

令和 6 年 6 月 7 日現在

機関番号：82401

研究種目：挑戦的研究（萌芽）

研究期間：2020～2023

課題番号：20K21157

研究課題名（和文）偏光-時間写像を用いた投影型イメージング質量分析装置の開発

研究課題名（英文）Development of projection-type imaging mass spectrometer using polarization-time mapping

研究代表者

沖野 友哉（Okino, Tomoya）

国立研究開発法人理化学研究所・光量子工学研究センター・研究員

研究者番号：40431895

交付決定額（研究期間全体）：（直接経費） 4,900,000円

研究成果の概要（和文）：偏光-時間写像法を用いた投影型イメージング質量分析装置の開発を行った。高速蛍光体の採用、イメージダイオードによる空間分解能を維持した蛍光強度の増強および偏光イメージセンサーのキャリブレーションにより、偏光方位の決定精度を改善した。イオントラジェクトリーシミュレーション結果により、引き出し電極とアインツェルレンズを併用する光学系を採用することで、中程度の質量分解能を担保したまま、高空間分解能で投影できることを確認した。また、信号雑音比の高い質量分析計測法およびイベント駆動型イメージセンサーを用いたイオン運動量画像計測法の開発を行った。

研究成果の学術的意義や社会的意義

従来のイメージング質量分析装置では、空間分解能と質量分解能の両立が困難であった。特に、走査型では、空間分解能がレーザースポットサイズで制限され、走査領域が広がると、画像取得に要する時間が長くなる問題があった。一方、本課題で開発した偏光-時間写像を用いた投影型イメージング質量分析法については、原理的には、空間分解能と時間分解能を兼備できる。さらに、輝点の重心解析を取り入れることで、サブピクセルの空間分解能を得ることができ、広視野と空間分解能を担保することも可能である。

研究成果の概要（英文）：Projection type imaging mass spectrometer using polarization-time mapping is investigated. Mass resolution determined by the precision of polarization direction is improved by introducing a high-speed phosphor, an image diode maintaining the spatial resolution, and a calibrated polarization image sensor. Combination of simple extraction electrodes and Einzel lens can project ions with high spatial resolution with moderate mass resolution based on the ion trajectory simulation with SIMION software. A time-of-mass spectrometer with high signal-to-noise ratio and an ion momentum imaging method using even-driven image sensor are developed.

研究分野：物理化学

キーワード：イメージング質量分析 偏光時間写像 投影型 イベント駆動型

### 1. 研究開始当初の背景

イメージング質量分析法は質量分析法と顕微鏡法が合わさった計測手法であり、生体組織における薬理動態の観測から分子科学における分子種の顕微計測および単一ショットでのレーザー光のキャラクタリゼーションに利用可能である。しかし、従来手法の場合、「空間」もしくは「質量」のどちらかを走査して空間分解の質量スペクトルが構築されており、1枚の画像取得に長時間の時間を有する問題がある。短時間での質量分解画像の取得は、短時間で劣化する試料を取り扱う際には必要不可欠となる。また、レーザーの集光スポットを走査して質量スペクトルを計測した場合には、レーザーの集光径で空間分解能が制限される問題がある。これらの問題を解決することが可能な投影型イメージング質量分析装置の開発が望まれる。

投影型イメージング質量分析法は、従来の顕微用途のみならず、比較的大きな空間で誘起される現象に関するメカニズムを理解する上でも有効な手段となりうる。例えば、レーザー誘起音響脱離法 (LIAD) 法は、イオン化および分子解離を回避したまま、中性の状態で真空中に非揮発性の分子を導入するために有効な手法の一つとして知られており、近年では、アト秒パルスを用いたアミノ酸分子内の電荷マイグレーション過程の観測のための試料導入手法として用いられているが、そのメカニズムは解明できていないと言われている。投影型イメージング質量分析法は、短時間で広視野かつ高い空間分解能で質量スペクトルを観測することができることから、LIAD法のメカニズム解明に資する計測手法となり得る。

### 2. 研究の目的

偏光-時間写像を用いた投影型イメージング質量分析装置を開発する。偏光-時間写像を用いることで、イメージセンサーで失われる時間情報を復元し、高い時間分解能 (質量分解能に対応) と空間分解能を兼備した、非走査型の高速投影型イメージング質量分析装置とする。電気光学光変調器を用いて、偏光角度を単調に時間変調させることで、偏光角度と時間のタグ付けを実現し、偏光イメージセンサーを用いて偏光角度を空間分解計測する。本装置の開発を通じて、マルチスケールおよびマルチモーダルな計測手法の開発への展開するための基盤技術の開発を行う。

### 3. 研究の方法

#### (1) 高速投影型イメージング質量分析装置の開発

図 1 に高速投影型イメージング質量分析法の原理を示す。アインツェルイオン光学系を用いて、レーザー照射領域 (約 100  $\mu\text{m}$ ) を MCP/フォスファースクリーン検出器上に約 50 倍の倍率で拡大投影する。フォスファアは蛍光寿命が 1 ns と従来の高速蛍光体 P47 よりも 2 桁ほど短いものを採用し、MCP とほぼ同じ時間応答を実現する。フォスファースクリーンから発せられる蛍光を直線偏光子で直線偏光とし、透光性セラミックス PLZT を用いた電気光学光変調器に入射する。PLZT 電気光学光変調器に時間依存のパルス高電圧を印加することで、偏光角度を時間とともに回転させる。検出器へのフラグメントイオンの到着時間は、質量の平方根に比例することから、偏光角度から時間情報すなわち質量情報を復元することが可能となる。偏光角度については、4 方位ワイヤグリッド偏光子アレイからなる偏光カメラを用いて検出する。

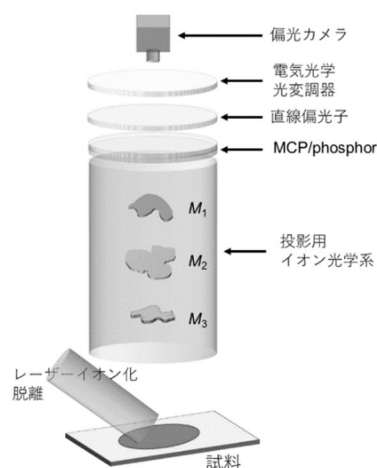


図 1: 投影型イメージング質量分析法

#### (2) 輝点増強による偏光-時間写像の精度向上および

#### 重心解析によるサブピクセル空間分解能の実現

高強度フェムト秒レーザーパルスに分子を集光照射し生成したフラグメントイオンの運動量画像を観測し、分子ダイナミクス計測を観測するような計測系においては、極めて小さな空間に大量のイオンが生成するため、空間電荷効果によって運動量分解能が劣化する。このような系においては、イメージセンサーの分解能を超えた空間分解能を得ることはできない。一方、空間投影型である投影型イメージング質量分析法においては、単位体積当たりのイオン密度は低いため、空間電荷効果による空間分解能の劣化は無視できる。偏光-時間写像の精度を上げるため、3 段の MCP を利用しているため、フォスファースクリーン上での輝点のサイズは数 100  $\mu\text{m}$  と大きくなる。この輝点サイズを CMOS カメラで撮像した場合には、一つの輝点が複数画素から構成されることとなる。各輝点について輝点強度分布の重心解析を行うことで、サブピクセルの空間分解能を得る。

MCP/フォスファースクリーン検出器の後段に輝点強度の増強のためイメージダイオードを導入した。イメージダイオードは MCP を利用していないイメージインテンシファイヤーであるため、空間分解能を劣化することなく輝点強度を増強が可能である。輝点強度の増強と、偏光イメ

ージセンサーの各画素のキャリブレーションによって、偏光-時間写像における偏光角度の決定精度を向上する。

### (3) 運動量画像計測装置を用いたマルチスケール質量分析法の開発

飛行時間型質量分析法で質量スペクトルを計測する場合、ピンホール等を設置し、検出器に入る立体角を制限し、質量分解能を高める。しかし、この方法では、稀にしか誘起されないフラグメント過程で生成するイオン種を検出することが困難となる。そこで、口径の大きいイメージング用途の MCP と MCP と遜色のないサブ ns の時間応答を有するフォスファースクリーンを用いることで、立体角を制限することなく高い信号雑音比で質量スペクトルを計測することができるマルチスケール質量分析法を開発する。

### (4) イベント駆動型イメージセンサーを用いたイオン運動量画像法の開発

イベント駆動型イメージセンサーでは、光の入射強度がある閾値を超えた画素データの場所と時間信号のみが記録される。従来のイメージセンサーでは、画素読み出しのフレームレートで制限されてきた。一方、イベント駆動型イメージセンサーでは、光量変化が有意に生じた画素データのみがタイムスタンプとともに記録される。そのため、大幅にデータ量を低減可能なイオン運動量画像計測法となる。

## 4. 研究成果

### (1) 高速投影型イメージング質量分析装置の開発

イオン光学シミュレーションソフトウェア SIMION を用いて高速投影型イメージング質量分析装置の電極系を設計した。空間分解能  $\Delta r = 1 \mu\text{m}$ 、質量分解能  $m/m > 1000$ 、質量窓：100-1000 を設計目標とした。高空間分解能と中程度の質量分解能を実現することは、 $x$ 、 $y$ 、 $z$  の 3 方向で最適化された空間投影型運動量画像法 (3D Spatial Map Imaging; 3D-SMI) を開発することに対応する。時間軸 ( $z$  軸) の最適化には、Wiley-McLaren 型のイオン光学系が用いられてきた。一方、空間軸 ( $x$ 、 $y$  軸) の最適化には、Eppink-Parker 型のイオン光学系が用いられてきた。2つのイオン光学を分離する (相関を取り除く) ため、時間軸はリペラー電極と GND メッシュ電極を利用し、空間軸はアインツェルレンズを採用した。図 2(a) は質量  $m = 400$  と  $m = 1000$  のイオンのトラジェクトリーである。初期速度として、 $v_0 = 500 \text{ m/s}$ 、 $500 \text{ m/s}$  (FWHM) の速度分布と分布角  $60^\circ$  を仮定した。図 2(b) に初期位置  $y_0 = 0.150 \text{ mm}$  と  $y_0 = 0.151 \text{ mm}$  のイオンの投影位置を示す。初期速度による投影像のにじみはあるが、 $y_0 = 0.150 \text{ mm}$  と  $y_0 = 0.151 \text{ mm}$  では異なる場所に分離して投影できることが確認された。

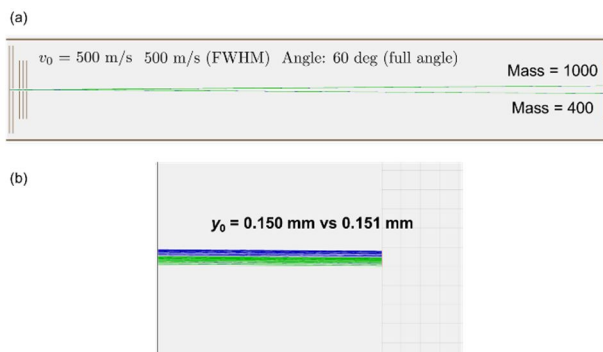


図 2: イオントラジェクトリー  
(a)  $m = 400, 1000$ , (b)  $m = 1000$  について  $y_0 = 0.150, y_0 = 0.151 \text{ mm}$  の場合のトラジェクトリー

### (2) 輝点重心解析によるサブピクセル空間分解能の実現

偏光-時間写像法では、偏光角度の計測精度が時間分解能に直結する。偏光角度の決定精度は、偏光イメージセンサーの画素に入射する強度に依存し、画素の飽和強度に近いほど読み出しノイズ等のノイズの影響を受けないため、測定精度を高めることができる。画素への入射強度を増強するために、3段 MCP と高速蛍光体から構成される MCP/フォスファースクリーン検出器の後段に、MCP を有さないイメージングインテンスファイバーであるイメージダイオードを採用した。イメージダイオードでは発光波長を高速蛍光体の  $390 \text{ nm}$  から  $410 \text{ nm}$  に変換することが可能であるため、PLZT 電気光学変調器の透過率を 2 倍に改善することができた。これに、図 3 に示す偏光イメージセンサーのキャリブレーションを組み合わせることで偏光角度の計測精度を向上した。

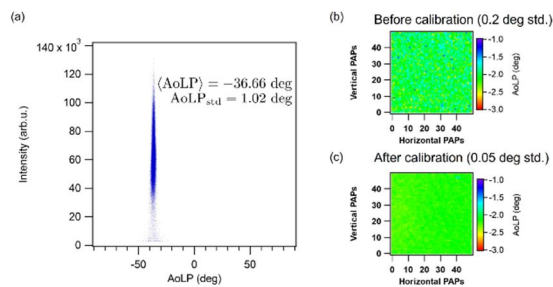


図 3: 偏光イメージセンサーのキャリブレーション  
(a) 輝点強度と偏光角度 AoLP の分布  
(b) キャリブレーション前  
(c) キャリブレーション後

### (3) 運動量画像計測装置を用いたマルチスケール質量分析法の開発

サブ ns の蛍光寿命を有する高速蛍光体からの信号を高速応答光電子増倍管 PMT で増幅後に、高速デジタルタイザで記録し、波形信号をリアルタイムでカウンティング計測を行った。空間積分前に信号を増強することができるため、電気的なリングングを回避することができるため、波形信号のカウンティング解析が容易となる。このような形で得られたエタノール分子の質量スペクトルを図 4 に示す。立体角を維持したまま高い質量分解能を達成することが可能であることが示された。

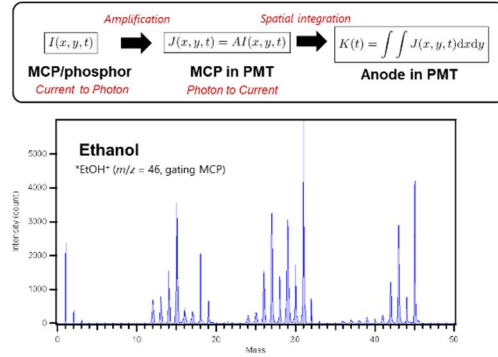


図 4: (上)マルチスケール質量分析法の概要、(下)エタノール分子の質量スペクトル

### (4) イベント駆動型イメージセンサーを用いたイオン運動量画像法の開発

イベント駆動型イメージセンサーを用いることで、フレームレートで制限されない計測が可能となる。従来の CMOS イメージセンサーでは、空間分解能と直結する画素数を維持した場合、そのフレームレートは 100 fps 程度であった。一方、イベント駆動型イメージセンサーでは、タイムスタンプが  $1 \mu\text{s}$  であるため、最大で  $10^6$  fps を達成できる。本研究では、1 kHz のフェムト秒レーザーシステムの出力で運動量画像計測装置に導入した窒素分子をイオン化し、窒素原子イオンを生成した。電極の電圧設定を空間投影型として用いることで、MCP 検出器の直前に設置した金属電気鋳造メッシュの投影画像を計測した。重心解析と組み合わせることで図 5 に示す通り、サブピクセルの空間分解能でメッシュの投影画像を観測することができることが確認された。

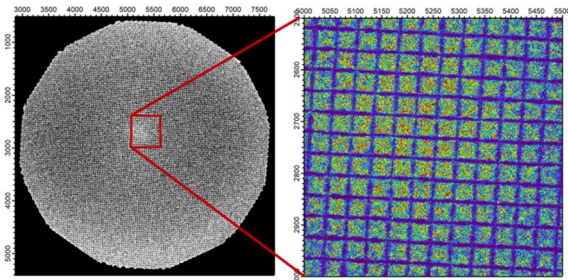


図 5: (左)イベント駆動型イメージセンサーと重心解析を用いて撮像された電気鋳造メッシュの投影画像 (右) 赤枠部の拡大画像

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計2件（うち査読付論文 2件 / うち国際共著 0件 / うちオープンアクセス 0件）

1. 著者名 沖野 友哉	4. 巻 49
2. 論文標題 超高速電荷マイグレーションによる反応制御へ向けた運動量画像法の開発	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 レーザー研究	6. 最初と最後の頁 339-343
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） なし	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Okino Tomoya, Midorikawa Katsumi	4. 巻 102
2. 論文標題 Characterization of polarization gating parameters for attosecond pulse generation using an imaging polarimeter	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Physical Review A	6. 最初と最後の頁 23116
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1103/PhysRevA.102.023116	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

〔学会発表〕 計13件（うち招待講演 5件 / うち国際学会 7件）

1. 発表者名 Tomoya Okino
2. 発表標題 Development of multifragment 3D ion momentum imaging methods for investigating ultrafast dynamics of polyatomic molecules
3. 学会等名 19th International Symposium on Ultrafast Intense Laser Science (ISUILS2022) (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 Tomoya Okino
2. 発表標題 Multiscale Ion Momentum Imaging: Investigating Ultrafast Dynamics of Polyatomic Molecules
3. 学会等名 12th Asian Symposium on Intense Laser Science (ASILS12) (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 Tomoya Okino, Katsumi Midorikawa
2. 発表標題 Development of multifragment 3D momentum imaging methods for investigating ultrafast molecular dynamics of polyatomic molecules
3. 学会等名 37th Symposium on Chemical Kinetics and Dynamics (SCKD37) (国際学会)
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 沖野 友哉、緑川 克美
2. 発表標題 イベント駆動型イメージセンサーを用いた運動量画像計測装置の開発
3. 学会等名 第16回 分子科学討論会2022
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 Tomoya Okino, Katsumi Midorikawa
2. 発表標題 Single-shot spatially-resolved carrier-envelope phase measurement of femtosecond laser pulses using an imaging polarimeter
3. 学会等名 36th Symposium on Chemical Kinetics and Dynamics (国際学会)
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 Tomoya Okino, Katsumi Midorikawa
2. 発表標題 Development of M-cubed momentum imaging for investigating ultrafast molecular dynamics of polyatomic molecules
3. 学会等名 36th Symposium on Chemical Kinetics and Dynamics (国際学会)
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 沖野友哉、緑川克美
2. 発表標題 多原子分子の超高速ダイナミクス追跡のためのマルチフラグメント運動量画像法の開発
3. 学会等名 光・量子デバイス研究会「革新的材料の創出とデバイス応用」(招待講演)
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 Tomoya Okino, Katsumi Midorikawa
2. 発表標題 Multi-fragment momentum imaging of polyatomic molecules using an electro-optic light modulator and an imaging polarimeter
3. 学会等名 2nd International Conference on Photonic, Electronic and Atomic Collisions (ICPEAC2021) (国際学会)
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 沖野友哉、緑川克美
2. 発表標題 マルチフラグメント3次元運動量画像法の開発
3. 学会等名 第82回応用物理学会秋季学術講演会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 沖野友哉
2. 発表標題 アト秒レーザーで物質内の電子の動きを観る アト秒物理からアト秒化学へ
3. 学会等名 第60回分子科学若手の会夏の学校(招待講演)
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 沖野友哉、緑川克美
2. 発表標題 偏光-時間写像を用いた投影型イメージング質量分析装置の開発
3. 学会等名 第15回分子科学討論会2021
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 Tomoya Okino
2. 発表標題 Development of multiplex ion momentum imaging methods for investigating ultrafast molecular dynamics of polyatomic molecules
3. 学会等名 International Symposium on Recent Development in Atomic, Molecular, and Optical Science 2022 (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 沖野友哉、緑川克美
2. 発表標題 ストークスパラメータ計測による偏光ゲート法の特性評価
3. 学会等名 レーザー学会学術講演会第41回年次大会
4. 発表年 2021年

〔図書〕 計0件

〔出願〕 計1件

産業財産権の名称 撮像素子、撮像装置、および、撮像システム	発明者 沖野友哉、緑川克美	権利者 同左
産業財産権の種類、番号 特許、2021-110704	出願年 2021年	国内・外国の別 国内

〔取得〕 計0件

〔その他〕

-

6. 研究組織	氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考
---------	---------------------------	-----------------------	----

7. 科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕 計0件



8 . 本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

共同研究相手国	相手方研究機関
---------	---------