

奨 励 賞

篠原久典氏 (三重大学工学部助教授 理学博士)



〔業績〕 レーザー多光子イオン化・飛行時間型質量分析法を用いた分子クラスターの研究

篠原久典君は信州大学理学部化学科を1977年に卒業後、京都大学大学院理学研究科修士課程(化学専攻)に進学・修了され、同研究科博士課程で研究中1979年岡崎国立共同研究機構・分子科学研究所の助手として奉職、さらに1987年より三重大学工学部分子素材工学科の助教授に昇任され現在に至っている。この間1986年には日英協力研究員としてエディンバラ大学化学教室において研究に従事されている。

篠原君の受賞対象となった研究は、気相と凝縮相の中間領域(接点)にある物質としてのクラスターの構造、電子状態およびその反応性(分子内イオン・分子反応など)について質量分析計と光イオン化法により多彩な成果を挙げたことにある。クラスターの生成はパルス化したノズル分子線法であり、その光イオン化法の光源としてはエキシマー・レーザーによる共鳴多光子イオン化、希ガスの共鳴線、波長可変染料レーザーによる二色・二光子吸収およびシンクロン軌道放射光(SOR)と多岐にわたり、これに必要に応じて電子衝撃によるイオン化を使用している。以上の種々なイオン化法をその研究目的に応じて使用することは、分子科学研究所という恵まれた環境にあったとはいえ、国際的に先駆的位置を占めるものである。

主要報文リストには1985年からの成果を挙げているが、本研究はすでに1982年から報告されている。クラスターイオンの検出に使用した質量分析計は当初は四重極質量分析計(QMS)であったが、1987年以降は直線型およびV-字型の反射飛行時間型(TOF)質量分析計(Reflectron)を併用している。以上の種々な研究手段の開発は国際的に最先端をゆくものであり、これらにより分子クラスターの研究を高い検出効率と高い分解能によって精密におこなう手法として確立したもので高く評価される。

同君は NH_3 および H_2O のような水素結合クラスターと、ベンゼンなどのv.d.W.クラスターにつき多くの成果を得ている。水素結合クラスターについては、いわゆる intact ion $(\text{XH})_n^+$ はイオン化時の過剰エネルギーが小さいか、そのnが大きい場合にそのしきい値付近のsoftなイオン化では見出されるが、主としてプロトン化したクラスターイオン $(\text{XH})_n\text{H}^+$ が観察される。このことはクラスター内部の速いプロトン移動反応によるものであることを明らかにするとともに、 $n > 10$ の intact ion は、たとえば $(\text{NH}_3)_n^+$ については $[(\text{NH}_3)_{n-2}\text{NH}_4^+ \dots \text{NH}_2]$ がクラスターからの構成分子の蒸発とクラスター内のエネルギー散逸というクラスター特有の過程で生成していることを確認している。

v.d.W.クラスターの典型であるベンゼンクラスターについては、二色・二光子でさらに時間ゲートをかけその2量体および3量体イオンの断熱遷移に近いイオン化エネルギーを精密に測定し、励起(エキシマー)状態経由のイオン化であることを示すとともに、その励起状態の長い寿命などから、ベンゼンクラスターの第2一重項励起状態(S_2)から生成することを明確にしている。

また最近発表された二つの総説は彼の現在までの成果をまとめるとともに、これから分子クラスターの研究を進めようとする後輩に貴重な指針となるものと高く評価されるものである。

以上の篠原君の主として光イオン化法と質量分析法を駆使した、分子クラスターの研究は世界にさきがけた多くの独創的研究手段を開発すると共に、分子クラスターについての多くの発見は国際的に非常に高く評価され、また今後の研究成果にも多くの期待が寄せられている。以上から同君の業績は日本質量分析学会奨励賞に値するものと認められた。

主要報文リスト

- 1) H. Shinohara, N. Nishi and N. Washida: Photoionization of Ammonia Clusters: Detection and Distribu-

- tion of Unprotonated Cluster Ions $(\text{NH}_3)_n^+$, $n=2\sim 25$, *J. Chem. Phys.*, **83**, 1939 (1985).
- 2) H. Shinohara, U. Nagashima, H. Tanaka and N. Nishi: Magic Numbers for Water-Ammonia Binary Clusters: Enhanced Stability of Ion Clathrate Structures, *J. Chem. Phys.*, **83**, 4183 (1985).
 - 3) W. Washida, H. Shinohara, U. Nagashima and N. Nishi: Ionization of NO_2 Clusters in a Supersonic Nozzle Beam: Appearance of the Odd-Number Cluster Ions of NO_2 , *Chem. Phys. Lett.*, **121**, 223 (1985).
 - 4) N. Nishi, K. Yamamoto, H. Shinohara, U. Nagashima and T. Okuyama: A Mass Spectroscopic Study of Water Association in Acetonitrile by a New Liquid Expansion Method, *Chem. Phys. Lett.*, **122**, 599 (1985).
 - 5) U. Nagashima, H. Shinohara, N. Nishi and H. Tanaka: Enhanced Stability of Ion-Clathrate Structures for Magic Number Water Clusters, *J. Chem. Phys.*, **84**, 209 (1986).
 - 6) H. Shinohara, N. Nishi and N. Washida: Photoionization of Water Clusters at 11.83 eV: Observation of Unprotonated Cluster Ions $(\text{H}_2\text{O})_n^+$, *J. Chem.*, **84**, 5561 (1985).
 - 7) H. Shinohara, K. Sato, Y. Achiba, N. Nishi and K. Kimura: Electronically Excited \bar{A} States of Ammonia Clusters as Revealed by Two-Photon Ionization Mass Spectroscopy, *Chem. Phys. Lett.*, **130**, 231 (1986).
 - 8) H. Shiromaru, H. Shinohara, N. Washida, H. S. Yoo and K. Kimura: Synchrotron Radiation Measurements of Appearance Potentials for $(\text{H}_2\text{O})_2^+$, $(\text{H}_2\text{O})_3^+$, $(\text{H}_2\text{O})_2\text{H}^+$, and $(\text{H}_2\text{O})_3\text{H}^+$ in Supersonic Jets, *Chem. Phys. Lett.*, **141**, 7 (1987).
 - 9) H. Shinohara: Resonance-Enhanced 2PI Detection of Ammonia Clusters via a Linear Reflectron TOF Mass Spectrometer, *Chem. Phys. Lett.*, **141**, 292 (1987).
 - 10) T. Ichimura, H. Shinohara and N. Nishi: Resonance-Enhanced Two-Photon Ionization Spectra of Benzene in the Third Channel Region, *Chem. Phys. Lett.*, **146**, 83 (1988).
 - 11) H. Shinohara, N. Nishi and N. Washida: Experimental Evidence of Magic Number Stability of the Hydrated Ammonia Cluster Ions $(\text{H}_2\text{O})(\text{NH}_3)_{0\sim 4}\text{NH}_4^+$, *Chem. Phys. Lett.*, **153**, 417 (1988).
 - 12) H. Shinohara and N. Nishi: Higher Electronically Excited States of Benzene Clusters, *Chem. Phys.*, **129**, 149 (1988).
 - 13) F. Misaizu, P. L. Houston, N. Nishi, H. Shinohara, T. Kondow and M. Kinoshita: Dissociation Dynamics and Multiphoton Ionization Mechanism of Ammonia Clusters, *J. Phys. Chem.*, **93**, 7041 (1989).
 - 14) N. Nishi and H. Shinohara: Intra-Cluster Ion-Molecule Reactions and Photodissociation of Molecular Clusters, *Z. Phys. D*, **12**, 269 (1989).
 - 15) H. Shinohara and N. Nishi: Excited States Lifetimes and Appearance Potentials of Benzene Dimer and Trimer, *J. Chem. Phys.*, **91**, 6743 (1989).
 - 16) H. Shinohara, H. Sato and N. Washida: Photoionization Mass Spectroscopic Studies of Ethylene and Acetylene Clusters: Intracluster Excess Energy Dissipation, *J. Phys. Chem.*, **94**, 6719 (1990).

総 説

- 1) 篠原久典, レーザーイオン化・飛行時間型質量分析法による分子クラクターの研究, 質量分析, **38**, 43 (1990).
- 2) 正畠宏祐・篠原久典, 光化学と分光計測, 第3講 分子線技術, 分光研究, **39**, 187 (1990).