

氏 名	飯 森 俊 文
学位(専攻分野)	博 士 (理 学)
学位記番号	理 博 第 2396 号
学位授与の日付	平成 13 年 9 月 25 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	理学研究科化学専攻
学位論文題目	Laser Spectroscopic Study of Benzene Clusters (ベンゼンクラスターのレーザー分光学的研究)

論文調査委員 (主査) 教授 鷲田 伸明 教授 梶本 興亜 助教授 大島 康裕

論 文 内 容 の 要 旨

芳香族分子の気相クラスターに関する研究は、芳香環が関与する分子間相互作用や有機分子の電子励起状態における動力学的過程を解明する上で有用なシステムと考えられる。中でも最も基本的な芳香族分子であるベンゼンのクラスターは、過去四半世紀にわたって実験・理論の両面で多数の研究が行なわれ、特に、その構造に関して活発な議論が展開されてきた。その結果、2量体については、これまでの分光学的研究から T 字型の構造をもつことが確定され、最近の理論的研究の結果ともよく一致している。しかし、2量体以上については互いに矛盾する結果が報告され、それに対する合理的な説明がなされていないのが現状であった。本申請論文では、レーザーを光源とする分光学的測定によって3量体以上のベンゼンクラスターに関する電子遷移を詳細に研究することによって、上記の矛盾点を解明し、クラスター構造の対称性や励起状態における相互作用を実験的に明らかにしたものである。

実際の実験としては、 C_6H_6 と C_6D_6 の混合試料を用いて2・3量体の正イオンをモニターしながら2波長共鳴2光子イオン化スペクトルを測定し、さらに質量選別紫外・紫外ホールバーニング分光によってスペクトル中に存在する複数の中性クラスターの分離を行なった。その結果、従来の議論の前提となっていた電子遷移に関するクラスターサイズの帰属が、実は誤りであることを見出した。つまり、3量体イオンをモニターしながら測定されたスペクトルは、今までは中性の3量体に帰属されていたが実際は4量体由来のものであり、2量体の異性体と推測されていたスペクトルが3量体のものであることを、 $[(C_6H_6)_m(C_6D_6)_n]^+(n+m=2, 3)$ イオンシグナルの測定から明らかにした。この結果は、3量体以上のベンゼンクラスターでは2光子励起によってイオン化される際に必然的に解離が起こり、1個以上のベンゼンが放出されてより小さなサイズのクラスターイオンとなることを示している。

本申請論文ではさらに、 $[(C_6H_6)_m(C_6D_6)_n]^+$ イオンの前駆体である中性クラスターの種類から、3・4量体ともに、その内部に含まれるベンゼンが等価な環境にあることを明らかにしている。この実験結果は、3量体では C_3 対称性を持つ環状構造が、4量体では S_4 対称性を持つコンパクトな3次元構造が最安定であるという理論的予想と良く一致するものである。さらに、電子遷移に現れる微細なスペクトルの分裂が、このような構造をもつクラスターにおける励起子交換相互作用に由来するとして合理的に説明できることを、摂動論的解析によって示した。相互作用定数や遷移周波数の同位体依存性は単結晶中での値と良い対応関係にあり、相互作用は同一の機構に由来すると考えられた。

以上の電子遷移の再帰属とクラスター構造の決定によって、従来報告されている実験結果(分子内・分子間振動に関する誘導ラマンスペクトルなど)が矛盾なく説明できるようになり、さらに、中性およびイオンクラスターの解離過程に関するデータの再検討から、4・5量体の結合エネルギーを新たに決め直すことができた。この結果をもとに、3量体以上では光イオン化によって完全にクラスターイオンの解離が進行する理由を説明できた。

論文審査の結果の要旨

芳香族分子の気相クラスターに関する研究は、芳香環が関与する分子間相互作用や電子励起状態における動力学的過程を解明する上で有用と考えられる。中でも最も基本的な芳香族分子であるベンゼンのクラスターは、過去四半世紀にわたって、特に構造論的側面から多数の研究が行われてきており、2量体については実験・理論の両面で統一的な描像が得られている。しかし、それ以上のサイズについては互いに矛盾する結果が報告され、それに対する合理的な説明がなされていないのが現状であった。本申請論文は、ベンゼンの3・4量体に関するレーザー分光学的研究によって、上記の矛盾点を解明し、クラスター構造の対称性や励起状態における相互作用を実験的に明らかにしたものである。以下に内容を示す。

申請者は、2波長共鳴2光子イオン化分光ならびに質量選別ホールバーニング分光を適用することにより C_6H_6 と C_6D_6 を含むクラスターの電子遷移を測定し、同位体組成の異なるクラスターのスペクトルを詳細に比較検討した。その結果、3量体イオンをモニターしながら測定したスペクトルは、今までは中性の3量体に帰属されていたが実際は4量体由来のものであり、2量体の異性体と推測されていたスペクトルが3量体のものであることを明らかにした。これは、従来の議論の前提となっていた電子遷移に関するクラスターサイズの帰属が実は誤りであることを示す初めてのデータであり、20年来の定説を覆す重要な発見である。

本申請論文ではさらに、実験的に検出された中性クラスターの種類から、3・4量体ともに、その内部に含まれるベンゼンが等価な環境にあることを明らかにしている。この実験結果は、3量体では C_3 対称性を持つ環状構造が、4量体では S_4 対称性を持つコンパクトな3次元構造が最安定であるという理論的予想と良く一致するものである。また、電子遷移に現れる微細なスペクトルの分裂が、このような構造をもつクラスターにおける励起子交換相互作用に由来するとして合理的に説明できることを、摂動論的解析によって示している。相互作用定数は単結晶中での値と類似であったという結果は、励起子交換の機構を考察する上で重要な知見である。また、同位体置換によって相互作用定数に顕著な変化が認められたことは、励起子交換と振動との結合というクラスターに固有な現象の発現という面で意義深い。

申請者は、以上の電子遷移の再帰属とクラスター構造の決定によって、従来報告されている実験結果が矛盾なく解釈できるようになることを示し、さらに、中性およびイオンクラスターの解離過程に関するデータの再検討から、4・5量体の結合エネルギーを新たに決め直している。この結果をもとに、従来のサイズ帰属にズレが生じた要因、つまり、3量体以上では光イオン化によって完全にクラスターイオンが解離する理由について説明を加えている。

以上、本申請論文は、長年未解決であったベンゼンクラスターに関する分光学的および構造論的問題について統一的な結論を与えたものであり、その業績は高く評価される。よって、博士(理学)の学位論文として十分価値あるものと認められた。

なお、主論文に報告されている研究業績を中心として、これに関連する研究分野について諮問した結果、合格と判定した。