

氏 名 齋 藤 健 一

学位（専攻分野） 博士(理学)

学 位 記 番 号 総研大甲第253号

学位授与の日付 平成9年3月24日

学位授与の要件 数物科学研究科 構造分子科学専攻

学位規則第4条第1項該当

学 位 論 文 題 目 Studies on Photoinduced Primary Reactions of
Methylene Iodide in Solution

論 文 審 査 委 員 主 査 教 授 北川 禎三
教 授 吉原 經太郎
助 教 授 谷村 吉隆
助 教 授 松本 吉兼
教 授 茅 幸二（慶應義塾大学）

論文内容の要旨

気相における反応ダイナミクスは、小分子(2-5原子分子)の選択と技術的な進歩により、実験・理論の両面から非常に精密に解明されつつある。一方、溶液内反応は研究の歴史は古いにもかかわらず、その詳しい理解は遅々として進まず、現在でさえ詳細な反応素過程の情報が得られているのは、 I_2 の光解離程度である。気相反応と比べ、溶液内反応の研究が遅れている一番の理由は、励起分子がまわりの溶媒や溶質と相互作用し、ポテンシャルエネルギー曲線を歪め、時には溶媒や溶質との2次反応を引き起こし、反応素過程を複雑にしているからである。多くの反応が進行している自然界や生体内といったさらに複雑な系でおきている現象を理解するうえでも、まず比較的単純な系で溶液内反応を研究することは、重要であると思われる。

本研究の目的は、超高速分光法を用い、溶液内反応の素過程を実時間領域で解明することである。さらに可能であれば溶液内で初めて観測される新しい反応や現象を見だし、そのメカニズムを理解することである。本研究の特色は、溶液内反応の解明に小分子を導入したことである。小分子を対象分子に選択することにより、複雑な溶液内反応を詳細に研究できる糸口が開ける。もう一つの特色は、高感度紫外フェムト秒過渡吸収システムを製作したことである。このシステムでは、波長領域300-1000nmにおいて 10^{-4} 程度の吸光度変化を観測できる。従って、吸光係数が数 $100\text{M}^{-1}\text{cm}^{-1}$ 程度の分子でさえ、信頼できる過渡吸収の測定が可能である。励起光に300nmより短波長の紫外光を用いるため、多くの小分子の第一吸収帯へ一光子での励起が可能となる。

研究対象として溶液中でのヨウ化メチレン(CH_2I_2)の光化学反応を選択した。 CH_2I_2 は気相では直接解離により CH_2I ラジカルとI原子が生成するが、溶液内では光解離後の速い後続反応によって、一光子過程で CH_2I_2^+ が生成することを見いだした。このような反応の特異性は、 10^{-4}M 程度の濃度における溶質の凝集によると考察した。

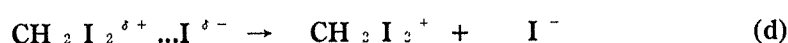
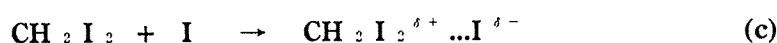
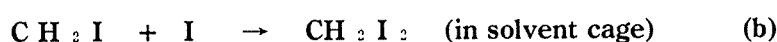
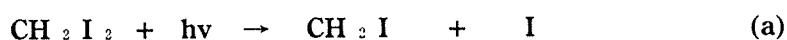
{実験法}

初めに、再生増幅したTi:sapphireレーザーを基本とした紫外フェムト秒過渡吸収測定システムを製作した。励起光源には、Ti:sapphireレーザーの3倍波(268nm)からなる紫外フェムト秒パルスを用いた。検出光には、2倍波や基本波を重水に集光することによって、紫外-可視-近赤外領域まで連続的に発生した白色光を用いた。検出波長の選択は干渉フィルターを用いた(スペクトル幅10nm)。ナノ秒領域での過渡吸収の測定は、励起光にXeClのエキシマレーザーを用い、検出光にXeフラッシュランプを用いた。溶媒には CH_3CN とヘキサンを用い、試料溶液の濃度は測定に応じて 10^{-4} - 10^{-2}M に調整した。試料溶液は励起パルスごとに新しい溶液が照射されるように循環させ、また酸素の影響を取り除くためにArガスをバブルさせることで脱気した。

{結果と考察}

400nmで検出した過渡種の吸収には3成分あることがわかった。それらは速い立ち上がり(時定数200fs)、速い減衰(時定数500fs)、遅い立ち上がり(時定数7-50psで濃度と溶媒に依存)で記述できる。200fsの速い立ち上がりは直接解離による CH_2I ラジカルの生成と帰属した(a)。その理由は1)直接解離型のポテンシャルへの励起である($\lambda_{exc}=268\text{nm}$)、2)過渡吸収の励起光強度依存性は一光子過程を示した、3)速い立ち上がりの時定数は

濃度に依存しない、4) CH₂Iラジカルは200-400nmに吸収帯をもつ、である。200fsで生成したCH₂Iラジカルは、500fsの時定数で減衰した。これは、CH₂Iラジカルの一部が解離直後に溶媒のかご内で再結合した結果500fsの時定数で消失すると考えた(b)。遅い立ち上がりの第3成分は溶質濃度に依存することから、その過渡吸収は励起光を吸収した親分子もしくは解離片のみに由来するのではなく、光励起に関わらなかった溶質と解離片の相互作用が原因となっていると考えられる。さらに、ナノ秒領域でCH₂I₂^{δ+}の過渡吸収スペクトルが観測され(380nm)、ピコ秒領域での時間分解吸収スペクトルは、最初に電荷移動錯体CH₂I₂^{δ+}...I^{δ-}と帰属される吸収帯(420nm)が成長し、その後CH₂I₂^{δ+}の吸収帯が成長することがわかった。これらのことから、この遅い立ち上がりは光解離片Iと溶質CH₂I₂の間で電荷移動錯体を形成し(c)、続いて電子移動が起こり、最終的にCH₂I₂^{δ+}が生成すると考えた(d)。



遅い立ち上がりの濃度依存性は、均一溶液内での拡散によるIとCH₂I₂の錯体生成であると考えた場合、実験で用いた濃度領域では5-100nsの時定数を与えることになる。これは実測値(7-50ps)と約1000倍異なっている。従って、ピコ秒領域における電荷移動錯体CH₂I₂^{δ+}...I^{δ-}の形成は、均一溶液内で起こるのではなく、あらかじめ溶質が凝集している必要があり、その凝集体の中で光解離から始まる一連の反応が進行していることが示唆される。ただし、ここで述べている凝集体は特定の二量体が核となり、この二量体が光励起により電荷移動錯体を形成することを意味するのではない。なぜならば、二量体内で反応が進む場合、錯体形成速度は濃度に依存しないからである。観測された濃度依存性は、溶質の濃度が濃くなればなるほど凝集体のサイズが大きくなり、実効的なCH₂I₂の濃度が増す結果、速度が速くなると考えることができる。

さらに溶媒を変えることによっても、この第3成分の時定数に差があらわれた。CH₃CN溶液中での立ち上がりはヘキサン溶液中よりも10⁻⁴Mで約5倍速いがCH₂I₂の濃度を濃くすると、その差は小さくなっていった。これは、性質が異なる2つの溶媒中で凝集体形成の様相が異なっていることを意味している。

{結論}

紫外光励起フェムト秒過渡吸収法を用いて、溶液内におけるCH₂I₂の光化学反応の初期過程を研究した。その結果、励起されたCH₂I₂分子は、200fsの時定数で光解離し、500fsの時定数でかご内再結合を示した。再結合しなかった一部の光解離片Iは、溶質凝集体内で電荷移動錯体CH₂I₂^{δ+}...I^{δ-}を形成し、さらに電子移動反応によってCH₂I₂^{δ+}を生成することを見いだした。通常、10⁻⁴M程度の濃度の溶液中での光化学反応の研究は、溶質分子は均一に溶けているという前提で考えることが多く、溶質同士の相互作用を問題にするような例はほとんどない。しかし、この相互作用による溶質の凝集こそが、気相では観測されない、溶液中で特異的に起こる反応の要因になっていることが示された。本研究は、今後溶液中に

おける化学反応の研究が、従来あまり考慮してこなかった溶質間相互作用の効果を検討してゆく必要があることを示すものと考えられる。

審査結果の要旨

本論文は溶液内化学反応の反応素過程を超高速度分光法で調べる研究に関するもので、英文130ページ、7章で構成されたものである。研究対象としてはヘキサン及びアセトニトリル中の CH_2I_2 を選び、手法としては300~1000nmの高感度フェムト秒過渡吸収分光を用いた。第1章では、溶液中の反応素過程を超高速度分光法で調べたこれまでの研究のレビューと CH_2I_2 の気体及び溶液中での光化学反応に関するバックグラウンドが述べられ、申請者がこの分野の研究進展状況を十分に把握して以下の成果を述べようとしていることがうかがえる。第2章はフェムト秒過渡吸収分光測定装置の詳しい説明である。大きな装置であるので申請者が1人で全部を作ったわけではなく、ある部分を自作したが、全体をよく理解し装置を使いこなしていることが明らかである。第3章では実験の仕方が記述されている。第4~6章が本研究の主要な成果であり、第7章がまとめとなっていて、全体としてよくまとまった学位論文となっている。

第4章では、光化学反応の時間経過を追跡した結果3つの過程が含まれていることを見つけたこと、が説明されている。268nmで CH_2I_2 を励起すると、200fsの時定数で CH_2I ラジカルと $\text{I}\cdot$ 原子に解離して200~400nmに吸収を与えるようになり、それらが500fsの時定数でかご内再結合し、その吸収が減衰した。再結合しなかった一部の光解離片は7~50psの時定数で変化し、その吸収波長特性からそれが $\text{CH}_2\text{I}_2^{\delta+} \cdot \text{I}^{\delta-}$ 電荷移動錯体の形成によると推定した。その推定は、ナノ秒領域の分光測定より CH_2I_2^+ カチオンが最終的にできることを確認したことにもとづく。第5章では、7~50psの過程の変化速度がヘキサン中に比べアセトニトリル中で3倍速くなっていることを見つけ、その溶媒効果には溶媒分子の数密度が効いていることを指摘している。ナノ秒領域の吸収スペクトルでは、 CH_2I_2^+ カチオンによる380nmの吸収以外に、570nmにもう1つの吸収が現れるが、その帰属についての考察が第6章に記述されている。その生成速度が CH_2I_2 の濃度に依存することを見つけ、それをダイマーカチオン、 $(\text{CH}_2\text{I}_2)_2^+$ に帰属した。

第4~6章で記載されていることは本研究で初めて明らかになった事実であり、特に第3の遅い過程は気相ではみとめられない溶液相独特のものである。これらの成果の一部は既に2報の論文として国際誌に印刷されている。このように本論文は、超高速度分光法で溶液内反応の素過程を調べるという国際的にも最先端の研究を実施し、新しい成果を得てそれをわかりやすく記述したものであるので、博士(理学)の学位論文として十分であると審査員の意見が一致した。

また試験結果については、申請者が研究内容を約1時間で説明し、約2時間の質疑応答を行う口述試験を実施した。研究内容はわかりやすくまとめられ、質疑応答は審査委員にもプラスになるレベルの高いものであった。大きな実験装置のどの部分を申請者が製作したかについても十分説明された。逐次反応の解析にあたって微分方程式を解くときの仮定に関し、本発表のやり方について疑問が示されたが、他の仮定のもとでも計算していることが質疑応答の過程で明らかになった。本研究の結論の1つであるダイマーカチオンの生成は、溶液中の局所的溶質凝集体の存在を提案することになり、それに関連する傍証があるかどうかに関し質疑が集中したが、申請者はそういう点も十分に勉強し、学位論文には記載されていない実験をしていることが明らかになった。論文はわかりやすい英語で書かれて

おり英語力も十分であると判断された。また公開発表会においても研究内容をわかりやすく説明し、質問に対して正しく返答した。したがって、最終試験に合格ということで全委員の意見が一致した。