

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：

- a) 分子クラスター磁石化合物の合成とその磁性、電子状態、構造の解明
- b) 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
- c) 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・溶媒配向緩和
- d) 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

- a) 今年度は、高温分子磁石の開発研究にとって画期的な年であった。まず、ジクロロメタン溶液中の $(C_5H_5Co(CO)_2)$ の光化学反応によって、コバルトセン $(C_5H_5CoC_5H_5)$ を主体としピコバルトセン $(C_5H_5CoC_5H_4-C_5H_4CoC_5H_5)$ などのコバルトセン誘導体を含む混合常磁性マトリックス中に生成した $Co_xC_yH_z$ ($x = 3, 4, 5$) クラスターの磁化率を測定した。この系では、10 Kより低温で磁化率が急激に立ち上がり、ブロッキング温度が5 Kの単分子磁石が実現していることが明らかになった。ヒステリシス曲線は、ループを重ねるごとに、初期磁化曲線が示す値よりも高いレベルで一定のループに収束し、初期ループが示した220 Gaussの保持力は半分の値に収束してしまっただけでなく、明確なヒステリシス曲線の観測は、 $Co_xC_yH_z$ クラスターが単分子磁石として機能していることを示した。そこで、可能な限り単成分の分子磁石を合成するために、 $Co_4(CO)_{12}$ のジクロロメタン溶液に300 nmより長波長の光を照射することにより、質量数344の $Co_4C_8H_{12}$ を主体としこれにメチレンあるいはメチル基が付加した化合物を含む物質を得た。この物質のスピンの反転ブロッキング温度は交流磁化率の測定から16 Kと見積もられ、ヒステリシス曲線は、保持力280 Gaussを示した。このような低分子が分子磁石になり、ある程度の保持力を示すのは驚きである。スピンの反転ブロッキング温度を更に高温とするためには、このクラスター分子骨格を繋いでスピンの量子数を大きくし、且つ異方性を増さなければならない。これを実現するために、耐圧容器を用いて $Co_4(CO)_{12}$ のジクロロメタン溶液を摂氏150度から210度で反応させ、ナノ粒子集合体を得た。この物質のコバルト：炭素比はほぼ1：2であったが、1：1の生成物も見られた。フラグメントの質量分析から水素原子が炭素あるいはコバルトに付加していることがわかった。前者の試料の磁化率の温度変化を測定したところ、反応温度が高いほど高温側の値が増加し、210度で反応させた物質は極低温から室温に至るまで、ほぼ同程度の磁化率、即ち磁化率の減少がほとんど見られないという結果を示した。この物質は、低温ではゼロ磁場付近と4 Tesla付近の2カ所で磁化の増大を示すという「フェリ磁石」的なヒステリシス曲線を示したが、室温では強磁性成分と常磁性成分の混合物としてのヒステリシス曲線を示した。磁化率の温度変化を注意深く検証した結果、18 K以下で磁化率が一旦減少し5 K以下で再び上昇することから、強磁性分子である第1成分を囲む第2成分が18 K付近で強磁性 - 常磁性相転移を示すと考えられる。300 Kでの保持力と1.8 Kでの保持力は250 Gaussと一定であった。また、残留磁化もほとんど温度依存性が見られなかった。ただし、飽和磁

化はダイナミックに変化する。このような現象は、温度の低下とともに磁区が大きくなり、保持力が大きくなる。金属あるいは金属微粒子とは大きく異なる点である。このような温度が変化しても保持力および残留磁化が変化しないという現象は、井上グループが開発した不斉分子磁石[Cr(CN)₆][Mn(s)-1,2-diaminopropane (H₂O)](H₂O)においても5 Kから36 Kで観測され、磁区が1分子に局在し、温度によって磁区の大きさが変化しない「分子磁石」に特有な性質であると言える。また、分子クラスターのサイズが大きくなるにつれてプロッキング温度は上昇するが、保持力および残留磁化に大きな変化が見られないのは、分子磁石の保持力を決めている要因が基本骨格構造にあるのではないかという可能性を示唆しているが、磁性発現の本質に係わる物理的に重要な新たな研究テーマを与えてくれている。尚、空气中で長期間安定な常温分子磁石の実現は、世界で初めての成果である。

- b) 2種類の液体を混ぜ合わせるときに、界面相が見えなければ、2種類の液体は一樣に混合しているとみなすことがある。しかし光の波長よりも短い分子の世界でも、2種類の液体分子は均一に混ざっているのだろうか。このような基本的かつ教科書的な問題について、ラマン分光法および理論計算を用いた研究を進めている。これまでの研究から、水とアルコールとの混合では分子レベルで相分離を起こし、均一には混ざらないことを示している。これは酢酸と水、酢酸とアルコールの混合溶液についてもあてはまり、酢酸のモル比が0.001においても、酢酸は酢酸分子同士、水素結合性溶媒は水素結合性溶媒分子同士で会合体を作り、分子レベルでは均一に混ざりにくいことがわかった。一方、アセトニトリルなどの非水素結合性極性溶媒と水素結合性溶媒との混合では、水素結合性溶媒分子は単量体に解離し、分子レベルでも均一に混ざることがわかった。これらの結果から、我々は次のような分子レベルでの混合の経験則を提案した。『水素結合性溶媒同士の混合では、片方が過剰量存在しても分子レベルでは均一に混ざりにくいのにに対し、水素結合性溶媒と非水素結合性極性溶媒との混合では、非水素結合性極性溶媒が過剰量存在すると、水素結合性分子の結合は解離して均一に混ざり合う傾向にある』。これは、水素結合性溶媒同士の混合では異分子の水素結合ネットワークに入りこむよりも、自分達で集まった方が全エネルギーとして有利であることを示唆している。このような両親媒性溶媒中における混合状態のミクロな差の原因を究明することにより、混ざることの本質が見えてくると考えている。
- c) イオンを取り囲む溶媒分子の超高速緩和を明らかにする研究を進めている。本年度は、光イオン化によって生成した芳香族カチオンの超高速ダイナミクスを時間分解吸収分光法を用いて観測し、溶媒和イオンの形成過程を検討した。無極性溶媒中においては、生成した芳香族カチオンの吸収はサブピコ秒の時定数で減少し、光電子と親カチオンのgeminate recombinationを観測していると考えられる。一方、極性溶媒中においては、サブピコ秒領域でカチオンの吸光度が減少した後、ピコ秒領域で吸光度が増加する新たな現象を観測した。吸光度の減衰は geminate recombinationに由来し、極性溶媒中においても再結合が起こることを示した。フェムト秒領域では溶媒和が十分に形成されていないため、極性溶媒分子によるクーロン力の遮蔽効果が小さいためであると考えられる。昨年度の時間分解ラマン分光法を用いた研究において、振動エネルギーが溶媒に散逸し、溶媒和構造が乱れることで、カチオンの電子遷移モーメントおよび共鳴ラマン強度がピコ秒変化するモデルを提案している。今回観測したピコ秒領域の吸光度の増加は、上記のモデルを支持している。この結果は、多光子で生成したカチオンは、余剰エネルギーの散逸によって、10-20ピコ秒の時定数で溶媒和されることを意味する。
- d) 溶液中のイオン会合体の構造と関連して、水と蟻酸混合クラスターの気相イオントラップ赤外レーザー分光とB3LYP/6-31++G(d,p)レベルによる理論計算を行った。その結果、H⁺•(HCOOH)_n•H₂Oクラスターにおいては、n=3まではHCOOH₂⁺がイオンコアを形成するが、蟻酸が多くなりnが4を越えるとH₃O⁺がコアを形成することが明らかになった。

B-1) 学術論文

T. NAKABAYASHI, H. SATO, F. HIRATA and N. NISHI, “Theoretical Study on the Structures and Energies of Acetic Acid Dimers in Aqueous Solution,” *J. Phys. Chem. A* **105**, 245 (2001).

K. KOSUGI, Y. INOKUCHI and N. NISHI, “Charge Transfer Interaction in the Acetic Acid-Benzene Cation Complex,” *J. Chem. Phys.* **114**, 4805 (2001).

Y. INOKUCHI and N. NISHI, “Photodissociation spectroscopy of benzene cluster ions in ultraviolet and infrared regions: Static and dynamic behavior of positive charge in cluster ions,” *J. Chem. Phys.* **114**, 7059 (2001).

T. NAKABAYASHI, S. KAMO, H. SAKURAGI and N. NISHI, “Time-Resolved Raman Studies of Photoionization of Aromatic Compounds in Polar Solvents: Picosecond Relaxation Dynamics of Aromatic Cation Radicals,” *J. Phys. Chem. A* **105**, 8605 (2001).

T. NAKABAYASHI, N. NISHI and H. SAKURAGI, “Photochemistry of Photochromic Benzopyrans Studied by Time-Resolved Absorption Spectroscopy,” *Science Progress* **84**, 137 (2001).

B-4) 招待講演

N. NISHI, “Cluster Formation of Waters and States of Solutes in Aqueous Solutions,” COE Symposium on Ultraprecision Science and Technology for Atomistic Production Engineering—Creation of Perfect Surface—, Osaka, March 2001.

N. NISHI, “Microscopic Phase Separation of Solutes in Hydrogen Bonding Solutions and Photochemical Synthesis of Organometallic Magnetic Compounds,” Indo-Japan information Exchange Seminar, Bangarole (India), January 2001.

西 信之, 「光による有機金属クラスター分子磁石の創成」, The 13th Symposium of Material Research Society of Japan, Kanagawa Science Park, 川崎, 2001年12月.

中林孝和, 西 信之, 「水の中のクラスター」, 日本食品科学工学会第48回大会, 高松, 2001年9月.

T. NAKABAYASHI and N. NISHI, “Time-Resolved Raman and Absorption Studies of Photoionization of Aromatic Compounds in Polar Solvents: Ultrafast Relaxation Dynamics of Ions,” The 9th Japan-Korea Joint Seminar on Molecular Science, Okazaki (Japan), January 2001.

中林孝和, 「水酸基を持つ液体の局所構造と分子レベルでの混合状態の経験則の提案」, 分子研研究会「分子科学から見た21世紀の溶液化学」, 岡崎, 2001年5月.

中林孝和, 「液体の構造化学: 回折法と振動分光法を用いた最近の研究とこれからの展開」, 液体の化学夏の学校, 草津, 2001年8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.

文部科学省、學術振興会等の役員等

日本學術振興会専門委員.

B-7) 他大学での講義、客員

岡山大学, 大学院特別講義「クラスター化学」, 2001年度後期.

名古屋大学, 特別講義「クラスターの化学」, 2001年度後期.

C) 研究活動の課題と展望

今年度はスピン反転プロッキング温度が5 Kの系から始まり, 遂に300 Kを遙かに越える $\text{Co}_x\text{C}_{y(=2x)}\text{H}_2$ 分子磁石の開発に成功した。詳細は, 特許手続き中である。実用的には, クラスターの混合物であっても問題はないし, サイズ分布があるからこそ, 大きな強磁性分子が小さな常磁性分子の中に埋まって単分子磁石として機能している可能性が高い。このような状況を, 透過電子顕微鏡や強磁性探針を装着したSTMを用いて観察する必要がある。最も大きな課題は, 構造決定であろう。このためには, やはり, 特定種の単離が不可欠である。予備的なEELS観測では, Co同士の直接の結合によるスペクトル線の分裂や幅の広がりが見られないことからCo原子が炭素原子によって囲まれた構造をとっていること, 更に電子線回折では結晶性のリングパターンが観測されていることなどから, 粉末X線, 中性子, 固体NMRによる解析が有効であると判断される。また, 液クロによる分離を行える試料の合成が必要であり, 炭素原子に長鎖の炭化水素を結合させて溶媒溶解能を高めると同時に単分子特性を活かすシステムを構築しなければならない。新しく, 極低温STMが導入されるので, これを活用して分子磁石の磁性発現機構の研究を進めたい。