

論文審査の結果の要旨

氏名 藪本 宗士

本論文は、高性能時間分解近・中赤外分光装置の開発と、その応用、とくに芳香族カルボニル化合物の低エネルギー励起三重項状態の観測と、光化学反応機構解明への応用について記述されており、全7章から構成される。

第1章では、芳香族カルボニル化合物の光還元反応機構解明の鍵である低エネルギー励起三重項状態の観測が、既存の分光法では困難であり、この目的のために時間分解近・中赤外分光法が有用であることが述べられている。また、既存の装置の問題点と、その解決策が挙げられている。

第2章は実験についてであり、開発した時間分解近・中赤外分光装置の詳細及びその性能評価について述べられている。波数分解能 8 cm^{-1} において吸光度差 5×10^{-6} 以下の検出下限、1200 Hz の繰り返し速度、11000 までをカバーする広範なスペクトル測定領域を達成した。

第3章では、時間分解赤外分光法の有用性の一例として、ベンゾフェノンの光還元反応を、光励起から最終生成物の生成までを追跡した結果を述べている。 T_1 状態ベンゾフェノン及びケチルラジカルの赤外スペクトルが初めて得られた。

第4章では T_1 状態ベンゾフェノンの赤外スペクトルについてさらに詳細に扱っている。中赤外から近赤外領域へと続く非常に幅広な $T-T$ 吸収バンドが発見された。これにより、時間分解赤外分光法が、これまでの研究で用いられてきた分光法では観測が困難であった低エネルギー励起三重項状態の観測方法として有用であることが示された。

第5章では、アセトフェノン類を主とする芳香族カルボニル化合物の励起三重項状態の観測と、光化学反応活性の置換基効果が議論されている。観測されたアセトフェノン類の時間分解赤外スペクトルの置換基依存性と、光還元反応速度の置換基依存性を関連させて考察することで、 $n\pi^*$ 、 $\pi\pi^*$ 状態間に熱平衡が達成されているというモデルを提唱した。本モデルにより時間分解赤外スペクトルの溶媒依存性や温度依存性がうまく説明できることが示されている。

第6章では、 T_1 状態アセトフェノン類の赤外振動スペクトルについて述べている。アセトフェノン及びその4'-メチル置換体では振動バンドが消失することがわかり、これは $n\pi^*$

と $\pi\pi^*$ 状態の接近によると推論し、熱平衡の存在を支持するものと論じている。第7章は、以上の研究成果のまとめである。

本研究により、時間分解近・中赤外分光装置の性能が大幅に向上され、さらに、低エネルギー励起三重項状態の新しい観測方法として、その有用性が示された。今回取り扱われた芳香族カルボニル化合物は光化学のプロトタイプとして重要であり、その光化学反応機構に関して従来の定説を覆し得る新たな実験的証拠を呈示した本論文の業績は高く評価できる。

本論文第4章は *Chemical Physics Letters* 誌に公表済み（瀨口宏夫、佐藤伸との共著）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、論文提出者藪本宗士に博士（理学）の学位を授与することが適当であると認める。