

令和元年6月10日現在

機関番号：12612

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2016～2018

課題番号：16K05645

研究課題名(和文)原子衝突イオン化による分子クラスター表面の電子状態の研究

研究課題名(英文)Surface electronic structures of molecular clusters studied by atom impact ionization

研究代表者

山北 佳宏 (Yamakita, Yoshihiro)

電気通信大学・大学院情報理工学研究科・准教授

研究者番号：30272008

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,800,000円

研究成果の概要(和文)：準安定励起原子 A^* と分子 M との衝突反応($A^* + M \rightarrow A + M^+ + e^-$)を利用するペニング電子分光法を用いて、気相分子の表面電子状態を研究した。電子の捕集効率を極限的に上げた電子分光器を開発・調整し、アミノ酸と芳香族分子の実験を行った。様々な側鎖を有するアミノ酸と置換基を持つ芳香族分子に関して、ペニング電子スペクトルの帰属と分子内回転の安定性を決定した。スペクトル強度は、分子表面外の電子密度を用いたモデルで良好に再現されることが分かり、PAHのひとつであるナフタレンについては、軌跡計算によりイオン化動力学をはじめて明らかにすることができた。また、質量分析画像観測装置の開発に成功した。

研究成果の学術的意義や社会的意義

本研究で開発した高感度ペニング電子分光装置は、世界最高感度を有している唯一の装置であり、wikipedia英語版でも紹介されている。極微量の試料からなど僅かな電子放出に対しても、信号強度を効率よく測定することができるため、生体試料・環境科学・宇宙開発・核エネルギー科学など広範な分野で利用できると考えられる。ペニングイオン化反応は、最も単純かつ重要な希ガス励起原子との衝突反応で起こるため、あらゆる化学反応の根源となる粒子間衝突を学術的に研究開拓するうえでもっとも重要な知見となる。本研究で用いている真空技術と理論解析手法は、学術的にも最先端に位置づけられ、今後さらに学問分野を拡げることに資する。

研究成果の概要(英文)：Surface electronic structures of gas-phase molecules have been studied by Penning ionization electron spectroscopy, in which collisional reaction $A^* + M \rightarrow A + M^+ + e^-$ between metastable atom A^* and the molecule M is utilized. We have developed and tuned an electron spectrometer maximizing the electron collection efficiency, and performed experiments on amino acids and aromatic molecules with it. Assignments of Penning ionization electron spectra and intramolecular rotational stabilities have been determined for the various amino acids with a side chain and aromatic molecules with a substituent. It was found that spectral intensities are satisfactorily reproduced by a model which is based on the exterior electron density outside the molecular surface. For naphthalene, a polycyclic aromatic hydrocarbon, reaction dynamics have been elucidated by trajectory calculations for the first time. We have also developed a photodissociation ion imaging apparatus for mass-selected clusters.

研究分野：物理化学

キーワード：ペニング電子分光 アミノ酸 多環芳香族炭化水素 反応動力学 光電子分光

1. 研究開始当初の背景

- (1) 電子の波動関数は、分子の構造のみならず光電物性や化学反応を決定づける根源的な性質である。研究代表者らはこれまでに、磁気ボトル効果を利用してペニング・光電子分光装置の感度を約 1,000 倍向上させ、希ガスクラスターの衝突イオン化過程をはじめ観測した
- (2) ペニングイオン化過程は、準安定励起原子 A^* と分子 M が衝突し $A^* + M \rightarrow A + M^+ + e^-$ の反応で電子を放出する過程である。ペニングイオン化電子分光法 (PIES) は、放出電子の運動エネルギー分析により、占有分子軌道ごとのイオン化過程を明らかにする手法である。ここで励起原子と分子は、分子軌道の張り出した部位で電子交換型のイオン化反応を起こすので、分子軌道の空間分布を A^* の原子軌道との重なりから明らかにすることができる。つまり、本手法の特徴は化学反応の最前線といえる分子表面の電子を観測できることである。
- (3) 研究代表者らはこれまでに励起原子 $He^*(2^3S, 19.82 \text{ eV})$ を用い、ベンゼンや多環芳香族炭化水素等の π 電子系や、アミノ酸等の分子内回転や水素結合を有する系を研究してきた。これらの系については、イオン化断面積や励起原子との異方的相互作用から表面電子分布と反応動力学を明らかにしてきた。しかし、高次構造を有する多量体や気相クラスターの、表面電子分布と反応過程は未解明と言える。

2. 研究の目的

- (1) 本研究では、本装置の感度を利用して飛躍的に測定対象を拡げ、原子衝突を使った電子分光の新領域を切り拓くことを目的とする。原子衝突の実験は古くから行われているが、本装置のような極限的感度を持つ電子分光法を適用した例は少ない。近年では、励起原子を極低温まで冷却する技術が確立され、これを組合せた実験にも期待が持たれる。
- (2) 世界最高の感度を活かし、ナノ・バイオ機能を展望できるような分子系と、質量選別したクラスターを対象とする。高次構造における表面電子や広い空間分布を持つ余剰電子の観測、クラスターに特徴的な衝突反応を見出すことを目的とし、次のように研究を進める。
- (3) アミノ酸などの生体分子の PIES を実施し表面電子の観点から分子構造と機能を解明する。生体内の機能は高次構造と密接な関係があることが知られているため、分子の外側に位置する官能基に興味を持たれる。ペニング電子分光を生体分子に適用できるかを明らかにする。アミノ酸の表面電子状態を実測した例はこれまでにない。生体関連分子を系統的に測定する技術確立し、高次構造研究への新たな一歩とする。気相実験では反応生成物を時空間的に質量選別ができる利点があり、解離反応の研究にもつながる。さらに近年巨大な分子でも理論計算が可能となったため、生体分子の異性体の安定性や粒子間相互作用を検証する格好のモデルとなる。生体分子の多くは水中で機能を発現しその水和構造が重要な役割をしていることが知られているが、水和した系をクラスターとして生成し、構造や反応動力学を研究することも原理的に可能である。
- (4) ナノカーボンやクラスターで、電子準位がバンド構造につながる過程を実測する。例えばナノカーボンは、分子エレクトロニクス分野がさかんに研究されているが、ヘテロ接合部の電子準位や表面電子状態は仮定に頼っていることが多い。衝突実験から、機能の主体である電子分布と反応過程を直接観測することができる。

3. 研究の方法

- (1) 磁気ボトル効果を用いた高感度ペニング電子分光装置と、質量選別クラスターの光解離画像観測装置を相補的に運用する。ペニング電子分光装置では、高感度・高分解能化をさらに進め、生体分子・機能分子・中性クラスターの実験を行う。 He^* の液体窒素冷却を使い、衝突エネルギー依存性から粒子間相互作用を明らかにする。分子内回転や水素結合の安定性について厳密な議論ができることを示し、中性クラスターでは接触エネルギー移動からのイオン化過程を観測する。一方、クラスターの質量分析実験を独立に進めながら、クラスター生成量に見通しを得たうえで、正負クラスターイオンの衝突電子分光へと統合させる。イオンの減速をしないで励起原子と交差させ、衝突頻度を飛躍的に増大させることで希薄な空間密度を補う。

4. 研究成果

- (1) ペニング電子分光装置の高強度・高分解能化：気相の分子クラスターや生体分子は極微量であることが多く、従来型の電子分光器では測定できないため、電子の捕集効率を極限的に上げた電子分光器を開発した。立体角 4π 全方向に放出される電子を、磁気ボトル効果で一方向に捕集して平行化することによって高感度化を達成した。本装置は電子の飛行時間を使わず、阻止電場を用いて電子エネルギー分析を行うため、電子の射出時間を規定する必要がない。そのため、連続的あるいはランダムに放出される電子に適用可能である。
- (2) 生体分子と機能分子の電子分光：アミノ酸に対する系統的な研究を実施し、多環芳香族炭化水素 (PAH) のペニングイオン化反応の反応動力学に関する実験を行った。側鎖に OH, SH 基を有するアミノ酸、ならびに、 C_6H_5 , C_6H_4OH 基を有するアミノ酸のペニング電子スペクトルから、分子内水素結合とフェニル基電子系による電子構造の変化をそれぞれ研究した。いずれの場合も回転異性体が多く含まれ、それらの安定性を理論計算で確定することにより、ペニ

ング電子スペクトル (PIES) の帰属を行うことができた。カルボキシル基とアミノ基の非結合性軌道が HOMO 近傍にエネルギー準位を持ち、分子表面外に広がる電子密度のため大きな反応断面積を示すことが明らかとなった。

(3) 反応断面積とトラジェクトリ解析：ペニングイオン化過程は、粒子どうしの接近に伴うイオン化過程であり、分子の配向と重心間距離に依存したイオン化確率が反映される。イオン化確率が分子表面外の電子密度に比例するとした Exterior Electron Density (EED) モデルは、アミノ酸と PAH の実験スペクトルの相対強度を良好に反映することが分かった。また、準安定励起原子 A* が分子 M に近づくトラジェクトリ (軌跡) に応じてイオン化確率を求める理論計算も行った。PAH のひとつであるナフタレンのイオン化動力学を明らかにすることができた。

(4) 金属分子クラスターの生成と質量選別：金属に分子が結合したクラスターは、分子吸着・生体中イオン・触媒反応のモデルとなる系であり、その化学反応を決定づける電子状態を明らかにする研究を行った。対象とした金属は銅やチタンなどの遷移金属とランタノイド金属である。これらは太陽電池や触媒反応で用いられるため、分子との相互作用や安定性を分子軌道の観点から解明することによって、光吸収や反応機構に関する知見を得ることができた。とくに、ランタノイド分子クラスターでは、分子が反応したと思われる質量スペクトルが測定され、ランタノイドで触媒された化学反応を研究する端緒をつかむことができた。

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕(計 3 件)

- [1] Yoshihiro Yamakita, Nanae Yokoyama, Bing Xue, Naoyuki Shiokawa, Yu Harabuchi, Satoshi Maeda, and Takayoshi Kobayashi, Femtosecond electronic relaxation and real-time vibrational dynamics in 2'-hydroxychalcone, *Physical Chemistry Chemical Physics* **21**(10), 5344–5358 (2019) (2018 PCCP HOT Articles). <https://doi.org/10.1039/C8CP06405A>
査読有

- [2] 山北 佳宏,
気相分光・反応研究と画像観測,
分光研究 **66**(2), 61–74 (2017).
https://www.bunkou.or.jp/prints/prints_1.html
査読有

- [3] Masahiro Ota, Yuki Ishiguro, Yutaro Nakajima, Naoya Miyauchi, and Yoshihiro Yamakita, Development of a Highly-Sensitive Penning Ionization Electron Spectrometer Using the Magnetic Bottle Effect, *AIP Conference Proceedings* **1709**, 020014-1–020014-7 (2016). <https://doi.org/10.1063/1.4941213>
査読有

〔学会発表〕(計 22 件)

- [1] ○浅見陸, 山北佳宏,
グラフェンナノリボンにおける振動モードのリボン幅依存性,
日本化学会第 99 春季年会, 甲南大学岡本キャンパス, 2019 年 3 月 16 日 ~ 19 日, 2PA-173 .
- [2] ○高橋 涼, 山北 佳宏,
チロシンとフェニルアラニンの配座安定性に対する水素結合と零点エネルギーの影響,
日本化学会第 99 春季年会, 甲南大学岡本キャンパス, 2019 年 3 月 16 日 ~ 19 日, 2PA-172 .
- [3] ○重河 優大, 笠松 良崇, 山北 佳宏, 渡邊 瑛介, 安田 勇輝, 近藤 成美, 篠原 厚,
阻止電場-磁気ポトル型電子分光装置を用いた 235mU の内部転換電子分光測定および半減期測定,
日本化学会第 99 春季年会, 甲南大学岡本キャンパス, 2019 年 3 月 16 日 ~ 19 日, 2D4-43 .
- [4] ○片岡 竜馬, 伊藤 遼, 山北佳宏,
含窒素多環芳香族化合物およびルプレンのバッキングムポテンシャルを用いた結晶構造探索,
日本化学会第 99 春季年会, 甲南大学岡本キャンパス, 2019 年 3 月 16 日 ~ 19 日, 1D6-32 .
- [5] ○甲斐 直樹, 山北 佳宏,
多環芳香族炭化水素のペニングイオン化過程のトラジェクトリ解析,
日本化学会第 99 春季年会, 甲南大学岡本キャンパス, 2019 年 3 月 16 日 ~ 19 日, 1E2-03 .

- [6] ○重河 優大, 笠松 良崇, 山北 佳宏, 安田 勇輝, 近藤成美, 渡邊 瑛介, 篠原 厚,
阻止電場-磁気ボトル型電子分光装置の開発および U-235m の内部転換電子分光測定,
第 62 回放射化学討論会, 京都大学 吉田キャンパス, 2019 年 9 月 18 日 ~ 20 日, 1A12
- [7] 山北佳宏, ○山口慶吾, 大野公一,
[2.2]パラシクロファン低振動数モードのラマン強度における σ - π 相互作用の効果,
第 12 回分子科学討論会 2018 福岡, 福岡国際会議場, 2018 年 9 月 10 日 ~ 13 日, 2P122 .
- [8] ○高橋 涼, 石黒 勇希, 山北 佳宏,
L-フェニルアラニンと L-チロシンにおける超球面探索法を用いた異性体探索: 水素結合と
エントロピーの寄与,
第 12 回分子科学討論会 2018 福岡, 福岡国際会議場, 2018 年 9 月 10 日 ~ 13 日, 1P122 .
- [9] ○片岡 竜馬, 伊藤 遼, 山北 佳宏,
バッキングポテンシャルを用いたモンテカルロ計算による含窒素多環芳香族化合物の
結晶構造予測,
第 12 回分子科学討論会 2018 福岡, 福岡国際会議場, 2018 年 9 月 10 日 ~ 13 日, 1P121 .
- [10] Koudai Saito, Shota Shimokawara, Hidenori Iwasaki, and Yoshihiro Yamakita,
Design of a Photofragment Velocity-Map Imaging Spectrometer for Mass-Selected Cluster Ions,
Irago Conference 2017, The University of Electro-Communications, 2017 年 11 月 1 日 ~ 2 日, P63.
- [11] Yoshihiro Yamakita, Yuki Ishiguro, Yousuke Takano, and Ryo Takahashi,
Surface Electron Density and Conformational Landscape of Amino Acids,
International Symposium on Novel Energy Nanomaterials, Catalysts and Surfaces for Future Earth
-Material Research, Characterization and Imaging by In situ/Operando XAFS and X-ray
Techniques-, The University of Electro-Communications, 2017 年 10 月 28 日 ~ 30 日, 1P-32.
- [12] ○山北 佳宏, 石黒 勇希, 高野 陽輔, 高橋 涼,
ペニング電子分光と超球面探索計算によるアミノ酸の分子内回転の安定性の研究 - ア
ラニン, セリン, システイン - ,
第 11 回分子科学討論会 2017 仙台, 東北大学川内北キャンパス, 2017 年 9 月 15 日 ~ 18 日,
4A02 .
- [13] ○松井 浩, 石黒 勇希, 山北 佳宏,
プッシュプル型パラ置換ベンゼンの高感度ペニングイオン化電子分光による電子分布の
研究,
日本化学会第 97 春季年会 慶應義塾大学日吉キャンパス, 2017 年 3 月 16 日 ~ 19 日, 1PA-008 .
- [14] ○佐藤 貴志, 石黒 勇希, 山北 佳宏,
ペニングイオン化電子分光法による糖類の電子構造と立体配座の研究,
日本化学会第 97 春季年会 慶應義塾大学日吉キャンパス, 2017 年 3 月 16 日 ~ 19 日, 1PA-006 .
- [15] Yoshihiro Yamakita, Yuki Ishiguro, and Yosuke Takano,
Penning ionization electron spectroscopy and determination of conformational landscapes of
alanine, serine, and cysteine,
Gordon Research Conference: Gaseous Ions Structures, Energetics & Reactions, Ventura Beach
Marriott, CA, USA, 2017 年 2 月 12 日 ~ 17 日, No. 42.
- [16] ○山北 佳宏,
アミノ酸およびランタノイド分子クラスターの反応経路探索,
IQCE 量子化学探索講演会 2016 「量子化学で探る化学の最先端」, 東京大学山上会館, 2016
年 11 月 19 日, No. 6 (招待講演).
- [17] ○石黒 勇希, 高野 陽輔, 山北 佳宏,
ペニング電子分光と異性体探索計算によるアミノ酸の表面電子分布の研究,
第 10 回分子科学討論会 2016 神戸, 神戸ファッションマート, 2016 年 9 月 13 日 ~ 15 日,
2P015 .
- [18] ○岩崎秀紀, 山北佳宏, 下川原翔太, 齋藤広大,
ランタノイドで活性化されたアセトククラスターにおける反応経路の研究: 質量分析と量
子化学計算,

第 10 回分子科学討論会 2016 神戸, 神戸ファッションマート, 2016 年 9 月 13 日 ~ 15 日, 1E13 .

[19] Nanae Yokoyama, Xue Bing, Masaya Suzuki, Taichi Tanaka, Naoyuki Shiokawa, Jarota Arkadiusz, Yu Harabuchi, Satoshi Maeda, Yoshihiro Yamakita, and Takayoshi Kobayashi, Femtosecond Time-Resolved Spectroscopy of Photochemical Dynamics of 2'-Hydroxychalcone International Conference on Ultrafast Phenomena, Santa Fe, New Mexico, USA, 2016 年 7 月 17 日 ~ 22 日, UTu4A.11 .

[20] ○山北 佳宏,
超高感度電子分光装置で見えないものを見る,
第 7 回 UEC コミュニケーションサロン, 電気通信大学, 2016 年 7 月 21 日 (招待講演).

[21] Yuki Ishiguro, Yosuke Takano, Yoshihiro Yamakita, Penning ionization electron spectroscopy of L-alanine and determination of isomeric landscapes, 第 32 回化学反応討論会, 大宮ソニックシティ, 2016 年 6 月 1 ~ 3 日, 2P31 .

[22] Hidenori Iwasaki, Shota Shimokawara, and Yoshihiro Yamakita, Time-of-flight reflectron spectrometry of laser-ablated TiO_n ($n=0-2$) - acetone cluster ions, 第 32 回化学反応討論会, 大宮ソニックシティ, 2016 年 6 月 1 ~ 3 日, 2P36 .

〔その他〕

ホームページ等 山北研究室ホームページ <https://qpcrbk.es.uec.ac.jp/>

科研費による研究は、研究者の自覚と責任において実施するものです。そのため、研究の実施や研究成果の公表等については、国の要請等に基づくものではなく、その研究成果に関する見解や責任は、研究者個人に帰属されます。