

令和 5 年 6 月 19 日現在

機関番号：33302

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2019～2022

課題番号：19K05188

研究課題名(和文)アトムプローブによる分子不斉の検出と絶対配置の決定

研究課題名(英文) Identification of chirality and absolute configuration of molecules by using atom probe

研究代表者

谷口 昌宏 (Taniguchi, Masahiro)

金沢工業大学・バイオ・化学部・教授

研究者番号：30250418

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,300,000円

研究成果の概要(和文)：Poschenrieder-アトムプローブ(Pos-AP)とは、電界イオン顕微鏡(FIM)での試料先端の像観察と電界蒸発による質量分析(AP)という基本機能に加え、FIM像を観察しながら同時にAP分析ができる手法である。本研究ではイオンを検出した時点でデフレクタによってFIM像をシフトしAPで分析していた領域のFIM像を取得できるようになった。これによってFIM-APの同時分析中に実際の分析領域のFIM像の変化を原子の脱離検出と同期して記録できるようになった。これと併せて、カーボンファイバー、高分子マトリックスを用いたAPによるキレート錯体の分析方法を確立した。

研究成果の学術的意義や社会的意義

本研究は表面での実空間、原子スケールでの構造情報(電界イオン顕微鏡)とイオン一個ずつの検出を行なう質量分析法(アトムプローブ)による化学種同定によって、分子不斉の決定を表面で行おうとするものである。この方法は分子スケール局所領域での検出能を必要とするために、イオンの検出効率を最大限かつ個数レベルで明確にする必要がある。

本研究で改良したFIM-APによって、脱離したイオンを実際に補足できたかどうかを個数レベルで構造情報と連動して捉えられようようになった。この知見は現在主流になりつつある3次元アトムプローブの基礎情報ともなるものである。

研究成果の概要(英文)：The combined instrument of field ion microscope and atom probe mass analyzer (FIM-AP) enables the atomic scale structural observation and the identification by mass analysis in an atom-by-atom manner. In this research, the energy filtering by a toroidal sector lens and the deflection/shifting of the FIM image was installed to the conventional FIM-AP instrument to enable the synchronous operation of FIM and AP in an atom-by-atom sequence. The new system showed the detection efficiency of ca. 1/3 against surface atoms desorbed in a sequence of field evaporation of tungsten.

The candidate species were searched for the determination of the absolute chirality of an isolated molecule by mass spectrometry. The triply or doubly chelated metal chelate complexes of phenanthroline ligand were successfully AP analyzed by using carbon fiber as substrate (field emitter). The mass spectra showed the dissociation of bidentate ligands was dominant and the desorbed species were easily identified.

研究分野：Surface Chemistry

キーワード：atom probe field ion microscopy surface analysis chiral discrimination mass spectroscopy metal chelate

1. 研究開始当初の背景

本研究は質量分析法の一種である走査型アトムプローブ (SAP)によって、分子不斉とその絶対配置を実空間で測定し決定することを目的とする。分子の鏡像異性は光学異性という別名があるように、一般には円二色性スペクトルなど分光学的な測定によって判定される。

しかし、光学異性を持つ試料のスペクトルが実空間で想定される分子の絶対配置、即ち、異性体の R 体、S 体のどちらに対応するかを決定することは分光学的な測定だけでは困難である。絶対配置の決定法は単結晶試料の X 線回折における異常分散効果を用いた方法に限定されているのが現状である。本研究は SAP の特徴を活かして、金属錯体を中心とする分子性の試料を分析することにより、鏡像異性を持つ分子のイオン化像という実空間の情報から分子の絶対配置を直接に決定する手法を確立すると共に、広く活用されている分光学的な手法との対応を確立することを目指す。

なお、本文中で報告する成果のうち、SAP の特徴である微小引出電極については、研究で使用するすべての装置で備えているために、以降、アトムプローブ装置を単に AP と表記することにする。

2. 研究の目的

本研究の目的は走査型アトムプローブ(Scanning Atom Probe; SAP)を用いて分子の絶対配置を実空間で測定し決定することで、分子の絶対配置を決める手法を新たに提案することである。本研究で用いる SAP あるいは AP とは化学分析の観点からは広義の質量分析法に分類される手法であり、光学異性との関りで扱われることはほとんどなかった。

しかし、絶対配置 R/S の定義が質量に基く以上は、質量を直に決定できる質量分析法を絶対配置の決定に用いることには必然性があると考えられる。通常の質量分析法では一つの分子から分子内の結合が切れて生成したフラグメントイオンが数多く検出されるが、たくさんのフラグメントイオン間の相関を調べることは容易ではない。AP ではイオンを一つ一つ個別に検出していくので、イオン間の相関がそのまま検出順序に対応する。この特性を活かすことで、分子の絶対配置を決定することを目指す。

3. 研究の方法

AP は結晶性固体の試料を電界蒸発という機構でイオン化し、そのイオンを質量分析する手法である。そのため、本研究で対象とする分子不斉を持つような分子一般の試料を測定するためには、新に試料作製方法を開拓する必要がある。一般の AP 分析ではバルク試料固体を収束イオンビーム(FIB)加工法を用いて局所選択的に切り出し(マイクロサンプリング)した後、先鋭に成形することが現在主流である。しかし、この方法はイオン衝撃による分子の損傷を防ぐことが難しく、分子性の試料には適用が困難である。そこで本研究では単体で電界蒸発を起こせるような担持体を準備し、そこに目的試料の分子を担持させて AP 分析を行なうこととする。具体的にはカーボンファイバー(CF)が入手性、質量スペクトルの再現性などで好適であるとの予備的な結果を得ているので、担持体として CF を用いることとした。

測定に使用する装置については、高質量分解能を持つリフレクトロン型 AP、レーザー支援脱離による 3 次元 AP、FIM 像観察と AP 分析を同時に行なえる Pos-AP-FIM を使用する。このうち、レーザー支援脱離 3 次元 AP については、円偏光生成機構およびパルスレーザーのピッカーの導入を予定していたが、研究開始年度に大幅な価格の改訂(申請時価格の約 2 倍に値上がり)があったために、導入を断念した。よって、研究は高質量分解能を持つリフレクトロン型 AP を用いて試料作製条件の確立とマススペクトルの測定、Poschenrieder 型静電レンズを備える Pos-AP-FIM による原子レベルでの構造観察と質量分析の両立を目指すこととした。

アトムプローブ AP の装置設計においては、高い質量分解能と試料の 3 次元構造情報は両立し難しく、現在主流となっている 3 次元 AP (3D-AP)は後者に重点を置いた設計が主流となっている。3 次元 AP は位置敏感型二次元検出器によって、試料から脱離するイオンを質量分析しながら同時に位置情報を記録し、データの再構築によって三次元可視化するものである。

検出データの個数、表面上でカバーする領域の広さにおいては 3D-AP の方が勝っているが、残念ながら、この方法で得られる位置情報は原子レベルでは揺らぎが大きいことが欠点である。一方、位置情報を確認するには映像ガスを導入して観察する従来型 FIM の方が位置分解能で優位である。しかし、通常の FIM-AP 装置では FIM 像観察と AP 分析が装置上は一体であっても、測定操作の上では撮像ガスを導入しての FIM 観察、撮像ガスを排気して超高真空中に復帰してからの AP 分析という風に、全く別の実験操作となっている。本研究では FIM 観察と AP 分析が同時に実施できる Pos-AP-FIM を用いることで、分子スケールでの局所的な構造情報と質量分析法による脱離フラグメントの決定を両立させることにした。

4. 研究成果

本研究の目的の達成のためには、バルク試料中の 100 nm ~ 10 nm スケールでの位置情報よりも、分子スケールでの局所的な位置情報の方が重要である。そのため、試料の構造情報の観察とその質量分析を両立させることが必要である。そこで FIM 観察を行いながら選択した部位の質量分析が可能な特徴をもつ、Poschenrieder 型静電レンズを備えた Pos-AP-FIM 装置の性能向上の作業を主に進めた。

静電レンズによるエネルギー収束(→質量分解能の向上)とビーム収束(→イオン収率の向上)を改善して装置の運用効率を最適化するために静電レンズの実寸法を用いての電界計算とイオンの飛行軌道のシミュレーションを行ない、最善の結果を得るための設定電位を検討した。また、装置の設計製作時には検討されていなかったイオン光学系の端縁場の悪影響を低減するための条件を見出し、補正電極の取付、補正電極駆動電源の製作、測定システムへの組込みを行なった。

さらに、FIM-Pos-AP における FIM 像観察と AP 分析を真の意味で同時に実行できるようにするために、電子光学系に偏向電極(デフレクタ、チョッパー)によって AP での電界蒸発トリガと連動させながら分析するための偏向電極の設計と撮像制御プログラムの作製した。

従来、AP における検出効率は一続きの分析過程でのイオン検出個数と分析前と後の FIM 像の比較によって蒸発したはずの原子の個数を算出し、その比率を検出効率とみなしてきた。この方法は 1 次元 AP のみならず、3 次元 AP においても同様である。さらに、FIM-Pos-AP では AP での検出部位はプローブホールに相当し、FIM 像では見えない領域である。

本研究で改良した Pos-AP-FIM によって、AP 分析中にプローブホールを通ったイオンを検出することに実際の分析領域の FIM 像を同期して記録できるようになった。すなわち、イオン検出の直前、直後に FIM 像を偏向させて撮影し、分析領域が FIM 像のどこに相当するかが明確に確認することができ、イオンの検出個数と脱離にともなう構造変化の対応を逐次確かめることができるようになった。分子不斉の表面での観察とその質量分析による化学的な特定を行なうためには特定部位での検出効率と構造変化が関係付けられることは極めて重要である。

この機能を FIM-AP の標準的な試料であるタングステンに適用し、特定分析領域におけるイオンの検出率を求めることに成功した。得られた実効検出効率は約 1/3 であり、表面から脱離するイオンの 1/3 を検出して特定できている。この値はイオン - 電気信号変換率を最初に制約するマイクロチャンネルプレート (MCP) の開口比率を 2/3 とするならばその 1/2 に相当し、信号変換後のパルス処理系での理想値(最大値)の 1/2 にロスしていることになる。

この結果は 2022 年の国際学会で発表し、論文として発表した(発表論文 3 番目、掲載予定)。

現在、試料作製の基本条件を満たし、かつ AP 分析に好適な性質を持つ標的分子の候補について検討を進めている。本研究に関わる成果として、標的分子を保持するためのマトリックスになるポリエチレングリコールの分析結果を学会発表し、報文としてまとめた。(発表論文 1 番目)

分子不斉、光学異性の決定を目指す試料については、二座キレート配位子であるフェナントロリンが三分子配位したトリス - フェナントロリン鉄(II)錯体の AP 分析に成功した。ポリエチレングリコールをマトリックスとしてカーボンファイバーに鉄(II)キレート錯体を担持して AP 分析を行なったところ、金属錯体そのまま、あるいは、配位子が分子として解離しており、芳香族系のキレート配位子内の結合開裂はみられなかった。また、この分析のためには陽イオンである金属錯体に対する対アニオンを過塩素酸イオンに交換し、ポリエチレングリコールをマトリックスとして用いることが有効であった。この結果は 2022 年の国際学会で発表し、論文として発表した(発表論文 2 番目)。

上記の結果はまだ分子不斉の質量分析による直接決定という研究課題そのものの目標にはまだ到達していないものとは云え、研究課題の達成に必要な要素技術を確立したものと考えられる。

具体的には分子不斉を特徴とする試料についての AP での分析方法を確立したこと、AP での分析における脱離フラグメントの質量によって分子を構成する個別の部位、部品の特定ができることを示したこと、さらに、フラグメントの脱離前後での構造変化を FIM で連動して記録できるようになったことである。

また、AP でのイオン収率はイオンの検出数ベースでは決して多くはないものの、試料の実際の局所構造との対応では、脱離する原子の 1/3 を補足していることが数値ベースで確認できたことは重要である。現状では MCP の開口比率による上限値 2/3 の 1/2、即ち全体では 1/3 とロスが大きいものの、信号処理系の改良の目標が明確になったことは大きい。

今後、フラグメントの信号捕捉率を 2/3 まで改善することで、これらの成果を複合して、分子不斉を表面での質量分析によって判定することができると見込まれる。

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計3件（うち査読付論文 3件/うち国際共著 0件/うちオープンアクセス 2件）

1. 著者名 谷口昌宏	4. 巻 18
2. 論文標題 Atom Probe Analysis of One Dimensional Organic Chain: Polyethylene Glycol	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 e-Journal of Surface Science and Nanotechnology	6. 最初と最後の頁 208-213
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1380/ejssnt.2020.208	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている（また、その予定である）	国際共著 -

1. 著者名 Yamauchi Yasuo, Taniguchi Masahiro	4. 巻 21
2. 論文標題 Scanning Atom Probe Analysis of Metal Chelate Compound	5. 発行年 2023年
3. 雑誌名 e-Journal of Surface Science and Nanotechnology	6. 最初と最後の頁 -
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1380/ejssnt.2023-045	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている（また、その予定である）	国際共著 -

1. 著者名 Masahiro Taniguchi, Yasuo Yamauchi, Kenji Yoshikawa	4. 巻 41
2. 論文標題 Acquisition of field ion microscope image using 2 deflector during atom probe analysis	5. 発行年 2023年
3. 雑誌名 Journal of Vacuum Science and Technology B	6. 最初と最後の頁 -
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 -

〔学会発表〕 計5件（うち招待講演 0件/うち国際学会 3件）

1. 発表者名 谷口昌宏
2. 発表標題 偏向電極によるFIM-Poschenrieder-Atom Probeでの FIM-AP交互測定
3. 学会等名 2021年 日本表面真空学会学術講演会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 谷口昌宏
2. 発表標題 Poschenrieder-Atom Probeの再検討
3. 学会等名 2020年日本表面真空学会学術講演会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 谷口昌宏
2. 発表標題 Atom probe analysis of polyethylene glycol
3. 学会等名 12th International Symposium on Atomic Level Characterizations for New Materials and Devices '19 (国際学会)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 Masahiro Taniguchi and Yasuo Yamauchi
2. 発表標題 FIM image acquisition by means of deflector during atom probe analysis
3. 学会等名 14th International Symposium on Atomic Level Characterization for New Materials and Deevices `22 (国際学会)
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 Yasuo Yamauchi and Masahiro Taniguchi
2. 発表標題 Scanning atom probe analysis of metal chelate compound
3. 学会等名 14th International Symposium on Atomic Level Characterization for New Materials and Deevices `22 (国際学会)
4. 発表年 2022年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔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
研究 分担 者	小野 慎 (Ono Shin) (10214181)	金沢工業大学・バイオ・化学部・教授 (33302)	

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
---------	---------