

## 科学研究費助成事業 研究成果報告書

令和 5 年 6 月 2 日現在

機関番号：17102

研究種目：挑戦的研究（萌芽）

研究期間：2020～2022

課題番号：20K21177

研究課題名（和文）微小液滴と超短パルスレーザーによる新規質量分析法および金属クラスター合成法の開発

研究課題名（英文）Development of a novel mass spectrometer and synthesis of metal clusters using microdroplets and ultrafast laser pulses

研究代表者

堀尾 琢哉（Horio, Takuya）

九州大学・理学研究院・准教授

研究者番号：40443022

交付決定額（研究期間全体）：（直接経費） 5,000,000円

研究成果の概要（和文）：微小液滴と超短パルスレーザーによる新規金属ナノクラスター合成法に向け、量子サイズ効果に起因する特異的な電子構造を明らかにする必要がある。本研究では、世界に先駆け、擬似連続ビームとCWレーザーを用いた超高効率光電子画像観測装置を開発した。宇宙空間並みの極希薄試料に対しても、その光電子スペクトル、および光電子放出角度分布をわずか50秒で取得できる画期的な装置である。同装置の詳細を纏めた論文を当該期間中に米国物理学協会の専門学術誌Rev. Sci. Instrum.に掲載した。同論文に加え、当該研究期間中に査読付き論文1報、招待講演1件、関連学会における発表を10件行った。

研究成果の学術的意義や社会的意義

電子がナノメートルサイズの極微小空間に閉じ込められると、電子のエネルギーは離散化し、電子はその離散化した状態（軌道）を占有します。金属クラスターという原子が数個から100個程度凝集した極微小粒子では、その金属骨格に電子が閉じ込められた描像が成り立つことが予測されていましたが、実験的にその様子を確かめた研究例は極めて限られていました。本研究では、新たに開発した世界唯一の装置を用い、銀クラスター負イオンにおける電子の振る舞いを可視化することに成功しました。今後予想される多様な量子技術の普及から、量子論の重要性が益々高まるのは必至です。本研究成果は、量子論の基礎学理構築に貢献したと言えます。

研究成果の概要（英文）：Toward a metal nanocluster synthesis method using microdroplets and ultrashort laser pulses, it is crucial to elucidate their unique electronic structures due to quantum size effects. In this study, we have developed a novel high-repetition-rate photoelectron imaging (PEI) apparatus for exploring electronic structures of metal cluster anions. The PEI apparatus is capable of simultaneously obtaining photoelectron spectra and angular distributions in only 50 seconds, even for extremely dilute samples. A paper describing the details of this PEI apparatus has been reported in Review of Scientific Instruments published by American Physical Institute. In addition to this paper, we reported one refereed paper, gave an invited lecture, and made ten presentations at related conferences during this research period.

研究分野：分子科学

キーワード：微小液滴 金属クラスター 光電子イメージング 超原子軌道

## 様式 C - 19、F - 19 - 1、Z - 19 (共通)

### 1. 研究開始当初の背景

現在普及している代表的なソフトイオン化法は、エレクトロスプレーイオン化法 (ESI) とマトリックス支援脱離イオン化法 (MALDI) である。両者の共通点が、分析対象となる分子 (M) の“イオン付加体” (プロトン付加体  $M-H^+$  など) が検出される点である。ESI の本質は静電噴霧による電荷付与、MALDI の本質はレーザーにより発生した余剰エネルギーをマトリックスが吸収することで、標的分子の熱解離を抑える点にある。本研究提案は、分析対象となる分子が溶存した微小液滴を発生させ、そこに高い尖頭強度を持つフェムト秒パルスレーザーを照射してプラズマ化することで、イオン付加とクーロン爆発による脱溶媒を効率良く起こす狙いである。研究代表者の知る限り、研究開始当初に、このような ESI と MALDI の“いいとこ取り”をしたソフトイオン化法は存在しなかった。微小液滴にフェムト秒パルスレーザーを集光させた時に起こる物理過程は、既に二十年程前から研究が行われてきた。しかし、その際、生成する化学種の定性および定量分析は行われておらず、“化学”の視点から捉えた研究は皆無であった。微小液滴とナノ秒レーザーを組み合わせた質量分析法は存在するものの、フェムト秒 (非熱的過程) とナノ秒 (熱的過程) では、物理過程が全く異なるため、本研究提案は真に先駆的であり、その挑戦的意義は高い。

一方で、溶液中に高ピークパワーのレーザーを照射すると生じたプラズマにより、金属イオンが還元されナノ粒子が生成する現象が知られている (Nakashima および Yatsushashi ら)。また、ESI により金属イオンを含む水溶液を静電噴霧するだけで、金属ナノクラスターが生成するとの報告もある [M. Wleklinski et al. Phys. Chem. Chem. Phys. 17, 18364 (2015)]。これらの現象に着目し、金属イオンを含む微小水液滴にレーザープラズマを発生させることで、金属ナノクラスターを簡単に合成できないか着想した。本研究提案はプラズマによる金属ナノ粒子合成にヒントを得たものであり、成功した暁には金属ナノクラスターの物性・機能性研究がこれまで以上に加速し、次世代ナノテクノロジーの基盤構築への貢献が期待できる。

### 2. 研究の目的

吐出量ピコリットルオーダーで発生可能な微小液滴とフェムト秒パルスレーザーを用いた新規ソフトイオン化質量分析法を開発する。本手法は、単一装置で万能かつ極微量試料にも対応する質量分析装置に発展する可能性を秘めており、設備投資の低減化やグリーンケミストリーの観点からも、生命科学や医薬品分野に資する質量分析法となり得る。さらに本研究では、フェムト秒パルスレーザーの多様なパラメーター (強度、パルス幅、波長、チャージ量、偏光など) を変化しながら目的イオンを検出することで、目的イオンが生成する化学的過程を明らかにする。さらに、同技術を用いて、金属イオンを含む微小液滴から金属ナノクラスターを極めて簡単に合成する実験手法の探究を行う。

### 3. 研究の方法

令和 2 年 7 月 30 日の交付内定後より、本研究の基幹設備となるイオン導入部、イオン引き出しチャンパー ならびにリフレクトロン飛行時間型質量分析器の設計を行った。イオン導入部は、直径 0.5 もしくは 1 mm のスキマーにより大気と隔てられ、微小液滴から噴出したイオン種をイオン引き出しチャンパーに導く。イオン導入部とイオン引き出しチャンパーの間にはマルチチャンネルキャピラリーを設置し、上流から下流に電場勾配を設け、さらに同キャピラリーを抵抗加熱することにより、溶媒除去を加速させる設計とした。同キャピラリーを経た後のイオン種をパルス化した後、イオン引き出しチャンパーに導入し、そこに高電圧パルス印加することでイオン種を直交方向に加速する。その後、イオン偏向器ならびにイオンレンズを備えたりフレクトロン飛行時間型質量分析器にイオン種を導入し、その質量電荷比を同定する。研究初年度が終了する令和 3 年 3 月までに全ての真空装置および必要部品が納入された。

次年度の令和 3 年度より、上記全ての真空装置ならびに部品の組立てを開始し、ドライポンプおよびターボ分子ポンプによる真空排気を行った。リフレクトロン飛行時間型質量分析器の圧力として  $10^{-5}$  Pa 台を達成し、質量分析計として問題無く使用可能な圧力であることを確認した。これに引き続き、同質量分析器の性能評価を行う計画であったが、イオン引き出し用に使用する高電圧パルス発生器 (高電圧高速スイッチ) の納入が当初の予定よりも大幅に遅れた。そのため研究計画を修正し、金属クラスターの電子構造研究に着手した。記述の通り、本研究では、金属イオンを含む微小液滴から、光還元法によって金属クラスターを簡単に合成する新手法の開発も目指している。関連する文献を再度調査したところ、本目的達成のためには、金属クラスターの電子構造を深く探究する必要性を認識したためである。これが当初予定していなかった独創的な成果を生んだ。以下では、その成果について述べる。

既存のマグネトロンスパッタ法と四重極質量選別器を組み合わせた金属クラスター合成装置では、金属クラスターイオンが直流ビームとして得られる。本研究ではこの点に着目し、金属クラスターの電子構造を極めて効率良く探査可能な光電子イメージング法が実現できると考えた。四重極質量選別器により得られた金属クラスター負イオンを、サブ MHz で動作する電位スイッチに導入することでパンチ化し、擬似連続金属クラスター負イオンビームに変換した。既存物品

を利用することで新たに立ち上げた光電子イメージング装置に、この擬似連続負イオンビームを導入し、波長 404 nm (光子エネルギー 3.07 eV) の CW ダイオードレーザーによる光電子脱離を行った。発生した光電子を直流電場によりマイクロチャンネルプレートと蛍光体から構成される二次元位置敏感型検出器に向けて加速し、蛍光体上に現れる輝点を CMOS カメラにより撮像した。得られる画像は、光電子三次元放出分布の二次元射影像であるため、逆 Abel 変換により元の三次元分布を復元した。

#### 4. 研究成果

アルカリ金属や貨幣金属からなる金属クラスターでは、金属骨格が“量子井戸”となり、量子サイズ効果に起因する離散化された電子準位が形成される。球対称ポテンシャル (= 三次元井戸型ポテンシャル) と独立粒子モデルを仮定すれば、束縛された電子は金属骨格を自由に運動する描像 (ジェリウム模型) が成り立ち、その固有状態は 1S, 1P, 1D, 2S, 1F, ... のように原子軌道に類似する 1 電子軌道となる。主量子数が原子軌道と異なるのは両者のポテンシャルの違いに起因するが、どちらのポテンシャルも球対称であるゆえ方位量子数を表す S, P, D, F, ... は共通する。原子軌道との類似性から、これらの 1 電子軌道は“超原子軌道”と呼称され、金属クラスターの反応性、光応答性、さらに光還元反応による金属クラスターの合成を目指す上で、その本質的理解が不可欠である。

研究開始当初、固有 (軌道) エネルギーに加えて軌道角運動量状態までも調べた研究は von Issendorff らのグループによるナトリウムクラスター負イオン ( $\text{Na}_N^-$ ) についてのみであった [C. Bartels et al. Science 323, 1323 (2009)]。固有エネルギーのみであれば、Kruit と Read により開発された磁気ボトル飛行時間型光電子エネルギー分析器により光電子スペクトルを測ることで分かるが、軌道角運動量状態まで調べるには、光電子の放出角度分布を測定する必要がある。加えて、金属クラスターの一般的な数密度は宇宙空間のそれと同程度であり、光電子スペクトルならびに光電子放出角度分布の両方を得るのは大きな実験的負荷が伴うため、2020 年代となっても上記 1 例のみという状況であった。

まず装置性能評価を行うため、既に合成経験のある銀クラスター負イオン ( $\text{Ag}_N^-$ ,  $N = 2 - 19$ ) を測定対象とした。上述の手法によりパンチ化された  $\text{Ag}_N^-$  の擬似連続ビームに 404 nm の CW レーザーを照射したところ、僅か 50 秒足らずで極めて良質な信号対雑音比の光電子二次元画像が得られることが分かった。 $\text{Ag}_N^-$  擬似連続ビームの数密度と CW レーザーの出力から、毎秒当たりに発生する光電子数を見積もったところ、約  $10^6$  個/秒であった。金属クラスターの光電子分光において前例が無いほどの高い光電子計数率である。しかし、 $\text{Ag}_N^-$  の集団 (数密度約  $10^3$  / $\text{cm}^3$ ) は繰返し周波数 100 kHz で飛来するため、 $\text{Ag}_N^-$  の集団から放出するのは、たった 1 個の光電子である。つまり、空間電荷効果を完全に排除した光電子画像観測を実現した。本装置のエネルギー分解能を評価するため、銀負イオン  $\text{Ag}^-$  の光電子画像を取得し光電子スペクトルの半値全幅を見積もったところ、光電子運動エネルギー 1.7 eV におけるエネルギー分解能は約 4% であった。研究代表者が調べた限り、擬似連続負イオンビームを用いた光電子画像観測法は前例が無かったため、以上の成果を急ぎ取り纏め、米国物理学協会の専門学術誌 Review of Scientific Instruments に令和 4 年 5 月 3 日付けで投稿し、同年 7 月 23 日に受理された。

銀の電子配置は、 $[\text{Kr}]4d^{10}5s^1$  であり、CW レーザーにより最外殻の 5s 電子が放出される。直線偏光レーザーを用いて s 電子を脱離 (もしくはイオン化) させた場合、電気双極子選択則  $\Delta l = \pm 1$ ,  $\Delta m = 0$  より、 $p_z$  波 ( $l = 1, m = 0$ ) のみ放出される。つまり、CW レーザーの偏光軸方向に著しく偏った光電子放出角度分布となる。s 電子脱離の光電子異方性因子 ( $\beta$ ) の理論値は 2 であり、実際  $\text{Ag}^-$  について実験的に得られた値は  $2.00 \pm 0.12$  と誤差内で一致した。その後、 $\text{Ag}_N^-$  のサイズを変えて光電子放出角度分布を注意深く測定した際、 $N = 18$  でも CW レーザーの偏光軸方向に著しく偏った角度分布が得られた ( $\beta = 1.52 \pm 0.03$ )。閉殻の 4d 電子を除けば銀の価電子は 5s 電子 1 つであり、余剰電荷も含めると  $\text{Ag}_{18}^-$  の総価電子数は 19 個となる。 $\text{Ag}_{18}^-$  に前述のジェリウム模型を当てはめれば、その価電子配置は  $1S^2 1P^6 1D^{10} 2S^1$  となり、エネルギー的に CW レーザーによる放出されるのは最外殻の超原子 2S 軌道に収容されていた電子となる。つまり、原子 s 軌道と超原子 S 軌道の光電子放出角度分布に共通性があることが分かった。この点は Issendorff らが行った  $\text{Na}_N^-$  についての結果でも得られており、金属クラスターの種類に依存しない一般則と推察した。本実験結果の理論検証を行うため、Krylov らにより開発された ezDyson を用い、実験室系光電子放出角度分布の計算を行った。計算では、まず最初に密度汎関数理論による構造最適化計算を行い、 $\text{Ag}_{18}^-$  の最安定構造を求めた。つづいて同構造で計算された最高被占軌道 (Kohn-Sham 軌道) を使い、光電子異方性因子を計算したところ 1.95 であった。上記実験値を定性的に再現したため、放出前の電子が S 性の強い軌道を占有していたことが理論的にも示された。

以上の成果を踏まえ、本研究ではさらに異元素添加系銀クラスター負イオンの光電子画像観測に挑戦した。ジェリウム模型によれば、電子構造を決めるのは価電子数の数だけである。ならば、同価電子数のクラスターであれば、異なる元素組成でも同じ電子構造になるはずと着想した。そこで前期遷移金属であるスカンジウム ( $\text{Sc}: [\text{Ar}]4s^2 3d^1$ ) を、15 個の銀原子からなるクラスター負イオンに添加した  $\text{Ag}_{15}\text{Sc}^-$  を気相合成した。 $\text{Ag}_{15}\text{Sc}^-$  の光電子画像を観測したところ、CW レー

ザーの偏光軸方向に大きく偏向した角度分布が見られ、光電子異方性因子は  $1.58 \pm 0.11$  であった。ezDyson による理論解析を行ったところ、 $\text{Ag}_{15}\text{Sc}^+$  の最高被占軌道も超原子 2S 軌道の性格が非常に強く、実験結果と矛盾しないことを明らかにした。本成果は、二成分系金属クラスターにおける超原子軌道の形成を、光電子放出角度分布から明らかにした世界初の例である。速報性が高いと判断し、以上の成果を本研究課題が終了する前に米国化学会の専門学術誌 Journal of Physical Chemistry Letter に投稿し、令和 5 年 4 月 17 日に掲載が受理された。

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計2件（うち査読付論文 2件／うち国際共著 0件／うちオープンアクセス 0件）

1. 著者名 Takuya Horio, Kento Minamikawa, Tasuku Nishizato, Haruki Hashimoto, Kazuaki Matsumoto, Masashi Arakawa, and Akira Terasaki	4. 巻 93
2. 論文標題 Photoelectron imaging of size-selected metal cluster anions in a quasi-continuous mode	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 Review of Scientific Instruments	6. 最初と最後の頁 83302
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1063/5.0097968	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 T. Hayakawa, M. Arakawa, S. Kono, T. Handa, N. Hayashi, K. Minamikawa, T. Horio, and A. Terasaki	4. 巻 235
2. 論文標題 X-ray absorption spectroscopy of small copper-oxide cluster ions for analyses of Cu oxidation state and Ar complexation: CuOAr <sup>+</sup> and Cu2O2 <sup>+</sup>	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 Z. Phys. Chem.	6. 最初と最後の頁 213-224
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1515/zpch-2020-1668	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

〔学会発表〕 計11件（うち招待講演 1件／うち国際学会 3件）

1. 発表者名 Kento Minamikawa, Tasuku Nishizato, Haruki Hashimoto, Kazuaki Matsumoto, Masashi Arakawa, Takuya Horio, and Akira Terasaki
2. 発表標題 Photoelectron imaging spectroscopy of Sc-doped silver cluster anions
3. 学会等名 The 37th Symposium on Chemical Kinetics and Dynamics（国際学会）
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 Tasuku Nishizato, Kento Minamikawa, Haruki Hashimoto, Kazuaki Matsumoto, Masashi Arakawa, Takuya Horio, and Akira Terasaki
2. 発表標題 Exploring superatomic orbitals of size-selected silver cluster anions by photoelectron imaging
3. 学会等名 The 37th Symposium on Chemical Kinetics and Dynamics（国際学会）
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 橋本治暉, 西里将, 松本一陽, 南川賢人, 荒川雅, 堀尾琢哉, 寺寄亨
2. 発表標題 光電子イメージングと密度汎関数理論によるスカンジウム添加銀クラスター負イオンの構造解析
3. 学会等名 第59回化学関連支部合同九州大会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 橋本 治暉, 南川 賢人, 西里 将, 松本 一陽, 荒川 雅, 堀尾 琢哉, 寺寄 亨
2. 発表標題 スカンジウム添加銀クラスター負イオンの光電子イメージング
3. 学会等名 第16回分子科学討論会2022 横浜
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 松本一陽, 西里将, 橋本治暉, 南川賢人, 荒川雅, 堀尾琢哉, 寺寄亨
2. 発表標題 Koopmansの定理に基づく銀クラスター負イオンの垂直電子脱離 エネルギー: 長距離補正密度汎関数理論による予測精度の向上
3. 学会等名 第16回分子科学討論会2022 横浜
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 西里 将, 南川 賢人, 橋本 治暉, 松本 一陽, 荒川 雅, 堀尾 琢哉, 寺寄 亨
2. 発表標題 銀及び遷移金属添加銀クラスター負イオンの光電子イメージング: 超原子2S軌道の可視化と理論的検証
3. 学会等名 第16回分子科学討論会2022 横浜
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 堀尾琢哉、南川賢人、西里将、荒川雅、寺寄亨
2. 発表標題 Photoelectron imaging of metal cluster anions using a continuous wave laser source
3. 学会等名 36th. Symposium on Chemical Kinetics and Dynamics (国際学会)
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 堀尾琢哉、南川賢人、西里将、荒川雅、寺寄亨
2. 発表標題 CWレーザーダイオードを用いた金属クラスター負イオンの光電子画像観測
3. 学会等名 第15回分子科学討論会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 堀尾琢哉、南川賢人、西里将、荒川雅、寺寄亨
2. 発表標題 CWレーザー光電子画像観測法による超原子軌道イメージング
3. 学会等名 レーザー学会学術講演会第42回年次大会 (招待講演)
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 河野 聖、荒川 雅、堀尾琢哉、寺寄 亨
2. 発表標題 銀クラスター正イオンの光吸収分光：2量体から40量体まで
3. 学会等名 分子科学会オンライン討論会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 飯田岳史、堀尾琢哉、荒川 雅、寺寄 亨
2. 発表標題 イオン軌道シミュレーションによる線形イオントラップ内のイオン密度分布の解析
3. 学会等名 ナノ学会第18回大会 (COVID-19の影響で開催は中止)
4. 発表年 2020年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

-

6. 研究組織

氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考

7. 科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕 計0件

8. 本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

共同研究相手国	相手方研究機関