

令和 6 年 5 月 27 日現在

機関番号：10101

研究種目：基盤研究(B) (一般)

研究期間：2020～2023

課題番号：20H01990

研究課題名(和文)水素の高ダイナミックレンジ定量イメージング

研究課題名(英文)High dynamic range quantitative imaging of hydrogen

研究代表者

坂本 直哉 (Sakamoto, Naoya)

北海道大学・創成研究機構・准教授

研究者番号：30466429

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 19,900,000円

研究成果の概要(和文)：固体惑星の主要鉱物に含まれる水素は、極微量であるにも関わらず惑星全体においては莫大な体積を占めるため、地球外物質や高圧実験試料の分析において地球の吸着水の影響などによる僅かな分析値の違いが、総量の推定に大きく影響を及ぼす。本研究では、固体表面の水素濃度分布を、超高感度高空間分解能でイメージング可能な同位体顕微鏡を高ダイナミックレンジ化する手法を開発し、多量の水素と極微量な水素を同時に定量可能なシステムを構築した。本システムにより、8桁のダイナミックレンジでサブミクロンスケールの同位体イメージを定量的に取得可能となった。

研究成果の学術的意義や社会的意義

固体表面の水素をイメージングする新たな手法を開発しました。この手法では、検出器の読み出し方法を工夫することで、8桁のダイナミックレンジを実現しています。これにより、ほとんど水を含まない無水鉱物が大部分を占める固体惑星の水の総量の推定だけでなく、同位元素の含有量が1000万倍異なるようなミクロンスケールの物質が混在していても、正確にその含有量を分析することが可能となります。

研究成果の概要(英文)：Hydrogen contained in major minerals of rocky planets occupy a huge volume in the entire planet in spite of its extremely small amount. Therefore, a slight difference in analytical values due to the effect of adsorbed water on the earth has a great influence in the analysis of extraterrestrial materials and high-pressure experimental samples.

We developed a high dynamic range (HDR) ion imaging system by devising a readout method to maximize the advantages of direct isotope imaging.

The newly developed HDR ion imaging system has demonstrated the ability to continuously acquire ion intensity distributions over six orders of magnitude within the same field of view. This system realizes precise imaging dating using radionuclides and hydrogen isotope ratio imaging of anhydrous and hydrous mineral mixtures.

研究分野：Cosmochemistry

キーワード：High dynamic range Isotope imaging Ion detector CMOS imager Water Planet

様式 C - 19、F - 19 - 1、Z - 19 (共通)

1. 研究開始当初の背景

水は、固体惑星において様々な重要な役割を担っている。惑星内部の水の量の推定は、現在の惑星システムとその成り立ちを理解するための第一級の情報であるが、その精度は低い。なぜなら、惑星を構成する主要鉱物に入る水素の量は非常に少ないにも関わらず、莫大な体積を占めるために、微小な分析値の違いが惑星全体の総量に大きく影響を及ぼすからである。地球に落下する隕石は、水が豊富な地球の影響を受け、宇宙探査機の持ち帰る地球外物質は、量が限られるために、バルク分析では地球の吸着水の影響は不可避である。イメージング分析であっても、大小の割れ目から検出される高濃度の地球の吸着水のために正しい分析値を得るのは難しい(図1)。高圧実験試料では、水がよく分配されるガラスなどの含水相と目的の鉱物相が隣接することが多く、高温高圧になればなるほど結晶サイズが小さくなるために水の定量を行うのは非常に困難であった。

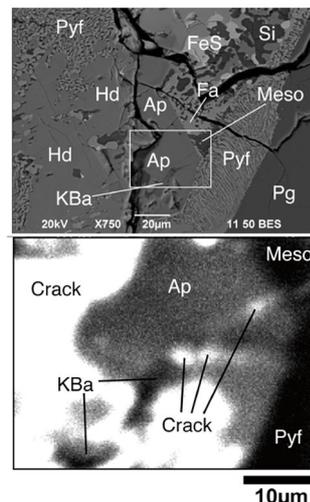


図1 アポロ11試料(上)の水素イメージ(下)。アパタイト(Ap)の約0.1wt%の水に加え、割れ目(Crack)から地球の吸着水の強い水素の信号が検出される。

2. 研究の目的

本研究では、固体表面の水素濃度分布を、超高感度高空間分解能でイメージング可能な同位体顕微鏡を高ダイナミックレンジ化する手法を開発し、多量の水素と極微量な水素を同時に定量可能なシステムの構築を目的とする。

3. 研究の方法

水素イメージングを行うために、投影型二次イオン質量分析計 SIMS と独自開発した二次元イオン検出器 SCAPS で構成される同位体顕微鏡を用いている。SCAPS (図2) は、イオンを検出可能な独立した画素を 600×600 個有し、SIMS により質量分離された水素イメージを撮像する。SCAPS の画素は、それぞれが積分型の検出器であり、良好な線形性を保って1画素あたり最大5万個のイオン信号を蓄積することができるため、1ppmの水素と50000ppmの水素を含む物質を同時に撮像することが原理的には可能である。

問題は、イオン信号が飽和した画素を再び使用可能な状態にするのに必要なリセット動作である。蓄積した信号が多いほどリセット動作に長い時間を要し、最大で数分かかる。つまり、上記の場合に1ppmの水素を含む物質からも統計的に有意な情報を得るには、数十～数百回のリセット動作を行わねばならない。水素はその同位体比の存在度のレンジが4桁にも及ぶため、極微量の水を定量するのが難しいだけでなく、そこから同位体比を精密に求めるために十分な量の信号を得ることは非常に困難であった。

これらの困難を解決するために、高い信号強度が入射する画素だけを選択的にリセットして低い信号強度の画素はそのまま蓄積し続ける「選択的画素リセット動作」を導入し、実質上、ほぼ無限のダイナミックレンジを持つイオンイメージングシステムを開発する(図2)。これにより、ppmレベルからパーセントまでの水素の濃度分布を同時にサブミクロンオーダーでイメージングすることが可能となる。

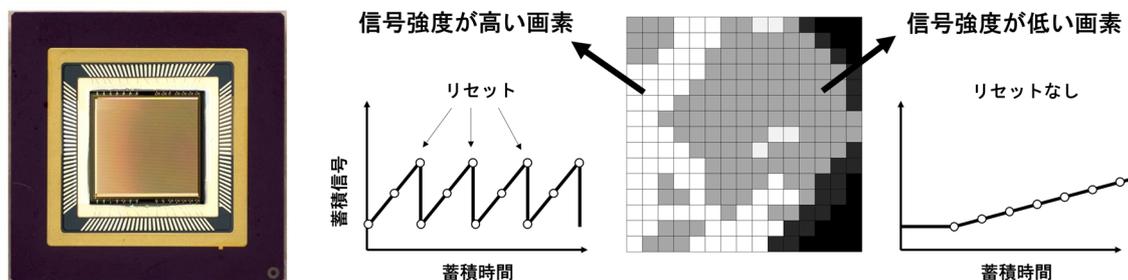


図2 SCAPS 検出器の外観(左)と選択的画素リセット動作の模式図(右)

4. 研究成果

(1) 選択的画素リセット動作システムの開発

選択的画素リセット動作を行うシステムを開発した。図3に SCAPS 検出器の等価回路図を示す。600x600 個の画素が X,Y に配列されており、各画素に入射したイオンの信号は画素キャパシタに蓄積される。画素キャパシタは、読み出し回路とリセット回路に接続されており、Vertical

Scanner を用いて出力する画素のある行 (Y) を選択し、Horizontal Scanner を用いてその行にある特定の画素 (X) を特定する。このとき、画素をリセットするためのパルス PLRS と PRS がどちらも High であればその画素の画素キャパシタはリセット回路を通してリセット電圧へと直結され、蓄積した信号はリセットされる。リセットパルスが Low であればリセットされずに読み出し回路を通して信号が読み出される。リセットパルスと読み出しパルスのタイミングをずらすことで、数マイクロ秒程度のごく短い時間だけ信号を蓄積した後にリセットをかけることも可能とした。これらの駆動パルス信号を FPGA を用いて画素ごとに制御することで、強い信号が入射している画素はリセット動作を行って画素キャパシタに蓄積した信号を払い出し、信号強度が弱い画素は信号を蓄積し続ける選択的画素リセット動作を実現している。図 3 に開発した FPGA プログラムの制御インターフェースソフトウェアの外観を示す。全ての機能は National Instruments 社の PXI システム上の LabVIEW プログラムで動作する。

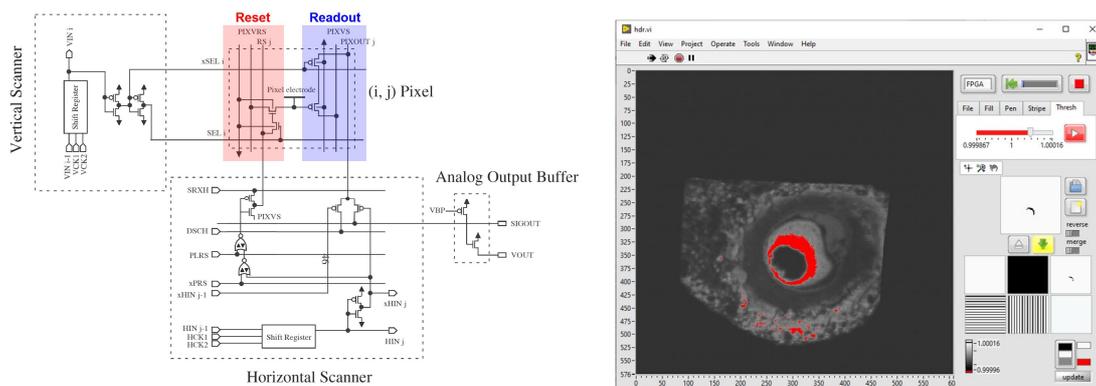


図 3 SCAPS の等価回路図(左)と選択的画素リセット動作を行う FPGA インターフェース(右)

(2) 高ダイナミックレンジ同位体イメージの取得

本研究で開発したシステムを、北海道大学の同位体顕微鏡を用いて評価した。高ダイナミックレンジ化したシステムを評価するために、試料として NWA5966 隕石中の難揮発性包有物を用いた。本包有物は、Mg を主要元素として含むスピネル($MgAl_2O_4$)、ほぼ含まないアノーサイト($CaAl_2Si_2O_8$)、固溶体成分として含むメリライト($Ca_2MgSi_2O_7$ - $Ca_2Al(Si,Al)_2O_7$)で構成される。

図 4 に高ダイナミックレンジ同位体イメージの取得手順を示す。まず、リファレンスとなる同位体イメージを取得する (図 4a)。イメージの視野は約 70 ミクロン、取得時間は 5 秒である。次に、取得したリファレンスイメージの信号強度から、リセットする画素を決定する。図 4a の信号強度のライングラフを図 4b に示す。1 フレームあたりに画素に入射する Mg イオンの数がほぼ 0 のアノーサイトから、数千個のスピネルまでが同一視野に含まれていることが分かる。ここでは、信号強度の高いスピネルとメリライトをイメージ中に含む画素について、毎フレーム信号を読み出した直後にリセットし、信号強度の低いアノーサイトはリセットせずに 1000 枚のフレームを取得した。つまり、信号強度の強い画素の信号蓄積時間は 5 秒であり、アノーサイトは 5000 秒となる。図 4c にフレーム毎にリセットした画素 (DRO) としない画素 (NDRO) の出力を示す。リセットしない画素の出力は、横軸のフレーム数が増加するにしたがって画素に蓄積される信号も増加して行くが、リセットした画素は読み出すごとに画素キャパシタがリセット電圧になるために出力が一定となっている。図 4d に、リセットしない画素は 1000 フレームまでに蓄積された総蓄積信号、リセットした画素については出力信号の平均値にフレーム数 1000 を掛け算したものを合成した高ダイナミックレンジ同位体イメージを示す。図 4a では暗く見えるほぼ Mg を含まないアノーサイト中の Mg 分布を認識することができ、そのカラースケールは 8 桁に及ぶ。

本研究では、8 桁のダイナミックレンジでサブミクロンスケールの同位体イメージを定量的に取得可能なシステムの開発に成功し、得られた成果を国際学会 ALC にて発表した。

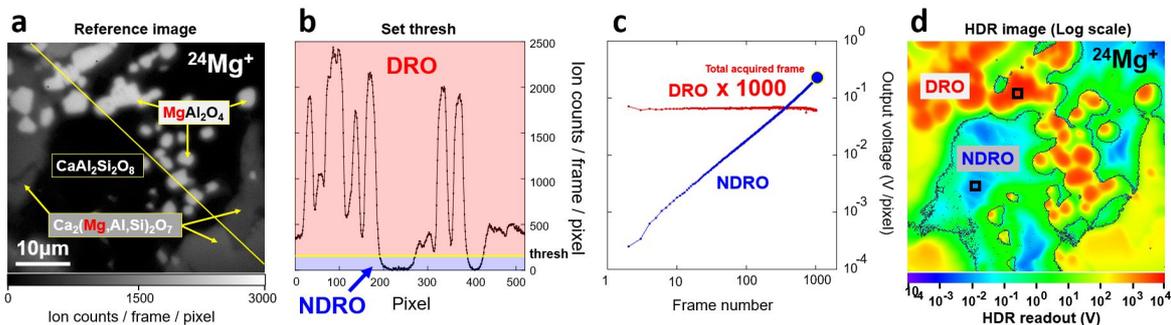


図 4 高ダイナミックレンジ同位体イメージの取得手順。(a)リファレンス、(b)閾値によるリセット画素の決定、(c)フレーム毎の画素出力、(d)合成した高ダイナミックレンジ同位体イメージ。カラースケールは 8 桁。

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計16件（うち査読付論文 11件 / うち国際共著 11件 / うちオープンアクセス 0件）

| | |
|--|-------------------------|
| 1. 著者名 Piani Laurette, Sakamoto Naoya et. al. | 4. 巻 946 |
| 2. 論文標題 Hydrogen Isotopic Composition of Hydrous Minerals in Asteroid Ryugu | 5. 発行年 2023年 |
| 3. 雑誌名 The Astrophysical Journal Letters | 6. 最初と最後の頁 L43 ~ L43 |
| 掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.3847/2041-8213/acc393 | 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 該当する |
| 1. 著者名 Kawasaki Noriyuki, Sakamoto Naoya et. al. | 4. 巻 8 |
| 2. 論文標題 Oxygen isotopes of anhydrous primary minerals show kinship between asteroid Ryugu and comet 81P/Wild2 | 5. 発行年 2022年 |
| 3. 雑誌名 Science Advances | 6. 最初と最後の頁 eade2067 |
| 掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1126/sciadv.ade2067 | 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 該当する |
| 1. 著者名 Hopp Timo, Sakamoto Naoya et. al. | 4. 巻 8 |
| 2. 論文標題 Ryugu ' s nucleosynthetic heritage from the outskirts of the Solar System | 5. 発行年 2022年 |
| 3. 雑誌名 Science Advances | 6. 最初と最後の頁 eadd8141 |
| 掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1126/sciadv.add8141 | 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 該当する |
| 1. 著者名 Zhang Ai-Cheng, Sakamoto Naoya et. al. | 4. 巻 329 |
| 2. 論文標題 Formation and decomposition of vacancy-rich clinopyroxene in a shocked eucrite: New insights for multiple impact events | 5. 発行年 2022年 |
| 3. 雑誌名 Geochimica et Cosmochimica Acta | 6. 最初と最後の頁 38 ~ 50 |
| 掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1016/j.gca.2022.05.017 | 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 該当する |

| | |
|---|------------------------|
| 1. 著者名 Yokoyama Tetsuya, Sakamoto Naoya et. al. | 4. 巻 379 |
| 2. 論文標題 Samples returned from the asteroid Ryugu are similar to Ivuna-type carbonaceous meteorites | 5. 発行年 2023年 |
| 3. 雑誌名 Science | 6. 最初と最後の頁 eabn7850 |
| 掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1126/science.abn7850 | 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 該当する |

| | |
|--|---------------------------|
| 1. 著者名 Kawasaki Noriyuki, Itoh Shoichi, Sakamoto Naoya, Simon Steven B., Yamamoto Daiki, Yurimoto Hisayoshi, Marrocchi Yves | 4. 巻 56 |
| 2. 論文標題 Oxygen and Al Mg isotopic constraints on cooling rate and age of partial melting of an Allende Type B CAI, Golfball | 5. 発行年 2021年 |
| 3. 雑誌名 Meteoritics & Planetary Science | 6. 最初と最後の頁 1224 ~ 1239 |
| 掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1111/maps.13701 | 査読の有無 無 |
| 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 - |

| | |
|---|-------------------------------|
| 1. 著者名 Sun Wei, Yoshino Takashi, Sakamoto Naoya, Yurimoto Hisayoshi | 4. 巻 561 |
| 2. 論文標題 Hydrogen diffusion mechanism in the mantle deduced from H-D interdiffusion in wadsleyite | 5. 発行年 2021年 |
| 3. 雑誌名 Earth and Planetary Science Letters | 6. 最初と最後の頁 116815 ~ 116815 |
| 掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1016/j.epsl.2021.116815 | 査読の有無 無 |
| 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 - |

| | |
|---|-----------------|
| 1. 著者名 Tagawa Shoh, Sakamoto Naoya, Hirose Kei, Yokoo Shunpei, Hernlund John, Ohishi Yasuo, Yurimoto Hisayoshi | 4. 巻 12 |
| 2. 論文標題 Experimental evidence for hydrogen incorporation into Earth's core | 5. 発行年 2021年 |
| 3. 雑誌名 Nature Communications | 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) 10.1038/s41467-021-22035-0 | 査読の有無 無 |
| 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 - |

| | |
|---|-----------------|
| 1. 著者名 Brahm Raimundo, Zellmer Georg F., Kuritani Takeshi, Coulthard Daniel, Nakagawa Mitsuhiro, Sakamoto Naoya, Yurimoto Hisayoshi, Sato Eiichi | 4. 巻 8 |
| 2. 論文標題 MushPEC: Correcting Post-entrapment Processes Affecting Melt Inclusions Hosted in Olivine Antecrysts | 5. 発行年 2021年 |
| 3. 雑誌名 Frontiers in Earth Science | 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) 10.3389/feart.2020.599726 | 査読の有無 無 |
| 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 - |

| | |
|--|-------------------------|
| 1. 著者名 Kawasaki Noriyuki, Park Changkun, Wakaki Shigeyuki, Kim Hwayoung, Park Sunyoung, Yoshimura Toshihiro, Nagaishi Kazuya, Kim Hyun Na, Sakamoto Naoya, Yurimoto Hisayoshi | 4. 巻 55 |
| 2. 論文標題 An effect of variations in relative sensitivity factors on Al-Mg systematics of Ca-Al-rich inclusions in meteorites with secondary ion mass spectrometry | 5. 発行年 2021年 |
| 3. 雑誌名 GEOCHEMICAL JOURNAL | 6. 最初と最後の頁 283 ~ 287 |
| 掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.2343/geochemj.2.0634 | 査読の有無 無 |
| 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 - |

| | |
|--|---------------------------|
| 1. 著者名 Xiong Yong, Zhang Ai Cheng, Kawasaki Noriyuki, Ma Chi, Sakamoto Naoya, Chen Jia Ni, Gu Li Xin, Yurimoto Hisayoshi | 4. 巻 55 |
| 2. 論文標題 Mineralogical and oxygen isotopic study of a new ultrarefractory inclusion in the Northwest Africa 3118 CV3 chondrite | 5. 発行年 2020年 |
| 3. 雑誌名 Meteoritics & Planetary Science | 6. 最初と最後の頁 2184 ~ 2205 |
| 掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1111/maps.13575 | 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 該当する |

| | |
|--|-----------------------------|
| 1. 著者名 Zhang Ai Cheng, Jiang Qin Ting, Tomioka Naotaka, Guo Yan Jun, Chen Jia Ni, Li Yang, Sakamoto Naoya, Yurimoto Hisayoshi | 4. 巻 48 |
| 2. 論文標題 Widespread Tissintite in Strongly Shock Lithified Lunar Regolith Breccias | 5. 発行年 2021年 |
| 3. 雑誌名 Geophysical Research Letters | 6. 最初と最後の頁 e2020GL091554 |
| 掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1029/2020GL091554 | 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 該当する |

| | |
|--|---------------------------|
| 1. 著者名 Li Jie-Ya, Zhang Ai-Cheng, Sakamoto Naoya, Yurimoto Hisayoshi, Gu Li-Xin | 4. 巻 105 |
| 2. 論文標題 A new occurrence of corundum in eucrite and its significance | 5. 発行年 2020年 |
| 3. 雑誌名 American Mineralogist | 6. 最初と最後の頁 1656 ~ 1661 |
| 掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.2138/am-2020-7361 | 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 該当する |

| | |
|---|----------------------|
| 1. 著者名 Kawasaki Noriyuki, Wada Sohei, Park Changkun, Sakamoto Naoya, Yurimoto Hisayoshi | 4. 巻 279 |
| 2. 論文標題 Variations in initial $^{26}\text{Al}/^{27}\text{Al}$ ratios among fine-grained Ca-Al-rich inclusions from reduced CV chondrites | 5. 発行年 2020年 |
| 3. 雑誌名 Geochimica et Cosmochimica Acta | 6. 最初と最後の頁 1 ~ 15 |
| 掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1016/j.gca.2020.03.045 | 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 該当する |

| | |
|---|-----------------------|
| 1. 著者名 Zhang Ai-Cheng, Kawasaki Noriyuki, Kuroda Minami, Li Yang, Wang Hua-Pei, Bai Xue-Ning, Sakamoto Naoya, Yin Qing-Zhu, Yurimoto Hisayoshi | 4. 巻 275 |
| 2. 論文標題 Unique angrite-like fragments in a CH3 chondrite reveal a new basaltic planetesimal | 5. 発行年 2020年 |
| 3. 雑誌名 Geochimica et Cosmochimica Acta | 6. 最初と最後の頁 48 ~ 63 |
| 掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1016/j.gca.2020.02.014 | 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 該当する |

| | |
|---|---------------------------|
| 1. 著者名 Zhang Ai-Cheng, Pang Run-Lian, Sakamoto Naoya, Yurimoto Hisayoshi | 4. 巻 105 |
| 2. 論文標題 The Cr-Zr-Ca armalcolite in lunar rocks is loveringite: Constraints from electron backscatter diffraction measurements | 5. 発行年 2020年 |
| 3. 雑誌名 American Mineralogist | 6. 最初と最後の頁 1021 ~ 1029 |
| 掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.2138/am-2020-7260 | 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 該当する |

〔学会発表〕 計4件（うち招待講演 2件 / うち国際学会 2件）

| |
|--|
| 1. 発表者名 Naoya Sakamoto |
| 2. 発表標題 Relative abundances of light elements between Ryugu and Ivuna |
| 3. 学会等名 Goldschmidt Conference2022 (国際学会) |
| 4. 発表年 2022年 |

| |
|---|
| 1. 発表者名 坂本直哉 |
| 2. 発表標題 同位体顕微鏡による生命の原材料物質の探索 |
| 3. 学会等名 日本学術振興会第9回先端計測R026研究会 (国際学会) |
| 4. 発表年 2022年 |

| |
|-------------------------------|
| 1. 発表者名 坂本直哉 |
| 2. 発表標題 同位体顕微鏡を月面に設置する |
| 3. 学会等名 第69回日本地球化学会 (招待講演) |
| 4. 発表年 2022年 |

| |
|-------------------------------------|
| 1. 発表者名 坂本直哉 |
| 2. 発表標題 クライオ同位体顕微鏡の開発と応用 |
| 3. 学会等名 日本顕微鏡学会 第78回学術講演会 (招待講演) |
| 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 | 飯塚 毅 (Iizuka Tsuyoshi) (70614569) | 東京大学・大学院理学系研究科(理学部)・准教授 (12601) | |

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 |
|---------|---------|
|---------|---------|