

氏名・(本籍)	つち 土	や 屋	ゆう 裕	こ 子
学位の種類	博士(理学)			
学位記番号	理博第1264号			
学位授与年月日	平成4年3月27日			
学位授与の要件	学位規則第4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	質量選別解離分光法によるフルオロベンゼン誘導体の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	安	積
	教	授	佐	藤
	助	教	三	上
	直	彦		

論 文 目 次

- 第1章 序論
- 第2章 実験
- 第3章 ベンゼンカチオンの電子励起状態
- 第4章 1, 3, 5-トリフルオロベンゼンカチオンの電子励起状態
- 第5章 p-ジフルオロベンゼンカチオンの電子励起状態
- 第6章 o-, m-ジフルオロベンゼンカチオンの電子励起状態
- 第7章 フルオロベンゼン誘導体カチオンの蛍光特性
- 第8章 カチオンと中性分子の振電相互作用における類似性
- 第9章 総括

論文内容要旨

第1章 序論

1-1 緒言 近年光化学反応における有望な中間体としてラジカルカチオンが注目されている。しかしながら大多数の多原子分子カチオンは非蛍光性・解離性であるため、蛍光励起法などの従来の分光法では高感度・高分解能で電子励起状態を観測することが出来なかった。そこで本研究は、1) 非蛍光性の多原子分子カチオンの電子励起状態を気相・孤立状態において高感度・高分解能で観測できる分光法を新たに開発する、2) 非蛍光性の多原子分子カチオンの電子励起状態を観測する、という2点を目的とした。実際の実験系としてベンゼンカチオンおよびそのフルオロ誘導体カチオンを選んだ。

1-2 フルオロベンゼン誘導体カチオン フルオロベンゼン誘導体カチオンは、基底状態から3eVのエネルギー領域に結合性軌道間の電子遷移に由来する (π, π) と (σ, π) 励起状態が存在する。 (σ, π) はベンゼン環に置換されたフッ素原子の数が増すごとにper-fluoro効果によって高エネルギー領域に移動するが (π, π) はあまり変化しない。一般的にフルオロベンゼン誘導体カチオンの蛍光特性は (π, π) が最低励起状態のカチオンでは蛍光性、逆に (σ, π) が最低励起状態だと非蛍光性と言われている。そこで本研究では、非蛍光性のベンゼンカチオン、蛍光性の1, 3, 5-トリフルオロベンゼンカチオン(TFB⁺と略す)、 (π, π) と (σ, π) が近接しているため蛍光特性を考える上で中間的存在であるo-, m-, p-ジフルオロベンゼンカチオン(DFB⁺)の電子励起状態を観測することを試みた。更にこれら3種類のカチオンの電子スペクトルを比較することによってそれぞれのカチオンにおける (π, π) 励起状態の性格の違い並びに蛍光特性の差を明らかにすることを試みた。

1-3 カチオンの電子励起状態 芳香族分子のカチオンには低エネルギー領域に結合性軌道間の電子遷移に由来する (π, π) 、 (σ, π) といった電子励起状態が存在する。これらの電子状態は全てスピン多重度が2重項であるため、カチオンの低エネルギー領域における無輻射緩和過程は主に内部転換となる。

第2章 実験

2-1 緒言 本研究で用いた実験方法の概要について述べた。

2-2 2波長共鳴2光子イオン化法(2波長イオン化しきい値法)の原理 カチオンの電子遷移を高感度・高分解能で観測するためには振動状態が選択された基底状態のカチオンを生成することが要求される。この目的のために用いられる2波長共鳴2光子イオン化法の原理並びに実験装置について述べた。

2-3 質量選別解離分光法の原理 非蛍光性のカチオンの電子励起状態を観測するために、高励起状態におけるカチオンの解離を利用した質量選別解離分光法を開発した。以下にその原理を述べる。1) 超音速ジェット中で基底状態のゼロ振動準位に冷却した中性分子を2波

長共鳴 2 光子イオン化法でイオン化し、振動状態が選択された基底状態のカチオンを生成する。2) この親カチオンを波長可変レーザーで電子励起する。3) 励起された親カチオンが解離すれば様々な質量数のフラグメントカチオンが生成する。4) 特定のフラグメントカチオンだけを質量選別してイオン電流として検出する。5) 励起光を波長掃引することでカチオンの電子スペクトルに相当する質量選別解離スペクトルが得られる。フラグメントカチオンをモニターする代わりに電子励起後の解離による親カチオンのイオン電流の減少 (ディップ) をモニターしても同様な電子スペクトルが得られる。この場合は質量選別イオンディップスペクトルと称す。

第 3 章 ベンゼンカチオンの電子励起状態

3-1 序 ベンゼンカチオンは常温気相中並びに低温希ガスマトリックス中で非蛍光性であることが知られている。そこで本研究で開発した質量選別解離分光法で非蛍光性のベンゼンカチオンの電子スペクトルを観測することを試みた。

3-2 質量選別イオンディップスペクトル $S_1 0^0 \leftarrow S_0 6_1$ ホットバンドを利用した 1 波長共鳴 2 光子イオン化でカチオン基底状態のゼロ振動準位 ($D_0 0_0$) に分布したベンゼンカチオンを生成した後、励起光を入射して質量選別イオンディップスペクトルを得た。スペクトル中には、 19000 cm^{-1} 付近から始まるブロードな吸収が観測され、解析の結果基底状態から 1 光子許容な $A_{2u} (\pi, \pi)$ 励起状態と帰属された。これは非蛍光性のベンゼンカチオンの電子遷移が気相・孤立条件で初めて観測された事を示しており、本研究で開発した質量選別解離分光法の有効性が明らかになった。ブロードで振電構造のないスペクトルはベンゼンカチオンの (π, π) で速い内部転換が起きていることを示唆しており、ベンゼンカチオンの非蛍光性と一致している。

3-3 ベンゼンカチオンの解離過程 $A_{2u} (\pi, \pi)$ の励起エネルギーは約 2.4 eV で、C-H, C-C 結合エネルギー (3.7, 4.2 eV) よりも低いために (π, π) でカチオンが直接解離するとは考え難い。このためベンゼンカチオンの解離過程として (π, π) から (σ, π) , D_0 に内部転換をした後に高励起状態 (E_{1u} , $B_{2u} (\sigma, \pi)$) に達して解離する 2 光子解離モデルを考えた。

第 4 章 1, 3, 5-トリフルオロベンゼンカチオンの電子励起状態

4-1 序 質量選別解離分光法はカチオンの解離過程の影響を受けるため、カチオン本来の電子遷移を観測しているか確認しておく必要がある。このため蛍光性の 1, 3, 5-TFB⁺ の電子スペクトルを質量選別解離分光法で観測し、既に観測されている蛍光励起スペクトルと比較してみた。

4-2 2 波長イオン化しきい値スペクトル 最小に $S_1 0^0$ 経由の 2 波長イオン化しきい値スペクトルを超音速ジェット中で観測し、正確な断熱イオン化ポテンシャルを 77703 cm^{-1} と求めた。更にカチオン基底状態の振動構造についての知見を得た。

4-3 質量選別イオンディップスペクトル $S_1 6^1 \leftarrow S_0 0_0$ 遷移を利用した 1 波長共鳴 2 光子イオン化で $D_0 0_0$ に分布した親カチオンを生成した後、励起光を入射して質量選別イオン

ディップスペクトルを得た。スペクトルには 22800 cm^{-1} から高エネルギー領域にかけてシャープな振電構造が現れ、解析の結果 $A_2''(\pi, \pi)$ と帰属できた。シャープな振電構造は (π, π) における内部転換速度が遅いことを示しており、1, 3, 5-TFB⁺の蛍光性と一致する。また解析の結果より、 $A_2''(\pi, \pi)$ とすぐ上に存在する $E'(\sigma, \pi)$ との間に非全対称振動を介した振電相互作用の存在が示唆された。

4-4 1, 3, 5-TFB⁺の解離過程 1, 3, 5-TFB⁺の解離もベンゼンカチオン同様に (π, π) を経由した2光子解離過程と考えられるが、per-fluoro効果で解離性の (σ, π) が高エネルギー領域に移動している。このためスペクトルでバンドが観測されたのは、2光子エネルギーが解離性の励起状態に到達できる0-0バンドよりも約 900 cm^{-1} 高エネルギー領域からであることが判明した。

第5章 p-ジフルオロベンゼンカチオンの電子励起状態

5-1 序 p-DFB⁺は気相中並びに低温希ガスマトリックス中でも非蛍光性であるため同様 (σ, π) が最低励起状態とされていた。そこでp-DFB⁺の電子励起状態を質量選別解離分光法で観測することを試みた。

5-2 2波長イオン化しきい値スペクトル S_1 の様々な振電準位を中間状態として2波長イオン化しきい値スペクトルを観測し、断熱イオン化ポテンシャルの値並びにカチオン基底状態の振動構造についての知見を得た。

5-3, 4 2波長共鳴2光子イオン化で D_00_0 に分布した親カチオンを生成した後、励起光を入射して質量選別イオンディップスペクトルを得た。 スペクトル中には 23754 cm^{-1} から高エネルギー領域にかけて多くのバンドから成る振電構造が現れ、基底状態から1光子許容である $B_{3u}(\pi, \pi)$ と帰属した。一番低波数側に観測された 23754 cm^{-1} の強いバンドは0-0バンドと帰属した。スペクトル中に振電構造を解析するために始状態が異なる電子スペクトルを観測した。その結果 $\nu_{16a}(a_2)$ の振動数が D_0 で 355 cm^{-1} であったものが (π, π) で 199 cm^{-1} と大きく低下することがわかった。この事実により $B_{3u}(\pi, \pi)$ とすぐ上に存在する $B_{3g}(\sigma, \pi)$ との間に $\nu_{16a}(a_2)$ を介した強い振電相互作用が存在することが判明した。更にp-DFB⁺は従来の解釈に反し、非蛍光性なのに (π, π) が最低励起状態であることが本研究により初めて明らかになった。このため、フルオロベンゼン誘導体カチオンの蛍光特性が (π, π) と (σ, π) の相対的位置関係だけで決まるという従来の解釈を再検討する必要がある。

第6章 o-, m-ジフルオロベンゼンカチオンの電子励起状態

6-1 序 o-DFB⁺は気相中並びに低温希ガスマトリックス中でも非蛍光性であるためp-DFB⁺同様 (σ, π) が最低励起状態とされていた。一方m-DFB⁺は微かに蛍光を発するため (σ, π) が最低励起状態と言われていた。そこでこれら2つのカチオンの電子励起状態を観測し、p-DFB⁺と比較することを試みた。

6-2, 3 S_1 の振電構造についての情報は振動状態が選択されたカチオンを生成するために不可欠であるが, o-, m-DFB では詳細な研究がなされていない。そこで超音速ジェット中で蛍光励起スペクトル並びに蛍光スペクトルを観測し, S_1 の振電構造を明らかにした。また2波長イオン化しきい値スペクトルを観測し, カチオン基底状態の振動構造についても明らかにした。

6-4, 5 m-DFB⁺において D_00_0 を遷移の始状態とし, 質量選別解離スペクトルを観測した。スペクトル中には 23100 cm^{-1} から 24500 cm^{-1} にかけて多くのバンドから成る振電構造が現れ, 基底状態から1光子許容である $B_1(\pi, \pi)$ と帰属した。一番低波数側に観測された 23169 cm^{-1} の強いバンドは0-0バンドと帰属できた。遷移の始状態が異なる電子スペクトルを観測した結果 m-DFB⁺は $B_1(\pi, \pi)$ とすぐ上に存在する $A_1(\sigma, \pi)$ との間に $\nu_{10b}(b_1)$ を介した強い振電相互作用が存在することが判明した。同様にして o-DFB⁺の質量選別解離スペクトルを観測した結果, o-DFB⁺も非蛍光性であるにもかかわらず (π, π) が最低励起状態であることが判明した。更に $B_1(\pi, \pi)$ とすぐ上に存在する $A_1(\sigma, \pi)$ の間に $\nu_{10a}(b_1)$ を介した振電相互作用が存在することが明らかになった。この様に o-, m-, p-DFB⁺に共通して存在する振電相互作用はこれらのカチオンの非蛍光性との関連を示唆している。

第7章 フルオロベンゼン誘導体カチオンの蛍光特性

従来 (π, π) が最低励起状態であるカチオンは蛍光性, (σ, π) が最低励起状態だと非蛍光性とされていた。ジフルオロベンゼンカチオンはこれに反し非蛍光性なのに (π, π) が最低励起状態であることが本研究ではじめて明らかにされた。ジフルオロベンゼンカチオンが非蛍光性である理由は, 振電相互作用により (π, π) のポテンシャルが変形し, フェルミの黄金則において (π, π) と基底状態の間のフランク・コンドン因子が増大したためと解釈した。この事実よりフルオロベンゼン誘導体カチオンの蛍光特性は, 単に電子状態同士の相対的位置関係で決まらず, 振電相互作用によるポテンシャル変形を考慮して論じなければならないことが判明した。本研究はフルオロベンゼン誘導体カチオンの蛍光特性の解釈に修正を加えたという点で十分意義のあるものと言える。

第8章 カチオンと中性分子の振電相互作用における類似性

カチオンと中性分子は電子状態の対称性が異なる上に電子状態を構成する分子軌道も異なるため本来別の化学種であると言える。ところが本研究により, o-, m-, p-DFB で全く同じ非全対称振動モードがカチオンと中性分子の両方で振電相互作用に関係しているという興味深い事実が得られた。このような類似性はカチオン, 中性分子を構成する分子軌道の間は何等かの関係があるためと考えられ, 今後理論的な解明が期待される。

第9章 総括

第3～第6章で述べた結果と考察を1-1節で掲げた目的に対応させてまとめた。本研究はこれまで未開拓であった非蛍光性の多原子分子カチオンの電子励起状態の分光学的研究という領域を新たに拓らいたものであり、今後さらなる発展が期待される。

論文審査の結果の要旨

土屋裕子提出の論文は気体分子カチオンの電子スペクトルの新しい測定手段として質量選別解離分光法を開発し、これを開いて超音速ジェット中のフルオロベンゼン誘導体のカチオンの電子励起状態を研究したもので、9章から構成されている。

多原子分子カチオンは化学反応における活性種として重要であるにもかかわらず、その電子状態についての知見は非常に乏しいのが現状である。これは分子カチオンが不安定であるのに加えて、分子カチオンが一般に非蛍光性のために蛍光分光法等の高感度分光法を用いることができないことによる。この問題の解決策として、土屋は質量選別解離分光法を提案した。これは、多原子分子カチオンは一般に電子励起状態で解離しやすいという性質を巧みに利用したものであり、カチオンの電子遷移を質量選別した親カチオンのイオン電流の減少、または励起状態で生成した特定質量のフラグメントイオンの電流を検出するという、極めて独創的な発想に基づくものである。この方法をベンゼン誘導体カチオンに適用した結果、この分光法は気体の多原子分子カチオンの電子スペクトルの測定手段として極めて有効であることが示された。

土屋はこの分光法を用いて超音速ジェット中の孤立状態のフルオロベンゼン誘導体カチオンの電子スペクトルを測定し、その詳しい振動解析を行った。o-, m-, p-ジフルオロベンゼン、トリフルオロベンゼンについて詳しい振動解析を行った結果、これらカチオンの最低励起電子状態は (π, π) 状態であり、より高エネルギーに位置する (σ, π) 状態との間に強い振電相互作用が存在することが示された。この振電相互作用によるポテンシャル変形がこれらカチオンの非蛍光性の原因であることが示唆された。

以上、土屋裕子提出の論文は多原子分子イオンの分光学の分野で多大の貢献をしたものであり、これは本人が自立して研究活動を行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、土屋裕子提出の論文は博士（理学）の学位論文として合格と認める。