

論文審査の結果の要旨

氏名 島田林太郎

本論文は、溶液中における溶質-溶媒相互作用を研究するためのハイパーラマン分光装置の開発と、その応用について記述しており、全7章から構成される。

第1章では導入として、本研究の目的が溶媒効果を分子レベルで理解することであり、この目的のために溶質の近傍にある溶媒や、溶質-溶媒相互作用の直接観測が重要であることが述べられている。また、既存の手法において溶質と相互作用している溶媒分子のみを選択的に検出することが困難であることを踏まえ、新規の手法としてハイパーラマン散乱に基づいた分光法が提案されている。

第2章では、開発された顕微ハイパーラマン分光装置の詳細及び溶液中の測定において溶質による信号光の再吸収の補正の方法について述べられている。第3章では、顕微ハイパーラマン分光の応用例として、全トランス- β -カロテン微結晶を空間分解測定した結果とその考察が述べられている。赤外線吸収スペクトル及びラマンスペクトルとの比較から、ハイパーラマン散乱により β -カロテンの赤外活性振動が観測されていることが確認された。さらにハイパーラマンバンドによる微結晶の可視化像構成により、空間分解能が焦点面内方向で $0.5\ \mu\text{m}$ 、深さ方向で $1.4\ \mu\text{m}$ であることが示された。これは赤外顕微鏡で同じ振動バンドの可視化像を作製した場合に比べ一桁高い空間分解能である。

第4章では、顕微ハイパーラマン分光法の開発の過程で論文提出者が発見した溶液中のハイパーラマン散乱強度の新奇な増強効果について述べられている。種々の溶媒に溶解した全トランス- β -カロテン溶液のハイパーラマンスペクトルには溶媒依存を示すバンドが新たに出現し、それらが溶媒の赤外吸収振動バンドとよく一致すること、純溶媒のハイパーラマン散乱ではこのようなバンドが観測されないことが示された。これらの結果から、 β -カロテンが溶液中に存在することにより溶媒のハイパーラマン散乱が増強されたと考えられることが述べられている。さらに、この増強効果の溶質依存性の測定により、溶質分子が中心対称を持つ場合に増強が起こりうることが示された。

第5章では、溶媒のハイパーラマン散乱の増強の機構についての理論的考察が述べられている。

既存の共鳴ハイパーラマン散乱の理論を拡張し、溶質の超分極率に近傍溶媒分子との分子間相互作用をあらわに取り込むことにより近傍溶媒分子のハイパーラマン散乱が溶質分子の電子状態に共鳴し増強される機構が提案されている。本現象を用いることにより、溶質近傍溶媒のみを選択的に検出する新たな分光法の可能性が論じられている。

第6章では、溶媒のハイパーラマン散乱の増強の励起波長依存性を観測した結果と、その結果を第5章にて提案された理論を用いて定量的に解析した考察が述べられている。溶質由来のバンドと増強された溶媒由来のバンドは良く似た励起波長依存性を与えたため溶質の電子状態に共鳴していることが確かめられた。また、これら励起波長依存性を提案された理論式を用いて同時によく近似できることが示されたため、本論文で提案された分子間振電相互作用モデルの妥当性が述べられている。溶液中における溶質-溶媒相互作用(溶媒効果)を定量的に評価・解析する際に分子間振電相互作用というモデルを用いる可能性が論じられている。第7章は以上の研究成果のまとめである。

本研究により、ハイパーラマン散乱を高速に取得する新規手法が開発され、溶媒-溶質相互作用を直接観測可能にする新たな現象とその機構が明らかになった。ハイパーラマン散乱を用いて溶質近傍の溶媒分子を直接観測する本手法は独創性が高く、凝縮相の研究において、顕微分光、時間分解分光などの発展的な研究への応用が期待される。さらに、本研究で行ったように、溶媒-溶質相互作用を分子間振電相互作用というモデルを通して研究することは溶媒効果を分子論的に理解する上での新しいアプローチになると考えられる。このような新規の観測手法とその有用性を呈示した本論文の業績は高く評価できる。

本論文第2章の一部と第3章は Optics Letters 誌に公表済み(加納英明、濱口宏夫と共著)、第4章と第5章は Journal of Raman spectroscopy の速報1編、Journal of Chemical Physics の論文として公表済み(加納英明、濱口宏夫と共著)、第2章の一部と第6章は Journal of Chemical Physics の論文として公表済み(濱口宏夫と共著)である。これらのいずれにおいても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、論文提出者島田林太郎に博士(理学)の学位を授与することが適当であると認める。