

## 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25年 5月20日現在

機関番号：11301

研究種目：若手研究（B）

研究期間：2010～2012

課題番号：22750005

研究課題名（和文）遷移金属複合クラスターの異性体分離法による新奇安定ユニットの探索

研究課題名（英文）Searching for new stable units of transition metal composite clusters by isomer-separation method

研究代表者

小安 喜一郎 (KOYASU KIICHIROU)

東北大学・大学院理学研究科・助教

研究者番号：20508593

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遷移金属複合クラスター（特に ZnO や CoO）の構造異性体を分離・帰属し、サイズ変化に伴う構造変化とアニーリングの効果について検討した。そして、金属酸化物クラスター以外にも、炭素・ケイ素クラスターに対して各異性体の解離反応・イオン分子反応を適用することによって分離された異性体ごとの解離反応の違いを見出し、酸化・重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, isomer ions of transition metal composite clusters,  $(\text{ZnO})_n^+$  and  $(\text{CoO})_n^+$  were separated by using ion mobility spectrometry, and their structures were assigned. We have thus investigated size dependences on their structural transitions and annealing effects. We also have investigated isomer-dependent dissociations and chemical reactions of isomers of carbon and silicon cluster ions. We have observed isomer-dependent fragment ion distributions and have successfully determined reaction rate constants for oxidation and deuterations of separated isomer ions.

交付決定額

（金額単位：円）

	直接経費	間接経費	合計
2010年度	1,500,000	450,000	1,950,000
2011年度	1,100,000	330,000	1,430,000
2012年度	600,000	180,000	780,000
年度			
年度			
総計	3,200,000	960,000	4,160,000

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・遷移金属酸化物・質量分析法・イオン移動度分析法・アニール・異性体・炭素・ケイ素

## 1. 研究開始当初の背景

本研究で対象とした酸化亜鉛 (ZnO) はバルクでウルツ鉱構造であり、II-VI 型半導体としてナノエレクトロニクス分野での応用が期待されている [J. Goldberger *et al.*, *J. Phys. Chem. B*, **2005**, *109*, 9]。ZnO は 298

K で 3.36 eV というワイドバンドギャップをもつ半導体であり可視域の吸収がないことから、希少元素であるインジウムを用いた透明な ITO 基板の代替材料としての需要も高まりつつある物質である [M. Jiang *et al.*, *Surf. Coat. Technol.*, **2009**, *203*, 3750]。ま

た、常温常圧でウルツ鉱構造であるのに対して、加圧することで岩塩型へと構造変化を起こし、構造変化の際にエネルギーを発生する圧電素子としての作用も発見され、注目を集めている [L. Zhang and H. Huang, *Appl. Phys. Lett.*, **2006**, *89*, 183111]。ウルツ鉱構造では Zn と O が互いに四面体型構造になっており、この構造は炭素やケイ素と類似している。炭素のみで構成されるグラファイト型構造はグラフェンと呼ばれ、エッジ状態を始めとする特異的な電子構造の存在によって近年注目を集めている [C. N. R. Rao *et al.*, **2009**, *48*, 7752 など]。しかし、バルクの ZnO ではグラファイト型構造は見出されていない [L. Zhang and H. Huang, *Appl. Phys. Lett.*, **2007**, *90*, 023115]。

## 2. 研究の目的

本研究では、遷移金属複合クラスター、特に ZnO における安定クラスターの探索を目指した。近年 II-VI 型半導体としてナノエレクトロニクス分野での応用が期待されている ZnO は、クラスターの状態では環状構造からかご型構造への構造変化が予測されていた。これは炭素クラスターで観測されてきた構造変化と類似していることから ZnO に基づいたフラレンを発見できる可能性があるため、ZnO クラスターの異性体をリアルタイムで分離しながら生成条件を検討し、安定クラスターについて検討した。他に CoO クラスターについても検討した。そして、アニール法や光解離分光法による共通解離生成物の探索を通じて安定ユニットを探索した。

## 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) 遷移金属複合クラスターの生成とサイズ増加に伴う構造の変遷

#### ① イオン移動度 - 質量分析

遷移金属複合クラスターである  $(\text{ZnO})_n^+$  および  $(\text{CoO})_n^+$  クラスターにイオン移動度分析法を適用した。Zn (または Co) ロッドをレーザー蒸発し、 $\text{O}_2$  を混合した He キャリアガスを用いて  $(\text{ZnO})_n^+$  (または  $(\text{CoO})_n^+$ ) クラスターを生成させた。これを、緩衝気体として He を満たしたドリフトセルへと入射し、異性体を分離して質量分析した。

そして、理論計算から予測される、環状、三次元かご構造、フラレン型構造といった構造異性体をリアルタイムで選別しながら、クラスターの生成条件を検討することによって効率的な安定異性体の生成を検討した。

#### ② クラスターのアニーリング効果

安定に得られる兆候を示す構造異性体の系列をより顕著に生成させるため、異性体イ

オンのドリフトセルへの入射エネルギーを制御することによってアニーリングし、安定に生成するクラスターの構造への効果を検討した。

### (2) 分離異性体イオンの光解離および衝突誘起解離反応

質量と異性体を分離したクラスターイオンに光解離法や衝突誘起解離法を適用して、複合クラスターに共通する安定ユニットを探索した。これは、レーザー光もしくは不活性気体との衝突によってクラスターを励起させ、解離パターンを検討する手法である。

### (3) 分離異性体イオンの酸素および水素分子との反応

イオン移動度分析法において、He と反応分子 ( $\text{O}_2$  もしくは  $\text{D}_2$ ) の混合気体をドリフトセルに導入し、異性体分離と同時に化学反応を観測した。

### (4) 分離異性体イオンの分光に向けた、光電子エネルギー分析計の導入

イオン移動度分析 - 質量分析法によって、分離した異性体ごとに電子構造を観測するため、イオンドリフトセルによるイオン移動度分析法の後に、減速装置を備えた磁気ボトル型光電子分光装置を導入した。

## 4. 研究成果

### (1) $(\text{ZnO})_n^+$ の生成と、サイズに依存した構造変遷の観測

#### ① イオン移動度 - 質量分析

Zn ロッドのレーザー蒸発法に酸素を 10% 混合したヘリウムをキャリアガスとして用い、生成させた  $(\text{ZnO})_n^+$  クラスターに対して、イオン移動度 - 質量分析法を適用することによって、「イオン移動度分析の到達時間 (クラスターイオンの衝突断面積に対応する) - 飛行時間 (イオンの質量に対応する) の二次元図」を得た (図 1)。図のように、2 つの系列 ( $n=3-7$  および  $n>6$ ) が生成することがわかった。

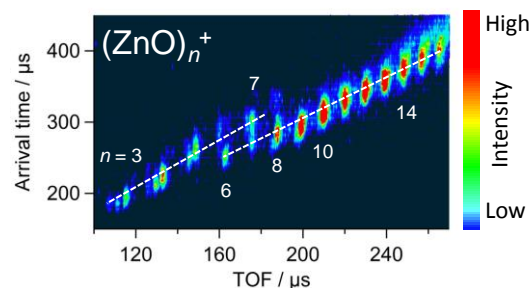


図 1  $(\text{ZnO})_n^+$  の到達時間 (Arrival time) - 飛行時間 (TOF) 二次元プロット

このスペクトルから衝突断面積を見積もり、量子化学計算での構造に基づいて計算

ログラム (Mobcal) でシミュレートした衝突断面積と比較して、各系列の構造を帰属した。得られた結果をプロットすると、図2のようになった。

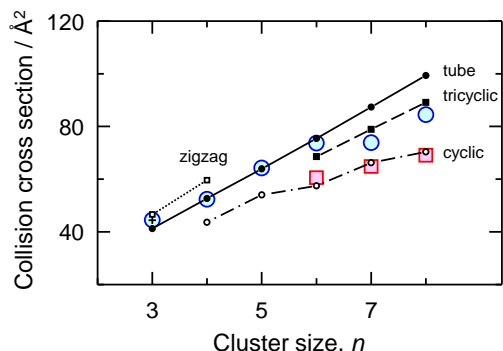


図2 (ZnO)<sub>n</sub><sup>+</sup>の、クラスターサイズに対する衝突断面積の実測値と計算値

帰属の結果、 $n = 3-6$ の範囲で単環構造が、 $n = 7$ と8では複環構造が観測されたのに加えて、 $n = 6$ および8以上でチューブ構造を形成することを見出した(投稿準備中)。

酸化亜鉛の他にコバルト酸化物クラスターイオンも対象として、サイズ増加に伴う構造変化を観測した。(CoO)<sub>n</sub><sup>+</sup>においては、 $n = 3-5$ で環状構造、 $n \geq 6$ でかご構造が出現することを見出した。これは(ZnO)<sub>n</sub><sup>+</sup>の構造変化(環状→立体)と類似した結果であった。なお、正イオンと負イオンの違いによる構造変化への大きな影響は観測されなかった。

### ② クラスターのアニーリング効果

また、①で帰属された異性体イオンをアニーリングすることによって、より安定な構造への変化を促進することができた。

これによって、従来は安定性が見いだされていなかったチューブ型の(ZnO)<sub>6</sub><sup>+</sup>(図3)を、安定に生成させることができた。この発見は、ZnOに基づいた材料の機能発現ユニットのへとつながる可能性がある(投稿準備中)。

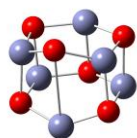


図3 チューブ型(ZnO)<sub>6</sub><sup>+</sup>の最適化構造

### (2) 分離異性体イオンの光解離および衝突誘起解離反応

分離異性体イオンの解離パターンの構造依存性については、炭素クラスターを対象として検討した。 $C_n^+$ の $n = 7-10$ (直線と単環)および $n = 30-40$ (フラーレン構造と複環)において、分離異性体ごとの解離実験を検討した。

これらの領域で共存する異性体を分離し

て、それぞれの光解離反応・衝突誘起解離反応を観測したところ、図4に示すように異性体によって解離パターンが異なることを実証することができた。

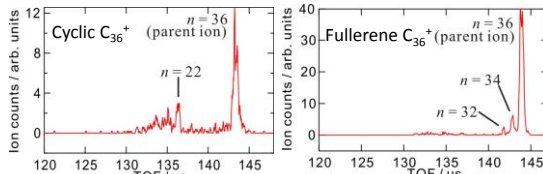


図4 環状およびフラーレン構造 C<sub>36</sub><sup>+</sup>の異性体依存光解離生成物の質量分布

同様の実験をケイ素クラスターイオン Si<sub>n</sub><sup>+</sup>( $n = 24-27$ )についても適用した。この領域では、偏長構造と球状構造が共存しているが、異性体による大きな違いは観測されなかった。炭素クラスターとケイ素クラスターで、解離生成物の異性体依存性が異なるという結果は、各クラスターの励起状態における異性体の活性化エネルギーの違いによると結論付けた(文献①、②)。

### (3) 分離異性体イオンの酸素および水素分子との反応

また、 $C_n^+$ ( $n = 4-10$ )を対象として、分離した異性体ごとの酸化および水素化反応について検討した。その結果、直線異性体が環状異性体よりも高い反応性を示すことを見出した。

また、反応性を示す直線異性体においても、サイズが偶数と奇数の場合に反応性が異なることがわかった。この反応性の偶奇性の起源について、量子化学計算に基づいて考察した(投稿準備中)。

### (4) イオン移動度分析法への光電子分光装置の導入

イオンドリフトセルによるイオン移動度分析法の後に、光電子分光装置を導入した。まずは銅原子負イオン、続いて Si<sub>4</sub><sup>-</sup>の光電子スペクトルを測定し、導入した装置の性能評価を行った。これによって、分離異性体の電子構造解析への足掛かりができた。

### 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6件)

① R. Moriyama, T. Ohtaki, J. Hosoya, K. Koyasu, and F. Misaizu, Isomer-separated photodissociation of large sized silicon and carbon cluster ions: Drift tube experiment combined with a tandem reflectron mass spectrometer for Si<sub>24</sub><sup>+</sup> - Si<sub>27</sub><sup>+</sup> and C<sub>32</sub><sup>+</sup> - C<sub>38</sub><sup>+</sup>,

*Eur. Phys. J. D*, **2013**, 67, 13. (査読あり)  
DOI: 10.1140/epjd/e2012-30535-0

② K. Koyasu, T. Ohtaki, N. Hori, and F. Misaizu,  
Isomer-resolved dissociation of small carbon cluster cations,  $C_7^+ - C_{10}^+$   
*Chem. Phys. Lett.* **2012**, *523*, 54–59 (査読あり)  
DOI: 10.1016/j.cplett.2011.12.032

③ J. Atobe, K. Koyasu, S. Furuse, and A. Nakajima,  
Anion photoelectron spectroscopy of germanium and tin clusters containing a transition-or lanthanide-metal atom;  $MGe_n^-$  ( $n = 8-20$ ) and  $MS_n^-$  ( $n = 15-17$ ) ( $M = Sc-V, Y-Nb$ , and  $Lu-Ta$ )  
*Phys. Chem. Chem. Phys.*, **2012**, *14*, 9403–9410. (査読あり)  
DOI: 10.1039/C2CP23247B

④ 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.* **2011**, *84*, 1342–1346. (査読あり)  
DOI: 10.1246/bcsj.20110238

⑤ K. Koyasu, C. Braun, S. Proch, and G. Ganteför  
Time-resolved photoelectron spectroscopy of  $Al_3O_3^-$ : photoisomerization versus photofragmentation  
*Appl. Phys. A*, **2011**, *102*, 615–620. (査読あり)  
DOI: 10.1007/s00339-010-6160-8

⑥ K. Koyasu, C. Braun, S. Proch, and G. Ganteför  
The metal-semiconductor transition monitored by excited state lifetimes of  $Al_4O_m^-$  clusters  
*Appl. Phys. A*, **2010**, *100*, 431–436. (査読あり)  
DOI: 10.1007/s00339-010-5855-1

[学会発表] (計 15 件)

(1) 小安 喜一郎, 森山 遼一, 大滝 智広, 細谷 淳, 美齊津 文典  
炭素およびケイ素クラスターイオン分離異性体の紫外光解離反応  
日本化学会第94春季年会 滋賀 2013年3月25日 (口頭)

(2) K. Koyasu, R. Moriyama, T. Ohtaki,

J. Hosoya, and F. Misaizu  
Isomer-selected photodissociation of carbon and silicon cluster ions  
日本化学会第 94 春季年会・アジア国際シンポジウム 滋賀 2013年3月24日 (口頭・招待講演)

(3) 小安 喜一郎, 大滝 智広, 高橋 開人, 美齊津 文典  
異性体選別した炭素クラスターイオンの酸素および重水素との反応  
分子科学討論会 2012 東京 2012年9月20日 (口頭)

(4) 小安 喜一郎, 森山 遼一, 大滝 智広, 細谷 淳, 美齊津 文典  
Isomer-selected photodissociation of carbon and silicon cluster ions with ion mobility mass spectrometry using a double reflectron time-of-flight mass spectrometer  
19th International Mass Spectrometry Conference 京都 2012年9月17日 (口頭・招待講演)

(5) K. Koyasu, T. Ohtaki, and F. Misaizu  
Dissociative adsorption of oxygen and deuterium on separated isomers of carbon cluster ions  
16th International Symposium on Small Particles and Inorganic Clusters, Lueven, Bergium, July 12th, 2012 (Poster).

(6) 小安 喜一郎, 大滝 智広, 美齊津 文典  
Chemical reactions of isomer-selected carbon cluster ions with  $O_2$  and  $D_2$  molecules  
第 28 回 化学反応討論会 福岡, 2012年6月6日 (口頭)

(7) K. Koyasu, T. Ohtaki, and F. Misaizu  
Temperature dependences of oxidation reactions of isomer-separated carbon cluster cations  
Gordon Research Conference on Molecular and Ionic Clusters, February 2nd, 2012, Ventura CA, USA (Oral, hot topic talk)

(8) K. Koyasu, T. Ohtaki, and F. Misaizu  
Oxidation reaction kinetics of isomer-selected carbon cluster ions  
International Symposium on Clusters and Nano-structures, November 9th, 2011, Richmond VA, USA (Poster)

(9) 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  
分子科学討論会 2011 札幌, 2011 年 9 月 22  
日 (口頭)

(10) K. Koyasu, T. Ohtaki, and F. Misaizu  
Isomer-specific Reactivity of Small Carbon  
Cluster Cations  
20th Annual Conference on Ion Mobility  
Spectrometry Edinburgh Scotland, July  
28th, 2011 (Oral, hot topic talk)

(11) K. Koyasu, T. Ohtaki, and F. Misaizu  
Collisional oxidation and dissociation of  
isomer-separated carbon cluster ions  
The 5th International symposium "Atomic  
Cluster Collisions" July 22nd, 2011, Berlin  
Germany (Poster)

(12) K. Koyasu, T. Ohtaki, and F. Misaizu  
Isomer Separation with Ion Mobility  
Spectrometry and Dissociation of the  
Selected Isomer  
New Horizons of Cluster Chemistry,  
October 9th, 2010, Kobe (Oral, Invited)

(13) K. Koyasu, T. Ohtaki, and F. Misaizu  
Temperature dependence of ion mobility of  
small carbon cluster cations  
XV International Symposium on Small  
Particles and Inorganic Clusters,  
September 20–21st, 2010, Oaxaca Mexico  
(Poster)

(14) K. Koyasu, T. Ohtaki, and F. Misaizu  
Isomer-selected dissociation of small  
carbon cluster cations  
XV International Symposium on Small  
Particles and Inorganic Clusters,  
September 20–21st, 2010, Oaxaca Mexico  
(Poster)

(15) 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  
分子科学討論会 2010 大阪, 2010 年 9 月 15  
日 (ポスター)

[産業財産権]

○出願状況 (計 1 件)

名称: TOF 質量分析による HIPIMS スパッタ源  
のプラズマ解析方法及びその装置  
発明者: 塚本恵三, 美齊津文典, 小安喜一郎  
権利者: (株) アヤボ, 東北大学  
種類: 特許  
番号: 特願 2010-243309

出願年月日: 2010 年 10 月 29 日  
国内外の別: 国内

[その他]

ホームページ等

[http://www.chem.s.u-tokyo.ac.jp/users/chemreact/member\\_Koyasu.html](http://www.chem.s.u-tokyo.ac.jp/users/chemreact/member_Koyasu.html)

## 6. 研究組織

### (1) 研究代表者

小安 喜一郎 (KOYASU KIICHIROU)  
東北大学・大学院理学研究科・助教  
研究者番号: 20508593

### (2) 研究分担者

( )

研究者番号:

### (3) 連携研究者

( )

研究者番号: