

3-4 電子構造研究系

基礎電子化学研究部門

松 本 吉 泰 (教授)*)

A-1) 専門領域:表面科学

A-2) 研究課題:

- a) 固体表面上でのレーザー誘起反応ダイナミクス
- b) メタンの活性化
- c) 固体表面上でのホット原子の反応
- d) 多光子光電子分光による表面電子状態の研究
- e) 表面活性酸素の反応性

A-3) 研究活動の概略と主な成果

- a) 金属および半導体表面上に単分子層吸着した分子種に紫外レーザー光を照射することにより多様な非熱的過程を誘起することができる。本年度は半導体表面上の物理吸着種の光誘起過程に注目して研究を行なった。その結果、近赤外から紫外に至る広い波長範囲の光の照射によってSi(100)表面に吸着した稀ガス(Xe)が光刺激脱離することを初めて見出した。
- b) メタンは豊富に存在する天然資源であるが極めて反応性に乏しい。従って、これを活性化し、より有用な物質に変換することが望まれている。本研究では昨年度に引き続き、遷移金属表面上での表面光化学によりメタンを活性化し、励起メカニズムをさらに明らかにすることを試みた。特に、Pd(111)表面でもPt(111)表面と同様、メタンが193nmの紫外光を照射によって光解離し、表面上にメチルラジカルと水素原子が生成されることを確認した。吸着エネルギー、吸着構造、光反応断面積などを両表面で比較し、表面電子状態の違いによる差異を明らかにすることができた。
- c) 吸着種を光解離することによりエネルギー的に高い状態にあるホットな解離片を生成することができ、また、これが更に他の吸着種と反応を起こす。本年度はPd(111)の清浄表面のメタンの紫外光分解によって生成されるホットな水素原子が共吸着種と起こす反応について、角度分解飛行時間分布測定を行ない、Pt(111)表面での水素とメチル基との再結合反応におけるダイナミクスとの違いを明らかにした。
- d) 表面光化学における励起メカニズムを明らかにする目的で、多光子光電子分光による吸着種の電子励起状態の研究を行なった。具体的な系としては典型的な化学吸着系であるPt(111)表面上のCOについて詳細な測定を行なった。その結果、COの非占有軌道に由来すると思われる状態からの光電子スペクトルを観測することができた。また、その状態の吸着サイト依存性について明らかにすることができた。
- e) Si(100)表面上ではCO₂は単に弱く吸着するのみで反応はしない。しかし、N₂Oと共吸着させることにより、両者の間で極めて効率よく酸素交換反応が起きることを明らかにすることができた。また、一部CO₂の解離片としてCOも脱離してくることを見出した。これは、この共吸着系において効率よく反応中間体CO₃が生成されることによると考えられる。

B-1) 学術論文

Y. MATSUMOTO, Y. A. GRUZDKOV, K. WATANABE and K. SAWABE, “Laser-Induced Photochemistry of Methane on Pt(111): Excitation Mechanism and Dissociation Dynamics,” *J. Chem. Phys.* **105**, 4775 (1996).

H. KATO, J. LEE, K. SAWABE and Y. MATSUMOTO, “Adsorption-State Specific Photodissociation Dynamics of N₂O on Si(100),” *Surf. Sci.* **386**, 93 (1997).

K. WATANABE and Y. MATSUMOTO, “Comparative Study of Photochemistry of Methane on Pt(111) and Pd(111) Surfaces,” *Surf. Sci.* **390**, 250 (1997).

B-4) 招待講演

松本吉泰, 「吸着種の光化学と電子励起状態: 多光子光電子分光によるアプローチ」, 日本物理学会秋の分科会「表面・界面シンポジウム」, 山口, 1996年10月.

松本吉泰, 「表面光化学とそのダイナミクス」, 東北大科学計測研究所セミナー, 仙台, 1996年11月.

Y. MATSUMOTO, “Excitation Mechanism and Dissociation Dynamics in Surface Photochemistry,” International RIKEN Symposium, Wako, November 1996.

Y. MATSUMOTO, “Excitation Mechanism for Photochemistry of Weakly Adsorbed Molecules on Metal Surfaces: Methane on Pt(111) and Pd(111),” IMS International Conference, Okazaki, March 1997.

Y. MATSUMOTO, “Electronic Structures and Photochemistry of Physisorbed Adsorbates,” International RIKEN Symposium, Wako, September 1997.

松本吉泰, 「固体表面での結合と光化学」, 葉山セミナー, 葉山, 1997年10月.

松本吉泰, 「物理吸着分子の光脱離と光解離」, 表面の光および電気化学励起と環境触媒講演会, 札幌, 1997年12月.

B-6) 学会および社会的活動

学協会役員、委員

日本化学会東海支部代議員 (1993-1994).

学会の組織委員

第1回日米分子科学若手ワークショップ組織代表者 (1991).

第8回化学反応討議会プログラム委員 (1992).

第51回岡崎コンファレンス組織委員 (1994).

分子研究会「分子 - 表面ダイナミクス」組織委員 (1995).

大阪大学50周年記念シンポジウム「固体表面動的過程」組織委員 (1995).

IMS International Conference組織委員 (1997).

分子構造総合討論会プログラム委員 (1997).

Ninth International Conference on Vibrations at Surfaces組織委員 (1997).

科学研究費の研究代表者、班長等

グループ研究「光科学の新展開」研究代表 (1997-).

B-7) 他大学での講義

北海道大学触媒化学研究センター, “The Electronic Structures and Photochemistry of Molecules Adsorbed on Solid Surfaces,”
1997年12月12日.

C) 研究活動の課題と展望

今までは主に「固体表面上でのレーザー誘起反応ダイナミクス」の研究課題のもとで金属や半導体の清浄表面に吸着した分子種の光誘起過程に関する研究をおこなってきた。今後もさらに、吸着種の幾何学的・電子的構造を明らかにすることにより、光誘起過程の機構と動的挙動に関する分子論的な理解を深めることに研究の主眼を置く。更に、固体表面上に超薄膜やクラスターを形成し、このようなナノ構造物質上での反応、光誘起過程、電子状態についての研究に発展させていく予定である。

* 1997年4月1日総合研究大学院大学教育研究交流センター教授、分子科学研究所電子構造研究系併任教授

電子状態動力学研究部門

藤 井 正 明 (教授)*)

A-1) 専門領域:物理化学、分子分光学

A-2) 研究課題:

- a) 赤外 - 紫外二重共鳴分光法による分子・クラスターの構造とその動的挙動
- b) イオン化検出赤外分光法による孤立分子・クラスターの高振動状態の研究
- c) パルス電場イオン化光電子分光法による分子カチオンの振動分光

A-3) 研究活動の概略と主な成果

- a) 1 - ナフトールの溶媒和クラスターは電子励起状態でプロトン移動活性となる事が知られているがクラスターの構造は S_0 、 S_1 共に確定しておらず、構造と反応性の関係は明瞭ではない。そこで赤外 - 紫外二重共鳴分光法であるIR Dip分光法を1 - ナフトール・水及び1 - ナフトール・アンモニアクラスターに適用し、基底状態 S_0 及び電子励起状態 S_1 での赤外スペクトルの観測に成功した。振動スペクトル解析、及びab initio MO計算(東京都立大学・橋本健朗助教授との共同研究)との比較の結果、1 - ナフトール・ $(H_2O)_n$ クラスター($n=0\sim3$)では、 S_0 、 S_1 どちらの状態でも水分子とナフトールが環状構造を形成することを明らかにした。これは、溶媒分子がナフタレン環を摂動しない配置ではプロトン移動反応が促進されない可能性を示唆する。これを確定するために溶媒分子数が4個で反応活性となる1 - ナフトール・アンモニアクラスターに対しても同様の解析を継続中である。
- b) イオン化検出赤外分光法は独自に開発した高感度赤外分光法であり波長可変赤外レーザーで生じる振動励起分子を紫外レーザーで選択的にイオン化して検出する二重共鳴分光法である。赤外遷移をイオン検出すること及びバックグラウンドフリーであることから極めて高い検出感度を有し、試料濃度が希薄な超音速ジェット中で吸収係数が極めて小さな高次倍音を明瞭に観測できる。この方法により孤立極低温フェノール分子のOH、CH伸縮振動を4量子準位まで観測することに成功した。さらにOH伸縮振動は高次倍音ほどバンド幅が狭くなる現象を見出した。これは熱浴の状態密度が急速に増大するにもかかわらず高次倍音で緩和が遅くなる可能性を示唆する。この機構を解明するために重置換フェノールのイオン化検出赤外スペクトルを測定したところ、OH倍音とは異なるOD伸縮振動は高次倍音になると線巾が広がることが判明した。回転構造の寄与の見積もり、簡単なモデルによる緩和機構の検討を行ない、高次倍音の緩和機構解明を試みている。また、この研究の一環として振動励起ジアザビシクロオクタン分子の電子遷移を観測し、分子内振動緩和において対称性が保存されることを明らかにした。
- c) パルス電場イオン化光電子分光法(PFI-ZEKE法)は高励起リユードベリ状態を電場イオン化して検出する高分解能光電子分光法であり、カチオンの振動分光を行う優れた手段である。我々は中性リユードベリ状態を検出する特性に着目して装置の大幅な簡易化・汎用化を実現し、従来の光電子分光では困難な大きな分子カチオンの振動分光を行ってきた。特に反応を大振幅振動の極限と把握する観点から、反応活性なカチオンでの大振幅振動を明らかにするべく、トルエン誘導体カチオンのメチル基内部回転運動の観測を行い、イオン化による内部回転運動の障壁増大と置換基位置依存性を明らかにしてきた。この現象の解明のため、置換基の電子的な性質に着目し、従来研究が行われていなかった電子吸引基CNを有するトルニトリルカチオンのメチル基内部回転運動を観測し、内部回転運動のイオン化による変化と置換基の電子的な性質に相関を見出した。集積した実験結果を元に本研究所岩田末廣教授・総研大生鈴木賢剛君と共同研究を行い、理論との対

応から量子化学的解釈を模索している。一方、クラスターでの大振幅振動である分子間振動の観測へ本課題の発展を試み、*cis*-, *trans*-フルオロフェノール・水クラスターのPFI-ZEKEスペクトルの観測に初めて成功した。これにより*cis*体クラスターと*trans*体クラスターではカチオンでの分子間振動が大幅に異なることが判り、解離エネルギーの差、結合様式の差などを検討している。

B-1) 学術論文

T. OMI, H. SHITOMI, N. SEKIYA, K. TAKAZAWA and M. FUJII, “Nonresonant Ionization Detected IR Spectroscopy for the Vibrational Study in a Supersonic Jet,” *Chem. Phys. Lett.* **252**, 287 (1996).

H. IKOMA, K. TAKAZAWA, Y. EMURA, S. IKEDA, H. ABE, H. HAYASHI and M. FUJII, “Internal Rotation of Methyl Group in *o*- and *m*-Toluidine Cations as Studied by Pulsed Field Ionization — Zero Kinetic Energy Spectroscopy,” *J. Chem. Phys.* **105**, 10201-10209 (1996).

S. ISHIUCHI, H. SHITOMI, K. TAKAZAWA and M. FUJII, “Nonresonant Ionization Detected IR Spectrum of Jet-cooled Phenol — Ionization Mechanism and Its Application to Overtone Spectroscopy,” *Chem. Phys. Lett.* in press.

B-3) 総説、著書

M. FUJII, “Nonlinear Spectroscopy: Theory and Applications IV. Higher Excited Electronic State Studied by Two Color Double Resonant Spectroscopy,” *分光研究* **46**, 211 (1997).

B-4) 招待講演

M. FUJII, “Non-Resonant Ionization Detected IR Spectroscopy for the Vibrational Study in a Supersonic Jet,” NAIR Workshop '96 on Cluster Science, Tsukuba Research Center, AIST, Tsukuba, March 1996.

M. FUJII, “Internal Rotational Motion of Two Methyl Group in *o*- and *m*-Xylene Cations Studied by PFI-ZEKE Spectroscopy,” Workshop on Photoelectron and Photoionization Spectroscopy, IMS, Okazaki, March 1996.

藤井正明, 「赤外 - 紫外レーザー2重共鳴分光法による励起状態の未知断面へのアプローチ」, 第70回日本化学会春季年会3特204, 青山学院大学, 東京, 1996年3月.

藤井正明, 「イオン化検出赤外分光法による孤立分子・クラスターの振動分光」, 分子構造総合討論会2GS, 九州大学, 福岡, 1996年10月.

B-5) 受賞、表彰

藤井正明, 日本化学会進歩賞 (1992).

藤井正明, 山下太郎学術奨励賞 (1992).

藤井正明, 分子科学奨励森野基金 (1996).

B-7) 他大学での客員

早稲田大学理工学総合研究センター, 客員研究員, 1997年4月 - .

C) 研究活動の課題と展望

本年4月に早稲田大学理工学部より着任以来、早稲田大学の修士課程の学生とともに移設した装置の立ち上げを行った。迅速な立ち上げにより移動による時間ロスを最小限にできたのは偏に学生諸君の努力によるものである。研究課題としては高振動状態からの動的挙動に最も興味があり、緩和・反応との関連を明らかにしていきたい。高振動状態、即ちローカルモードによる反応制御はレーザー出現以来の魅力的テーマであるが、同時にリスクの大きいテーマである。現在、我々はクラスター形成による配向固定、超高速レーザー励起、波長可変赤外レーザー、PFI-ZEKE法を始めとする新たな検出手段など強力な新規ツールを使用できる。特に分子研ではレーザーセンターなど支援設備が充実しており、失敗を恐れずに挑戦したいと考えている。

*)1997年4月1日着任

鈴木俊法（助教授）

A-1) 専門領域: 化学反応論、分子分光学

A-2) 研究課題:

- a) 基本的な分子の分子内緩和過程と光化学反応素過程
- b) 化学反応の立体動力学、ベクトル相関
- c) 非弾性および反応性散乱の動力学
- d) 超強レーザー場中での分子動力学

A-3) 研究活動の概略と主な成果

- a) アセチレンのA状態からの前期解離過程を、吸収、蛍光励起、共鳴多光子イオン化等のレーザー分光法を用いて観測し、解離エネルギー、解離障壁、解離におけるエネルギー分配、振動回転状態依存性、解離反応時間などを測定した。この結果から推定された光解離過程の三重項中間体を分子線増感熾光励起法によって検出した。OCSの光解離によって生成するS(1D , 3P_J)原子の散乱分布を画像観測法を用いて測定し、これをab initio曲面上での量子波束計算と比較することによって、変角振動方向での非断熱遷移が光解離過程において重要な役割を果たしていることを明らかにした。塩化ビニル、臭化ビニルの紫外光分解によって生成する塩素、臭素、水素原子の散乱分布を画像化し、光解離が二つの電子緩和経路によること、反応に先立つ統計的なエネルギー分配が不完全であること、微細構造分岐に多次元的な非断熱遷移が寄与していることを明らかにした。光解離生成物の散乱分布を時間分解撮影する新しい方法を開発し、アセチルラジカルの単分子解離をエネルギーの関数として実時間観測した。これにより、反応速度がRRKM理論の予測より1桁小さいことを見出した。
- b) 化学反応によって起こる原子の電子軌道整列や分子のベクトル相関を記述する量子論、半古典理論を定式化した。多極子モーメントの記述法として、分子の遷移双極子を量子化軸にとる従来の記述法と生成物の速度ベクトルを量子化軸にとる新しい記述法の差異を明らかにし、さらにBipolarモーメントと多極子モーメントを用いる二つの方法論を比較検討した。さらにNOについてHundのケース(a)と(b)の間のカップリングケースにおける二光子吸収強度を定式化し、最終的にNO₂の光解離によって生成するNOのベクトル相関を実験的、理論的に明らかにした。
- c) 交差分子線法画像観測装置によってNO-Arの回転非弾性散乱の状態選択微分散断面積を測定し、回転虹散乱を観測した。O(1D)の反応性散乱を研究するための酸素原子線源の開発を行った。
- d) 再生増幅されたフェムト秒レーザー光を分子線に照射し、TW級の超強レーザー場中での解離性多重電離を画像化した。

B-1) 学術論文

N. HASHIMOTO, N. YONEKURA and T. SUZUKI, "Nanosecond Pump-Probe Measurements of Predissociation Reaction Time of C₂H₂ from A(1A_u) State," *Chem. Phys. Lett.* **264**, 545 (1997).

T. SUZUKI, Y. SHI and H. KOHGUCHI, "Detection of Metastable Triplet Acetylene Produced by Intersystem Crossing from the Excited A(1A_u) State," *J. Chem. Phys.* **106**, 5292 (1997).

T. SUZUKI, H. KATAYANAGI and M. C. HEAVEN, "Detection of ArHI by (2+1) REMPI," *J. Phys. Chem.* **101**, 6697 (1997).

K. TONOKURA, L. B. DANIELS, T. SUZUKI and K. YAMASHITA, “C-Cl Bond Rupture in Ultraviolet Photodissociation of Vinyl Chloride,” *J. Phys. Chem.* **101**, 7754 (1997).

T. SHIBATA, H. LI, H. KATAYANAGI and T. SUZUKI, “Dissociation of Metastable CH₃CO Radical Observed by Subpicosecond Time-Clocked Photofragment Imaging,” *J. Phys. Chem.* in press.

H. KATAYANAGI, N. YONEKURA and T. SUZUKI, “C-Br Bond Rupture in 193 nm Photodissociation of Vinyl Bromide,” *Chem. Phys.* in press.

Y. MO and T. SUZUKI, “Quantal and Semiclassical Analysis of Vector Correlation in Molecular Photodissociation,” *J. Chem. Phys.* in press.

B-4) 招待講演

鈴木俊法, 「分子の光解離および化学反応の画像観測」, 第52回日本物理学会年会, 名古屋, 1997年3月.

T. SUZUKI, “Photodissociation of Polyatomic Molecules Studied by State- and Time-Resolved Photofragment Imaging,” Emory University, Atlanta (U.S.A.), April 1997.

T. SUZUKI, “Photodissociation Dynamics of Small Polyatomic Molecules,” New Aspects of Photochemistry and Reaction Dynamics, Chiba, July 1997.

T. SUZUKI, “Photodissociation of Small Polyatomic Molecules Studied by State- and Time-Resolved Photofragment Imaging,” 24th International Symposium on Free Radicals, Tällberg (Sweden), August 1997.

鈴木俊法, 「画像観測法による化学反応動力学の研究」, 分子構造総合討論会, 名古屋, 1997年10月.

B-5) 受賞、表彰

鈴木俊法, 分子科学奨励森野基金 (1993).

鈴木俊法, 日本化学会進歩賞 (1994).

C) 研究活動の課題と展望

成層圏オゾン層の破壊や温室効果ガスの温暖化への寄与など地球環境への関心が高まっているが、大気環境化学の理解には、気相反応素過程の知見は未だ不十分である。このため、大気環境の理解と政策策定に関連して、多原子分子を含む反応素過程のより広範囲で詳細な研究が強く求められている。一方、多次元的、かつ複数の電子状態を含む多原子分子の化学反応は、反応動力学の最も重要かつ挑戦的な研究課題である。我々は、大気化学に関連した反応素過程について、状態選択微分断面レベルでの詳細な実験研究を行い、最先端の量子化学計算や反応理論の厳密な検証を行うと共に、環境科学の基礎研究に資することを目指す。また、気相反応に関する知見を溶液反応に繋ぐ接点として、クラスター内の化学反応を研究する。