

氏名・(本籍)	すずきとしのり 鈴 木 俊 法
学位の種類	理 学 博 士
学位記番号	理博第 1093 号
学位授与年月日	昭 和 63 年 4 月 27 日
学位授与の要件	学位規則第 5 条第 1 項該当
研究科専攻	東北大学大学院理学研究科 (博士課程) 化学専攻
学位論文題目	誘導放出分光法による孤立分子の振動状態の研究
論文審査委員	(主査) 教 授 伊 藤 光 男 教 授 安 積 徹 教 授 池 上 雄 作 助 教 授 三 上 直 彦

論 文 目 次

- 第1章 序 論
- 第2章 誘導放出分光法による振動状態の研究
- 第3章 実 験
- 第4章 trans-スチルベンの誘導放出分光
- 第5章 アニリンの誘導放出分光
- 第6章 m-フルオロトルエンおよび m-フルオロトルエン (Ar)₁vdW 錯体の誘導放出分光
- 第7章 総 括

論文内容要旨

第1章 序論

レーザーの出現とそのめざましい発展は、光化学や分光学を中心とした化学の諸分野に大いなる変革をもたらした。特に、分光学は単色性や超短パルス性などのレーザー光の特性を生かすことによって、その内容を一新し、分子の量子状態の把握とその動力学的研究の両面で詳細な情報を提供するようになった。しかし、このようにして、得られた様々な情報も、ほとんどは励起電子状態、主に最低励起一重項状態 (S_1) に関するものであり、逆に基底電子状態 (S_0) 内の問題に関する研究はあまり前進していない。特に、高い振動状態の性質や、その動力学的問題は、ほとんど未開拓のまま残されてきた。この原因は、従来振動状態の研究に用いられてきた赤外吸収や Raman 散乱などの手段では、高次倍音や結合音などの高い振動状態を観測することが原理的に困難であった点にある。

本研究の目的は、このような困難を克服する新たな研究手段として、励起電子状態からの誘導放出によって振動状態を研究する研究手法を開発し、この方法を用いて孤立分子の振動状態に関する分光学的・動力学的研究を展開することにある。

第2章 誘導放出分光法による振動状態の研究

誘導放出を利用したレーザー分光法（以下、誘導放出分光法と称する）は、従来の研究法の有する困難を克服する新しい強力な研究手段である。この方法は、2つのレーザー光を用い、まず第1のレーザー光 ν_1 を照射して光吸収を起こさせ、分子を S_1 の単一振電準位に励起する。次に、第2のレーザー光 ν_2 を照射して、 S_0 への誘導放出を起こさせる。この誘導放出によって S_0 の振動準位を観測するのである。その結果、誘導放出分光法は、次のような画期的な性質を備えることになる。

- (1) 各振動準位への遷移が、 $\Delta v = \pm 1$ の選択則に縛られない。
- (2) 高分解能が達成できる。
- (3) 遷移効率が高く、高感度である。
- (4) 振動緩和速度を算出するなど、振動状態の動力学に対する知見が得られる。

このように、誘導放出分光法は、振動状態を広範囲に、高分解能で観測する実験原理を与える。次に重要なことは、この原理を実際の実験手段として展開することである。誘導放出分光法には、2つのレーザー光を用いるということから生じる実験的な難しさがある。例えば、 S_1 からの蛍光量をモニターし、その減少によって誘導放出を検出しようとした場合を考えてみる。この場合、蛍光量が減少するのは、 ν_1 と ν_2 が交叉した空間領域だけであり、これ以外の ν_1 の照射された空間領域の蛍光量は減少しない。このため、感度良く誘導放出を検出するためには、 ν_1 と ν_2 のレーザー光を、時間的にも空間的にも精密に合わせることを要求され、その実験は極めて困難なものとなる。

本研究では、「二波長イオン化ディップ法」という実験技術を開発し、このような実験上の難しさを解消した。二波長イオン化ディップ法では、まず第1のレーザー光 ν_1 によって分子を S_1 状態に励起し、次に第2のレーザー光 ν_2 によって分子をイオン化しておく。この状態で、イオン電流は、レーザー光の交叉部分の S_1 分子数のみを忠実に反映することになる。 ν_1 が $S_1 \rightarrow S_2$ の誘導放出を誘起すると、このイオン電流が減少する。このイオン電流の減少（二波長イオン化ディップ）によって誘導放出が検出されることになる。この方法の開発によって、 ν_1 と ν_2 の交叉領域のみを抽出して観測し、誘導放出を最大限に効率良く検出することに成功した。

振動状態に関して最も興味深い問題は、IVR（分子内振動エネルギー再分配）の問題である。IVR とは分子の特定の振動モードに与えられたエネルギーが、振動モード間の非調和結合を通じて、他の振動モードに分配されていく緩和過程である。単分子反応の理論として大きな成功を納めている RRKM 理論では、反応に先立って、全ての振動モードに公平にそして完全に IVR が起こると仮定している。しかし、近年、RRKM 理論では説明のできない現象が多数報告されており、この IVR に対する仮定が常に正しくはないということも指摘されてきている。このようなことから、IVR の解明は反応理論の再考に必須であり、また振動励起による化学反応の問題にもつながる重要課題である。

そこで、本研究では、二波長イオン化ディップ法によって、振動状態の非調和結合や IVR 過程を中心として研究を行なった。

第3章 実験

IVR 過程は、純粋な分子内過程であり、この現象を正しく観測するためには、分子とこれを取り巻く媒体の相互作用があってはならない。本研究では、分子に対する振動を一切排除するために、超音速ジェット法を用いた。この結果、本研究の研究対象となっているのは、孤立状態にある分子ということになり、IVR の理想的研究条件が実現されている。

この他、第3章では実験装置について簡潔に述べた。

第4章 trans-スチルベンの誘導放出分光

trans-スチルベンの $S_1 \leftarrow S_2$ 遷移の0₀バンドは 32234 cm^{-1} に観測された。この0₀バンドに ν_1 を固定し、 ν_2 を掃引して二波長イオン化スペクトルを観測したところ、 $h(\nu_1 + \nu_2)$ のエネルギーが 61709 cm^{-1} でイオン化しきい値に到達し、イオン電流の増大がみられた。このイオン化しきい値より高エネルギー側では、 ν_2 のレーザー強度を上げるにつれて、二波長イオン化スペクトル中に顕著なディップの出現がみられた。このようなディップの示す振動構造は、 $S_1 \rightarrow S_0$ の蛍光スペクトルによって観測された振動構造と良い一致を示したことから、 $S_1 \rightarrow S_0$ の誘導放出によって生じたものであることが確認された。

得られたディップスペクトルと蛍光スペクトルを比較してみると、両者は分解能やバンドの検出感度の点において大きな差がみられた。すなわち、ディップスペクトルでは、 2 cm^{-1} 程度の

バンドの分裂も明瞭に分解されており、また蛍光スペクトル中では観測されていない微弱なバンドも効率良く観測されていることがわかった。このような誘導放出分光法の優れた分解能と検出感度により、trans-スチルベンについては、振動エネルギー 3000 cm⁻¹以下の領域に500以上の振動準位が観測された。

観測された膨大な振動構造は、分子のポテンシャルや分子運動に関する貴重な情報を含んでいる。そこで振動構造の解析から trans-スチルベンの振動状態の性質について考察した。特に S₁→S₀スペクトル中には、19, 45, 74, 107 cm⁻¹という不規則な振動数間隔をもつ低振動モードのプロGRESSIONが観測されたが、これらは、フェニル基の out-of-phase ねじれ振動 ν_{37} の偶倍音に帰属された。 ν_{37} については、Schrödinger 方程式を解くことによって、実測のエネルギー値や Franck-Condon 因子を再現する振動ポテンシャルを導出した。この解析の結果、 ν_{37} の基音振動数はわずか 8 cm⁻¹と極端に低く、その振幅はゼロ点準位においても、フェニル基の二面体角で± 22°もの大きさに達していることを見出した。

一方、 ν_{37} の振動数は、他の振動(特に ν_{25})が励起されると、振動数が著しく変化することが見い出された。例えば、25₁準位(202 cm⁻¹)に付随する結合音準位では、 ν_{37} の偶倍音振動数は14, 36, 64 cm⁻¹であった。この事実は ν_{37} が非常に大きなモード間非調和結合を有していることを示すものである。

振動緩和速度 R_{IVR}は Fermi の黄金則によれば

$$R_{IVR} = 2\pi / h \bar{V}_{anh}^2 \rho_{bath}$$

と表わされる。ここで、 \bar{V}_{anh} は非調和相互作用行列要素、 ρ_{bath} は振動状態密度である。この式からわかるように振動緩和速度は \bar{V}_{anh} や ρ_{bath} が大きいほど速くなる。 ν_{37} は低振動数(基音 8 cm⁻¹)であり、またモード間の非調和結合の大きな振動であることから、 \bar{V}_{anh} と ρ_{bath} の両面から振動緩和に寄与し、振動緩和を加速するものと考えられる。

誘導放出分光法におけるディップの深さは、誘導放出によって落ちた S₀の振動準位の振動緩和速度を大きく反映する。したがって、ディップの深さを考察することによって振動緩和の動力学が議論できる。具体的には、振動緩和速度が大きい準位への誘導放出ほどディップの深さが深くなる。

ν_{37} の結合音準位への誘導放出の場合、ディップの深さが増大していることを見い出された。例えば、25₃(610 cm⁻¹)と25₃37₂(624 cm⁻¹)の振動準位への遷移を比較してみると、本来の遷移効率(すなわち Franck-Condon 因子)は、25₃準位への遷移の方が高い。しかしこれに反して、観測されたディップの深さは、25₃37₂準位への遷移の場合の方が25₃準位への遷移の場合よりも深くなっていることがわかった。このように、Franck-Condon 因子によって決まる遷移効率に相反する形で、25₃37₂準位への誘導放出のディップの深さが増大するという事実は、 ν_{37} が励起されることによって振動緩和速度が加速されているということを意味している。同様に ν_{37} の結合音準位に関するディップの深さを系統的に調べたところ、一様にディップの深さの増大

がみられた。以上のことから、trans-スチルベンの分子内振動緩和過程においては、 ν_{37} が極めて重要な役割を果たしていること、すなわち、 ν_{37} の励起によって特異的に分子内振動緩和が加速されていることが結論された。

二波長イオン化ディップ法によって得られるディップの深さのレーザー強度依存性を測定し、速度論的解析に基づいて simulation を行なった。これによって、いくつかの振動準位の振動緩和速度を定量的に評価した。その結果、trans-スチルベンでは振動エネルギー 1000 cm^{-1} 以下でもナノ秒の寿命で分子内振動緩和が起こっていることが、初めて見いだされた。

第5章 アニリンの誘導放出分光

超音速ジェット中で極低温に冷却したアニリン分子に対して二波長イオン化ディップ法を適用した。その結果明瞭なスペクトルが観測され 3000 cm^{-1} 以下に約200の振動準位が観測された。アニリンのような基本的ベンゼン誘導体について明瞭なスペクトルが得られたことにより、二波長イオン化ディップ法の汎用性の高さが実証された。

アニリンのアミノ基は、ベンゼン面に対する二面体角で 40° に及ぶ振幅をもつ反転振動を行っている。したがって、この非調和大振幅振動が他のモードとの間にモード間結合を有するか興味を持たれた。解析の結果、モード間の独立性は良く極だった非調和結合のないことが示された。

第6章 m-フルオロトルエンおよび m-フルオロトルエン (Ar)₁vdW 錯体の誘導放出分光

超音速ジェット中で極低温に冷却した m-フルオロトルエンについて二波長イオン化ディップスペクトルを測定した。観測した振動構造の解析から、自由回転運動を行なっているメチル基ねじれ振動も含めて、極だった非調和結合はなく、モード間の独立性は比較的良いことが示された。しかしながら、ディップの深さの解析から、 1000 cm^{-1} 以上の振動エネルギー領域では、ナノ秒の寿命で振動緩和が起きていることが示された。この機構については、振動回転相互作用が大きく寄与しているものと思われる。

第6章後半では、m-フルオロトルエン (Ar)₁vdW (ファンデルワース) 錯体に二波長イオン化ディップ法を適用した結果について述べた。vdW 錯体は凝集系や物質表面のモデルとして注目されており、特に vdW 錯体の有する分子間振動モードは、固体におけるフォノン(phonon)の前駆体として重要である。本研究では観測されたスペクトルの微細構造からメチル基ねじれ振動と分子間振動の間にモード間結合が生じていることを示すとともに、錯体が分子単体 (m-フルオロトルエン) よりも速い振動緩和を起こしていることを見出した。この研究は、誘導放出分光法を初めて分子錯合体に適用したものであり、今後の分子間相互作用の研究への方向性を強く示唆するものと考えている。

第7章 総括

本研究で得られた成果を総括した。

論文審査の結果の要旨

鈴木俊法提出の論文は、誘導放出分光法による孤立分子の振動状態の研究をまとめたもので、7章から構成されている。

第1章、序論では従来の分子の振動状態研究に用いられてきた赤外吸収やラマン散乱が高い振動状態の観測や振動状態の動力学的研究に原理的困難があることを指摘し、この困難を克服する新たな研究手段が期待されており、この手段として励起電子状態からの誘導放出分光が有力であることを述べている。

第2章では誘導放出を利用したレーザー分光法が基底電子状態の振動状態に極めて有利である事を強調している。しかし、従来の誘導放出分光法では2つのレーザー光の時間的、空間的な精密な整合性が要求され、実験は實際上、極めて困難である。本研究では「二波長イオン化ディップ法」という新しい誘導放出分光法を提案、開発した。この方法は第1のレーザー光 ν_1 によって分子を S_1 状態に励起し、次に第2のレーザー光 ν_2 によって分子をイオン化しておく。この状態で、イオン電流はレーザー光の交叉部分の S_1 分子数のみを忠実に反映する。 ν_2 が $S_1 \rightarrow S_0$ の誘導放出を励起するとこのイオン電流が減少し、この減少（二波長イオン化ディップ）によって誘導放出が検出される。この方法によって、 ν_1 と ν_2 の交叉領域のみを抽出して観測することが可能となり、誘導放出を最大限に効率良く検出できることを述べている。

第3章、実験では、二波長イオン化ディップ分光の実験装置を簡潔に説明している。

第4章では、トランスースチルベンに二波長イオン化ディップ法による誘導放出分光を適用した結果について述べている。 ν_1 でトランスースチルベンの S_1 零点振動準位に励起し、 ν_2 で誘導放出をおこさせた結果、二波長イオン化スペクトル中に多数の顕著なディップが観測され、このディップが $S_1 \rightarrow S_0$ の誘導放出によって生じたものであることを確認している。その結果、振動エネルギー 3000 cm^{-1} 以下の領域に500以上の振動準位を観測した。振動構造の詳細な解析から、2つのフェニル基が互いに逆位相でねじれる振動が初めて明らかにされ、このねじれ振動が極めて非調和な大振幅振動であることが示された。

さらにディップ強度の解析から振動緩和の動力学が議論できる事を示し、上述のフェニル基の大振幅ねじれ振動が振動緩和速度を加速することを見い出している。

第5章ではアニリンに二波長イオン化ディップ法による誘導放出分光を適用した結果について述べている。 3000 cm^{-1} 以下に約200の振動準位が観測され、二波長イオン化ディップ法の汎用性の高さを実証している。

第6章では、さらに *m*-フルオロトルエンおよび *m*-フルオロトルエン (Ar)₁ ファン・デル・ワールズ錯体についての結果を述べている。これらの分子についても多数の振動準位がはじめて見い出され、さらにファン・デル・ワールズ錯体では分子間振動が振動緩和を加速していることを見い出している。第7章は本研究で得られた成果を総括している。

以上、鈴木俊法提出の論文は、新しい誘導放出分光法を開発し、これを用いて分子の振動状

態研究の新局面を拓いたものである。これは、本人が自立して研究活動を行なうに必要な高度の研究能力と学識を有することを示している。よって鈴木俊法提出の論文は理学博士の学位論文として合格と認める。