

2014年度日本質量分析学会

技術賞

大久保雅隆 氏 [(独)産業技術総合研究所, 博士(工学)]

〔業績〕 超伝導分子検出器の開発とその有効性の実証



超伝導分子検出器は、極低温で超伝導状態にある金属表面に分子が衝突した際に、分子のもつ運動エネルギーによりフォノン（格子振動の量子）が生成され、超伝導発現を担うクーパー対（電子のペア）が破壊される現象を用いる。クーパー対が壊れた状態は超伝導トンネル接合などで読み出すことができ、分子が付着する程度のソフトな粒子衝突イベントを検出できる。

従来の質量分析用の検出器は、分子衝突の際に表面から放出される二次電子や二次イオンを真空管で増倍する手法を採用しており、二次電子の放出確率が分子の速度にほぼ比例するため高質量領域で検出感度が低下する。これに対して、重い原子の運動エネルギー測定に超伝導トンネル接合を用いる利点が倉門により1982年に指摘され、質量分析法における高質量領域の検出感度改善目的で、Twerenboldらが1996年にタンパク質の検出が可能であることを実証し、超伝導分子検出器を搭載したリア飛行時間型の質量分析装置が市販された。このように、超伝導分子検出は、高質量領域における感度向上を目的として研究が行われてきた。一方、大久保氏は、イオンの電荷数識別と中性損失（neutral loss）の検出という視点から研究を行い、従来の質量分析装置の原理的限界を克服するという独創的な視点から技術開発を行った。

質量分析法は「イオンの質量/電荷数比 (m/z) を求めるときに使用される分析法である」と定義されている。この定義は同時に質量分析法の二つの原理的限界を示している。その一つは、質量分析法が決定できる物理量は m/z であって、 m ではないことである。これは、イオンの電磁気力に対する応答が m/z で決まるため、常に z 値に不確実性があることを示している。例えば、 $^{14}\text{N}^+$ と $^{14}\text{N}_2^{2+}$ は m/z 14 であって m/z では分離できない。大久保氏と共同研究者は、超伝導分子検出器での運動エネルギーのパルス波高分析によって、 $^{14}\text{N}^+$ と $^{14}\text{N}_2^{2+}$ 、 $^{16}\text{O}^+$ と $^{16}\text{O}_2^{2+}$ のように m/z が完全に同一のピークを分離することに成功した。これは、等核二原子分子の2価イオンを分離した初めての実験であるが、2価イオンは惑星からの大気放出で重要な役割を果たし、その検出技術が必要とされていることから価値ある開発研究である。

質量分析法のもう一つの原理的限界は、電磁気力を使った分離であるためイオンしか分析できず、異なる質量をもつ中性分子を直接に見分けることができない点である。大久保氏と共同研究者は、解離中性フラグメントの運動エネルギーがその質量に比例することを利用して、再イオン化することなく質量の異なる中性フラグメントを直接分離することに成功した。

大久保氏は以上のような科学的成果に加えて検出器開発や装置開発といったエンジニアリングに取り組んできた。超伝導分子検出器の基本要素は、1 nm厚という超極薄トンネル障壁層を有する超伝導トンネル接合であり、この素子を広い面積にわたって欠陥なく作製することが必須である。大久保氏らのグループは安定な微細加工プロセスを確立して100素子の超伝導トンネル接合をアレイ化し、4 mm²の有感面積を実現した。また、分子の到達時刻と運動エネルギーを同時測定できる信号処理装置を開発して、MALDI-TOF, ESI-TOF, セクター型質量分析計に搭載することで、前述の二つの限界を克服できることを証明した。

以上、質量分析学に新しい可能性を与える画期的な技術の開発とその実証に関する大久保氏の一連の業績は本学会技術賞に値するものであり、贈呈を決定した。

授賞対象業績リスト

- 1) S. Shiki, M. Ukibe, Y. Sato, S. Tomita, S. Hayakawa, and M. Ohkubo, "Kinetic-energy-sensitive mass spectrometry for separation of different ions with the same m/z value," *J. Mass Spectrom.*, **43**, 1686 doi: 10.1002/jms.1459 (2008).
- 2) 千葉かおり, 浮辺雅宏, 陳 銀児, 志岐成友, 大久保雅隆, "超伝導マトリックス支援レーザー脱離イオン化飛行時間型質量分析装置を用いた電荷数識別質量分析: 抗体中の残留フラグメント解析", *J. Mass Spectrom. Soc. Jpn.*, **57**, 309 (2009).
- 3) M. Ohkubo, S. Shiki, M. Ukibe, S. Tomita, and S. Hayakawa, "Direct mass analysis of neutral molecules by superconductivity," *Int. J. Mass Spectrom.*, **299**(2-3), 94-101 doi: 10.1016/j.ijms.2010.09.27 (2011).
- 4) 大久保雅隆, "超伝導エレクトロニクスにより拓く先端分析技術: 超伝導検出器の動作原理実証から応用ステージへの展開", *低温工学*, **46**(2), 47 (2011). https://www.jstage.jst.go.jp/article/jcsj/46/2/46_2_47/_pdf

- 5) 大久保雅隆, “超伝導ナノストリップイオン検出器の質量分析への応用”, 電子情報通信学会誌, **95**(4), 305 (2012).
<http://ci.nii.ac.jp/naid/110009437463>
- 6) M. Ohkubo, “Superconductivity for mass spectroscopy,” *IEICE Trans. Electron.*, **E90C**(3), 550 (2007). http://search.ieice.org/bin/pdf.php?lang=E&year=2007&fname=e90-c_3_550&abst=
- 7) M. Ohkubo, M. Ukibe, Y. Chen, S. Shiki, Y. Sato, S. Tomita, and S. Hayakawa, “Superconducting solid-state particle spectrometers for atoms and macromolecules of 3–20 keV,” *J. Low Temp. Phys.*, **151**(3–4), 760 doi: 10.1007/s10909-008-9747-0 (2008).
- 8) M. Ohkubo, “Superconducting detectors for particles from atoms to proteins,” *Physica C*, **468**, 1987 doi: 10.1016/j.physc.2008.05.225 (2008).
- 9) M. Ohkubo, “Current status of non-equilibrium superconducting detectors for photons and molecules,” *AIP Conf. Proc.*, **1185**, 381 doi: 10.1063/1.3292357 (2009).
- 10) M. Ohkubo, M. Ukibe, S. Shiki, K. Suzuki, K. Chiba, N. Zen, T. Kitazume, M. Koike, S. Miki, Z. Wang, M. Ejrnaes, A. Casaburi, and R. Cristiano, “Superconducting molecule detectors overcoming fundamental limits of conventional mass spectrometry,” *J. Low Temp. Phys.*, **167**(5–6), 943 doi: 10.1007/s10909-012-0542-6 (2012).
- 11) 特許
第 5317126 号「イオン価数弁別高速粒子検出器」大久保雅隆, 鈴木宏治.
第 4997384 号「質量分析方法」大久保雅隆.
第 4096050 号「粒子検出器」大久保雅隆, 浮辺雅宏.