

## 科学研究費助成事業（科学研究費補助金）研究成果報告書

平成24年 5月17日現在

機関番号：11301

研究種目：基盤研究(B)

研究期間：2009～2011

課題番号：21350004

研究課題名（和文）クラスターイオンの高感度異性体分離分光法の確立

研究課題名（英文）Establishment of highly-sensitive isomer-resolved spectroscopy of cluster ions

研究代表者

美齊津 文典 (MISAIZU FUMINORI)

東北大学・大学院理学研究科・教授

研究者番号：20219611

研究成果の概要（和文）：

本研究では、イオン移動度分析法によって気相クラスター・ナノ粒子イオンの構造異性体を分離し、各異性体の解離反応・イオン分子反応・負イオン光電子分光の適用を可能にするための高感度分析装置の開発を行った。その結果、炭素クラスター・ケイ素クラスター・金属酸化物クラスターのイオンの系でサイズの増加に伴う異性体分離を観測し、分離された異性体ごとの解離反応の違いを見出し、酸化・水素化反応速度定数を決定することができた。

研究成果の概要（英文）：

In this study we have developed an ion-mobility spectrometer in which isomers of gas-phase clusters or nanoparticles were separately investigated by spectroscopic methods, such as photodissociation and anion photoelectron spectroscopy. Using this apparatus, we have found several different isomers for carbon, silicon, and metal oxide cluster ion systems. The rate constant for each isomer ion-molecule reaction was also determined in oxidation and hydrogenation reactions.

交付決定額

（金額単位：円）

	直接経費	間接経費	合計
2009年度	5,700,000	1,710,000	7,410,000
2010年度	7,800,000	2,340,000	10,140,000
2011年度	1,400,000	420,000	1,820,000
年度			
年度			
総計	14,900,000	4,470,000	19,370,000

研究分野：化学

科研費の分科・細目：基礎化学・物理化学・クラスター

キーワード：クラスター・イオン移動度・異性体・質量分析・飛行時間質量分析計・レーザー分光

## 1. 研究開始当初の背景

気相クラスターの研究では、過去二十年間、サイズ（構成粒子数）を選択した粒子の分光・反応性・物性研究が盛んに行われてきた。申請者自身もこの間、金属原子や極性分子を含む種々の系を対象として、研究成果を報告してきた。しかしながら、分子論的な議論は、数個から十数個程度の小さなクラスターまで

に限定されているのが現状である。このような困難の主な原因は、サイズを特定しても複数の構造異性体が共存していることにある。

一方、イオン移動度分析法は、分子イオンやナノ粒子イオンの構造異性体を空間的に分離する有力な手法として、近年基礎から応用まで幅広い適用が進んでいる[C. Creaser et al., *Analyst*, **129**, 984 (2004).]。この手

法は、静電場の存在下で不活性気体が導入されたドリフトセルにイオンをパルス入射したときに、その衝突断面積によってイオンのドリフト速度が異なることを利用して構造異性体を分離するものである。物理化学分野でもこの手法によって、まず炭素やシリコン等の半導体クラスターにおけるクラスター成長に伴う構造転移が明らかにされた [G. von Helden et al., *J. Chem. Phys.* **95**, 3835 (1991); M. F. Jarrold and V. A. Constant, *Phys. Rev. Lett.* **67**, 2994 (1991).]. さらに近年その研究対象は生体分子にまでおよびつつあり、この手法は最近のアメリカ化学会誌C&EN誌でも巻頭特集記事となっている [Sep. 15 issue, 2008]. この手法をさらに進めてクラスターの構造異性体を分離して、各異性体に対する分光手法が適用できれば、上で述べた困難を解決して、より大きな未知のクラスターサイズ領域の物理化学的性質を解明することが可能になると考えられる。申請者はこのような問題意識を基に、今回の研究計画の着想に至った。

## 2. 研究の目的

本研究では、分離異性体のレーザー分光を目指した高感度な異性体分離装置の開発を行う。特に、レーザーとの相互作用部分でのイオン濃度の増加を目指して、二つの反射領域を備えたタンデム反射型飛行時間質量分析計の開発を中心に進める。この装置によって、まず構造の大きく異なる異性体を分離して、ごく少数の構造異性体からなるイオンビームを生成し、それに対して異性体分離分光法を適用する。具体的には本装置を用いて、分離異性体に対する光解離やイオン分子反応の観測、および負イオン光電子分光法の適用を目指す。

## 3. 研究の方法

本研究全体を通じて、以下の計画実施を軸として進めた。

(1) 分離異性体の分光検出感度の向上を目指した装置の開発・改良

特に、二つの反射領域を備えたタンデム反射型飛行時間質量分析計の開発。結果として、開発する装置の概略図を図1に示す。

(2) 分離異性体イオンに対する紫外レーザー光解離および衝突誘起解離の観測

(3) 分離異性体イオンと分子との反応の観測

(4) 新規ナノ粒子系のイオン移動度分析

(5) 負イオン光電子分光法の適用

## 4. 研究成果

(1) 二つの反射領域を備えたタンデム反射

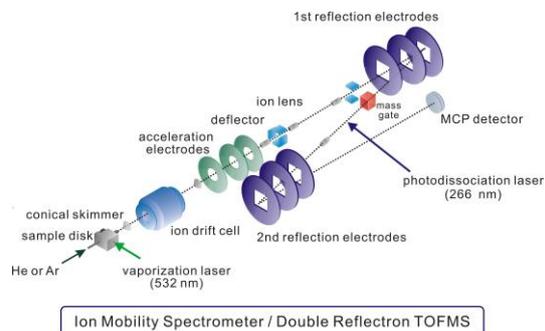


図1. 開発した装置の概略図

## 型飛行時間質量分析計の開発

図1の装置は、当初の予定通り、2009年度末に完成して現有の装置と連結することができた。その後、予備実験による調整を経て、(2)以下の実験成果を得た。

(2) 分離異性体イオンに対する紫外レーザー光解離反応

炭素クラスターイオンの異性体は、図2に示すイオン移動度分析の到達時間(クラスターイオンの断面積に対応)ー質量分析の飛行時間(イオンの質量に対応)の二次元図を実験によって得ることによって観測された。すなわち、 $C_n^+$ の  $n = 7-10$  で直線と環状構造の共存、 $n = 30-40$  で環状とフラレン構造の共存が見られる。これらの領域で異性体を分離して、それぞれの光解離反応・衝突誘起解離

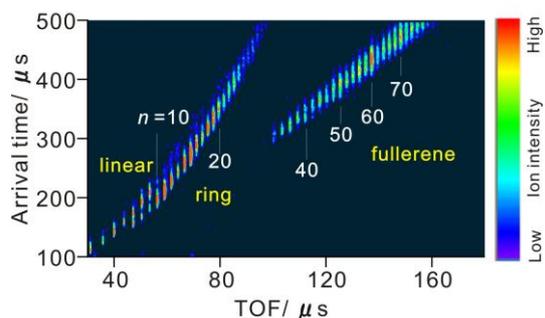


図2. 炭素クラスターイオン  $C_n^+$ のサイズ(TOF)ー異性体分離(Arrival time)二次元スペクトル図

反応を観測した。その結果、構造によって異なる解離反応を観測することに成功した。

同様の実験をケイ素クラスターイオン  $Si_n^+$ についても適用した。この系では  $n = 24-30$ の領域で偏長構造から球状構造に変化することが観測された。これらの構造それぞれの光解離反応にも違いが存在することを明らかにした。

(3) 分離異性体イオンと酸素・水素分子との反応の観測と速度定数の決定

$C_n^+$  ( $n = 5 - 10$ )の実験において、イオン移

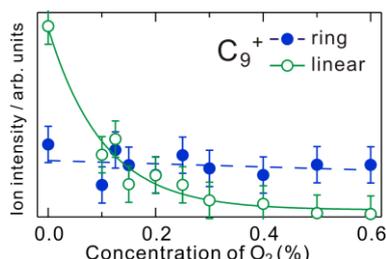


図 3.  $C_9^+$ の直線および環状異性体のイオン強度の、セル内酸素分子濃度依存性

動度分析計のドリフトセルに緩衝気体の He に加えて微量  $O_2$  を混合して、異性体分離と同時に酸化反応を観測した。その結果、直線構造のみが反応することを見出した。図 3 はその一例で、セル内の  $O_2$  濃度上昇に伴って、 $C_9^+$  の直線異性体が反応によって減少するのに対して、環状はほとんど変化していないことを示している。さらに、この実験から、酸化反応の速度定数を  $n = 5 - 9$  に対して決定した。その結果、 $n = 8$  の速度定数が他のサイズよりも一桁小さい傾向を見出した。同様の実験を水素分子との反応に対しても行い、同様の結果を得た。

(4) 酸化亜鉛クラスターイオン  $(ZnO)_n^+$  のサイズ増加に伴う構造変化の観測

近年青色 LED などに応用が期待されている酸化亜鉛のクラスターの幾何構造のサイズ依存性を明らかにした。特に (a)  $n = 5$  以下で直線またはジグザグ構造が準安定的に存在すること、(b)  $n = 7$  程度以下で環状構造を形成すること、(c)  $n = 6$ , および 8 以上でコンパクトで安定なかごまたはチューブ構造を形成することを見出した。

(5) 負イオン光電子分光法の適用

上記 (2) ~ (4) の実験が予想をはるかに超えて進展して、新奇の成果が次々に得られたため、負イオン光電子分光装置の組込を研究期間内に行うことを見送った。その後新年度に入ってから組込を完了して、現在予備実験を開始している。

## 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 4 件)

① K. Koyasu, T. Ohtaki, N. Hori, and F. Misaizu, Isomer-resolved dissociation of small carbon cluster cations,  $C_7^+ - C_{10}^+$

*Chem. Phys. Lett.* **523**, 54-59 (2012), (査読あり)

② K. Koyasu, T. Ohtaki, and F. Misaizu, Temperature dependence of ion mobility of carbon cluster cations: Intermediate region connecting low- and high-field conditions

*Bull. Chem. Soc. Jpn.* **84**, 1342-1346 (2011). (査読あり)

③ M. Tsuruta, A. Furuya, K. Ohno, M. Lintuluoto, and F. Misaizu, Adsorption of Small Molecules with Hydroxyl Group on Sodium Halide Cluster Ions

*J. Phys. Chem. A* **114**, 1432-1436 (2010). (査読あり)

④ F. Misaizu, N. Hori, H Tanaka, K. Komatsu, A. Furuya, and K. Ohno, Isomer-Selected photoreactions of Gas-Phase Cluster Ions

*European Phys J., D* **52**, 59-62 (2009). (査読あり)

[学会発表] (計 52 件)

(1) 松崎浩美、田村哲郎、山本宏晃、石原太樹、塚本恵三、小安喜一郎、美齊津文典

成膜条件下におけるパルススパッタイオン源から放出されたイオン種と中性種の質量分析

日本化学会第 92 春季年会 神奈川 2012 年 3 月 (口頭)

(2) 齊藤雅嵩、星野浩志、山北佳宏、小安喜一郎、美齊津文典

$Mg^+ICH_3$  クラスターイオンの質量選別光解離画像観測

日本化学会第 92 春季年会 神奈川 2012 年 3 月 (口頭)

(3) 森山遼一、小安喜一郎、美齊津文典

ケイ素クラスターイオンの異性体分離と解離反応への展開

日本化学会第 92 春季年会 神奈川 2012 年 3 月 25 日 (口頭)

(4) 小松邦彦、小安喜一郎、美齊津文典

イオン移動度分析法による酸化亜鉛クラスターイオンの幾何構造の研究

日本化学会第 92 春季年会 神奈川 2012 年 3 月 25 日 (口頭)

(5) 大滝智広、小安喜一郎、美齊津文典

異性体分離した炭素クラスターイオンにおける酸化反応の温度依存性

日本化学会第 92 春季年会 神奈川 2012 年 3 月 25 日 (口頭)

(6) 田村哲郎、松崎浩美、小安喜一郎、山本宏晃、石原太樹、塚本恵三、美齊津文典

パルスマグネトロンスパッタ法で発生したプラズマの飛行時間型質量分析装置によ

る解析と蒸着膜の相関

2012 年春季 第 59 回 応用物理学関係連合講演会 東京 (口頭) 2012 年 3 月

(7) K. Koyasu, T. Ohtaki, and F. Misaizu, Temperature dependence of oxidation reactions of isomer-separated carbon cluster cations.

Gordon Research Conference on Molecular and Ionic Clusters, 2012/2/2, Ventura, CA, U. S. A.

(8) K. Koyasu, T. Ohtaki, and F. Misaizu, Oxidation reaction kinetics of isomer-selected carbon cluster ions, International Symposium on Clusters and Nano-Structures, 2011/11/9, Richmond, VA, U. S. A.

(9) 田原裕士、小松邦彦、小安喜一郎、美齊津文典

移動度分析法を用いた  $nd^3(m+1)s^1$  型配置遷移金属イオンの電子状態分離

第五回分子科学討論会 2011 札幌 2011 年 9 月 24 日 (ポスター)

(10) 田村哲郎、小安喜一郎、山本宏晃、石原太樹、塚本恵三、美齊津文典

パルススパッタ法で生成したプラズマの飛行時間法によるイオン組成解析装置の開発

第五回分子科学討論会 2011 札幌 2011 年 9 月 (ポスター)

(11) 小松邦彦、小安喜一郎、美齊津文典 イオン移動度分析法による酸化亜鉛クラスターイオンのアニール効果の観測

第五回分子科学討論会 2011 札幌 2011 年 9 月 23 日 (ポスター)

(12) 小安喜一郎、大滝智広、美齊津文典 炭素クラスター異性体イオンの酸化反応

第五回分子科学討論会 2011 札幌 2011 年 9 月 23 日 (口頭)

(13) 星野浩志、山北佳宏、鈴木良知、齊藤雅嵩、小安喜一郎、美齊津文典

反射型分析計による  $Mg^+$  を含む錯体イオンの質量選択光解離画像観測

第五回分子科学討論会 2011 札幌 2011 年 9 月 (口頭)

(14) 山北佳宏、星野浩志、鈴木良知、美齊津文典

画像観測法による質量選別した金属分子イオン錯体の光解離動力学の研究

第五回分子科学討論会 2011 札幌 2011 年 9 月 (ポスター)

(15) 大滝 智広、小安喜一郎、美齊津文典 炭素クラスターイオンの酸化反応における構造、サイズ依存性

平成 23 年度化学系学協会東北大会 仙台 2011 年 9 月 17 日 (ポスター)

(16) 森山 遼一、小安喜一郎、美齊津文典 イオン移動度分析法を用いたケイ素クラ

スターカチオンの異性体選択解離実験

平成 23 年度化学系学協会東北大会 仙台 2011 年 9 月 17 日 (ポスター)

(17) K. Koyasu, T. Ohtaki, and F. Misaizu, Isomer-specific reactivity of small carbon cluster cations,

International Symposium on Ion Mobility Spectrometry, 2011/7/28, Edinburgh, U. K.

(18) K. Koyasu, T. Ohtaki, and F. Misaizu, Collisional oxidation and dissociation of isomer-separated carbon cluster ions, The Fifth International Symposium "Atomic Cluster Collisions," 2011/7/21, Berlin, Germany

(19) 星野浩志、山北佳宏、鈴木良知、美齊津文典

Ultraviolet photodissociation of  $Mg^+ - Ar$ : An ion imaging study with a reflectron mass spectrometer

第 27 回化学反応討論会 東京 2011 年 6 月 (ポスター)

(20) 小松邦彦、小安喜一郎、美齊津文典 Structural change of  $(ZnO)_n^+$  ions with cluster size studied by ion mobility spectrometry

第 27 回化学反応討論会 東京 2011 年 6 月 8 日 (ポスター)

(21) 大滝智広、小安喜一郎、美齊津文典 Oxidation reactions of isomer-separated carbon cluster ions

第 27 回化学反応討論会 東京 2011 年 6 月 9 日 (ポスター)

(22) 美齊津文典 クラスタ・ナノ粒子のサイズと形: 質量分析とイオン移動度分析

ナノ学会 ナノサイエンススクール講義 北海道大学 2011 年 6 月

(23) 田村哲郎、小安喜一郎、山本宏晃、石原太樹、塚本恵三、美齊津文典

高出力インパルスマグネトロンスパッタリング法によって発生したプラズマ解析のための飛行時間型質量分析装置の開発

2011 年春季第 58 回応用物理学学会 厚木 2011 年 3 月 (ポスター)

(24) 山北佳宏、星野浩志、鈴木良知、美齊津文典

反射型質量選別画像観測法による  $Mg^+(CH_3I)$  価イオン錯体の気相光解離反応

日本化学会第 91 春季年会 横浜 2011 年 3 月 (口頭)

(25) 鈴木良知、山北佳宏、星野浩志、美齊津文典

反射型飛行時間質量分析計を用いたクラスターイオンの光解離画像観測装置の開発

日本化学会第 91 春季年会 横浜 2011 年 3 月 (口頭)

(26) 星野浩志、山北佳宏、鈴木良知、美齊

津文典

反射型質量分析による MgAr<sup>+</sup>の光解離反応の画像観測実験

日本化学会第 91 春季年会 横浜 2011 年 3 月 (口頭)

(27) 大滝智広、小安喜一郎、美齊津文典

異性体分離した炭素クラスターイオンの酸化反応

日本化学会第 91 春季年会 横浜 2011 年 3 月 (口頭)

(28) 田原裕士、小松邦彦、小安喜一郎、美齊津文典

気相イオン移動度分析法を用いた V<sup>+</sup>, Nb<sup>+</sup>, Ta<sup>+</sup>の電子状態分離

日本化学会第 91 春季年会 横浜 2011 年 3 月 (口頭)

(29) 美齊津文典

大分子・ナノクラスターの構造特異的の化学反応の解明に向けて - イオン移動度質量分析の可能性

日本化学会第 91 春季年会 横浜 2011 年 3 月 (口頭、依頼)

(30) K. Koyasu, T. Ohtaki, and F. Misaizu, Isomer separation with ion mobility spectrometry and dissociation of the selected isomers in gas phase New Horizons in Cluster Chemistry, Kobe, October 2010. (invited, oral)

(31) K. Koyasu, T. Ohtaki, and F. Misaizu, Photodissociation of isomer of cluster ions separated by ion mobility spectrometer combined with double reflectron type mass spectrometer New Horizons in Cluster Chemistry, Kobe, October 2010. (poster)

(32) K. Koyasu, T. Ohtaki, and F. Misaizu Temperature dependence of ion mobility of carbon cluster cations

15th International Symposium on Small Particles and Inorganic Clusters, Oaxaca, Mexico, September 2010. A-01-05 (poster)

(33) K. Koyasu, T. Ohtaki, and F. Misaizu Isomer-selected dissociation of small carbon cluster cations 15th International Symposium on Small Particles and Inorganic Clusters

15th International Symposium on Small Particles and Inorganic Clusters, Oaxaca, Mexico, September 2010. A-01-04 (poster)

(34) K. Koyasu, T. Ohtaki, and F. Misaizu Photodissociation of isomer-selected ions using an ion mobility spectrometer and double reflectron time-of-flight mass spectrometer

Molecular and Ionic Clusters Conference 2010, Niigata (MIC 2010), September 2010. (poster)

(35) Y. Yamakita, Y. Suzuki, H. Hoshino, and F. Misaizu

Photodissociation imaging of molecular clusters with Mg monocations

Molecular & Ionic Clusters Conference (MIC 2010), Niigata, September 2010.

(36) 大滝智広、小安喜一郎、美齊津文典

サイズと構造を特定した炭素クラスターイオンの衝突誘起解離反応

第四回分子科学討論会 2010 豊中 2010 年 9 月 (口頭)

(37) 小安喜一郎、大滝智広、美齊津文典

異性体分離分光のための二重リフレクトロン型イオン移動度 - 質量分析装置の開発

第四回分子科学討論会 2010 豊中 2010 年 9 月 (ポスター)

(38) 星野浩志、鈴木良知、山北佳宏、美齊津文典

金属-分子気相錯体イオンにおける光解離反応の画像観測

平成 22 年度化学系学協会東北大会 盛岡 2010 年 9 月

(39) 小安喜一郎、大滝智広、美齊津文典

Temperature dependence of ion mobility of small carbon cluster cations

第 26 回化学反応討論会 東広島 (ポスター)

(40) 大滝智広、小安喜一郎、美齊津文典

低温セルを用いた移動度分析法によるクラスターイオンの異性体分離

特定領域研究「高次系分子科学」合同班会議 淡路島 2010 年 5 月

(41) 小安喜一郎、大滝智広、美齊津文典

炭素クラスターイオンの異性体選択光解離と冷却効果

ナノ学会第 8 回大会 岡崎 2010 年 5 月 (口頭)

(42) 小安喜一郎、大滝智広、美齊津文典

移動度分析法による炭素クラスターイオン異性体分離への冷却効果

日本化学会第 90 回春季年会 大阪 2010 年 3 月 (口頭)

(43) 大滝智広、小安喜一郎、美齊津文典

異性体分離した炭素クラスターイオンに対する紫外線解離反応のサイズ依存性

日本化学会第 90 回春季年会 大阪 2010 年 3 月 (口頭)

(44) 美齊津文典

原子分子クラスターの科学

日本大学工学部特別講義 郡山 2009 年 12 月 (口頭)

(45) F. Misaizu

Separation of Atomic and Cluster Ions by Mobility Spectrometry

G-COE Symposium with Dalian Institute of Technology, Sendai, December 2009. (oral, invited)

(46) 大滝智広、美齊津文典  
低温セルを用いた移動度分析法によるクラスタライオンの異性体分離  
化学系学協会東北大会 郡山 2009 年 9 月 (ポスター)

(47) 美齊津文典  
サイズと形を選択したクラスタライオンの分光へー移動度分析法によるアプローチ  
原子衝突研究協会第 34 回年会 八王子 2009 年 8 月 (口頭・招待)

(48) F. Misaizu, T. Ohtaki, N. Hori, and K. Ohno,  
Isomer-Resolved Photodissociations of Cluster Ions  
The 18th Annual Conference on Ion Mobility Spectrometry,  
Thun, Switzerland, July 2009. oral

(49) F. Misaizu  
Ion Mobility Spectrometry of Atomic and Molecular Clusters  
Symposium on Dynamics of Molecules and Clusters, Sendai, July 2009. oral 1P02

(50) 大滝智広、大野公一、美齊津文典  
低温領域における移動度分析法を用いた原子分子クラスタライオンの異性体分離  
2009 年度物理化学系研究室合同川渡セミナー 宮城 2009 年 6 月 (ポスター)

(51) 美齊津文典、田中宏規、大滝智広、大野公一  
Ion mobility spectrometry of hydrated alkaline-earth metal clusters

第 25 回化学反応討論会 大宮 2009 年 6 月 (ポスター)

(52) 美齊津文典、田中宏規、大滝智広、大野公一  
クラスタライオンの移動度分析と分離異性体の光解離ダイナミクス  
第 57 回質量分析総合討論会 大阪 2009 年 5 月 (口頭・招待)

[図書] (計 0 件)

[産業財産権]

○出願状況 (計 0 件)

名称：  
発明者：  
権利者：  
種類：  
番号：  
出願年月日：  
国内外の別：

○取得状況 (計 0 件)

名称：  
発明者：

権利者：  
種類：  
番号：  
取得年月日：  
国内外の別：

[その他]  
ホームページ等

## 6. 研究組織

### (1) 研究代表者

美齊津 文典 (MISAIZU FUMINORI)  
東北大学・大学院理学研究科・教授  
研究者番号：20219611

### (2) 研究分担者

( )

研究者番号：

### (3) 連携研究者

( )

研究者番号：