

論文審査の結果の要旨

氏名 齊藤結花

本論文は、新しい分子分光手法である偏光分解 CARS (Coherent Anti-Stokes Raman Scattering) 分光法の開発と、その液体・溶液中の分子構造とダイナミクス研究への応用を主題として、6章から構成されている。第1章では導入として、ラマン散乱の偏光解消度の定義、CARS を用いたその精密測定の原理、液体・溶液中の分子構造研究における偏光解消度測定の意義が述べられている。第2章には、偏光分解 CARS 法の理論的基盤が短くまとめられている。第3章は実験装置の記述に充てられており、レーザー光源、試料系、検出系の記述に加えて、本研究における高い精度での偏光解消度測定を可能にしている検光子角度の較正法が詳しく述べられている。第4章では、シクロヘキサンと 1,2-ジクロロエタンを標準試料として、開発された測定システムの精度に関する性能評価がなされている。シクロヘキサンの2つの偏光解消バンドについては、測定誤差 (± 0.002) の範囲内で理論値 0.75 と一致する結果が得られた。また、全対称振動に帰属されている 1,2-ジクロロエタンの2つのバンドについて、従来 0.75 と報告されていた偏光解消度が、僅かではあるが有意に 0.75 より小さく、帰属と矛盾しないことを明らかにした。これらの結果から、本論文に述べられている装置を用いれば、偏光解消を ± 0.002 の測定誤差で極めて正確に測定できることが示された。この精度は、自発ラマン散乱を用いた従来の方法に比べて1桁以上高い。第5章では、偏光分解 CARS 法の水溶液中のイオン対形成ダイナミクス研究への応用が述べられている。従来、濃厚水溶液中の硫酸イオンとマグネシウムイオンは、強いイオン・イオン相互作用によりイオン対を形成すると考えられていた。本論文では、偏光分解 CARS 測定の結果から、このイオン対の形成が極めて短い時間（硫酸イオンの振動位相緩和時間に比べて短い時間）でのみ起こることが示唆されている。第6章では、分子回転に由来する CARS 感受率の平行成分と垂直成分のバンド幅の差が、偏光分解 CARS 測定にどのように影響するかが、実験結果をもとに議論されている。

本論文において提出者は、これまでは不可能であった測定誤差 ± 0.002 という高い精度で偏光解消度を測定できる新しい装置を開発し、その性能を評価した。また開発した装置を応用して、水溶液中での動的なイオン対形成と

いう新しい概念につながる重要な知見を得た。これらの業績は独創性に富み、また精密に実行された実験と的確な理論解析に基づいており、極めて高く評価される。

本論文第4章は、Journal of Raman Spectroscopy 誌に公表済み（石橋孝章、濱口宏夫との共著）であり、第5章は Chemical Physics Letters 誌に投稿中（濱口宏夫との共著）であるが、論文提出者が主体となって実験および解析を行っており、その寄与が十分であるので、学位論文の一部とすることに何ら問題はないと判断する。

以上の理由から、論文提出者齊藤結花に博士（理学）の学位を授与することが適当であると認める。