

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：

- 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
- 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
- 溶液中および孤立状態での機能性分子の超高速反応ダイナミクス
- 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

- 昨年合成法を見いだした常温磁石化合物の構造や物性、反応性が明らかとなり、光、又は熱によって $\text{Co}_4(\text{CO})_{12}$ からジクロロメタン溶媒中に遊離したコバルト原子が、2個のジクロロメタン分子と反応して溶媒和 CoC_2 と 4HCl を生じ、この溶媒和 CoC_2 が3次元的に集積して $(\text{CoC}_2)_n$ クラスターとなり、クラスターサイズ(n)の大きさの違いによって集積構造およびスピン反転ブロック温度の違いがでてくることが明らかになった。 n が500から1000の大きさになると、常温でも磁石としての性質を示すのである。

これは、アセチレン化コバルト(cobalt acetylide)と呼ばれるもので、これまで、合成法を初めとしてほとんど満足な報告はなされていない。アセトニトリルやベンゾニトリル溶媒中で、塩化コバルト(CoCl_2)とカルシウムカーバイド(CaC_2)のイオン交換反応によって (CoC_2) および (CaCl_2) を生成した後、水で原料と塩化カルシウムを洗って残った緑がかった黒いパウダーとしても得られる。この方法では、しかしながら、鉄やニッケルのような他の遷移金属原子や水を起源とする水酸基あるいは酸素などの混入が避けられず、スピン反転ブロック温度は4.6 Kと低いものしか得られていないが、保磁力は1.8 Kで400 Oeと比較的大きな値を示した。

スピン反転ブロック温度(T_B)を更に高温にするために、原料をコバルトの純度が高い $\text{Co}_4(\text{CO})_{12}$ としてジクロロメタン溶媒中で水銀ランプによってカルボニルをはずし、遊離コバルトと溶媒分子を結合させて $(\text{CoC}_2)_n$ クラスターが得られた。これは、透過電子顕微鏡写真には棒状、三つ又状、十文字の手裏剣状と束状のユニットを基本とした形状として観測された。この生成物の T_B は16 Kと3倍から4倍に上がった。

高圧反応容器を用いて、光反応に用いたものと同じ溶液を210度20気圧で反応させると、アモルファスカーボンマトリックスとし、その中にナノサイズの $(\text{CoC}_2)_n$ クラスター及び塩化コバルトが含まれていることが解った。塩化コバルトは水で洗い取ることができ、これは、副生成物の HCl が高温で $(\text{CoC}_2)_n$ クラスターをアモルファスカーボンと塩化コバルトに分解する為であることが明らかになった。平均の粒子径が12 nmの $(\text{CoC}_2)_n$ クラスターをアモルファスカーボン中に含む試料は、4.5 K以下で磁石になる成分と室温でも磁石となる成分の2成分としての振る舞いを見せ、後者は平均の粒径が12 nmの単結晶状微粒子成分であり、この粒子群の示す「磁化を磁場で割った値」は、ゼロ磁場では20 Kから300 Kにかけて徐々に増加した。ところが、10 Oeという僅かの磁場をかけながら冷却し、同様に20 Kから300 Kにかけて昇温すると、今度はより大きな値から

始まり、全く逆の勾配で減少した。即ち、磁場をかけない時は、マトリックス中に分散した $(\text{CoC}_2)_n$ クラスター粒子は磁気双極子相互作用によって磁化を打ち消しあうように配向するが、磁場をかけるとそれぞれの粒子の磁化の方向は外部磁場の方向に配向して大きな磁化を示すのである。また、保持力も20 Kで200 Oe、300 Kで260 Oeと高温ほど大きな値を示した。このような温度変化を示すのは、粒子が単一磁区から成る磁石になっているため、高温ほど磁化や保持力が小さくなる金属ナノ粒子磁石とは大きな違いを見せている。

高エネルギー加速器研究所で行われたXANESの測定から $(\text{CoC}_2)_n$ クラスターのコバルト原子は2価の陽イオン状態となっていることが判り、また、赤外スペクトルには、 CaC_2 に現れる C_2^{2-} のダブルレットの振動バンド構造が僅かに低波数側に現れたことから、 C_2 は2価の陰イオンとなっていることが明らかになった。 CoC_2 のコバルト原子はCa原子より7個ほど多くの電子を d 軌道に有しており、このうち4個の電子が原子価結合に与り、残りの3個がSOMOに入って高スピン状態を実現していると予想される。EXAFSの測定から、 CaC_2 の持つ岩塩構造に近いが、それぞれのイオンは σ あるいは $d-\pi$ 原子価結合によっても結ばれている形のコバルト酸化物(CoO)に近い状態になっているようである。この為、この化合物は水とは反応せず、安定である。重要なのは、 CoO は反強磁性であるが CoC_2 は強磁性であることである。

尚、この $(\text{CoC}_2)_n$ クラスターは、空気中で長期間安定な常温クラスター分子磁石であり、世界で初めての成果である。

- b) この研究テーマについては今年度は、論文発表および協力研究を主体に進められた。
- c) フォトクロミズムを示す N -サリシリデンアニリンの光吸収後の異性化過程を、溶媒の関与が無いジェット中で調べた。フォトクロミズムを示す最も単純な骨格であるエノール型 N -サリシリデンアニリンを320 nmの光で励起し、プローブとしてケト型の異性体のみが吸収を示す395 nmおよびエノール型のみを励起する790 nm光を用いた。その結果、エノール体の $^1\pi\pi^*$ 状態は、230フェムト秒以下で分子内プロトン移動反応状態に遷移し、シス型ケト体に転換されることが明らかとなった。この転換は励起状態で起こるが、続いて100ピコ秒以上の過程でトランス型ケト体を生じる。
- d) 3連四重極イオントラップ赤外レーザー光解離分光器を用いた分子クラスターイオンの構造とダイナミックスの研究は、今年度は水和蟻酸陽イオンと水和アニリンイオン($\text{An}^+(\text{H}_2\text{O})_n$)、アニリンイオンクラスター($(\text{An})_n^+$)、 $\text{An}^+(\text{ベンゼン})_2$ 等を中心として行われた。 $\text{H}^+(\text{HCOOH})_n\text{H}_2\text{O}(n=1-5)$ イオンでは、 n が1-3のクラスターでは HCOOH_2^+ イオンがコアを形成するが、 n が4-5となるとイオンコアが H_3O^+ に変化するコアスイッチングが観測された。 $\text{An}^+(\text{ベンゼン})_2$ では An^+ のNH基にベンゼンが一個ずつ水素結合した構造が安定であることがわかった。 $\text{An}^+(\text{H}_2\text{O})_n(n=1-8)$ では、 $n=1-4$ が鎖状構造をとり、 $n=5$ では環状構造が安定となるが、 $n=6-8$ では An^+ のプロトンが H_2O に移動するプロトン移動反応が起こっている事がわかった。

B-1) 学術論文

K. HINO, Y. INOKUCHI, K. KOSUGI, H. SEKIYA, Y. HOSOKOSHI, K. INOUE and N. NISHI, "Photochemical Generation of High Spin Clusters in Solution: Cyclopentadienyl-Vanadium) $_m\text{O}_n$," *J. Phys. Chem. B* **106**, 1290-1293 (2002).

H. MORI, H. KUGISAKI, Y. INOKUCHI, N. NISHI, E. MIYOSHI, K. SAKOTA, K. OHASHI and H. SEKIYA, "Structure and Intermolecular Hydrogen Bond of Jet-Cooled p -Aminophenol-(H_2O) $_1$ Studied by Electronic and IR-Dip Spectroscopy and Density Functional Theory Calculations," *Chem. Phys.* **277**, 105-115 (2002).

T. NAKABAYASHI and N. NISHI, "States of Molecular Associates in Binary Mixtures of Acetic Acid with Protic and Aprotic Polar Solvents: A Raman Spectroscopic Study," *J. Phys. Chem. A* **106**, 3491-3500 (2002).

Y. INOKUCHI and N. NISHI, “Infrared Photodissociation Spectroscopy of Protonated Formic Acid-Water Binary Clusters, $H^+(HCOOH)_nH_2O(n = 1-5)$. Spectroscopic Study of Ion Core Switch Model and Magic Number,” *J. Phys. Chem. A* **106**, 4529–4535 (2002).

T. NAKABAYASHI, S. KAMO, K. WATANABE, H. SAKURAGI and N. NISHI, “Observation of Formation Dynamics of Solvated Aromatic Cation Radicals Following Photoionization,” *Chem. Phys. Lett.* **355**, 241–248 (2002).

H. MORI, H. KUGISAKI, Y. INOKUCHI, N. NISHI, E. MIYOSHI, K. SAKOTA, K. OHASHI and H. SEKIYA, “LIF and IR Dip Spectra of Jet-Cooled *p*-Aminophenol-*M* ($M = CO, N_2$): Hydrogen-Bonded or van der Waals-Bonded Structure ?” *J. Phys. Chem. A* **106**, 4886–4890 (2002).

K. OHASHI, Y. INOKUCHI, N. NISHI and H. SEKIYA, “Intermolecular Interaction in Aniline-Benzene Hetero-Trimer and Aniline Homo-Trimer Ions,” *Chem. Phys. Lett.* **357**, 223–229 (2002).

Y. INOKUCHI, K. OHASHI, H. SEKIYA and N. NISHI, “Intracluster Proton Transfer in Aniline-Amine Complex Ions,” *Chem. Phys. Lett.* **359**, 283–288 (2002).

Y. HONKAWA, Y. INOKUCHI, K. OHASHI, N. NISHI and H. SEKIYA, “Infrared Photodissociation Spectroscopy of Aniline⁺-(water)_{1,2} and Aniline⁺-(methanol)_{1,2},” *Chem. Phys. Lett.* **358**, 419–425 (2002).

Y. INOKUCHI, K. OHASHI, H. SEKIYA and N. NISHI, “Positive Charge Distribution in (benzene)₁(toluene)₂⁺ and (benzene)₂(toluene)₁⁺ Studied by Photodissociation Spectroscopy,” *J. Chem. Phys.* **117**, 10648–10653 (2002).

B-4) 招待講演

西 信之, “Microscopic phase separation in binary mixtures of acetic acid with water and alcohols,” 85th Chemical Society of Canada Conference, Vancouver, B.C. (Canada), June 2002

西 信之, “Matrix embedded cobalt-carbon nano-cluster magnets: behavior as room temperature single domain magnets,” International Symposium on Small Particles and Inorganic Clusters 11, Strasbourg (France), September 2002.

西 信之, 「クラスターの科学」, 平成14年度総合研究大学院大学サマースクール, 神奈川県葉山総合研究大学院大学, 2002年8月.

西 信之, 「クラスターの科学」, プラズマ科学のフロンティア, 岐阜県土岐市, 核融合科学研究所, 2002年10月.

西 信之, 「高温高圧触媒イオン反応で単分子クラスター磁石を創る: その電子顕微鏡観測、磁気物性、質量分析、そして分光」, 第40回イオン反応研究会, 東京, 2002年11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

「科学技術分野における女性研究者の能力発揮に関する分科会」委員.

文部科学省、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

高知大学, 大学院特別講義「クラスター化学」, 2002年度後期.

名古屋大学, 特別講義「クラスターの化学」, 2002年度後期.

C) 研究活動の課題と展望

昨年度 転移温度が300 Kを遙かに越える $(\text{CoC}_2)_{n=600-1200}$ クラスター分子磁石の開発に成功した。この $(\text{CoC}_2)_n$ クラスターは、イオン結合と原子価結合のバランスによって組み立てられ、金属原子はその正電荷同士の反発を受け、 $(\text{C}_2)^{2-}$ イオンは負電荷同士の反発を受けるためNaCl型の配置を取るが、このコバルト原子にとっては8面体構造の天と地にあたる C_2 結合軸方向には σ 結合および $d-\pi$ 結合による原子価結合性の強い柱が立つことになる。CoOのOが C_2 に代わって、 Co-O-Co の3中心相互作用が $\text{Co-C}_2\text{-Co}$ の4中心相互作用になることによって反強磁性的な超交換相互作用がどうして強磁性的な相互作用に変化するのか、また、どうして高いスピン密度を持つようになるのか、解明すべき問題は多々ある。このような問題の解決には、理論家との共同研究を進めると同時に、クラスターに拘らずに、出来るだけ大きな結晶を作成し、精密な構造決定や物性測定、そして電子状態の解明を進めていかなければならない。一方、イオン性の金属化合物は、電気伝導性も大変興味深く、磁性のみならず電気的性質の追求も進めなければならない。