

論文審査の結果の要旨

論文提出者氏名 奥瑞希

6員環構造を持つ一連の芳香族分子は、化学の広い分野で基本的な重要性を持つ。そのため、その幾何学的構造や電子状態などが様々な物理化学的手法で研究されている。電子基底状態や寿命の長い電子励起状態の構造は、比較的容易に決定できるが、本質的に回転構造が分離できないような短寿命の高励起状態やイオン状態の構造決定は困難である。このような状態に対して振動構造を明確に分離した質の良いスペクトルを観測することができればフランクコンドン解析により構造を決定することができる。本論文では、基本的な芳香族分子の一つであるピラジンを取りあげ、エネルギー分解能の高い光電子分光法を駆使することにより、Rydberg 状態と、カチオン状態の構造をフランクコンドン解析により決定した。

論文は全体で7章からなる。第1章は一般的な導入に当てられている。ここではピラジンの電子状態が説明されるとともに、この分子に関する過去の研究経過、本研究の意義がまとめられている。第2章は実験装置の説明に当てられている。本研究で用いた共鳴多光子イオン化法、光電子画像観測法に対する概説に続き、実際に使用した装置の説明が与えられている。ピラジンの Rydberg 状態の構造決定に必要なスペクトルの観測に用いた共鳴多光子イオン化分光装置と、光電子画像観測装置、カチオン状態の構造決定に必要なスペクトルの観測に用いた高分解能光電子分光装置について詳しい説明がなされている。特に S/N 比の良くない信号を積算し、精密な解析に耐えうるだけのデータを得るための工夫について触れられている。

第3章は、実験結果の解析に利用した分子軌道計算についてまとめられている。フランクコンドン解析には、分子の振動モードに関する詳細なデータが必要である。そのため、実験データでは不足する部分を分子軌道計算で補っている。また、その妥当性を既存の実験データとの比較で確認している。

第4章は、ピコ秒レーザーを用いた(2+1)光子共鳴イオン化スペクトル

と、光電子画像観測の結果が説明されている。ともに、Rydberg 状態の情報を含むスペクトルが得られる実験手法である。なかでも画像観測からは、Rydberg 状態とカチオン状態の構造が異なることを示すデータを得ている。また、共鳴イオン化スペクトルからは、Rydberg 状態の構造に関するデータが得られる。観測したスペクトルと、個々のピークの帰属について詳しく説明されている。

第5章は、高分解能の光電子スペクトルの観測について説明されている。本研究では、ジェット冷却されたピラジンの高分解能光電子スペクトルを取ることができ、個々の振動バンドが明確に分離されて観測された。その結果、フランクコンドン解析により、カチオン状態の構造を精度良く決定することができるだけの詳細なデータを得ることができている。

第6は、観測されたスペクトルをもとに実行したフランクコンドン解析について記述されている。まず、フランクコンドン解析の前提となる、多原子分子の基準振動解析について概観した後、多原子分子のフランクコンドン因子の一般式を与えている。これに基づき、第3章で説明された分子軌道計算の結果を援用することにより、Rydberg 状態とカチオン状態の構造を、電子基底状態の構造を基準に決定した。特に、6a モードと 8a モードの振動が活性であることから Rydberg 状態とカチオン状態では、ともに基底状態に比べ、CN 結合長が短くなり、CC 結合長が伸びていることを定量的に明らかにしている。また、Rydberg 状態とカチオン状態でわずかに構造が異なることを明確に示した。

第7章は、本研究で明らかになった結果がまとめられている。また、励起状態のダイナミクスに関する興味深い問題の存在が示唆されている。

このように、本研究はピラジン分子を様々な光電子分光法で観測し、励起状態とイオン状態の構造の詳細を明らかにしたもので、その学術的な価値は極めて高いと評価できる。特に、これまで明確な実験データが存在しないことから、極めて簡単な分子を除いて、分子のカチオン状態と Rydberg 状態の構造はほぼ等しいものとして議論が行われてきていた。基本的な芳香族分子の一つであるピラジンに対して、これらの状態間で構造が異なることを明らかにした意義は大きい。なお、これらの研究結果は、理化学研究所主任研究員鈴木俊法氏との共同研究であるが、いずれも提出者が主体となり実験、解析、考察を行ったものであり、論文提出者の寄与が十分であると判断した。

よって本審査委員会は、博士（学術）の学位を授与するにふさわしいものと認定する。