

## 3-4 電子構造研究部門

### 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：

- (有機分子-金属原子)<sub>n</sub>クラスター化合物の液相合成とその構造・反応・物性
- 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
- 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
- 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

A-3) 研究活動の概略と主な成果

- 電子系を持つ電子吸引性又は電子供与性の有機化合物と遷移金属原子とを1次元、2次元、或いは3次元的に交互に並べると、強い d-d 相互作用によって極めて伝導性が高く、且つ、金属原子上にスピンの並んだ高スピンクラスター分子が出来る。クラスター分子は、それが単一分子である限り、パウリの原理に従い、基底状態では磁性を持たない一重項状態か、スピンを打ち消しあってしまう二重項しか取り得ない。しかし、遷移金属原子(特に空軌道の多いバナジウム)を含むユニットがほとんど末端の影響が無いくらいに多数含まれるようになると、多くの空軌道が被占有軌道に接近し、励起状態と基底状態とが大きな相関を示し始め、高スピン状態が出現するようになると予想される。通常の分子系では、ほぼ孤立していたHOMO或はSOMO軌道が、スーパークラスター系では擬似縮重的に多数個現れ、極低温でない限り、様々な電子配置が可能となり、高スピン状態が出現すると予想される。スピン状態はクラスターサイズの高次非線型関数となって、大きなクラスターほど高スピンになりやすい。ところが、クラスター系は生成時に本質的な幅の広いサイズ分布を持ち、大きなクラスターと小さなクラスターが混在する。各クラスターがたとえ高スピン状態であったとしても、スピン量子数がサイズに比例するような場合は、スピンは互いに打ち消し合って磁化が生じない。しかし、小さいクラスターではなかなか高スピンになれないが、大きくなると非線型的に高スピン状態が出現する系では、反強磁性的な相互作用の結果として、大きな磁気モーメントが出現可能である。即ち、個々の単一分子クラスターがそれぞれ「単一の磁区(Magnetic Domain)」となるのである。このような系の創製が実現すると、単一分子クラスターを磁区構造とする最小のクラスター磁石が実現する。これは、これまでの磁石と磁気モーメントの発生機構は同一でありながら、考えうる最小の単位で磁石を実現する全く新しいシステムである。

本年度は、 $(C_5H_5)V(CO)_4$ の制御された液相光化学反応によって質量数3000に至る $((C_5H_5)V)_n(C_5H_5)$ およびその酸素付加体の混合物クラスターの合成に成功した。有効磁化率である $\chi_g T$ 値は、300 Kでメタ磁性体である $FeCl_2$ の約1.5倍であった。これは、温度が下がると共に徐々に増加し、10 K以下になると急激に減少した。このような磁性は、混合物の中にごく微量に(数%)存在する $n=20$ 程度の高スピンクラスターが周りの小さな低スピンクラスターと反強磁性的に相互作用を行いフェリ磁性体となっていることによると推測される。今後、構造を含め、その詳細を明らか

にすると同時に、さらに大きな磁化率を示すクラスター系を構築したい。

一方、このような液相で合成された高分子量クラスターの質量分析を行う新しい質量分析計を開発した。(特許出願特願2000-242002号、EPC特許出願第00308933号、米国特許出願第09/684,441号)これは、反応を起こしている最中、或いは反応終了時に生成した物質を溶液のまま真空中に導入し、回転する円筒形ドラムの表面に溶質のみを固定し、レーザー脱離法によってイオン化脱離を行い、生成物の同定を行う装置であるが、生体高分子、特に嫌気性の高分子や分子複合体の質量分析にも威力を発揮するであろう。

- b) 我々がこれまでに見出してきた水の中での混合状態に関する重要な結論のひとつであるが、「水の中で、アルコールやカルボン酸などの水素結合性の溶質分子は自己会合を優先させ、クラスターユニットで存在する『Micro Phase』を形成している」という概念は、これまでの常識とは大きく異なるが、熱力学や理論的研究からも次第に受け入れられつつある。これは、溶媒としての水がその水素結合ネットワークをできるだけ壊さないように、即ち、水素結合の切断によるエネルギー損失を最小限に抑えるためには、溶質を水の中にばらまくのではなく、限られた空間に閉じこめることによって水クラスターの占める領域を最大にする必要があるためであると解釈される。何でも「Micro Phase」を形成するわけではなく、「Micro Phase」の生成は、水溶媒に特有な現象であるはずである。このことを確認するために、水の代わりに同じ極性溶媒であるが、水素結合性が弱いアセトニトリル系で、酢酸がどのように溶解するかを調べた。その結果、アセトニトリル中では、1) 酢酸と水が1:1の会合体を作っているか、2) 酢酸分子はアセトニトリルと全く会合体を形成しないで、むしろ自由分子として存在しているかのどちらかであり、温度が高くなるほど後者が増えてゆくことが明らかになった。また、酢酸の濃度を少し高くしても、酢酸の会合は起こりにくいことから、双極子モーメントを持たない環状2量体はアセトニトリルの中でも安定化されないと理解され、このことに関しては水の中と同様であることが解った。今回の結果は、「Micro Phase」の形成、即ち、水素結合性溶質の自己会合クラスターの形成が水環境に特有のものであることを示している。
- c) 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を報告したが、実は、この構造よりもエネルギー的に安定な電荷移動錯合体の存在が、電子スペクトルの近赤外領域に現れた電荷移動吸収帯の観測と、赤外振動スペクトル、MCQDPT分子軌道計算による電子スペクトル計算から明らかになった。このような、カチオンとカルボン酸の間にかかる電荷移動電子状態は、本質的には、基底状態で分子間で結合性軌道を作っていたものが、カルボン酸の酸素原子からベンゼン環陽イオンへの電子移動がほぼ完全に起こり、カルボン酸に陽電荷が移動して安定となる過程に相当している。このような、電荷の分子間移動がはっきりとした電子スペクトルとして観測されたのは、大変興味深い。
- d) 溶液中の芳香族分子の光イオン化において、イオン対の生成、電荷分離、溶媒和、構造変化、余剰エネルギー散逸などの過程がピコ秒-フェムト秒で進行し、これらがイオンの生成効率、分岐比を支配する。我々は昨年度製作した2台のピコ秒光パラメトリック増幅システムを用いて、極性溶媒中におけるピフェニルなどの芳香族カチオンのピコ秒時間分解ラマンスペクトルを初めて測定し、光イオン化に伴う芳香族カチオンの超高速緩和を検討した。ラマンバンドの波数シフトから得られるカチオンの振動緩和時間は中性分子とほぼ同じであり、約10ピコ秒であった。カチオンと溶媒との相互作用は、中性分子と溶媒よりも強いことから、この結果はカチオンの第一溶媒和層に超高速エネルギー散逸が生じ、溶媒から溶媒へのピコ秒エネルギー伝達を振動緩和として観測しているモデルを支持する。さらに振動緩和とほぼ同じ時定数でカチオンのラマン強度の立ち上がりが観測された。この新たに観測されたピコ

秒変化は、余剰エネルギーが溶媒に散逸し、溶媒和構造が乱れることで、ラマン強度が変化していると考えられる(溶媒和構造の温度変化)。この結果は、多光子で生成したカチオンは、フェムト秒で瞬間的に溶媒和されるのではなく、余剰エネルギーの超高速散逸により約10ピコ秒の時定数で緩やかに溶媒和されることを示唆している。

#### B-1) 学術論文

**T. TAKAMUKU, T. YAMAGUCHI, M. ASATO, M. MATSUMOTO and N. NISHI**, "Structure of Clusters in Methanol-Water Binary Solutions Studied by Mass Spectrometry and X-Ray Diffraction," *Z. Naturforsch., A; Phys. Sci.* **55**, 513 (2000).

**K. OHASHI, H. IZUTSU, Y. INOKUCHI, K. HINO, N. NISHI and H. SEKIYA**, "Vibrational and Electronic Spectra of (benzene-benzyl alcohol)<sup>+</sup>: Predominance of Charge Resonance Interaction over Hydrogen-Binding Interaction," *Chem. Phys. Lett.* **321**, 406 (2000).

**K. OHASHI, Y. INOKUCHI, H. IZUTSU, K. HINO, N. YAMAMOTO, N. NISHI and H. SEKIYA**, "Electronic and Vibrational Spectra of Aniline-Benzene Hetero-Dimer and Aniline Homo-Dimer Ions," *Chem. Phys. Lett.* **323**, 43 (2000).

**Y. KODAMA, T. NAKABAYASHI, K. SEGAWA, E. HATTORI, M. SAKURAGI, N. NISHI and H. SAKURAGI**, "Time-Resolved Absorption Studies on the Photochromic Process of 2H-Benzopyrans in the Picosecond to Submillisecond Time Domain," *J. Phys. Chem. A* **104**, 11478 (2000).

#### B-4) 招待講演

西 信之, 「水の中のクラスター: 小さな水分子の大きな秘密」, 林原フォーラム2000「水と地球と人間」, 岡山, 2000年9月.

西 信之, 「光による液相でのサブナノクラスターの合成とその構造」, 分子構造総合討論会シンポジウム, 東京, 2000年9月.

#### 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

日本化学会先端ウオッチング実行委員.

文部省、学術振興会等の役員等

日本学術振興会専門委員.

#### B-7) 他大学での講義、客員

東京工業大学, 特別講義「クラスター化学」, 平成12年度前期.

名古屋大学, 特別講義「クラスターの化学」, 平成12年度後期.

#### C) 研究活動の課題と展望

2000年までの3年間は、研究室の立ち上がり期間として、装置の開発、導入、合成設備の整備など多くの労がかかり論文発表などは二の次であったが、どうやら、プラトーにさしかかりつつあり、新しい展開に見通しがついてきた。しかし、人数のわり

に研究テーマが多すぎるのが効率を上げきらないでいると判断される。今後の数年間は、次第にa)およびb)のテーマに重点を移し、新しい時代の分子科学の発展に備えなくてはならない。特にa)のテーマに関しては、合成法を改良し、更に大きなクラスターの割合を増加させる、酸素を完全に除いた条件での合成を行い、酸素原子の付加が磁化率にどのような影響を与えているのかを明らかにしなくてはならない。更に、他の電子受容体を入れて、更なる性能の向上を図る必要がある。また、電子状態の計算をどこまでできるか、分子研の計算機の能力を最大限生かしたアプローチを試みたい。これによって磁性の起源が明らかになるであろう。さらに、STMによりクラスターを直接観測することも必要であろう。まずは、スーパークラスターの小集団を取り出し、フェリ磁性体磁石として最小のユニットを実現したい。