

氏名	みつ い まさ あき 三 井 正 明
学位(専攻分野)	博 士 (理 学)
学位記番号	理 博 第 2252 号
学位授与の日付	平 成 12 年 7 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	理 学 研 究 科 化 学 専 攻
学位論文題目	Solvation structure and nonradiative dynamics of hydrated aromatic clusters (水和芳香族クラスターの溶媒和構造と無輻射過程の研究)
論文調査委員	(主 査) 助教授 大 島 康 裕 教 授 梶 本 興 亜 助教授 寺 嶋 正 秀

論 文 内 容 の 要 旨

分子のエネルギー緩和に対する溶媒効果は、化学反応に関するもっとも重要な研究テーマの1つである。溶媒効果について分子論的描像を確立するためには、溶質-溶媒間の近距離かつ局所的な相互作用（例えば水素結合など）を明確にする必要がある。そこで、特定の相対配向を持った溶質・溶媒分子で構成される有限集合体いわゆる気相分子クラスターが分子間相互作用を理解する上で有用な系として活発な研究の対象とされてきた。しかし、実験的に確定した構造をもとにエネルギー緩和を議論した例はほとんど報告されていないのが現状であった。

本申請論文では、溶液中において無輻射過程（項間交差および内部転換）に顕著な溶媒効果が観測されている芳香族化合物、アクリドンおよびアクリジンの水和クラスターを微視的溶媒効果のモデル系として取り上げ、レーザーを光源とする各種分光法の併用によって、特に溶媒和構造（水素結合ネットワーク）と溶質分子の無輻射過程との相関を系統的に明らかにしている。以下に内容を示す。

アクリドンは複数の極性官能基（C=OとN-H）を有するため多様な溶媒和形態をとりうると期待される。本申請論文では、水和クラスターについて密度汎関数法による分子軌道計算を行ない、1つのサイズ（溶媒数）に対して結合エネルギーがほぼ等しい安定配置が複数存在することを明らかにした。実験的には、蛍光励起測定によって10種以上の水和クラスターについて最低励起1重項状態（ S_1 ）への電子遷移を検出し、さらに質量選別2光子イオン化法を適用して比較的小さなサイズのクラスターについて水和数を確定した。電子遷移のスペクトルシフトは特定のサイズで顕著に増加し、水和構造が段階的に変化することを示唆した。密度汎関数法によるHOMO-LUMO軌道エネルギー差と実測のシフト量との比較から、水和数が3以上になると水分子ユニットがC=OとN-H基を橋渡しする構造が最も安定となることが推定された。

アクリドン水和クラスターの水和構造についてさらに詳細を明らかにするため、蛍光検出紫外・赤外2重共鳴法による赤外スペクトル測定を行った。分子軌道計算の結果との比較から、1) 溶媒数が1や2ではC=Oに水分子が配位すること、2) 溶媒数が3~5では直線的な水素結合で形成された水分子の鎖がC=OとN-H基を橋渡ししていること、3) さらに溶媒数が多くなるとC=OとN-H基を橋渡しする水分子ユニットは3次元的なものになること、が明らかになり、電子遷移シフトから予測された水素結合ネットワークの段階的発展が検証された。また、この結果をもとに水和形態とその安定性との関連について議論されている。

申請論文ではさらに、アクリドン水和クラスターの励起状態におけるエネルギー準位構造と無輻射過程について報告している。まず、3重項経由のイオン化ならびに増感りん光検出によって最低3重項（ T_1 ）状態の励起エネルギーを決定し、また、 S_1 とその近傍に存在する T_2 状態とのカップリングについて情報を得ている。さらに、ピコ秒時間分解蛍光寿命測定によって、単量体では項間交差が高速で進行するのに対して水和クラスターでは著しく抑制されることを明らかにした。特に1~2個の水和での変化が急激であり、水和数の増加につれて項間交差の効果は徐々に減少して水溶液中同様に無視する程度となる。また、水和数が2から3にかけて項間交差が若干加速されるという興味深い現象も見出された。

以上の観測結果は、先に決定したクラスターの水和構造と関連付けて以下のように説明されている。水分子が1および2個付加している場合は、アクリドンのC=O基との間に σ 型の水素結合が形成されているため、(n, π^*)性の T_2 状態は大きく不安定化して S_1 状態よりも高エネルギーとなる。そのため、 S_1 から T_2 への直接的な項間交差は不可能となり、 S_1 から T_2 への間接的な項間交差へと反応機構が「スイッチ」して反応速度が減少する。一方、溶媒数が3以上のクラスターでは水分子はC=O基と π 型の相互作用をしており T_2 状態は大きな不安定化を示さない。このために項間交差速度は一旦増大する。しかし、橋渡し構造では水和数が増大すると S_1 状態が大きく安定化されることになり再び項間交差の抑制が進行する。つまり、無輻射過程に対する溶媒効果は関連する電子状態のエネルギー関係で決定されるが、そのエネルギー変化は水素結合の微視的形態によって大きく影響される。

本申請論文では、アクリジンの水和クラスターについても、赤外スペクトル測定と分子軌道計算との併用によって、その水和構造を決定している。この場合には溶質分子が極性官能基を1つしか有しないためアクリドンとは異なって水和ネットワークの形態変化せず、水和数が1~3のクラスター全てで直鎖状の水分子ユニットがアゾ窒素に水素結合する構造であることが明らかになった。

論文審査の結果の要旨

分子のエネルギー緩和に対する溶媒効果は、化学反応に関するもっとも重要な研究テーマの1つであり、その分子論的描像の確立が望まれている。本申請論文は、溶液中において無輻射過程（項間交差および内部転換）に顕著な溶媒効果が観測されている芳香族化合物であるアクリドンおよびアクリジンの水和クラスターを微視的溶媒効果のモデル系として取り上げ、各種レーザー分光法を駆使することによって、特に溶媒和構造（水素結合ネットワーク）と溶質分子の無輻射過程との相関を系統的に明らかにしたものである。

特定の相対配向を持った溶質・溶媒分子で構成される有限集合体いわゆる気相分子クラスターは、分子間相互作用の微視的解明に有用な系として活発な研究の対象とされてきた。実際これまでに、溶質分子における化学反応やエネルギー緩和が溶媒数によって特徴的に変化する例が多数報告されている。しかし、このような動的過程に関するクラスターサイズ依存性を、実験的に確定した構造をもとに議論した例は殆どない。本申請論文は、以下に示すように「水和構造とエネルギー緩和」の両面から詳細にクラスターを研究したものであり、その意義は大きい。

アクリドンはC=OとN-H基を有するため多様な溶媒和形態をとりうると期待される分子である。申請者は、レーザー多重共鳴法の適用によってサイズを選別して紫外および赤外スペクトルを測定し、さらに密度汎関数法による分子軌道計算を援用することによって、水和クラスターの構造がサイズによって段階的に変化することを明らかにした。つまり、1) 水和数が1や2では水分子はC=O基に配位する、2) 3~5の水和数では直線的な水素結合で形成された水分子の鎖がC=OとN-H基を橋渡ししている、3) さらに水和数が多くなるとC=OとN-H基を橋渡しする水分子のユニットは3次元的なものになる。この結果は、複数の官能基を持つ分子のクラスターについて系統的に水和構造変化を研究した初めての例である。申請者は、この結果をもとに水和形態とその安定性についても議論を加えており、水和クラスターの溶媒和構造に関する一般的傾向を導き出そうとしている。

申請者はさらに、アクリドン水和クラスターの励起状態における無輻射過程について、時間分解蛍光測定や3重項状態の選択的検出をもとに研究を行い、前述の水和構造と明瞭な相関があることを明らかにしている。つまり、単量体では項間交差過程は極めて高速に進行するが水分子1~2個の溶媒和で急激に抑制される。溶媒数が3になると一旦わずかに加速されるが、溶媒数の増加につれて徐々に遅くなり10個程度の水和で水溶液中同様に無視しう程度となる。このような項間交差速度の特徴的な変化は、最低励起1重項状態とそれに近接する3重項状態のエネルギーシフトによって説明される。本研究結果は、水素結合する部位や方向性によりエネルギー関係ひいては無輻射過程が大きく異なることを実験的に明瞭に示したものであり、近距離かつ局所的な分子間相互作用に由来する溶媒効果に対して微視的説明を与えた1つの例といえる。

申請者は、アクリジンの水和クラスターについても、赤外スペクトル測定と分子軌道計算との併用によって、その水和構造を決定している。この場合にはアクリドンとは異なって水和ネットワークの形態変化は観測されず、溶質分子の極性官能基の種類・個数が水和形態を決定することを示す結果であった。

以上、本申請論文は、水和構造という静的性質と溶質分子の無輻射過程という動的機構の相関を有限分子集合体を用いた実験的研究から微視的に明らかにしたものであり、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。