

氏 名 石 内 俊 一

学位（専攻分野） 博士(理学)

学 位 記 番 号 総研大甲第515号

学位授与の日付 平成13年3月23日

学位授与の要件 数物科学研究科 機能分子科学専攻

学位規則第4条第1項該当

学 位 論 文 題 目 IR-UV 多重共鳴法によるフェノール及びその誘導体の
分子内振動緩和とクラスター内反応の研究

論 文 審 査 委 員 主 査 教授 西 信之
教授 岡本 裕巳
教授 藤井 正明
助教授 森田 紀夫
教授 関谷 博（九州大学）

論文内容の要旨

近年のレーザーの進歩により赤外領域の強力な波長可変パルスレーザーが使用可能となってきた。本研究はこの波長可変赤外レーザーと波長可変紫外レーザーを組み合わせた多重共鳴レーザー分光法を開発して、従来測定困難であった孤立分子の高振動状態及び孤立クラスター内反応の反応中間体の赤外スペクトルの測定を可能とし、分子内振動緩和(IVR)及び反応機構を明らかにしたものである。

化学的に興味のある大きな分子を振動・電子励起した場合、IVR過程は励起分子の時間発展初期過程として極めて重要である。又、電子励起状態、基底状態の低振動領域を中心に超音速ジェット中の孤立分子に対する分光学的研究が行われてきた。一方、近赤外領域に観測される高振動状態では、振動エネルギーが1つの化学結合に局在化したローカルモードと呼ばれる状態が存在しており、レーザーによる反応制御という観点から古くより注目されてきた。しかし、ベンゼン誘導体などの大きな分子に関して、衝突や分子間相互作用がない超音速ジェット中の孤立分子状態で観測した例は極めて少ない。これは高振動状態の吸収断面積が極めて小さいため、直接吸収のような従来の赤外分光法では希薄な超音速ジェット中での測定が困難だからである。著者らはNID-IR(Nonresonant Ionization Detected InfraRed)分光法を独自に開発し、これを用いて超音速ジェット中のフェノール分子の高振動状態を初めて観測し、IVR機構を明らかにしている。

もう1つのテーマである反応過程として、最近可能性が指摘されたフェノール・アンモニアクラスターにおける水素原子移動反応が取り上げられている。フェノール・アンモニアクラスターはこれまで電子励起状態におけるプロトン移動反応のモデルとして研究されてきたが、最近、水素原子移動反応も競合している可能性が指摘された。著者は新しいIR-UV多重共鳴分光法を開発し、反応生成物の振動スペクトル及び電子スペクトルの測定に適用した。これにより、水素原子移動反応を実証した。

以下、論文の内容について簡単に説明する。本論文は6章及び付録より構成されている。

第1章では研究の目的及びその意義、学問的位置づけについて述べられている。第2章では超音速ジェット(分子線)中での赤外分光法の概略が述べられている。著者が用いた分光法(NID-IR分光法及びIR-UV多重共鳴分光法)がこれまで用いられてきた分光法と比較してどのような利点があるかを解説している。また、最近開発された他の分光法についても述べられている。第3章では実験方法について詳論している。実験装置はレーザー装置、超音速ジェット及び分子線発生装置、質量分析装置の3つの部分から構成されている。特にレーザー装置では、まだあまり一般的ではない波長可変赤外レーザーが用いられており、この発生原理及び方法について詳細に解説されている。第4、5章で各研究の経緯と実験結果及び考察が述べられている。第6章では総括及び今後の展望について論じている。

第4章ではNID-IR分光法を用いた孤立フェノールの高次倍音におけるIVRについて論じられている。NID-IR分光法は以前に著者らが開発したIR-UV二重共鳴法の一つで、極めて高感度な赤外分光法である。これは、赤外レーザーで生成した振動励起分子のみを選択的に紫外レーザー2光子でイオン化し観測するという方法である。ポイントとしては振動励起分子のイオン化効率が高くなるような条件を作ればよく、例えば紫外レーザーの波

長をイオン化ポテンシャルの半分よりもわずかに小さいエネルギーに固定する。すると、零振動状態の分子は紫外レーザー2光子ではイオン化されないが、振動励起分子は初期エネルギーをもっているため紫外光2光子を吸収してイオン化ポテンシャルを越えることができイオン化される。ところが実際には、紫外レーザーの波長をイオン化ポテンシャルの半分よりも大きいエネルギーに固定し零振動状態の分子が2光子吸収でイオン化されないようなレーザー強度にしておいても、やはり振動励起分子のイオン化効率が高いことが明らかになった。そこでまず、振動励起分子の高いイオン化効率の原因、つまりNID-IR分光法のイオン化メカニズムについて実験結果を交えて考察されている。次にIVRの考え方について概観し、時間領域と振動数領域の関係、Bixon-Jortner理論、階層モデルについて解説されている。その後、フェノールのOH伸縮振動の高次倍音のNID-IRスペクトルについて考察している。OH伸縮振動の4倍音までの観測に成功したが、OH振動のバンド形状を調べると、振動量子数の増加に伴いバンド幅が減少することが分かった。緩和先である暗黒準位（光学遷移不活性準位）の状態密度は振動エネルギーに伴い指数関数的に増加していくので、高次倍音では速いIVRが予想され、バンド幅が広がるものと考えられるが、実際にはこれとは逆の現象が観測されたのである。このような一見理解しがたいIVRのメカニズムを理解するために、各種のフェノール重水素置換体のNID-IRスペクトルを測定し、OH(OD)伸縮振動のバンド形状を調べた。その結果、置換位置によってバンド幅の変化の仕方が異なることが分かった。またいずれの場合でも、高次倍音における急激なブロードニングは観測されなかった。これはOH振動に限られた数の暗黒準位とカップリングしていることを示している。重水素置換体の結果を基にどのような状態がOH伸縮振動と強くカップリングしているのかが考察された。その結果、OH伸縮振動1量子が他のモード2量子或いは3量子に転換する過程が重要であり、このような状態にはCH振動が関与しているものが多く、CHの重水素置換に対してIVRが敏感に変化することが明らかにされた。

第4章後半でNID-IR分光法によるカテコールのIVRに関する研究について述べられている。カテコールはオルソ位にもう1つのOH基をもつフェノール誘導体であり、2つのOH基の間で分子内水素結合を形成している。つまり、この分子が取り上げられた理由はIVRに対して分子内水素結合がどのような効果を引き起こすかを解明するためである。この場合も各種の重水素置換体に対して実験が行われている。振動量子数の変化に伴うバンド幅の変化はフェノールと同様のメカニズムで説明できることが明らかになった。一方、いずれの振動量子数においても、低振動数側にある分子内水素結合に関与するOH(OD)伸縮振動のバンド幅の方が広くなることが明らかにされた。これは同じメカニズムでは説明できず、水素結合形成に伴うポテンシャルの歪みが原因であると考えられている。さらに実験結果から、水素結合が高次倍音への遷移確率を低下させることが判明した。このことについても議論されている。

第5章ではIR-UV多重共鳴分光法によるフェノール・アンモニアクラスターの水素原子移動反応の研究について述べられている。はじめにこれまでの研究経緯の概略、本研究の目的及び意義が述べられている。続いて反応生成物の電子スペクトル及び振動スペクトルについて述べられている。これまでクラスター内反応による反応生成物の振動スペクトルは観測されたことがなく、3つのレーザーを用いるIR-UV多重共鳴分光法が新たに開発さ

れた。方法は第1の紫外レーザーで特定のサイズのフェノール・アンモニアクラスターを s_1 に励起し、生成した反応物に赤外レーザーを照射し波長掃引する。反応生成物のポピュレーションを第2の紫外レーザーによって生じるアンモニウム・アンモニアクラスターのイオン量としてモニターしておく。赤外レーザーの波長が反応生成物の振動遷移或いは電子遷移に共鳴すると、励起された反応生成物は前期解離するのでポピュレーションが減少する。つまり振動遷移或いは電子遷移をアンモニウム・アンモニアクラスターのイオン量の減少として観測できる訳である。このようにして測定された振動スペクトル及び電子スペクトルから反応生成物が水素原子移動反応で生成した水素付加アンモニアクラスター・ラジカルであることを確定させている。さらに、最近この系に関する理論計算が行われており、これらと比較し、帰属や計算の問題点が議論されている。最後に、反応のメカニズムや励起状態プロトン移動反応との競合を明らかにするために今後どのような実験をすべきかが議論されている。

論文の審査結果の要旨

本論文は赤外レーザーを含む多重共鳴レーザー分光法により孤立フェノール分子とそのクラスターに関して分子内振動緩和(反応初期過程)とクラスター内反応を分光学的に論じた論文である。6章より成る日本語で書かれた論文であり、第1章では研究の目的と意義、第2章では本研究で用いたイオン化検出赤外分光法(NID-IR)とIR-UV多重共鳴分光法の原理、第3章では実験装置、実験方法について詳細に記述している。第4章ではNID-IR分光法を用いた孤立フェノール及びカテコール分子の高次倍音の観測と分子内振動緩和(以下IVR)について論じている。更に第5章では独自に開発したIR-UV多重共鳴分光法を用いて行なったフェノール・アンモニアクラスターの水素原子移動反応について論じ、第6章で総括及び今後の展望を述べている。第4章と第5章の内容の一部は3報の英文論文として国際学術誌に掲載されている。

化学的に興味のある大きな分子を振動・電子励起した場合、IVR過程は励起分子の時間発展初期過程として極めて重要であり、電子励起状態、基底状態の低振動励起領域を中心に超音速ジェット中の孤立分子に対する分光学的研究が行われてきた。一方、近赤外領域に観測される高振動励起状態では、振動エネルギーが特定の化学結合に局在化したローカルモードと呼ばれる状態が存在しており、レーザーによる反応制御という観点から注目されてきた。しかし、ベンゼン誘導体などの大きな分子に関して、衝突や分子間相互作用がない超音速ジェット中の孤立分子状態で観測した例は極めて少ない。これは高振動状態の吸収断面積が極めて小さいため、直接吸収のような従来の赤外分光法では希薄な超音速ジェット中での測定が困難なためである。本研究は高感度な赤外分光法であるNID-IR分光法を用いてフェノール及びその重水素置換体の赤外～近赤外スペクトルを超音速ジェット中の希薄条件下で観測することに初めて成功し、OH伸縮振動については4倍音までの明瞭な測定を行なっている。このバンド形状に関して非対称コマによる回転構造の解析を行ない、バンド形状は主としてIVRを反映していることを示している。さらに、軽フェノールと重フェノール(C_6D_5OD)では振動量子数の増加に伴いバンド幅が減少し、高次倍音でIVR速度が低下することを明らかにした。高次倍音での緩和速度低下はBixon-Jortner理論のように均一な統計的緩和では説明困難であり、OH倍音の緩和が特定の光学不活性準位へ強くカップリングする階層緩和であることを明らかにした。論文では部分的に重水素置換したフェノール高次倍音のIVR速度変化や光学遷移不活性準位の分布についての推定計算に基づいて考察し、CH伸縮振動がdoor-wayを形成している可能性を提案している。

次に本研究はフェノール・アンモニアクラスターのクラスター内反応に着目し、気相クラスターではほとんど行なわれていなかった反応生成物の赤外分光を新たな分光法を開発して実現している。フェノール・アンモニアクラスターは従来電子励起状態におけるプロトン移動反応のモデルとして研究されてきたが、最近、水素原子移動反応も競合している可能性が指摘された。そこで水素移動反応の有無を検証するためにIR-UV多重共鳴分光法を新たに開発し、第1の紫外レーザーによる反応生成物の赤外遷移と近赤外電子遷移を赤外(近赤外)－紫外ディップ分光法で検出することに成功した。生成物の電子スペクトルと赤外スペクトルは中性 NH_4 ラジカルを含むクラスターであることを明瞭に示しており、酸塩基対であるフェノール・アンモニアクラスターでもO-H開裂による水素原子移動反応が起きていることを初めて証明した。さらに量子化学計算との比較から生成物の構造と反応過程についても考察している。

以上のように本研究内容は独創性に富んでおり、博士論文として十分な水準に達したものとして

合格と判定した。

本博士論文に関する口述試験は1月24日に実施された。イオン化検出赤外分光法によるフェノール高次倍音の観測とIVRの研究及びIR-UV多重共鳴分光法によるフェノール・アンモニアクラスターの水素原子移動反応を中心として、2時間半に渡って活発な質疑応答が行なわれ、的確に回答した。特にフェノール高次倍音のIVR機構としてCH伸縮振動を含む結合音を doorway として提案したことに対し、詳細にいたる討論が行なわれ、現時点では最善を尽くした解析であることが理解された。これより、同君の研究内容は高い独創性を有する研究であり、博士論文に必要な水準を十分満たしている事、周辺に関しても十分な学力を有していることを審査員全員一致で判定した。

語学力については、英文要旨や既発表の英文論文等からも十分な水準に達していると判断された。更に、1月29日の公開発表会では、時間の関係で博士論文の一部についての発表がなされ、質疑応答が行われた。質問にも的確に回答しており、審査員全員一致して合格とした。