

論文審査の要旨及び担当者

論文題名

フェムト秒時間分解近赤外吸収分光法で研究した溶液中における芳香族化合物の光イオン化機構

論文審査の要旨

①論文の概要

通常分子では、正の電荷をもつ陽子の総数と負の電荷をもつ電子の総数が等しい。ゆえに、電気的な中性を保っている。この中性の分子から1個あるいは複数個の電子が解離すると、もともとの分子は正イオン（ラジカルカチオン）となる。電気的に中性の親分子から正イオンと電子が生じる「イオン化」の過程はもっとも基本的な化学反応の一つであり、学術的に重要な研究対象である。

溶液中におけるイオン化は、親分子と正イオン、および電子以外に周囲の溶媒分子も重要な役割を果たす複雑な現象である。現代においてもその機構について未解明の問題が多くある。イオン化は溶液中に放射線が入射したときに起こる主要な現象の一つであるために、放射線化学における主要な研究課題であり続けている。放射線によるイオン化を対象とする

「パルスラジオリシス」の実験による研究の結果が多く報告されている。一方で、イオン化の機構を研究する際には、パルスレーザーを利用して分子を利用する「光イオン化」を観察する方法がある。光イオン化では、親分子に与えられるエネルギーが放射線によるイオン化に比べて小さく、放射線照射のときに生じる2次電子が発生しない。このため、光イオン化の実験ではイオン化に伴う現象をより単純化できるという利点がある。

溶液中での化学反応を再現するために多く用いられる手法は、「分子動力学」計算である。この方法では、反応分子および生成分子の運動を古典的に取り扱って、たとえば数フェムト秒ごとに分子の動きを計算して、化学反応の進行を再現しようとする。しかし、この方法を溶液中でのイオン化に適用しようとする、正イオンと電子が生成してから両者が再結合する、あるいは熱平衡に達するまでにナノ秒の時間領域まで計算することもある。関与する分子の数も多い。この計算には膨大な計算機資源が必要である。さらに、イオン化で生じた電子を古典的な分子動力学計算で取り扱うには限界がある。このような事情から、溶液中でのイオン化過程を理論および計算をもとに議論することは、挑戦的な課題となっている。

学位申請者は、溶液中におけるイオン化に興味をもち、その機構について議論するためにフェムト秒光パルスを用いた光イオン化の実験を行った。特に、親分子への光照射による電

子の解離とその溶媒和の過程を実測することを実験の主要な目的とした。

これまでに、アセトニトリルなどの極性溶媒中での芳香族分子の光イオン化を対象とした分光実験において正イオンによる信号が光照射後数十ピコ秒後に遅れて観測されることが1990年代後半から複数のグループによって報告されていた。光イオン化において電子の解離に時間遅れが見られることは説明が難しい実験結果であり、この結果は驚きをもって受け止められていた。申請者は、正イオン生成の遅れの原因を解明することをめざして、イオン化の際に正イオンと同時に生成する電子に注目して、電子を検出するための分光実験を企画した。申請者は、アセトニトリル中での溶媒和電子が電子吸収を示す近赤外領域でフェムト秒時間分解吸収スペクトルを測定して電子の挙動を観測して、溶液中での光イオン化の機構を解明することをめざした。

本学位論文は6章から成る。各章の題目は、第1章「序」、第2章「実験方法」、第3章「フェムト秒時間分解近赤外吸収分光法で観測した *trans*-スチルベンのラジカルカチオンの生成に伴う電子放出過程」、第4章「フェムト秒時間分解近赤外吸収分光法で観測したビフェニルの光イオン化とそれに伴うエネルギー分配」、第5章「フェムト秒時間分解近赤外吸収異方性測定で評価した芳香族の光イオン化に伴う電子放出」、第6章「結論」である。

第1章の序論で、申請者は本論文が対象とする現象および論文の構成について解説している。1-1節の「溶液中の光イオン化過程」では、気相と溶液中を比較しつつイオン化過程について論じている。溶液中のイオン化では、正イオンと電子の対再結合の確率が溶媒による遮蔽の大きさによって大きく異なっており、その確率を判断するときに Onsager 距離がよい指標になることを指摘した。1-2節の「溶媒和電子」では、溶液中に放出された電子が熱平衡に達して溶媒和電子が形成される現象についてのこれまでの研究について説明している。1-3節の「研究の目的と内容」では、本博士論文の主題と論文の構成について述べている。

第2章では、申請者は自らが用いた主要な実験手段である「フェムト秒時間分解近赤外吸収分光法」と「ピコ秒時間分解ラマン分光法」について解説している。これらの分光測定をするための装置は市販されておらず、申請者は独自の実験装置を用いた。2-1節ではフェムト秒時間分解近赤外吸収分光計の構成と測定原理について説明している。パルス幅約 100 fs のチタンサファイア再生増幅器の出力と InGaAs のアレイ検出器を利用することで波長 900 から 1550 nm の近赤外領域における時間分解吸収測定を実現した。2-2節では時間原点の決定について述べている。光学材料や試料の屈折率には波長分散があるので、波長 900 から 1400 nm の近赤外領域でもそれぞれの波長でポンプ光とプローブ光が試料に同時に到達する時間が異なる。光カー効果を利用すると各波長での時間原点を効率的に決定できる。2-3節ではピコ秒時間分解ラマン分光計の構成とその性能の評価について説明している。

第3章では、申請者は *trans*-スチルベンの光イオン化に伴う溶液中への電子の放出を時間分解測定した実験の結果を示して、その結果をもとにイオン化の機構について議論した。3-1節はこの章の主題についての序論を述べた。まず極性溶媒中での芳香族分子の光照射によるラジカルカチオンの生成に関するこれまでの研究について詳しく解説している。続いて、芳香族分子の中である *trans*-スチルベンが光によって電子励起されたときに示す光化学反応について説明している。アセトニトリル中での溶媒和電子の特性について主に分光学的観点から論

じている。3-2 節ではこの章での研究のために用いられた実験の方法を解説している。3-3 節では実験の結果を提示している。定常吸収スペクトル，フェムト秒時間分解近赤外吸収スペクトル，時間分解吸収スペクトルのポンプ光強度依存性の測定，時間分解吸収スペクトルのグローバル解析のそれぞれについて，その結果を詳細に説明している。アセトニトリル溶液中の *trans*-スチルベンに 300 nm のフェムト秒光パルス照射したときに近赤外領域に現れる過渡吸収帯の中で溶媒和電子に起因するものを特定して，その信号強度がポンプ光強度の 2 乗に比例することを報告している。時間分解近赤外吸収スペクトルのグローバル解析の結果をもとに，アセトニトリル溶液中での *trans*-スチルベンの 2 光子イオン化では 0.28 ± 0.01 ps で電子に由来する信号が立ち上がることを示している。3-4 節では，前節の実験結果をもとに光イオン化の機構について論じている。申請者の実験によって，*trans*-スチルベンの 2 光子光イオン化では装置の応答時間内に電子が放出されていることが明らかになった。既報では，光イオン化に伴って *trans*-スチルベンラジカルカチオンの信号が 17, 24, あるいは 38 ps で立ち上がると報告されていた。しかし，光イオン化は光照射に対してほぼ即時的に起こっていることになる。申請者は，この電子とラジカルカチオンの生成時間の不一致を説明するために新たなモデルを提出した。親分子の 2 光子励起状態からイオン化した直後には，電子状態および振動状態の両方あるいはその一方が励起状態にあるラジカルカチオンが生成する。その励起状態が数十ピコ秒の時定数で緩和して，観測可能なラジカルカチオン基底状態が生成する。このように考えることで電子とラジカルカチオンとの双方についての実験の結果を矛盾なく説明できる。申請者は 3-5 節でこの章の結論をまとめた。

第 4 章では，申請者はビフェニルの光イオン化に伴う溶液中への電子の放出を時間分解測定した実験の結果を示して，イオン化の際のエネルギー分配に注目しながらイオン化の機構について議論した。4-1 節の序論では，ビフェニルの光イオン化に関するこれまでの研究について解説するとともに，光イオン化と余剰エネルギーの関係について論じている。4-2 節ではフェムト秒時間分解近赤外吸収分光法とピコ秒時間分解ラマン分光法の実験について簡潔に述べた。4-3 節では実験の結果を提示している。アセトニトリル溶液中のビフェニルを 300 nm のポンプ光で光励起したときのピコ秒時間分解ラマンスペクトルでは， 1338 cm^{-1} のラマンバンドが時間経過とともに高波数シフトした。その時定数は 10 ± 3 ps であった。フェムト秒時間分解近赤外吸収スペクトルでは，1400 nm 付近に電子に由来する吸収帯を観測した。電子の生成時の時定数は 0.33 ± 0.04 ps だった。ポンプ光の強度依存性の測定から，ビフェニルの光イオン化は 2 光子励起状態を経由することが明らかになった。ポンプ光の波長を掃引した実験から，イオン化の閾値が 6.73 から 7.31 eV の範囲にあると推定した。4-4 節では前節で示した実験の結果について考察している。まず，ビフェニルラジカルカチオンと電子とで減衰の時定数が異なることから，アセトニトリル二量体アニオン生成の可能性について論じている。次に，ビフェニルではラジカルカチオンの生成に 10 ± 3 ps を要すると報告されていることを指摘して，電子の生成の時定数 0.33 ps との違いについて詳細に議論している。ビフェニルのラジカルカチオンが余剰エネルギーの 9 割以上を受け取っている場合はラジカルの電子励起状態である D_n 状態が最初に生成して，その後 10 ps の時定数で基底状態である D_0 状態に緩和する過程が起こることを指摘して，この解釈によって申請者の得た実験の結果と既報の結果が

矛盾なく説明されると述べた。申請者は4-5節でこの章の結論をまとめた。

第5章では、申請者は光イオン化によって放出された電子のフェムト秒時間分解赤外吸収スペクトルの偏光測定の結果について報告して、その結果に基づいて溶媒和電子の構造およびエネルギーの緩和について議論している。5-1節の序論では、溶媒和電子の構造に関するこれまでの研究についてまとめて、申請者が議論する課題を提示している。5-2節では、吸収スペクトルの偏光測定について簡潔に述べている。5-3節では、時間分解近赤外吸収スペクトルの偏光測定の結果と、その結果から得られた吸収異方性の波長および時間依存性を示している。実験の結果は、装置の応答時間である200 fs以内に電子の遷移モーメントの向きがランダムに配向したことを示している。5-4節では、得られた実験の結果について考察している。アセトニトリル中での電子の電気易動度をもとに電子と溶媒分子との衝突頻度を見積り、電子の運動の記憶が溶媒分子との1回の衝突で失われることを示唆している。申請者は5-5節でこの章の結論をまとめた。

第6章では、申請者は博士論文全体を要約して、その結論を述べている。溶液中での光イオン化が電子と正イオンおよび溶媒分子が関わる興味深い現象であることを改めて指摘するとともに、本論文で報告した数々の実験によって極性溶媒中における芳香族分子の光イオン化の機構についての新たなモデルを提案できたことを述べている。

②審査の方法

論文審査担当者3名が提出された当該学位論文を書面で審査した。その後、令和4年2月14日午後3時から同4時まで博士論文公聴会をオンラインで開催して、学位申請者の発表とその後の質疑応答を通じて当該学位論文の内容を改めて審査した。引き続き、上記3名の論文審査担当者と学位申請者による審査会を学習院大学南7号館4階会議室で開催し、学位論文の内容についてさらに詳細な質疑応答による口頭試問を行った。

③内容の評価

学位申請者は、溶液中における光イオン化の現象に注目した。光イオン化は最も基本的な化学反応の一つであり、その機構を解明することは重要でありかつ興味深い問題である。申請者は、この問題について議論するために、高速の時間分解分光測定を用いて多くの新しい実験を行った。これらの実験は、2種類の芳香族分子の光イオン化において電子が数百フェムト秒で放出されることを示していた。申請者は、実験の結果をもとに極性溶媒中における芳香族分子の光イオン化についての新たなモデルを提案した。申請者は、光イオン化において正イオンの信号が数十ピコ秒遅れて立ち上がるという未解決の問題に対して合理的な説明を与えることになった学術的価値の高い研究を行った。本論文では、申請者の設定した問題とその背景、実験の方法と結果、および結果の解釈について詳細に述べられている。

本研究は申請者の豊富な実験に支えられている。申請者が報告しているのは先端的な分光実験の成果であり、このような研究は申請者が高度な実験技術をもつことで初めて実現したことにも注目すべきである。

④結論

本学位論文は、博士（理学）の学位を授与するに相応しい内容をもった論文であり、論文審査に合格したと認める。

論文審査主査 岩田 耕一 教授
河野 淳也 教授
齊藤 結花 教授