

## 科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 27 年 6 月 9 日現在

機関番号：12612

研究種目：挑戦的萌芽研究

研究期間：2013～2014

課題番号：25620010

研究課題名(和文) クラスターのペニング電子分光と多重イオン反射画像観測

研究課題名(英文) Penning ionization electron spectroscopy and multi-reflection ion imaging of clusters

研究代表者

山北 佳宏 (Yamakita, Yoshihiro)

電気通信大学・情報理工学(系)研究科・准教授

研究者番号：30272008

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,100,000円

研究成果の概要(和文)：磁気ボトル効果を利用して電子の捕集効率を1,000倍程度に高め、気相クラスターに適用可能な高感度ペニング電子分光装置を開発した。この装置を用いることによりセレンアニソールの分子内回転の安定性を決定し、セレン原子がもたらすと考えられる特徴的な反応断面積の端緒を見出した。多重イオン反射画像観測実験では、質量選別したクラスターイオン $MAr^+$  ( $M=Mg, Ti, Cu, Sm, Er$ )をレーザーで光解離させ、解離種の放出運動エネルギーと親イオンの光エネルギー緩和ダイナミクスを調べる実験を行った。本研究では、反射型飛行時間質量分析計(リフレクトロン)を新たに立ち上げ、位置敏感検出器と組み合わせた。

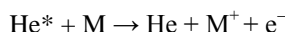
研究成果の概要(英文)：A highly-sensitive Penning ionization spectrometer has been developed by utilizing the magnetic bottle effect, in which the electron collection efficiency has been increased by a factor of 1000. With this instrument we have determined a stable intramolecular conformation of selenoanisole, and found a clue of characteristic Penning ionization cross-sections. The electron energy resolution was recorded to be 60 meV by ultraviolet photoelectron spectra of Ar. As reflectron ion imaging experiments, we have studied kinetic energy release and photon energy relaxation dynamics for gas-phase clusters such as  $MAr^+$  ( $M=Mg, Ti, Cu, Sm, and Er$ ). Photodissociation was performed by a pulsed laser, and photofragments were imaged after mass selection. We have newly developed a reflectron time-of-flight mass spectrometer in our university, and combined with a position-sensitive detector.

研究分野：物理化学

キーワード：クラスター ペニング電子分光 光電子分光 多環芳香族炭化水素 質量分析 画像観測

### 1. 研究開始当初の背景

クラスターとは複数の原子や分子からなるナノメートルサイズの粒子であり、その電子構造を解明することに興味を持たれる。とくにペニング電子分光は



で表される衝突反応を利用するので、系の表面の電子分布に敏感である。電子の運動エネルギーを測定するペニング電子スペクトルからは、クラスターの表面近傍の電子状態に関して有用な情報が得られる。しかし、従来までの方法では感度が十分ではなかった。つまり気相クラスターは極めて空間密度が低いと高感度化が必須である。

研究代表者らは 2000 年に磁気ボトル効果を利用した高感度なペニング電子分光装置を世界で初めて開発したが、希ガスからなるファンデルワールスクラスターの研究を行うに留まっていた。当時は原子分子の単純な集合による多体効果について学問的興味が集中していたためである。しかし、最近の 10 年間でナノメートル領域の研究が広範囲に進展し、原子分子の延長線上にある基礎的なモデルとしてとらえられてきたクラスターの研究がいまやナノテクノロジーそのものや生体反応の機能に迫る系として今までになく興味をもたれることになった。

この状況は実験技術の発展と密接にかかわっている。例えば、荷電粒子や光子を増倍して検出するマイクロチャンネルプレートが位置敏感検出器として利用されるようになり、イオンの画像観測法が発展した。この技術革新で化学反応立体的な動力学を可視化して研究することが可能になった。そこで本研究では、従来から用いられてきた反射型飛行時間質量分析計(リフレクトロン)に画像観測装置を組み合わせ、質量選別した気相クラスターの光反応を画像として観測し反応動力学を研究することに着眼した。

ナノメートルサイズの科学として原子・分子クラスターの構造や反応における特異的な効果(魔法数)ならびに協働効果を研究することは、新しい機能分子や生体関連分子を開発し理解するうえで重要である。20 世紀において格段に進歩した実験および計算技術を組み合わせることができれば、物質科学にこれまでにないパラダイムが現れると期待される。このような背景のもとで次のような研究を行った。

### 2. 研究の目的

磁気ボトル効果を用いたペニング電子・光電子分光装置を開発し、気相クラスター・機能分子・生体関連分子に適用できるようにすることを目的とした。気相クラスターとしてはこれまでファンデルワールスクラスターの研究しか行われてこなかったが、これを負イオンクラスターや金属・分子を含む一般的

なクラスターに拡張してゆくことを目指した。これらの気相クラスターの実験を可能にするためには機能分子や生体関連分子の気相への導入法が非常に重要であるので、これも目的の一つとした。

試料の導入法は、気相クラスターの生成および質量分析と深く関連している。したがってレーザー蒸発法による気相クラスターの質量分析の研究を進め、これを量子化学計算・画像観測法・レーザー分光と組み合わせることを通じて、クラスター・機能分子・生体分子についての新たな方法論へつなげることを目標とした。

### 3. 研究の方法

磁気ボトル効果を利用して電子の捕集効率を 1000 倍程度に高め、阻止電場を掃引して電子エネルギー分析できる装置を電気通信大学で開発することができた。電子分光のための真空装置は、希ガスの準安定励起原子を生成するソース真空槽、励起一重項原子等を除去する中間真空槽、電子分光を行う主真空槽で構成される。と はヘリウムの排気効率の高い油拡散ポンプとメカニカルブースターポンプで排気し、はターボ分子ポンプで排気した。電子機器としては、DA コンバーターを LabVIEW で制御することにより電場掃引しながら、マルチチャンネルスケーラーで計数した電子信号を取り込む回路を製作した。磁気ボトル効果は永久磁石とソレノイドで発生させた。

多重イオン反射画像観測実験では、金属を含むクラスターイオンを質量選別したうえでレーザーにより光解離させ、解離種を 2 次元面上に投影して観測した。解離種の空間分布から、解離種の放出運動エネルギーと親イオンの構造ならびに光エネルギー緩和ダイナミクスに関する情報を得た。本研究では、電気通信大学にて反射型飛行時間質量分析計(リフレクトロン)を新たに製作し、位置敏感検出器を組み合わせでイオン画像観測計を開発した。この装置は、親イオンを質量選別する加速電極の入った真空槽、反射型飛行時間質量分析画像観測計、パルスレーザーシステムから成る。

### 4. 研究成果

He(2<sup>3</sup>S)のペニング電子分光(PIES)ならびに HeI 共鳴線を用いた光電子分光(UPS)ができるようになった(図 1)。電子分光器については、窒素あるいはアルゴンからのイオン化電子信号が毎秒 10,000 カウント以上と確認され、理論的に期待される感度の増大を達成した。電子エネルギー分解能はアルゴンの UPS から 60 meV と計測されこれも理論予想とほぼ等しい。1 重項ヘリウム He(2<sup>1</sup>S)を放射失活させるためのクエンチランプも良好に動作し、3 重項ヘリウムと 1 重項ヘリウムによるペニングイオン化衝突過程の違いを高感度に調べられる可能性が拓けた。この電子

分光装置に対し、 クラスターストームを交差させる真空槽を開発することができるようにした。

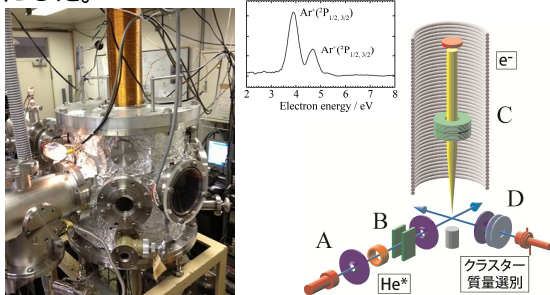


図1 ペニング電子分光装置の概略：  
A 放電ノズル、B ディフレクター、C ソレノイド、D クラスターストーム生成部

本研究で開発したペニング電子・光電子分光装置を用いることにより、分子内回転を有するセレンアニソールのペニング電子分光を行うことができた。セレンアニソールの分子内回転は平面構造が安定であることを明らかにし、 $\pi$  軌道に由来するバンドの強度がベンゼンの場合に比べて小さいことを見出した。測定されたペニングイオン化断面の解析は、分子軌道の外側にはりだした電子密度に比例するモデルに基づき量子化学計算を用いて実施した。セレン原子がもたらすと考えられる特徴的な反応断面について、類縁体であるアニソールやチオアニソールと比較して議論を進めることができた。

クラスターストームの質量分析の研究では、マグネシウム (Mg)、チタン (Ti)、銅 (Cu)、サマリウム (Sm)、エルビウム (Er) の5種の金属に対してアルゴンやアセトンが配位したクラスターストームをレーザー蒸発法で生成し、質量スペクトルと量子化学計算により構造の安定性を明らかにした。

Mg と Ti では4分子のアセトンで配位していることが分かり、配位数が5以上のクラスターストームでは、アセトンが水素結合することが分かった。これに対し Sm と Er を含むクラスターストームでは、配位数 40 を超えるクラスターストームが観測された。これらの系の質量スペクトルでは、配位数が12から13になるときにピークの強度がわずかに小さくなる傾向が見出された。

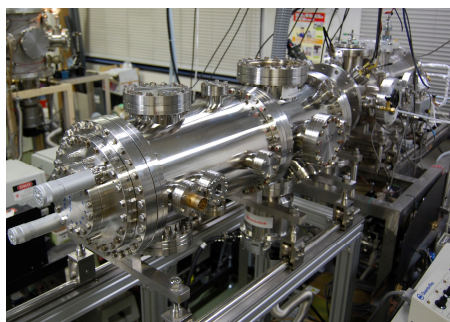


図2 リフレクトロン画像観測装置

本研究で開発した反射型質量分析計でクラスターストームを質量選別し 266 または 355 nm のレーザー光を照射したときの光解離反

応を画像として観測できるようにした。質量選別した  $M\text{Ar}^+$  および  $M^+(\text{CH}_3\text{COCH}_3)$  ( $M=\text{Mg}, \text{Ti}, \text{Cu}, \text{Sm}, \text{Er}$ ) クラスターストームについて、パルスレーザー光解離反応の動力学を研究した。  $\text{MgAr}^+$  については基底状態における結合エネルギー  $D_0$  を決定することができた。

さらに高分解能な画像観測を行うためにイオンを2度反射する飛行時間型質量分析画像観測計を考案し、速度マッピング画像観測法 (velocity map imaging) を適用できる装置について理論計算を行うことができた。

セレンアニソールについては、分子内回転を決定するため波長可変紫外レーザーで共鳴多光子イオン化スペクトル (REMPI) も測定した。0-0 遷移は  $\sim 34200 \text{ cm}^{-1}$  と測定され、分子内回転に相当するねじれ振動の系列はほとんど観測されなかった。

## 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 2 件)

[1] H. Hoshino, Y. Yamakita, K. Okutsu, Y. Suzuki, M. Saito, K. Koyasu, K. Ohshimo, and F. Misaizu, Photofragment imaging from mass-selected ions using a reflectron mass spectrometer I. Development of an apparatus and application to  $\text{Mg}^+-\text{Ar}$  complex, Chemical Physics Letters **630**, 111-115 (2015). 《査読有》  
doi:10.1016/j.cplett.2015.04.033  
<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0009261415002791>

[2] 山北 佳宏, 分子内座標における redundancy, 原子衝突学会誌「しょうとつ」, **12**(3), 86-86 (2015). 《査読有》  
[http://www.atomiccollision.jp/collision/syoutotsu/15\\_1203s.pdf](http://www.atomiccollision.jp/collision/syoutotsu/15_1203s.pdf)

[学会発表] (計 1 1 件)

[1] Yoshihiro Yamakita, Koudai, Saito, Shota Shimowakara, Hidenori Iwasaki, Structure and photodissociation reaction of metal-acetone cluster ions  $M^+(\text{CH}_3\text{COCH}_3)_n$  ( $M = \text{Cu}, \text{Ti}, \text{Sm}, \text{and Er}$ ) studied by time-of-flight reflectron imaging spectrometry, The International Chemical Congress of Pacific Basin Societies (Pacifichem 2015), 15-20 December 2015, Honolulu.

[2] 齋藤 広大, 山北 佳宏, サマリウムアセトンクラスターストーム正イオンの飛行時間質量スペクトルによる構造安定性の研究, 日本化学会第 95 春季年会, 日本大学工学部船橋キャンパス/薬学部, 2015 年 3 月 26 ~ 29 日, 3PA-072.

[3] 下川原 翔太, 齋藤 広大, 山北 佳宏,  
Geometrical and electronic structures of  
 $\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COCH}_3)_n^+$  and  $\text{CuAr}_m^+$  cluster ions,  
原子衝突学会 39 回年会, 東北大学 片平キャンパス,  
2014 年 10 月 4 日 ~ 6 日, P-43 .

[4] 齋藤 広大, 下川原 翔太, 山北 佳宏,  
光解離画像観測のための反射型飛行時間質量分析計の開発と金属分子クラスターの配位構造の研究,  
第 8 回分子科学討論会 2014 東広島, 広島大学,  
2014 年 9 月 21 日 ~ 24 日, 1P026 .

[5] 山北 佳宏, 下川原 翔太, 小林 憲明,  
メチルカルコゲノベンゼン誘導体の分子内回転,  
第 8 回分子科学討論会 2014 東広島, 広島大学,  
2014 年 9 月 21 日 ~ 24 日, 1P02 .

[6] 下川原 翔太, 齋藤 広大, 小林 憲明, 山北佳宏,  
銅アセトンクラスター正イオンの飛行時間質量スペクトルによる構造安定性の研究,  
日本化学会第 94 春季年会, 名古屋大学 東山キャンパス 2014 年 3 月 27 日 ~ 30 日, 2D4-49 .

[7] 下川原 翔太, 齋藤 広大, 小林 憲明, 山北佳宏,  
銅アセトンクラスター正イオンの質量スペクトルと安定構造に関する研究,  
多摩地区合同コロキウム, 八王子セミナーハウス,  
2014 年 3 月 8 ~ 9 日 .

[8] 山北 佳宏, 齋藤 広大, 小林 憲明, 下川原 翔太,  
質量選別したクラスターイオンの光解離速度マッピング画像観測法の開発,  
第 7 回分子科学討論会 2013 京都, 京都テルサ,  
2013 年 9 月 24 日 ~ 27 日, 1P011 .

[9] 宮内 直弥, 中嶋 佑太郎, 太田 昌宏, 田中 泰樹, 財前 統, 山北 佳宏,  
クラスターを対象とした高感度ペニング電子分光装置の開発,  
第 7 回分子科学討論会 2013 京都, 京都テルサ,  
2013 年 9 月 24 日 ~ 27 日, 3P019 .

[10] 伊藤 遼, 山北 佳宏,  
バッキングガムポテンシャルを用いた多環芳香族炭化水素の結晶構造探索,  
第 7 回分子科学討論会 2013 京都, 京都テルサ,  
2013 年 9 月 24 日 ~ 27 日, 3P122 .

[11] Koudai Saito, Noriaki Kobayashi, and Yoshihiro Yamakita,  
Design of a photofragment velocity-map imaging spectrometer for mass-selected cluster ions,  
第 29 回化学反応討論会, 東北大学片平キャンパス,  
2013 年 6 月 5 ~ 7 日, 1P24 .

〔図書〕(計 0 件)

〔その他〕  
ホームページ等

<http://qperbk.es.uec.ac.jp/>

<http://kjk.office.uec.ac.jp/Profiles/60/0005961/profile.html>

<http://www.es.uec.ac.jp/faculty/yamakita-yoshihiro/index.html>

<http://www.uec.ac.jp/research/information/opal-ring/0005961.html>

## 6 . 研究組織

### (1)研究代表者

山北 佳宏 (YAMAKITA, Yoshihiro)  
電気通信大学・大学院情報理工研究科・  
准教授

研究者番号 : 3 0 2 7 2 0 0 8