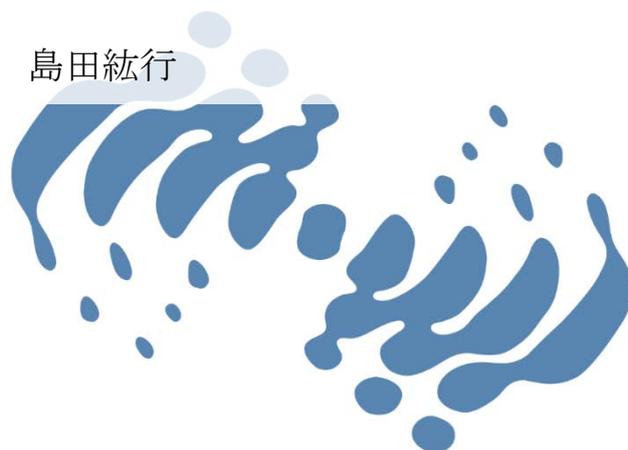


原子衝突学会誌

しょうとつ

第 12 巻
第 2 号
2015 年

- シリーズ 「移動管法を使った原子分子科学とその周辺」
第 5 回 移動管法によるイオンの異性体分離を利用した研究
小安喜一郎, 美齊津文典
- 解 説 テラヘルツ光の高強度化とその利用研究への展開
坪内雅明
- キーワード X 線吸収端微細構造 島田紘行



**THE ATOMIC COLLISION
SOCIETY OF JAPAN**

原子衝突学会賛助会員（五十音順）

アイオーピー・パブリッシング・リミテッド（IOP 英国物理学会出版局）

Institute *of* Physics

<http://journals.iop.org/>

アステック株式会社

ASTECH
CORPORATION

<http://www.astechcorp.co.jp/>

アドキャップバキュームテクノロジー株式会社

ADCAP

<http://www.adcap-vacuum.com>

有限会社イーオーアール



Electronics Optics Research Ltd.

<http://www.eor.jp/>

株式会社オプティマ

Optima Corp.

<http://www.optimacorp.co.jp/>

キャンベラジャパン株式会社

A
CANBERRA

<http://www.canberra.com/jp/>

クリムゾン インタラクティブ プライベート リミテッド

enago[™]

<http://www.enago.jp/>

<http://ulatus.jp/>

<http://www.voxtab.jp/>

株式会社サイエンス ラボラトリーズ



株式会社 サイエンス ラボラトリーズ

<http://www.scilab.co.jp/>

真空光学株式会社

真空光学株式会社 - Vacuum & Optical Instruments -

<http://www.shinku-kogaku.co.jp/>

スペクトラ・フィジックス株式会社

 Spectra-Physics®
A Newport Company

<http://www.spectra-physics.jp/>

ソーラボジャパン株式会社

 THORLABS

<http://www.thorlabs.jp/>

ツジ電子株式会社

 TSUJICON
ツジ電子株式会社

<http://www.tsujicon.jp/>

株式会社東京インスツルメンツ

 TOKYO INSTRUMENTS, INC.

<http://www.tokyoinst.co.jp/>

株式会社東和計測

 Touwa
Keisoku

<http://www.touwakeisoku.co.jp/>

株式会社トヤマ

 TOYAMA
サイエンスをかたちにするテクノロジー

<http://www.toyama-jp.com/>

株式会社ナバテック

真空機器の未来と歩む
Navatec

<http://www.navatec.co.jp/>

仁木工芸株式会社



<http://www.nikiglass.co.jp/>

伯東株式会社



<http://www.g5-hakuto.jp/>

株式会社パルスパワー技術研究所



<http://www.mypj.com>

丸善株式会社



<http://kw.maruzen.co.jp/>

丸菱実業株式会社

丸菱実業株式会社

MARUBISHI CORPORATION

<http://www.ec-marubishi.co.jp/>

株式会社ラボラトリ・イクイップメント・コーポレーション



<http://www.labo-eq.co.jp/>

しょうとつ

第 12 卷 第 2 号



THE ATOMIC COLLISION
SOCIETY OF JAPAN

目 次

シリーズ「移動管法を使った原子分子科学とその周辺」 第 5 回 移動管法によるイオンの異性体分離を利用した研究	小安喜一郎, 美齊津文典	...27
解説 テラヘルツ光の高強度化とその利用研究への展開	坪内雅明	...36
原子衝突のキーワード X 線吸収端微細構造	島田紘行	...55
第 22 回原子衝突セミナースケジュールのお知らせ	行事委員会委員長	...56
2014 年度 第 8 回運営委員会(文書持回)報告	庶務委員会委員長	...56
2015 年度国際会議発表奨励賞募集要項	顕彰委員会委員長	...57
学会協賛学会会合のご案内 ■6th International Workshop on Electrostatic Storage Devices (ESD 2015)のご案内	庶務委員会	...58
「しょうとつ」原稿募集	編集委員会事務局	...58
ユーザー名とパスワード		...58

移動管法を使った原子分子科学とその周辺 第5回 移動管法によるイオンの異性体分離を利用した研究

小安喜一郎^{1,2}, 美齊津文典¹

¹ 東北大学大学院理学研究科化学専攻 〒 980-8578 仙台市青葉区荒巻字青葉 6-3

² 現所属 東京大学大学院理学系研究科化学専攻 〒 113-0033 東京都文京区本郷 7-3-1

kkoyasu@chem.s.u-tokyo.ac.jp, misaizu@m.tohoku.ac.jp

平成 27 年 1 月 14 日原稿受付

タンパク質をはじめとする生体分子では、水素結合の組み替えによって複数の折り畳み構造が存在し、それぞれの化学的性質によって生体への影響が異なる。また、前回紹介したクラスターにおいても複数の構造異性体が共存するため、そのまま分光実験を適用すると個々の構造異性体の性質が重畳する。そこで、異性体毎の励起状態の情報や化学反応性を明らかにするためには、移動管法を利用したイオンの構造異性体分離を適用した後に、分光や反応実験を適用する必要がある。本稿では、移動管法によるイオンの構造異性体分離を利用した研究について実験手法と結果についてまとめる。特に、異性体毎の分光・反応研究について、実例を挙げつつ概観する。

1. はじめに

移動管法を用いたイオン移動度測定の理論的な基礎や、原子イオンと緩衝気体原子分子との相互作用やそれを利用した原子イオンの電子状態分離、さまざまなイオン-分子反応、原子・分子クラスターの幾何構造推定や異性体分離について、これまで本シリーズにて解説されてきた。ここでは、イオン移動度分析法を用いた研究例として、移動管法を用いて分離された構造異性体イオンに対する衝突誘起解離反応や光解離反応、光電子分光の結果について解説する。

移動管法を用いた異性体分離法の研究における最近の最も大きな関心の一つは、タンパク質の折り畳み構造の解析への利用に関するものである[1]。また、原子クラスターの構造異性体の分離においても移動管法が適用されており[2,3]、本シリーズの第4回でもいくつかの例が紹介された。今回は移動管法で分離した異性体イオンに対して、さらに適用されている実験手法とその成果について述べる。なお、分離異性体の移動管内での化学反応実験については、本シリーズ第3回でイオン-分子反応実験として紹介されているため、実験手法の詳細はここでは述べない。

異性体が共存する場合、溶液中で比較的安定に存在する分子ならば液体クロマトグラフ法を用いて異性体を分離することが可能である。これに対して、高真空条件下で生成した化学種の中には、他の分子との衝突によって反応や解離を起こしやすいために大気中に取り出すことが困難なものも多く存在する。これらの化学種の異性体ごとの物性を明らかにするために、高真空条件下でそのまま分光的に異性体を分離する方法がある。

その中でも、イオン移動度分析法によって行われた異性体分離については、これまで以下の実験手法と組み合わせられてきた。

- (1) イオン-分子反応実験
- (2) 衝突誘起解離(CID)法
- (3) 紫外・赤外光解離(PD)法
- (4) 光電子分光(PES)法

本稿では、これらの方法を用いた研究について概観する。

2. 移動管法と反応実験の組み合わせ

移動管は従来から移動度測定とは独立にイオン-分子反応の速度論的研究に用いられてきた。そのため、原子・分子イオンとの化学反応は、古

くからイオン移動度分析法による異性体分離と組み合わせられて研究されてきている。化学反応研究の対象としては、本シリーズ第2回で紹介された遷移金属イオンの異なる電子状態や、第4回で紹介されたクラスターイオンの異性体が代表的なものである。なお、遷移金属などの原子イオンの場合には「化学」における異性体は存在しないが、各電子状態での緩衝気体との相互作用の違いを利用して状態分離を行うことができることから、ここでは異性体と同様に扱うことにする。これらの分離されたイオン種に対して、第3回で紹介されたイオン-分子反応の例と同様に、移動管中に導入した反応性分子との化学反応が観測された。

遷移金属原子正イオンにおいては、移動管法による分離が行われる以前に、電子状態の違いによって分子との反応性が異なることが、従来の研究から知られていた。そのような研究では、金属イオン生成法として、電子衝撃法によって生成したイオンを Ar 緩衝気体と衝突させて励起状態を失活させる方法や、対象とする元素を含む金属カルボニル錯体を加熱したフィラメントに衝突させる方法、レーザー蒸発法といったさまざまな方法を用いることによって、電子状態の分布を変えることが行われてきた[4,5]。このようにして生成したビームに含まれる電子状態の比は、電子状態ごとに既知である H₂ との反応性を調べることによって決定された[4]。この分布に基づいて、電子状態ごとに他の分子(例えば O₂[5])との反応性が議論されてきた。

これに対して、Bowers らは 1992 年に移動管(ドリフトセル)中の分離原子イオン種に対する反応性の違いを分析した[6-9]。彼らはイオン移動度分析法を用いて第三周期前期遷移金属イオンを電子状態の違い(3dⁿ と 3dⁿ⁻¹4s)によって分離できることを報告した[10]。さらに、分離した遷移金属、例えば Co⁺を、移動管に導入した緩衝気体であるヘリウム(P_{He} = 2 Torr)に、微量(4 × 10⁻⁵ Torr)のプロパンを混合して反応させると、基底状態(3d⁸)の付加体 Co⁺(C₃H₈)の生成速度定数は 4.7 × 10⁻¹⁰ cm³ s⁻¹ となり、励起状態(3d⁷4s)の約 40 倍大きくなることがわかった。その一方で、

3d⁷4s 状態の Co⁺とプロパンの反応では H₂ および CH₄ の脱離反応が起こることが示された[6]。他にも、Fe⁺[7], Ti⁺, V⁺[8,9]と炭化水素分子の反応が報告されている。また、近年では Taylor らのグループから Au⁺や Cu⁺といった貴金属イオンの電子状態ごとの反応性が報告された[11,12]。

また、炭素やケイ素といった共有結合クラスターに対して、分離した異性体ごとの反応性が報告されている。シリーズ第4回で紹介したように、Bowers や Jarrold のグループによって、1990 年代前半に移動管法を用いたこれらの共有結合クラスターイオンの構造異性体が分離され、炭素クラスターイオンではサイズ増加に伴って、直線、環状、フラレン構造といった構造変化が起こることが明らかになった[13]。また、ケイ素クラスターイオンでは、サイズと共に細長い偏長(prolate)構造から、球状(spherical)構造へと変化することが明らかにされた[14]。

炭素クラスターの異性体に対して、さらに Bowers らは、ドリフトセル中に 2 Torr のヘリウムガスとともに反応ガスとして O₂もしくは NO を 0.1-1 mTorr 混合した気体を導入して、C_n⁺(n = 3-10)の異性体ごとの反応速度定数を測定した[13]。その結果、n = 8 と 10 で速度定数が減少する様子が観測された。

また、筆者の研究グループでも、1%の D₂を混合した He をドリフトセル中に 0.6-0.8 Torr 導入して、C_n⁺(n = 4-10)に対して異性体ごとの D₂の化学反応を調べ、環状構造がほぼ反応不活性であるのに対して、直線構造の反応性に偶奇性が存在することを示した。さらに、理論計算を用いて、観測された直線構造異性体の偶奇サイズでの反応性の違いを電子状態の観点から考察した[15]。

一方、Jarrold らはケイ素クラスター Si_n⁺について、偏長構造から球形構造に変化するサイズである n = 24-30 を対象とした反応実験を報告している。彼らは、これらの異性体ごとに、緩衝気体として He 10 Torr で満たされたドリフトセル中に導入した 6 mTorr 程度のエチレン C₂H₄および O₂との反応性を観測した[16]。その結果、C₂H₄との反

応速度定数は、球形の方が偏長構造よりも10倍程度大きいことがわかった。例えば、 Si_{29}^+ に対する C_2H_4 の反応速度定数は、球形の $5.5 \times 10^{-11} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$ に対して、偏長構造は $3.9 \times 10^{-12} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$ であった。

以上のように、ドリフトセル中に微量の反応気体を導入することによって、異性体ごとに反応性の違いを観測するとともに、速度定数を求めることが可能であり、今後もさまざまな系に適用されていくことが期待される。

3. 移動管法と解離実験の組み合わせ

3.1 衝突誘起解離

タンパク質分子の構造評価に関しては、電子衝撃法によって解離イオンを生成させ、その質量分布をデータベースと比較して親イオンの構造を推定する方法が適用されてきた[17]。しかし、ある質量数のイオンにおいては、複数の構造異性体が共存してしまう。そこで、構造異性体を分離した上で、各異性体に対して解離実験を適用することが望まれてきた。

移動管法を用いて分離した異性体ごとに衝突誘起解離 (collision-induced-dissociation, CID) 実験を適用するためには、移動管の後に衝突セルを設置し、セルを通過した解離生成物を含むイオンをさらに質量選別する必要がある。筆者の調べた限りでは、2000年にClemmerらが、エレクトロスプレーイオン化 (ESI) 源と、移動管、八極子型衝突セル、飛行時間 (TOF) 質量分析計を組み合わせた装置 (図1) によるCID実験を報告

したのが最初の例である[18]。ESI法はタンパク質、生体分子をはじめとする広範囲の化学種のイオン化法として適用されており[19]、汎用性が高い。導入されたイオンは、イオントラップを用いて蓄積された後、パルス状に移動管へ導入され、異性体が分離される。移動管通過のタイミングに合わせてイオンを加速することにより、飛行時間質量分析計を用いて、ある衝突断面積を持つイオン種ごとに、その質量分布を解析可能である。

さらにCID実験を行う場合には、移動管の後に設置された八極子型衝突セルに緩衝気体を導入する。CID実験の際、セルには一般にアルゴンを $\sim 5 \times 10^{-4} \text{ Torr}$ 導入して用いる。このように、ESIを用いてイオン化できる化学種に対して分離された異性体それぞれについてCID実験が可能であるため汎用性が高く、イオン移動度分析計-質量分析計と組み合わせることでCIDが可能な装置が製品化されている (例えば Waters社のSYNAPT G2[20])。

3.2 紫外・赤外光解離

タンパク質などの生体分子の構造を推定するために、解離反応を利用した紫外および赤外光吸収実験が適用され始めている。

移動管法によって分離された異性体は、通常分子線中の化学種と比較して密度が低い。異性体の分離能の低下とイオン強度増加にはトレードオフの関係がある。移動管中の電場 E を増加させ、数密度 N を減少させると、イオン強度が増加するが、その一方で異性体の分離能が低下する。この影響の目安として、電場密度比 E/N

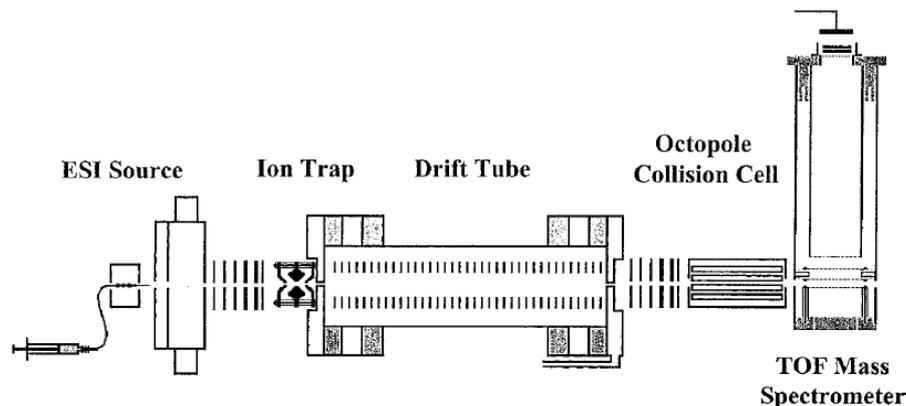


図1 Clemmerらが開発したイオン移動度分析-衝突誘起解離装置[18]。文献[18]より American Chemical Society の許可を得て転載。Copyright 2000 American Chemical Society.

が重要なパラメータとなる。この物理量の単位はタウンゼント($Td = 10^{-17} \text{ V cm}^2$)として定義されており[21], 実験目的に応じてこの値を調整する。

また、イオン光学系を用いて光解離位置でのイオン密度を増加させることも可能である。一般に TOF 質量分析計では Wiley-McLaren 型の二段階イオン加速法と反射電極(リフレクトロン)を用いて、イオンパケットの空間的な初期拡がりエネルギー幅による初期拡がりを検出点に対して時間的に収束させる(なるべく同時に到達させる)ように工夫されている。ここで前者は、イオン加速領域の電圧を二段階にすることによって、質量分析計の加速領域で生じた空間分布を検出器の位置で収束させるために用いる手法である[22]。一方後者は、加速電場と逆極性の電場を二段階に発生できる反射型電極を用いて、イオンのもつエネルギー幅による拡がりを収束させる方法である[23]。

対象となるイオンビームに対して光解離を適用するためには、光照射点(解離点)と検出点の二か所に収束させる必要がある。そのため、二段階のリフレクトロンを備えた装置が報告されている[24–26]。これらの装置では、解離生成物は二段目のリフレクトロンを用いて質量選別される。

筆者らは、二段階のリフレクトロンからなる光解離用チャンバを新たに設計し、イオン移動度分析-質量分析装置に連結して分離異性体に光解離実験を適用した(図2)。この装置では、解離光を水平に(図2の紙面に平行に)入射するのに対して、イオンビームと解離光の干渉を避けるため、図では Z 型に見えるイオンビームの軌跡の飛行面が紙面に対して斜めになるように設計されている。

最近では、イオン移動度分析法を用いてペプチドおよびタンパク質の構造異性体が分離され、さらに分離した異性体ごとに、CID 法を用いて詳細に構造が解析されている[27–29]。一方で、分離したタンパク質の各異性体に対する光解離実験も適用されている[30–32]。2011年に Clemmer らは、CID 実験における衝突エネルギーよりも、高いエネルギーで解離を引き起こすことを狙って、オリゴ糖の異性体を分離した後に、 F_2 エキシマレーザーを用いた光解離実験を適用した[30]。また最近では、光応答分子であるレチナールとシッフ塩基の化合物からの解離生成物を帰属するために、ドリフトセル中に 532 nm のレーザー光を照射してレチナール分子を解離させ、解離生成物のイオン移動度を分析する研究が報告されている[31]。さらに、新しい異性体分離技術である Travelling wave ion mobility spectrometry 法による異性体分離に紫外光解離を組み合わせた装置も開発されている[32]。

生体分子の他にも、炭素やケイ素のクラスターでは、異性体が共存することによって解離実験の結果に現れる影響が報告されてきた。炭素クラスター正イオン(C_n^+)では、前述のように 6 量体以下で直線構造のみ、11 量体以上で環状構造のみとなり、7–10 量体ではこれらの構造が共存することが示されている。環状構造としては、小さいサイズでは単環構造のみが存在するが、サイズの増加と共に複環構造が出現する。さらに 32 量体以上では、偶数サイズに対してフラレーン型構造が観測されている[13]。

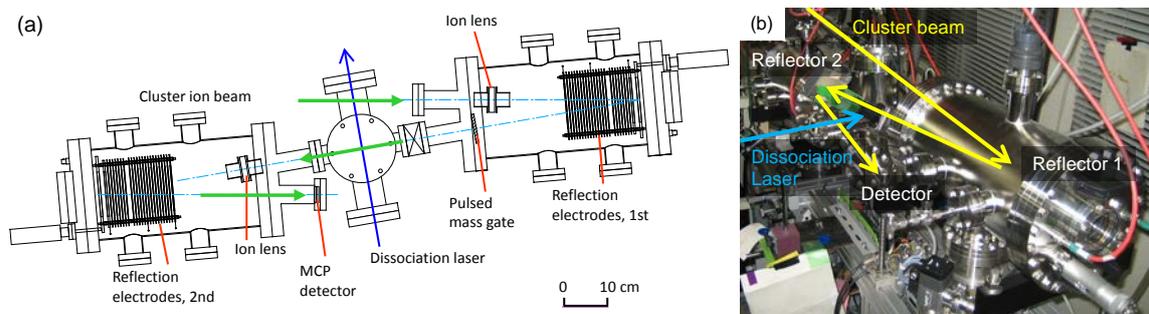


図2 二重リフレクトロン型光解離分析計。(a)装置図および(b)外観の写真。

この系に対する紫外光解離反応では、 C_n^+ は $34 < n < 80$ において、偶数クラスターの時に C_2 ユニートを連続的に放出するのに対して、奇数クラスターの場合は C ユニートを連続的に放出して偶数クラスターへと変形しやすい[33]。このサイズ領域では偶数クラスターがフラレン型構造となることが知られており[13]、フラレン構造と C_2 脱離の関連が示唆されている。一方で、31 量体以下では、炭素クラスターに一般的に観測される C_3 ユニートが脱離するとされている。

これに対して、筆者らは炭素クラスター正イオン、ならびにケイ素クラスター正イオン(Si_m^+)に対して、イオン移動度分析法を適用して C_9^+ [34]と C_n^+ ($n = 32, 34, 36, 38$) および Si_m^+ ($m = 24-27$) [35]の異性体を分離し、紫外レーザー光(波長 266 または 355 nm)照射に伴う解離反応を観測した。特に、 C_n^+ ($n = 32, 34, 36, 38$)では、共存するフラレン型と環状構造の異性体を分離して、そのそれぞれに対して光解離反応を観測した。その結果、フラレン型異性体からは C_2 脱離の系列が観測された一方で、環状クラスターからは C_2 脱離より分裂が優先的に観測された(図 3)。分裂で得られるクラスターは、解離生成物の安定性を反映している。例えば、複環構造の C_{36}^+ には C_{14} の環構造が含まれており[13]、この部分でクラスターが解離することによって、 C_{22}^+ が観測されたと説明されている[35]。

一方、直線構造と環状構造が共存する C_7^+ – C_{10}^+ に関しては、 C_9^+ の分離異性体に対する紫外光解離(波長 355 nm)の観測によって、知見が得られた。この実験からは、直線構造から C_3 脱離

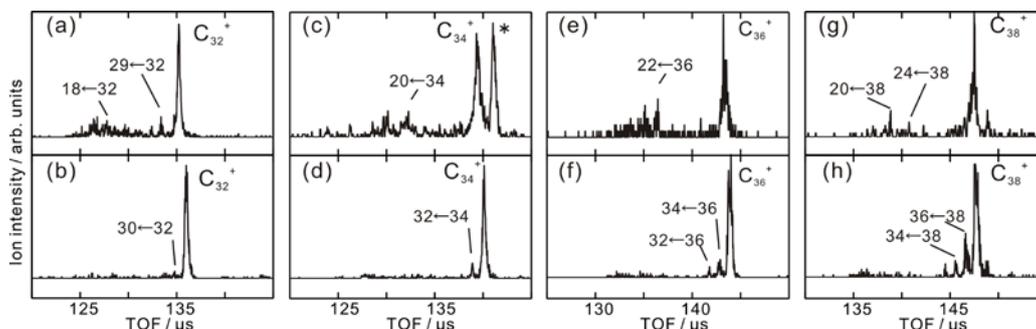


図 3 炭素クラスター正イオン C_n^+ ($n = 32, 34, 36, 38$)の環状(a, c, e, g)、およびフラレン構造(b, d, f, h)の 266 nm における光解離生成分布[35]。文献[35]より The European Physical Journal (EPJ)の許可を得て転載。

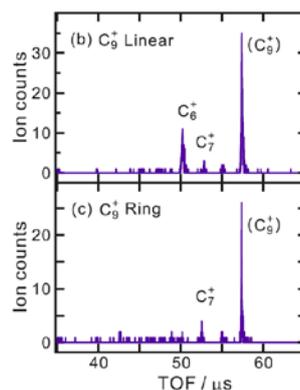


図 4 炭素クラスター9 量体イオン C_9^+ の直線(上)および環状(下)異性体からの紫外光解離質量スペクトル(解離光波長: 355 nm) [34]。文献[34]より The European Physical Journal (EPJ)の許可を得て転載。

が主に観測されたのに対して、環状構造からは C_2 脱離も観測されることが明らかとなった(図 4) [34,36]。さらに C_8^+ – C_{10}^+ に対して CID を適用した場合にも、同様の結果が得られた。この場合には、直線構造からの解離生成物はほとんど C_3 脱離による解離生成物であったが、環状構造からは C_3 脱離の他に C_2 脱離も観測された[36]。

また、前述のように Si_m^+ ではサイズの増加とともに偏長構造から球状構造へと構造が変化し、 $m = 24-30$ 量体において、これら二種類の異性体が共存することが知られている[14]。また、サイズ選択された Si_m^+ の光解離測定が、 $m = 2-12$ [37] および $m = 10-80$ [38]に対して観測され、さらに CID 測定[9]が報告されている。その結果、 Si_6^+ – Si_{10}^+ イオンが解離生成する経路、および中性である Si_{10} または Si_7 が脱離する経路という 2 つの主要な経路が観測されている。

著者らは Si_m^+ の異性体共存領域である $m = 24\text{--}27$ 量体について、異性体を分離した後に 266 nm のレーザーによる光解離イオンの生成分布を測定した。この観測で偏長構造および球状構造から得られた解離生成物の分布はほとんど同じであった。これは、 Si_m^+ の 2 つの構造異性体が光照射によって励起された後、解離過程において構造異性化を起こし、類似した経路で光解離するためと結論付けた[35]。

4. 移動管法と電子構造解析の組み合わせ

炭素クラスターでは、直線、環状、複環、フラレン構造といった異性体が共存した状態において負イオンに対する光電子スペクトルが測定され、共存異性体の影響が議論された[40,41]。例えば C_{11}^- については、レーザー蒸発法のみを適用して生成したクラスター負イオンと、中性である C_{11} に対して電子を付着して得られた負イオンの、それぞれに対して測定した光電子スペクトルが異なることが示された。中性への電子付着で生成したクラスター負イオンからの光電子スペクトルの示す垂直電子脱離エネルギー (vertical detachment energy, VDE) が、小さいサイズ(直線構造)のクラスターの VDE の傾向に一致することから、 C_{11} の直線と環状構造の電子構造の違いが予測された[40]。また、高分解能の光電子スペクトル測定において、 $\text{C}_2^- \text{--} \text{C}_9^-$ については直線

構造由来のスペクトルが得られ、さらに C_{10}^- および C_{11}^- の光電子スペクトル中に直線、および環状由来のシグナルが共存していると結論付けられている[42]。

これらの異性体の影響を明らかにするため、2002 年に Ganteför らは、TOF 質量分析計-光電子エネルギー分析計に移動管法を組み合わせた装置を開発した。彼らはこの装置を用いて、 $\text{C}_{10}^- \text{--} \text{C}_{12}^-$ に対してイオン移動度分析法を適用して、直線および環状を分離した上でそれぞれの光電子スペクトルを測定した[43]。この装置では、炭素クラスター負イオンは、パルスアーククラスター源を用いて生成され、移動管内で異性体を分離した後に飛行時間型質量分析計で質量選別し、各異性体イオンの光電子スペクトルが測定できる(図 5)。この測定の結果、 C_{11}^- に対して直線構造では高い結合エネルギー位置 (~4.0 eV) にピークが観測され、環状構造ではより低い結合エネルギー位置 (~3.5 eV) に観測されることが示された(図 6)。この結果は、これまでの共存状態に対する光電子スペクトルから予測されてきた傾向と一致した。

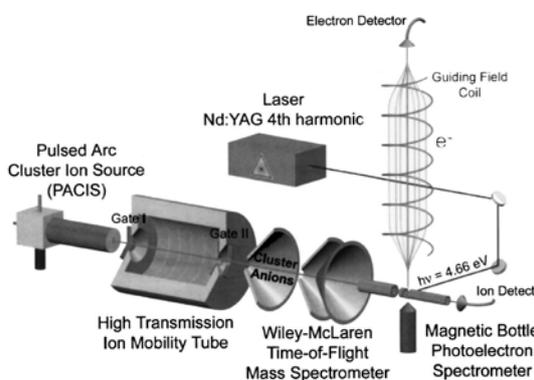


図 5 移動度分析法によって分離されたクラスター負イオンの異性体に対する光電子スペクトル測定装置[43]。文献[43]より American Physical Society の許可を得て転載。Copyright 2002 American Physical Society.

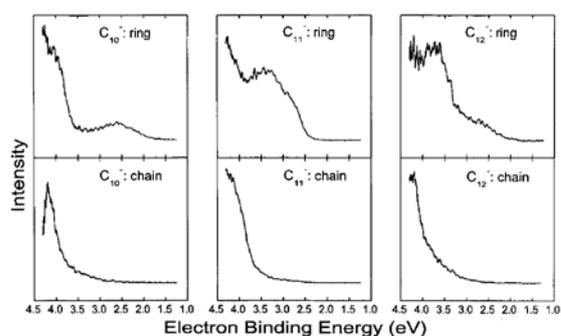


図 6 炭素クラスター負イオン C_n^- ($n = 10\text{--}12$) の環状(上)および直線(下)異性体に対する光電子スペクトル[43]。文献[43]より American Physical Society の許可を得て転載。Copyright 2002 American Physical Society.

一方、最近 Kappes らが同様の手法を用いて DNA やアミノ酸の構造異性体を分離し、それぞれの異性体の電子構造を光電子分光法によって明らかにした[44,45]。この研究では、ESI 法を用いて核酸塩基分子の低重合体(オリゴヌクレオチド)負イオンを真空中に導入し、イオン移動度

分析法と質量分析法を組み合わせることで単一の異性体ごとの電子スペクトルが測定されている。

特にここでは、核酸塩基の一つであるアデニン(A)が5個配列したオリゴヌクレオチドの4価負イオン dA_5^{4-} について得られた結果[45]を紹介する。図7上の(A)–(C)は、このオリゴヌクレオチド4価負イオンの負電荷の位置の違いによる代表的な三種類の異性体を示している。このうち(A)、(B)は、リン酸基部分(P1–P4)または核酸塩基(アデニン, B1–B5)からのプロトン脱離により負電荷の局在化が異なる異性体で、図7下の幾何構造の例と対応している。彼らは、これらの異性体負イオンを分離し、光電子スペクトルを測定することによって、電子構造の違いを明らかに

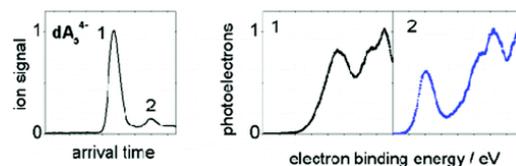


図8 アデニン5分子配列重合体4価負イオン dA_5^{4-} の異性体分離スペクトル(左)と、各異性体の光電子スペクトル(右) [45]. 文献[45]より American Chemical Society の許可を得て転載. Copyright 2012 American Chemical Society.

した[45]. まず、 dA_5^{4-} のイオン移動度分析によって2つのピークが観測された(図8左). 理論計算から予想される異性体の幾何構造群(図7下をはじめとする構造)から断面積を見積もることによって、移動度分析に現れたピークのうち、早い

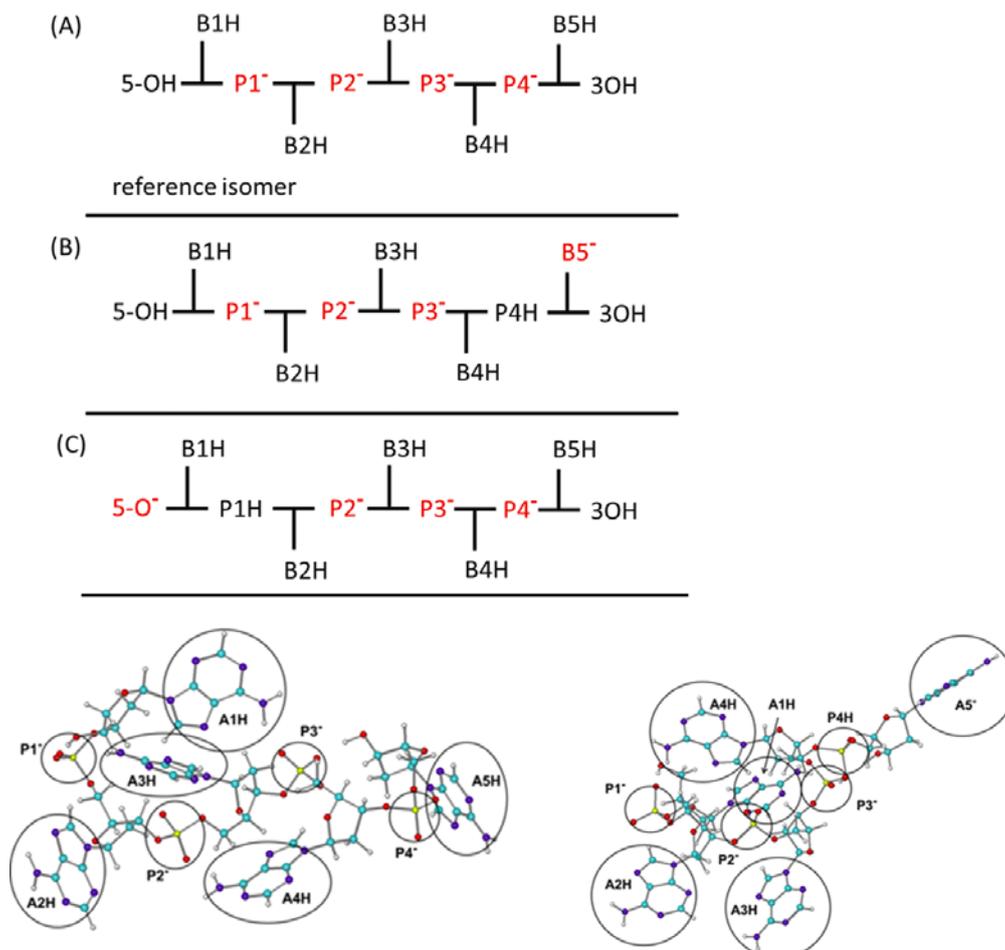


図7 脱プロトン化した核酸塩基(アデニン)5分子配列重合体(オリゴヌクレオチド)4価負イオン dA_5^{4-} の負電荷局在位置の違いによる模式的構造(上)と、半経験的理論計算から得られた(A)および(B)の幾何構造の例(下) [45]. リン酸基4か所(P1–P4)に負電荷が局在化した(A)に対して、リン酸基3か所と塩基部(B)および水酸基(C)に負電荷が局在化した異性体も想定される. 文献[45]より American Chemical Society の許可を得て転載. Copyright 2012 American Chemical Society.

方(1)が異性体(A), 遅い方(2)が異性体(B)または(C)と同定された. さらにそれぞれの異性体に対して得られた光電子スペクトルは, ピークのエネルギーが異なり, 2の方が低エネルギーにピークが観測された(図8右). この報告では, この結果と各異性体の負電荷局在位置との対応から, 詳しい光電子脱離過程が議論されている.

5. おわりに

イオン移動度分析法を用いた研究の適用例として, 異性体分離を行った後でさらに他の分子との衝突反応や分光法を適用して, 構造の違いによる性質の違いを明らかにするための研究を概観した. 具体例として, イオン-分子反応実験, 衝突誘起解離法, 光解離法, 光電子分光法を組み合わせた研究を取り上げ, 研究手法とそれによって得られた結果をまとめた.

イオン移動度分析法と, 反応や分光実験との組み合わせによって, 衝突断面積の実験結果と理論計算の比較から議論されてきた構造について, さらに詳細な情報を得られつつある. この手法を発展させて, 分離異性体毎のさまざまな物理・化学的性質を解明することが可能になると期待できる. 例えば, 金属酸化物などの触媒ナノ粒子の構造ごとの機能性を明らかにしたり, 溶液中の溶質分子の周りの溶媒和構造が溶媒分子数の増加とともにどのように変化していくのかをより多数分子が関与する領域にまで広げていくことも可能と考えられる. 特に, 多数分子からなる溶媒和クラスターの移動管法による異性体分離に対して赤外光解離を組み合わせることで, 生体内の分子の挙動に関する構造研究の発展が期待される.

なお, 本稿で紹介した直線型炭素クラスター正イオンの化学反応に関する研究は, 高橋開人博士(台湾原子分子科学研究所・助研究員)との共同研究の成果である. また, 炭素クラスターの解離に関する実験研究は, 東北大学・大学院生である堀紀聡君, 大滝智広君, 森山遼一君との共同研究の成果である. この場を借りて謝辞申し上げる.

参考文献

- [1] A. Laganowsky, E. Reading, T. M. Allison, M. B. Ulmschneider, M. T. Degiacomi, A. J. Baldwin, and C. V. Robinson, *Nature* **510**, 172 (2014).
- [2] M. T. Bowers, *Acc. Chem. Res.* **27**, 324 (1994).
- [3] P. Weis, *Int. J. Mass Spectrom.* **245**, 1 (2005).
- [4] J. L. Elkind and P. B. Armentrout, *J. Am. Chem. Soc.* **108**, 2765 (1986).
- [5] S. K. Loh, E. R. Fisher, L. Lian, R. H. Schultz, and P. B. Armentrout, *J. Phys. Chem.* **93**, 3159 (1989).
- [6] P. A. M. Van Koppen, P. R. Kemper, M. T. Bowers, *J. Am. Chem. Soc.* **114**, 1083 (1992).
- [7] P. A. M. Van Koppen, P. R. Kemper, M. T. Bowers, *J. Am. Chem. Soc.* **114**, 10941 (1992).
- [8] J. Gidden, P. A. M. van Koppen, and M. T. Bowers, *J. Am. Chem. Soc.* **119**, 3935 (1997).
- [9] P. A. M. van Koppen, M. T. Bowers, C. L. Haynes, and P. B. Armentrout, *J. Am. Chem. Soc.* **120**, 5704 (1998).
- [10] P. R. Kemper, M. T. Bowers, *J. Phys. Chem.* **95**, 5134 (1991).
- [11] W. S. Taylor, J. C. May, and A. S. Lasater, *J. Phys. Chem. A* **107**, 2209 (2003).
- [12] W. S. Taylor, C. C. Matthews, A. J. Hicks, K. G. Fancher, and L. C. Chen, *J. Phys. Chem. A* **116**, 943 (2012).
- [13] G. von Helden, M.-T. Hsu, N. Gotts, and M. T. Bowers, *J. Phys. Chem.* **97**, 8182 (1993).
- [14] R. R. Hudgins, M. Imai, and M. F. Jarrold; P. Dugourd, *J. Chem. Phys.* **111**, 7865 (1999).
- [15] K. Koyasu, T. Ohtaki, J. Bing, K. Takahashi, and F. Misaizu, to be submitted.
- [16] M. F. Jarrold and J. E. Bower, *J. Chem. Phys.* **96**, 9180 (1992).
- [17] F. W. McLafferty, D. A. Stauffer, S. Y. Loh, and C. Wesdemiotis, *J. Am. Soc. Mass Spectrom.* **10**, 1229 (1999).
- [18] C. S. Hoaglund-Hyzer, J. Li, and D. E. Clemmer, *Anal. Chem.* **72**, 2737 (2000).

- [19] J. B. Fenn, M. Mann, C. K. Meng, S. F. Wong, and C. M. Whitehouse, *Science* **246**, 64 (1989).
- [20] A. Wallace, *American Laboratory* **42**, 13 (2010).
- [21] H. E. Revercomb, E. A. Mason, *Anal. Chem.* **47**, 970 (1975).
- [22] W. C. Wiley and I. H. McLaren, *Rev. Sci. Instrum.* **26**, 1150 (1955).
- [23] B. A. Mamyrin, V. I. Karataev, D. V. Shmikk, and V. A. Zagulin, *Sov. Phys.-JETP* **37**, 45 (1973).
- [24] M. A. Seeterlin, P. R. Vlasak, D. J. Beussman, R. D. McLane, and C. G. Enke, *J. Am. Soc. Mass Spectrom.* **4**, 751 (1993).
- [25] D. J. Beussman, P. R. Vlasak, R. D. McLane, M. A. Seeterlin, C. G. Enke, *Anal. Chem.* **67**, 3952 (1995).
- [26] A. E. Giannakopoulos, B. Thomas, A. W. Colburn, D. J. Reynolds, E. N. Raptakis, A. A. Makarov, and P. J. Derrick, *Rev. Sci. Instrum.* **73**, 2115 (2002).
- [27] E. S. Baker, K. Tang, W. F. Danielson III, D. C. Prior, and R. D. Smith, *J. Am. Soc. Mass Spectrom.* **19**, 411 (2008).
- [28] C. Becker, F. A. Fernandez-Lima, K. J. Gillig, W. K. Russell, S. M. Cologna, and D. H. Russell, *J. Am. Soc. Mass Spectrom.* **20**, 907 (2009).
- [29] M. Zhou, C. Huang, and V. H. Wysocki, *Anal. Chem.* **84**, 6016 (2012).
- [30] S. M. Zucker, S. Lee, N. Webber, S. J. Valentine, J. P. Reilly, and D. E. Clemmer, *J. Am. Soc. Mass Spectrom.* **22**, 1477 (2011).
- [31] N. J. A. Coughlan, B. D. Adamson, K. J. Catani, U. Wille, and E. J. Bieske, *J. Phys. Chem. Lett.* **5**, 3195 (2014).
- [32] B. Bellina, J. M. Brown, J. Ujma, P. Murray, K. Giles, M. Morris, I. Compagnon, and P. E. Barran, *Analyst* **139**, 6348 (2014).
- [33] S. C. O'Brien, J. R. Heath, R. F. Curl, and R. E. Smalley, *J. Chem. Phys.* **88**, 220 (1988).
- [34] F. Misaizu, N. Hori, H. Tanaka, K. Komatsu, A. Furuya, and K. Ohno, *Eur. Phys. J. D* **52**, 59 (2009).
- [35] R. Moriyama, T. Ohtaki, J. Hosoya, K. Koyasu, and F. Misaizu, *Eur. Phys. J. D* **67**, 13 (2013).
- [36] K. Koyasu, T. Ohtaki, N. Hori, and F. Misaizu, *Chem. Phys. Lett.* **523**, 54 (2012).
- [37] L. A. Bloomfield, R. R. Freeman, and W. L. Brown, *Phys. Rev. Lett.* **54**, 2246 (1985).
- [38] Q.-L. Zhang, Y. Liu, R.F. Curl, F.K. Tittel, R.E. Smalley, *J. Chem. Phys.* **88**, 1670 (1988).
- [39] M. F. Jarrold and J. E. Bower, *J. Phys. Chem.* **92**, 5702 (1988).
- [40] S. Yang, K. J. Taylor, M. J. Craycraft, J. Conceicao, C. L. Pettiette, O. Cheshnovsky, and R. E. Smalley, *Chem. Phys. Lett.* **144**, 431 (1988).
- [41] H. Handschuh, G. Ganteför, B. Kessler, P. S. Bechthold, and W. Eberhardt, *Phys. Rev. Lett.* **74**, 1095 (1995).
- [42] D. W. Arnold, S. E. Bradforth, T. N. Kitsopoulos, D. M. Neumark, *J. Chem. Phys.* **95**, 8753 (1991).
- [43] R. Fromherz, G. Ganteför, and A. A. Shvartsburg, *Phys. Rev. Lett.* **89**, 083001 (2002).
- [44] M. Vonderach, O. T. Ehrler, P. Weis, and M. M. Kappes, *Anal. Chem.* **83**, 1108 (2011).
- [45] M. Vonderach, O. T. Ehrler, K. Matheis, P. Weis, and M. M. Kappes, *J. Am. Chem. Soc.* **134**, 7830 (2012).

テラヘルツ光の高強度化とその利用研究への展開

坪内雅明

日本原子力研究開発機構 関西光科学研究所 〒619-0215 京都府木津川市梅美台 8 丁目 1-7

tsubouchi.masaaki@jaea.go.jp

平成 27 年 1 月 14 日原稿受付

光と電波に挟まれた周波数領域にあるテラヘルツ光は「未踏領域」として長年その発生、検出手法の開発が進められてきた。近年の非線形光学に基づく波長変換技術の飛躍的な発達により、現在は比較的容易に高強度テラヘルツ光を発生させることが可能となり、その応用研究も急速に進められている。本稿では、テラヘルツ光の特性や基礎的なテラヘルツ光学を概観した後、高強度テラヘルツ光発生手法とその利用研究について筆者らの研究を交えて解説する。

1. はじめに

テラヘルツ ($1 \text{ THz} = 10^{12} \text{ Hz}$) 周波数帯の光は、その研究が開始された当初「遠赤外光」と呼ばれていた。近年の遠赤外領域における科学技術の急速な発展に伴い、本来周波数を表す用語であった「テラヘルツ」は、その周波数帯の光を指す用語となり、さらに当該周波数帯における科学領域全域を総称するキーワードとなってきた。これはナノ粒子科学の急速な発展に伴い、本来単位の接頭辞であった「ナノ」が「マイクロ」よりさらに微小なものの総称となったことに類似する。

テラヘルツ周波数帯域の電磁波は、電波と光に挟まれた周波数領域に位置する。電波と光はそれぞれの領域で独立に発生及び検出技術が進展してきたが、その中間領域であるテラヘルツ帯域においては双方の領域の技術を直接利用できないため、当該周波数領域は電磁波の「未踏領域」とされてきた。しかし近年、超短パルスレーザーの出現とそれに伴う非線形光学の進展により、実験室レベルで比較的容易に良質なテラヘルツ光を発生及び高感度検出することが可能となってきた。現在では、固体物性の解明、分光学的研究といった基礎科学だけでなく、テラヘルツイメージングを中心とした品質検査、セキュリティ等の応用科学の領域までテラヘルツ光の利用範囲は広がっている[1-6]。

テラヘルツ光の発生・検出に関する研究は当

初遠赤外分光から出発したが、近年は物性物理学の分野で急速に進展してきた。本稿では、分光学や原子衝突といった分子構造や反応素過程の研究とは異なる分野で進展してきた最新のテラヘルツ科学について、筆者の研究を交えて解説する。まず 2 章でテラヘルツ光の特性とその利用可能性について概説し、続いて 3 章で、現在主に利用されているテラヘルツ光の発生及び検出法を説明する。4 章ではテラヘルツ光の分子科学的利用について筆者の研究を基に解説し、続いて 5, 6 章では、現在テラヘルツ科学の中心課題の一つである高強度化について概説する。最後にまとめと今後の展望について述べる。

2. テラヘルツ光の特性

可視・赤外分光では分子の電子・振動運動、マイクロ波分光では回転運動が検出され(図 1)、分光学黎明期から分子構造や電子構造の決定、大気中や天体に存在する分子の定量観測等に応用されてきた。一方、その中間に位置するテラヘルツ周波数帯には、分子の低エネルギー振動(置換基の回転等の大振幅運動)、高エネルギー回転運動(小さな分子の回転、高温下での分子回転)、凝縮相における分子間振動やフォノン振動などが存在し、特に複雑系の分子運動を検出する手段としてテラヘルツ分光は期待されて

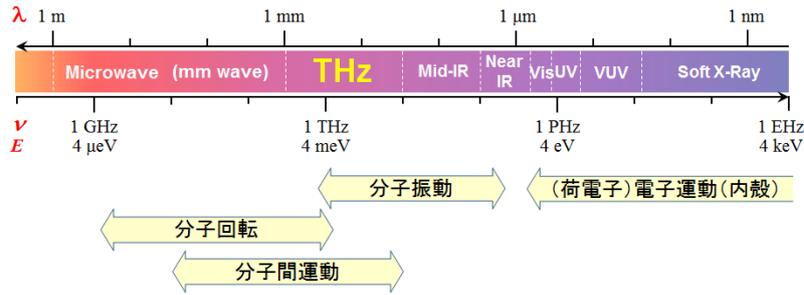


図 1: テラヘルツ周波数帯近傍の波長, 周波数, 光子エネルギーの関係, 及び対応する分子運動.

いる[4,6].

テラヘルツ周波数帯が指す周波数領域に明確な定義は存在しないが, 一般的にマイクロ波と中赤外光の間のギャップを埋める領域, 即ち 0.1 ~ 10 THz の領域を指すことが多い(図 1). 周波数 1 THz の光は波長 0.3 mm, 周期 1 ps の波であり, 光子としてはエネルギー 4.14 meV を有し, これは温度 48 K に相当する. この様に, テラヘルツ光は電波の下限にあたるサブミリ波の波長を有するため, マイクロ波分光等で培われた技術を直接利用することが難しい. また, 光子エネルギーが室温 (300 K) における熱エネルギーに比べ桁程度低いため, テラヘルツ光の発生及び検出過程において熱的攪乱の影響を強く受け, 光学分野で用いられている手法を応用することは容易ではない. これらの困難さがテラヘルツ科学の進展を遅らせる原因となっていた.

しかし次章以降に説明する近年のテラヘルツ光発生・検出技術の進歩に伴い, テラヘルツ光の応用範囲は急速に拡大している. 特にテラヘルツイメージングは, 近年最も発展したテラヘルツ科学の一つである. テラヘルツ光が金属に反射される一方プラスチックや紙及びセラミック等を透過する性質を用いた金属探知, 複雑な分子の低振動数モードの指紋スペクトルがテラヘルツ領域に現れることを用いた薬品探知など, 実用化に向けた研究が進められている. 現在テラヘルツ光の応用範囲は基礎から応用まで広がりを見せており, 高効率, 高感度, 高分解能を有する分光手段として今後の発展が期待されている.

3. テラヘルツ光の発生と検出

本章では, 近年のテラヘルツ科学の進展を支

えるテラヘルツ光の発生・検出技術について概説し, 次章以降のテラヘルツ光の利用研究の紹介につなげる.

3.1 テラヘルツ時間領域分光法

テラヘルツ周波数帯の分光は, 当初, 黒体放射光源を用いたフーリエ変換型分光器等を用いて行われていた[7]. 前述した様に 1 THz の光は温度 48 K に相当する. 計測の際に熱雑音の影響を抑えるために, 液体ヘリウム温度に冷却したボロメータを使用する必要があった.

1980 年代になり, レーザーが各大学, 研究機関に設置されると, 非線形光学に基づいた波長変換技術が急速に発展した. テラヘルツ科学の分野でも, レーザーを利用した「テラヘルツ時間領域分光法 (THz-TDS)」が開発され[8], 冷媒を必要としない常温での高感度なテラヘルツ分光技術として大きなブレイクスルーをもたらした. THz-TDS に基づいた分光及びイメージング装置は既に製品化されており, 現在では汎用的な分光技術の一つとなっている.

図 2 に THz-TDS 装置の概念図を示す. テラヘルツ発生器にフェムト秒パルス光を照射し, テ

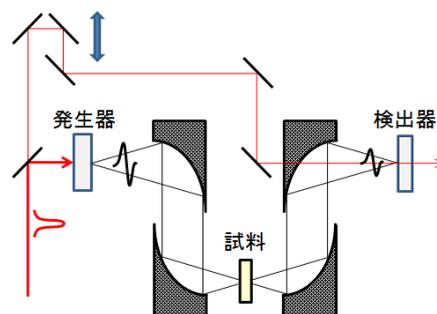


図 2: テラヘルツ時間領域分光装置の概念図.

ラヘルツパルスを発生させる(詳細は後述). 発生したテラヘルツ光は軸外し放物面鏡等で試料に集光し, 透過光を検出器に再度集光する. テラヘルツ光が検出器に与える変化を, テラヘルツ光照射に対する遅延時間を制御したフェムト秒パルス光を用いて観測することで, 間接的にテラヘルツ光の測定を行う. 本手法で実際測定するのはテラヘルツ光ではなく近赤外領域のフェムト秒パルス光であるため, 検出器のヘリウム温度冷却は必要とされず, 常温で高感度な観測が可能となる.

3.2 テラヘルツ光発生法 : 光整流法

当初 THz-TDS は光伝導アンテナを発生, 検出器として用いて構成され, 高速高感度なテラヘルツ分光器として広く用いられてきた. しかし, 光伝導アンテナは, 入力フェムト秒パルス光強度に対し出力テラヘルツ光強度が容易に飽和してしまうため, 強いテラヘルツ光の発生は望めない. そこで, 非線形光学結晶を用いた飽和しきい値の高いテラヘルツ光発生法(光整流法)の開発が進められてきた.

角周波数 ω , 複素振幅 $\tilde{E}(\omega)$ の電場を持つ光,

$$\tilde{E}(t) = \frac{\tilde{E}(\omega)e^{i\omega t} + \tilde{E}^*(\omega)e^{-i\omega t}}{2}, \quad (1)$$

を非線形媒質に入射した際, 二次の非線形分極,

$$P_{NL}(t) = 2d \tilde{E}(t)^2 = P^0 + \text{Re}(\tilde{P}^{2\omega} e^{i2\omega t}), \quad (2)$$

$$P^0 = d |\tilde{E}(\omega)|^2, \quad (3)$$

$$\tilde{P}^{2\omega} = d \tilde{E}(\omega)^2, \quad (4)$$

が誘起される. ここで d は二次の非線形光学定数を示す. 式(2)の右辺第 2 項は倍波発生 ($\omega + \omega$) を表す. テラヘルツ光発生過程で重要なのは第 1 項の光整流 ($\omega - \omega$) 過程である. 単色光の場合 $\omega - \omega = 0$ となりこの成分は直流とみなされる. 一方, 周波数幅の広いフェムト秒パルス光の場合, パルス内周波数成分 ω_1, ω_2 の差周波数が有意の値を持つため, 光整流過程により周波数 $\omega_1 - \omega_2$ で振動する電磁波が発生する. パルス幅 100 fs のレーザーのフーリエ限界周波数幅は約 4 THz であり, 市販されているフェ

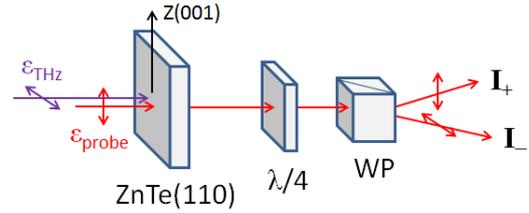


図 3: テラヘルツ波形観測装置の概念図. $\lambda/4$ は $\lambda/4$ 波長板, WP はウォラストン偏光子を示す.

ムト秒レーザーを用いれば, 光整流過程 ($\omega_1 - \omega_2 = \omega_{\text{THz}}$) によりテラヘルツ光の発生が可能となる.

二次の非線形光学過程である光整流の変換効率は光伝導アンテナほど高くないが, 出力強度は入力光強度に対して二次の応答を示すため, 入力光強度を高くすることにより高強度テラヘルツ光の発生が可能となる. 当初, 光整流法における代表的な非線形光学結晶として ZnTe が広く用いられてきた. ZnTe 結晶では, チタンサファイアレーザーから出力される波長 800 nm のフェムト秒パルス光とテラヘルツ光との間に位相整合が成立するため, 比較的容易にテラヘルツ光を発生させることができる[9].

3.3 テラヘルツ光検出法 : 電気光学サンプリング法

発生したテラヘルツパルス光の非冷却型検出法として電気光学効果を用いた観測が一般的に用いられている[10]. 非線形媒質に定常電場を与えた場合, 電気光学効果によって屈折率が変化する. 異方性媒質の場合, 最低次の電気光学効果は, 電場に対して線形なポッケルス効果として知られているが, 二軸性の複屈折結晶に対してポッケルス効果を誘起した場合, その結晶に入射した光の偏光回転度としてその効果は検出される.

図 3 に電気光学効果を用いたテラヘルツ波形観測装置の概念図を示す. 検出光として用いるフェムト秒パルス光の波長が 800 nm の場合は発生部と同じく ZnTe 結晶を用いる. ZnTe 結晶内でテラヘルツ光が誘起したポッケルス効果により偏光回転した検出光は, $\lambda/4$ 波長板を通過し, ウォラストン偏光子で偏光成分が分離された後, バランス検出器によって強度の差分 ($\Delta I = I_+ - I_-$)

が検出される. $\lambda/4$ 波長板の利用により ΔI は偏光回転度と比例関係を持つようになる. 偏光配置及び結晶の軸方向を図 3 に示したように設定したとき, 差分信号の強度は以下の式で表される[11],

$$\Delta I(t) = \frac{I_{pr}\omega_{pr}n_{pr}E_{THz}(t)r_{41}L}{c}. \quad (5)$$

ここで I_{pr} , ω_{pr} , n_{pr} はそれぞれ検出光の強度, 角周波数, 電気光学効果が無い場合の屈折率を示し, $E_{THz}(t)$ はテラヘルツ光の電場強度, r_{41} は電気光学係数, L は結晶長, c は真空中での光速度を示す. 式(5)が示す様に $\Delta I(t)$ はテラヘルツ光の光強度ではなく電場強度に比例する. 検出光としてフェムト秒パルス光を用いた場合, 周期 1 ps 程度でゆっくり振動するテラヘルツ光は検出光に対して定常電場とみなすことが可能である. 検出光のテラヘルツ光に対する遅延時間を掃引しながら偏光回転度を測定すれば, テラヘルツ光の電場強度の時間変化, 即ちテラヘルツ電場波形が得られる. 測定された波形を

フーリエ変換すれば複素スペクトルが得られる.

物質の複素屈折率を求める場合, 通常の透過, 反射スペクトル測定では, 広い周波数領域でのスペクトルの測定と, クラマース・クローニツヒの関係式による解析が必要である. 一方, THz-TDS では複素スペクトルが得られるため, 測定されたスペクトルから複素屈折率を直接求めることが可能となり, 非常に強力な分光手段となっている.

図 4 にテラヘルツ電場波形の測定例とフーリエ変換で得られた強度スペクトルを示す. 励起光及び検出光としては波長 800 nm, パルス幅 50 fs のチタンサファイアレーザーの出力を用い, 発生, 検出用結晶としては厚さ 1 mm, 0.5 mm の ZnTe 結晶をそれぞれ用いた. 図 4(a)に示すように, 光整流法を用いて発生させたテラヘルツ光はキャリアエンベロープ位相 (Carrier envelop phase: CEP) が固定されたモノサイクルに近いパルスとなっている. 測定された電場波形をフーリエ変換すると, 図 4(b)に示すテラヘルツ光スペクトルが得られ, 本装置で発生させたテラヘルツ光は中心周波数 1.2 THz, 帯域 < 2.5 THz であることがわかる. 大気中(湿度 25 %)で測定された電場波形にはテラヘルツパルスの後に長く続く短周期の振動が見られるが, 乾燥空気下で測定した場合には見られない. この振動は空気中の水蒸気がテラヘルツ光を吸収することにより生じる自由誘導減衰 (Free induction decay) に由来し, スペクトルには図 4(b)に示す様に吸収線として現れる.

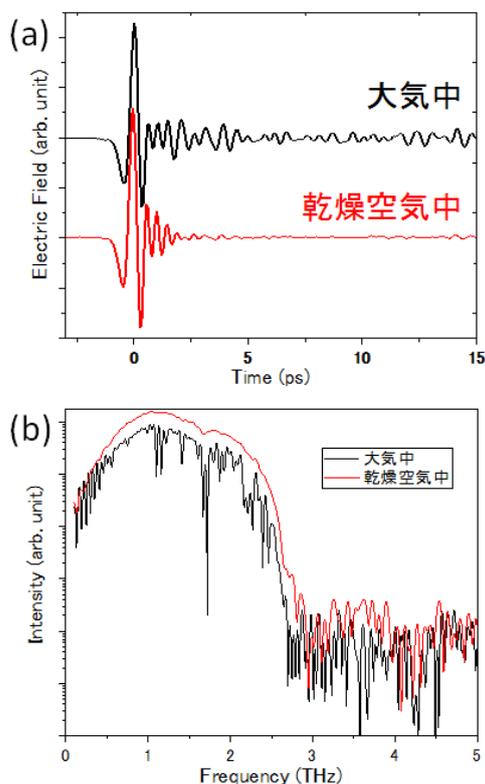


図 4: (a)テラヘルツ電場波形と, (b)フーリエ変換スペクトルの例. 厚さ 1 mm の ZnTe を用いて THz 光を発生させ, 大気中と乾燥空気中で測定した.

3.4 高強度テラヘルツ光の発生 : 波面傾斜法

前節で紹介した光伝導アンテナ, もしくは ZnTe 結晶を用いた光整流法では, pJ~nJ 程度のパルスエネルギーを持つテラヘルツ光の発生が可能である. これらの手法を用いて線形分光, イメージング等の観測技術が大きく発達してきた. 近年, テラヘルツ光による物質の観測に続き, より高強度のテラヘルツ光を用いた物質の制御に関する研究が提案されはじめ[12], それに向けた高強度テラヘルツ光発生装置の開発が行われている. 自由電子レーザーを用いた大出力テラヘルツ光発生も報告されているが[13,14], 実験室レベルでの高強度テラヘルツ光発生法とし

表 1: 光整流で用いられる各結晶の性質[16,17].

結晶	d (pm/V)	n_{THz}	$n_{800\text{nm}}^{gr}$	l_c (mm)	E_g (eV)	α_{THz} (cm^{-1})
ZnTe	68.5	3.17	3.13	3.75	2.26	1.3
GaP	24.8	3.34	3.67	0.455	2.27	0.2
sLiNbO ₃	168	4.96	2.25	0.0553	3.8	17

d: 波長 800 nm の励起光に対する二次の非線形光学定数. n_{THz} : 周波数 1 THz の光に対する屈折率. $n_{800\text{nm}}^{gr}$: 波長 800 nm の光に対する群屈折率. E_g : バンドギャップエネルギー. α_{THz} : 周波数 1 THz の光に対する吸収係数.

ては光整流法が現在最も有力な手法である.

光整流法において、非線形媒質として ZnTe 結晶を用いた場合、波長 800 nm のフェムト秒パルス光を用いたテラヘルツ光発生過程は、後述の位相整合が成立するため効率は高い. 一方、ZnTe のバンドギャップは 2.26 eV と低く、800 nm 光 (1.55 eV) 二光子により伝導帯へ励起される. この励起過程は同じ二次の非線形過程である光整流と競合するため、テラヘルツ光発生を抑制する. さらに、高強度のフェムト秒パルス光を照射した場合、伝導帯に生じた自由電子によるテラヘルツ光の吸収や反射、さらには多光子イオン化に伴う結晶の破壊が生じる. この様に、ZnTe 結晶を用いた光整流法では入射フェムト秒パルス光の強度に上限があり、高強度テラヘルツ光発生は望めない. この問題を克服するために、大口径化によるテラヘルツ光の高出力化を目指す試みも行われている[15]. しかし、大口径の結晶と大型レーザー装置が必須であるため、実験室レベルでの実用化は容易ではない.

表 1 に光整流で用いられる代表的な非線形光学結晶の物性値を示す[16,17]. ここまでの議論から、非線形光学定数が大きく、バンドギャップが大きな結晶がテラヘルツ光発生には望ましいが、LiNbO₃ 結晶(表中の s は stoichiometric: 定比組成を示す)は ZnTe と比べて非線形光学定数は 2.5 倍、バンドギャップは 1.7 倍であり、有力な非線形媒質の一つと考えられる. しかし LiNbO₃ では、800 nm 励起光を用いたテラヘルツ光発生における位相整合条件を満足しないため、テラヘルツ光発生効率は著しく低い.

ここで、光整流過程における位相整合条件について説明する. 励起光とテラヘルツ光が同軸方向に伝播する場合、位相整合条件として下式を満たす必要がある、

$$n_1 \omega_1 = n_2 \omega_2 + n_{\text{THz}} \omega_{\text{THz}} \quad (6)$$

ここで n_1 , n_2 は励起光パルス内の角周波数 ω_1 , ω_2 ($\omega_1 > \omega_2$) における屈折率を示し、 n_{THz} はテラヘルツ光の角周波数 ω_{THz} における屈折率を示す. 屈折率を角周波数 $\omega_0 = (\omega_1 + \omega_2)/2$ 近傍で、

$$n(\omega) = n(\omega_0) + (\omega - \omega_0) \frac{dn}{d\omega}, \quad (7)$$

と展開し、これを式(6)に代入すると、

$$n_{\text{THz}} = n(\omega_0) + \omega_0 \frac{dn}{d\omega}, \quad (8)$$

となる. 式(8)の右辺は角周波数 ω_0 における群屈折率 n^{gr} と等しく、光整流過程の位相整合条件は「テラヘルツ光の屈折率(位相速度)と励起光の群屈折率(群速度)が結晶内で等しいこと」と定義できる. しかし、実際の媒質中で厳密に式(8)が成立する事はないため、位相整合条件はコヒーレント長、

$$l_c = \frac{c}{2\nu_{\text{THz}} |n^{gr} - n_{\text{THz}}|}, \quad (9)$$

すなわち光学励起光とテラヘルツ光が、テラヘルツ光の半波長分の位相差が生じるまでに媒質を伝播する距離、を用いて評価される. ここで

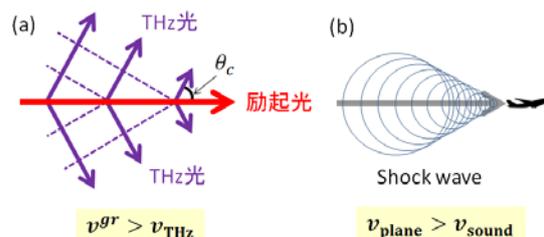


図 5: (a)テラヘルツ光のチェレンコフ放射, (b)航空機からの衝撃波.

ν_{THz} はテラヘルツ光の周波数を示す. 表 1 に, 800 nm 光と 1 THz 光との間のコヒーレント長を示す. LiNbO₃ は ZnTe に対して 1/68 のコヒーレント長しか持たないため, 通常の光整流の手法では高いテラヘルツ光発生効率は望めない.

LiNbO₃ 結晶のように励起光と発生テラヘルツ光の屈折率が大きく異なり, 励起光の速度に対して放射されるテラヘルツ光の速度が遅い場合, 図 5(a) に示す様にチェレンコフ放射と同様な波面を持つテラヘルツ光の放射が結晶内で生じる. これは図 5(b) に示す超音速ジェット機から発生する衝撃波と同様な現象である. テラヘルツ光は, 励起光の進行方向に対してチェレンコフ角,

$$\theta_c = \cos^{-1} \left(\frac{\nu_{\text{THz}}}{v^{gr}} \right) = \cos^{-1} \left(\frac{n^{gr}}{n_{\text{THz}}} \right), \quad (10)$$

をなす方向に放射される. LiNbO₃ 結晶に波長 800 nm の励起光を照射して 1 THz 光を得る場合, チェレンコフ角は 63° となりテラヘルツ光は励起光から大きく逸れた方向に放射される. この様にチェレンコフ放射したテラヘルツ光を集光し分光実験等に利用することは極めて困難である.

そこで Hebling らは「波面傾斜法」を開発して

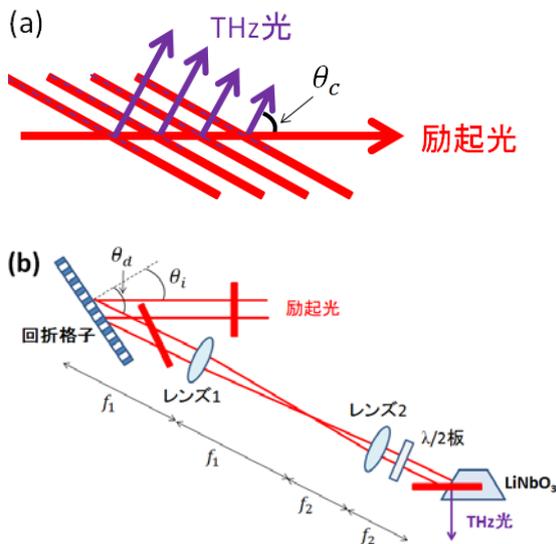


図 6: (a)波面傾斜法の概念図. (b)波面傾斜法の実験装置図[23]. 回折格子入射前の励起光の偏光は紙面水平方向であり, 結晶に入射する直前に $\lambda/2$ 板により垂直偏光に回転する. 発生したテラヘルツ光の偏光も紙面垂直方向である. LiNbO₃ 結晶は励起光入射面で紙面垂直方向が Z 軸, 水平方向が Y 軸となるようにカットされている.

LiNbO₃ 結晶に関する上記の問題を解決し, 劇的なテラヘルツ光発生効率の向上に成功した [18]. 本手法では図 6(a) に示す様に励起光の波面をチェレンコフ角だけ傾けることにより, 励起光の波面とテラヘルツ光の波面を揃え, 擬似的な位相整合条件を成立させる. また, 位相整合条件の成立する方向にのみ, 指向性のあるテラヘルツ光が発生されるため, 分光やイメージング実験等への利用が可能となる. 本手法は 2002 年に提案された後すぐ同グループにより実証され [19,20], その後 Nelson らによる最適化により, 2007 年には 10 Hz の繰り返し周波数で 10 μJ [21], 翌年に繰り返し 1 kHz で 3.3 μJ [22] の出力が実現され, ZnTe を用いた発生法に比べて飛躍的にテラヘルツ光出力が向上した. さらに Hirori らによって波面傾斜パルスの像転送光学系やテラヘルツ光の集光光学系の改良がなされ, 4 mJ の励起光照射により, エネルギー 3 μJ , 集光電場強度 1.2 MV/cm のテラヘルツ光出力が達成された [23].

波面傾斜法の実験装置図として, Hirori らの 4f レンズ配置を用いた光学系を図 6(b) に示す. 励起光を反射型回折格子に入射すると, 回折光は波面傾斜され, 傾斜波面は 4f レンズ光学系 (拡大率 $\beta = f_2/f_1$) により結晶内で傾斜角が式 (10) で計算されるチェレンコフ角となるようイメージ転送される. 結晶は図で示されるように頂角がチェレンコフ角のプリズム状として, 励起光, テラヘルツ光それぞれ界面を垂直入出射するようにし, フレネル損失が最小となるように設計されている.

現在では, LiNbO₃ 結晶を用いた光整流法は, 高強度テラヘルツ光発生法として広く用いられるようになり, 非線形テラヘルツ分光の研究を可能としてきた. また, 市販のテラヘルツ分光装置にも LiNbO₃ 結晶が組み込まれるようになり一般的な手法になりつつある本手法であるが, 以下に示す問題点に留意する必要がある.

一つ目は, LiNbO₃ 結晶がテラヘルツ光を強く吸収することである. 表 1 に各結晶の吸収係数を示す. LiNbO₃ 結晶の吸収係数は周波数 1 THz において $\alpha = 17 \text{ cm}^{-1}$ [24] と ZnTe に比べて 10 倍以上であり, 発生したテラヘルツ光は結晶内を

1.3 mm 伝播する間に強度が 1/10 に減衰してしまう。これは 7.4 THz に存在する強いフォノン吸収帯の影響である[25]。この問題を解決するために、結晶冷却によるフォノンバンドの高周波数シフトにより吸収の影響を軽減させる手法が提案されている[26]。二つ目は、同じフォノン吸収帯の影響により、強度の減衰だけでなく発生するテラヘルツ光の周波数帯域が 3 THz 以下に制限されてしまうことである。最後に、媒質が固体結晶であるため、励起光強度は多光子吸収による破壊しきい値に制限される問題もある。

以上の問題を克服するために、光整流の媒質として空気等の気体を用いたプラズマ発生法が提案されている[27]。気体を媒質とする事により、テラヘルツ光の吸収、励起光とテラヘルツ光との間の屈折率差による位相整合不一致、媒質のダメージ等を懸念することなく、高強度かつ広帯域なコヒーレントテラヘルツ光の発生が期待される。しかし、気体は等方媒質であるため、三次の非線形分極を誘起する必要がある。そこで、励起光の基本波と倍波を混合させた $2\omega - \omega - \omega = \omega_{\text{THz}}$ の過程を用いてテラヘルツ光を発生させる。三次の非線形効果による手法のため、LiNbO₃ 結晶を用いた光整流法を超える強度のテラヘルツ光発生は未だ報告されていないが、サブ 10 fs 励起光によるテラヘルツ光の超広帯域化[28]等が試みられており、プラズマ法も将来のテラヘルツ分光に欠かせない手法となると考えられる。

また、プラズマ法で発生する広帯域テラヘルツ光を検出する際、前述の ZnTe 結晶を用いた電気光学効果による観測法では、5.3 THz に存在するフォノン吸収[29]のため周波数帯域に制限が生じる。そこで、検出についても気体を媒質としたテラヘルツエアバリアス干渉検出法 (THz-ABCD 法) が考案され[30]、吸収や分散の影響のない優れた観測手法として開発が進み、既に検出装置として市販されている。

本章では広帯域テラヘルツパルス光源に絞って紹介したが、狭帯域波長可変高強度光源としては量子カスケードレーザー、もしくはパラメトリック発振や差周波発生法を用いた手法等の進展もめざましい。また計測手法としても、非冷却テラヘルツカメラが NEC 社等から市販されるなど、テ

ラヘルツ光画像の簡便かつ高速な測定も可能となってきた。

4. テラヘルツ光の利用：物質の状態を観る

THz-TDS 装置として、

1. フェムト秒レーザー発振器を励起光とした高繰り返し(80 MHz 程度)超高安定分光装置
2. エネルギー増幅された高強度フェムト秒パルス光を用いた低繰り返し(1 kHz 程度)高強度テラヘルツ光発生装置

がそれぞれ利用されている。前者は物質の定常状態の分光やテラヘルツイメージング等に広く応用されパッケージとして市販されている。一方後者は、高強度テラヘルツ光 (0.1~1 μJ) を用いた分光学的研究に応用可能である。また後者では、強いフェムト秒パルス光を 2 つに分離し、一方で物質を光励起し、もう一方で発生させたテラヘルツ光でその状態変化を実時間で検出する「光励起・テラヘルツ検出時間分解分光法」を用いた、物質の過渡状態の観測も可能となる[5,6]。本章では筆者の研究を交えながら、テラヘルツ光を用いた分光実験について概説する。

4.1 固体：光誘起キャリアの時間分解テラヘルツトモグラフィー

半導体が光を吸収して電子が伝導帯に励起され自由電子(キャリア)となる過程は、半導体と光との相互作用の最も基本的な過程であり、太陽電池の基礎過程として応用的にも重要である。伝導帯での光誘起キャリアのダイナミクスを観測する手段として、「光励起・テラヘルツ検出時間分解分光法」が近年用いられるようになった[6,31]。本手法では、キャリア誘起後の半導体にテラヘルツ光を照射し、透過もしくは反射したテラヘルツ光のスペクトルの測定からキャリアダイナミクスを検出する。電極等の接触型プローブを必要としない非接触法であるため、摂動を与えず正確なキャリア測定が可能な手法として非常に有望である。

本手法を用いる際、以下の式で表されるキャリアのプラズマ周波数近傍の周波数の光が、そのキャリアの検出光として最も敏感となる、

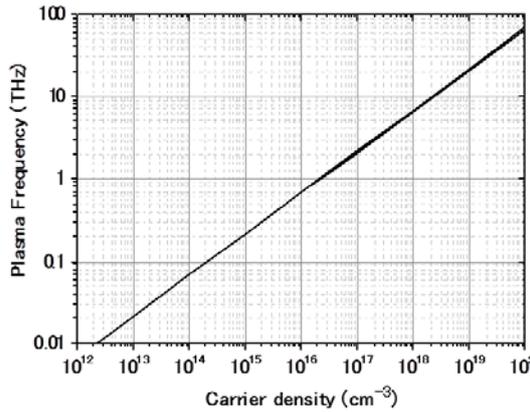


図7: シリコンのキャリア密度とプラズマ周波数との関係.

$$\nu_p = \sqrt{\frac{Ne^2}{\pi\epsilon_b m}}. \quad (11)$$

ここで N はキャリア密度, e は電気素量, ϵ_b は背景誘電率, m はキャリアの有効質量を示す. 図7にシリコンのキャリア密度とプラズマ周波数との関係を示す. キャリア密度 $N = 10^{15} \sim 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ の範囲でプラズマ周波数は $0.1 \sim 10 \text{ THz}$ となるため, この密度範囲に光誘起されたキャリアのダイナミクス, もしくはあらかじめドーパされたキャリアの密度分布等がテラヘルツ光によって観測され

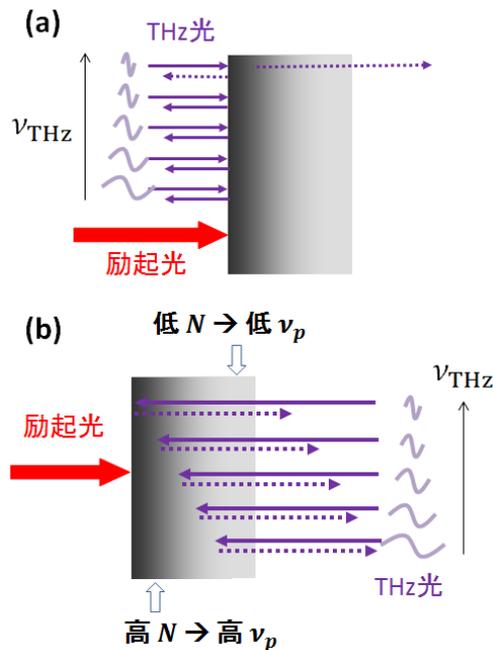


図8: 光ポンプ・テラヘルツ検出時間分解分光法概念図. (a)通常と同軸配置透過・反射分光. (b)本研究で用いた対向配置反射分光.

る.

通常のポンプ(励起)・プローブ(検出)分光法では, 図8(a)に示されるように, 励起光照射によりまず半導体結晶にキャリアを生成し, 続いて同軸方向からテラヘルツ光を照射してキャリアを検出する. 励起光とテラヘルツ光との照射遅延時間を掃引しながら, 透過もしくは反射テラヘルツ光スペクトルの時間変化を観測し, 光励起により生成されたキャリアのダイナミクスを解析する. 検出に用いるテラヘルツ光の周波数が半導体に生成したキャリアのプラズマ周波数近傍か高い場合, テラヘルツ光はキャリアにより吸収減衰されながら半導体を透過する. 一方, プラズマ周波数よりも低い周波数のテラヘルツ光はキャリア膜によりプラズマ反射されるため半導体内部には進入できない. この配置で透過テラヘルツ光を観測した場合, プラズマ周波数よりも低周波成分は全て反射され透過スペクトルに現れないため, 特にプラズマ周波数の高い高密度キャリアの観測には適さない. 一方, 反射光観測では, キャリア濃度が半導体内で一様な場合, キャリアによる反射スペクトルの変化から誘電関数等の解析が可能である. しかし通常光励起により生成するキャリア密度分布は照射面から深くなるに従い減衰する非一様分布である. そのため密度の高い表面でテラヘルツ光は反射してしまい, 半導体内部のキャリアに関する情報を得ることは難しい.

そこで筆者らは, Kadlec らの考案した対向配置を用いたポンプ・プローブ法[32]を用いて上記の問題の解決を試みた[33]. 本手法では, プラズマ周波数がキャリア密度に依存し, さらにテラヘルツ光の反射特性に強く関係することを用いて, 半導体内の非一様キャリア分布を三次元的に計測する. 図8(b)にその概要を示す. 高周波数のテラヘルツ光はプラズマ周波数が高い高密度キャリアの領域, すなわち表面付近まで到達し, 反射される. 一方, 低周波数の光は低いプラズマ周波数を持つキャリア密度の薄い深い領域で反射されてしまう. 従って, 高周波数成分は低周波数成分に比べて遅れて検出器に到達し, これは反射スペクトルでは高周波数成分の位相遅れとして観測される. その他, 反射光はキャリアによる吸収減衰も受ける. これらは, 複素反射スペク

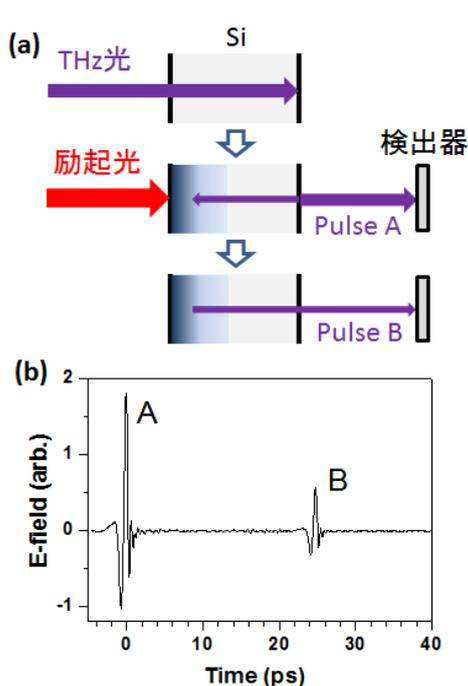


図 9: (a)時間分解テラヘルツモグラフィー法の概念図. (b)第一透過光(A)と第二透過光(B).

トルの光励起による位相シフトや反射率変化として観測されるが, THz-TDS 法では複素反射率変化は特別な数学的変換なしに観測結果から直接求められる.

図 8(b)に示した対向配置を実験的に容易に実現するために, 筆者らは図 9(a)に示す配置で観測を行った[33]. 通常のポンプ・プローブ法では先に励起光をサンプルに照射するが, 本手法ではまず検出テラヘルツ光を照射する. テラヘルツ光は左側の表面から試料に入射し, 右側の裏面に到達する. そこでフレネル反射により一部は再び左側の表面に戻り, その他の成分は大気中に透過しパルス A として検出器に到達する. 裏面反射した成分(パルス B)が再び表面に到達する前にテラヘルツ光と同軸に励起光を入射し, 表面近傍にキャリア膜を生成する. この時, 裏面反射したテラヘルツ光は図 8(b)と同じ対向配置でキャリアと相互作用し, キャリアによる吸収や反射の結果再度裏面に到達し検出器へと導かれる. 図 9(b)に, 励起光を照射しない場合に観測されたテラヘルツ光電場波形を示す. 本手法で着目する成分は遅れて到達する第二透過光(パルス B)であり, この成分が励起光照射により受ける変

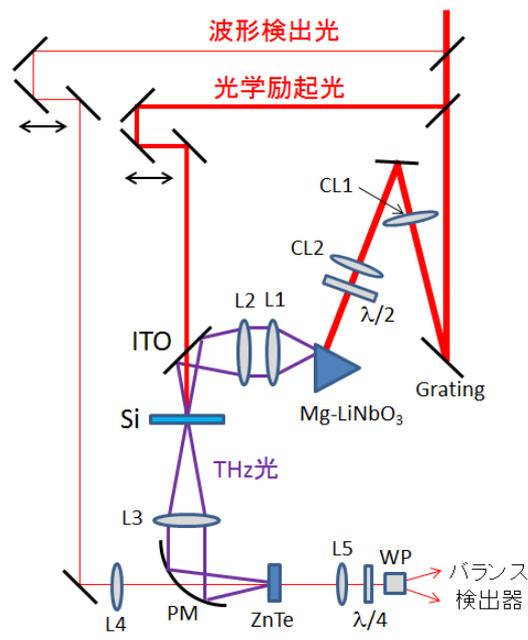


図 10: 実験装置図. Grating: 回折格子, CL1, CL2: シリンドリカルレンズ, $\lambda/2$, $\lambda/4$: 半波長, $1/4$ 波長板, ITO: ITO 膜付きガラス, L1, L2, L3: Tsurupica レンズ, L4, L5: 石英レンズ, PM: 軸外し放物面鏡, WP: ウォラストンプリズム.

化を観測し, 三次元的なキャリア密度分布やその動的変化を検出する. この様に, 裏面側から三次元的なキャリア分布が観測されるため, 本手法を「テラヘルツモグラフィー法」と命名した.

図 10 に本手法で用いた実験装置図を示す. チタンサファイアレーザー再生増幅器からの波長 800 nm, パルス幅 120 fs, 強度 0.8 mJ, 繰り返し 1 kHz のパルス光を, テラヘルツ光発生用, 光学励起用, 波形検出用の三つに分けた. テラヘルツ光(スペクトル帯域 0.2~2 THz)は波面傾斜法により発生させ, サンプルである高抵抗シリコン結晶上で直径 2 mm 以下に集光させ, その後軸外し放物面鏡で波形検出用の ZnTe 結晶(厚さ 1 mm)に集光した. テラヘルツ光用のレンズとしてパックス社から市販されている Tsurupica レンズを用いた. 光学励起光は時間遅延ステージを経由させた後, ITO (indium-tin-oxide) 膜付きガラスを透過してシリコンに照射した. ITO 膜はテラヘルツ光を反射し可視~近赤外光を透過する伝導膜であり[34], 携帯電話のディスプレイ等に用いられている. テラヘルツ光波形は前述の電気光学効果により測定した. 装置全体は乾燥空気下に置かれ, 水蒸気によるテラヘルツ光の吸収

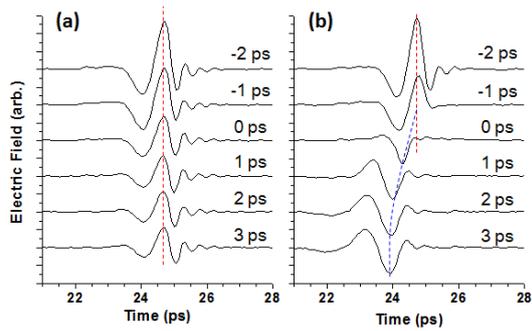


図 11: 第二透過テラヘルツ光(パルス B)波形の時間変化. (a) 表面キャリア密度 $N = 1.5 \times 10^{16} \text{cm}^{-3}$, (b) $N = 1.0 \times 10^{18} \text{cm}^{-3}$ で観測された波形を示す. 波形の右に挿入した時間は励起光と第二透過光が表面で出会う時間を 0 ps とした時の第二透過光の遅延時間を示す.

を抑えた.

図 11 に観測されたテラヘルツ波形(パルス B)の時間変化を示す. 励起光強度が弱くキャリア密度が低い場合(表面キャリア密度 $N = 1.5 \times 10^{16} \text{cm}^{-3}$), テラヘルツ光はキャリア膜により吸収されるが時間的なシフト等は見られなかった(図 11(a)). 一方, 励起光強度を強くしキャリア密度を高くした場合 ($N = 1.0 \times 10^{18} \text{cm}^{-3}$), 表面のキャリア膜と相互作用後テラヘルツ光の位相が正負反転する(図中の赤い点線から青い点線へ)と共に時間的に前方にシフトした(図 11(b)). 位相の反転は, 表面が高密度キャリア膜となることでテラヘルツ光にとって金属化し, シリコン・空気界面での自由端反射からシリコン・金属界面での固定端反射となったことにより, 反射テラヘルツ光の位相が π 反転するために生じる. また時間的な前方シフトは, 励起光がシリコン内部に進入し, プラズマ反射の臨界キャリア密度となる深さが時間と共に深くなることによってテラヘルツ光が表面から遠い位置で反射されるようになり, 光学距離が短くなるために生じる. 表面キャリア密度 $N = 1.0 \times 10^{18} \text{cm}^{-3}$ での時間シフトは $t = 0.8 \text{ps}$ であり, シリコン結晶における 1 THz での屈折率 $n_{\text{THz}}^{\text{Si}} = 3.42$ [35] を考慮すると, テラヘルツ光にとっての臨界キャリア密度となる深さは $d = tc/2n_{\text{THz}}^{\text{Si}} = 35 \mu\text{m}$ と計算される.

光誘起キャリアとテラヘルツ光との相互作用をより定量的に理解するために, 図 11 に示された波形をフーリエ変換して複素スペクトル $E(\nu) =$

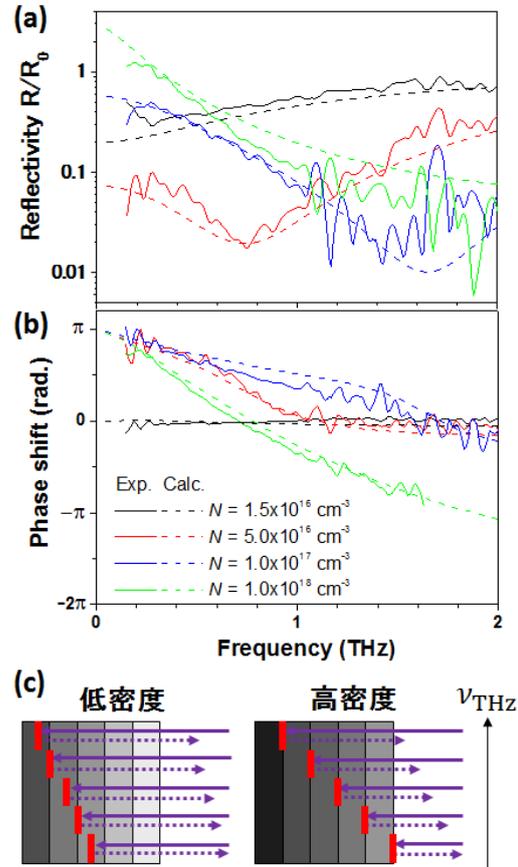


図 12: 第二透過テラヘルツ光の(a)反射率変化, (b)位相シフト, のキャリア密度依存性. 実線は実測値, 破線は計算値を示す. (c)位相シフトのキャリア密度依存性の説明図.

$I(\nu) \exp\{i\phi(\nu)\}$ を計算し, キャリアとの相互作用前(負の遅延時間)と後(正の遅延時間)の複素スペクトル $E(\nu)_0, E(\nu)$ から, 反射率変化 $R/R_0 = I(\nu)/I(\nu)_0$ と位相シフト $\Delta\phi = \phi(\nu) - \phi(\nu)_0$ の周波数依存性を求めた. 結果を図 12(a), (b)にそれぞれ示す. 反射率変化が極小となる周波数がキャリア密度上昇とともに高周波数側にシフトしており, これは過去に中赤外光を検出光として $N = 10^{19} \sim 10^{20} \text{cm}^{-3}$ のキャリア密度で行われた実験結果[36]と定性的に一致する. 位相シフトについては, キャリア密度 $N = 1.5 \times 10^{16} \text{cm}^{-3}$ ではほとんど見られなかったが, $N = 5.0 \times 10^{16} \text{cm}^{-3}$ より高密度になると低周波数領域で金属化による π シフトが見られた. また, 位相シフトの周波数依存性がキャリア密度の上昇と共に強くなる傾向があることがわかった. 位相シフトの実験結果については図 12(c)によって定性的に説明される. シリコンに波長 800 nm 光を照

射した場合の侵入長は $D^* = 10 \mu\text{m}$ [37]と強度によらず一定であるため、表面キャリア密度が高い場合は密度勾配が大きくなる。そのためテラヘルツ光の高周波数成分と低周波成分が反射される深さの差が大きくなり、結果として図 12(b)に示されるように位相シフトの周波数依存性が強くなる。しかし、密度 $N = 1.0 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ での位相シフトの周波数依存性は $N = 5.0 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$ のときより弱く(図 12(b))、上記の単純な描像だけでは説明できない。そこで数値計算に基づいた解析を試みた。

観測された反射率変化と位相シフトには、キャリアの深さ方向の密度分布とその時間変化の情報が含まれる。ここでは実験結果から直接密度分布を導くのではなく、密度分布を仮定した計算結果が実験結果を再現するような解析を試みる。励起光がシリコンによって吸収される際、その強度は侵入長に対して指数関数的に減衰する。キャリア密度は励起光侵入時の各深さでの励起光強度に比例するため、密度も下式の様に指数関数的減衰をすると考えられる、

$$N(z) = N \exp(-z/D^*). \quad (12)$$

ここで z は表面からの距離、 N は表面キャリア密度を表す。このキャリア密度分布を仮定すると、誘電関数の表面からの距離依存性は Drude モデルを用いて下式の様に表せる、

$$\begin{aligned} \tilde{\epsilon}(\omega, z) &= \epsilon_b \left\{ 1 - \frac{\omega_p(z)^2}{\omega(\omega + i\tau^{-1})} \right\} \\ &= \epsilon_b - \frac{4\pi N e^2 \exp(-z/D^*)}{m\omega(\omega + i\tau^{-1})}. \end{aligned} \quad (13)$$

ここで τ はプラズマの緩和時間を示す。式(13)の様な非一様誘電関数を持つ媒質について Maxwell 方程式を解析的に解くことにより、入射テラヘルツ光の反射率変化及び位相シフトの周波数依存性を計算することができる[33]。計算結果を図 12(a), (b)の破線で示す。計算には緩和時間 $\tau = 100 \text{ fs}$ [38], 侵入長 $D^* = 10 \mu\text{m}$, 有効キャリア質量 $m = 0.16m_e$ (m_e は自由電子の質量)を用いた。計算結果は全キャリア密度においてよく実験結果を再現し、計算で仮定した指数関数的キャリア密度分布や文献から採用した物

理量に大きな誤りがないことが分かった。

4.2 液体：水素結合ネットワークに対するイオン効果

水などの極性分子液体におけるテラヘルツ分光において誘電緩和は最も重要であり、誘電緩和スペクトルの測定及び解析によって液相のダイナミクスが検討されることが多い。誘電緩和とは電界を印加した際に生じる誘電分極が分子質量やその他要因により遅れて生じる現象であり、マイクロ波からテラヘルツ領域にかけては配向分極による誘電緩和が観測される。

水の誘電緩和スペクトルはマイクロ波分光や遠赤外分光及びラマン分光により詳細な測定が行われ、水素結合ネットワークの誘電緩和への影響を中心に議論されてきた[39,40]。近年、THz-TDS によりこれまで未測定であったテラヘルツ領域での詳細な観測も行われ[41], 1 GHz ~ 10 THz と 4 桁の周波数領域にわたって誘電緩和スペクトルが得られた。スペクトルには、遅い緩和成分(τ_1)、速い緩和成分(τ_2)、分子間振動(γ_S)、分子間秤動(γ_L)の 4 成分がそれぞれ 20 GHz, 1 THz, 5 THz, 15 THz をピークとする周波数領域に現れている。遅い緩和成分は水素結合ネットワーク内の分子の誘電緩和に対応し、マイクロ波分光で測定されていた。一方、速い緩和成分はテラヘルツ分光により存在が確認され[42,43]、水素結合ネットワークの結合の切り替わりによって生じる緩く結合された水分子の緩和に由来する成分であると結論づけられている[41]。

テラヘルツ分光を水溶液に適用する場合、溶質が誘電緩和スペクトルに与える変化量の測定がまず考えられる。この時、以下のような克服すべき問題点が存在する。

① 誘電緩和スペクトルの変化量は微小

バルク量である誘電緩和スペクトルに対し、その溶質による変化を測定する場合、一般にその変化量は微小である。そのため 1 mol/L 程度の濃い水溶液が必要となり、高濃度イオン水溶液等では可能であるが、タンパク質等の低濃度サンプルの使用、光誘起反応等による希薄量生成物の与える影響等を測定することは困難である。

② 水による強いテラヘルツ光の吸収

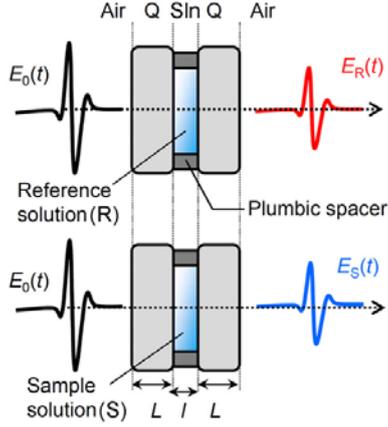


図 13: 水溶液のテラヘルツ分光に用いるサンプルセルの概略図. L は窓の厚み, l はサンプルの厚みを示す. (Reprinted with permission from ref.[45] Copyright 2014, Elsevier B.V.)

水は 1 THz で $\alpha = 250 \text{ cm}^{-1}$ と大きな吸収係数を持つため[44], 水溶液サンプルの厚みは $100 \text{ }\mu\text{m}$ 程度と薄くする必要がある. そのため微少な溶質効果の検出には高安定高感度な分光手法が必要となる.

③ サンプルを保持する窓の存在

窓の存在により, 図 13 に示すように二つの固液界面と二つの気固界面によるフレネル反射が生じると共に, 窓材によるテラヘルツ光の吸収分散等を考慮する必要が生じる. そのため測定結果から誘電緩和スペクトルを求めるために後述する解析が必要となる.

以上の困難にも関わらず, 水溶液へのテラヘルツ分光の適用は, 水素結合ネットワークへの溶質分子の影響を精査するには必須であり, 魅力的な研究対象である. そこで筆者らはイオンが水素結合ネットワークに与える影響を THz-TDS を用いて精査し, 特に速い緩和成分 (τ_2) について詳細な解析を行った[45].

イオンが水素結合ネットワークに与える影響について, 1957 年に Frank と Wen によってモデルが提唱されている[46]. イオン近傍の水分子 (Region A) はイオンに強く束縛されて電場に対する応答が遅くなる一方, 比較的近傍であるが Region A の外側に存在する水分子 (Region B) は逆に構造崩壊効果 (structure breaking effect) を受けて水素結合からの束縛が弱まり応答が速くなる, とモデルは予測している. この水和モデ

ルは Samoilov による理論的検討[47], Chong と Hirata による数値計算[48], さらに数多くの実験的検証を基に議論が重ねられ, 既に Region A の水和構造については精査されている[49,50]. しかし Region B については半世紀経った現在でも未だに結論は得られておらず, 近年 THz-TDS を用いた構造崩壊効果に関する新たな検証が始められている[51-54].

テラヘルツ領域で観測される水の速い緩和成分 (τ_2) は緩く結合された水分子の緩和成分であり, もしイオン水溶液の構造崩壊効果が存在するならば, この成分に影響を与えるはずである. そこで筆者らはイオン種, イオン濃度を変えながら誘電緩和スペクトルの速い緩和成分 (τ_2) を詳細に測定し, 構造崩壊効果について検討を行った.

まず誘電緩和スペクトルの測定及び解析法について説明する. 図 13 に示すように, 参照セル (純水) とイオン水溶液セルを用意し, それぞれの透過テラヘルツ光波形を測定して下式で表される複素スペクトル $\tilde{E}_R(\nu)$, $\tilde{E}_S(\nu)$ を得る,

$$\begin{aligned} \tilde{E}_R(\nu) = & \tilde{E}_0(\nu) \frac{2}{1 + \tilde{n}_Q(\nu)} \frac{2\tilde{n}_Q(\nu)}{\tilde{n}_Q(\nu) + \tilde{n}_R(\nu)} \\ & \times \frac{2\tilde{n}_R(\nu)}{\tilde{n}_R(\nu) + \tilde{n}_Q(\nu)} \frac{2\tilde{n}_Q(\nu)}{\tilde{n}_Q(\nu) + 1} \\ & \times \exp\left\{-i \frac{2\pi\nu\tilde{n}_R(\nu)l}{c}\right\} \exp\left\{-i \frac{4\pi\nu\tilde{n}_Q(\nu)L}{c}\right\}, \end{aligned} \quad (14)$$

$$\begin{aligned} \tilde{E}_S(\nu) = & \tilde{E}_0(\nu) \frac{2}{1 + \tilde{n}_Q(\nu)} \frac{2\tilde{n}_Q(\nu)}{\tilde{n}_Q(\nu) + \tilde{n}_S(\nu)} \\ & \times \frac{2\tilde{n}_S(\nu)}{\tilde{n}_S(\nu) + \tilde{n}_Q(\nu)} \frac{2\tilde{n}_Q(\nu)}{\tilde{n}_Q(\nu) + 1} \\ & \times \exp\left\{-i \frac{2\pi\nu\tilde{n}_S(\nu)l}{c}\right\} \exp\left\{-i \frac{4\pi\nu\tilde{n}_Q(\nu)L}{c}\right\}. \end{aligned} \quad (15)$$

ここで, $\tilde{E}_0(\nu)$ は入射テラヘルツ光の複素スペクトル, $\tilde{n}_i(\nu) = n_i(\nu) - ik_i(\nu)$ は複素屈折率, $n_i(\nu)$ 及び $k_i(\nu)$ はそれぞれ通常の屈折率と減衰係数を示す. 添え字の Q, R, S はそれぞれ石英窓, 参照溶液, サンプル溶液を示す. 溶液と石英窓の厚さはそれぞれ l , L である. 式(14), (15)では, サンプル厚 (0.1 mm) に対して窓厚 (1 mm) は充分厚いと仮定して, 石英窓内部でのテ

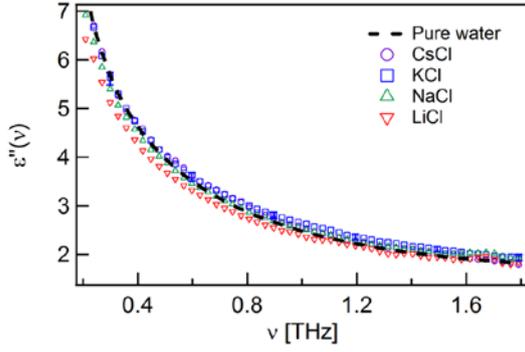


図 14: 誘電関数の虚部の溶解イオン依存性. 純水のスペクトル(破線)と比較するために, 各スペクトルからイオン伝導項に由来する効果を引いている. イオン濃度は 1 mol/L である. (Reprinted with permission from ref.[45]. Copyright 2014, Elsevier B.V.)

ラヘルツ光の多重反射の効果は無視した. また水によるテラヘルツ光の吸収が強いため, 溶液内での多重反射も無視した. 以上の式を用いて複素スペクトル比を計算すると,

$$\frac{\tilde{E}_S(\nu)}{\tilde{E}_R(\nu)} = \frac{\tilde{n}_S(\nu) \left\{ \tilde{n}_Q(\nu) + \tilde{n}_R(\nu) \right\}^2}{\tilde{n}_R(\nu) \left\{ \tilde{n}_Q(\nu) + \tilde{n}_S(\nu) \right\}} \times \exp \left[-i \frac{2\pi\nu \{ \tilde{n}_S(\nu) - \tilde{n}_R(\nu) \} l}{c} \right], \quad (16)$$

となる. 純水[44], 及び石英[55]の複素屈折率の文献値を用いればイオン水溶液の複素屈折率 $\tilde{n}_S(\nu)$ は $\tilde{E}_S(\nu)/\tilde{E}_R(\nu)$ の測定から得られ, 複素誘電関数

$$\tilde{\epsilon}_S(\nu) = \epsilon'_S(\nu) + i\epsilon''_S(\nu) = \{ \tilde{n}_S(\nu) \}^2, \quad (17)$$

が求まる. 虚部 $\epsilon''_S(\nu)$ は吸収スペクトルに相当し, 本研究では虚部項を用いて議論する.

図 14 に複素誘電関数の測定結果を示す. 陰イオンを Cl⁻ と共通にして陽イオンを変えて測定したところ, 陽イオンサイズが小さくなるに従って低周波数領域の $\epsilon''(\nu)$ の値も減少することがわかった. これは Region A における水和効果で説明されている[56,57]. イオンサイズが小さいほどイオン近傍での電荷密度が高くなり, その静電場により回転運動が束縛される水の割合が高くなる. 従って, 電場に対する配向分極の応答がイオンサイズの減少と共に小さくなり, 誘電緩和に由来する吸収が純水の値から減少していく.

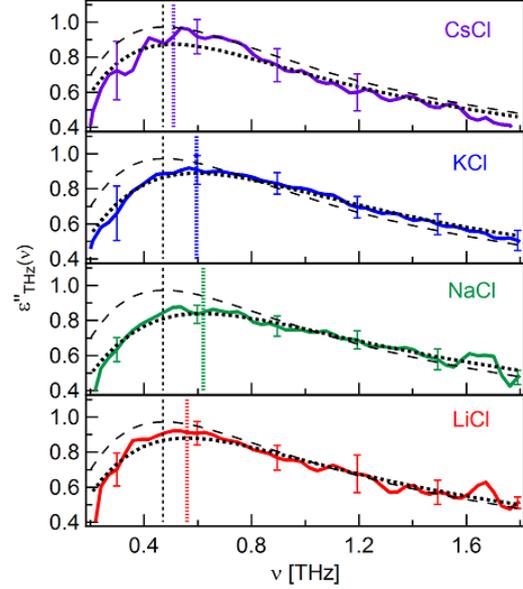


図 15: 速い緩和成分の誘電緩和スペクトル(イオン濃度 1 mol/L). 実線は実験値, 濃い点線は Debye モデルによるフィット結果, 破線は純水のスペクトルを示す. 垂直の点線は各スペクトルのピーク周波数を示す. (Reprinted with permission from ref.[45]. Copyright 2014, Elsevier B.V.)

一方, 高周波数領域では, イオン水溶液の $\epsilon''(\nu)$ の値は純水より大きくなる. これは Region A における水和効果では説明できず, Region B における構造崩壊効果の影響が考えられる. そこで図 14 に示された誘電緩和スペクトルを先に示した 4 つの成分に分離し, 速い緩和成分に関する誘電緩和スペクトル $\epsilon''_{\text{THz}}(\nu)$ を抽出した(図 15). 純水に比べてイオン水溶液の速い緩和成分のスペクトル強度が減少しているが, これはイオンが溶けたことにより Region A で束縛される水分子が発生した分, 速い緩和を示す緩く水素結合した成分が減少したためである. ピーク周波数を見ると, 全てのイオン水溶液において純水より高周波数側にシフトしている. 各スペクトルを Debye モデル[58,59]

$$\epsilon''_{\text{THz}}(\nu) = \frac{S_2}{1 + 2i\pi\nu\tau_2}, \quad (18)$$

でフィットしたところ, 図 15 に示されるように実験結果をよく再現し, 緩和時間 $\tau_2 = 0.26 \sim 0.31$ ps を得た. これは純水の速い緩和時間 $\tau_2 = 0.34$ ps に比べて速く, 溶解イオンにより水分子の再配向が促進されていることを示し,

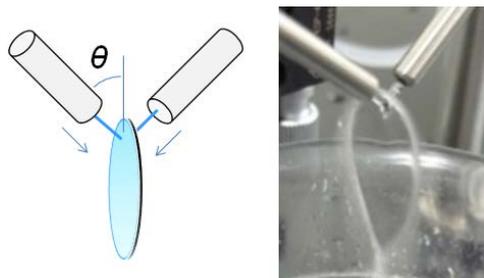


図 16: 膜厚可変交差型液膜ジェットノズル. ジェットの交差角により生成する液膜の膜厚を変化させることが可能である.

構造崩壊効果の存在を示唆している.

この様に, THz-TDS を用いた観測から, イオン水溶液におけるイオン効果について詳細な議論が可能となってきた. 今後, イオン水溶液以外の系に本手法を適用していくためには, THz-TDS の高感度化を進めると共に新規測定手法の開発が求められる. また, 液相における光誘起反応へのテラヘルツ分光の適用も興味ある対象であるが, 光誘起による誘電関数の時間変化観測については先に述べた困難さにより報告されていない. 液体ヘキサンにおける光誘起キャリアダイナミクスの時間分解測定といった固体での手法を適用した例は報告されているが[60], 今後, 液相におけるテラヘルツ検出時間分解測定の応用が広がることを期待したい.

先に述べたサンプルを保持する窓材の問題については, 最近筆者らが開発した「膜厚可変交差型液膜ジェットノズル」により, 窓材を用いないテラヘルツ分光が可能となっている(図 16)[61]. 本ノズルでは 50~120 μm の膜厚の範囲で安定な液膜生成に成功している. 液膜の使用により, 誘電関数の解析から窓材の影響を除去することができると共に, 高強度の光励起光照射による窓材の損傷を考慮する必要がなくなり, 適用可能な実験の範囲が広がると期待される.

5. 高強度テラヘルツ光の利用: 物質の制御に向けて

前章ではテラヘルツ光を用いた物質の「観測」について説明した. 近年発生可能なテラヘルツ光強度が上昇して 0.1~1 MV/cm の電場強度が比較的容易に得られるようになり, テラヘルツ光を用いた物質の「制御」に向けた研究が始められ

ている[12].

高強度テラヘルツ光による制御には二つの側面がある. 一つは, 回転遷移や半導体のバンド間遷移などと共鳴する強いテラヘルツ光の照射によって非摂動論的な相互作用を誘起し, 物質の状態を制御する手法である. 例えば, 分子の回転遷移と共鳴する強いテラヘルツ光を気体試料に照射した場合, 回転の多段階遷移が誘起され分子軸のテラヘルツ電場方向への配向が生じる. これまで高強度近赤外光を用いた多段階ラマン遷移による分子軸整列実験が多く行われてきた[62]. しかしラマン遷移を用いる手法では, 光の偏光方向に対する分子軸角度 θ の分布を $I(\theta) = \sum_n P_n(\cos\theta)$ とルジャンドル展開した場合に奇数次の項は現れない. そのため, 偶数次のみで表される分子軸整列 (Alignment) は生成されるが, 電場方向の上下も区別する分子軸配向 (orientation) は奇数次も含むため生じない. 一方, 共鳴双極子遷移を用いるテラヘルツ光照射の手法では分子軸配向も実現されるため, 化学反応の三次元的ダイナミクスの解明や制御につながると考えられる. 現在, OCS[63,64] や HBr[65,66] 分子を用いた配向実験が既の実現され, 特に後者ではクーロン爆発イオン画像観測により分子軸配向の観測にも成功している. また, 有機結晶のテラヘルツ大振幅運動の誘起[67], 半導体のバンド間遷移をテラヘルツ光で強く励起したテラヘルツ励起・テラヘルツ検出時間分解分光[68,69]等についても報告されている.

高強度テラヘルツ光のもう一つの側面は, 非常に強い準静的電場が達成されることである. ピコ秒程度の周期でゆっくり振動するテラヘルツ光の電場は, より高速で運動する分子や固体内電子にとっては高強度準静的電場として感じられる. 1 MV/cm 程度の電場を印加する場合, 通常放電等の影響で非常に困難であるが, 現在のテラヘルツ光技術を用いれば比較的容易に達成される. このような強いテラヘルツ準静電場による液体のカー効果[70]や半導体のバンド端近傍における Franz-Keldysh (FK) 効果 (強い電場下でバンド端より低エネルギー側で光吸収が起こる現象)[71]等の誘起は既に観測されており, さらに強電場がゆっくり振動することに起因する動的

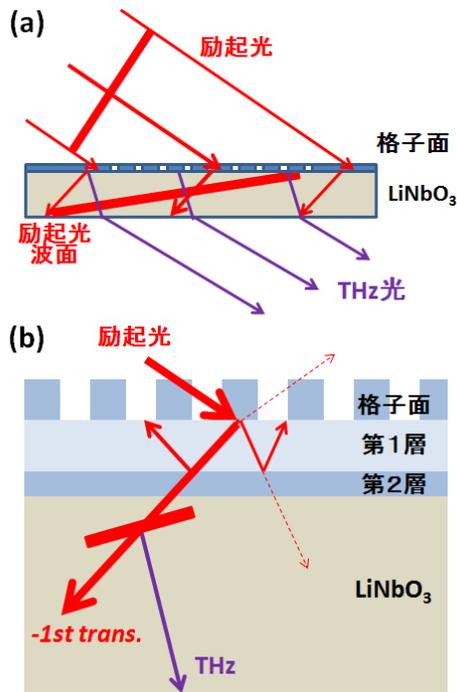


図 17: (a)Contact grating 法 の 概 念 図 . (b)Fabry-Perot 型 Contact grating 法 の 概 念 図 .

FK 効果の観測も報告されている[72,73].

6. テラヘルツ光の超高強度化を目指した新規デバイスの開発

テラヘルツ光による物質制御やテラヘルツイメージングの高速化のために高効率、高強度テラヘルツ光発生の研究が現在も進められている。Hebling らによる理論的検討により[17,26], 波長 $> 1 \mu\text{m}$, パルス幅 $500 \text{ fs} \sim 1 \text{ ps}$ の励起光の使用が最適であり, さらにフォノン吸収を低減するために結晶冷却が効果的であることが示唆されている。筆者らの研究グループでは, 前述した条件を満たす励起光源として高強度 Yb:YAG レーザシステム(波長 1030 nm , パルス幅 1.3 ps)を構築した。以降はこの励起光条件における高強度テラヘルツ光発生について議論する。

高強度励起光を使用する際, 非線形光学結晶の破損や多光子励起が生じることを防ぐために, 光学系の大口径化が必要となる。3.4 節で紹介した波面傾斜法では, 回折格子により傾斜させた波面を $4f$ レンズ系で LiNbO₃ 結晶にイメージ転送するため, ビーム径が大きくなると周辺部

でイメージの歪みが生じ, 効率的なテラヘルツ光発生が期待できなくなる[17]。またプリズム状の LiNbO₃ 結晶を用いているため, プリズムの頂角付近と頂角から離れた位置では発生するテラヘルツ光の結晶内光学距離や励起光との相互作用長が異なるため, 空間的に不均一なビームパターンを持つテラヘルツ光が発生してしまう。

上記の問題を解決するために Hebling らは接触型回折格子(Contact Grating)法を考案した[74]。本手法では図 17(a)に示す様に, LiNbO₃ 結晶上に直接回折格子を刻むことによってイメージ転送系を排除し, 波面傾斜とテラヘルツ光発生とを同一デバイスで達成させる。本デバイスに課される条件は,

- A) 式(10)に示された波面傾斜角を実現し位相整合条件を満たすこと
- B) 波面傾斜するマイナス一次回折光の回折効率を高めること
- C) デバイスの裏面からテラヘルツ光を効率よく取り出せること

の三点が挙げられる。条件 A)については, 励起光入射角 44.5° のとき, 回折格子の格子間隔を 420 nm と設計すれば, 位相整合条件を満たすと同時にテラヘルツ光の出射方向を入射励起光と平行になるようにして, 実験的に利便性の高いデバイスとして達成される。一方, B)については, 数値計算から回折効率が最大 20% しか得られず, テラヘルツ光変換効率が回折効率により制限されることがわかった[75,76]。

この問題を解決するために, 筆者らの研究グループでは, 図 17(b)に示すように LiNbO₃ 結晶上に多層膜を蒸着し, その最外膜に回折格子を工作したデバイスを考案した[77]。本デバイスは, 第 1 と第 2 薄膜層の界面でマイナス一次回折光に対して全反射条件となるように設計されており, 第 1 薄膜層内で回折光に対して共振器を構成する。共振器内で回折光は多重反射をしながら, 各界面において大気中や LiNbO₃ 層へ光の透過を繰り返す。このとき, 共振器が Fabry-Perot 条件を満たせば干渉効果によって LiNbO₃ 層への回折光の透過率(回折効率)を増強し, その他の反射・透過成分を減らすことができる。筆者らは薄膜の膜厚や材質(屈折率), 格子溝幅や深さ等

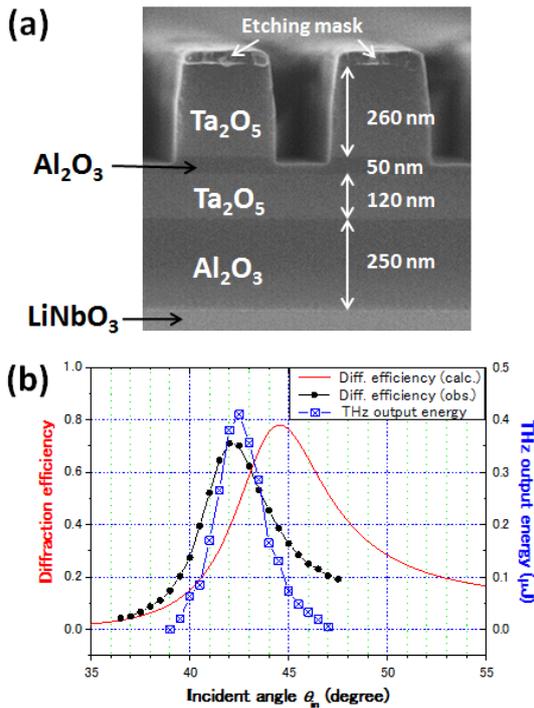


図 18: (a)デバイス断面の透過型電子顕微鏡写真 (NTT アドバンステクノロジー社提供). 数値は設計値を示す. 実測値は全て 1%以内の誤差であった. (b)励起光入射角に対する回折効率の計算値 (実線), 回折効率の実測値 (黒丸), テラヘルツ光出力の実測値 (青四角).

の最適化を行い, 最大 78%の回折効率が得られるデバイスを設計した.

図 18(a)に製作した本デバイスの断面写真を示す(エッチングマスクを除去する前に撮影). 材質として格子面と第1層には Ta_2O_5 (屈折率 2.15), 第2層には Al_2O_3 (屈折率 1.64)を用いた. 格子層と第1層の間に薄い Al_2O_3 層を挿入し, 回折格子製作時におけるエッチング過程のストッパーとして作用させ, 溝深さの制御を行い回折効率向上に努めた. 膜厚は設計値から 1%以内の誤差, 溝幅は 5%程度の誤差で製作された. 図 18(b)の黒丸点として, 製作したデバイスで計測した回折効率の励起光入射角依存性を示す. 入射角 42° で最大の回折効率 71%を得た. 設計値 (図 18(b)の実線)とほぼ同等の回折効率を得られたが, 最大効率を得る入射角度には 2.5° 程度のズレが生じた. 最適入射角の設計値からのズレは位相整合角からのズレを意味するため, テラヘルツ光発生効率に影響を及ぼすと考えられる.

テーパ状の溝形状が見られるなど, 本デバイス製作は今後さらに改良を加えて最適化する必要がある.

本デバイスに前述の Yb:YAG レーザーの出力 2.7 mJ を照射したところ, 図 18(b)の青い四角で示されたテラヘルツ光出力を得た. 入射角度 42.5° において最高出力 $0.41 \mu\text{J}$ を得た. 電気光学効果を用いた波形測定を行いそのフーリエスペクトルを解析したところ, 中心周波数 0.25 THz, 帯域 0.1~0.5 THz のスペクトルが得られた. この様に, Contact grating 法による μJ レベルのテラヘルツ光の発生と, その波形観測は本研究で初めて実現された結果であり, 現在前述の条件 A), B), C)の精査によるデバイスの最適化を行い, テラヘルツ光出力の向上に努めている.

7. 今後の展望と原子衝突研究との接点

ここまでテラヘルツ光の発生原理に始まり, その分光学的利用からテラヘルツ光の高強度化による非摂動論的現象の誘起までを概説してきた. 高強度場レーザー科学としてはこれまでチタンサファイアフェムト秒レーザー (波長 800 nm) を用いて盛んに研究が行われてきた. この近赤外領域での高強度場科学と, 本稿の主題であるテラヘルツ領域のそれとは大きく様相が異なる.

レーザー場と電子との相互作用を論じる際, ポンデロモーティブエネルギーや Keldysh パラメーター [78] を基に議論が進められてきた. ポンデロモーティブエネルギーとは, レーザー場における自由電子の振動エネルギーに相当し,

$$U_p = 9.3 \times 10^{-14} I \lambda^2 \text{ (eV)}, \quad (19)$$

と表される. ここで波長 λ と光強度 I の単位はそれぞれ μm と W/cm^2 である. 波長の 2 乗に比例するため, 800 nm のレーザー光に対して 1 THz のテラヘルツ光では同じレーザー強度でも 1.4×10^5 倍のポンデロモーティブエネルギーが誘起可能ということになる. 従って水素原子のイオン化ポテンシャル 13.6 eV と同等なポンデロモーティブエネルギーは, $1.6 \text{ GW}/\text{cm}^2$ のテラヘルツ光強度 (電場として $1.1 \text{ MV}/\text{cm}$) で実現可能と考えられる. しかし, テラヘルツ光のような長周期電場に対して, 近赤外から可視光領域で行われてき

た上記議論をそのまま適用可能であるとは考えにくく、今後、イオン化機構等のテラヘルツ光高強度場科学について議論を重ねていく必要がある。

テラヘルツ光による物質制御のためには、高強度化の他に波形整形技術も必須である。波形整形にはテラヘルツ光領域で動作する基本的光学素子が必要となるが、近年素子の開発が進められており、従来から使用されていたワイヤグリッド偏光子だけでなく、バンドパスフィルタ[79]、反射防止膜[80]、波長板の開発[81]、高効率なマルチパルス発生法[82]などが提案されている。

高強度テラヘルツ光の原子・分子衝突研究への展開を考えた場合、配向分子線の生成とその衝突散乱実験への展開が考えられる。しかし、ピコ秒テラヘルツパルスによる分子軸配向は、仮にパルスとの相互作用により高い配向度が達成されたとしても、相互作用が終われば直ちに等方分布に戻ってしまう(コヒーレント励起による再起運動は存在するが[63-65])。一方、これまで行われてきた六極不均一電場法による配向実験[83]では、分子の回転状態を選別した定常的な配向が実現されるため立体化学反応の研究に適しているが、配向分子線強度が微弱となり、その汎用的な応用は未だ困難である。今後、定常的な配向法と高強度テラヘルツパルス光との組み合わせ等による新規分子線配向技術の発展が望まれる。

テラヘルツ科学は現在発展途上の分野であり、発生検出技術やその基礎・応用科学的利用は急速に進展している。光学系の会議だけでなく、応用物理学、物理学に関する会議でも必ずといって過言ではないほどテラヘルツ関係のセッションが開かれ、活発な議論が行われている。今後本稿を契機に、原子・分子衝突研究や分光学及び化学反応研究分野においてもテラヘルツ光の利用が進み、今までにない新たな研究展開が拓かれれば幸いである。

8. 謝辞

本稿で紹介した筆者らの研究は、日本原子力研究開発機構(以降機構)・関西光科学研究所(木津)で構築・整備されている高強度近赤外レ

ーザーシステムを利用して行った。永島圭介博士、越智義浩博士、圓山桃子博士、吉田芙美子博士、板倉隆二博士にはレーザーに関するサポートをして頂きました。また筆者がテラヘルツ科学研究を開始する際、数多くの助言を頂き実験結果に関して議論させて頂いた大阪大学の永井正也准教授、チタンサファイヤレーザーシステムを利用させて頂いた分子科学研究所(現東京工業大学)の大島康裕教授には深く感謝いたします。

光誘起キャリアの実験は永井准教授との、イオン水溶液実験は機構(現大阪大学)の近藤正人博士との共同研究であり、また Contact grating デバイスの開発は永島、越智、吉田、圓山各博士との共同研究であり、多大なサポートと議論をして頂きました。また、Contact grating デバイスの多層膜蒸着は株式会社島津製作所、回折格子工事は NTT アドバンステクノロジー株式会社に協力して頂きました。これらの方々に深く感謝いたします。

本研究の一部は、科学研究費若手スタートアップ(21850030)及び若手研究(B)(22750022, 24750027)、文部科学省融合光新創生ネットワーク(C-PhoST)、分子科学研究所共同研究の助成により行われました。

参考文献

- [1] Y.-S. Lee, *Principles of Terahertz Science and Technology* (Springer, New York, 2009).
- [2] P. Y. Han and X. C. Zhang, *Meas. Sci. Technol.* 12, 1747 (2001).
- [3] B. Ferguson and X. C. Zhang, *Nature Mater.* 1, 26 (2002).
- [4] M. C. Beard, G. M. Turner, and C. A. Schmuttenmaer, *J. Phys. Chem. B* 106, 7146 (2002).
- [5] C. A. Schmuttenmaer, *Chem. Rev.* 104, 1759 (2004).
- [6] P. U. Jepsen, D. G. Cooke, and M. Koch, *Laser & Photonics Rev.* 5, 124 (2011).
- [7] E. V. Loewenstein, *Appl. Opt.* 5, 845 (1966).
- [8] M. van Exter, C. Fattinger, and D. Grischkowsky, *Opt. Lett.* 14, 1128 (1989).
- [9] M. Nagai, K. Tanaka, H. Ohtake, T. Bessho, T. Sugiura, T. Hirosumi, and M. Yoshida,

- Appl. Phys. Lett. 85, 3974 (2004).
- [10] A. Nahata, A. S. Welington, and T. F. Heinz, Appl. Phys. Lett. 69, 2321 (1996).
- [11] P. C. M. Planken, H. K. Nienhuys, H. J. Bakker, and T. Wenckebach, J. Opt. Soc. Am. B: Opt. Phys. 18, 313 (2001).
- [12] T. Kampfrath, K. Tanaka, and K. A. Nelson, Nature Photonics 7, 680 (2013).
- [13] K. Kawase *et al.*, Nucl. Instrum. Meth. A 726, 96 (2013).
- [14] Y. Shen, T. Watanabe, D. A. Arena, C. C. Kao, J. B. Murphy, T. Y. Tsang, X. J. Wang, and G. L. Carr, Phys. Rev. Lett. 99, 043901 (2007).
- [15] F. Blanchard *et al.*, Opt. Express 15, 13212 (2007).
- [16] J. Hebling, K. L. Yeh, M. C. Hoffmann, B. Bartal, and K. A. Nelson, J. Opt. Soc. Am. B: Opt. Phys. 25, B6 (2008).
- [17] J. A. Fülöp, L. Pálfalvi, G. Almási, and J. Hebling, Opt. Express 18, 12311 (2010).
- [18] J. Hebling, G. Almási, I. Z. Kozma, and J. Kuhl, Opt. Express 10, 1161 (2002).
- [19] A. G. Stepanov, J. Hebling, and J. Kuhl, Appl. Phys. Lett. 83, 3000 (2003).
- [20] A. G. Stepanov, J. Kuhl, I. Z. Kozma, E. Riedle, G. Almási, and J. Hebling, Opt. Express 13, 5762 (2005).
- [21] K. L. Yeh, M. C. Hoffmann, J. Hebling, and K. A. Nelson, Appl. Phys. Lett. 90, 171121 (2007).
- [22] K.-L. Yeh, J. Hebling, M. C. Hoffmann, and K. A. Nelson, Opt. Commun. 281, 3567 (2008).
- [23] H. Hirori, A. Doi, F. Blanchard, and K. Tanaka, Appl. Phys. Lett. 98, 091106 (2011).
- [24] M. Schall, H. Helm, and S. R. Keiding, Int. J. Infrared Millim. Waves 20, 595 (1999).
- [25] A. S. Barker and R. Loudon, Phys. Rev. 158, 433 (1967).
- [26] J. A. Fülöp, L. Pálfalvi, M. C. Hoffmann, and J. Hebling, Opt. Express 19, 15090 (2011).
- [27] M. D. Thomson, M. Kress, T. Loeffler, and H. G. Roskos, Laser & Photon. Rev. 1, 349 (2007).
- [28] E. Matsubara, M. Nagai, and M. Ashida, J. Opt. Soc. Am. B: Opt. Phys. 30, 1627 (2013).
- [29] G. Gallot, J. Q. Zhang, R. W. McGowan, T. I. Jeon, and D. Grischkowsky, Appl. Phys. Lett. 74, 3450 (1999).
- [30] J. Dai, X. Xie, and X. C. Zhang, Phys. Rev. Lett. 97, 103903 (2006).
- [31] M. C. Beard, G. M. Turner, and C. A. Schmuttenmaer, Phys. Rev. B 62, 15764 (2000).
- [32] F. Kadlec, H. Němec, and P. Kužel, Phys. Rev. B 70, 125205 (2004).
- [33] M. Tsubouchi, M. Nagai, and Y. Ohshima, Opt. Lett. 37, 3528 (2012).
- [34] T. Bauer, J. S. Kolb, T. Löffler, E. Mohler, H. G. Roskos, and U. C. Pernisz, J. Appl. Phys. 92, 2210 (2002).
- [35] D. Grischkowsky, S. Keiding, M. Vanexter, and C. Fattinger, J. Opt. Soc. Am. B: Opt. Phys. 7, 2006 (1990).
- [36] M. Nagai and M. Kuwata-Gonokami, J. Phys. Soc. Jpn. 71, 2276 (2002).
- [37] H. A. Weakliem and D. Redfield, J. Appl. Phys. 50, 1491 (1979).
- [38] H. M. van Driel, Phys. Rev. B 35, 8166 (1987).
- [39] U. Kaatze, J. Chem. Eng. Data 34, 371 (1989).
- [40] J. M. Alison and R. J. Sheppard, Meas. Sci. Technol. 2, 975 (1991).
- [41] H. Yada, M. Nagai, and K. Tanaka, Chem. Phys. Lett. 464, 166 (2008).
- [42] C. Rønne, P. O. Åstrand, and S. R. Keiding, Phys. Rev. Lett. 82, 2888 (1999).
- [43] C. Rønne and S. R. Keiding, Journal of Molecular Liquids 101, 199 (2002).
- [44] U. Møller, D. G. Cooke, K. Tanaka, and P. U. Jepsen, J. Opt. Soc. Am. B: Opt. Phys. 26, A113 (2009).
- [45] M. Kondoh, Y. Ohshima, and M. Tsubouchi, Chem. Phys. Lett. 591, 317 (2014).
- [46] H. S. Frank and W.-Y. Wen, Discuss. Faraday Soc. 24, 133 (1957).
- [47] O. Y. Samoilov, Discuss. Faraday Soc. 44, 141 (1957).
- [48] S. H. Chong and F. Hirata, J. Phys. Chem. B 101, 3209 (1997).
- [49] H. Ohtaki and T. Radnai, Chem. Rev. 93, 1157 (1993).
- [50] Y. Marcus, Chem. Rev. 109, 1346 (2009).

- [51] D. A. Schmidt, O. Birer, S. Funkner, B. P. Born, R. Gnanasekaran, G. W. Schwaab, D. M. Leitner, and M. Havenith, *J. Am. Chem. Soc.* 131, 18512 (2009).
- [52] K. J. Tielrooij, S. T. van der Post, J. Hunger, M. Bonn, and H. J. Bakker, *J. Phys. Chem. B* 115, 12638 (2011).
- [53] W. C. Qiao, K. J. Yang, A. Thoma, and T. Dekorsy, *J. Infrared Millimeter and Terahertz Waves* 33, 1029 (2012).
- [54] S. Funkner, G. Niehues, D. A. Schmidt, M. Heyden, G. Schwaab, K. M. Callahan, D. J. Tobias, and M. Havenith, *J. Am. Chem. Soc.* 134, 1030 (2012).
- [55] T. J. Parker, J. E. Ford, and W. G. Chambers, *Infrared Phys.* 18, 215 (1978).
- [56] T. Chen, G. Hefter, and R. Buchner, *J. Phys. Chem. A* 107, 4025 (2003).
- [57] W. Wachter, S. Fernandez, R. Buchner, and G. Hefter, *J. Phys. Chem. B* 111, 9010 (2007).
- [58] J. Barthel and R. Buchner, *Pure Appl. Chem.* 63, 1473 (1991).
- [59] J. T. Kindt and C. A. Schmuttenmaer, *J. Phys. Chem.* 100, 10373 (1996).
- [60] E. Knoesel, M. Bonn, J. Shan, F. Wang, and T. F. Heinz, *J. Chem. Phys.* 121, 394 (2004).
- [61] M. Kondoh and M. Tsubouchi, *Opt. Express* 22, 14135 (2014).
- [62] H. Stapelfeldt and T. Seideman, *Rev. Mod. Phys.* 75, 543 (2003).
- [63] S. Fleischer, Y. Zhou, R. W. Field, and K. A. Nelson, *Phys. Rev. Lett.* 107, 163603 (2011).
- [64] S. Fleischer, R. W. Field, and K. A. Nelson, *Phys. Rev. Lett.* 109, 123603 (2012).
- [65] K. Kitano, N. Ishii, N. Kanda, Y. Matsumoto, T. Kanai, M. Kuwata-Gonokami, and J. Itatani, *Phys. Rev. A* 88, 061405 (2013).
- [66] K. Kitano, N. Ishii, T. Kanai, and J. Itatani, *Phys. Rev. A* 90, 041402 (2014).
- [67] M. Jewariya, M. Nagai, and K. Tanaka, *Phys. Rev. Lett.* 105, 203003 (2010).
- [68] M. C. Hoffmann, J. Hebling, H. Y. Hwang, K.-L. Yeh, and K. A. Nelson, *Phys. Rev. B* 79, 161201 (2009).
- [69] M. C. Hoffmann, J. Hebling, H. Y. Hwang, K.-L. Yeh, and K. A. Nelson, *J. Opt. Soc. Am. B: Opt. Phys.* 26, A29 (2009).
- [70] M. C. Hoffmann, N. C. Brandt, H. Y. Hwang, K.-L. Yeh, and K. A. Nelson, *Appl. Phys. Lett.* 95, 231105 (2009).
- [71] H. Hirori, M. Nagai, and K. Tanaka, *Phys. Rev. B* 81, 081305 (2010).
- [72] K. Shinokita, H. Hirori, M. Nagai, N. Satoh, Y. Kadoya, and K. Tanaka, *Appl. Phys. Lett.* 97, 211902 (2010).
- [73] F. Novelli, D. Fausti, F. Giusti, F. Parmigiani, and M. Hoffmann, *Sci. Rep.* 3, 1227 (2013).
- [74] L. Pálfalvi, J. A. Fülöp, G. Almási, and J. Hebling, *Appl. Phys. Lett.* 92, 171107 (2008).
- [75] K. Nagashima and A. Kosuge, *Jpn. J. Appl. Phys.* 49, 122504 (2010).
- [76] K. Nagashima and A. Kosuge, *Jpn. J. Appl. Phys.* 51, 119201 (2012).
- [77] M. Tsubouchi, K. Nagashima, F. Yoshida, Y. Ochi, and M. Maruyama, *Opt. Lett.* 39, 5439 (2014).
- [78] L. V. Keldysh, *Sov. Phys. JETP* 20, 1307 (1965).
- [79] N. Matsumoto, T. Nakagawa, K. Kageyama, N. Wada, and Y. Sakabe, *Jpn. J. Appl. Phys. Part 1* 45, 7499 (2006).
- [80] Y. W. Chen, P. Y. Han, and X. C. Zhang, *Appl. Phys. Lett.* 94, 041106 (2009).
- [81] M. Nagai, N. Mukai, Y. Minowa, M. Ashida, J. Takayanagi, and H. Ohtake, *Opt. Lett.* 39, 146 (2014).
- [82] M. Tsubouchi and T. Kumada, *Opt. Express* 20, 28500 (2012).
- [83] M. Okada, K. Moritani, S. Goto, and T. Kasai, *Jpn. J. Appl. Phys. Part 1* 44, 8580 (2005).

「原子衝突のキーワード」

X線吸収端微細構造(X-ray absorption fine structure)

X線吸収端微細構造(X-ray absorption fine structure, XAFS)とは、分子や固体などのX線吸収断面積が、吸収端エネルギー付近に示す構造のことである。以下、本稿では対象が分子の場合の吸収端構造に話を限る。

簡単なモデルケースとして、孤立原子の内殻電子イオン化のみが起こる場合を考え、入射光エネルギーの関数として吸収断面積がどのように変化するのかについてまず議論しよう。独立電子近似のもとで原子の波動関数として一中心波動関数を用い、電気双極子近似のもとで計算した結果[1]を、炭素、窒素、酸素の場合に図1に示した。この図からわかるように、断面積は光エネルギー E が増すにつれておよそ E^{-3} で減少していく。一方、図1の中央部付近では、光エネルギーが内殻イオン化ポテンシャル IP_c (吸収端)を横切る際にイオン化に寄与する電子が増えるため、断面積は不連続に急激に上昇している。

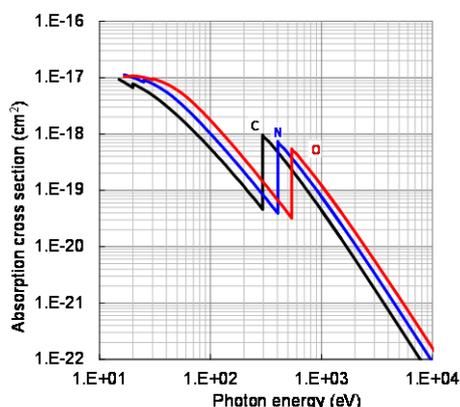


図1: C, N, および O 原子の光イオン化断面積。文献[1]の値をもとに筆者作成。

現実の分子の場合には話はそう簡単ではない。(a)分子には空軌道が存在し、内殻軌道から空軌道への遷移が起こる。(b) IP_c よりわずかに低いエネルギーには多くの Rydberg 軌道も存在する。(c)終状態は孤立原子の場合のように一中心波動関数では表せず、隣接した原子による散乱が生じる。(d)多電子が関与する遷移も起こる。(e)内殻軌道エネルギーはその原子の環境に応じた

化学シフトを受ける。これらの理由のため、分子のX線吸収断面積は IP_c 付近のエネルギー領域で複雑なふるまいを見せる。上記(a)-(e)に対応して、(A) IP_c より低エネルギー側に孤立ピークが現れることがある[2]。(B)断面積の増加は不連続ではない。(C)断面積はエネルギーの関数として振動する[3]。(D) IP_c 付近で多電子励起状態が生成される。(E)原子の化学結合状態を変えると吸収端構造が変化する。

現実の分子の例として、図2にプリン環を骨格に持つグアニンヌクレオチド水溶液の窒素K殻吸収端構造[4]を示す。低エネルギー領域に2つの孤立ピークが確認できる。これらは異なる化学シフトを受けた2種類の窒素K殻電子の最低空軌道への遷移である。なおこの例においては、400 eV 付近の窒素吸収端を用いることで、大量の溶媒水の中からグアニン部位に含まれる微量の窒素原子を選択的にプローブしている。

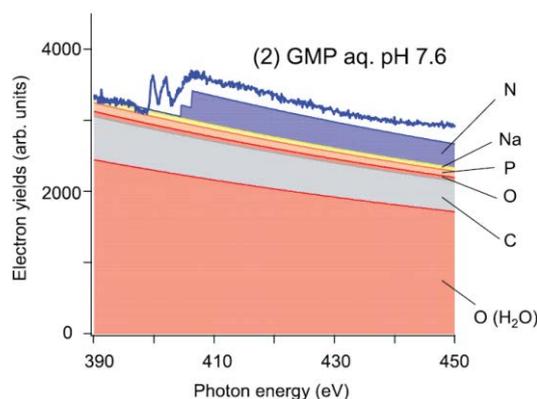


図2: 水溶液中グアニンヌクレオチドの窒素 K 殻吸収端構造[4]。

以上のように、現実の吸収端構造には分子固有の事情が数多く反映されている。この性質を利用して、元素選択的に分子の化学的環境を調べるツールとして吸収端構造が利用されている。

(農工大工・島田紘行)

- [1] J.-J. Yeh and I. Lindau, *At. Data Nucl. Data Tables* **32**, 1 (1985).
- [2] J. Stöhr, *NEXAFS Spectroscopy* (Springer, Berlin, 1992).
- [3] J. Als-Nielsen and D. McMorrow, *Elements of Modern X-ray Physics* (Wiley, London, 2011)
- [4] H. Shimada *et al.*, *J. Chem. Phys.* **141**, 055102 (2014).

2014 年度 役員・委員会

会長

高橋正彦（東北大学）

幹事

城丸春夫（首都大学東京）〔副会長〕

加藤太治（核融合科学研究所）

中井陽一（理化学研究所）

渡邊 昇（東北大学）

運営委員

東 俊行（理化学研究所）

岡田邦宏（上智大学）

小田切丈（上智大学）

佐甲徳栄（日本大学）

城丸春夫（首都大学東京）

中村信行（電気通信大学）

星野正光（上智大学）

森下 亨（電気通信大学）

市村 淳（宇宙科学研究所）

鵜飼正敏（東京農工大学）

加藤太治（核融合科学研究所）

北島昌史（東京工業大学）

田沼 肇（首都大学東京）

長嶋泰之（東京理科大学）

中井陽一（理化学研究所）

渡邊 昇（東北大学）

常置委員会

庶務委員会

委員長：渡邊 昇（東北大学）

編集委員会

委員長：中井陽一（理化学研究所）

行事委員会

委員長：加藤太治（核融合科学研究所）

広報渉外委員会

委員長：城丸春夫（首都大学東京）

顕彰委員会

委員長：鵜飼正敏（東京農工大学）

編集委員 岸本直樹, 北島昌史, 富田成夫, 中井陽一,
彦坂泰正, 日高宏, 間嶋拓也, 森林健悟



しょうとつ 第12巻 第2号 (通巻63号)

Journal of Atomic Collision Research

©原子衝突学会 2015

<http://www.atomiccollision.jp/>

発行: 2015年3月16日

配信: 原子衝突学会事務局 <acr-post@bunken.co.jp>