

論文審査の結果の要旨

氏名 松 崎 維 信

本論文は、ヘテロダイン検出振動和周波発生を用いた気液界面の新たな分光手法の開発およびスペクトル解析の基礎となる理論の展開に関する研究成果をまとめたものであり、全 7 章から構成されている。

第 1 章は本論文全体の序論である。ヘテロダイン検出振動和周波発生分光法は 2 次の非線形感受率の測定によって界面分子の配向と振動構造に関する情報を得ることのできる手法であり、種々の現象が生起する場である界面について分子レベルの知見を得る上で、極めて有効な研究手法である。一方で、本論文の背景として、この新しい強力な界面分光手法が気液界面に生成する短寿命過渡種の時間分解ポンプ-プローブ観測に未だ適用されていなかったこと、反転対称性をもつ分子で構成された界面に適用した際にスペクトル解釈の基礎となる振動和周波発生の理論が確立されていない現状があった。このような学術的背景に基づき、時間分解測定法の開発および高次項の寄与を採り込んだ振動和周波発生理論の構築とその有効性の実証が本論文の目的である。続く第 2 章では、後続の議論の前提として、一般に受容られている電気双極子近似による振動和周波発生の基礎理論がまとめられている。

第 3 章は、本研究で開発した紫外励起時間分解ヘテロダイン検出振動和周波発生分光装置の詳細である。ポンプ-プローブ分光計の開発に加え、ヘテロダイン検出用に約 1 μm の精度で液体界面の高さを保持できるフローセルの設計・製作を行い、これによって紫外光励起で気液界面に生成する過渡種の振動スペクトルを 130 フェムト秒の時間分解能で測定することが可能となった。続く第 4 章では、前章の装置による空気/水界面における水和電子の時間分解観測の結果が述べられている。空気/純水界面および空気/インドール水溶液界面を対象にして溶液種の紫外光イオン化に起因する過渡スペクトルを測定・解析し、空気/水界面において余剰電子が部分的に水和された準安定な水和電子状態が存在すること、この準安定な水和電子は 100 ピコ秒以内にバルク中へと拡散して界面から消失することを見出した。この成果は、界面での水和電子状態の存否とその動的挙動を実験的に明らかにしたものであり、当該分野において高い学術的意義をもつ。

第 5 章では、電気四極子の寄与を採り入れた振動和周波発生の理論式が導出され、四極子遷移を含む振動和周波発生機構が 3 つの類型に分類されることを示し、それぞれの類型について振動モードの選択律が求められている。続く第 6 章では、空気/ベンゼン、空気/シクロヘキサン、空気/デカンの 3 種類の界面における振動和周波発生の機構が論じられている。ヘテロダイン検出振動和周波発生分光法を用いてそれぞれの界面について実測した振動スペクトルの帰属を行い、前章で理論的に導出された選択律と照らし合わせることによっ

て、反転対称性のある分子から成る空気／ベンゼン，空気／シクロヘキサン界面での振動和周波発生が電気四極子の寄与によること，反転対称性を持たない分子から成る空気／デカン界面では電気双極子による通常の機構で振動和周波発生が起こることを示した．これらの成果は，電気四極子による振動和周波発生機構を理論・実験の両面から明確に提示した初めての研究例である．

第 7 章は以上の研究成果のまとめおよび今後の展望である．

本論文の成果である紫外励起時間分解ヘテロダイン検出振動和周波発生分光法は，界面における光化学反応を振動分光に基づいて詳細に追跡することを可能にするものであり，今後，界面反応のダイナミクスを解明する上で有効な手段となることが期待される．また，電気四極子理論は，従来の理論では解釈できなかった反転対称性を持つ分子からなる界面における振動和周波発生の機構を明らかにし，振動和周波発生という光学過程に対する基礎的な理解を深めることに貢献した．新規の実験手法および理論を提示し，気液界面におけるヘテロダイン検出振動和周波発生分光法の適用範囲を大きく広げた本論文の業績は高く評価できる．

なお，本論文第 3, 4 章の主要部分および第 5, 6 章の主要部分は，二本柳聡史，山口祥一，永田 敬，田原太平との共同研究であるが，何れについても論文提出者が主体となって実験，解析および理論的考察を行っており，論文提出者の寄与が十分であると判断する．また，本論文第 5, 6 章の一部は，主たる寄与者である論文提出者を第一著者として *The Journal of Physical Chemistry Letters* 誌に公表済みである（二本柳聡史，山口祥一，永田 敬，田原太平との共著）．

以上により，論文提出者松崎維信に博士（理学）の学位を授与できると認める．