

審査の結果の要旨

論文提出者氏名 由井宏治

本論文は、物質が強いレーザー電場によってプラズマに相転移するような励起条件下での水の誘導ラマン散乱(Stimulated Raman Scattering)の異常増強現象の発見と、その機構の考察、そして増強現象の溶液化学への応用について述べたものである。このような強いレーザー電場と物質の相互作用は、核融合等のプラズマ物理、高輝度X線発生、レーザー加工技術、レーザー医療等の分野で長年研究がなされているが、物質、特に溶液との相互作用はまだ十分には開拓されていない領域である。本論文では、この領域の基礎科学、応用技術に焦点を当て、新規な非線形光学現象の発見とその溶液化学への具体的な応用について以下の3章に大別して論じている。

第1章では、本研究の端緒となる強励起条件下での水の誘導ラマン散乱光の増強現象の発見について述べられている。具体的には水中に強いレーザーパルス光を適切なエネルギー密度で集光照射し、固体微粒子の選択的プラズマ化を誘起している際、微粒子のプラズマ化に伴い、溶媒である水分子のOH伸縮振動領域の誘導ラマン散乱(SRS)が過渡的に異常増強する現象を見出した。時間分解分光測定から、SRS光はプラズマへ相転移する直前、まだ液相にある段階で平均として約40ピコ秒、過渡的に増強していることをつきとめた。一方、水を含む液体について、強い光によってプラズマへ相転移する機構そのもの自体もまだよく分かっておらず、特に液相からプラズマ相への相転移に至るピコ秒からナノ秒における現象についてはほとんど未解明である。本研究では、上記の増強SRSがこの時間領域で放射されている点、また水のOH伸縮振動領域のスペクトルが水の微視的構造(水素結合環境)を鋭敏に反映することに着目し、増強SRSの時間分解スペクトルを詳細に検討した結果、水が高圧氷中におかれたような状態を経由してプラズマに相転移することを見いだした。

第2章では、上記のSRSの過渡異常増強の機構を考察している。申請者は上記現象で重要な相転移初期のピコ秒の時間領域に焦点をあて、ピコ秒時間領域でのより精密な実験系を組み、時間分解計測した。その結果、後方SRS中に、前方SRS中には見られなかった特徴的なピークを見いだした。得られたピークは水中における電子—水相互作用に由来するものと帰属された。水中に溶けた電子は1962年に分光学的に検知されたが、水中で電子と相互作用する水分子の振動スペクトルは40年間得られていなかった。電子と相互作用する水分子の振動スペクトルは、電子の水和の問題や、水中での電子移動反応、とりわけ生体中でのエネルギー移動等の問題に重要な情報をもたらすため、本研究が初の振動スペクトルを与えたことが特筆される。この点に関しては、次章でより詳しく検討されている。SRSの増強といった観点から興味深い点としては、電子との相互作用に起因するピークが通常の水分子に由来するピークに比べて、強度的に圧倒的に大きいことであった。このことから、過渡的な異常増強の機構について、強いレーザーパルスによって水中に多量に生成した電子が、水分子の非線形分極率を増強しているものと考察した。

第3章では、過渡増強SRS現象の溶液化学への応用、具体的には、電子やアルコール分子の水和の問題、不均一系における水の構造分析、有機溶媒系への応用の4項目について述べられている。本研究で観測された過渡増強SRSスペクトルは、水の微視的環境に鋭敏なOH伸縮振動領域で観測されるため、水や水溶液の微視的構造や分子レベルでの相互作用について新たな情報が得られることが期待できる。まず、水中における電子—水分子相互作用について温度依存性、同位体効果を調べることで、水中では少なくとも2種類の区別できる水分子—電子相互作用が存在することを明らかにした。次に、重

要な溶液でありながら、まだ熱力学的特性や微視的構造に謎の多いアルコール水溶液の微視的水和環境の解明に本現象を適用した。具体的には水の部分モル分率が急激な低下を示すエタノールの希薄溶液(1-3mol%)に着目し考察した。その結果、通常の水に比べて、弱い水素結合の減少が観測された。一方、理論的に予測されているような、氷状の構造の形成については観測されなかった。スペクトルの変化から、エタノール分子の OH 基が、水素結合ネットワークの欠陥構造に入り込み、氷状構造に頼らずに柔軟に補強することで、水分子の部分モル体積の減少を引き起こしていることが示唆された。また疎水基についてはネットワークが作る空洞構造に収納されていると考えた。比較的小さなアルコール分子の水和では、ネットワークの欠陥構造と、水分子の水素結合の作るネットワーク構造による空洞が、重要な働きをしていることが示唆された。自然界の至るところで水和現象は重要な役割を果たしているが、水和に関して、欠陥構造の補強と水素結合ネットワークがつくる空洞構造の役割について焦点をあてているところが新しい点である。さらに本手法を空気・水界面にも適用し、界面特有の水構造を反映するスペクトルの取得に成功している。固体と水の界面や、気体と水の界面といった、不均一な環境における水の微視的構造の理解は、基礎科学的・応用面でも大変重要な知見を与える。そのため電気化学や触媒化学、大気化学や環境化学といった様々な分野で精力的に研究がなされている。通常、界面領域の水の構造を議論する際は和周波発生法が用いられるが、その測定には IR レーザーが必要であり、かつスペクトルの取得に最低でも数分かかる。一方、本現象を適用した際、界面領域固有の水分子の振動スペクトルを、励起 1 パルス分(0.1 秒)で取得でき、かつ非常に強いスペクトルを得られることから、今後、新しい界面分光法としての応用が期待される。他にも本現象を有機溶媒にも適用し、高励起状態間の分子間相互作用に基づく SRS 増強現象見いだしている。有機溶媒分子間の相互作用の研究は化学反応の理解の上で欠かせないが、高励起状態にある有機分子間の相互作用は未開拓の領域であり、本研究は新しい切り口を与えている。

以上、本論文は強いレーザー電場と物質の相互作用、特に未開拓な領域であった溶液との相互作用に光をあて、その結果、水分子の SRS の過渡的異常増強現象の発見、およびその分光学的応用について論じたものである。さらにこれまで詳細が不明であった光誘起相転移についてピコ秒の時間領域で新たな知見を与えた。また増強された SRS を用いて、水中での電子-水分子相互作用や、アルコールの微視的構造、空気/水界面といった不均一な溶液環境における水構造といった溶液化学上の重要な課題にとりくみ、それぞれにおいて新しい知見を与えた。レーザーを用いた強い励起条件下における化学は、新しい反応場としての応用、物質のレーザー加工等、レーザー医療等、応用的側面としても重要な課題であり、かつ発生した過渡種の化学・物性は基礎科学的にも興味深く、本研究は萌芽的・開拓的な研究成果を与えている。

以上のことから、本論文は工学博士の学位にふさわしい内容をもつものと判断した。