

## レーザー二重共鳴分光法を用いた溶媒和分子クラスターの構造と振動緩和ダイナミクスの研究

著者	山本 亮介
号	46
学位授与番号	2038
URL	<a href="http://hdl.handle.net/10097/39065">http://hdl.handle.net/10097/39065</a>

氏名・(本籍)	やま もと りょう すけ 山 本 亮 介
学位の種類	博 士 (理 学)
学位記番号	理博第2038号
学位授与年月日	平成15年3月24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	レーザー二重共鳴分光法を用いた溶媒和分子クラスターの構造と振動緩和ダイナミクスの研究
論文審査委員	(主査) 教授 三 上 直 彦 教授 藤 村 勇 一, 伊 藤 攻 助教授 江 幡 孝 之

## 論 文 目 次

- 第1章 序論
- 第2章 方法論
- 第3章 蛍光検出誘導ラマン-紫外二重共鳴分光法によるベンゾニトリルクラスターの振動緩和の研究
- 第4章 蛍光検出誘導ラマン-紫外二重共鳴分光法による分子間振動の研究
- 第5章 誘導ラマン-紫外二重共鳴分光法を用いた芳香族分子2量体の研究  
-ベンゾニトリル-ベンゼンクラスター
- 第6章 赤外-紫外二重共鳴振動分光法を用いたシアノナフタレ水素結合クラスターの構造の研究
- 第7章 紫外-赤外二重共鳴分光法による溶媒和分子クラスターの振動前期解離の研究
- 第8章 総括

## 論 文 内 容 要 旨

### 第1章 序論

分子集団の化学現象を理解する上で、分子間の相互作用を詳細に研究することは非常に重要である。超音速ジェット中に生成する溶媒和分子クラスターは分子間相互作用を分光学的に研究する非常に理想的な系である。この分子クラスターの構造及び光励起後の緩和ダイナミクスの研究に振動分光法は非常に有力な手法である。しかし、サイズ選別の困難性や直接吸収法が適用できないといったことから分子クラスターへの振動分光法の適用は困難であった。最近、誘導ラマン-紫外二重共鳴分光法、赤外-紫外二重共鳴分光法、紫外-赤外二重共鳴分光法というレーザー二重共鳴法の開発により、サイズ選別された分子クラスターの振動スペクトルが観測できるようになってきた。本研究では、この二重共鳴振動分光法を用いることにより、溶媒和分子クラスターの構造と振動緩和ダイナミクスの相関を解明することを目的としている。

## 第2章 方法論

分子クラスターは真空槽中に超音速ジェット法を用いて生成した。電子基底状態の振動スペクトルの測定には、蛍光検出誘導ラマン-紫外二重共鳴分光法と蛍光検出赤外-紫外二重共鳴分光法を用いた。電子励起状態の振動スペクトルの測定には、蛍光検出紫外-赤外二重共鳴分光法を用いた。電子基底状態の振動緩和ダイナミクスの観測には、時間分解誘導ラマンポンプ-紫外プローブ法を用いた。電子励起状態の振動前期解離については、紫外-赤外二重共鳴法で振動励起した後の解離フラグメント蛍光の観測から研究を行った。

### 第3章 蛍光検出誘導ラマン-紫外二重共鳴分光法によるベンズニトリルクラスターの振動緩和の研究

蛍光検出誘導ラマン-紫外二重共鳴分光法を用いてベンズニトリル(Benzonitrile BN)の溶媒和分子クラスターについて電子基底状態の構造と振動緩和ダイナミクスの研究を行った。

構造の決定は、赤外-紫外二重共鳴分光法、高分解能レーザー誘起蛍光(Laser induced fluorescence LIF)スペクトルのバンドの回転輪郭解析、ab initio 分子軌道計算法による安定構造の導出とその振動数解析を組み合わせて行った。1:1クラスターは次の3種類に分類できた。BN分子のベンゼン環の平面内でCN基の横に溶媒分子がつく“Side”構造には、BN-(H<sub>2</sub>O)<sub>1</sub>, BN-(CH<sub>3</sub>OH)<sub>1</sub>, BN 2量体, BN-(CH<sub>3</sub>CN)<sub>1</sub>が相当する。BN分子のCN基のN端に溶媒分子がつく“Linear”構造には、BN-(CHCl<sub>3</sub>)<sub>1</sub>とBN-(CF<sub>3</sub>H)<sub>1</sub>が相当する。BN分子のベンゼン環上に溶媒分子がつく“On-top”構造には、BN-(CCl<sub>4</sub>)<sub>1</sub>とBN-(Ar)<sub>1</sub>が相当する。1:2以上のクラスターは次の2種類の構造に分類できた。BN分子のCN基のN原子からオルト位のCH基のH原子まで水素結合鎖がつながる“Ring”構造には、BN-(H<sub>2</sub>O)<sub>2,3</sub>とBN-(CH<sub>3</sub>OH)<sub>2,3</sub>が相当する。“Shell”構造は溶媒分子がBN分子を取り巻く構造であり、BN-(CHCl<sub>3</sub>)<sub>2,3</sub>とBN-(CF<sub>3</sub>H)<sub>2,3</sub>が相当した。

上記のクラスターに対して、振動ラマンスペクトルへの溶媒効果を研究した。特徴的な例を以下に述べる。一つはBN-(H<sub>2</sub>O)<sub>n=1,3</sub>とBN-(CH<sub>3</sub>OH)<sub>n=1,3</sub>のBN分子のCN伸縮振動( $\nu_{\text{CN}}$ )である。溶媒分子1個目では、低波数シフトを示すが、2個目からは逆に高波数側へとシフトする。これは、“Ring”構造の増大に伴う、CN基の三重結合の $\pi$ 電子からN原子の非結合電子対へと溶媒分子の水素結合サイトの変化に起因することがわかった。もう一つはBN-(CHCl<sub>3</sub>)<sub>n=1,3</sub>のCHCl<sub>3</sub>分子のCH伸縮振動である。2種類のバンドシフトがあり、一つは2-7cm<sup>-1</sup>と小さなシフト、もう一つは11-17cm<sup>-1</sup>と大きなシフトするものである。前者はCN基のN端に結合するCH基、後者はベンゼン環の $\pi$ 電子に結合するCH基と結論した。

誘導ラマンポンプ・紫外光プローブ法を用いて、BNの1:1クラスターの振動緩和ダイナミクスの時間分解観測を行った。BN分子の環呼吸振動 $\nu_{12}$ (~1000cm<sup>-1</sup>)では、“Side”構造クラスターの緩和が他の構造のクラスターよりも速いことが明らかになった。これは、“Side”構造の $\nu_{12}$ では、溶媒分子のついたオルト位のCH基が動くため、分子間振動とのカップリングが大きくなり緩和速度が増大するためと結論した。また、BN-(CHCl<sub>3</sub>)<sub>1</sub>については更に環呼吸振動 $\nu_{11}$ (~760cm<sup>-1</sup>)とC-C-C面内変角振動 $\nu_{6a}$ (~460cm<sup>-1</sup>)の緩和速度を測定できた。その結果、緩和先の状態密度が小さくなるにも関わらず、 $\nu_{12}$ から $\nu_{11}$ 、 $\nu_{6a}$ の順に緩和速度の増大を見出した。これは、BN-(CHCl<sub>3</sub>)<sub>1</sub>が“Linear”構造であるために、分子間軸にあるCN基が変位する分子間振動幅が大きい振動モード程、分子間振動とのカップリングが大きくなり緩和速度が大きくなることを意味していると結論した。

### 第4章 蛍光検出誘導ラマン-紫外二重共鳴分光法による分子間振動の研究

100cm<sup>-1</sup>以下の分子間の低振動モードは、通常の電子遷移を用いた分光法では観測が難しい場合がある。誘導ラマン-紫外二重共鳴分光法を適用して、この低振動な分子間モードを観測し、構造との相関を研究した。

“Ring”構造のBN-(H<sub>2</sub>O)<sub>n=1,3</sub>とBN-(CH<sub>3</sub>OH)<sub>n=1,3</sub>、“Shell”構造のBN-(CHCl<sub>3</sub>)<sub>n=1,3</sub>について観測を行った。BN-(H<sub>2</sub>O)<sub>n=1,3</sub>とBN-(CH<sub>3</sub>OH)<sub>n=1,3</sub>では、最も低振動な分子間振動バンドが溶媒分子数の増加に伴い低波数シ

フトした。ab initio分子軌道計算による振動解析から、このモードはBN分子の面外揺動運動と帰属した。従って、“Ring”構造の増大に伴い環状構造がフレキシブルになることが示された。また、BN-(CHCl<sub>3</sub>)<sub>n=1-3</sub>では、逆に溶媒分子数の増加に伴い、最も低振動な分子間振動バンドが高波数シフトした。このモードもBN分子の面外揺動運動であるが、溶媒分子がベンゼン環上につくため、この運動が阻害されていることが分かった。

代表的な水素結合クラスターである2-ナフトール-(H<sub>2</sub>O)<sub>n</sub>についても分子間振動の観測を行った。n=1と2クラスターでは分子間振動を観測できなかったが、n=3クラスターになって初めて分子間振動バンドを観測することができた。溶媒分子数の増加に伴うラマン強度の増大が示された。

## 第5章 蛍光検出誘導ラマン-紫外二重共鳴分光法を用いた芳香族分子2量体の研究

### - ベンゾニトリル-ベンゼンクラスター -

電子励起状態でエキサイプレックスを示すBN-ベンゼン(Bz)クラスターに誘導ラマン-紫外二重共鳴分光法を適用し、エキサイプレックス形成とクラスター構造との相関を研究した。

0-0励起でエキサイプレックスを形成するBN-(Bz)<sub>1</sub>異性体Aと形成しないBN-(Bz)<sub>1</sub>異性体Bに関して振動ラマンスペクトルの測定を行った。ここで、異性体BではBz側の環呼吸振動バンドが3本に分裂し、10本の分子間ラマンバンドを観測した。この結果、異性体BをBN-(Bz)<sub>3</sub>と再帰属した。

BN-(Bz)<sub>1</sub>の構造はab initio分子軌道計算の安定構造と測定した振動スペクトルから考察を行ったが、決定までは至らなかった。一方、BN-(Bz)<sub>3</sub>の構造は分子間振動のパターンがBz 4量体と類似していることから、Bz 4量体のうちの一つのBz分子がBN分子に置き換わったものと推定した。この構造はリジッドな構造であるため、エキサイプレックス生成が構造に制限されていることがわかった。

## 第6章 赤外-紫外二重共鳴振動分光法を用いたシアノナフタレン水素結合クラスターの構造の研究

1-及び2-シアノナフタレン(1-cyanonaphthalene 1-CNN及び2-cyanonaphthalene 2-CNN)のH<sub>2</sub>OまたはCH<sub>3</sub>OHクラスターの電子基底状態の構造を赤外スペクトルの測定から決定した。

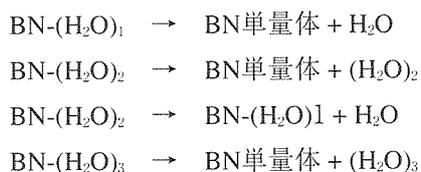
1-CNN-(H<sub>2</sub>O)<sub>n=1-3</sub>では、赤外スペクトルの測定からLIFスペクトル中のクラスターバンドを2種類の異性体に帰属できた。一つは電子遷移が大きく低波数シフトするR異性体、もう一つはわずかに高波数シフトするB異性体である。両者のν<sub>OH</sub>領域の赤外スペクトルは、BN-(H<sub>2</sub>O)<sub>n=1-3</sub>と同様なパターンであるため、両者とも“Ring”構造であると結論した。ab initio分子軌道計算から二つの“Ring”構造を求めることができた。一つは1-CNN分子のCN基からナフタレン環の2位のCH基までH<sub>2</sub>O分子の水素結合鎖がつながる“2-Ring”構造、もう一つは逆にナフタレン環の8位のCH基まで水素結合鎖がつながる“8-Ring”構造である。これらの構造の振動数解析と実測の赤外スペクトルとの比較から、R異性体が“8-Ring”構造、B異性体が“2-Ring”構造と結論した。

1-CNN-(CH<sub>3</sub>OH)<sub>n=1-3</sub>では、1-CNN-(H<sub>2</sub>O)<sub>n=1-3</sub>と同様な2種類の異性体を見いだした。両者のν<sub>OH</sub>領域の赤外スペクトルは、ほぼ1-CNN-(H<sub>2</sub>O)<sub>n=1-3</sub>と同様であるため、“8-Ring”構造と“2-Ring”構造と帰属した。一方、2-CNN-(H<sub>2</sub>O)<sub>n=1-3</sub>でも、赤外スペクトルの測定から2種類の異性体が存在することを明らかにした。両者の赤外スペクトルは1-CNN-(H<sub>2</sub>O)<sub>n=1-3</sub>と同じパターンになり、“Ring”構造であると結論した。

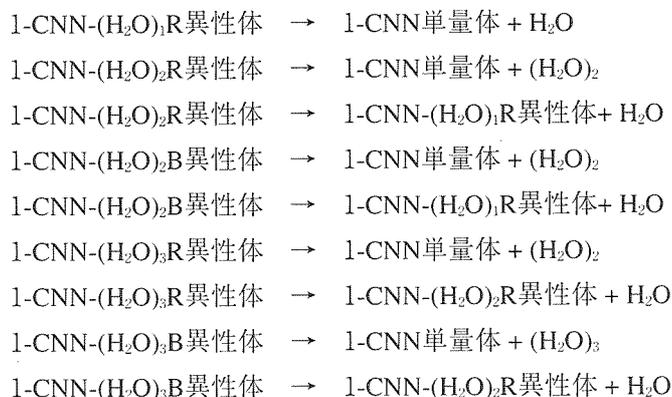
## 第7章 紫外-赤外二重共鳴分光法による溶媒和クラスターの振動前期解離の研究

紫外-赤外紫外二重共鳴分光法を用いて、BN-(H<sub>2</sub>O)<sub>n=1-3</sub>、1-CNN-(H<sub>2</sub>O)<sub>n=1-3</sub>、1-CNN-(CH<sub>3</sub>OH)<sub>n=1-3</sub>、2-CNN-(H<sub>2</sub>O)<sub>n=1-3</sub>のS<sub>1</sub>状態のν<sub>OH</sub>領域の赤外スペクトルを測定した。その結果、S<sub>1</sub>状態でも“Ring”構造であることがわかった。この“Ring”構造クラスターのν<sub>OH</sub>準位を、紫外-赤外紫外二重共鳴法を用いて励起し、解離フラグメント蛍光の観測から、解離経路の決定を行った。以下には、BN及び1-CNNクラスターの結果を記す。

BN-(H<sub>2</sub>O)<sub>n=1-3</sub>で観測した解離経路を示す。



1-CNN-(H<sub>2</sub>O)<sub>n=1-3</sub>で観測した解離経路を示す。



以上の“Ring”構造のクラスターの解離では、解離経路は励起準位のエネルギーが解離エネルギーより大きいかどうかによって支配されている。そのため、単量体フラグメントの生成時には、溶媒分子側はクラスターである必要があることがわかった。また、解離後に溶媒分子の再配向が生じる経路があることが明らかとなった。

## 第8章 総括

二重共鳴振動分光法を用いて、ほぼ全ての分子クラスターの振動準位の観測が可能となった。これらの手法を用いて測定した分子クラスターの振動スペクトルとab initio分子軌道計算による振動数計算を比較することからのクラスター構造決定は、非常に有力な方法であることがわかった。この結果、ベンズニトリルやシアノナフタレンといった基本的な分子でさえも様々なクラスター構造を持つことが明らかになった。また、電子基底状態における振動緩和過程について詳細に研究を行うことができ、緩和過程に対するクラスター形成の役割を明らかにすることができた。一方、励起状態の緩和過程については、解離フラグメントの観測から初めて水素結合クラスターの解離を観測できた。

## 論文審査の結果の要旨

山本亮介提出の本論文は、分子集団の化学現象を分子レベルで理解する目的で、超音速ジェット中に生成する溶媒和分子クラスターをモデルとして、それらの分子間結合構造や振動緩和ダイナミクスについて、レーザー分光学的研究を行ったものである。以下に本研究の主な成果を列挙する。

- 1) ベンズニトリル溶媒和クラスターの電子基底状態における分子間構造の解析を行って、配位する部位が様々な形態を見出すとともに、それらの振動準位を励起した後に起きる振動緩和現象を時間分解解析した。その結果、振動緩和速度の顕著な振動モード依存性を見出し、振動緩和における非調和相互作用の重要性を提唱した。
- 2) 誘導ラマン-紫外レーザー 2重共鳴分光法を開拓して、溶媒和分子クラスターの $100\text{ cm}^{-1}$ 以下の低振動分子間振動モードの観測を行い、クラスター構造に基づいて分子間運動形態を解析した。
- 3) 電子励起状態でエキサイプレックスを形成する芳香族分子 2量体について、蛍光検出誘導ラマン-紫外レーザー 2重共鳴分光法を用いて、それらの分子間構造とエキサイプレックス形成過程との相関を研究した。
- 4) シアノナフタレン水素結合クラスターについて、赤外-紫外レーザー 2重共鳴分光法を用いて、分子間水素結合構造の解析研究を行った。
- 5) ベンズニトリル及びシアノナフタレンの水和クラスターについて、紫外-赤外レーザー 2重共鳴分光法を用いて、電子励起状態における振動前期解離経路の解析し、クラスターサイズによる解離経路の解明を行った。

これらの研究では、比較的小さなサイズの分子クラスターにおいて、様々な形態の分子間構造を分光学的に明らかにして、その形態の特徴と振動緩和ダイナミクスとの相関を明らかにした。また、それらのクラスター構造解析に基づいて、電子励起状態における振動緩和過程を解析して、特に、水素結合クラスターの振動前期解離経路を明らかにした。これらの結果は、いずれも分子クラスターをモデルとした溶媒和現象の分子レベルでの解析として重要な意義を持つものである。

以上のように、本論文は同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していることを示している。従って、山本亮介提出の論文は、博士（理学）の学位論文として合格と認める。