

科学研究費助成事業（学術研究助成基金助成金）研究成果報告書

平成25年 5月19日現在

機関番号：11301

研究種目：挑戦的萌芽研究

研究期間：2011～2012

課題番号：23655003

研究課題名（和文） 温度を規定した気相クラスターイオン単一異性体の化学反応の解明

研究課題名（英文） Study of chemical reactions of a single isomer of gas-phase cluster ions at a given temperature

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おいて温度が規定可能であるという利点を利用して、炭素・ケイ素クラスターに対して各異性体の解離反応やイオン分子反応の反応速度論的な議論を確立することに成功した。その結果、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。また、遷移金属酸化物クラスターの構造異性体を分離し、サイズ変化に伴う構造変化について検討した。

研究成果の概要（英文）：

In this study, we have investigated dissociation and collisional two-body chemical reactions of separated isomers of carbon and silicon cluster ions by utilizing an advantage of canonical (constant temperature) conditions in ion mobility spectrometry. We have determined reaction rate constants for oxidation and deuterations of separated isomer ions, in addition to the observation of isomer-dependent fragment ion distributions in photodissociation reactions. Structural transition of transition metal oxide cluster ions were also examined by ion mobility spectrometry, 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
交付決定額	3,000,000	900,000	3,900,000

研究分野：化学

科研費の分科・細目：基礎化学・物理化学

キーワード：クラスター

1. 研究開始当初の背景

温度は平衡状態において定義される統計物理量であるため、これまではビーム中で希薄なクラスターを対象として温度を見積ることは困難であった。温度の決定法としては、振動・回転スペクトル分布からの見積もり、もしくは、十分に時間をかけて周囲のバッファガスと多数回衝突させて、熱平衡を達成して熱浴の温度と等しいとみなした実験が行われてきた。

これまでの我々の研究からは、ドリフトチ

ューブ法を用いた異性体分離の際の局所的な熱平衡の条件を考慮して [1]，異性体を分離すると同時にクラスターの有効温度（衝突によるクラスターイオンの加熱を加味した温度）を見積もることができた [2]。この有効温度を上昇させると、炭素クラスターの光解離反応確率が増加したことから、有効温度が実際のクラスターの温度とよい相関をもつと考えられる。しかし、その正確な対応関係は未だに明らかになっていない。

2. 研究の目的

本研究計画では、気相中でサイズ、構造異性体、さらに温度を規定した単一種類のクラスターイオンについて、化学反応の速度論と動力学を明らかにすることを目的とする。

異性体分離のためのドリフトチューブ実験では、クラスターの有効温度を算出できる。一方、クラスターの温度決定には、振動エネルギー分布から温度を見積もる分光学的手法や光解離を利用した融点測定の方法が利用可能である。これら2つの温度(有効温度と実験的に測定された温度)の関係性を求めて、分離された異性体の温度を規定する。その後、ドリフトチューブ内で化学反応を観測し、その速度定数を実験的に決定する。その温度依存性から異性体ごとの活性化エネルギーを決定し、さらにその反応性の違いから反応機構を明らかにすることを旨とする。

3. 研究の方法

本研究計画では、サイズ、構造異性体、温度を規定した単一種類のクラスターイオンについて化学反応の速度論と動力学を明らかにするため、以下の4つの方針を機軸として研究を進めた。

- (1) クラスター温度が規定された分離異性体に対する解離反応の観測
- (2) クラスター温度が規定された分離異性体に対する二分子反応の観測
- (3) 金属酸化物クラスターイオンのサイズ増加に伴う構造転移の観測
- (4) 負イオンクラスター異性体への光電子分光法の適用

4. 研究成果

(1) 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1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)–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

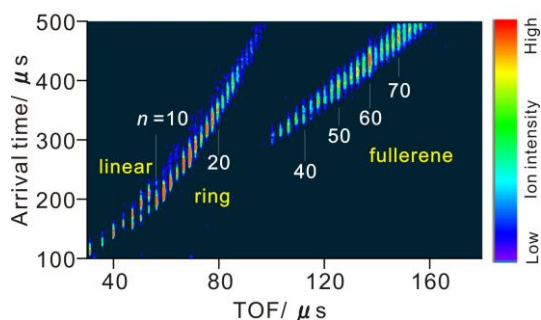


図1. 炭素クラスターイオン C_n^+ のサイズ (TOF) – 異性体分離 (Arrival time) 二次元スペクトル図

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、 $n = 30-40$ で環状とフラー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。

(2) 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2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。

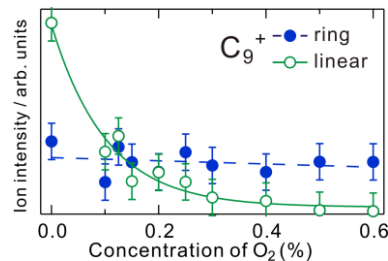


図2. C_9^+ の直線および環状異性体のイオン強度の、セル内酸素分子濃度依存性

(3) 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(図3)。同様の傾向は別の金属酸化物クラスターイオンについても、見られることが明らかとなった。

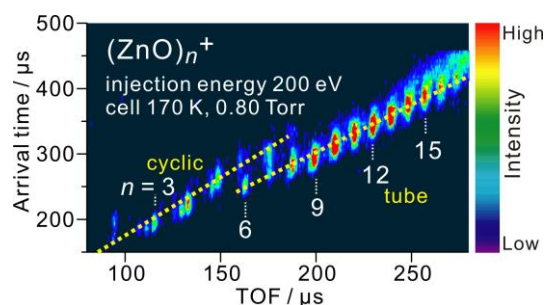


図 3. $(\text{ZnO})_n^+$ の到達時間 (Arrival time) - 飛行時間 (TOF) 二次元プロット

(4) 負イオン光電子分光法の適用

上記(2)~(4)の実験と並行して、負イオン光電子分光装置を設計・製作して、その組込を研究期間内に行った。その後、炭素クラスターおよびケイ素クラスターの負イオンを対象として、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) 美齊津文典、小安喜一郎

移動度分析法によって分離された気相クラスター異性体イオンの分光と反応
エアロゾル研究, 28 巻, 印刷中 (2013) (査読有)

(2) 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 $\text{Si}_{24}^+ - \text{Si}_{27}^+$ and $\text{C}_{32}^+ - \text{C}_{38}^+$,
Eur. Phys. J. D, **2013**, 67, 13. (査読有)
DOI: 10.1140/epjd/e2012-30535-0

(3) K. Koyasu, T. Ohtaki, N. Hori, and F. Misaizu,

Isomer-resolved dissociation of small carbon cluster cations, $\text{C}_7^+ - \text{C}_{10}^+$
Chem. Phys. Lett. **523**, 54-59 (2012), (査読有)
DOI: 10.1016/j.cplett.2011.12.032

(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. **84**, 1342-1346 (2011). (査読有)

DOI: 10.1246/bcsj.2011023

[学会発表] (計 5 1 件)

(1) 太田耕右、小安喜一郎、大下慶次郎、美齊津文典

移動度分析法による酸化コバルトクラスターイオンの幾何構造の研究
第 2 回イオン移動度研究会 堺 2013 年 5 月 18 日 (ポスター)

(2) 森山遼一、則正直哉、小安喜一郎、美齊津文典

イオン移動度分析法を利用した炭素・ケイ素クラスター異性体イオンの紫外光解離反応
第 2 回イオン移動度研究会 堺 2013 年 5 月 18 日 (ポスター)

(3) 太田耕右、小安喜一郎、美齊津文典

イオン移動度分析法による酸化コバルトクラスターイオンの幾何構造のサイズ依存性
日本化学会第 93 春季年会 草津 (滋賀)
2013 年 3 月 25 日 (口頭) 4G8-01

(4) 武田真行、大滝智広、小安喜一郎、美齊津文典

異性体分離した直線炭素クラスターイオンの酸化反応の速度論的研究
日本化学会第 93 春季年会 草津 (滋賀)
2013 年 3 月 25 日 (口頭) 4G8-02

(5) 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 93 春季年会 草津 (滋賀)
2013 年 3 月 25 日 (口頭) 4G8-05

(6) 奥津賢一、星野浩志、小安喜一郎、美齊津文典

質量選別された気相錯体イオン Mg^+FCH_3 の光解離画像観測
日本化学会第 93 春季年会 草津 (滋賀)
2013 年 3 月 25 日 (口頭) 4G8-06

(7) KOYASU Kiichiro, MORIYAMA Ryoichi, OHTAKI Tomohiro, HOSOYA Jun, MISAIZU Fuminori

"Isomer-separated photodissociation of carbon and silicon cluster ions"
Asian International Symposium, Shiga, March 24 2013. (Oral) 3G8-46

(8) 田村哲郎、松崎浩美、小安喜一郎、山本宏晃、石原太樹、戸名正英、美齊津文典
パルスマグネトロンスパッタ法で発生した

イオンと中性種の組成の時間変化とエネルギー分析

第6回分子科学討論会 2012 東京 2012年9月21日 (口頭) 4D03

(9) 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

第6回分子科学討論会 2012 東京 2012年9月20日 (口頭) 3D13

(10) F. Misaizu,

"Reactions and spectroscopy of isomer-selected cluster ions by mobility spectrometry",

"Path to Next-generation IMS: New Concepts, Advanced Instrumentation, and Leveraging the Ion-molecule Chemistry," Workshop 5 in 19th IMSC, Kyoto, September 19th 2012. (oral)

(11) 森山遼一、小安喜一郎、美齊津文典

異性体選択負イオン光電子分光のためのイオン移動度-質量分析装置の開発

第6回分子科学討論会 2012 東京 2012年9月18日 (ポスター) 1P-075

(12) K. Komatsu, K. koyasu, and F. Misaizu,
Size-dependent structures of zinc oxide cluster ions studied by ion mobility mass spectrometry

19th International Mass Spectrometry Conference, Kyoto, 17th September 2012. (poster) PMo-048

(13) K. Koyasu, R. Moriyama, T. Ohtaki, J. Hosoya, and F. Misaizu,

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, Kyoto, 17th September 2012. (oral)

(14) H. Hoshino, Y. Yamakita, Y. Suzuki, M. Saito, K. Koyasu, and F. Misaizu,

Photodissociation dynamics of mass-selected cluster ions examined by fragment-ion imaging

19th international mass spectrometry conference in Kyoto, 17th september 2012. (poster) PMo-049

(15) 奥津賢一, 星野浩志, 小安喜一郎, 美齊津文典

反射型飛行時間質量分析計を用いた Mg^+FCH_3 の光解離イオン画像観測

平成 24 年度化学系学協会東北大会 秋田 2012年9月16日 2P036

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

高出力パルスマグネトロンスパッタ蒸発源から放出されたイオン種と中性種の飛行時間質量分析

2012年 秋季 第73回応用物理学会学術講演会 松山 2012年9月11日 11p-E2-5

(17) R. Moriyama, T. Ohtaki, J. Hosoya, K. Koyasu, and F. Misaizu,

Isomer-separated photodissociation of large sized silicon and carbon cluster ions, 16th International Symposium on Small Particles and Inorganic Clusters, Leuven, Belgium, 11th July 2012. (poster) B25

(18) K. Koyasu, T. Ohtaki, and F. Misaizu,
Unimolecular and bimolecular reactions of size- and isomer-selected cluster ions, 16th International Symposium on Small Particles and Inorganic Clusters, Leuven, Belgium, 11th July 2012. (poster) B23

(19) 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, Leuven, Belgium, 11th July 2012. (poster) B15

(20) 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, Leuven, Belgium, 10th July 2012. (poster) A95

(21) K. Komatsu, K. Koyasu, and F. Misaizu,

Structural change of zinc oxide cluster ions with size studied by ion mobility mass spectrometry, 16th International Symposium on Small Particles and Inorganic Clusters, Leuven, Belgium, 10th July 2012. (poster) A26

(22) F. Misaizu,
"Photodissociation of mass-selected

metal-ligand complex ions examined by reflectron",
imaging, Seminar in Fritz-Haber-Institut
der Max-Planck-Gesellschaft,
Berlin, Germany, July 6, 2012. (oral)

(23) 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 Discussions
157: Molecular Reaction Dynamics in
Gases, Liquids, and Interfaces, Assisi, Italy,
June 26th 2012. (Poster).

(24) H. Hoshino, M. Saito, K. Koyasu, and
F. Misaizu,
Photofragment ion imaging study of
 Mg^+XCH_3 with a reflectron mass
spectrometer
化学反応討論会 福岡 2012年6月7日
2P23 (ポスター)

(25) R. Moriyama, J. Hosoya, T. Ohtaki, K. Koyasu, and F. Misaizu,
Photodissociation reactions of
isomer-selected silicon and carbon cluster
ions; Si_n^+ , $n = 24-27$ and C_m^+ , $m = 32-38$
化学反応討論会 福岡 2012年6月6日
1P30 (ポスター)

(26) K. Koyasu, T. Ohtaki, and F. Misaizu,
Chemical reactions of isomer-selected
carbon cluster ions with O₂ and D₂
化学反応討論会 福岡 2012年6月6日
1E3 (口頭)

(27) 小安喜一郎、小松邦彦、美齊津文典 イ
オン移動度質量分析法による酸化亜鉛クラ
スターイオンのサイズ増加に伴う構造変化
の研究
特定領域研究成果シンポジウム 横浜
2012年5月26日 (ポスター)

(28) 美齊津文典
移動度分析法で分離されたクラスター・ナノ
粒子異性体イオンの反応と分光
第59回イオン反応研究会 「イオン移動度、
移動管」を用いた基礎研究の最前線 東京
2012年5月19日 (口頭、招待)

(29) 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25日 (口頭)

(30) 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25日 (口頭)

(31) 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)

(32) 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)

(33) 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)

(34) 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

(35) 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.

(36) 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.

(37) 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 $nd^3(n+1)s^1$ 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23日 (ポスター)

(38) 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23日 (ポスター)

(39) 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22日 (ポスター)

(40) 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22日 (口頭)

(41) 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22日 (口頭)

(42) 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的研究

第五回分子科学討論会 2011 札幌 2011年9月21日 (ポスター)

(43) 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)

(44) 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)

(45) 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.

(46) 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

(47) 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)

(48) 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9日 (ポスター)

(49) 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 東京 2011年6月8日 (ポスター)

(50) 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)

(51) 美齊津文典
クラスター・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4日

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

小安 喜一郎 (KOYASU KIICHIROU)
東京大学・大学院理学系研究科・准教授
研究者番号：20508593

(3) 連携研究者

()

研究者番号：