

令和 6 年 6 月 20 日現在

機関番号：10101

研究種目：挑戦的研究（開拓）

研究期間：2021～2023

課題番号：21K18153

研究課題名（和文）高感度・非破壊・表面吸着分子分析装置の開発で開拓するラジカル反応研究

研究課題名（英文）Development of a high-sensitivity, non-destructive surface adsorbed molecule analysis device, for pioneering research on radical reactions

研究代表者

日高 宏（Hidaka, Hiroshi）

北海道大学・低温科学研究所・助教

研究者番号：00400010

交付決定額（研究期間全体）：（直接経費） 20,000,000円

研究成果の概要（和文）：超高真空中の低温固体表面において化学反応で生成された分子種を、たとえラジカル等の表面数密度が極微量なものであっても、非破壊でその場観測が可能な実験装置の開発を行った。本分析装置を実現するには、非常に高い検出感度が必要とされることからCs<sup>+</sup>ピックアップ法を採用し、固体表面で反跳したイオンの高効率捕集を可能にするレンズ系の設計・製作や分子異性体分別機構の設計を中心に、その他、分析装置システム各部の設計・製作を研究期間内に行った。分子異性体分別機構の部分の製作は現在進行中である。

研究成果の学術的意義や社会的意義

低温固体表面で連続して生じる化学反応の中間体として生成されるラジカル分子は、その反応性の高さから、表面上に存在する数密度は非常に微量である。それゆえ、化学反応連鎖の中で中間体となるラジカルを検出し、その時間変化を追うことは非常に困難であり、固体表面での化学反応過程を詳細に調べることはほとんど不可能であった。本研究課題は、それを可能にする実験装置の開発であり、開発完了後には、多くの科学分野においても困難とされている微量の表面吸着分子が関与する諸問題にブレークスルーをもたらす可能性が高い。

研究成果の概要（英文）：We have developed an experimental device capable of non-destructive, in-situ observation of molecular species formed by chemical reactions on low-temperature solid surfaces in an ultra-high vacuum. Even if the surface number densities of those products such as radicals are extremely low, this device allows for their detection. To achieve this, the Cs<sup>+</sup> pickup method was adopted due to its requirement for very high detection sensitivity. During the research period, we mainly focused on designing and manufacturing a lens system that enables highly efficient collection of ions scattered from the solid surface and a mechanism for separating molecular isomers, as well as designing and manufacturing various parts of the analysis system. The fabrication of the molecular isomer separation mechanism is currently ongoing.

研究分野：星間化学

キーワード：表面組成分析 質量分析

1. 研究開始当初の背景

分子雲 (10K~) と呼ばれるガス状天体から、原始惑星系 (< 数百 K, 場所に依存) と呼ばれる原始星とガス円盤で構成される天体に至る過程を解明する上で、力学的な質量の進化を調べるだけでなく、化学的な分子の進化 (単純な分子から、より複雑な分子へと変化していくこと) も同時に調べることが重要である。これは、近年 ALMA による様々な原始星の観測で、観測される化学種の特性 (飽和有機分子リッチや炭素鎖分子リッチ) が原始星によって全く異なることが報告されたことから明らかである。これまで、この分子進化の研究は、気相のイオン-分子反応を中心に行われ、多くの観測された分子の生成経路を明らかにしてきた。その一方で、存在度が多いものとして観測された分子であっても (たとえば、 $H_2O$ ,  $H_2CO$ ,  $CH_3OH$  等), その生成経路が全く説明できないことも同時に明らかになった。近年、氷星間塵と呼ばれるサブミクロンサイズの氷固体微粒子の表面で生じる化学反応 (星間塵表面反応) の実験研究が行われるようになり、星間塵表面反応が、上記、生成経路が未解明だった分子種の生成を担うことが明らかになってきた。このように、気相分子に比べて圧倒的に少ない数密度 (存在比:  $\sim 10^{-12}$ ) である氷星間塵の表面で生じる化学反応が、分子進化の過程で重要な役割を果たしている理由は、付加反応で発生する反応熱を固体表面に逃がせるので、熱放出のために分子解離が必要な気相反応と異なり、大きい分子を効率的に生成できる。低温の星間塵表面には多くの分子が吸着・堆積しているため、星間塵に紫外線や高エネルギーイオン等によるエネルギーの入力があると、様々なラジカル分子が生成され、これらが連鎖複合的に化学反応を生じることができるとされている。つまり、宇宙で生じる化学進化過程を解明するには、効率的な化学合成工場である星間塵表面で生じる反応の理解が不可欠である。

近年の ALMA による観測により、原始星の周りで非常に多くの複雑な有機分子 (例えば、メトキシメタノール、アセトアルデヒド、酢酸、等) が見つかっている。これらの分子は、分子雲から原始星に至る過程で生じる、光化学反応や生成されたラジカル分子が星間塵温度の上昇にとともに、拡散・反応して生成されたと思われるが、その生成経路は明らかになっていない。なぜなら、ラジカル分子は反応性が高く、生成した傍から反応してしまい検出が困難なためである。反応物が検出できないと、反応経路や速度といった諸情報を得ることができず、ラジカル分子が誘起する様々な複雑な有機分子の生成過程に関する研究に全く手を付けることができない。既存の固体表面の微量成分分析法を用いた、氷星間塵上で生じるラジカル分子が誘起する化学反応実験の可能性を検討しても、どれも困難であると結論付けられるのが現状である。つまり、微量のラジカル分子検出法の欠如が、ラジカル分子が誘起する星間塵表面反応実験研究を不可能にしており、この現状のブレークスルーとなる、新たな実験手法の導入が不可欠である。

2. 研究の目的

天体の進化と同時に生じる化学進化の全容解明を阻む、微量なラジカル分子検出法の欠如という現状を打開するため、アモルファス氷表面に吸着している微量分子を検出可能な、高感度・非破壊・表面吸着分子分析装置を開発し、これまで全く調べることができなかった、ラジカルを中心とした星間塵表面反応研究という新たな領域を開拓することを目的とする。

3. 研究の方法

固体表面分析の手法は、エネルギー分散型 X 線分光法 (EDS), オージェ電子分光法 (AES), X 線光電子分光法 (XPS), イオンピックアップ法 (IP), 飛行時間型二次イオン質量分析法 (TOF-SIMS), 赤外線吸収分光法 (IRAS), 昇温脱離法 (TPD) などがある。本研究が目的とする、アモルファス氷上で生じるラジカルに関する化学反応研究を可能にするためには、微量のラジカルや生成有機分子の同定ができる必要がある。EDS 法, AES 法は元素組成の同定に特化しており、分子の同定は困難な分析法である。XPS 法は一部の化学結合状態の推定は可能であるが、飽和有機分子の同定は困難である。候補となる残りの手法についてその特性を、表 1 にまとめた。IRAS 法は、表面吸着分子の検出下限が 5~10% と非常に悪いので微量分析に向かず、TPD 法では、表面温度の上昇により脱離した分子を分析するため、そもそも、いつラジカル分子が反応したのかという情報がなくなり、本研究には向かない分析法である。TOF-SIMS 法は通常の SIMS と異なり、イオンビームによる照射ダメージが少なく表面に吸着した有機分子の同定が比較的容易にでき

表 1. 表面吸着有機分子の分析に適した手法の比較。

	分子非破壊性	その場観察性	検出感度
IP 法		○	
TOF-SIMS 法		○	
IRAS 法		○	×
TPD 法	○	×	○

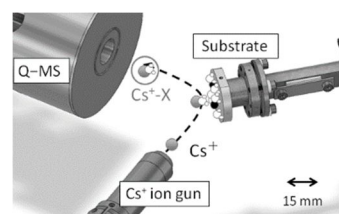


図 1.  $Cs^+$  による IP 法の概念図。

るとされているが、入射エネルギーは数 keV 程度あり、基本的には吸着分子が解離したフラグメント分析により吸着物を同定する。多種の吸着分子が混在する表面から検出される、分子フラグメントが混合した質量スペクトルから逆算して複数の吸着分子を同定することは容易ではない。そこで、申請者は IP 法を採用し、高感度・非破壊・表面吸着分子分析装置の開発を行う。IP 法とは、吸着分子と電荷移行反応を生じないイオン化ポテンシャルの小さなイオン種を用いたイオンビームを、20eV 程度の入射エネルギーで表面に斜入射させ、吸着分子を”つまみ上げ”、入射イオンと吸着分子の質量数の和を持った散乱イオンとして質量分析する手法である(図1)。表面吸着分子は破壊されずそのまま検出できるため、分子種の同定が TOF-SIMS 法に比べ容易である。しかし、散乱されるイオンの方向は基板の形状に著しく依存するため、原子・分子レベルで平坦な基板を用いた場合には十分な感度が得られるが、アモルファス氷のように、凹凸の激しい表面では著しい検出感度の低下が生じる問題がある。

さらに、質量スペクトル分析のみでは、同質量数に混在し化学特性の異なる、構造異性体の判別ができないという問題もある。これらのことを考慮し、アモルファス氷表面に適用が可能な、IP 法を用いた高感度・非破壊・表面吸着分子分析装置を以下の方策により開発する。

1. 散乱イオン検出量の向上による検出感度の上昇。
  - 散乱したイオンを捕集するレンズシステムの開発
2. 移動管質量分析器を用いた構造異性体分離システムの導入。(図2参照)
  - イオンシグナルのロスを最小限に抑えて移動管に導入するイオンファネルの導入。
  - 移動管質量分析器の導入。

構造異性体の分離は、気相分子 イオンの衝突現象がイオン形状に依存する特性を利用し、バッファガスが充満し、一様電場が印加された移動管に散乱イオンを入射することで行う。Cs<sup>+</sup>をパルスモードで基板に入射し、質量選別後の散乱イオンが移動管内を通過する際に生じる速度差により、異なった到着時間に検出される飛行時間スペクトルから異性体を分離検出する。異性体分子種の同定は、予想される分子を親分子として基板に吸着させ、得られる参照飛行時間スペクトルとの比較により行う。この当初計画していた、移動管を用いた構造異性体分離システムは、その後のより詳細な検討の結果、移動管内にイオンを入射する際のバッファガス分子との衝突によるイオン量の減少や、飛行時間スペクトルの到着時間差から分離できる質量分解能の問題などの懸念から断念し、研究期間中は、イオントラップ法により空間に Cs<sup>+</sup>にピックアップされた異性体分子を一時的に閉じ込め、そこにレーザーを照射することで特定の分子種を破壊することで分別する(冷)イオン振動前期解離分光法による構造異性体分離システムを設計・製作することに変更した。

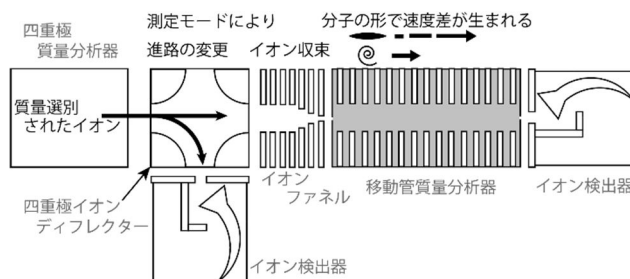


図2. 構造異性体分離システムの導入概念図。

この当初計画していた、移動管を用いた構造異性体分離システムは、その後のより詳細な検討の結果、移動管内にイオンを入射する際のバッファガス分子との衝突によるイオン量の減少や、飛行時間スペクトルの到着時間差から分離できる質量分解能の問題などの懸念から断念し、研究期間中は、イオントラップ法により空間に Cs<sup>+</sup>にピックアップされた異性体分子を一時的に閉じ込め、そこにレーザーを照射することで特定の分子種を破壊することで分別する(冷)イオン振動前期解離分光法による構造異性体分離システムを設計・製作することに変更した。

#### 4. 研究成果

研究期間中は、Cs<sup>+</sup>イオンビームの輸送レンズ系、不純物イオン種を取り除くための Wien Filter、反応基板および基板に Cs<sup>+</sup>イオンが入射および反跳するときの角度を調整するための基板周りの静電レンズ、散乱イオンを高効率に捕集する捕集レンズ系、異性体分離システムへイオンを導入するための四重極ビームディフレクター、および、それぞれの部品を格納する超高真空チェンバーの設計製作を行った。

線形イオントラップを用いた異性体分離システムは、Cs<sup>+</sup>イオンが表面吸着分子をピックアップした Cs<sup>+</sup>-X (X はピックアップされた分子) のイオン量を、極力失わないような最適なトラップ条件(幾何構造、高周波電圧、高周波の周波数、冷却のためのバッファガス圧力など)を模索する必要があり、時間をかけてイオン軌道シミュレーションを行った。図3にイオン軌道シミュレーションソフトによる、線形イオントラップの柱状電極の数を4(四重極)、6(六重極)、8(八重極)としたときの、トラップされたイオン集団の計上とトラップしたイオンの損失量を比較したものを示す。イオンの損失量は、100個の初期イオンが約100μ秒経過した時に失ったイオンの数として定義した。イオントラップ内にはトラップイオンの冷却のために、30Kに冷却された4mTorrのHeガスが充満しているという条件で計算した。レーザー光との相互作用を考えると、イオントラップ中心付近にイオン集団が収束している状態を実現することが理想的であり、かつ、トラップする過程においてイオンの損失量が少ないということが求められる。このシミュレーション結果を見ると、トラップの柱状電極数が増えるにつれて、トラップされたイオン集団の形状が悪化(中心付近への集まりが悪い)する代わりに、イオンの損失量が減少する傾向があることがわかり、トレードオフの関係になっていることがわかった。トラップされるイオン集団の形状とイオン損失量のどちらにおいても好条件となる方法を様々なシミュレーション条件で検討を行い、通常イオントラップ法では行われぬ、変則的な交流電圧の印可方式を行うことで実現が可能であることがわかった。図4に、八重極トラップに、通常では隣接する柱状電

極に逆移送の交流電圧を交互に印可するべきところを、3種類の変則的な交流電位の印可方式を採用した場合のシミュレーション結果を示す。その結果、2対の逆移送の交流電位が印可された電極の間に、 $1/2$ だけ移送をずらした交流電位が印可された電極を挟み込んだ形の印可方式で、トラップされるイオン集団の形状およびイオン損失量というどちらの条件においても良好な結果が得られることがわかった。

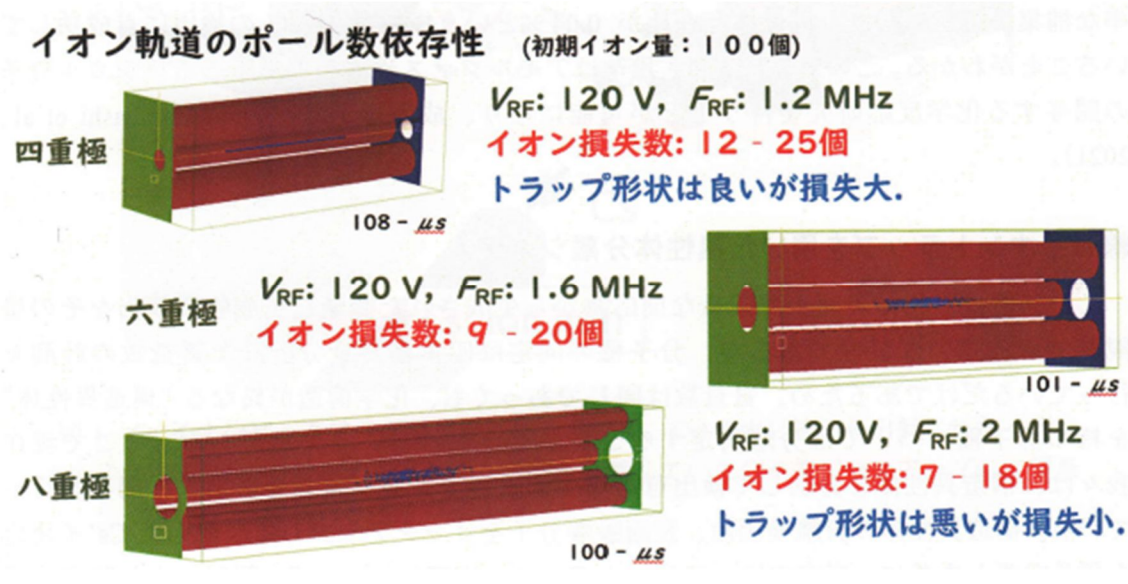


図3. イオン軌道趣味レーションソフトによる、柱状電極数を変化させたときのトラップされたイオン集団の形状図。印可した交流電位 ( $V_{RF}$ )、交流周波数 ( $F_{RF}$ ) は、それぞれのトラップで最適な値にした。この図では、100個のイオンがそれぞれのトラップ内で約100 $\mu$ 秒経過した時のイオン損失量とトラップされているイオン集団の形状について比較している。

### 八重極トラップによるRF印加法依存性(四重極電位)

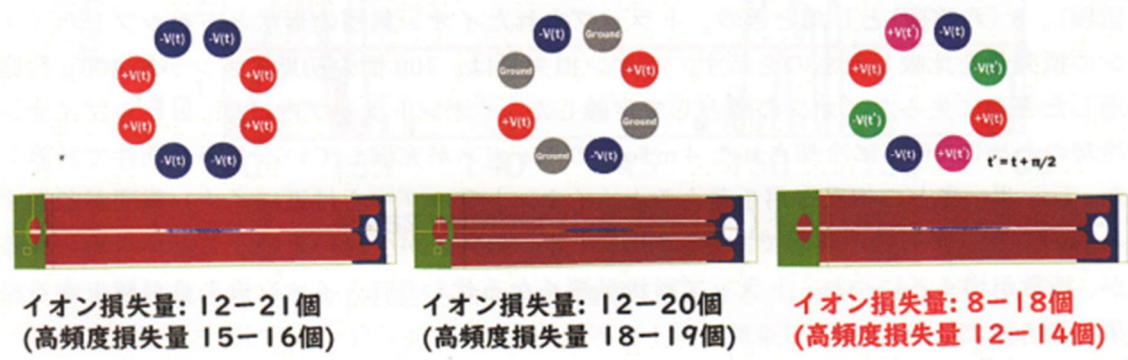


図4. 八重極トラップに、(左)2本を1セットとして逆位相の交流電位を印可、(中)接地電極を挟んで逆位相の交流を印可、(右)逆位相の電位を印可した電極の間に  $1/2$ 位相ずらした交流電位を印可した電極を挿入した、それぞれの場合におけるトラップされたイオン集団の形状およびイオン損失量のシミュレーション結果。カッコ内の数字は、複数回シミュレーションを行ったとき、高頻度で現れたイオン損失量の範囲。

この線形イオントラップを用いた異性体分離システムについては現在制作中である。異性体分離システムの製作後、本分析装置の開発が完了して運用が始まることで、我々が目的としたラジカルを中心とした星間塵表面反応研究のみならず、多くの科学分野においても困難とされている微量の表面吸着分子が関与する諸問題にブレークスルーをもたらす可能性が高い。

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計0件

〔学会発表〕 計1件（うち招待講演 0件 / うち国際学会 0件）

1. 発表者名 日高宏
2. 発表標題 異性体分離検出機能を持つCs+ピックアップ質量分析装置の開発
3. 学会等名 原子衝突学会
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
---------------------------	-----------------------	----

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