

氏名・(本籍)	かめ 亀	い 井	しん 信	いち 一
学位の種類	理	学	博	士
学位記番号	理	第	945	号
学位授与年月日	平成2年4月25日			
学位授与の要件	学位規則第5条第2項該当			
最終学歴	昭和61年3月 東北大学大学院理学研究科 (前期2年の課程)化学専攻修了			
学位論文題目	超音速ジェット増感りん光法による電子励起状態の研究			
論文審査委員	(主査) 教授 伊藤光男			
			教授 国分 泷	
			教授 安積 徹	
			助教授 三上 直彦	

論 文 目 次

- 第1章 序論
- 第2章 増感りん光法による電子励起状態の研究
- 第3章 実験
- 第4章 α -ジカルボニル化合物の電子励起状態における項間交差のモード選択性
- 第5章 安息香酸, 安息香酸メチルおよびそれら水素結合体の電子状態
- 第6章 ベンゾフェノンの (n, π^*) 電子状態
- 第7章 総括

論文内容要旨

第1章 序論

分子の光吸収や励起分子の動的な挙動に関する基礎的な研究は、分子分光学における中心的な研究課題である。特に、他の分子との相互作用のない“孤立分子系”における分光学的研究は、外部からの摂動のない純粋な“分子”の性質を解明するための重要な研究分野と位置付けられている。この分野における研究の特徴は、分子内の“状態”を厳密に規定することが、現象解明のための必須の要件になっていることである。実験的には、このような状態選択した励起分子の分光学的な研究には、①単一振電（回転）準位への分子の選択的な励起および②励起状態からの種々の電子緩和過程の観測の2点が不可欠である。これらに関しては、超音速ジェット分光法の導入が、大きく寄与した。

しかし、超音速ジェット分光法による研究は、特定の芳香族化合物群や二原子、三原子などの分子種に限定されており、光化学的に関心の高いカルボニル化合物などについては、十分な研究が行われているとは言い難い。

これは、従来の超音速ジェット分光法は、第2章で論じるように非けい光性でかつイオン化効率の低い分子には適用できないという本質的な欠点を有するために、カルボニル化合物の励起状態がジェット中で検出できないことに起因している。

本研究は、以上のような問題意識の上に立ち、非けい光性でかつ低イオン化効率の分子にも適用し得る新たな超音速ジェット分光法を開発し、種々のカルボニル化合物の分光学的な知見を得ることを目的としている。

第2章 増感りん光法による電子励起状態の研究

2-1 緒言

第2章の概要および構成を簡潔に示した。

2-2 電子励起状態の研究課題

光吸収によるエネルギー遷移過程および励起分子内緩和過程に関する研究の現状をとりまとめ、本研究の分子分光学分野における位置づけを明らかにした。

2-3 従来の研究法の現状と課題

従来の代表的な超音速ジェット分光法であるけい光励起法(LIF)と多光子イオン化法(MPI)について概括し、その問題点について論じた。これらの手法は、非けい光性でかつ低イオン化効率の分子には本質的に適用できず、りん光励起法の援用が有効であることを示した。

2-4 超音速ジェット増感りん光法

りん光励起法は、凝縮相では一般的な方法であるが、超音速ジェット法に援用することを考えると、高速で流れ去るジェット中の励起分子からのりん光を空間固定系で観測することになり、励起分子は急速に観測視野から流れ去るため十分な信号強度が得られないという本質的な

困難にぶつかる。本研究では、増感りん光現象を用いて空間固定系で励起三重項分子の検出を試みた。すなわち、ジェットの下方にりん光増感面を配置し、ジェット中で項間交差により生じた励起三重項状態の分子と空間固定された増感剤との衝突による増感りん光作用により、増感りん光スペクトルを得るものである。

本手法の要点は、孤立分子系で分子を励起し、その状態のまま項間交差により生じた励起分子を空間固定系で検出することであり、超音速ジェット分光法とりん光励起法の特徴を合わせ持っている。

第3章 実験

3-1 超音速ジェットの原理

超音速ジェット増感りん光法の基礎となる超音速ジェットの発生原理およびその特性についてとりまとめた。

3-2 超音速ジェット増感りん光法

超音速ジェット増感りん光法の実験装置について、①超音速ジェット生成系、②試料系、③励起光源系、および④けい光検出検ごとに概要を示した。

第4章 α -ジカルボニル化合物の電子励起状態における項間交差のモード選択性

4-1 緒言

第4章の概要および構成を簡潔に示した。

4-2 項間交差に関する基礎理論

本章で議論する項間交差について理論面での体系をとりまとめ、本研究の位置づけを示した。

4-3 超音速ジェット増感りん光法による項間交差の研究

速度論による記述を用いて、本実験手法の電子遷移過程の研究への適用範囲とその際に考慮すべき点について逐一検討した。これを受けて、本手法の孤立分子における S_1 励起分子からの項間交差研究への適用法について示した。

4-4 実験

本章に示す実験の概要について示した。

4-5 項間交差の振動準位依存性

グリオキサール、メチルグリオキサールおよびピアセチルの一連のジカルボニル化合物について超音速ジェット中で、けい光励起スペクトルおよび増感りん光励起スペクトルの同時測定を行い、得られたバンド強度の比較から、項間交差効率に、①メチル基の内部回転に関して項間交差効率は a 準位に比べ e 準位の方が大きい、②骨格振動に関しては面外振動の偶倍音を含む準位では著しく項間交差が加速される、という振動準位依存性の存在を実験的にはじめて見出したことを示した。

4-6 項間交差の回転準位依存性

項間交差効率のモード選択性が回転準位に関しても存在するか否かを明らかにするために、グリオキサール分子について、高分解能けい光励起スペクトルおよび増感りん光励起スペクトルの同時測定を行った。その結果、①項間交差効率には振電準位のみならず回転準位についても選択則が存在する、②特定の振電準位では回転準位の核スピン対称性により一意に項間交差効率の選択性が定まる、などの知見を見いだしたことを示した。

4-7 総括

本章を総括し、孤立分子系の項間交差の研究への本手法の有用性を明示した。

第5章 安息香酸、安息香酸メチルおよびそれら水素結合体の電子状態

5-1 緒言

第5章の概要および構成を簡潔に示した。

5-2 実験

本章に示す実験の概要を示した。

5-3 安息香酸メチルおよび安息香酸メチル水素結合体の増感りん光励起スペクトル

安息香酸単量体および安息香酸メチルは非けい光性でりん光のみを発するため、増感りん光法によりはじめて孤立分子状態で ${}^1(\pi, \pi^*)$ 状態を検出、同定した。また、本実験により安息香酸単量体および安息香酸メチルの構造異性体の存在を確認し、それぞれを同定したことを示した。さらに、発光特性に及ぼす錯体形成の効果を明らかにする目的で、安息香酸メチルと種々のプロトン供与性分子との水素結合体の電子スペクトルを測定し、それらは、けい光もりん光も発し、発光特性の異なる2~3種の水素結合構造異性体が存在することを示した。

5-4 安息香酸単量体の増感りん光励起スペクトル

安息香酸二量体の電子スペクトルを測定し、二量体はけい光もりん光も発することを示した。また、安息香酸とピアセチルの錯体(vdw錯体)の電子スペクトルについては、これまでに述べた錯体とは異なり、りん光のみを示し、けい光は発しないことを見出した。これは、ピアセチルのりん光性の電子状態への分子間エネルギー移動が起こっているためと解釈した。

5-5 カルボン酸化合物の発光特性

けい光スペクトルの解析等により錯体の分子構造を同定し、さらに、発光特性の変化を錯体形成に伴う電子状態の相対的な変化によるものとして解釈した。

5-6 総括

本章の結果を総括した。

第6章 ベンゾフェノンの(n, π^*)電子状態

6-1 緒言

第6章の概要および構成を簡潔に示した。

6-2 実験

本章に示す実験の概要を示した。

6-3 ベンゾフェノンの増感りん光励起スペクトル

ベンゾフェノンの (n, π^*) 電子状態は、光化学反応の観点から関心がもたれているが、非けい光性でかつイオン化ポテンシャルが高いため、LIF や MPI による電子スペクトルの測定は困難であった。本研究ではベンゾフェノンのりん光量子収率が高いことに着目して超音速ジェット中のベンゾフェノンの (n, π^*) 状態を増感りん光励起スペクトル法で測定した。その結果、非常にブロードでほとんど構造を持たなかった従来の常温気相の吸収スペクトルに対して、シャープな振動構造を持つ電子スペクトルを得たことを示した。これらは、基本的に約 60cm^{-1} のプログレッションと約 110cm^{-1} のプログレッションの重ね合わせとして説明できることを示した。

6-4 p-ベンゾフェノンの増感りん光励起スペクトル

フェニル基のパラ位の水素をフッ素で置換した p-ベンゾフェノンの増感りん光励起スペクトルを測定し、スペクトルの基本的な構造がベンゾフェノンと変わらないことから、約 60cm^{-1} のプログレッションを C-Ph のまわりの対称ねじれ振動、 100cm^{-1} のそれを同様に反対称ねじれ振動と帰属した。

6-5 ベンゾフェノンの電子励起状態における振動構造の解析

系に 1 次元調和振動子を仮定し、フランク・コンドン因子を計算することにより、スペクトル構造をシミュレーションした。その結果、 S_1 と S_0 ではねじれ角に 13° のずれが存在することを示した。一方、結晶構造解析結果 (S_0 におけるねじれ角 $\alpha = \beta = 33^\circ$) と、本実験のねじれ振動の力定数の解析結果を用いて、ねじれ振動のポテンシャルを求めた。

6-6 総括

本章の結果を総括した。

第7章 総括

本研究では、非けい光性で低イオン化効率の分子に対しても適用できる新しい分光手段として『超音速ジェット増感りん光分光法』を開発した。

本手法の確立により、これまで全く不可能であった下記の研究に対して実験的なアプローチを拓いたことを示した。

- ① 孤立極低温状態における非けい光性かつ低イオン化効率の分子の電子スペクトルの測定
- ② 状態選択した振電回転準位からの分子内項間交差に関する直接的な知見の獲得
- ③ 分子間錯体形成に伴う種々の電子エネルギー状態の精密で鋭敏な測定

さらに、本手法を α -ジカルボニル化合物、ベンゾフェノン、さらには種々のカルボン酸誘導体に応用し、それぞれの未知の電子状態や分子内緩和過程の新たな実験的知見を見出し、本手法が、分子分光学の研究分野において有力な実験手段であることを立証した。

論文審査の結果の要旨

亀井信一提出の論文は、従来測定が困難であった非けい光性でかつ低イオン化効率分子にも適用し得る新たな超音速ジェット分光法を開発し、これを用いて種々のカルボニル化合物の電子励起状態を研究したもので、7章から構成されている。

第1章序論では、孤立分子の分光研究の手段としての超音速ジェット分光法の現状を概観し、カルボニル化合物をはじめとする非けい光性、低イオン化効率分子に適用できる新しい分光法の開発が急務であることを述べ、第2章において、この要請に答えるものとして“超音速ジェット増感りん光分光法”を提案している。この方法はジェットの下流にりん光増感面を配置し、ジェット中で項間交差によって生じた励起三重状態分子を空間固定させた増感剤との衝突による増感りん光作用を利用して電子スペクトルを得るものである。第3章では、この分光法の実験の詳細について述べ、この分光法が非けい光性、低イオン化効率分子の電子スペクトル測定に極めて有効であることを示している。

第4章では、この分光法を α -ジカルボニル化合物に適用し、極低温孤立分子の $S_1(n, \pi^*) \leftarrow S_0$ スペクトルの測定に初めて成功したことを述べ、得られたスペクトルより、項間交差に顕著な振動モード、核スピン依存性があることを見出し、これについて考察を行っている。第5章では安息香酸、安息香酸メチル及びこれらの水素結合体にこの分光法を適用した結果について述べており、孤立分子状態での $^1(\pi, \pi^*)$ 状態の同定、構造異性体の存在、発光特性について詳しい議論を行っている。さらに、第6章では、この分光法をより大きい多原子分子であるベンゾフェノン分子に拡張し、 $S_1(n, \pi^*) \leftarrow S_0$ スペクトルの顕著な振動構造を見出し、電子励起に伴う分子構造の大きな変化について重要な知見を得ている。第7章は全体の総括である。

以上、亀井信一提出の論文は、超音速ジェット増感りん光分光法を開発し、これを用いて種々のカルボニル化合物の電子スペクトルの測定に初めて成功し、励起分子の静的、動的性質について重要な知見を得たものであり、この分野の研究に大きな貢献をしたものと考えられる。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。よって亀井信一提出の論文は理学博士の学位論文として合格と認める。