

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 28 年 6 月 7 日現在

機関番号：10101

研究種目：基盤研究(A) (一般)

研究期間：2013～2015

課題番号：25247086

研究課題名(和文)氷生成過程のその場観察・構造解析のための極低温超高真空透過型電子顕微鏡の開発

研究課題名(英文) Development of ultrahigh vacuum (UHV) transmission electron microscope for in-situ observation of ice

研究代表者

香内 晃 (Kouchi, Akira)

北海道大学・低温科学研究所・教授

研究者番号：60161866

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 31,300,000円

研究成果の概要(和文)：氷の構造(ミクロ～マクロ)を解析するための超高真空極低温透過型電子顕微鏡を開発した。鏡体内で制御された条件での氷の作製が可能であり、氷に紫外線を照射することもできる。

本装置を用いて以下の研究を行った。(1)アモルファス氷のミクロな欠陥構造を初めて直接観察した。(2)氷Ih, 氷Icへ75-100Kで紫外線を照射することにより、氷XIが生成されることを発見した。一方、アモルファス氷では相転移は観察されなかった。(3)CO:H₂O=10:1-50:1を10Kで蒸着しその後温度を上昇させCOを昇華させると、高密度アモルファス氷が生成されることを見出した。この方法をマトリックス昇華法と命名した。

研究成果の概要(英文)：An ultrahigh vacuum (UHV) transmission electron microscope for in-situ observation of ice has been developed. We use a single tilt liquid He cooling holder for specimen cooling to 4 K. Two ports are directed to the specimen surface for in-situ studies: gas-inlet, and UV irradiation.

Results of preliminary observation are as follows: (1) Macroscopic defect structure of vapor-deposited amorphous ice are observed at first time. (2) Formation of ice XI by UV irradiation onto ices Ih and Ic are observed at 75-100 K. On the other hand, no structural change has been observed by UV irradiation onto amorphous ice. (3) Formation of high-density amorphous ice by CO matrix sublimation method has been developed.

研究分野：地球惑星物質科学

キーワード：超高真空極低温透過型電子顕微鏡 アモルファス氷 氷結晶 紫外線照射 氷XI マトリックス昇華法 高密度アモルファス氷

1. 研究開始当初の背景

(1)アモルファス氷研究の重要性

氷は宇宙で最も大量に存在する固体物質で、太陽系や惑星の起源・進化に重要な役割を果たしている。特に、低温下(おおよそ 100K 以下)で存在するアモルファス氷は、その特異な物性(表面積, 熱伝導率, 蒸気圧, 自己拡散係数などが氷結晶と比較して何桁も異なる)のため、彗星, 氷惑星, 氷衛星などの進化に大きな影響を与える。しかし、これらの物性値を与えるアモルファス氷の「構造」がどのようなものかが分かっていない。ここで、「構造」は次のふたつの意味で用いている。

(a)ミクロな構造(動径分布関数): 分子スケールでの分子配列。X線構造解析や電子線構造解析の試みもあるが、種々の問題点があり、信頼できるデータは得られていない。

(b)マクロな構造(微細組織): nm~数 10nm スケールの空隙や欠陥を含む構造。各種物性測定からポーラスな構造であることが示唆されている。しかし、これらの欠陥等を含む微細組織を観察した例は全くなく、直接観察が強く望まれている。

さらに、宇宙でどのような条件でアモルファス氷が生成されるかに関しては、申請者らの研究があるものの現象論的な理解にとどまっており、生成機構や素過程はよく分かっていない。具体的には、基板表面に2次元核が形成されるのか、あるいは2次元核はなく一様に成長するのか、等である。これは、マクロな欠陥の導入機構を明らかにする上でも重要であり、直接観察が強く望まれている所以でもある。

以上のようなアモルファス氷のミクロ~マクロ構造の研究および生成過程の直接観察のためには、透過型電子顕微鏡(TEM)が最適である。

(2)透過型電子顕微鏡を用いた氷の研究

1950-60年代に、TEMの開発と並行して氷の研究も行われた。しかし、真空度が悪く(よくても 10^6 Torr)、残留している水蒸気が、液体窒素で冷却した試料メッシュに凝縮するだけで、氷の生成は全く制御できなかった(水蒸気の分圧が 10^6 Torr の場合、1秒間に1分子層の水分子が基板薄膜に凝縮する)。また、温度も 77K 止まりであった。その後、Jenniskens による研究を除き、ほとんど研究は行われていない。

1980年代後半から、東工大の高柳らによって超高真空 TEM の開発が進められ、表面の超構造解析や微粒子生成過程の研究が行われてきた。しかし、試料は常温~高温であり、冷却はできなかった。一方で、極低温 TEM の開発も京大の藤吉らによって進められてきた。生物試料(細菌, ウイルス, タンパク質等)を閉じ込めたアモルファス氷薄膜を 4K に冷却して観察するが、冷却の目的は試料の電子線照射損傷を防ぐためである。このよう

な限定された使用目的のため、加熱ができない、真空度が悪い(生物試料観察の場合、容器である氷にいくら氷が付着しても問題にはならない)等の問題がある。

2. 研究の目的

(1)極低温超高真空透過型電子顕微鏡の開発

アモルファス氷のミクロ~マクロ構造を研究するためには、前述の2種類の TEM のそれぞれの特長(超高真空, 極低温)をいかし、さらに、鏡体内(試料室)で制御された状態(温度, 凝縮速度, 基板薄膜の構造)で氷を作製し、種々のプロセス(紫外線・イオン照射等)を与えることができ(図1)、かつ生成過程のその場観察や必要な諸解析が可能な TEM が必須である。本研究計画ではそのような TEM の開発を主目的とした。さらに、試料の冷却に、液体 He だけでなく、He 冷凍機の使用を試みる。

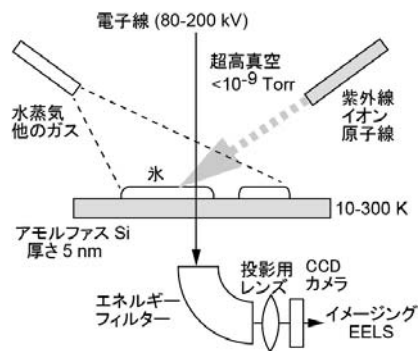


図1. 開発する超高真空極低温 TEM の模式図

(2)氷の生成過程のその場観察

開発した超高真空極低温 TEM を用いて、制御された条件(温度, 凝縮速度, 基板薄膜の構造)で氷(結晶, アモルファス)を作製し、そのミクロ~マクロ構造を明らかにする。さらに、紫外線照射によりどのような構造変化が起きるかを解明する。

3. 研究の方法

(1)ガス導入系・紫外線照射系の製作

水, または水と他の分子の混合ガスを冷却した薄膜上に蒸着するためのガス混合系を製作する。さらに、氷に紫外線を照射するための重水素ランプを取り付ける。

(2)冷却装置の開発

試料の冷却には基本的には液体 He を用いる連続フロー型のホルダーを用いるが、長時間の試料作製・観察のために、冷凍機を用いるホルダーの開発も並行して進める。

(3)氷の観察

上記で開発した開発した超高真空極低温 TEM を用いて、以下の実験をおこなう。(A)水(H_2O)だけを用いた氷を種々の温度で蒸着し(蒸着速度は当面一定)、その構造を観察する。(B)氷(氷 Ih, 氷 Ic, アモルファス氷)

に紫外線を照射し、構造変化を観察する。(C)不純物(たとえば CO, N₂)を含むアモルファス氷を 10K で作製し、温度上昇に伴う構造変化を観察する。

4. 研究成果

(1) 超高真空極低温 TEM の製作

図 2 に示す超高真空極低温 TEM を製作した。ガス混合系および紫外線照射系(鉛筒の内部に設置)が見て取れる。液体 He を用いる連続フロー型のホルダーを用いる実験は継続的にできるようになった。しかし、冷凍機を用いるホルダーの製作は振動除去がうまくいっておらず、現在も試行錯誤を続けている。

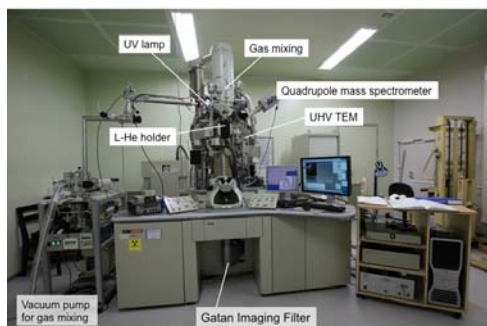


図 2. 製作した超高真空極低温 TEM

(2) アモルファス氷のマクロな欠陥構造

図 3 に 6K で 5nm 厚のアモルファス Si 薄膜上に蒸着したアモルファス氷の透過型電子顕微鏡像を示す。図の濃淡がアモルファス氷の凹凸に対応しており、アモルファス氷のマクロな構造の直接観察に初めて成功したといえる。

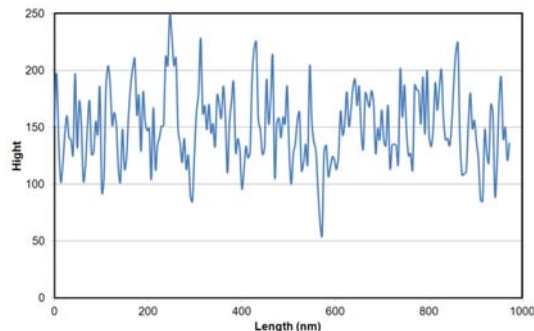
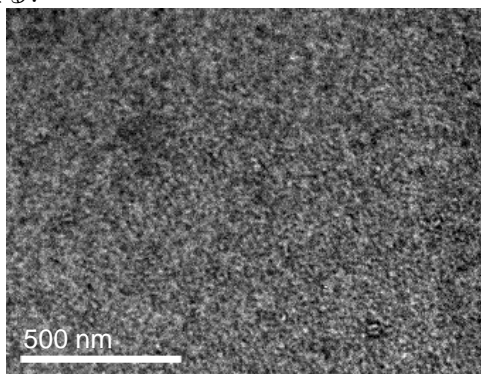


図 3. 6K で蒸着したアモルファス氷の TEM 像

(上) と凹凸を示すラインプロファイル (下)

(3) 紫外線照射による氷の構造変化

図 4 に 165K で作った氷 Ih に 74.5K で紫外線を 31 分照射した時の組織と回折像の変化を示す。氷 Ih は島状構造を示しているが、31 分後には島の高さが小さくなりかつ島のサイズが大きくなっていることがわかる。さらに、回折像から氷 XI が生成されたことが分かる。また、出発物質として氷 Ic を用いた場合も氷 XI の生成はみられたが、転移速度が氷 Ih に比べてかなり小さくなった。いっぽう、出発物質としてアモルファス氷を用いた場合、転移(結晶化)は観察されなかった。

紫外線は宇宙空間では普遍的であり、今回見出した氷結晶への紫外線照射による氷 XI の生成は宇宙では普遍的に起こると考えられる。

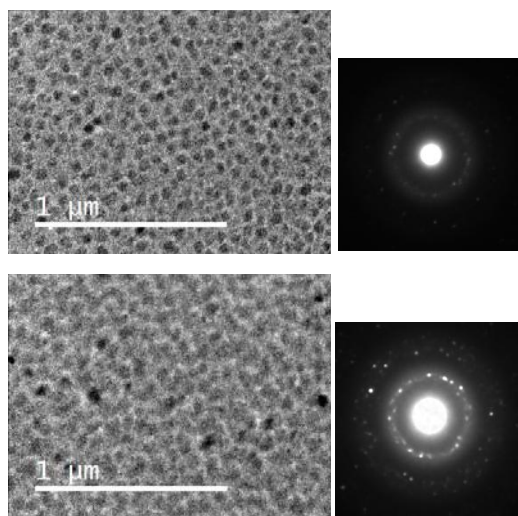


図 4. 氷 Ih への紫外線照射による組織・構造の変化 (上: 氷 Ih, 下: 氷 XI)

(4) マトリックス昇華法による高密度アモルファス氷の生成

星間分子雲や原始惑星系円盤に存在する氷星間塵では H₂O が主成分で、ついで CO が多く含まれる。そこで、広い組成範囲の H₂O-CO 氷 (H₂O:CO=10:1~1:100) を 10K で蒸着し、その後の加熱による組織・構造の変化を観察した。一連の研究で CO が多い場合に特異な現象を見出したので、以下に紹介する(図 5)。

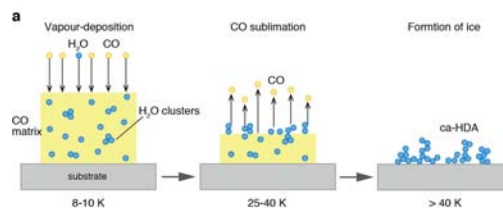


図 5. マトリックス昇華法

10K で H₂O:CO=1:10~1:50 を蒸着すると、α-CO 結晶中に H₂O がクラスターとして含ま

れる。それを温度上昇させると、25-40K で CO が昇華し、アモルファス氷が残る。この方法によるアモルファス氷の作製法をマトリックス昇華法と名付けた。残ったアモルファス氷の組織は一様ではなく、非常にポーラスであり、多様性に富んでいる。電子線回折像の解析から密度を推定すると、 1.16g/cm^3 であり、高压法で 0.1GPa で作製したアモルファス氷と同じ程度であった。また、この方法で作製した高密度アモルファス氷は非常に安定であり、130-140K で氷 Ic に直接転移する。

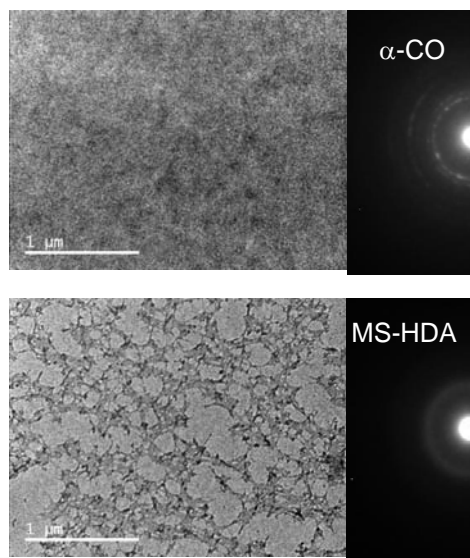


図6. 10K で蒸着した $\text{CO:H}_2\text{O}=10:1$ の氷。CO 結晶中に水分子がクラスターとして含まれている (上)。CO マトリックス昇華後に残った高密度アモルファス氷 (下)。

星間分子雲には CO に富む氷星間塵が観測されており、その氷星間塵が、原始惑星系円盤が形成される際の温度上昇により、高密度アモルファス氷が生成される可能性がある。

マトリックスの種類、量比、加熱速度を変えることにより種々の構造の氷が形成されることが期待できる。また、マトリックス昇華法は、氷だけでなく他の物質でも有望な物質作製法となるであろう。

5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文] (計 10 件)

すべて査読有り

① T. Hama, A. Kouchi, N. Watanabe (2015) Statistical ortho-to-para ratio of water desorbed from ice at 10 kelvin, *Science*, 351, 65-67, DOI: 10.1126/science.aad4026

② K. Kuwahata, T. Hama, A. Kouchi, N. Watanabe (2015) Signatures of quantum-tunneling diffusion of hydrogen

atoms on water ice at 10 K, *Physical Review Letters*, 115(13), 133201(5pp),

DOI: 10.1103/PhysRevLett.115.133201

③ Y. Oba, N. Watanabe, Y. Osamura, A. Kouchi (2015) Chiral glycine formation on cold interstellar grains by quantum tunneling hydrogen-deuterium substitution reactions, *Chemical Physics Letters*, 634, 53-59, DOI:10.1016/j.cplett.2015.05.070

④ S. K. Simakov, A. Kouchi, N. N. Mel'nik, V. Scribano, Y. Kimura, T. Hama, N. Suzuki, H. Saito, T. Yoshizawa (2015) Nanodiamond Finding in the Hyblean Shallow Mantle Xenoliths, *Scientific Reports*, 5, 10765(8pp), DOI:10.1038/srep10765

⑤ T. Hama, H. Ueta, A. Kouchi, N. Watanabe (2015) Quantum Tunneling Observed without Its Characteristic Large Kinetic Isotope Effects, *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America*, 112,24,7438-7443, DOI: 10.1073/pnas.1501328112

⑥ 羽馬哲也, 香内晃, 渡部直樹 (2015) 低温アモルファス氷表面における水素原子の拡散—宇宙における分子進化の鍵—, *日本物理学会誌*, Vol.70,8, 608-613, URL: <http://www.jps.or.jp/books/gakkaishi/2015/08/8/70-08researches1.pdf>

⑦ Y. Oba, T. Chigai, Y. Osamura, N. Watanabe, A. Kouchi (2014) Hydrogen isotopic substitution of solid methylamine through atomic surface reactions at low temperatures: A potential contribution to the D/H ratio of methylamine in molecular clouds, *Meteoritics & Planetary Science*, 49,1,117-132, DOI: 10.1111/maps.12096

⑧ T. Hama, H. Ueta, A. Kouchi, N. Watanabe, H. Tachikawa (2014) Quantum Tunneling Hydrogenation of Solid Benzene and Its Control via Surface Structure, *The Journal of Physical Chemistry Letters* 5, 21,3843-3848, DOI: 10.1021/jz5019948

⑨ Y. Oba, K. Osaka, N. Watanabe, T. Chigai, A. Kouchi (2014) Reaction kinetics and isotope effect of water formation by the surface reaction of solid H_2O_2 with H atoms at low temperatures, *Faraday Discussion* 168, 185-204, DOI: 10.1039/C3FD00112A

⑩ T. Hama, N. Watanabe (2013) Surface Processes on Interstellar Amorphous Solid Water: Adsorption, Diffusion, Tunneling, Reaction, and Nuclear-Spin Conversion, *Chemical Reviews*, 113, 12, 8783-8839, DOI: 10.1021/cr4000978

[学会発表] (計 12 件)

① 木村勇氣 (2016) 透過電子顕微鏡を用いた溶液からの核生成の“その場”観察, *日本物理学会第 71 回年次大会*, 3 月 21 日, 東北学院大学(宮城県・仙台市), 招待

② A. Kouchi, N. Watanabe, H. Hidaka, T. Hama, Y. Kimura, S. Nakatubo, K. Fujita, K. Sinbori, M. Ikeda (2016) Development of an UHV transmission electron microscope for in-situ observation of ice, Astrophysical Ices in the Lab, 8 March 2016, Madrid (Spain)

③ 日高 宏, 中坪 俊一, 渡部 直樹, 香内 晃 (2015) 超高真空低温原子間力顕微鏡の冷却系の改良, 第 21 回 低温科学研究所 技術部 技術報告会, 12 月 11 日, 北海道大学 (北海道・札幌市)

④ N. Watanabe (2015) Grain Surface Chemistry: What Happens Without Photons and Ions, A symposium to honor Lou Allamandola's Contributions to the Molecular Universe, 15 September, Annapolis, MD, USA, invited

⑤ Y. Kimura (2015) Direct Liquid In Situ TEM Observation of a Lipid Protein Crystal, Microscopy & Microanalysis, 3 August, Oregon, USA, invited

⑥ N. Watanabe, Y. Oba, T. Hama, H. Hidaka, A. Kouchi (2015) Role of tunneling in the formation and deuterium enrichment of molecules on dust grains, Astrobiology Science Conference 2015, 19 June, Chicago, USA, invited

⑦ H. Hidaka, Y. Nakai, T. M. Kojima, N. Watanabe (2015) Separation of H_3O^+ hydrates which have different formation origins by drift time measurements, 31st Symposium on Chemical Kinetics and Dynamics, 5 June, Hokkaido Univ. (Hokkaido・Sapporo)

⑧ T. Hama, A. Kouchi, N. Watanabe (2015) Surface processes on interstellar dust: thermal diffusion and tunneling reaction, Annual meeting / international symposium of Spectroscopical Society of Japan 2015, 2 June, Tokyo Institute of Technology (Tokyo・Meguro-ku), invited

⑨ L. Piani, S. Tachibana, T. Hama, Y. Kimura, Y. Endo, K. Fujita, S. Nakatubo, H. Fukushi, S. Mori, T. Chigai, H. Yurimoto, A. Kouchi (2015) Evolution of organic molecules in space: characteristics and properties of experimental organic residues, JpGU Meeting, 27 May, Makuhari Messe (Chiba・Chiba)

⑩ A. Tsuchiyama, A. Miyake, T. Hama, S. Tachibana, H. Terasaki, T. Kondo, Y. Adachi, H. Hidaka, N. Watanabe, Y. Kimura, A. Kouchi (2015) Deposition of Amorphous Silicate Films for Experiments on Surface Reaction in Molecular Clouds and Protoplanetary Disks, 46th Lunar and Planetary Science Conference, 17 March, Texas, USA

⑪ Y. Kimura, N. Watanabe, A. Tsuchiyama, H. Nagahara, A. Kouchi (2015) Molecular Formation Experiment by Catalytic Reaction on Inorganic Surfaces at Low Pressure Environment, Second Workshop on Experimental Laboratory Astrophysics, 23 February, Hawaii, USA

⑫ A. Kouchi, H. Hidaka, Y. Kimura, T. Hama, N. Watanabe (2014) In-situ observation of ices by

ultrahigh vacuum transmission electron microscope and atomic force microscope, ISM2014, 16 October, Hokkaido Univ., (Hokkaido・Sapporo) invited

〔図書〕 (計 1 件)

① 香内 晃, 丸善出版, 低温科学便覧, 2016, 第 3 章・宇宙に存在する氷/低温下の氷 (51-60 頁), 宇宙における有機分子生成 (67-69 頁), 太陽系の誕生と氷の行方/彗星 (74-77 頁)

〔その他〕

ホームページ等

<http://www.lowtem.hokudai.ac.jp/astro/index.html>

6. 研究組織

(1) 研究代表者

香内 晃 (KOUCHI Akira)

北海道大学・低温科学研究所・教授

研究者番号: 6 0 1 6 1 8 6 6

(2) 研究分担者

日高 宏 (HIDAKA Hiroshi)

北海道大学・低温科学研究所・助教

研究者番号: 0 0 4 0 0 0 1 0

(3) 研究分担者

大場 康弘 (OBA Yasuhiro)

北海道大学・低温科学研究所・助教

研究者番号: 0 0 5 0 7 5 3 5

(4) 研究分担者

羽馬 哲也 (HAMA Tetsuya)

北海道大学・低温科学研究所・助教

研究者番号: 2 0 5 7 9 1 7 2

(5) 研究分担者

千貝 健 (CHIGAI Takeshi)

北海道大学・低温科学研究所・技術専門職員

研究者番号: 6 0 6 0 1 3 0 9

(6) 連携研究者

渡部 直樹 (WATANABE Naoki)

北海道大学・低温科学研究所・教授

研究者番号: 5 0 2 7 1 5 3 1

(7) 連携研究者

木村 勇気 (KIMURA Yuki)

北海道大学・低温科学研究所・准教授

研究者番号: 5 0 4 4 9 5 4 2

(8) 連携研究者

都丸 隆行 (TOMARU Takayuki)

大学共同利用機関法人高エネルギー加速器研究機構・超伝導低温工学センター・准教授

研究者番号: 8 0 3 9 1 7 1 2