

**金属-分子気相錯体イオンにおける
特異な光誘起解離反応の動力学の解明とその制御**

(研究課題番号 17350003)

**平成17年度～平成18年度
科学研究費補助金(基盤研究(B))
研究成果報告書**

平成19年 4月

研究代表者 美齊津 文典

(東北大学大学院理学研究科 助教授)

金属-分子気相錯体イオンにおける
特異な光誘起解離反応の動力学的解明とその制御

(研究課題番号 17350003)

平成17年度～平成18年度
科学研究費補助金(基盤研究(B))
研究成果報告書

平成19年 4月

研究代表者 美齊津 文典

(東北大学大学院理学研究科 助教授)

目次

1. はしがき	1
2. 研究成果	4
2. 1. Mg^+-XCH_3 錯体イオンの光解離スペクトルと解離過程	5
2. 2. Mg^+-XCH_3 錯体イオンからの光解離イオン放出角度分布と 並進エネルギー分布	7
2. 3. 金属-分子気相錯体イオンを基礎としたクラスター系の反応研究	8
3. 研究発表	12
3. 1. 学会誌等	12
3. 2. 学会抄録等	13
3. 4. 学会発表	14
4. 研究論文	19
H. Tsunoyama et al., <i>European Phys. J. D</i> 34 , 89-92 (2005).	20
W. Nakagawara et al. <i>Int. J. Mod. Phys. B</i> 19 , 2502-2507 (2005).	26
F. Misaizu et al., <i>J. Chem. Phys.</i> 123 , 161101 (2005). (4 pages)	32
A. Furuya et al., <i>J. Chem. Phys.</i> 125 , 094309 (2006). (12 pages)	36
A. Furuya et al., <i>J. Chem. Phys.</i> 125 , 094310 (2006). (14 pages)	48
N. Hori et al., <i>European Phys. J. D</i> , in press.	62
A. Furuya et al., submitted for publication.	66

M. Tsuruta et al., to be submitted.	• • • • • 87
美齊津他、平成 17 年度ソルト・サイエンス財団助成研究(0508)報告書	• • 97
美齊津他、平成 18 年度ソルト・サイエンス財団助成研究(0616)報告書	• • 103

1. はしがき

本研究は、研究代表者が従来進めてきた金属原子-分子錯体イオンの質量選別光解離分光研究に関して、特に解離の動力学的側面に注目して行ったものである。研究代表者は東北大学大学院理学研究科において、金属原子(イオン)と分子との間で電子移動を起こす系を選び、その電子状態や電子移動に伴うクラスター内反応などの研究を行ってきた。その中で、マグネシウム原子一価イオン Mg^+ とヨウ化メチル分子の 1:1 錯体において、金属原子イオンに由来する励起状態への光励起の結果、電子移動やクラスター内反応を含む多様な解離過程が起こることを発見した。さらに注目すべき知見として、複数の光解離イオンの放出角度分布に、従来報告例のない奇妙な現象を見出した。この現象は、同じ電子遷移の結果生成する解離イオンにおいて、その種類によって 90 度異なる(つまり全く逆の)励起光偏光方向依存性をもつというものである。これは、(1)遷移の双極子モーメントが金属イオンに局在して明確な方向性を持っていること、(2)錯体が基底状態において L 字型の幾何構造をもつこと、(3)光励起後の解離が親錯体の回転周期に比べて十分早く起こっていること、の 3 つを仮定するとすべてうまく説明できることが明らかとなった。

本研究ではその成果の妥当性と一般性をさらに探るために、類似系に対して同様の測定を行い、その結果を議論した。具体的には、 Mg^+ と四種類の異なるハロゲン化メチル分子との系に対して

(1) 動力学を議論する上での基礎となる光解離スペクトルおよび解離反応生成物に関する議論と

(2) 実際の光解離動力学、特に解離イオン放出角度分布及び並進エネルギー分布に関する議論

に分けて考察を行った。

これらの研究とともに、光解離分光法をさらに種々のクラスター系に拡張することを試みた。具体的には、金属原子と分子からなる系をさらに発展させて、(3) イオン結晶クラスターと極性分子を含む系における分子吸着反応の研究、および (4) ハロゲン化銀クラスターイオン系の電子励起状態と光誘起解離過程に関する研究を推進した。さらに、以前から進めている、(5) イオン移動度分析法を用いたクラスターイオンの異性体分離分光装置の開発においても、炭素クラスターイオンの直鎖・環状・フラーレン構造といったサイズ増加に伴う構造転移の観測に最近成功した。現在この装置を用いた分離異性体の光解離実験を進めているところである。

また、本研究実施期間のうちの最初の 5.5 ヶ月間(平成 17 年 4-9 月)は、文部科学省海外先進教育研究実践支援プログラムによる在外研究が認められ、米国コロラド大学ボルダー校および米国連邦標準技術研究所の合同宇宙物理学研究所(Joint Institute for Laboratory

Astrophysics, JILA)の Carl Lineberger 教授の研究室に滞在した。ここでは本研究計画とも関連のある、荷電粒子(イオン、電子)の画像観測分光法を中心に共同研究を行った。

本研究遂行に当たり、以下の方々にお世話になりました。上田潔教授(東北大学多元物質科学研究所)には、光解離動力学における **impulsive model** についてご助言いただきました。中田宗隆教授(東京農工大学大学院生物システム応用科学研究所)および中永泰介博士(産業技術総合研究所)には、フッ化メタン試料を提供していただきました。自然科学研究機構岡崎共通研究施設計算科学研究センターには大型計算機の利用に関してお世話になりました。この場を借りて感謝申し上げます。

平成 19 年 4 月

美齊津 文典

東北大学大学院理学研究科化学専攻

〒980-8578 仙台市青葉区荒巻字青葉
e-mail: misaizu@qpcrkk.chem.tohoku.ac.jp
<http://qpcrkk.chem.tohoku.ac.jp/~misaizu/>

研究組織

研究代表者 :

美齊津 文典 東北大学大学院理学研究科 助教授

研究協力者一覧 (平成 19 年 3 月現在)

大野 公一	東北大学大学院理学研究科	教授
古屋 亜理	東北大学大学院理学研究科	学振特別研究員 PD (博士課程修了 (学振特別研究員 DC))
鶴田 護	東北大学大学院理学研究科	修士課程修了
堀 紀聡	東北大学大学院理学研究科	修士課程
リントゥルオト 正美	京都府立大学人間環境学部	講師
十代 健	分子科学研究所	助手
西 信之	分子科学研究所	教授
井口 佳哉	広島大学大学院理学研究科	助教授

海外共同研究者

W. Carl Lineberger	米国 Colorado 大学 Boulder 校(CU at Boulder) Joint Institute for Laboratory Astrophysics (JILA) 及び化学生物化学科	教授
G. Jeffrey Rathbone	米国 CU at Boulder JILA	Research Associate
Django H. Andrews	米国 CU at Boulder JILA	大学院生
Ryan M. D. Calvi	米国 CU at Boulder JILA	大学院生

交付決定額 (配分額)

(金額単位 : 千円)

	直接経費	間接経費	合計
平成 17 年度	9, 900	0	9, 900
平成 18 年度	5, 200	0	5, 200
総計	15, 100	0	15, 100

2. 研究成果

以前から我々は、金属原子と分子からなる複合クラスター系を対象として、その原子-分子間の電子移動に関連した電子状態やクラスター内反応を研究してきた。特に議論の単純化のために金属原子(イオン)として価電子を一個だけ含むような系を選び、もともとは原子に局在している価電子が、クラスター形成や光励起に伴って分子側へ移動する現象とその動力学を調べてきた。その最近の研究例は以下のようなものがある。

- (1) アルカリ金属原子(M; Li, Na, K)とビニル化合物($\text{CH}_2=\text{CHR}$) からなるクラスター $\text{M}(\text{CH}_2=\text{CHR})_n$ におけるクラスター内電子移動誘起重合反応の研究
- (2) 負イオン光電子分光法によるナトリウム原子-二硫化炭素分子系の内部電荷分布と共存異性体構造の研究
- (3) マグネシウム原子-価イオン Mg^+ とヨウ化メチル分子の 1:1 錯体

アルカリ金属原子と重合性分子からなる系では、金属原子と分子クラスターが衝突して生成した中性混合クラスターにおいて、金属原子からの価電子の電子移動とそれに続くクラスター内重合反応が熱的に進行している。さらに我々は、アルカリ原子と等電子系のアルカリ土類一価イオンを含む系でも同様の電子移動とそれに伴う化学反応が起こることを期待して、幾つかの系で研究を行ってきた。このような系ではアルカリ金属原子の場合と比べて電子放出に必要なエネルギーは格段に大きくなり、電子供与性は低下する。すなわち、中性アルカリ金属原子系のような基底状態ではなく、むしろ電子励起状態においてそのような電子移動が起こることが期待される。そこで以前から、励起状態での電子移動誘起反応の可能性を探るためにサイズ選別イオンに対して光誘起解離分光実験を行ってきた[例えば *J. Chem. Phys.* **118**, 5456-5464 (2003).]。

それらの研究の中で、電子吸引性のハロゲン原子を含むヨウ化メチル分子 CH_3I と Mg^+ とからなる系では、分子の大きな電子親和力のために特に金属から分子への電子移動が期待された。そこで、このクラスターイオンを Mg^+ の $^2\text{P} \leftarrow ^2\text{S}$ 遷移に起因する励起状態に光励起し、その結果生成する解離イオンを観測した。その結果、期待されたような方向(金属イオンから分子方向)の電子移動の痕跡は観測されなかったが、逆方向(分子から金属イオン方向)の電子移動を含む、以下に詳述するようなさまざまな新奇な知見を得るに至った。[*Chem. Phys. Lett.* **382**, 283-290 (2003); *Phys. Rev. Lett.* **93**, 193401 (2004). (4 pages)]。本研究課題はこの研究成果をさらに展開させてその一般性を確認する目的で、ヨウ化メチル以外のハロゲン化メチルに対して、光解離分光法を適用した。その結果として得られた成果の概略のうち、分光学に関するものを 2. 1 に、光解離動力学に関する成果を 2. 2 に記す。また、同様の目的で、 Ca^+ など別のアルカリ土類金属一価イオンへの適用も試みているが、現在までのところ Mg^+ 系のような 1 : 1 錯体を十分に生成することに成功していない。この系に関しては今後の課題となっている。

2. 1. Mg^+-XCH_3 錯体イオンの光解離スペクトルと解離過程

[*Chem. Phys. Lett.* **382**, 283-290 (2003); *J. Chem. Phys.* **125**, 094309 (2006). (12 pages)]

マグネシウム原子一価イオンは 3s 電子を一個だけ含み、その電子の 3p 軌道への励起に対応する光学許容 $^2P_{1/2,3/2}-^2S_{1/2}$ 遷移はそれぞれ $35761, 35669\text{ cm}^{-1}$ (波長約 280 nm)にある。この波長を中心とする紫外領域の波長可変レーザー光を Mg^+-XCH_3 イオン ($X=F, Cl, Br, I$) に照射し、生成する光解離イオンを観測した。これらの解離イオン強度の総和を励起波長に対してプロットすることによって光解離スペクトルが得られ、解離効率が波長に敏感に依存しないと仮定すると、錯体イオンの吸収スペクトルに対応していると考えられる。また、個々の光解離イオンの同定を行うことによって、解離反応経路を議論することができる。これらの実験結果の議論は、密度汎関数法に基づく理論計算の結果を参考にして行った。

まず図 1 右に、理論計算で得られた四種類の Mg^+-XCH_3 の最安定構造を Mg 原子上の natural charge とともに示す。いずれの構造においても Mg とハロゲン原子が結合しており、正電荷は Mg 原子上に局在していることがわかった。しかしながらハロゲン原子の違いによって Mg-X-C 結合角 ϕ が大きく異なっている。すなわち $X=F$ では $\phi=180^\circ$ となって全体が C_{3v} 対称となるのに対して、 $X=Cl, Br, I$ では ϕ は 120° 以下となり、しかもこの順に減少している。これは $Mg^+ 3s$ と Cl, Br, I の np 軌道との相互作用に起因していると考えられる。図 1 左は解離光の光子エネルギーに対して全解離イオン強度をプロットして得た光解離スペクトルとその理論予測スペクトルである。

どのハロゲン原子の系においても、 $25000\text{-}30000\text{ cm}^{-1}$ 付近と 38000 cm^{-1} 付近にバンドを持つスペクトルが観測された。この特徴は、図 1 右に示した構造に対する CIS 計算で予測された Mg^+-XCH_3 イオンの吸収スペクトル(図 3 内の実線棒グラフ)と良い一致を示している。理論計算によると $25000\text{-}30000\text{ cm}^{-1}$ 付近には二つのバンド(I, II)が存在し、これらはそれぞれ Mg^+ の 3s 電子が $3p_x, 3p_y$ 軌道へ励起された状態への遷移に対応する(分子固定 x, y, z 方向は図 1 参照)。このため C_{3v} 対称の Mg^+-FCH_3 ではこの二つのバンドが縮重して高いピークを示している。また 38000 cm^{-1} 付近のバンド III は同様に $3p_z$ 軌道への電子励起に対応した状態への遷移である。このように、三本の吸収バンドは

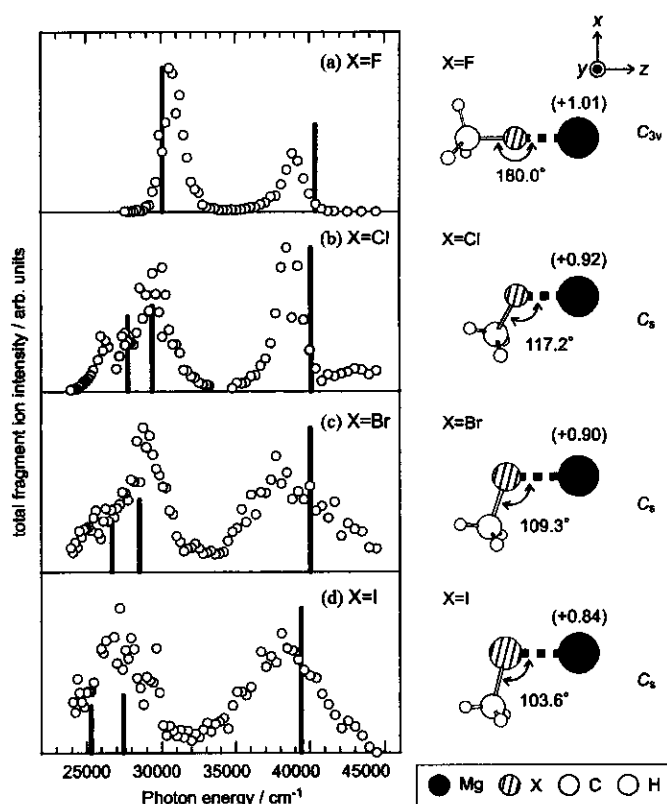
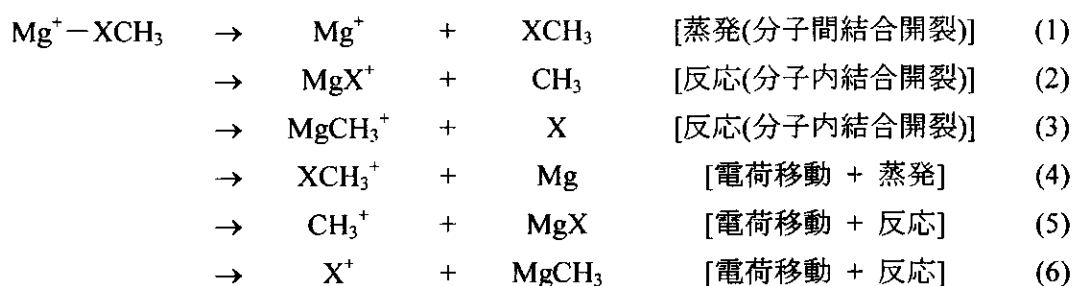


図 1. (右) Mg^+-XCH_3 の平衡構造。(a) $X=F$, (b) $X=Cl$, (c) $X=Br$, (d) $X=I$ 。長さ:Å、角度:°(度)、カッコは Mg 原子上の natural charge を表す。(左) Mg^+-XCH_3 の紫外・可視領域の光解離スペクトル。(a) $X=F$, (b) $X=Cl$, (c) $X=Br$, (d) $X=I$ 。実線棒グラフは CIS 計算による理論スペクトル。

Mg⁺において許容な ²P←²S 遷移に由来すると帰属された。このことは、以前に報告されているいくつかの Mg⁺-分子錯体の光解離スペクトルにも共通している。また、バンド III は X=F の系では約 1500cm⁻¹ の半値幅を持っているが、ハロゲン原子が重くなるにしたがってその幅が広くなり、X=I の系ではおよそ 5000cm⁻¹ まで広がることがわかった。この変化は今のところ詳細な議論は困難であるが、親イオンの基底状態と励起状態のポテンシャルの相対位置関係に起因すると考えられる。

実際に観測された光解離イオンには、分子から Mg⁺への電子移動(我々が本来期待している金属原子から分子への電子移動とは逆向きの電子移動)を含む多様なイオンが含まれていることが見出された。具体的に Mg⁺-XCH₃ の系から観測されるイオンは、表 1, 2 に示したように用いるハロゲンイオン X の種類や経由する光励起状態によって異なるが、以下のような過程で生成すると考えることができた。



このように、電荷移動やクラスター内反応を含む多様な解離イオンが生成する機構を、CIS(Configuration Interaction Singles)計算を用いて励起状態のポテンシャルエネルギー曲線を予測することによって考察した。その結果、電荷移動やクラスター内反応を伴う解離イオンは、光学遷移によって直接生成する初期励起状態から、解離性のポテンシャルを経る前期解離過程によって生成することが明らかとなった。これは、蒸発によって生成する Mg⁺が、内部転換によって振動励起された基底電子状態に一旦緩和した後に生成すると考えられていることからすると、対照的な過程

である。これらの解離イオン生成分岐比のいくつかは、理論計算から得られた親錯体イオンと解離イオンのエネルギーから求められる反応前後のエネルギー関係によって、熱力学的に説明することができた。

また、この親クラスターは有機化学における重要な求核剤である Grignard 試薬の一価イオンに対応する組成をもっている。このため、このイオンが Grignard 型の構造をとっている

表 1. バンド III[励起波長 266nm(エネルギー 37600 cm⁻¹)]の領域で観測される解離イオン

X=F	Mg ⁺	MgF ⁺			CH ₃ ⁺
Cl	Mg ⁺	MgCl ⁺	MgCH ₃ ⁺	ClCH ₃ ⁺	CH ₃ ⁺
Br	Mg ⁺	MgBr ⁺		BrCH ₃ ⁺	CH ₃ ⁺
I	Mg ⁺	MgI ⁺		ICH ₃ ⁺	CH ₃ ⁺ I ⁺

表 2. バンド I, II[励起波長は X=F で 320nm(エネルギー 31250 cm⁻¹), それ以外は 355nm(エネルギー 28170 cm⁻¹)]の領域で観測される解離イオン

X=F	Mg ⁺	MgF ⁺		CH ₃ ⁺
Cl	Mg ⁺	MgCl ⁺	MgCH ₃ ⁺	CH ₃ ⁺
Br	Mg ⁺	MgBr ⁺	MgCH ₃ ⁺	CH ₃ ⁺
I	Mg ⁺	MgI ⁺		ICH ₃ ⁺

のか、van der Waals (vdW)型の錯体であるのかという異性体構造についても検討を行った。実験で得られた光解離スペクトルと CIS 計算から予測されるスペクトルを比較して、vdW 型錯体のみが生成していると結論した。

2. 2. Mg^+-XCH_3 錯体イオンからの光解離イオン放出角度分布と並進エネルギー分布 [Phys. Rev. Lett. 93, 193401 (2004). (4 pages); J. Chem. Phys. 125, 094310 (2006). (14 pages)]

前述のように、電荷移動やクラスター内反応を伴う解離イオンは、前期解離過程によって生成することが明らかとなった。たとえ前期解離であっても、もしその過程が十分に速く起こるならば、イオンの放出方向には励起光の偏光方向(電気ベクトルの方向)との相関があるはずである。これを調べるために、解離イオン飛行時間分布の励起光偏光方向依存性を観測した。励起光波長 266 nm (バンド III の領域に対応)における、解離イオン飛行時間分布の励起光偏光方向依存性の測定結果の例を図 2 に示した。具体的には励起光(直線偏光)の電気ベクトル E の向きをイオンの進行方向(実験室系 Z 軸方向)に対して変化させて観測している。 ICH_3^+ は $E//Z$ のとき最も分裂が大きく、イオンの進行(Z)方向に平行に放出される確率が高いのに対して、 MgI^+ では $E \perp Z$ の時にその傾向を持つ[図 2 (a)]。このデータからシミュレーション計算によって異方性パラメータ β を求めたところ、 ICH_3^+ において +1.30, MgI^+ では -0.50 という値が得られた。

この結果は図 3(a), (b)を用いて、以下のように説明できる。この系における光学遷移は Mg^+ の $^2P \leftarrow ^2S$ に由来し、その遷移モーメントベクトル μ の方向が分子固定座標内で $Mg-I$ 結合方向に対して明確に決まっている。例えばバンド III では分子固定 z 軸方向($Mg-I$ 結合方向)である。 $\mu//E$ の場合に最も遷移確率が高くなるので、 $E//Z$ のとき Mg^+-ICH_3 は図 3(a), (b)の配向を最も取りやすい。励起後の解離過程が十分に速く起こり、解離を起こす結合軸方向にそれぞれのフラグメントが放出される(二原子分子の解離における axial recoil に相当する)と仮定すると、図の太い矢印の方向にそれぞれの解離イオンが放出されることになり、実験結果を再現できる。この結果の新規性は、同一の遷移の結果引き起こされる二種類の解離過程において全く異なる異方性が観測される点にあり、これは Mg^+-ICH_3 錯体がほぼ直角に折れ曲がった構造をしていることに起因する。

これに対して Mg^+-FCH_3 においては、 $Mg-F-C$ 結合角が 180 度であるため、解離イオンの放出方向は Mg^+-ICH_3 の場合とは異なる依存性が期待できる。この錯体を 266nm のレーザー光で励起した結果生じるイオンは、表 1 から Mg^+ , MgF^+ , CH_3^+ の 3 つである。

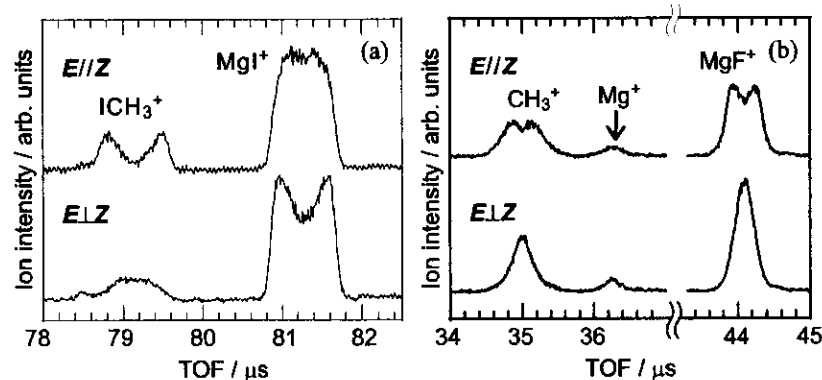


図 2. 266 nm 励起の結果生成する解離イオンの飛行時間分布。(a) Mg^+-ICH_3 から生成する ICH_3^+ および MgI^+ 。(b) Mg^+-FCH_3 から生成する CH_3^+ , Mg^+ および MgF^+ 。ともに上段は E (励起光偏光方向) $// Z$ (イオン進行方向)、下段は $E \perp Z$ 。

このうち Mg^+ の生成に関しては、励起状態から基底状態の振動励起状態へ内部転換を起こした後に解離する比較的遅い過程を経るために、その放出方向はレーザー偏光方向に関わらず等方的となることが予想される。一方 MgF^+ 、 CH_3^+ に関して Mg^+-ICH_3 で行ったのと同様の過程を考えると、 $E//Z$ のときに図 3(c), (d) で示した配向が最も確率が高く、両イオンともにイオンの進行 (Z) 方向に平行に放出される傾向があることが予測できる。実際の観測結果[図 2(b)]は確かにこの傾向を示しており、シミュレーション計算から、異方性パラメータ β の値は CH_3^+ 、 MgF^+ ともに +0.75 と決定された。このように、 Mg^+-ICH_3 錯体に関して我々が提案した解離ダイナミクスの妥当性を、 Mg^+-FCH_3 系においても検証することができた。同様の解離イオンの放出方向異方性は、 $BrCH_3^+$ についても観測されている。それ以外の解離イオンに関して期待された異方性が観測されないのは、「速い解離過程」という仮定が破れるためであると考えられる。すなわち、励起から解離にいたる寿命が回転周期に比べて充分速いという状況からずれて、レーザー偏光方向の記憶をなくしているためと予想している。

以上のような解離の角度分布に関する議論に加えて、得られた TOF プロファイルに対するシミュレーション計算から放出時の並進エネルギー放出分布の情報を得ることができる。その結果、 ICH_3^+ 、 MgI^+ の生成反応において、全有効エネルギーのそれぞれ 46, 40% が並進エネルギーに分配されたのに対して、 CH_3^+ 、 MgF^+ の生成ではともに 16% という値であった。これらの値を、統計的なモデル(prior 分布モデル)および非統計的(動力的)モデル(impulsive モデル)を用いて評価した。得られた結果は、 Mg^+-FCH_3 系に比べて Mg^+-ICH_3 系の方がエネルギー分配がより非統計的に分配されていることを示している。この結果は、 Mg^+-ICH_3 系の方が解離角度分布に大きな異方性が観測されたこととも対応している。

2. 3. 金属-分子気相錯体イオンを基礎としたクラスター系の反応研究

上記の研究とともに、光解離分光法をさらに別の含金属原子クラスター系に拡張して研究を行った。具体的には、

(1) アルカリハライドナノ結晶クラスターイオンと極性分子を含む系、および

(2) ハロゲン化銀クラスターイオン系に適用した結果を述べる。さらに、以前から進めている、

(3) イオン移動度分析法を用いた異性体分離クラスターイオンの光解離分光装置の開発についても記す。

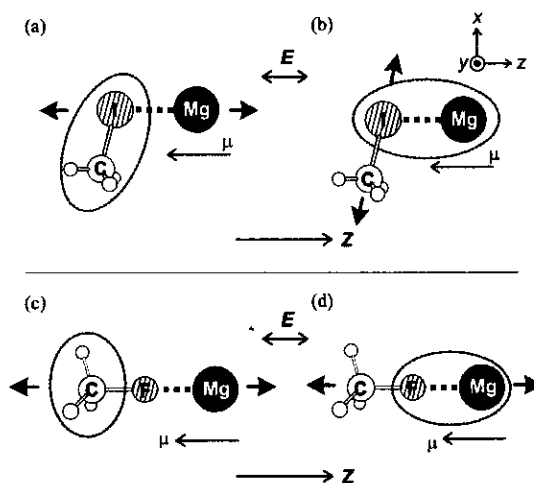


図 4. E (励起光偏光方向) // Z (イオン進行方向) における光解離過程の模式図(励起光波長 266 nm)。 Mg^+-ICH_3 からの(a) ICH_3^+ および(b) MgI^+ の解離。 Mg^+-FCH_3 からの(c) CH_3^+ および(d) MgF^+ の解離。

また、これら二種類の解離イオンの生成強度比は $n=4, 6$ では同程度であるのに対して、 $n=5$ では高励起エネルギー側で $\text{Na}_{n-1}\text{I}_{n-2}^+$ が主に生成することがわかった。これは定性的には、安定な Na_5I_4^+ に対してメタノールは弱くあるいは不安定な結合状態にあるために脱離しやすいためであると考えられる。

(iii) $\text{M}_{13}\text{X}_{12}^+$ のイオンは、立方体構造の $\text{M}_{14}\text{X}_{13}^+$ から MX が一組脱離した形のクラスターである。したがって MX の取れるサイトの異なるいくつかの構造異性体が存在するが、特に立方体の中央部から MX が脱離してできた「かご(basket)」型構造が安定であるという予測がされている。もしこの構造が存在するならば、アルコール ROH はその欠陥に吸着しやすいと予想されるので、籠の内部に取り込まれることになる。実際アンモニア分子の吸着ではそのような吸着構造が予測されている。我々はこのかご型構造の存在を示すとともに、内部への吸着反応の可能性を探るために、R を水 (R=H), メタノール (R=CH₃), 2-プロパノール [R=(CH₃)₂CH], *tert*-ブチルアルコール[2-メチルプロパン-2-オール, R=(CH₃)₃C]と、徐々にかさ高くしていつてその吸着反応性を調べた。その結果、 $\text{Na}_{13}\text{I}_{12}^+$ については R が大きくなるに連れてその高い反応性の傾向が弱まり、2-プロパノールや *tert*-ブチルアルコールでは他のサイズとほとんど反応性が変わらなくなることがわかった。さらに、 $\text{Na}_{13}\text{F}_{12}^+$ では、メタノールでもその傾向が小さくなることがわかった。すなわちこれらの系ではかご構造内部に分子が吸着している可能性が高く、しかもその吸着可能な空間の大きさの影響も敏感に現れている。この実験結果は、理論計算によるかご構造クラスターと吸着分子との間の相互作用エネルギーの見積、およびファンデルワールス半径とイオン半径を用いた簡単なかご空間の見積からも、ほぼ説明することができた。

(2) ハロゲン化銀クラスターイオンの励起状態と光誘起解離過程の研究

[*European Phys. J. D*, in press.]

貴金属ハロゲン化物は、その酸化作用や半導体としての量子もつれ光子発生など、貴金属とハロゲンの組み合わせに応じて様々な物性を示すため、実用的な応用への可能性から近年注目を集めている。またハロゲン化銀については、その感光反応の解明に向けて光物性について古くから研究が行われてきた。最近ではこのような特異的性質の微視的レベルでの理解に向けて、ハロゲン化銀クラスターが研究対象とされている。特に写真技術での重要性から臭化銀クラスターについて広く研究が行われているが、それ以外のクラスターもその構造や安定性、解離過程等についての議論がなされている。そこで、本研究ではフッ素と銀からなるクラスターの一価イオンについて、質量分布および紫外光解離スペクトルを測定し電子状態および解離過程について考察した。

その結果、 Ag_2F^+ について、励起光エネルギー 3.7-5.6 eV (波長 220-330 nm) の範囲で解離スペクトルを観測した。このスペクトルはいくつかの鋭いピークから構成され、理論計算の結果との比較によって帰属することができた。このイオンは基底状態において Ag-F-Ag^+ 型の直線構造($1^1\Sigma_g^+$)をもつ。現れたピークは、紫外光励起によって電子励起状態の変角振動が励起され、その対称性の低下に伴って許容となる遷移に帰属できた。観測された解離イオン

は Ag_2^+ であり、中央の F 原子が脱離することからも変角振動が励起されることが期待される。しかしながら、励起状態の安定構造からも、この振動励起がなぜ起こるのかは説明できていない。この点に関しては今後の課題となっている。

(3) イオン移動度分析法による異性体分離クラスターイオンの光解離分光装置の開発

イオン移動度分析法は、静電場を印加したドリフトセル内でイオンを不活性気体(通常 He) と衝突させながら進行させ、衝突断面積の違いによって生じる移動速度の差を利用した化学種の分離法である。これによって、同じサイズのクラスターイオンであっても、断面積の異なる構造異性体の分離が可能となり、金属-分子気相錯体イオンの研究にも新たな展開が期待できる。我々は特に、分離した異性体それぞれに対して光解離を適用する手法の開発を行っている。現在までに炭素クラスターイオン C_n^+ において、 $n=10$ 付近での直線構造から環状構造への転移、および $n=32$ 付近での環状構造からフラレン構造への転移を、飛行時間(クラスターイオンの質量数に対応) - 到達時間(異性体のドリフト時間に対応)の二次元図の観測から確認した。さらにこれらの異性体分離イオンを選択して紫外光解離実験を行っているところである。

3. 研究発表

3. 1. 学会誌等

- [1] H. Tsunoyama, Y. Yasumura, K. Ohshimo, F. Misaizu, and K. Ohno,
“Electron Distribution and Intracluster Reaction in $\text{Na}_n(\text{CS}_2)_2^-$ Negative Ion Clusters,”
European Phys. J. D **34**, 89-92 (2005).
- [2] W. Nakagawara, H. Tsunoyama, A. Furuya, F. Misaizu, and K. Ohno,
“Adsorption Reaction of Polar Organic Molecules on Si_n^+ Cluster Ions,”
Int. J. Mod. Phys. B **19**, 2502-2507 (2005).
- [3] F. Misaizu, M. Tsuruta, H. Tsunoyama, A. Furuya, K. Ohno, and M. Lintuluoto,
“Size-Dependent Structures of $\text{Na}_n\text{I}_{n-1}^+$ Cluster Ions with a Methanol Adsorbate: A Combined
Study by Photodissociation Spectroscopy and Density Functional Theory Calculation,”
J. Chem. Phys. **123**, 161101 (2005). (Communication, 4 pages)
- [4] A. Furuya, F. Misaizu, and K. Ohno,
“Photodissociation of $\text{Mg}^+\text{-CH}_3\text{X}$ (X=F, Cl, Br, and I) Complexes. I. Electronic Spectra and
Dissociation Pathways,”
J. Chem. Phys. **125**, 094309 (2006). (12 pages)
- [5] A. Furuya, F. Misaizu, and K. Ohno,
“Photodissociation of $\text{Mg}^+\text{-CH}_3\text{X}$ (X=F, Cl, Br, and I) Complexes. II. Fragment Angular and
Energy Distributions,”
J. Chem. Phys. **125**, 094310 (2006). (14 pages)
- [6] N. Hori, A. Furuya, M. Tsuruta, F. Misaizu, and K. Ohno,
“Photoinduced Dissociation Reactions of Silver Fluoride Cluster Ions,”
European Phys. J. D, in press.
- [7] A. Furuya, M. Tsuruta, F. Misaizu, K. Ohno, Y. Inokuchi, K. Judai, and N. Nishi,
“Solvation Structures of $\text{Al}^+(\text{CH}_3\text{OH})_n$ Clusters Studied by Infrared Photodissociation
Spectroscopy,”
submitted for publication.
- [8] M. Tsuruta, A. Furuya, K. Ohno, M. Lintuluoto, and F. Misaizu,

“Molecular Adsorption in Basket Structures of Alkali-Halide Clusters,”
to be submitted.

3. 2. 学会抄録等

- [1] F. Misaizu, A. Furuya, H. Tsunoyama, and K. Ohno,
"Excited State Charge Transfer and Dissociation of Mg^+-CH_3I Complex,"
Clusters and Nano-Assemblies: Physical and Biological Systems, ed by P. Jena, S. N. Khanna and B. K. Rao, World Scientific, Singapore, 2005, p. 89-95. (査読あり)
- [2] H. Tsunoyama, K. Ohshimo, A. Furuya, W. Nakagawara, F. Misaizu, and K. Ohno,
"Intracluster Anionic Polymerization Induced by Electron Transfer from Alkali Metal Atom to Unsaturated Hydrocarbon Molecules,"
Clusters and Nano-Assemblies: Physical and Biological Systems, ed by P. Jena, S. N. Khanna and B. K. Rao, World Scientific, Singapore, 2005, p. 387-392. (査読あり)
- [3] 美齊津文典、リントウルオト正美、鶴田 護、古屋亜理、大野公一
塩ナノ結晶の溶解・潮解過程の分子機構の解明
平成 17 年度ソルト・サイエンス財団助成研究(0508)報告書. (査読なし)
- [4] 美齊津文典、リントウルオト正美、鶴田 護、古屋亜理、大野公一
塩ナノ結晶の溶解・潮解過程の分子機構の解明
平成 18 年度ソルト・サイエンス財団助成研究(0616)報告書. (査読なし)

3. 3. 学会発表、講演

- [1] 鶴田 護、古屋亜理、角山寛規、美齊津文典、大野公一
アルカリハライドナノ結晶に対するアルコールおよび水分子吸着反応性の研究
ナノ学会第3回大会 仙台 2005年5月 (ポスター)
- [2] F. Misaizu,
Electronic and Geometrical Structures and Photodissociation Dynamics of Metal-Ligand
Complex Ions,
JILA Ion Chemistry Group Seminar, Joint Institute for Laboratory Astrophysics, University
of Colorado at Boulder, CO, U. S. A., May 10, 2005.
- [3] 古屋亜理、角山寛規、美齊津文典、大野公一
マグネシウム一価イオンとハロゲン化メチルからなるクラスターの電子・幾何構
造と解離ダイナミクス
第21回化学反応討論会 大阪 2005年6月 3A9 (口頭)
- [4] F. Misaizu, A. Furuya, H. Tsunoyama, and K. Ohno,
Photodissociation Dynamics of Mg^+-XCH_3 (X=F, Cl, Br, and I) Complexes,
XXth Conference on the Dynamics of Molecular Collisions, July 2005, Pacific Grove, CA,
U. S. A. A35 (poster)
- [5] G. J. Rathbone, D. H. Andrews, R. M. D. Calvi, F. Misaizu, and W. C. Lineberger,
Photoelectron Spectroscopy of 1,2,3-Triazolide and Cyclopentadienide Anions,
230th ACS National Meeting, August 2005, Washington D. C., U. S. A. PHYS308 (poster)
- [6] 鶴田 護、角山寛規、美齊津文典、大野公一
構造異性体を分離できる飛行時間質量分析・分光計測装置の開発
平成17年度化学系学協会東北大会 仙台 2005年9月 1C15 (口頭)
- [7] 古屋亜理、鶴田 護、中川原若奈、美齊津文典、大野公一、井口佳哉、十代 健、
西 信之
赤外光解離分光による $Al^+(CH_3OH)_n$ クラスターの構造決定
平成17年度化学系学協会東北大会 仙台 2005年9月 1C16 (口頭)
- [8] 鶴田 護、古屋亜理、美齊津文典、大野公一、リントゥルオト正美
アルカリハライドクラスターイオンの欠陥構造と極性分子吸着反応性
分子構造総合討論会 東京 2005年9月 3B10 (口頭)

- [9] 鶴田 護、角山寛規、美齊津文典、大野公一
質量および構造異性体を選別したクラスターイオンの光解離分光装置の開発
分子構造総合討論会 東京 2005年9月 3P037 (ポスター)
- [10] A. Furuya, H. Tsunoyama, F. Misaizu, and K. Ohno,
Photodissociation Spectroscopy and Fragmentation Pathways of Mg^+ -Methyl Halide
Complexes,
Pacifichem2005, December 2005, Honolulu, HI, U. S. A. 452 (poster)
- [11] F. Misaizu, M. Tsuruta, A. Furuya, H. Tsunoyama, K. Ohno, and M. Lintuluoto,
Photodissociation Spectroscopy of Alkali-Halide Cluster Ions with Methanol Adsorbates,
Pacifichem2005, December 2005, Honolulu, HI, U. S. A. 1001 (poster)
- [12] A. Furuya, M. Tsuruta, W. Nakagawara, F. Misaizu, K. Ohno, Y. Inokuchi, K. Judai, and N.
Nishi,
Solvation Structures of $Al^+(CH_3OH)_n$ Clusters Studied by Infrared Photodissociation
Spectroscopy,
Pacifichem2005, December 2005, Honolulu, HI, U. S. A. 1062 (poster)
- [13] M. Tsuruta, A. Furuya, F. Misaizu, K. Ohno, and M. Lintuluoto,
Size-Dependent Adsorption Reactivity of Water and Alcohol on Alkali-Halide Cluster Ions
Pacifichem2005, December 2005, Honolulu, HI, U. S. A. 1080 (poster)
- [14] F. Misaizu, A. Furuya, H. Tsunoyama, and K. Ohno,
Photodissociation Dynamics of Mg^+ -Methyl Halide Complexes,
Pacifichem2005, December 2005, Honolulu, HI, U. S. A. 1381 (oral, invited)
- [15] 古屋亜理、美齊津文典、大野公一
 Mg^+-ICH_3 クラスタにおける光誘起過程と解離ダイナミクス
21世紀 COE プログラム大分子複雑系未踏化学若手シンポジウム
仙台 2006年2月 O-17 (口頭)
- [16] G. J. Rathbone, D. H. Andrews, R. M. D. Calvi, 美齊津文典, W. C. Lineberger
1,2,3-トリアゾールから生成する負イオンの光電子画像分光
日本化学会第 86 春季年会 船橋 2006年3月 3E4-28 (口頭)

- [17] 堀 紀聡、古屋亜理、鶴田 護、美齊津文典、大野公一
フッ化銀クラスターイオンの電子状態と光誘起解離反応
日本化学会第 86 春季年会 船橋 2006 年 3 月 3E4-48 (口頭)
- [18] F. Misaizu, M. Tsuruta, A. Furuya, K. Ohno, and M. Lintuluoto,
Adsorption reaction of polar molecules onto basket-like salt nanocrystals,
ICQC Satellilite Symposium in Sendai, May 2006, Matsushima (poster)
- [19] 美齊津文典
コロラド滞在の半年間と気相イオンの物理化学
東北大学理学部化学教室一般雑誌会講演会 2006 年 5 月 仙台 (口頭、依頼)
- [20] F. Misaizu, M. Tsuruta, A. Furuya, K. Ohno, and M. Lintuluoto,
Adsorption of Polar Molecules on Basket-Like Alkali-Halide Clusters,
Sendai International Symposium on Molecular Cluster Spectroscopy, May 2006, Sendai
(poster)
- [21] A. Furuya, F. Misaizu, and K. Ohno,
Photodissociation dynamics of Mg^+ -methyl halide complexes,
Sendai International Symposium on Molecular Cluster Spectroscopy, May 2006, Sendai
(poster)
- [22] 古屋亜理、美齊津文典、大野公一
マグネシウム一価イオンと分子からなるクラスターの光解離動力学：生成物の放出
角度分布とエネルギー分布
第 22 回化学反応討論会 岡崎 2006 年 6 月 1P14 (ポスター)
- [23] 美齊津文典、鶴田 護、古屋亜理、大野公一、リントウルオト正美
分子吸着反応を利用したハロゲン化ナトリウムナノ結晶のかご構造の観測
第 22 回化学反応討論会 岡崎 2006 年 6 月 3A3 (口頭)
- [24] D. H. Andrews, G. J. Rathbone, D. H. Andrews, R. M. D. Calvi, W. C. Lineberger, and F.
Misaizu,
Photoelectron Imaging of Copper-Methanol Anion Complexes,
61st International Symposium on Molecular Spectroscopy, Columbus, OH, U. S. A. WF12
(oral)

- [25] F. Misaizu, M. Tsuruta, A. Furuya, K. Ohno, and M. Lintuluoto,
Basket Structures of Alkali-Halide Clusters Probed by Molecular Adsorption,
Gordon Research Conference on Atomic and Molecular Interactions, July 2006,
Colby-Sawyer College, NH, U. S. A. (poster)
- [26] A. Furuya, F. Misaizu, and K. Ohno,
Photofragmentation Pathways and Dissociation Dynamics of Mg^+XCH_3 ($X=F, Cl, Br, \text{ and } I$)
Complexes,
Gordon Research Conference on Atomic and Molecular Interactions, July 2006,
Colby-Sawyer College, NH, U. S. A. (poster)
- [27] 美齊津文典、リントゥルオト正美
塩ナノ結晶の溶解・潮解過程の分子機構の解明
ソルト・サイエンス財団平成 17 年度助成研究発表会 東京 2006 年 7 月 (口頭)
- [28] N. Hori, A. Furuya, M. Tsuruta, F. Misaizu, and K. Ohno,
Photoinduced Dissociation Reactions of Silver Fluoride Cluster Ions,
13rd International Symposium on Small Particles and Inorganic Clusters, Göteborg, Sweden,
July 2006. A-01-22 (poster)
- [29] M. Tsuruta, A. Furuya, K. Ohno, M. Lintuluoto, and F. Misaizu,
Adsorption of Water and Alcohol Molecules on Alkali-Halide Nanocrystals,
13rd International Symposium on Small Particles and Inorganic Clusters, Göteborg, Sweden,
July 2006. A-06-6 (poster)
- [30] 美齊津文典
ナノサイエンス基礎の基礎—原子分子クラスターの構造と反応
第 29 回教師のための化学教育講座 仙台 2006 年 8 月 (口頭、依頼)
- [31] 堀 紀聡、古屋亜理、鶴田 護、美齊津文典、大野公一
フッ化銀クラスターイオンの紫外光解離過程
分子構造総合討論会 静岡 2006 年 9 月 1P018 (ポスター)
- [32] 古屋亜理、美齊津文典、大野公一
マグネシウム一価イオンと分子からなるクラスターの構造と光解離過程
平成 18 年度化学系学協会東北大会 秋田 2006 年 9 月 1A16 (口頭)

- [33] A. Furuya, F. Misaizu, and K. Ohno,
Photodissociation Studies of Mg⁺-Methyl Halide Complexes: Angular and Energy
Distributions of Fragment Ions,
International Symposium on Spectroscopy, Reaction Dynamics and Manipulation of Atoms
and Molecules (多元物質科学研究所セミナー) 仙台 2007年2月 (口頭)
- [34] 美齊津文典
移動度分析法によって異性体分離されたクラスターイオンの分光と動力学
分子研研究会「ナノクラスター・ナノ粒子科学の深化」 岡崎 2007年3月
(口頭、依頼)
- [35] 古屋亜理、鶴田護、堀紀聡、美齊津文典、大野公一、十代健、西信之
ナトリウム-水クラスター負イオンの赤外光解離分光
日本化学会第87春季年会 吹田 2007年3月 2G4-43 (口頭)
- [36] 堀 紀聡、鶴田 護、古屋亜理、美齊津文典、大野公一
気相イオンの構造異性体分離装置の開発-炭素クラスターの構造転移の確認
日本化学会第87春季年会 吹田 2007年3月 3G4-08 (口頭)

4. 研究論文

本報告書収録の学術雑誌等発表論文は本ファイルに登録していません。なお、このうち東北大学在籍の研究者の論文で、かつ、出版社等から著作権の許諾が得られた論文は、個別に **TOUR** に登録しております。