

## 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 6 月 3 日現在

機関番号：12612

研究種目：基盤研究 (C)

研究期間：2010～2012

課題番号：22550004

研究課題名（和文） 分子制御と画像観測を利用した分子クラスターの反応動力学の研究

研究課題名（英文） Reaction dynamics of molecular clusters studied by using molecular control and ion imaging techniques

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

研究成果の概要（和文）：

2 段加速によって時空間収束性を高めた質量分析計に位置敏感型の画像観測装置を組み合わせ、レーザー蒸発法で生成した  $\text{MgAr}^+$  および  $\text{Mg}^+(\text{ICH}_3)$  クラスターイオンについて紫外レーザー光を照射したときの光解離反応の動力学を画像観測にした。その結果、光励起に伴う励起エネルギーの収支とその動的挙動を明らかにすることができた。例えば、 $\text{MgAr}^+$  の並進エネルギー放出は 266 nm 励起で  $604 \pm 100 \text{ cm}^{-1}$ 、異方性パラメータは  $\beta = 0.98$  と求められ、基底状態における結合エネルギーを  $D_0'' = 1222 \pm 120 \text{ cm}^{-1}$  と決定することができた。

研究成果の概要（英文）：

An ion-imaging apparatus for cluster ions were developed by combining a time-of-flight mass spectrometer and a position-sensitive detector, in which temporal and spatial distributions were focused by two-stage acceleration. Ultraviolet photodissociation dynamics of  $\text{MgAr}^+$  and  $\text{Mg}^+(\text{ICH}_3)$  cluster ions were recorded by employing laser ablation. As a result, excess energy partitioning and dynamical behavior were disclosed; for example, kinetic energy release in  $\text{MgAr}^+$  upon 266 nm photodissociation was estimated to be  $604 \pm 100 \text{ cm}^{-1}$ , anisotropic parameter  $\beta = 0.98$ , and dissociation energy at the ground state  $D_0'' = 1222 \pm 120 \text{ cm}^{-1}$ .

交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2010年度	1,700,000	510,000	2,210,000
2011年度	1,400,000	420,000	1,820,000
2012年度	600,000	180,000	780,000
年度			
年度			
総計	3,700,000	1,110,000	4,810,000

研究分野：化学

科研費の分科・細目：基礎化学

キーワード：(1) イオンイメージング, (2) 低温分子, (3) ペニング電子分光, (4) 金属・分子クラスター(5) 光解離, (6) NBO, (7) PAH, (8) アミノ酸

1. 研究開始当初の背景

近年、分子やクラスターの並進運動ならば

に配向を制御し、画像観測法を用いて光解離反応の動力学を研究することが注目されて

いる。気相のクラスターは、分子が数個から数千個集まった系であり、液相や固相の微視的なモデルと考えられ、ナノ材料の構成要素となる。したがって、ナノクラスターについてこのような実験ができることが望まれる。しかし、ナノクラスターは気相中で濃度が希薄であるうえ、質量を選別する必要があるため十分に研究されているとは言えない。

研究を始める当初は、画像観測法（イオンイメージング）が汎用化され、研究対象が拡大しつつある時期にあった。しかし、質量を選別した分子クラスターにこの手法を適用することはできていなかった。そこで筆者らは、反射型飛行時間質量分析計（リフレクトロン）に位置敏感検出器を組み合わせることが有効であることにいち早く着目し、装置開発をすることから研究を始めた。

## 2. 研究の目的

本研究の目的は、クラスターイオンの質量を選別したうえで紫外パルスレーザー光を照射し、光解離反応の動力学を研究することである。さらに、光解離によって生成するイオンに Velocity map imaging (VMI) 法を適用し、イオンレンズの収束効果により親イオンの空間分布に影響されことなく高い空間分解能でイオンの到達位置を画像として観測することを目指した。VMI 法はこれまで中性の分子にしか利用されてこなかったが、反射型飛行時間質量分析計（リフレクトロン）を用いると、親イオンを質量選別したうえで光解離イオンの質量と並進速度を測定できると考えられた。

解離性生物の角度分布と速度は、励起状態における系のダイナミクスを直接反映すると考えられ、ナノ構造の光物性を解明してゆくことができる。また、ベンゼン誘導体ならびに金属を含むクラスターなどを対象とした質量選別分子線実験で分子内回転と構造特異性を探求することを目指した。

## 3. 研究の方法

### (1) イオン反射画像観測法

真空中における化学反応では、反応熱に相当する内部エネルギーと粒子の速度の間にエネルギー保存則が成り立つ。そのため、分子ビームから反応生成物の粒子の広がってゆく様子を飛行時間または2次元検出器上の画像として観測することにより、化学反応における運動エネルギー放出を研究することができる。本研究では位置敏感型検出器を導入し、気相反応の動的挙動を研究した。ナノ炭素化合物・機能性分子・生体関連分子の構造と励起状態の反応性について分子ビームを用いて研究することは、溶液や固体内における周囲の影響を除去した条件を実現できる最も有効なアプローチのひとつである。

このようなイオンの実験でポイントとなる点は、時空間収束性である。多くのイオンを真空中に生成したとしても時間や空間位置が散らばっているのでは有効な測定が行えないからである。そこで、1回目のイオン反射で時空間収束性を高めたうえで化学反応を誘起させ、2回目の反射で質量分解能を上げた条件で解離イオンの観測を行うことも目指した。

### (2) 気相分子線源

レーザー蒸発法やマトリックス支援レーザー脱離イオン化 (MALDI) 法は、金属原子や分子量の大きな分子を気相中に生成するために有効な手法である。また、イオン種を同時に生成できることが知られている。そこで本研究ではレーザー蒸発法を採用し金属原子のイオン化を行える装置を製作し、金属に分子が配位したクラスターの生成と質量分析が行えるようにした。これらの化学種の結合開裂パターンを画像として観測することにより、化学構造と反応性に対する研究を行った。この実験を通じて、金属原子との間の弱い結合に関して解離ダイナミクスを観測し、機能性分子や生体関連分子などの大きな分子での光化学反応を展望した。

また、グラファイトや金属をロッドとして成形し、レーザーを集光照射して蒸発させる装置を設計した。レーザーの照射位置をロッド全体に分散させるためロッドを並進・回転させる装置を製作し、新規な安定化学構造の探索を目指した。この際、ナノカーボンの一種であるカーボンナノリボンの物性研究を理論的に行い、気相の実験と相補的に取り組んだ。

## 4. 研究成果

### (1) イオン反射質量選別光解離実験

2段加速によって時空間収束性を高めた質量分析計を開発し、質量選別した  $\text{MgAr}^+$  および  $\text{Mg}^+(\text{ICH}_3)$  クラスターイオンについて紫外レーザー光を照射したときの光解離反応の動力学を明らかにした。位置敏感型の画像観測装置を用い、解離イオンの解離光の偏光に対する角度分布と空間的広がりを測定した。得られた画像を BASEX プログラムにより3次元断層像に変換し、速度と角度分布の情報を獲得した。その結果、光励起に伴う励起エネルギーの収支とその動的挙動を明らかにすことができ、 $\text{MgAr}^+$  の並進エネルギー放出は  $604 \pm 100 \text{ cm}^{-1}$ 、異方性パラメータは  $\beta = 0.98$  と計算され、基底状態における結合エネルギー  $D_0^+ = 1222 \pm 120 \text{ cm}^{-1}$  を得ることができた。

また、VMI の条件で高い分解能で測定するためには、親イオンを正反対に反射したのちに光解離させ、もう一度同軸上に反射することが有効であることを示した。

## (2) 気相分子線源の開発

金属分子錯体・半導体クラスター・生体関連分子・機能性分子を気相中に分子線として生成するための装置を設計した。この装置では、マトリックス支援レーザー蒸発イオン化法 (MALDI) を利用することができる。さらに金属原子をレーザーで蒸発できる仕様とするため、金属ロッドを回転させることのできるパルスモーター回路を製作した。 $Mg^+(ICH_3)_n$  クラスターイオンについて生成効率のレーザーパワー依存性を調べたところ、 $Mg^+I(ICH_3)_{n-1}$  が支配的に生成することが分かった。

## (3) 真空紫外コヒーレント光の発生

希ガス中における共鳴4波混合で真空紫外領域のコヒーレント光を発生させるための装置を製作し、超音速分子線として冷却した分子の2重共鳴分光を行うため、レーザー誘起蛍光 (LIF) と多光子イオン化を観測する装置を製作した。ベンゼン環にセレン原子が結合したセレノアニソールの分子内回転の安定性と低振動数モードにおける電子状態効果を実験と計算から明らかにし、多環芳香族炭化水素の集合体の安定性を理論計算により研究した。

## 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0件)

[学会発表] (計33件)

### [1] 国際シンポジウム (ポスター発表)

○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, 2013年6月5~7日, 東北大学片平キャンパス, 1P24.

### [2] 国内学会 (口頭発表)

○伊藤遼, 山北佳宏  
空間群を適用したアセン類分子結晶に関するモンテカルロ計算  
日本化学会第93春季年会, 2013年3月22~25日, 立命館大学びわこ・くさつキャンパス, 4G3-19.

### [3] 国内学会 (口頭発表)

○山北佳宏, 伊藤遼, 東井悠恵  
多環芳香族炭化水素の結晶多形の予測計算法の開発  
日本化学会第93春季年会, 2013年3月22~25日, 立命館大学びわこ・くさつキ

ャンパス, 4G3-18.

### [4] 国内学会 (ポスター発表)

○中嶋佑太郎, 財前統, 山北佳宏  
磁気ボトル効果を用いた超高感度ペニング電子分光装置の開発  
日本化学会第93春季年会, 2013年3月22~25日, 立命館大学びわこ・くさつキャンパス, 2PC-072.

### [5] 国内学会 (口頭発表)

○財前統, 中嶋佑太郎, 山北佳宏  
気相ペニングイオン化に対する磁気ボトル電子分光器の開発  
日本化学会第93春季年会, 2013年3月22~25日, 立命館大学びわこ・くさつキャンパス, 2G8-05.

### [6] 国内学会 (口頭発表)

○小林憲明, 山北佳宏, 林直人  
ラマン分光と量子化学計算によるセレノアニソールパラ置換体の分子内回転の安定性の解明  
日本化学会第93春季年会, 2013年3月22~25日, 立命館大学びわこ・くさつキャンパス, 1G6-05.

### [7] 国内シンポジウム (ポスター発表)

○小林憲明, 山北佳宏, 林直人  
セレノアニソール置換体の分子内回転に関するラマン分光と量子化学計算による研究  
第9回電通大・農工大合同シンポジウム: ナノ未来材料とコヒーレント光科学, 2012年12月15日, 電気通信大学, U39.  
ポスター賞受賞.

### [8] 国内シンポジウム (ポスター発表)

○中嶋佑太郎, 財前統, 山北佳宏  
磁気ボトル効果を用いた超高感度ペニング電子分光装置の開発  
第9回電通大・農工大合同シンポジウム: ナノ未来材料とコヒーレント光科学, 2012年12月15日, 電気通信大学, U27.

### [9] 国内シンポジウム (ポスター発表)

○伊藤遼, 山北佳宏  
空間群を適用したアセン類分子結晶のモンテカルロ計算と安定化エネルギーの評価  
第9回電通大・農工大合同シンポジウム: ナノ未来材料とコヒーレント光科学, 2012年12月15日, 電気通信大学, U3.

### [10] 国内シンポジウム (ポスター発表)

○東井悠恵, 伊藤遼, 山北佳宏  
モンテカルロ法を用いた多環芳香族炭

化水素の分子結晶構造の予測  
シンポジウム「化学反応経路探索のニュー  
フロンティア2012」, 2012年9  
月21~22日, 東京大学本郷キャンパス.

- [11] 国内シンポジウム (ポスター発表)  
○伊藤遼, 山北佳宏  
多環芳香族炭化水素の結晶構造に関する空間群を適用したモンテカルロ計算  
シンポジウム「化学反応経路探索のニュー  
フロンティア2012」, 2012年9  
月21~22日, 東京大学本郷キャンパス.
- [12] 国内学会 (ポスター発表)  
○小林憲明, 山北佳宏  
セレンアニソールの分子内回転に及ぼす2  
量化と分子内相互作用の効果  
第6回分子科学討論会2012 東京, 2012  
年9月18~21日, 東京大学, 3P075.
- [13] 国際シンポジウム (ポスター発表)  
H. Hoshino, Y. Yamakita, Y. Suzuki, M.  
Saito, K. Koyasu, and F. Misaizu  
Photofragment ion imaging study of Mg  
ion-Ar complex with a reflectron mass  
spectrometer  
16th International Symposium on Small  
Particles and Inorganic Clusters,  
8-13 July 2012, Leuven, Belgium, A95.
- [14] 国際シンポジウム (ポスター発表)  
Y. Yamakita, H. Hoshino, Y. Suzuki, M.  
Saito, K. Koyasu, and F. Misaizu  
Photodissociation dynamics of  
mass-selected cluster ions studied by  
reflectron imaging  
Faraday Discussion 157: Molecular  
Reaction Dynamics in Gases, liquids  
and interfaces, 25-27 June 2012,  
Assisi, Italy.
- [15] 国内学会 (口頭発表)  
○齊藤雅嵩, 星野浩志, 山北佳宏, 小安  
喜一郎, 美齊津文典  
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, 2012年3月  
25~28日, 慶應義塾大学日吉キャンパス、  
矢上キャンパス, 1A2-51.
- [16] 国内学会 (口頭発表)  
○齊藤雅嵩, 星野浩志, 山北佳宏, 小安  
喜一郎, 美齊津文典  
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, 2012年3月  
25~28日, 慶應義塾大学日吉キャンパス、

矢上キャンパス, 1A2-51.

- [17] 国内学会 (ポスター発表)  
○財前統, 山北佳宏  
グラフェンナノリボンの振動分散関係  
の高効率理論計算  
日本化学会第92春季年会, 2012年3月  
25~28日, 慶應義塾大学日吉キャンパス、  
矢上キャンパス, 1PC-210.
- [18] 国内学会 (ポスター発表)  
○小林憲明, 山北佳宏, 林直人  
パラ置換したセレンアニソールにおけ  
る分子内回転とラマン強度に対する  $n$ -  
 $\pi$ 相互作用の効果  
日本化学会第92春季年会, 2012年3月  
25~28日, 慶應義塾大学日吉キャンパス、  
矢上キャンパス, 2PB-003.
- [19] 国内学会 (ポスター発表)  
○伊藤遼, 山北佳宏  
多環芳香族炭化水素における結晶多形  
のモンテカルロ計算による研究  
日本化学会第92春季年会, 2012年3月  
25~28日, 慶應義塾大学日吉キャンパス、  
矢上キャンパス, 1PC-211.
- [20] 国内シンポジウム (ポスター発表)  
○財前統, 山北佳宏  
グラフェンナノリボンの振動分散関係  
及び振電相互作用の理論計算による解  
明  
第8回電通大・農工大合同シンポジウム  
「ナノ未来材料とコヒーレント光科学」  
2011年12月10日, 東京農工大学小金井  
キャンパス, U85.
- [21] 国内シンポジウム (ポスター発表)  
○伊藤遼, 山北佳宏  
多環芳香族炭化水素の分子結晶の結晶  
多形のモンテカルロ計算による研究  
第8回電通大・農工大合同シンポジウム  
「ナノ未来材料とコヒーレント光科学」  
2011年12月10日, 東京農工大学小金井  
キャンパス, U83.
- [22] 国内シンポジウム (ポスター発表)  
○小林憲明, 山北佳宏  
セレンアニソール誘導体の低振動数ラ  
マンバンドにおける電子状態効果  
第8回電通大・農工大合同シンポジウム  
「ナノ未来材料とコヒーレント光科学」  
2011年12月10日, 東京農工大学小金井  
キャンパス, U23.
- [23] 国内シンポジウム (ポスター発表)  
○山北佳宏, 星野浩志, 鈴木良知, 美齊

津文典  
リフレクトロンを用いた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  
特定領域研究「高次系分子科学」第6回合同班会議, 2011年12月8~10日 沖繩, P-66.

- [24] 国内学会(口頭発表)  
○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5回分子科学討論会 2011 札幌, 2011年9月20~23日, 北海道大学, 3A07.  
優秀講演賞受賞.
- [25] 国内学会(ポスター発表)  
○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5回分子科学討論会 2011 札幌, 2011年9月20~23日, 北海道大学, 2P010.
- [26] 国際シンポジウム(ポスター発表)  
○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, 2011年6月8~10日, 東京工業大学, 2P-18.
- [27] 国際シンポジウム(ポスター発表)  
○山北佳宏, 星野浩志, 鈴木良知, 美齊津文典  
Development of an ion imaging apparatus for photodissociation experiments of mass-selected ions,  
第27回化学反応討論会, 2011年6月8~10日, 東京工業大学, 1P-17.
- [28] 国内学会(口頭発表)  
○星野浩志, 山北佳宏, 鈴木良知, 美齊津文典  
反射型質量分析計による  $MgAr^+$ の光解離反応の画像観測実験  
日本化学会第91春季年会, 2011年3月26~29日, 神奈川大学横浜キャンパス, 4D1-10.
- [29] 国内学会(口頭発表)  
○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, 2011年3月26~29日, 神奈川大学横浜キャンパス, 4D1-09.

- [30] 国内学会(口頭発表)  
○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  $Mg^+(CH_3I)$  1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, 2011年3月26~29日, 神奈川大学横浜キャンパス, 4D1-08.
- [31] 国内学会(ポスター発表)  
○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, 2010年9月25~26日, 岩手大学, 2P022.  
ポスター賞受賞.
- [32] 国際学会(ポスター発表)  
Y. Yamakita, Y. Suzuki, H. Hoshino, and F. Misaizu  
Photodissociation imaging of molecular clusters with Mg monocations  
Molecular & Ionic Clusters Conference (MIC 2010), 5-10 September 2010 Niigata.
- [33] 国際シンポジウム(招待講演)  
Y. Yamakita,  
Electronic and vibrational states of nanocarbons  
G-COE International Symposium on Physical Chemistry - Structures, Reactions, and Other Chemical Properties of Molecular Systems, 2-3 September 2010, Sendai.

[その他]

ホームページ等  
<http://qpcrbk.es.uec.ac.jp/>  
<http://kjk.office.uec.ac.jp/Profiles/0001/0005961/profile.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: 30272008