

氏 名	かん 家 令 果
学 位 の 種 類	博 士 (理 学)
学 位 記 番 号	理 博 第 2706 号
学位授与の日付	平成 15 年 9 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	Molecular Spectroscopy in a Strong Electric Field (強電場中における分子分光光学に関する研究)

論文調査委員 (主 査) 助教授 大 島 康 裕 教 授 梶 本 興 亜 教 授 寺 嶋 正 秀

論 文 内 容 の 要 旨

凝縮相中の分子は周辺環境から様々な影響を受ける。この、いわゆる溶媒効果のうちでは、静電的寄与が重要となる場合が多い。本申請論文は、外部電場に対する分子の応答を調べることで静電的溶媒効果を解明する上で有用な手段となり得ると捉え、強電場中での孤立分子の挙動に関する基礎理論の構築を目指したものである。分子内部自由度のうちでは、回転運動が最も電場の影響を受けやすい。つまり、極性分子が強電場下にあり、分子の電気双極子と電場の相互作用が回転エネルギーより大きくなると、分子回転は相互作用ポテンシャル下での振り子のような振動に変化する（この状態を pendular 状態という）。本申請論文では、pendular 状態の物理的な描像を明確にするために理論的考察を行ない、以下の結果を得た。1) 非対称こま分子のハミルトニアンを適当な変数変換した後に電場 $\rightarrow\infty$ で0に収束するパラメーターを用いて展開し、pendular 極限でのエネルギー準位式を導出した。固有状態は、2次元非等方調和振動の量子数によって記述できることを示した。2) 電場中に存在する分子に対応する空間対称群を構築し、エネルギー準位や波動関数の対称性を議論して遷移選択則を導いた。3) 対称こま分子と非対称こま分子の pendular 状態に対する近似的な遷移選択則と遷移強度を解析的に導出した。4) 対称こま分子と非対称こま分子に対して、エネルギー準位やスペクトルに関するモデル計算をおこない、量子数の低い準位に対して非常に良い近似になっていることを確認した。5) pendular 極限での波動関数を基底に用いてスペクトルをシミュレーションする方法を開発し、従来法よりも計算精度やスペクトル帰属上で優れていることを示した。

さらに、理論的考察に対応した実験的研究を行なうため、直流均一電場中で pendular 状態にある分子に対する蛍光励起スペクトル測定装置を新たに製作した。ログウスキー型と呼ばれる端部の電界強度がほぼ一定となるように設計された電極を用いることによって放電を抑制し、最大200kV/cmの均一電場中での分光測定が可能となった。まず、9-シアノアントラセンの蛍光励起スペクトルを様々な電場強度下で測定し、スペクトルが電場強度の増大と共に大きく変化し、励起光の偏光の向きにも大きく依存することを見出した。実測のスペクトルの基本的な特徴は、前述のエネルギー準位の近似式や遷移の選択則を用いて簡潔に説明することができた。また、前述5)の方法を用いてスペクトルの定量的な解析も行なった。さらに、pendular 状態分光の応用として、クマリン153の S_1 - S_0 遷移における電気双極子の変化($\Delta\mu$)を測定した。 S_1 - S_0 オリジンバンドの電場強度依存性から、孤立系では $\Delta\mu=7.1\pm0.4$ Dであることが分かった。C153は蛍光プローブとして広く用いられており、 $\Delta\mu$ の大きさは溶液中での様々な実験法で測定されてきたが、測定値は手法によって大きく異なっていた。今回決定された $\Delta\mu$ の値は、溶液における測定結果や理論計算に対する参照値として重要性を持つと考えられる。

論 文 審 査 の 結 果 の 要 旨

外場によって分子の内部量子状態や運動を制御しようとする試みは、近年急速に活発化している。本申請論文は、強電場中での孤立分子の挙動に関する分光学的研究を報告したものであり、このような一連の試みの1つとして挙げられる。ここで、外部電場に対する孤立分子の応答を、凝縮相中における様々な溶媒効果のうちで静電的寄与のみを抽出したモデルと捉

えており、従来にない独自の視点から研究を立案している。外部電場中の孤立分子を溶媒効果と関連付けて研究する上では、理論・実験の両面で解決すべき問題点がある。本申請論文では、以下に述べるようにこれらの問題点の克服に取り組み成果を挙げている。

理論的問題点は、分子の内部自由度のうちで最も電場の影響を受けやすい回転運動に関するものである。分子の電気双極子と電場との相互作用が回転エネルギーより大きくなると、分子回転は相互作用ポテンシャル下での振り子のような振動に変化する（この状態を pendular 状態という）。強電場下分子の挙動解明には pendular 状態についての物理的描像を確立することが不可欠だが、従来の研究では一般の対称性の低い分子に関しては不明確なままであった。本申請論文では、非対称こま分子に関して pendular 極限（電場 $\rightarrow\infty$ ）でのエネルギー準位解析解を初めて導出し、固有状態が2次元非等方調和振動の量子数によって記述できることを示した。また、電場中での分子に関する群論的考察から一般の遷移選択則を導き、さらに pendular 極限における遷移強度を解析的に導出した。これらの結果の妥当性をエネルギー準位やスペクトルに関するモデル計算により検証し、任意の対称性の分子について pendular 極限における挙動に関する基礎理論を確立している。

実験上の問題点は、溶媒効果に匹敵するためには極めて強い外部電場を加える必要があることである。本申請論文では、直流均一電場中の pendular 状態分子に対する蛍光励起スペクトル測定装置を新たに製作し、ロゴウスキー型と呼ばれる放電が起り難い形状の電極を用いることによって最大200kV/cmの電場中での分光測定を可能とした。現在の最大値は電源の性能で制限されており、将来的な改良により極性の低い溶媒と同程度の電場が達成可能と期待される。この装置を用いて、9-シアノアントラセンの蛍光励起スペクトルを様々な電場強度下で測定し、実測のスペクトルの基本的な特徴が前述のエネルギー準位式や遷移選択則を用いて簡潔に説明しうることを確認した。さらに、クマリン153の S_1 - S_0 遷移におけるオリジバンドの電場強度依存性の測定から、電子励起による電気双極子の変化を 7.1 ± 0.4 Dと決定した。C153は蛍光プローブとして広く用いられており、双極子変化の大きさは溶液中での様々な実験法で測定されてきたが、測定値は手法によって大きく異なっていた。今回決定された値は、溶液における測定結果や理論計算に対する参照値となるものであり、その重要性は大きい。

以上、本申請論文は、気相分光学から凝縮相の多様な現象へアプローチする研究として、これまで多数報告されてきた気相クラスターを用いた手法とは全く独立で相補的な方法論の基礎を形成するものであり、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試問した結果、合格と判定した。