

3-4 電子構造研究系

基礎電子化学研究部門

西 信 之 (教授)

A-1) 専門領域：クラスター化学、電子構造論、物理化学

A-2) 研究課題：

- a) 液体中でのクラスター形成による局所構造の発生と「Micro Phase」の生成
- b) 分子クラスターイオンにおける分子間相互作用と電荷移動・エネルギー移動ダイナミクス
- c) 光によるスーパークラスターの生成と構造・反応・物性
- d) 溶液中の有機分子およびクラスターのイオン化過程と構造・イオン分子反応

A-3) 研究活動の概略と主な成果

a) 水は、大きな極性を持ち、それ故の高いクラスター構造発生能力を有するが、アルコールやカルボン酸などの会合性分子を1分子単位ではなく、クラスター単位で溶解することが明らかになってきた。これは、室温の水自身が、クラスターとなっており、相互作用する相手が(運動の力学的要請から)同等の質量あるいは体積をもつクラスター或いは高分子であるとき、はじめて安定となることによると考えられる。低振動数ラマンスペクトルや Ab Initio 振動数計算、平田グループとのRISM計算による水溶液中の酢酸分子の会合状態の研究から、水の中では酢酸が大きな双極子を持つサイドオン型ダイマーを単位としてクラスターを形成する「Micro Phase」として存在していることを明らかにしてきた。これは、1)溶質分子が水の中にばらまかれる時に生じる水構造の破壊を最小限に押さえるには、溶質が集合して、出来るだけ水の構造発生に有利な広い空間を生じること、2)溶質同士の相互作用エネルギーが最大になるような最密構造が実現していること、3)溶質、溶媒の両「Micro Phase」の幅広いサイズ分布、構造分布の出現によりエントロピー的にも有利になるという条件が満たされるためであると考えられる。このことは、物理学の分野で超音波吸収や誘電緩和の実験から、度々示唆されていたことであるが、直接の証明は行なわれなかった。我々は、低振動数ラマン散乱の実験からこれをアルコール類や酢酸などの幾つかの基本的な系で証明した。

b) タンパク質や生体の膜の中で、様々な官能基がどのような相互作用をするかは、極めて重要な問題である。我々は、ベンゼン環とカルボキシル基との相互作用様式を、気相から調べ始めている。カルボン酸がベンゼン陽イオンに付加する時は、これが水素原子受容体として作用し、ベンゼン環の水素原子に平面内で2個ないし1個の酸素原子が水素結合することが解った。特に、2個の酸素原子がベンゼン環の2個のC-Hと結合する時は、カルボン酸のOHの水素原子はアルキル基側に向く anti- 構造をとることが、赤外光解離分光によって明らかになった。カルボン酸が2個以上ベンゼン環と相互作用するクラスターでは、カルボン酸が環状2量体となってベンゼン環にスタックすることが解った。

一方、電荷共鳴相互作用により安定化しているベンゼン2量体にアルゴン原子を付着させたクラスターのC-H伸縮振動を励起し、その解離過程を調べたところ、結合が強いベンゼン環同士が解離し、弱くしか結合していないアルゴン原子はフラグメントのモノマーカチオンに付着したまま飛んでいった。これは、振動エネルギーの分

子内移動の後，ベンゼン環同士の分子間伸縮振動は励起されるが，アルゴン原子とベンゼン環との分子・原子間モードは励起されず，アルゴンがスペクテーターとして振る舞っていることになる。このような大きなクラスター系でもエネルギー移動は完全には熱的に平衡になっておらず，エネルギー移動のコヒーレンスが存在している可能性が高い。

- c) 12個以上の金属原子サイトを持つ，酸化バナジウムクラスターの長球状のシェルの中に，コアとなる分子やクラスターを閉じ込め，バナジウム原子間の超交換相互作用が最適となる構造を持つために，大きなスピンを有する磁性分子の合成反応の開発を行っている。また，その反応機構の分光学的追跡を行うと同時に，溶液中でのクラスター成長過程を時間的に追跡する，新しい液体質量分析計の開発を行っている。
- d) 波長可変フェムト秒紫外励起ピコ秒共鳴ラマン分光法を用いて，溶液中の有機分子のイオン化に伴う構造変化や反応過程を追跡する装置を立ち上げ，溶液中クラスター内イオン - 分子反応の動的過程の研究を始めている。

B-1) 学術論文

K. OHASHI, Y. NAKANE, Y. INOKUCHI, Y. NAKAI and N. NISHI, "Photodissociation Spectroscopy of (Benzene-Toluene)⁺. Charge Delocalization in the Hetero-dimer Ion." *Chem. Phys.* **238**, 429-436 (1998).

N. NISHI, "Water and Alcohols: Searching the Nature of Mixture States at Molecular Levels," *Bull. Cluster Sci. Tech.* **2**, 3-7 (1999).

T. NAKABAYASHI, K. KOSUGI and N. NISHI, "Liquid Structure of Acetic Acid Studied by Raman Spectroscopy and Ab Initio Molecular Orbital Calculations," *J. Phys. Chem. A* **103**, 8595-8603 (1999).

T. TAKAMUKU, A. YAMAGUCHI, M. TABATA, N. NISHI, K. YOSHIDA, H. WAKITA and T. YAMAGUCHI, "Structure and Dynamics of 1,4-Dioxane-Water Binary Solutions Studied by X-ray Diffraction, Mass Spectrometry, and NMR Relaxation," *J. Mol. Liq.* **83**, 163-177 (1999).

N. NISHI, T. NAKABAYASHI and K. KOSUGI, "Raman Spectroscopic Study on Acetic Acid Clusters in Aqueous Solutions: Dominance of Acid-Acid Association Producing Microphases," *J. Phys. Chem. A* **103**, 10851-10858 (1999).

B-4) 招待講演

N. NISHI, "Charge Delocalization and charge Hopping in Benzene Cation Clusters and in the Liquid," International Symposium on Molecular Clusters, Niderpöking (Germany), May 1999.

西 信之，「水の中のクラスター」，福岡市民フォーラム，アクロス福岡，福岡，1999年8月29日。

B-5) 受賞、表彰

西 信之，井上學術賞(1991).

西 信之，日本化学会學術賞(1997).

B-6) 学会および社会的活動

学協会役員、委員

日本化学会學術活性化委員会委員。

文部省、学術振興会等の役員等

日本学術振興会特別研究員等審査会専門委員.

B-7) 他大学での講義, 客員

三重大学, 「クラスター化学」, 平成 11 年度後期.

C) 研究活動の課題と展望

溶液中のクラスターの局所構造の問題は奥が深く, 特に機能発生との関係に重点を置く必要がある。生体系で重要な分子が何故カルボキシル基やフェニル基或いはイミダゾール基等を持つ必要があるのかは, これら官能基間の相互作用あるいは官能基と金属酵素部位との相互作用という観点から検討しなければならない。

遷移金属酸化物スーパークラスターの研究は, 電子状態の観点から大変興味深い。単分子として磁性を示し, 結晶化できる化合物としては, $Mn_{12}O_{12}(O_2CR)_{16}(H_2O)_4$ が知られているが, これを超える特性を出すには更に大きなネットワークを持つスーパークラスターの合成が必要である。このための学問的基礎はまだ弱く, これから新しい手法を次々と導入し, クラスター研究の新たな道を開拓しなければならない。

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
- d) 2 波長分光法を用いる超解像レーザー蛍光顕微鏡の研究

A-3) 研究活動の概略と主な成果

- a) ナフトールの溶媒と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。従来、赤外 - 紫外二重共鳴分光法の一つである 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て基底状態 S_0 及び電子励起状態 S_1 での赤外スペクトルの観測を行い、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) との比較からクラスターの構造を明らかにしてきた。しかし、現有の超音速ジェット発生装置で観測できるクラスターは小さなものに限定されており、反応活性になる大きなクラスターの測定には試料源を分子線にし、かつ大きなマスまで測定できる TOF 型質量分析器が不可欠であった。そこで本年度は分子線源と TOF 質量分析器を有するクラスター分光装置を設計・製作し、現在装置の立ち上げ中である (科研費)。同時にプロトン移動反応に対する溶媒効果の系統的な理解をめざし、ナフトール・アルコールクラスターへの展開も試みている。さらに、溶媒の極性により光励起反応が大きく異なる系としてカルバゾール溶媒とクラスターにも着目し、同様の手段により構造決定を試みている。
- 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状態のフェノール分子の OH 高次倍音を測定し、線巾の変化からベンゼン環を有する大きな分子であっても分子内振動緩和は段階的に進む (doorway) 事を示してきた。さらにこの方法を 2 個の OH を有するベンゼン誘導体・カテコールに応用し、意図的に振動数が近接した振動準位を導入することに依る分子内振動緩和の変化を調べた。
- 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。本年は COE 客員教授 Klaus Müller-Dethlefs ヨーク大教授 (英国) と共に大振幅振動間の相互作用解明を意図し、*o*-cresol とその水素結合クラスターに本分光法を適用することに着手した。単量体に対する実験は既に得られており、クラスターについては ab initio MO 計算による中性及びカチオンでのクラスター構造の推定を含めて実施予定である。

d) 2台のレーザーを用いる分光法は回折限界を凌駕する空間分解能(超解像)に展開できる。即ち、1色のレーザーを集光した際に出来る像は回折限界で制限されているが、2つのレーザー光の重なり部分を取り出せば回折限界以下の空間分解能が得られるはずである。このアイデアを元に原理確認実験を行なっている。

B-1) 学術論文

S. ISHUCHI and M. FUJII, "Overtone Spectrum of Jet-cooled Phenol Studied by Nonresonant Ionization Detected IR Spectroscopy," *Resonant Ionization Spectroscopy*, 9th International, American Institute of Physics, NY, pp. 137-142 (1998).

B-3) 総説、著書

Y. ENDO and M. FUJII, "Double Resonance (MODR, OODR) Spectroscopy," *Nonlinear Spectroscopy for Molecular Structure Determination*, R. W. Field, E. Hirota, J. P. Maier and S. Tsuchiya, Eds., Blackwell Science, Chapter 2, pp.29-54 (1998).

藤井正明, 「レーザーによる高振動励起分子の観測と反応制御の可能性」, *レーザー研究* 27, 404-410 (1999).

B-4) 招待講演

藤井正明, 「PFI-ZEKE 疑似光電子分光法」, フォトンファクトリー研究会「21世紀に向けての放射光原子分子科学研究」, 高エネルギー加速器研究機構 1999年1月.

M. FUJII, "Structure of Solvated Naphthol Clusters Studied by IR-UV Double Resonance Spectroscopy and Ab Initio MO Calculations," 63rd Okazaki Conference on Laser Spectroscopy of Molecular Clusters —Structure and Dynamics, Institute for Molecular Science, March 1999.

M. FUJII, "Structure of Solvated Naphthol Clusters Studied by IR-UV Double Resonance Spectroscopy," Symposium on Molecular Clusters, Niederpöcking (Germany), March 1999.

藤井正明, 「分子振動の観測と分子切断」, 平成11年度分光学会シンポジウム, 東京医科大臨床講堂, 1999年6月.

B-5) 受賞、表彰

日本化学会進歩賞受賞(1992).

山下太郎学術奨励賞受賞(1992).

分子科学奨励森野基金(1996).

B-6) 学会および社会的活動

学協会役員、委員

分子科学研究会事務局.

B-7) 他大学での講義、客員

早稲田大学理工学総合研究センター, 客員研究員.

C) 研究活動の課題と展望

反応活性クラスターの研究で問題であった多量体クラスターの生成に関して、科研費により分子線源と高マスまで測定可能なリフレクトロン質量選別器を備えた真空装置を製作できることになった。現在真空装置のチェック、信号確認などを行っており、バルブ、スキマーなどを工夫することで反応活性クラスターが自在に生成できることを期待している。1998年11月より助手の酒井誠君、1999年4月よりIMS fellowとして佐伯盛久君が研究室に加わった。酒井君は時間分解振動分光、佐伯君はイオンクラスターと量子化学計算のバックボーンを有しており、時間分解や多量体クラスターなど従来の課題解決への強力な戦力になると期待している。

鈴木俊法(助教授)

A-1) 専門領域：化学反応動力学、分子分光学

A-2) 研究課題:

- a) 反応性散乱の交差分子線実験
- b) 化学反応の立体動力学，ベクトル相関
- c) 超高速光電子，光イオン画像観測法による化学反応の実時間観測
- d) 超強レーザー場中の分子動力学

A-3) 研究活動の概略と主な成果

- a) NO-Arの回転非弾性散乱の観測により交差分子線法画像観測装置の性能を試験した。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。
- b) 光解離反応のベクトル相関について，フラグメント間の角運動量相関を取り入れ，Balint-Kurti and Shapiroの理論を拡張した。
- c) 光電子散乱分布の画像化法とフェムト秒pump-probe法を組み合わせた新しい光電子分光法を開発した。同手法により，ピラジンの超高速電子位相緩和を検出した。
- d) 超強レーザー場中での分子解離によって生成する多価イオンの散乱分布を画像化し，各種の2原子分子，3原子分子の分子構造や解離過程を明らかにした。

B-1) 学術論文

N. YONEKURA, C. GEBAUER, H. KOHGUCHI and T. SUZUKI, "A crossed molecular beam apparatus using high-resolution ion imaging," *Rev. Sci. Instrum.* **70**, 3265 (1999).

Y. MO, H. KATAYANAGI and T. SUZUKI, "Probing the alignment of NO($X^2\Pi$) by [2+1] resonance-enhanced multiphoton ionization via $C^2\Pi$ state: A test of semiclassical theory in 355 nm photodissociation of NO₂," *J. Chem. Phys.* **110**, 2029 (1999).

T. SUZUKI and N. HASHIMOTO, "Predissociation of acetylene from the A(¹A_g) state studied by absorption, LIF, and H-atom action spectroscopies," *J. Chem. Phys.* **110**, 2042 (1999).

T. SUZUKI, L. WANG and H. KOHGUCHI, "Femtosecond time-resolved photoelectron imaging on ultrafast electronic dephasing in an isolated molecule," *J. Chem. Phys.* **111**, 4859 (1999).

B-2) 国際会議のプロシーディングス

L. WANG, H. KOHGUCHI and T. SUZUKI, "Femtosecond time-resolved photoelectron imaging," *Faraday Discuss. Chem. Soc.* **113**, 37 (1999).

B-4) 招待講演

T. SUZUKI, "Femtosecond time-resolved photoelectron imaging," East Asian Workshop on Chemical Dynamics, Kyoto (Japan), March 17-19, 1999.

T. SUZUKI, "Femtosecond time-resolved photoelectron imaging," XVI International Conference on Molecular Energy Transfer, Assisi (Italy), June 20-25, 1999.

鈴木俊法, 「時間分解光電子画像分光」, 分子研研究会「分子及び分子小集団の超高速反応ダイナミクスに関する研究会」, 岡崎, 1999年6月7, 8日.

T. SUZUKI, "Femtosecond time-resolved photoelectron imaging," Service des Photons Atomes et Molecules, Saclay (France), June 30, 1999.

T. SUZUKI, "Femtosecond time-resolved photoelectron imaging," Faraday Discussion of Royal Society of Chemistry, Leeds (U. K.), July 2-5, 1999.

T. SUZUKI, "Studies on molecular structure and dynamics by two-dimensional photoion/electron imaging with femtosecond lasers," Workshop on Dynamical Stereochemistry, Sendai (Japan), July 21, 1999.

T. SUZUKI, "Femtosecond time-resolved photoelectron imaging spectroscopy on ultrafast molecular dynamics," The International Symposium on Photo-Dynamics and Reaction Dynamics of Molecules, Okazaki (Japan), July 31-August 2, 1999.

T. SUZUKI, "Femtosecond time-resolved photoelectron imaging," ACS meeting, Symposium on Imaging Chemical Dynamics, New Orleans (U. S. A.), August 23-26, 1999.

鈴木俊法, 「反応動力学は分光学になった」, 分子研ミニ研究会「クラスター反応動力学若手放談会」, 岡崎, 1999年10月12, 13日.

T. SUZUKI, "Time-resolved photoelectron imaging on ultrafast intramolecular dephasing," 8th Asian Chemical Congress, Taipei (Taiwan), Nov. 22-24, 1999.

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).

鈴木俊法, 日本分光学会論文賞 (1998).

B-6) 学会および社会的活動

学会の組織委員

第1回日本台湾分子動力学会議主催者(1997).

分子構造総合討論会プログラム委員(1997).

分子研ミニ研究会「化学反応動力学若手放談会」主催者(1998).

第1回東アジア分子動力学会議主催者(1998).

第15回化学反応討論会組織委員(1999).

分子研研究会「分子及び分子小集団の超高速反応ダイナミクスに関する研究会」主催者(1999).

国際シンポジウム The International Symposium on Photo-Dynamics and Reaction Dynamics of Molecules プログラム委員(1999).

分子研ミニ研究会「クラスター反応動力学若手放談会」主催者(1999).

C) 研究活動の課題と展望

我々は、交差分子線、超高速レーザー分光、および画像観測法を用いて、化学反応途中の分子における電子状態や核配置の変化を可視化する研究を進めている。このような研究は、化学の最も基礎であると同時に、非平衡条件下で進行する成層圏オゾン層あるいは星間空間での化学の解明に資するものである。今後は、溶液反応などの複雑多体系の動力学を新しい切り口で捉える実験研究にも挑戦していきたいと考えている。

電子構造研究部門（客員研究部門）

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) 銀酸素表面における光化学
- d) 多光子光電子分光による表面電子状態の研究

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。本研究グループは、これらの表面上の物理吸着種の光反応に注目して研究を行なっている。本年度は昨年度に引き続き、Si(100)表面に吸着した稀ガス(Xe, Kr)の光刺激脱離について研究を行なった。特に、この表面をN₂Oで表面第一層のみを酸化させた表面に注目して研究を行った。この表面でも稀ガスは物理吸着するが、清浄表面にくらべてより高い効率でこれらの吸着種が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脱離した。光反応断面積の波長依存性や脱離種の並進速度分布を測定した。特に興味深い点は最も早い速度成分をもつ脱離チャンネルが光子エネルギー3.5 eV以上で開くことである。また、その並進速度分布は極めて非熱的であり、励起状態の失活速度が吸着種の表面からの距離に大きく依存していることがわかった。
- 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、励起メカニズムをより明らかにすることを試みた。Pt(111)表面ではメタンの光化学反応が共吸着したCsによって大きく失活されることがわかった。励起メカニズムと仕事関数との関連について考察を行った。また、今まで研究を行ってきたPt(111)やPd(111)ではすべてメタンは解離か脱離をするのみであったが、Cu(111)面ではC-C結合反応が光化学的に起こり、エチレンが生成されることを見出した。
- c) Ag(110)表面を酸化すると表面には(nx1)の銀酸素鎖からなる超構造が形成される。この表面に紫外光を照射すると酸素が消失することが報告されていた。しかし、そのメカニズムはまったく不明である。そこで、本研究ではXPS、TPDを用いてこの点を明らかにすることを目的として研究を行った。まだ、測定は初期的なものであるが、光照射によって酸素被覆率が減少すること、波長依存性があることなどを確認した。しかし、反応効率は低く、また、表面の準備方法によっても変化するため、これらの原因について検討を加えている。
- 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ている。本年度は、フェムト秒チタンサファイアレーザーの2倍波と、これをXeセルに集光することによって得られた真空紫外光を用いたポンプ・プローブ2光子光電子分光の装置を製作した。従来の可視光のみを用いる2光子光電子分光ではフェルミ準位に近い非占有状態の観測が困難であるが、この方法では真空紫外光をプローブ光に用いることによりこの欠点を補うことができる。Pt(111)表面およびそれへの吸着種系について検討を進め、まず清浄Pt(111)表面において、これらの2光子の相関スペクトルをとることに成功した。また、Pt(111)

表面における sp バンド由来の表面状態や鏡像準位が Xe を吸着させることによりどのような影響を受けるかについて測定を行った。

B-1) 学術論文

K. WATANABE, Y. MATSUMOTO, M. KAMPLING, K. AL-SHAMERY and H-J FREUND, "Photochemistry of methane on Pd/Al₂O₃ model catalysts: Control of photochemistry on transition metal surfaces," *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **38**, 2192 (1999).

B-4) 招待講演

Y. MATSUMOTO, "Photochemistry of Physisorbed Molecules: From Single Crystal Surfaces to Clusters," NEDO Symposium on "Frontiers in Electronically Induced Surface Processes," Hayama (Japan), February 1999.

Y. MATSUMOTO, "Excitation Mechanisms and Dynamics of Surface Photochemistry," The 6th International Workshop on Femtosecond Technology, FST'99, Chiba (Japan), July 1999.

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).

日本学術振興会学術参与(1999-).

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 COE 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).

NEDO Symposium on "Frontiers in Electronically Induced Surface Processes" 組織代表者(1999).

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(1997-1999).

C) 研究活動の課題と展望

現在は主に「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。