

論文審査の結果の要旨

氏名 三木 弘子

本論文は、ピコ秒時間分解分光法による溶液中における *trans*-スチルベンの光イオン化初期過程の解明について記述されており、全 6 章から構成される。

第 1 章では導入として、本研究の目的が溶液中の *trans*-スチルベンの光イオン化機構の理解にあり、そのためにピコ秒時間分解吸収およびラマン分光法を用いることが述べられている。*trans*-スチルベンは光化学反応の代表的なモデル分子であるにも関わらず、光イオン化機構の初期過程は未だ不明な点が多い。凝縮層における光イオン化反応の総合的な理解のために、光励起直後に生成する化学種についての構造、動的挙動の知見を得ることの重要性が述べられている。

第 2 章では、本研究に用いた装置と試料系について述べられている。ポンププローブ法によるピコ秒時間分解吸収およびラマン分光法装置をさまざまな励起波長を用いて測定に使用した。また、高粘度のイオン液体の液膜ジェットの実成に初めて成功し、分光測定に適用した。照射による副生成物の蓄積を抑制することにより、スペクトルの S/N の向上したことが示された。

第 3 章では、アセトニトリル中の *trans*-スチルベンの光イオン化について述べられている。ピコ秒時間分解吸収およびラマンスペクトル中に新しいバンドを発見し、バンド強度の時間挙動の解析により、ラジカルカチオンの前駆体と帰属した。前駆体のラマンスペクトルの取得に成功し、ラジカルカチオンと非常に近い構造を持つ化学種であることを示した。前駆体の帰属として光励起により生成した電子がまだ近傍で対として存在している状態のラジカルカチオンである可能性が示唆された。アセトニトリル中のラジカルカチオンの生成の初期過程として前駆体を経る 2 段階の光イオン化機構が提案された。

第 4 章では、イオン環境下での *trans*-スチルベンの光イオン化について述べられている。イオン環境は、カチオン、アニオンのみから構成され、常温で液体であるイオン液体を溶媒として用いることにより実現された。イオン液体中での光イオン化を初めて観測し、アセトニトリル中と同様の前駆体のバンドを過渡吸収および過渡ラマンスペクトル中に見出した。イオン環境下でのイオン化機構は、アセトニトリル中と同様に前駆体を経ることが示された。

第 5 章では、無極性溶媒中での *trans*-スチルベンの光イオン化について述べられている。ヘプタン中では、ラジカルカチオンは観測されなかったが、ラジカルカチオンの前駆体のバンドは吸収およびラマンスペクトル中で観測された。ラマンスペクトルの比較により極性溶媒と無極性溶媒において観測される前駆体は、同じ化学種であることが示された。また、励起後 100 ps を経るころには、極性溶媒中では従来知られていたラジカルカチオンの

生成が確認されることに対し、無極性溶媒中では前駆体のままで存在し続けることが明らかとなった。以上の結果より、溶液中の trans-スチルベンの光イオン化機構として、極性、無極性溶媒ともに電子とラジカルカチオンが対の状態である前駆体を経る生成機構が提案されている。前駆体のその後の挙動が極性、無極性により異なることが、溶媒和の関与との関連について論じられている。

第 6 章は以上の研究成果のまとめである。

本研究により、溶液中の trans-スチルベンの光イオン化について、前駆体の存在が初めて実験的に明らかとなり、前駆体を経由する 2 段階光イオン化機構が提案された。前駆体の挙動に溶媒の極性依存性を見いだしたことは、前駆体と溶媒との相互作用がその後の光イオン化反応の機構を制御している可能性を示唆しており、これまで詳細が不明であった溶液中における光イオン化反応の溶媒極性依存性の発現する機構を解明する新たな手がかりとなり得る。本研究で明らかになったイオン対前駆体の存在や 2 段階光イオン化機構は、溶媒とイオンの相互作用についての本質的な理解を深める新たなモデルを提案する。このような新規反応機構の提案とその科学的意義を提示した本論文の内容は高く評価できる。

本論文第 3 章の主要部分は、**Chemical Physics Letters** 誌に受理済み、公表予定（吉田匡佑、川手千枝子、島田林太郎、高屋智久、岩田耕一、濱口宏夫との共著）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、論文提出者三木弘子に博士（理学）の学位を授与することが適切であると認める。