大阪大学大学院理学研究科宇宙地球科学専攻惑星科学グループ

Planetary Science Group, Osaka University

河井洋輔

Yosuke KAWAI

大阪大学

1. 研究グループについて

大阪大学大学院理学研究科宇宙地球科学専攻惑星科学グループ〈<http://planet.ess.sci.osaka-u.ac.jp>〉は、太陽系の起源と進化の解明を目的に、太陽系の固体物質（地球の岩石や化石試料、月、火星や小惑星を起源とする隕石、アポロ計画などのサンプルリターンミッションによって採取された地球外物質など）について、同位体比、有機化合物の化学組成、磁性や不対電子など、さまざまな観点から研究を行っています。このため、本研究室には、今回紹介させていただくレーザーポストイオン化2次中性粒子質量分析計（SNMS: Secondary Neutral Mass Spectrometer）をはじめとした質量分析装置はもちろんのこと、走査型電子顕微鏡、エネルギー分散型X線分析装置、キャピティリングダウン吸収分光分析装置、パルス電子スピン共鳴装置、微小重力下磁化率測定装置など、多種多様な分析機器が備えられており、また次世代の装置開発も進めています。

本研究室は、1991年、大阪大学に現専攻の前身である理学部宇宙地球科学科が設立されたときに、希ガス同位体を用いた宇宙・地球化学の世界的な泰斗である小嶋 稔・東大名誉教授によって立ち上げられました。現在は、局所同位体分析を専門とする寺田健太郎教授を筆頭に、岩石・鉱物試料の物性物理に詳しい山中千博、植田千秋両准教授、軽元素安定同位体、アストロバイオロジーをそれぞれ専門とする橋爪 光、藪田ひかる助教、そして筆者を加えた計6名の多彩な専門領域を持つスタッフで構成されています。学生数も12名（院生8名、卒研生4名）と大所帯の研究室です（2016年11月現在）（写真1）。

2. レーザーポストイオン化SNMSについて

本稿では、レーザーポストイオン化SNMSの紹介をさせていただきます。2次イオン質量分析計（SIMS: Secondary Ion

写真1. 研究室メンバーの集合写真（前列左から4人目が寺田教授、中央列左から、2人目山中准教授、3人目橋爪助教、6人目藪田助教、7人目植田准教授、8人目が筆者）。

図1. レーザーポストイオン化SNMSの装置写真(左)および模式図(右). フェムト秒レーザーは、1次イオン源の背面に位置している。

図2. 91500 ジルコンの分析結果。(左) m/z 200~270の質量範囲で取得した質量スペクトル。MULTUMでの周回数は5周(飛行距離は約7.5 m)で、質量分解能は約3,000 (FWHM@m/z 208)。ウランおよびその酸化物 ($^{238}\text{U}^+$, $^{238}\text{UO}^+$ および $^{238}\text{UO}_2^+$) が検出されている。(右) m/z 204~209の質量範囲で取得した質量スペクトル。周回数は47周(飛行距離は約62 m)で、質量分解能は約30,000 (FWHM@m/z 208)。黒線は、イオンビーム照射時に取得したスペクトル。灰色の線は、イオンビームの照射はなしでレーザーのみ照射した条件で取得したスペクトル。バックグラウンドに相当する。

Mass Spectrometry) を用いた局所同位体分析は、宇宙地球科学の分野で広く用いられており、太陽系の進化過程を明らかにするうえで大きな貢献をしてきました。SIMSは、直径 μm まで絞った1次イオンビームによって試料表面の原子・分子を叩き出し(スパッタリング)、その中で2次イオン化したものを質量分離する分析装置です。高い空間分解能を有する一方で、イオン化効率が低いことが弱点でした。そこで本研究室では、SIMSの検出感度を大きく向上させることを目的に、スパッタされたもののイオン化されず失われていた中性粒子(Neutrals)に対し、高強度のフェムト秒レーザーを照射することでポストイオン化する、レーザーポストイオン化SNMSの開発を行ってきました¹⁾。図1に装置写真と模式図を示します。

本装置は、1次イオンビームに集束性の高い液体ガリウムイオン源(集束イオンビーム・SMI3050, SII)を用いており、 $0.1\ \mu\text{m}$ 以下までビーム径を絞ることができます。高出力レーザーによるポストイオン化と組み合わせることで、高い空間分解能と高感度化を同時に実現します。質量分離部には、質量分解能10万以上を有する多重周回飛行時間型質量分析計(MULTUM)を用いています。

本装置は元々、大阪大学大学院理学研究科の質量分析グループにおいて、超高感度極微量質量分析システムとして開発されたものです²⁾。2012年、寺田教授が大阪大学に着任し、ナノスケールの局所同位体分析を実現する目的から本研究室に移設されました。2014年9月に筆者が助教として着任して以降は、筆者が主となって装置の改良に取り組んできました。しかしながら、元々はプラズマ物理を専門とし、市販の質量分析計さえほとんど触ったことがなかった筆者が、集束イオンビーム、フェムト秒レーザーが組み合わされた、in-houseに近い質量分析システムを扱うことは非常に困難なことで、多様なバックグラウンドを持つ研究室のスタッフや、質量分析グループをはじめとするさまざまな先生方の力をお借りすることで、何とか以下で記すような状態にまで装置性能を向上させることができたというのが実際のところです。

3. 研究成果

3.1 局所U-Pb年代分析への応用

ウランから鉛への放射壊変を利用したU-Pb年代分析は、隕石や岩石が形成された時から現在までに経過した時間(絶対年代)を決定することが可能です。特にSIMSを用いた局所年代分析は、 $10\ \mu\text{m}$ サイズの鉱物組織についてその年代を求めることができ、太陽系の歴史を解き明かすうえで欠かすことのできない分析手法となっています。本研究室の目標の

図3. プレソーラーSiCの分析結果。(a) 左から m/z 28, 29, 30の質量範囲で取得した質量スペクトル。横軸はTime of Flight (μ s)。同一軌道上を周回するMULTUMの性質上、周回遅れが発生しており、周回数は m/z 28, 29が42周、30が41周となっている。質量分解能は約11,000 (FWHM@ m/z 28)。黒線および灰色の線は、それぞれイオンビーム照射ありとなしの条件で取得したスペクトル。(b) ^{28}Si , ^{29}Si , ^{30}Si の3-isotope plot。 $\delta^{30}\text{Si}$ を横軸、 $\delta^{29}\text{Si}$ を縦軸にとっている。 δ 値(‰)の定義については図を参照。黒点が本実験で得られた同位体比で、灰色の点が先行研究の結果である。傾き1/2の直線は、同位体比の変動が質量依存である場合に乘る直線 (mass dependent fractionation line)。(c) 電子顕微鏡で観測したプレソーラーSiC。白丸で囲われた部分がイオンビーム照射によって開けられたスパッタ痕で、直径が1 μ m以下であることがわかる。

一つが、レーザーポストイオン化SNMSを用いたナノスケールの局所年代分析の実現です。そのための予備実験として、U-Pb年代分析の標準試料として用いられる91500ジルコン（ウラン濃度約100 ppm）の分析に挑みました。

当初、本装置の検出システムは、検出器から出力されるイオン電流信号をそのまま積算し、質量スペクトルを取得するという方法を採用していました。しかしながら、現行の装置におけるイオン化効率と収率では、100 ppmのウランで、レーザー数百ショット当たりようやく1イオンが検出されるという感度であることがわかりました。そのため、ノイズも一緒に足し合わせる単純積算では微量元素の検出が不可能でした。そこで、高速デジタイザ (u5303a, Keysight) を導入し、分析機器ソフトウェア開発のエキスパートである本堂敏信招聘研究員の力をお借りして、イオン信号があらかじめ設定した閾値を超えたときのみ飛行時間の記録を行うイオンカウンティング法へとデータの取得方法を変更しました。

その結果得られたスペクトルが図2です。ウランおよびその酸化物 ($^{238}\text{U}^+$, $^{238}\text{UO}^+$ および $^{238}\text{UO}_2^+$) の検出に成功しました。Pbの質量範囲において妨害イオンとなりうる、ジルコンやハフニウムの酸化物も、MULTUMによってイオンの飛行距離を伸ばし、質量分解能を上げることで明瞭に分離することができました。さらに測定終了後、試料表面を観測するとイオンビームによって開けられたスパッタ痕が直径1 μ m以下であることがわかりました（このときイオンビームの総ショット数は100万回）。すなわち現行における本装置の性能が、質量分解能30,000、空間分解能1 μ m、検出感度100 ppm、であることが確認されました。これは、質量分解能および空間分解能に関しては市販のSIMSを凌駕する性能ですが、検出感度に関してはまだ実際の分析に適用できる段階には達していません。ナノスケール局所年代分析の実現には、まだ一山も二山も乗り越えるべき壁があるというのが現状です。

3.2 プレソーラー粒子同位体分析への応用

太陽系内の元素の同位体比は、隕石から地球の岩石のどれをとっても、ほぼ一様であることが知られています。これは、初期太陽系が高温のガス状態で十分に攪拌されたことに起因するものと考えられています。しかしながら、隕石中にはこの均質化を免れた大きな同位体異常を示す物質がごく微量含まれています。これらは太陽系前駆物質（プレソーラー粒子）と呼ばれ、太陽系の素となった物質がどのような過程で作られたのか、すなわち太陽系が誕生するより前の宇宙の歴史について情報を保持していると考えられています。

一般的にプレソーラー粒子は、隕石を酸処理しその残渣の中から探し出しますが、大きいものでも直径数 μ mと非常に小さく、SIMSを用いても分析が困難でした。レーザーポストイオン化SNMSは1次イオンビームを0.1 μ m以下まで絞ることが可能ですから（検出感度にもよりますが）、このような極微小物質の分析には適しています。

予備実験として始原的隕石であるマーチソン隕石からプレソーラーシリコンカーバイド (SiC) を単離し、まずはSiCの

主成分であるSiの分析を行いました。結果を図3に示します。MULTUMを用いることで ^{29}Si と ^{28}SiH を明確に分離することができました。得られた同位体比は、地球のものと比較してそれほど大きな異常は見られませんでした³が、質量依存による同位体変動（mass dependent fractionation line）からは明らかに異なる挙動を示していることがわかります。先行研究の結果と比較すると、分析したSiCがMainstreamと呼ばれる主としてAGB星（中心核でのヘリウム燃焼が終わった恒星）を起源とする粒子に帰属するということがわかりました。今回は主成分のみの分析でしたが、今後は、プレソーラー粒子中に数ppm程度含まれる微量元素の同位体比を分析し、太陽系前駆天体内での元素合成過程をより詳細に明らかにしたいと考えています。

4. ま と め

筆者が現職に就いて丸2年、学内外問わず、さまざまな方からお力とご助言をいただき、何とかここまで研究を進めていくことができました。また最近では、探査機搭載用の質量分析システムの開発にもかかわらせていただいております。そこから得られた知見も反映させながら、レーザーポストイオン化SNMSによるナノスケール局所同位体分析を実現したいと考えています。

文 献

- 1) K. Terada, Y. Kawai, M. Toyoda, M. Ishihara, J. Aoki, H. Yabuta, K. Miya, T. Suwa, and R. Nakamura, "Development on multi-turn TOF-SIMS with a femto-second laser for post-ionization: First application of OPTIMA (Osaka Post-Ionization MAss spectrometer) for pre-solar SiCs," *JPS Conf. Proc.*, in printing (2016).
- 2) M. Ishihara, S. Ebata, K. Kumondai, R. Mibuka, K. Uchinobu, and H. Yurimoto, "Ultra-high performance multi-turn TOF-SIMS system with a femto-second laser for post-ionization: Investigation of the performance in linear mode," *Surface Interface Anal.*, **42**, 1598 (2010).