

異性体を選別したクラスター・ナノ粒子の光反応性

Photoreactivity of Isomer-Selected Clusters and Nanoparticles

(日本化学会推薦)

代表研究者 東北大学 美齊津 文典 Tohoku University Fuminori MISAIZU

We have developed an apparatus for investigating isomer-selected photodissociation reactions by ion mobility spectrometry coupled with time-of-flight mass spectrometry. By using this apparatus we optimized ion intensities under isomer-separation condition for carbon cluster ions. Among ions having linear and cyclic isomers of carbon clusters, we demonstrated dissociation of isomer-selected C_9^+ ion with 355-nm photon irradiation. In the photofragment ion mass spectrum from selected C_9^+ of each isomer, we observed marked difference in the dissociation reactivity between from linear isomer and from cyclic isomer. Firstly, photofragment ions were found to be more efficiently produced from the linear C_9^+ than from the cyclic isomer. Among fragmentation pathways, C_3 loss reaction to produce C_6^+ was predominant from the linear C_9^+ isomer. By contrast, photodissociation of the cyclic C_9^+ mainly produces C_7^+ through C_2 dissociation. These results were explained from the stability of the cluster isomers and the energetics of the dissociation reactions. For the purpose of adopting this technique to metal-ligand cluster ions, we also investigated mobility spectrometry of magnesium metal ions solvated with water molecules.

研究目的

イオン移動度分析(Ion Mobility Spectrometry, IMS)法は、1960年頃の誕生当初から、原子分子物理分野における原子・分子(イオン)間相互作用に関する研究に用いられるとともに、簡便な気相イオン分析法として分析化学分野において開発が進められてきた。また1990年代前半からは気相クラスター(原子分子小集団)や生体関連分子に適用されて、イオンの構造異性体分析法として注目を集めている。さらに近年では大気圧下での有力なガス分析法として、爆発性や麻薬性物質の検出手段として実用化されつつある。

本研究では、IMS法を用いてクラスターイオンの構造異性体を空間的に分離し、その構造と光誘起反応性の詳細を分光学的に同定することを目的とした。具体的には、炭素やシリコンなどの半導体クラスターや、金属原子が極性分子によって囲まれた形の溶媒和型クラスターのイオンを真空中で生成し、そのIMSを行って異性体を分離した後、さらに飛行時間質量分析計を用いて質量数も選択した化学種の光解離反応を観測することを目指した。クラスター

一研究においては過去 20 年間、質量分析法を用いてサイズ分離されたクラスターの分光・反応性・物性研究が盛んに行われてきた。しかしながらサイズを特定しても複数の構造異性体が共存するために、その性質を微視的に解明することは数個程度の小さなクラスターまでに限定されているのが現状である。本研究ではサイズに加えて構造異性体をも分離したクラスターの物理・化学的性質を明らかにすることを目指している。この手法の有効性を明らかにできれば、クラスターやナノ粒子における構造・反応・物性研究の広い分野において、そのアプローチが一新されることが期待できる。

研究経過

1. 装置と実験の概略

製作した装置は四段に差動排気された高真空チャンバーから成り、各真空槽には、レーザー蒸発クラスターイオン源、イオン移動度分析用ドリフトセル、飛行時間質量分析計パルス加速電極、リフレクトロン型飛行時間質量分析計反射・検出部が設置されている。これらのうち、本装置の中心部分となるクラスターイオン源、ドリフトセル部分、および質量分析計イオン加速部分の断面図を Fig. 1 に示す。レーザー蒸発イオン源から数 cm 下流に設けた擬スキマーと電極群を通して、He を 0.2–1.2 Torr 満たしたドリフトセル(長さ 10 cm, 電場 $E = 6.0\text{--}15.0\text{ V/cm}$)に、生成したクラスターイオンを入射した。このとき、セル直前のイオンゲート電極に 100–700 V, 幅 500 μs のパルス電圧を印加してイオンをパルス状に導入した。セル内に入射したイオンはドリフト電場 E で加速されながら He と衝突を繰り返し、最終的には一定のドリフト速度 v_d に達する。このとき v_d は E に比例し、その比例定数がイオン移動度 K と呼ばれる量である。He とイオンとの相互作用が大きいほど、 K および v_d は小さくなる。したがってクラスターイオンにおいて、かさばった構造異性体ほどドリフトセルを抜けてくるのに要する時間(到達時間)が遅くなることになる。実験においては、セルへのイオン導入パルス発生時刻とセル通過後に飛行時間質量分析計の加速パルス印加時刻との間の時間を到達時間 Δt として掃引し、得られるイオン強度を観測した。

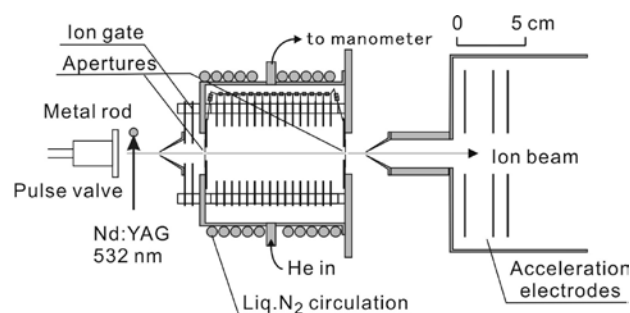


Fig. 1 Cross sectional view of the ion-drift tube for ion-mobility spectrometry.

移動度 K は He 圧力 P や温度 T に依存するので、通常これを 760 Torr, 273 K における換算移動度 K_0 を用いて表す。このとき、

$$K_0 = \frac{P(\text{Torr})}{760} \frac{273.16}{T(\text{K})} K = \frac{273.16 k_B}{760} \frac{v_d}{(E/N)}$$

となる (k_B は Boltzmann 定数, N は He の数密度)。 K_0 は分子(イオン)固有の値であるので、ドリフト速度 v_d は電場-数密度比 E/N (単位 Td = 10^{-17} cm⁻²V) に比例して変化することになる。異なる移動度を持つ異性体を分離するには、 v_d および E/N が小さいほど分離性能は向上する。一方、分離異性体イオンの分光や反応性の観測を行うためには、 v_d , E/N を大きくして高いイオン強度を得る必要がある。そこで実験では、各クラスターイオンにおいて共存する代表的な異性体を分離できる E/N の上限値を決定することを試みた。

光解離実験では、各異性体の強度が最大となる Δt にタイミングを固定し、質量分析計の最初の飛行領域で解離光を照射して、反射後の飛行領域で質量分離される解離イオンを観測した。

2. 炭素クラスターイオンの異性体分離と C_9^+ の異性体選択光解離

炭素クラスターは、古くは星間分子研究の立場から研究され、1985 年のフラーレン C_{60} の発見とその後の単離技術の発見によって、飛躍的に研究が進められてきた。その結果、 C_n^+ イオンは、 $n = 10$ 程度以下では直線構造、 $n = 10-30$ では環状構造、 $n \geq 30$ ではコンパクトなフラーレン構造が安定となることが明らかとなってきた。そこで製作した装置を用いて、これらの構造変化を検証した。その結果を Fig. 2 に示す。

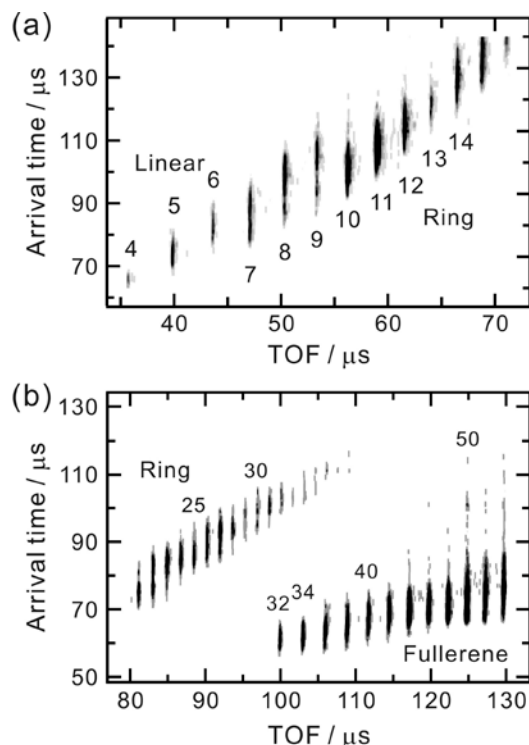


Fig. 2 Arrival time distributions of C_n^+ . a) $n = 4-15$, b) $n = 21-54$.

この図で、横軸は質量分析計内の飛行時間で、クラスターイオンの質量に対応する。図中の数字はクラスターサイズ n である。一方、縦軸はドリフトセル内の通過時間(質量分析計加速部分までの到達時間 Δt)であり、かさばったイオン(断面積の大きいイオン、イオン移動度の小さなイオン)ほど大きな値となる。(a)では、 $n = 4-15$ の領域でのイオン分布の変化を表している。一般に n が増すほど断面積は増加して縦軸も大きな値となる。さらに詳しく見ると、 $n = 4-6$ で単調に到達時間が増加しているが、 $n = 7-9$ で到達時間の小さい部分に分布が現れ、 $n = 10$ 以上で完全にその分布に移行している。すなわち、この結果は、 $n = 4-6$ では完全に直線構造、 $n = 10$ 以上で完全に環状(単環)構造、その間では二つの構造が共存していることを示している。一方(b)では、 $n = 21-35$ 程度まで単調に到達時間が増加していくが、32から突然非常に短い領域に分布が現れ始める。これはフラーレン構造の出現を示している。以前の研究から、偶数サイズのクラスターが特に安定であることが、フラーレン構造の代表的な特徴の一つであることが知られている。Fig.2(b)では、 $n = 32$ 以上で現れた新たな分布は偶数の n のみに現れており、確かにフラーレン構造であることを示している。

観測されたイオンのうち、直線構造と環状構造が共存する C_9^+ のイオンを選択して、波長 355 nm の光照射によるイオンの解離を観測した。その結果を Fig.3 に示す。直線構造からは C_3 の脱離によって生成した C_6^+ が主に観測されたが、環状構造ではほとんど観測されていない。したがって、この波長での C_9^+ からの C_3 脱離は、直線構造異性体からの寄与が支配的と考えられる。一方、環状構造からはほとんど解離イオンが現れず、 C_7^+ がかるうじて観測できた。この結果は、解離反応性が異性体構造によって大きく異なることを示している。

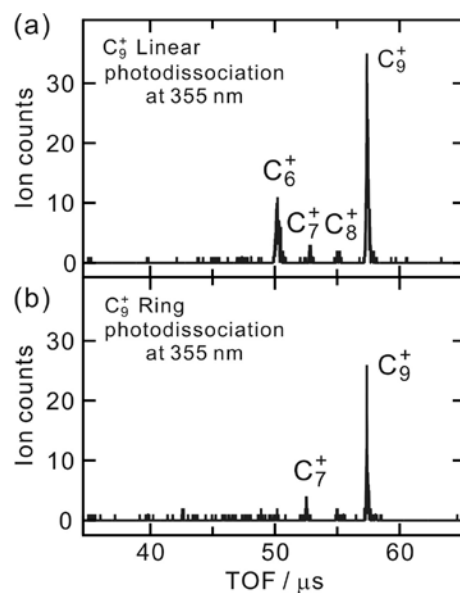


Fig. 3 Photofragment ion mass spectra from isomer selected C_9^+ at 355 nm. a) linear isomer, b) cyclic isomer.

3. 金属原子溶媒和型クラスターイオンの移動度分析

分子を含むクラスターは、共有結合性を持つ炭素クラスターと比べて構成粒子間の結合エネルギーが一般に小さい。そこでIMS法の適用に当たっては、ドリフトセル内での分子の脱離が問題となる可能性がある。この問題点を検証するために、従来から我々が対象としてきた水和 Mg^+ イオンを用いて移動度分析を行った。その結果をFig. 4に示す。

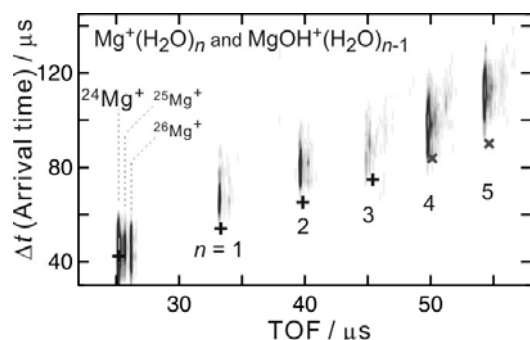
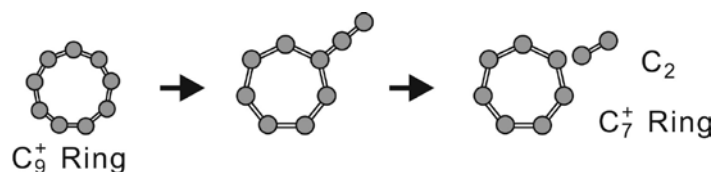


Fig. 4 Δt (arrival time)-TOF plot of hydrated Mg^+ cluster ions. + and \times ; arrival times for $\text{Mg}^+(\text{H}_2\text{O})_n$ ($n = 0-3$) and $\text{MgOH}^+(\text{H}_2\text{O})_{n-1}$ ($n = 4, 5$), respectively, calculated from the ion structures and mobilities.

まず、図中に観測されたイオン種の同定を行った結果、 $\text{MgOH}^+(\text{H}_2\text{O})_{n-1}$ が $n \geq 3$ で観測されていることがわかった。さらに、ドリフトセルへのイオンの入射エネルギーを上げると、さらに n が小さいイオンも生じることがわかった。以前の研究から気相水和 Mg^+ 系では、 $\text{Mg}^+(\text{H}_2\text{O})_n$ と $\text{MgOH}^+(\text{H}_2\text{O})_{n-1}$ がそれぞれ $n \leq 5$, $n \geq 6$ で主に観測されることが明らかとなっている。したがって、今回得られた結果は、ドリフトセル内での衝突に伴って水分子の脱離が起こっていることを示している。また到達時間分布について、理論計算で得られるイオンの構造から見積もった時間と、実験で得られた分布とを比較した。その結果どのクラスターにおいても、理論予測に比べて実験結果の方が遅い到達時間分布が得られた。

考察

C_9^+ において直線と環状異性体のそれぞれを選択して光解離を行い、きわめて異なる解離反応性が得られた。この結果は、構造による光解離反応性のちがいを観測した初めての例である。このうち、直線構造からの C_3 脱離過程はエネルギー関係から説明できる。すなわち、観測された過程は最も安定な生成物を生じる反応である。一方、環状構造から C_2 が脱離して C_7^+ を生成するためには、少なくとも2つの化学結合を切る必要がある。この切断が段階的に起こるとすると、その中間状態では直線型の C_9^+ を経由することになり、解離反応性のちがいを説明できなくなる。また、この過程が進むためには高いエネルギー障壁を越える必要がある。そこでこの解離過程では、環状 C_9^+ からの異性化を含んだ以下のSchemeのような過程を考える必要があると考えられる。このような異性化を伴う解離は、衝突誘起解離において



Scheme

予測されているが、その異性化が起こるクラスターサイズはさらに大きいと考えられている。現段階では C_9^+ からの解離イオンの強度はきわめて弱いので、さらに積算時間を増した測定や、別のクラスターサイズや解離波長における実験を行う必要がある。

金属原子溶媒和型クラスターイオンへの適用に関しては、現在の実験条件ではセル内での解離は無視できないことが明らかとなった。ただし、セルへのイオンの入射エネルギーを下げることができれば、解離は抑制できることもわかった。そこで、今後はエネルギーを下げても十分なイオン強度が得られるような、イオン光学系の追加を行う予定である。また現在の測定結果においても、分布の立ち上がり部分は理論計算と対応していることがわかった。したがって、解離を考慮して立ち上がり部分を利用した解析を行えば、クラスターイオンの構造に関する議論が十分に可能であると考えられる。

研究発表

口頭発表

1. 美齊津文典 ; 「構造異性体を選択した気相クラスターイオンの紫外光誘起解離」理研シンポジウム「原子衝突から生体分子分析まで広がる化学反応研究の最前線」 和光 2008年1月
2. 堀紀聡、井上裕樹、美齊津文典、大野公一 ; 「半導体クラスターイオンの構造異性体分離とその光解離」日本化学会 第88春季年会 東京 2008年3月
3. 美齊津文典、堀紀聡、田中宏規、大野公一 ; 「イオン移動度分析による金属原子イオンの電子状態分離とクラスター系への応用」第24回化学反応討論会 札幌 2008年6月
4. F. Misaizu ; "Laser Photodissociation of Size- and Isomer-Selected Cluster Ions," 28th Physical Chemistry Colloquium-Laser Chemistry and Nano Materials, Sendai, September 2008.
5. 美齊津文典、小松邦彦、田中宏規、大野公一 ; 「遷移金属原子およびその溶媒和クラスターのイオン移動度分析」第二回分子科学討論会 福岡 2008年9月
6. F. Misaizu, N. Hori, H. Tanaka, K. Komatsu, and K. Ohno ; "Photodissociation of isomer-selected cluster ions by ion mobility spectrometry," The 8th Asian International Seminar on Atomic and Molecular Physics, Perth, Australia, November 2008.

誌上発表

1. Fuminori Misaizu, Noriaki Hori, Hiroki Tanaka, Kunihiko Komatsu, Ari Furuya, and

Koichi Ohno, "Isomer-Selected Photoreactions of Gas-Phase Cluster Ions," *European Phys. J. D*, published online.