. 研究開始当初の背景

有機分子固体に紫外から可視光を照射した際に見られる応答は、超短光パルス技術が発展した 1990 年以降に盛んに研究がなされた。これは有機物質における反応経路の制御を介した化学反応の収率向上および形状変化を伴う有機物のアブレーションや微粒子生成等の応用展開があるためである。一般に電子系は光励起後 1ps 以下の時間スケールでそのコヒーレンスを失い 10ps 程度の緩和と共に分子間振動など巨視的な分子運動が駆動される。その後 10ns 程度から形状変化が生じる。そこで励起光のパルス幅に応じてこのような応答が変化するが、電子励起後に様々な状態を経由して緩和するため、多くの光照射効果はフォトサーマル効果として現れる。したがって光を用いた有機物質の非平衡制御では、いかに熱の寄与を抑えるか、すなわち熱損傷や変質をいかに回避するかが課題である。

このような問題は、質量分析における脱離イオン化過程においても知られている。物質にレーザー光を照射すると、物質が光を吸収して光電子移動が進行し、イオン化するが(Laser Desorption/Ionization, LDI)物質の種類によっては効率的な電子移動が行われずに試料が損傷してしまう。そこで、レーザー光によってイオン化されやすい物質をマトリックス剤として予めサンプルに混合し、これにレーザーを照射する事でイオン化する手法、すなわち MALDI(matrix-assisted LDI)が開発された。これは応用上重要で島津製作所の田中耕一フェローのノーベル賞受賞理由となっている。一般に MALDI では窒素レーザーなどの紫外光が用いられる。サンプルとマトリックスの混合物にパルス光を照射するとマトリックスは急速加熱で瞬時にサンプルと共に気化され、この際にマトリックス-サンプル間でプロトンの授受が行われる。しかしこのイオン化メカニズムの詳細は不明で、ターゲットに応じたマトリックスの選択が必要となる。またマトリックスを用いることで生体試料などのイメージングに制限が生じ、マトリックス材料より低分子の試料の測定は困難である。これらを解決するために赤外光の MALDI(IR-MALDI)が注目された。

2. 研究の目的

そこで本研究ではさらに余剰エネルギーの小さな高強度のピコ秒テラヘルツ(THz)パルス有機物質に照射し大振幅の分子間振動を駆動することで、共有結合を切らずに

水素結合のみを切断することを試みる。従来の紫外-中赤外光励起に比べて余剰エネルギーを極限まで抑えた励起を行うことで、電子励起や分子内振動などを駆動することなく脱離イオン化を引き起こすことができる。これはマトリックス支援レーザー脱離イオン化法(MALDI)と同等のソフトな有機物質の脱離イオン化を可能とする。そこで実際に高強度のピコ秒テラヘルツ(THz)パルスの照射と飛行時間型の質量分析装置を組み合わせることでマトリックスフリーの有機物質の質量分析装置を構築し、新しいイメージング技術への展開の可能性を探索する。

3. 研究の方法

本研究では高強度のピコ秒 THz パルス有機物質に照射することで生じた脱離イオン化が、従来の技術である UV-MALDI に比べてマトリックスを選ばず大きな分子を壊すことなく高効率でイオン化させられることを実証する。そのために[実施項目 1]産業科学研究所が有する自由電子レーザーを物質に照射し、脱離イオン化された分子の質量を飛行時間型分析で計測することで、共有結合を保ったまま水素結合のみを切断しているかどうかを検証する。また[実施項目 2]高強度で照射している際の発光の時空間計測を行うことで、THz パルス照射によるアブレーションのメカニズムを解明する。これらの検証実験と並行して[実施項目 3]レーザーベースの高強度 THz 光源の開発を同時に進めることで、THz レーザーイオン脱法としての実用応用の加速を図る。

4. 研究成果

(実施項目 1)では THz-FEL 光源と組み合わせることができる質量分析装置を新たに構築し、マトリックスフリーではイオン化しにくい固体物質(糖など)に THz-FEL 光を照射することで脱離・イオン化させ飛行時間型の質量分析を行うことを掲げた。この装置の特徴は以下の通りである。(1)陽イオンと陰イオンの両者を検出できるように両極性検出器やイオンレンズの高電圧安定化電源を導入(2) L バンド線形加速器由来の電気ノイズを抑えた接地を検討した(3)対象とするイオンを質量数が数 100 と想定しイオンの飛行距離を 331 mm とする(4)汎用の X Y 電動ステージ上に試料ホルダーを置き試料への照射位置を変えられるように施した(5)また試料ホルダーの形状を検討し挿入を容易にした(6) THz-FEL 光(ガイド用の He-Ne レーザー)の照射位置を CCD カメラで確認(7)市販の小型ター

ポポンプに飛行時間型質量分析装置を直結することで、装置の設置時間を大幅に短縮した。

この装置を用いて TOF-MS 信号の飛行時間の不確定性を小さくするために電子ビームのショット数を調整して THz-FEL のマイクロパルス列のパルス数を 30 程度(マクロパルスの時間幅が 1 μ s 程度)まで減少させた。その結果、電子やプロトンなど非常に質量数の小さなイオンがマイクロパルス強度 15 μ J 以上で現れた。

実際の質量分析ではイオンの飛行時間から電荷質量比を決定するのだが、既存の THz-FEL パルスを励起光とした場合には電荷質量比を決定できない。そこで半導体の光励起プラズマミラーを用いることで単一マイクロパルスを抽出し、イオンの飛行時間の起点を明確に定義することで、電荷質量比への換算を行った。その結果、電荷質量比の分布から H, O, C_n⁺ などの断片化されたショ糖が多く見られたものの、ターゲット分子に起因するイオン信号が見られた。このことは固体ショ糖が断片化されることなく脱離イオン化したことを表している。この有機分子固体の原子レベルへの断片化は THz「電場」による電子の非共鳴励起によると考えられる。実際に試料表面からの電界電子放出に起因する信号を多く観測し、また一般的な半導体では発光が観測されている。このことから、テラヘルツ励起固有の脱離イオン化過程を実現するには、電場の尖頭値を抑えた長いパルス幅の THz パルスによる励起が不可欠と考える。

そしてまた[実施項目 2]高強度で照射している際の発光のスペクトル測定をストリークカメラで行い、励起条件によってはアブレーション時のブルームの温度が非常に高くなっていることを見出した。これらの結果は、[実施項目 3]レーザーベースの高強度 THz 光源の開発で得られた現状のテラヘルツ光源ではハードな脱離イオン化を起こさせることを意味する。マトリックスフリーの有機物質の質量分析装置を構築し、新しいイメージング技術への展開するためにはさらに緻密に設計されたテラヘルツ光源の構築が不可欠であることを見出した。

これらの研究を通して副次的に、照射対象が半導体の場合には強電場下の電子駆動によって電界電子放出やインパクトイオン化、ツェナートンネリングが生じること、THz 領域の偏光回転を調べることで半導体のホール効果や磁性体のファラデー効果に相当する現象を簡便に調べることができること、

半導体からのテラヘルツ放射から半導体デバイス中の内部電場を定量的に導き出すことができる、などを見出した。

5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文](計 4 件)

1. T. Morimoto, G. Yamashita, M. Nagai and M. Ashida, Evaluation of complex conductivity in a circularly polarized field by terahertz time-domain reflection spectroscopy with a phase shifter, Appl. Phys. Express, 9, 22402 (2016).
2. 永井正也, メタマテリアルによる汎用 THz 光学素子, レーザー研究, 44, 38-41 (2016)
3. 永井正也, 磯山悟朗, テラヘルツ自由電子レーザーによる分子固体のアブレーション, 化学工業, 68, 190-194 (2017).
4. M. Nagai, S. Aono, M. Ashida, K. Kawase, A. Irizawa and G. Isoyama, "Luminescence induced by electrons outside zinc oxide nanoparticles driven by intense terahertz pulse trains," New Journal of Physics, 19, 053017 (2017).

[学会発表](計 31 件)

1. 永井正也, 高強度 THz 光源の応用展望 ~ テラヘルツレーザー脱離イオン化法を例に, 大阪大学レーザーエネルギー学研究中心 テラヘルツセミナー ~ テラヘルツ波研究の最前線 ~ (招待講演) 2016年01月27日, 大阪大学 中之島センター(大阪府大阪市)
2. 永井正也, 若手の異分野交流から生まれる新しい光科学-テラヘルツレーザー脱離イオン化法を例に-, 第 8 回文部科学省「最先端の光の創成を目指したネットワーク研究拠点プログラム」シンポジウム (招待講演), 2016年01月28日, 大阪大学 銀杏会館 (大阪府吹田市)
3. 青野信吾, 永井正也, 芦田昌明, 入澤明典, 川瀬啓悟, 磯山悟朗, ZnO ナノ微粒子の THz FEL パルスによる電子放出とインパクトイオン化の競合 日本物理学会 第 71 回年次大会, 2016年03月21日 東北学院大学 (宮城県仙台市)
4. 永井正也, 芦田昌明, 川瀬啓悟, 入澤明典, 磯山悟朗, 冬木正紀, 青木順, 豊田岐聡, 有機分子結晶の THz-FEL

- アブレーションの励起周波数依存性, 第63回応用物理学会春季学術講演会, 2016年03月22日, 東京工業大学(東京都目黒区)
5. M. Nagai, E. Matsubara, M. Ashida, M. Fuyuki, K. Kawase, A. Irizawa, G. Isoyama, J. Aoki, M. Toyoda, Desorption Via Large-amplitude Intermolecular Vibration Driven By The Intense Picosecond THz Pulses, The 41th International Conference on Infrared, Millimeter and Terahertz Waves (IRMMW-THz 2016) (招待講演)(国際学会)2016年09月25日~2016年09月30日ベラセンター(コペンハーゲン、デンマーク)
 6. 永井正也, 松原英一、芦田昌明、高柳 順、大竹秀幸, 新しいテラヘルツ電磁波応用に向けた超短光パルスとLiNbO₃結晶によるテラヘルツ光源の開発, レーザ・量子エレクトロニクス研究会(LQE)(招待講演), 2016年05月19日~2016年05月20日, 福井市地域交流プラザ(福井県福井市)
 7. M. Nagai, S. Aono, M. Ashida, K. Kawase, A. Irizawa, G. Isoyama, THz-induced luminescence in ZnO nanocrystals with strong dependence on the excitation frequency, CLEO 2016 (国際学会), 2016年06月09日~2016年06月09日, サンノゼ国際会議場(サンノゼ, USA)
 8. 永井正也, 高強度テラヘルツパルスによる固体有機物の脱離イオン化とその応用, 日本学術振興会 光電相互変換第125委員会 第232回研究会(招待講演), 2016年07月08日, 静岡大学(静岡県浜松市)
 9. 永井正也, 松原英一、芦田昌明、冬木正紀, 川瀬啓悟, 入澤明典, 磯山悟朗, 青木順, 豊田岐聡, 有機分子結晶の分子間振動を介したテラヘルツアブレーション, 日本物理学会 2016年秋季大会, 2016年09月11日~2016年09月14日, 金沢大学(石川県金沢市)
 10. 永井正也, 高強度テラヘルツパルスによる有機固体の脱離イオン化と応用, テラヘルツテクノロジーフォーラム平成28年度 第1回テラヘルツ技術セミナー(招待講演), 2016年10月22日~2016年10月22日, ホテル北野プラザ六甲荘(兵庫県神戸市)
 11. K. Miyagawa, G. Yamashita, M. Nagai, C. Kim, H. Akiyama, Y. Kanemitsu, M. Ashida, Enhancement of the THz Wave Generation from the Surface of Photoexcited GaAs, 5th Russia-Japan-USA-Europe Symposium on Fundamental & Applied Problems of Terahertz Devices & Technologies(RJUSE TeraTech)(国際学会), 2016年10月31日~2016年11月04日, 東北大学(宮城県仙台市)
 12. 青野信吾、永井正也、芦田昌明、入澤明典、川瀬啓悟、磯山悟朗, 第27回光物性研究会, 2016年12月02日~2016年12月03日, 神戸大学(兵庫県神戸市)
 13. 永井正也, THz-FEL光による有機固体のソフトな分子脱離と応用展望, 第37回日本放射光学会年会・放射光科学合同シンポジウム(招待講演), 2017年01月07日~2017年01月09日, 神戸芸術センター(兵庫県神戸市)
 14. M. Nagai, Desorption of the Organic Solids by the Intense Picosecond THz-FEL pulses, The 6th International Workshop on Far-Infrared Technologies (IW-FIRT 2017) and The 2nd International Symposium on Development of High Power Terahertz Science and Technology (DHP-TST 2017)(招待講演)(国際学会), 2017年03月07日, 福井大学(福井県福井市)
 15. 青野 信吾、永井正也、芦田 昌明、入澤明典、川瀬 啓悟、磯山 悟朗, 高強度テラヘルツパルスによるZnOナノ微粒子からの特異な発光, 第64回応用物理学会春季学術講演会, 2017年03月14日~2017年03月17日, 横浜パシフィコ(神奈川県横浜市)
 16. 永井正也、松原 英一、芦田 昌明、冬木 正紀、川瀬 啓悟、入澤明典、磯山 悟朗、青木 順、豊田 岐聡, ピコ秒テラヘルツ自由電子レーザーが拓く有機固体のアブレーション, 第64回応用物理学会春季学術講演会, 2017年03月17日~2017年03月17日, 横浜パシフィコ(神奈川県横浜市)
 17. M. Nagai, E. Matsubara, M. Ashida, M. Fuyuki, K. Kawase, A. Irizawa, G. Isoyama, J. Aoki and M. Toyoda, "Soft desorption from the hydrogen bonded solids using intense THz pulses," The seventh international conference on Optical Terahertz Science and Technology The seventh international conference on Optical Terahertz

- Science and Technology (OTST2017) (London, UK 2017/4/5)
18. K Miyagawa, G Yamashita, M Nagai, C Kim, H Akiyama, Y Kanemitsu and M Ashida, Photocarriers in the GaAs-based photovoltaic device evaluated with the pulsed THz emission, (OTST2017) (London, UK, 2017/4/5)
 19. 永井正也, “高強度ピコ秒テラヘルツパルスにおける非共鳴電子駆動と共鳴分子駆動,” (招待講演)平成29年度日本分光学会年次講演会(早稲田大学西早稲田キャンパス, 2017/5/23)
 20. 森本智英, 永井正也, 芦田昌明, 波長板を用いたTHzホール測定, レーザ・量子エレクトロニクス研究会(LQE)(福井市地域交流プラザ, 2017/5/26)
 21. M. Nagai, E. Matsubara, M. Ashida, M. Fuyuki, K. Kawase, A. Irizawa, G. Isoyama, J. Aoki and M. Toyoda, “Excitation Frequency Dependence Of The Desorption Of Hydrogen-bonded Solids Using Picosecond THz Free Electron Laser Pulses,” The 42th International Conference on Infrared, Millimeter and Terahertz Waves (IRMMW-THz 2017) MC2.2 (Cancun, Mexico, 2017/8/28).
 22. X. Sun, M. Nagai, M. Ashida, G. Isoyama, “Luminescence of ZnO excited by single intense picosecond terahertz pulse,” 第78回応用物理学会秋季学術講演会7p-A409-8, (福岡国際会議場・国際センター・福岡サンパレス, 2017/9/7).
 23. 中根淳志, 森本智英, 永井正也, 芦田昌明, $\lambda/4$ 位相板を用いたテラヘルツファラデー回転測定, 第78回応用物理学会秋季学術講演会, (福岡国際会議場・国際センター・福岡サンパレス, 2017/9/6).
 24. 富岡拓也, 永井正也, 芦田昌明, 保屋野瑞希, 明石涼, 山田泰裕, 阿波連知子, 金光義彦, 鉛ハライド系ペロブスカイト単結晶のテラヘルツ時間領域反射分光, 第78回応用物理学会秋季学術講演会, (福岡国際会議場・国際センター・福岡サンパレス, 2017/9/6).
 25. M. Nagai, “Nonresonantly driven electrons and resonantly driven molecules in the solid under the irradiation of the THz-FEL,” (招待講演) 2nd International workshop on CSR and free electron lasers from ultra short bunch electron beam (ELPH Tohoku University, 2017/9/19)
 26. 永井正也, ハイパワーテラヘルツ光による結晶中分子の結合・解離制御, (招待講演), 日本物理学会 2017年秋季大会 23aA20-5 (岩手大学, 2017/9/23).
 27. X. Sun, M. Nagai, M. Ashida, and G. Isoyama, “Luminescence of ZnO excited by single terahertz free electron laser pulse,” 第28回光物性研究会 I A-27 (京都大学・宇治おうばくプラザ, 17/12/18)
 28. 永井正也, ハイパワーテラヘルツ光による結晶中分子の結合・解離制御 (招待講演), レーザー学会学術講演会第38回年次大会 25aVI-5 (京都市勤業館みやこめっせ, 2018/1/25).
 29. 永井正也, “新しいテラヘルツサイエンスの創出(招待講演),”平成29年度神戸大学分子フォトサイエンス研究センター共同研究成果報告会(神戸大学自然科学研究棟, 2018/3/9).
 30. X. Sun, M. Nagai, M. Ashida, G. Isoyama, “Luminescence of ZnO single crystal under the tunable intense terahertz pulse excitation,”第65回応用物理学会 春季学術講演会 20p-A402-6 (早稲田大学西早稲田キャンパス, 2018/3/20).
 31. 孫星宇, 永井正也, 芦田昌明, 磯山悟朗, “単一テラヘルツ自由電子レーザーパルス励起によるZnO単結晶からの発光,” 日本物理学会 第73回年次大会 (2018年)23pK501-2 (東京理科大学 野田キャンパス, 2018/3/23).
- [図書](計 0件)
- [産業財産権]
- 出願状況(計 0件)
- 取得状況(計 0件)
- [その他]
6. 研究組織
- (1)研究代表者
永井正也 (NAGAI Masaya)
大阪大学・基礎工学研究科・准教授
研究者番号: 30343239
- (2)研究分担者
冬木正紀 (FUYUKI Masanori)

畿央大学・教育学部・准教授
研究者番号： 40564787

入澤明典 (IRIZAWA Akinori)
大阪大学・産業科学研究所・助教
研究者番号： 90362756

青木順 (AOKI Jun)
大阪大学・理学研究科・助教
研究者番号： 90452424

(3)連携研究者

(4)研究協力者