

電子構造研究系

電子構造研究系では、分子および分子の集合体がそれらの電子構造の違いによって多様な固有の性質を発現することに注目し、化学反応、電子移動、エネルギー移動、情報伝達などの分子機構を電子構造の立場から明らかにし、物質・エネルギー変換の分子論的基礎を確立することを目指している。

基礎電子化学研究部門

1. 新しい機能性「金属・有機ハイブリッドクラスター」の研究：クラスター分子磁石の開発と構造、磁気物性

金属のd軌道と有機物の π 軌道の交互の積層あるいは連結によって生成するクラスター化合物は、反応触媒や磁気的電氣的な素子への応用に通じる様々な機能を有している。金属原子を有機分子系で繋ぎ、金属原子間のスピン-スピン相互作用を制御することによって強磁性的な性格を持たせることが可能である。最近発見された $(\text{CoC}_2)_n$ ：コバルトアセチリドクラスターが磁石になることを見いだしたが、このような単磁区磁石の磁気的な性質の発現機構をその構造との関係で調べながら、残留



(後列左から) 井口佳哉、BUSHIRI, Junaid M.、大下慶次郎、鈴木優子、白井千夏
(前列左から) 西信之、小杉健太郎、小野美菜代、岡部智絵

磁化や保持力が増大する系の構築を模索している。また、磁気的な機能ばかりでなく、金属を多様に入れ替えることによってその電子構造を制御し、機能発現を設計することができる。このような機能は、ユニット数が千個以上のスーパークラスターになって初めて出現し、ナノ粒子として高分解能透過電子顕微鏡によってその原子像を観測することができる。この顕微鏡に備えられたEELS分光装置やKEKのEXAFS等を使用してその構造と機能の関係を調べている。また、金属・有機ハイブリッドクラスター固体のレーザースパッタによって気相に生成する小クラスターのレーザース分光にも取り組んでいる。

2. クラスターイオンにおける電荷共鳴・電荷移動・プロトン移動

分子がクラスターを形成するのは、水素結合のような静電力によるものの他に、電荷共鳴や電荷移動といった動的な共鳴がある。これらは、電子が分子間を移動し、分子間の軌道の大きな重なりを生むことによって大きな安定化エネルギーを得ている。一方、プロトンが結合に関与したクラスターでは、プロトンがどの分子サイトに着くかによってその構造が大きく変わることがある。このような電荷の動的な変化をもたらすクラスター構造のダイナミックな変化を、Z型あるいはL型トリプル四重極質量選別イオントラップレーザー共鳴分光法によって調べている。

3. 溶液中のマイクロクラスター構造とその機能の研究

水やアルコールなどの水素結合性溶媒は、自己会合能力が高く、バラバラになって他の媒体にはいりこむには、大きなエネルギーを要する。水の中に見られる疎水性水和や疎水結合は水分子同士の会合特性がなせる技である。このような分子レベルでの溶媒や溶質の会合状況を、低振動数ラマン(分子間振動)スペクトル、X線回折、溶液の断熱膨張によって分離したクラスターの質量分析法などによって調べている。

電子状態動力学研究部門

1. 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

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により選択的にイオン化して検出するイオン化検出赤外分光法により、孤立分子状態での高振動状態を観測する。さらに、高振動状態からの緩和過程（反応初期過程）や振動誘起反応の可能性を追求する。



2. パルス電場イオン化 (PFI Z E K E) 光電子分光法による分子カチオンの振動分光

高励起リ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（分解能 $\sim 10^{-4}$ eV）に

より、分子カチオンの振動回転構造を観測し、気相分子カチオンの分子構造と緩和過程を研究する。

（左から） 酒井 誠、藤井正明、稲垣いつ子

3. 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

凝縮相の一部である、気相分子クラスターに赤外 - 紫外二重共鳴分光法である IR-Dip 分光法を適用し、基底状態 (S_0)、電子励起状態 (S_1)、カチオン (D_0) さらには、光反応生成物の赤外スペクトルを観測する。振動スペクトル解析および Ab initio MO 計算との比較から、分子・クラスターの構造と動的挙動の関係を研究する。

電子構造研究部門（客員研究部門）

1. カーボンナノチューブの研究

2. レーザーによる化学反応の制御

カーボンナノチューブを用いた新物質の開拓、およびフェムト秒位相制御パルス光源を用いた光反応制御の研究を行っている。後者では、フェムト秒実時間振動分光装置により、ポテンシャル交差点を通過する分子核波束の運動を可視化する。さらに、波形・位相制御パルス光によって分子核波束の波形・位相を反応座標面上で自由に变化させ、収率の制御を試みる。

分子エネルギー変換研究部門（外国人客員研究部門）

分子及び分子集合体の性質とその機能をエネルギー変換の観点から広く研究する。そのため新しい物性をもつ物質系を斬新な手法を用いて合成・構築するとともに、その分子機能（光起電力、光触媒効果、表面電子移動、選択的触媒反応）発現の分子過程を分光学的手法等により研究し、化学的エネルギー変換の新しい原理を確立する。