

科学研究費助成事業 研究成果報告書

令和 2 年 6 月 10 日現在

機関番号：14401

研究種目：挑戦的研究(萌芽)

研究期間：2018～2019

課題番号：18K19098

研究課題名(和文)時空間分解マスペクトロスコープによる短寿命化学種の検出

研究課題名(英文) Probing short lifetime chemical species by time and spatial resolved mass spectroscopy

研究代表者

松本 卓也 (Matsumoto, Takuya)

大阪大学・理学研究科・教授

研究者番号：50229556

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 4,800,000円

研究成果の概要(和文)：キャピラリ イオン化質量分析器を走査プローブ顕微鏡のようなシステムとして動作することに成功し、キャピラリーのたわみを利用した、力測定、位置制御、イオン化タイミングなど時間分解測定に必要な装置の条件を明らかにした。

この装置を使って時間分解質量分析の実験を行うための試料として、光による効率的な酸化的化学反応を実現できるプラズモン励起化学反応を選択した。金微粒子とTiO₂表面の電荷移動をKPFMで観測したところ、金微粒子が多く存在する場所では、TiO₂基板のポテンシャルが変化するが、金微粒子の少ないところでは全く変化しない。ホールは数マイクロメートルの範囲で局在していることがわかった。

研究成果の学術的意義や社会的意義

走査プローブ顕微鏡は、表面の構造や電子状態をナノスケールで明らかに出来る方法として、広く利用されている。しかし、走査プローブ顕微鏡は、遅い測定手法であり、時間分解能に乏しい、原子・分子種の同定能力が無く、未知の物質の解析がきかない、という問題があった。本研究は、これまで研究室で発展してきた時間分解手法に質量分析器を持ち込み、時間分解能と分子識別能力の二点を一気に解決しようとする野心的なものである。本研究は、太陽電池、リチウム電池、キャパシタなど実用技術において、これまで不明であった表面のダイナミクスの解明に役立つ新手法の開発であり、広い範囲の科学技術に貢献できる。

研究成果の概要(英文)：Capillary-ionization mass spectrometer is operated with the manner of atomic force microscopy. Contact condition and ionization that is essential parameters for time-resolved mass-spectrometry measurement are controlled as a function of the deflection of the capillary.

For the demonstration of time-resolved experiment, we chose plasmon-induced chemical reaction enabling redox of organic molecules. We found localized charge around a Au-nanoparticle on TiO₂ surface.

研究分野：物理化学

キーワード：キャピラリイオン化 質量分析 原子間力顕微鏡 時間分解画像 空間分解画像

様式 C - 19、F - 19 - 1、Z - 19 (共通)

1. 研究開始当初の背景

金属微粒子やナノ液滴界面などナノスケールの反応場では、強い電界や固液界面相の効果で、特異な化学反応が期待できる。化学反応は動的な過程であるので、ナノスケールの空間分解能で分子を識別し、さらに、その時間変化を追跡する手法が確立すれば、ナノケミストリーの分野に大きなインパクトがある。

これまで、走査プローブ顕微鏡を用いて局所的な化学反応を追跡する様々な試みが行われてきた。しかし、様々な走査プローブ顕微鏡群が既に開発されているにもかかわらず、深刻な二つの問題に立ち至る。第一の問題点は、原子・分子種の分析能力が極めて低いことである。走査プローブ顕微鏡は、ナノスケール、ときには原子分子スケールの分解能で、表面の形状や性質を画像化できる。しかし、表面を構成している原子・分子が何であるかを知ることは極めて困難である。現状は、表面に何が存在するのか、事前の知識と得られた画像の対応関係から解釈を行うのが普通である。放射光による内殻励起を用いて元素に固有のコントラストを得る試みが行われているが、分子識別には適用困難である。振動分光による分子識別も試みられているが、極低温環境下における簡単な分子に対象は限られている。

第二の問題は、時間分解能に劣る点である。局所プローブの宿命でもあるが、対象とする物理量を検出するために高感度の検出系が必要であり、必然的に信号系のインピーダンスは高く、時間分解能は遅くならざるを得ない。走査トンネル顕微鏡では1ms程度である。原子間力顕微鏡においても、バイオ分子を対象としたビデオレートのスキャンが行われているが、やはりmsオーダーである。STM、AFMの双方で、ポンププローブ法による時間分解測定が試みられている。第二光パルスを時間窓として利用するので、ピコ秒レベルの極限的な高い時間分解能があるが、光励起と電荷生成量の間には非線形性が必要となるため、適用範囲はバンド構造の変調など極めて限られていた。

研究代表者のグループでは、探針同期法を用いて電荷生成の非線形性に頼ることなく、電荷そのものをサブマイクロ秒の時間分解能で画像化することに成功した[1-3]。探針同期法では、図1に示したように、観測する現象とプローブの振動を同期させて、そのタイミングを変化することによって、時間分解情報を高い繰り返し周期で感度良く取得することができる。これらの研究から、探針同期法の有用性が明らかになり、探針としてキャピラリーによる大気圧イオン化を用いれば、分子種の同定能力と時間分解能力を同時に備えた走査型質量分析顕微鏡の開発が可能であるとの着想に達し、研究を開始した。

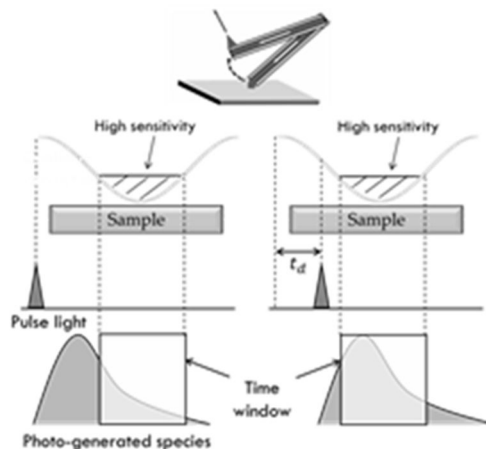


図1. 探針同期時間分解計測の原理

2. 研究の目的

分子種の識別と時間空間分解能を同時に備え、化学反応の追跡が可能な計測手法として、「時空間分解マスマスプロスコープ」を開発し、短寿命化学種の検出により、その機能を実証することが研究目的である。

3. 研究の方法

これまで時間分解能力を持つ走査プローブ顕微鏡の研究は、トンネル電流や静電気力のような物理量の計測に行われてきた。しかし、化学反応の追跡は、化学種を指定した観測が出来て初めて意味を持つ。そこで、本研究グループにおいて既に確立している走査型キャピラリーイオン化質量分析装置を時間分解走査プローブ顕微鏡として動作させて、時空間分解能を備えた質量分析顕微鏡を実現する。そこで研究を2段階に分けて、第一段階はキャピラリー質量分析を原子間力顕微鏡として動作させること、第二段階は時間分解計測のモデル実験を行うことを計画した。

第一段階のキャピラリー質量分析計を原子間力顕微鏡のように動作させるために、キャピラリーをプローブとする光てこシステムを導入した。全体の構成を図2に示す。質量分析器はJMS-T100LP(日本電子)を使用した。キャピラリープローブを試料表面に対して45度の角度で保持し、プローブ表面にレーザー光を照射し、反射光の変位を分割フォトダイオードで計測した。溶媒はシリンジポンプで送液し、3kVの電圧を印加した。

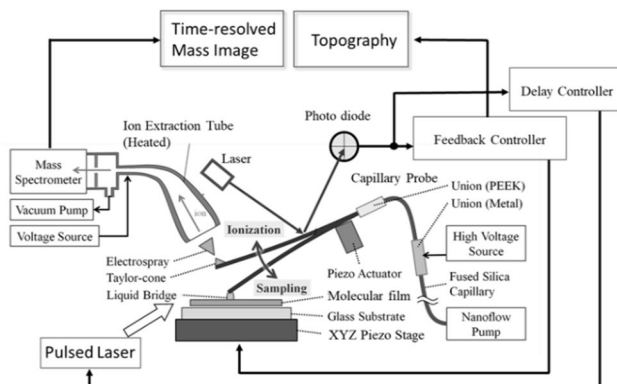


図2. 走査型キャピラリープローブ質量分析装置

第二段階のモデル実験には、諸条件を考慮した結果、当初計画した光感光性ポリマーではなく、金微粒子のプラズモン励起を利用した酸化反応を取り上げることに変更した。光励起反応をレーザー照射により直接起こそうとすると強い光強度が必要となり、試料やキャピラリの破損を招く。そこで、TiO₂表面に金微粒子を吸着し、金微粒子のプラズモンからの励起移動を利用することにした。

4. 研究成果

(1) 第一段階として、キャピラリープローブの接触状態とイオン化された試料分子の質量分析器による信号の関係について調べた。試料にはローダミン b 膜、溶媒には水、エタノール混合溶媒を用いた。図3の 1-5 は実験の模式図である。1-2 では、時間の経過とともに試料ステージをキャピラリープローブに押し当てる。キャピラリープローブが変形し、レーザー反射の変位が設定値を超えると試料ステージの動きを反転し、3 でキャピラリーが試料から離れる。しかし、試料とキャピラリー先端の間には液架橋が残る。キャピラリープローブが試料表面から離れて t_1 後の 4 で液架橋が切れ、それから t_2 後の 5 でローダミン b のイオン化が起き、質量分析器で信号が検出された。このプロセスに対応して、時間の関数としてレーザーの反射位置と質量分析器の信号強度を図4に示した。このグラフから t_2 はおよそ1秒であることがわかった。

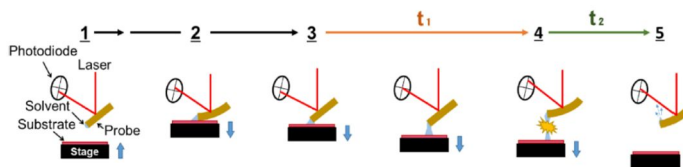


図3. キャピラリー プローブの試料表面の接触、液架橋形成、イオン化プロセスの模式図

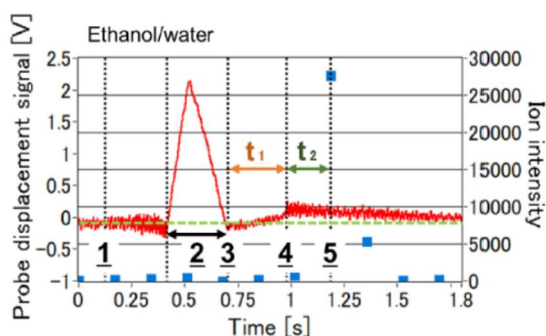


図4. レーザー反射位置検出信号と質量分析器出力信号の時間変化

(2) 第二段階として、時間分解質量分析のモデル実験系の構築を行った。TiO₂(100)表面に金微粒子を置き、金微粒子をプラズモン励起して、周りの分子層に励起移動させて化学反応を誘起する。金微粒子は光に対するアンテナとして働き、大きな光吸収断面積を持たない分子でも、効率的に光により反応を誘起することが出来る。このような系を構築するためには、まず、光照射による微粒子周りのホットキャリア生成を確認する必要がある。金微粒子と TiO₂ 表面の電荷移動を AM-FM KPFM で観測したところ、金微粒子が多く存在する場所では、TiO₂ 基板のポテンシャルが変化するが、金微粒子の少ないところでは全く変化しない。ホールは数マイクロメートルの範囲で局在していることがわかった。さらに、図5に示したように、金微粒子と TiO₂ 基板の間に色素分子の層を挟み込むと、金微粒子から色素分子に移った電荷が拡散せず金微粒子の周りで局在していることがわかった。このことから、光照射による金微粒子を利用した酸化還元反応が可能であることが明らかになった。

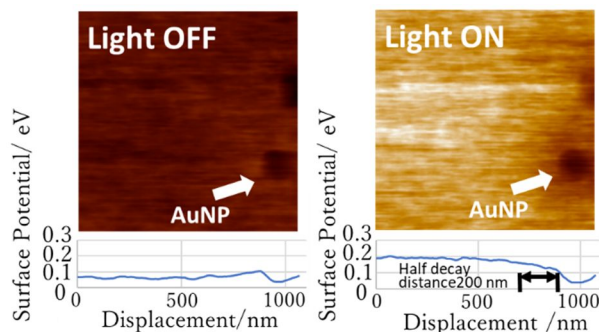


図5. レーザー反射位置検出信号と質量分析器出力信号の時間変化

(3) まとめ: 「時空間分解マスマスペクトロスコピーによる短寿命化学種の検出」を目指して、第一段階としてキャピラリープローブ質量分析器のプローブの動き、接触状態と質量分析信号の関係を明らかにした。第二段階である実験系の構築は、プラズモン励起によるキャリア生成を確認したが、まだ、特徴的な短寿命分子種を生成する化学反応には至っていない。今後、分子の選択や分子薄膜の形成法の最適化を行い、時間分解計測質量分析の実現に向けて研究を進める。

[参考文献]

1. Time-resolved electrostatic force microscopy using tip-synchronized charge generation with pulsed laser excitation, Kento Araki, Yutaka Ie, Yoshio Aso, Hiroshi Ohoyama and Takuya Matsumoto, *Commun. Phys.* **2**, 10-1-8 (2019). DOI: 10.1038/s42005-019-0108-x
2. 探針同期型時間分解静電気力顕微鏡による表面電荷マイグレーションの観測, 松本卓也, 荒木健人, 梶本健太郎, *表面と真空* **63**, 245 (2020). doi.org/10.1380/vss.63.245
3. Visualization of the Charge Migration in Conductive Polymers via Time-Resolved Electrostatic Force Microscopy, Kentaro Kajimoto, Kento Araki, Yuki Usami, Hiroshi Ohoyama, and Takuya Matsumoto, *J. Phys. Chem. A* (2020), in press. doi.org/10.1021/acs.jpca.9b12017

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計1件（うち査読付論文 1件 / うち国際共著 0件 / うちオープンアクセス 0件）

1. 著者名 上堀内武尉、大塚洋一、竹内 彩、岩田 太、松本卓也	4. 巻 62
2. 論文標題 大気圧サンプリングイオン化法 “ SPESI ” における 帯電ナノ体積液体の動的変化	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 表面と真空	6. 最初と最後の頁 516-521
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） org/10.1380/vss.62.516	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1件（うち招待講演 0件 / うち国際学会 0件）

1. 発表者名 上堀内武尉、大塚洋一、竹内彩、岩田太、松本卓也
2. 発表標題 大気圧サンプリングイオン化法 “ SPESI ” におけるナノ体積液体の動的変化の可視化
3. 学会等名 2018年日本表面真空学会学術講演会
4. 発表年 2018年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

松本研究室 http://nanochem.jp/
--

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