

## 論文審査の結果の要旨

氏名 廣瀬 靖

本論文は液体中の分子のフェムト秒 ( $10^{-15}$  秒) ~ピコ秒 ( $10^{-12}$  秒) といった超高速時間領域におけるダイナミクスを取り扱ったものである。特に、界面やナノ空間といった空間的に不均一な領域で観測される溶媒分子の特異的なダイナミクスに注目し、いくつかの新しい計測手法を開発・提案している。また、これらの手法を用いることで従来の手法では観測することが困難であった現象を明らかにした。

本論文は全体で 6 章から構成される。第 1 章では研究背景として、界面・ナノ空間領域に存在する液体分子の超高速ダイナミクスとその計測手法の現状を概観し、本研究で開発を行った 3 つの計測手法 (超高速過渡レンズ (ultrafast transient lens: UTL) 法、全反射 UTL 法、界面コヒーレント振動分光法) とそれぞれの手法が測定対象とする物理現象について簡単に説明を行っている。

第 2 章では液体中の化学反応に伴う溶媒分子のダイナミクスの測定に取り組んでいる。溶液の屈折率変化を数百フェムト秒の時間分解能で測定する UTL 法を溶質分子の状態変化を測定する過渡吸収法を組み合わせた新しい方法論を提案した。有効性を確認するために、これらの手法をアルコール溶液中におけるアゾベンゼン誘導体分子の光異性化反応のダイナミクス測定に適用した。その結果、アゾベンゼン分子の光励起状態の生成に伴うアルコール分子の数百フェムト秒時間スケールの溶媒和ダイナミクスを観測することに成功した。一方で、従来用いられてきた溶液反応ダイナミクスの測定法ではこのようなダイナミクスは検出されず、溶液反応ダイナミクス測定における UTL 法の有用性が示された。

第 3 章では第 2 章において提案した UTL 法と過渡吸収法を用いた計測手法をナノ空間領域に閉じ込められた溶液のダイナミクス測定に展開している。内部の水相の大きさをコントロールすることができる AOT 逆ミセルを測定試料とし、ナノ空間の大きさの減少に伴う水分子のダイナミクス変化を明らかにすることを目的として色素分子の光励起緩和ダイナミクスの測定を行った。その結果、予想に反して、UTL 信号に色素分子のダイナミクスからも水分子のダイナミクスからも説明することができない信号成分が含まれることを見出した。そこで、色素分子と逆ミセルを形成する界面活性剤 (AOT) 分子との相互作用を検討した。緩和過程に伴って逆ミセルの構造が変化するモデルを提案することで、UTL 信号と逆ミセルの大きさの関係を定性的に説明することに成功した。以上から、

ミセル・逆ミセルやベシクルといった分子集合体からなるナノ空間中の化学反応では、従来あまり考慮されることがなかった、ナノ空間を構成する分子のダイナミクスも考慮する必要があることが示された。

第4章では、液体の界面領域における化学反応ダイナミクスを測定することを目的として、全反射分光法と UTL 法を組み合わせた全反射 UTL 法の開発に取り組んでいる。従来の全反射分光法で用いられてきたプローブ光を界面に対して垂直に入射する光学系ではなく、プローブ光を励起光と同軸にして界面に入射する同軸全反射光学配置を提案し、石英/水界面における色素分子の光励起緩和反応の測定を行った。その結果、静電的相互作用によって界面に吸着した色素分子の緩和ダイナミクスを観測することに成功した。また、界面への吸着に伴って緩和過程が強く阻害されることを確認した。全反射 UTL 法は時間分解吸収法の適用が困難な固/液界面系における無輻射ダイナミクスの測定手法としても有用である。また、将来的には固/液界面だけでなく液/液界面系への適用も期待される。

第5章では、現在有効な測定手法がない液体界面における分子の並進・回転や分子間振動といった運動を観測するための新たな計測法の開発に取り組んでいる。コヒーレント振動分光法と第二高調波発生法を組み合わせた界面コヒーレント振動分光法を着想し、測定装置を開発した。はじめに半導体表面の格子振動モードの測定を行い、界面領域の低波数振動スペクトル測定が可能であることを確認した。次に、空気/水界面における色素分子の回転運動の観測を試みた。過渡格子光学配置を用いることで装置の感度を大幅に向上させることに成功し、色素分子の電子系の応答を観測することに成功したが、ノイズの影響によって目的とする分子運動を観測することはできなかった。そこで装置のノイズ源を検討し、S/N 比を改善するための改良の指針を示した。

第6章では全体の結果を総括し、今後期待される展望について述べている。

上記の様に、本論文では界面・ナノ空間領域における液体の超高速ダイナミクスの新たな計測手法を開発・提案し、従来の手法では観測が困難であった現象を明らかにした。従って、本論文は博士（科学）の学位を授与できると認める。