

(論文内容の要旨)

振動エネルギー緩和(VER)は、溶液中の化学反応で最も速い素過程の1つである。一般に時間分解分光実験では、振動励起された溶質分子の振動余剰エネルギーを観測することが多い。しかし、エネルギーの受け手である溶媒分子の並進エネルギーの時間変化を音響過渡回折格子(α TG)法で観測することにより、溶質プローブでは得難い情報が得られる。第1に、溶質プローブでは光学活性モードしか観測できないのに対し、溶媒プローブでは散逸するすべてのエネルギーを検出できる。第2に、エネルギー移動に対するモード依存性が議論できる。実験手法の困難さからこの手法はあまり活用されてこなかったが、本研究では、様々な置換アズレン誘導体に α TG法を適用し、置換基の結合状態や溶媒の種類に応じた振動緩和機構の解明を行った。

α TG測定的光源は、近赤外サブピコ秒パルスレーザー光を、自家製光学パラメトリック増幅器で波長変換することで得た。置換アズレン誘導体のアズレニル基を光励起すると、まずアズレン部分のみが高振動励起された状態が生成する。そこから分子内振動再分配(IVR)過程と分子間振動緩和過程を通して溶媒にエネルギーが散逸していく過程が α TG信号として観測される。溶質分子にはアズレンと1-アルキルアズレン2種、架橋アズレン-アントラセン5種を用いた。ここでは収率の高い合成方法を開発し、誘導体の多くを合成して実験に用いた。溶媒には、1,1,2-トリクロロ-1,2,2-トリフルオロエタン(CFC-113)とアセトニトリル、および超臨界状態のキセノンを用いた。

α TG信号に理論式を非線形最小二乗法で最適化することで、溶媒の並進温度上昇速度定数 k_{temp} を求めた。1-アルキル付加体は全ての溶媒でアズレンより加速された。中でもCFC-113中での加速が著しく、1-ドデシルアズレンは1-エチルアズレンよりも有意に速い。一方、アセトニトリルとキセノン中ではアズレンと比較すると加速されるものの有意なアルキル鎖長依存性は認められなかった。この結果から、全ての溶媒中で有効に鎖長に依存しない加速機構(加速①)と、CFC-113中でみられるような鎖長依存性がある別の加速機構(加速②)があることがわかった。加速①は、鎖長依存性がないことから、アズレニル基近傍からのエネルギー散逸に関連していると考えられる。一方で加速②は、鎖長依存性があることから、アルキル鎖からのエネルギー散逸であると考えられる。加速①に関連して、Gaussian03による非調和振動数の計算をおこない、アルキル鎖を付加することによる非調和性の増大が振動緩和を加速することを明らかにした。

一方、架橋誘導体の溶媒並進温度上昇速度係数 k_{temp} は、CFC-113溶液では、芳香族間距離 D でスケーリングされることが明らかとなった。架橋分子に対して分子動力学計算をおこなったところ、 D に応じて両端の芳香族環の遮蔽効果が変化することで、架橋部分にアクセスできる溶媒分子数が変化し、先に述べた加速②の効果が影響を受けることが明らかとなった。

過渡吸収測定の結果によると架橋体の緩和過程には 0.3ps^{-1} 、 k_{IVR} 、 k_{CET} の3成分が報告され、それぞれ基準振動の時間発展、分子内振動エネルギー再分配、分子間エネルギー散逸と帰属されている。 k_{CET} と k_{temp} を比較すると、キセノン溶液では、 k_{CET} と k_{temp} は誤差の範囲で一致するため、“IVR”過程でのエネルギー散逸は無視できる。一方で、CFC-113溶液の特定の架橋化合物では k_{temp} の方が速くなるため、これまで純粋な分子内過程であると考えられてきたIVR成分が分子間エネルギー移動を伴うことが分かった。

(論文審査の結果の要旨)

藤原洋規氏は、溶液中での振動緩和のメカニズムの解明のため、音響過渡回折格子(α TG)法という溶媒の温度上昇ダイナミクスを観測する特徴的な超高速分光法を活用し、分子内振動エネルギー再分配過程と分子間エネルギー移動過程の競合するシステムにおけるエネルギー緩和に関する研究を行った。

藤原氏は、分子内振動エネルギー再分配過程と分子間の振動エネルギー緩和過程が競合するシステムとしてアズレンとアントラセンがメチレン鎖あるいはエーテル鎖で連結した化合物に着目した。これらの一連の分子群は、すでに他の研究者によって、アズレン基の光励起後のダイナミクスが過渡吸収法を用いて調べられていた。その研究結果によれば、アズレン基を光励起した後、アズレン基に局在化した振動余剰エネルギーがまず分子内振動エネルギー再分配過程をとおしてアントラセン基にエネルギー移動がおこり、その後分子間のエネルギー移動により溶媒分子へと緩和すると解釈されてきた。藤原氏はこの光励起ダイナミクスを、溶媒が振動余剰エネルギーを受け取る速度を観測できる α TG法により測定し、過渡吸収測定の結果と比較することにより、ある溶媒では両者は実際には競合していることを明らかにした。

今回の測定に用いるサンプルは市販されていないので、藤原氏は異なる鎖長のアルキル鎖で連結した一連の化合物の合成をおこなった。文献による手法は非常に収率の悪いものであったが、藤原氏は鈴木カップリングを利用した新しい手法を導入し、反応の収率を上げることに成功し、今回の実験で用いる化合物の大半を合成することに成功した。また測定においては、今回用いるサンプルの溶解度が低いために、レーザーの強度や安定性が要求されるが、藤原氏は光学システムの改良を行い、変換効率のよい光増幅基ならびに微弱な信号強度で測定できるシステムの作成を行い、超臨界キセノンを含む溶媒系での測定に成功した。

その結果、キセノン中で観測される溶媒温度上昇ダイナミクスは溶質のエネルギー散逸過程と同じであり、分子内振動エネルギー再分配過程は分子間エネルギー散逸過程と独立していることがわかった。一方で1,1,2-トリクロロ-1,2,2-トリフルオロエタン(CFC-113)においては、分子内振動再分配と帰属されている時間内で溶媒への振動エネルギー散逸が起こっていることが明らかとなった。またCFC-113溶媒では振動エネルギー緩和がメチレン鎖の鎖長に依存して加速されることを見出しており、CFC-113の低振動ダイナミクスとアルキル鎖長とのカップリングが緩和過程に重要であることを指摘している。さらに、アントラセン基をもたないアルキルアズレンを対象として測定をおこない、アルキル基を付加することが振動緩和を極端に加速することを見出している。この結果に対し、非線形振動を含む電子状態計算をおこない、アルキル基を付加することによる特定のモードの非調和振動係数の増加が緩和過程に重要であることを明らかにした。このように一連のアズレン架橋化合物を用いることで、振動緩和メカニズムに関する研究で貴重な成果を挙げた。

よって、本論文は博士(理学)の学位論文として価値あるものと認める。また、論文内容とそれに関連した事項について試問を行った結果、合格と認めた。