

氏 名	曾 越 宣 仁
学位(専攻分野)	博 士 (理 学)
学 位 記 番 号	理 博 第 2320 号
学位授与の日付	平 成 13 年 3 月 23 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	Photolysis of Ethyl Iodides and Rotational Motion of C ₆₀ as Studied by High-Resolution Infrared Spectroscopy in Combination with the Solid Parahydrogen Matrix-Isolation Method (固体パラ水素マトリックス分離法を用いたヨウ化エチルの光解離および C ₆₀ の回転運動の高分解能赤外分光による研究)
論文調査委員	(主 査) 助教授 百 瀬 孝 昌 教 授 梶 本 興 亜 教 授 鷲 田 伸 明

論 文 内 容 の 要 旨

本研究では、量子固体の一つとして知られている固体パラ水素を媒質として用い、その中に捕捉した分子の赤外分光観測を行うことによって、分子の反応性や運動状態に関する研究を行った。固体パラ水素 ($p\text{-H}_2$) をマトリックス分光法の媒質として用いることの利点は次の(a), (b)の2点である:(a)「かご効果」が非常に小さい。(b)高分解能分光が可能である。これらの利点によりマトリックス内での分子の *in situ* の光解離や、分子の回転といったダイナミクスを直接分光的に観測することが可能となる。このような観点から固体 $p\text{-H}_2$ 中のヨウ化エチルの光解離、および C₆₀ の回転運動について研究を行った。

(I) ヨウ化エチルの光解離反応に関する研究

ヨウ化エチル (C₂H₅I) はヨウ化メチルについて単純なヨウ化アルキルであるが、メチル基がエチル基に変わるだけで予期した以上に種々の光誘起反応が起こる。本研究では C₂H₅I/ $p\text{-H}_2$ および C₂H₅I/ $p\text{-H}_2$ について系統的に実験を行い、モノマーおよびダイマーの関与する光励起初期反応とその後続反応を明らかにした。C₂H₅I を $p\text{-H}_2$ に捕捉して 253.7nm の光を照射し、赤外吸収を測定すると・C₂H₅、CH₂=CH₂、C₂H₆、HI が生成することを明らかにした。このうち CH₂=CH₂ は高波数と低波数の2つの吸収成分からなる。さらに照射を止めて 5K で数時間放置または 9K まで試料を昇温すると、・C₂H₅ および CH₂=CH₂ はトンネル効果による化学反応を引き起こすことを見いだした。C₂H₅I/ $p\text{-H}_2$ 系でも同様の実験を行ったところ、・C₂D₅、CD₂=CD₂、C₂D₆、DI、・I が生成し、かつ CD₂=CD₂ の吸収は 3 ~ 4 種類の成分に分けられることを明らかにした。ここで重要な結果は重水素置換した系では H と D が混合した炭化水素は全く生成しなかった点である。これらのデータを総合的に解析することにより、系の反応機構に関して次のような結論を得た。(i)単離したヨウ化エチルを光励起すると通常予想される C-I 結合の解離も起こるが、一部のヨウ化エチルからはヨウ化水素の分子脱離も平行して進行する。(ii)2量体のヨウ化エチルは(i)とは異なり励起により I₂ 分子を生成する協奏反応が進行する。同時に生成する2分子のエチルラジカルは、反応障壁の無いラジカル同士が再結合してブタンになる反応は起こらず、水素原子1個を授受する不均化反応によりエチレンとエタンを生成する。(iii)エチレンの赤外吸収に数種の成分があることを見いだし、これが・I、I₂、DI、C₂D₆ と緩やかな電荷移動錯体を形成したエチレンのものであると同定し、その吸収強度の時間変化からエチレンがいくつかの反応経路から生成する事を明らかにした。一方で、エチルラジカルの赤外振動吸収スペクトルを詳細に検討し、これまでの報告とは異なるいくつかの振動遷移の同定をおこなった。

(II) C₆₀ の回転運動に関する研究

代表的なフラーレン類である C₆₀ は回転定数 B が 0.0028cm^{-1} であり現在までの報告では回転準位まで分離した分光情報は得られていない。固体 $p\text{-H}_2$ はその量子性により捕捉分子に乱されずに均一な結晶構造を維持でき、かつ水素分子は希ガスと同様不活性であり分子間の相互作用は極めて小さいことが従来の研究で示されてきた。C₆₀ は I_h というほぼ球状の

高い対称性を持ち、固体 $p\text{-H}_2$ の 6 個のサイトを置換することにより結晶内に捕捉することができるため、固体 $p\text{-H}_2$ に捕捉された C_{60} はほぼ自由な回転子として振る舞うと考えらる。そのため固体 $p\text{-H}_2$ 中に C_{60} を捕捉して高分解能な振動回転スペクトルを観測できることが期待できる。このことを目的として実験を行い、さらに ^{12}C の Boson-Exchange Symmetry Restriction を考慮した 2.5, 5K での C_{60} の回転準位の占有分布について新規に計算を行った。計算からは基底状態の C_{60} は $J=0, 6, 10, 12, \dots$ ととびとびの準位にだけに存在でき、許容な振動回転遷移は特徴的なパターンを示すことが予測された。実験結果と理論的予測を照合することにより、大部分の C_{60} 分子は固体 $p\text{-H}_2$ 中で回転していないが、その一部は量子化された回転状態を持つことを明らかにした。一方、実験結果の詳細な検討により C_{60} を含む固体 $p\text{-H}_2$ 結晶は 2.5K と 5.0K の間での fcc $\rightarrow$ hcp の相転移が抑制される事を見いだし、 C_{60} が捕捉されることにより固体水素の fcc 相が安定化することを明らかにした。また、同時に C_{60} によって誘起された固体 $p\text{-H}_2$ の新たな吸収を観測し、 C_{60} の電場によってまわりの水素分子上に双極子が誘起され赤外許容となるメカニズムを提案した。

論文審査の結果の要旨

分子を低温固相中に捕捉して分光するマトリックス分離分光法は、不安定分子種を長時間捕捉できることや、反応のその場観測ができるなどの利点のため、昔から多くの研究者らによって用いられてきた。これまでの研究では、ネオンやアルゴンなどの希ガス媒質が用いられていたが、本研究では、量子固体の一つとして知られる固体パラ水素を媒質に用いている。もっとも軽い分子からなる固体パラ水素は、零点振動が大きいために媒質が柔らかく、その結果通常の希ガスマトリックスで問題となる「かご効果」が非常に小さいという特徴を持つ。また、媒質の状態密度が低いために、励起状態の寿命が長くなり、その結果高分解能分光が可能となる利点を持つ。申請者は以上の利点を持つ固体パラ水素に注目して、その中のヨウ化エチルの光解離、および C_{60} の回転運動について分光学的研究を行ない、マトリックス内での分子の *in situ* の光解離や、分子の回転といったダイナミクスに関して、新たな知見を得た。

ヨウ化エチルの光解離反応の系では、モノマーおよびダイマーの関与する種々の光誘起反応を詳細に検討した。まず、モノマーでは 1 光子光励起で HI とエチレンが生成する過程が高い効率で起こっていることを初めて明らかにした。一方、ダイマーの関与する反応では、一般に想像されるブタンが生成する過程は観測誤差範囲で全く起こったおらず、その代わり、水素原子がラジカル間で移動してエチレンとエタンができる不均化反応が起こることを明らかにした。気相の実験では観測の困難さなどからこれまでダイマーから沃素分子が生成することは明らかにされていたが、炭化水素側がどのような反応をしているか明らかにされていなかった。この点に関して、申請者は初めて一定の結論を得た。これはマトリックス分光法がその場観測が可能である利点と、固体パラ水素がケージ効果に邪魔されない媒質であるという利点を最大限に活用した成果であり、本研究手法を持ってのみ明らかにできたものであるといえる。この成果は一般のハロゲン化アルキルの多量体の関与する反応の一つの基礎を与えるものとして、重要なものである。

一方、固体パラ水素中に捕捉した C_{60} の回転運動の研究では、観測した C_{60} の吸収を見ながら単離条件を探ることにより、従来の報告よりもより鋭い線幅をもつ C_{60} の赤外吸収を得ることに成功した。そのスペクトル形状の温度変化、および分子の対称性から許される赤外遷移の吸収強度の検討などから、固体内の C_{60} の回転運動に関して、一部が量子化された回転運動を行っている初めての証拠を得た。一方、 C_{60} を含む固体 $p\text{-H}_2$ 結晶は 2.5K と 5.0K の間での fcc $\rightarrow$ hcp の相転移が抑制される事を明らかにし、 C_{60} が捕捉されることによって結晶の安定性が変わることも明らかにした。

以上、申請者の研究は、量子固体の特性を生かして、その中に捕捉した分子の反応性や運動状態に関して新たな知見を得ており、その成果は物理化学およびその周辺分野に大きな貢献をしたといえる。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。

本論文および参考論文に報告されている研究業績を中心として、これに関連した研究分野について口頭試問した結果、合格と認めた。