

Title	Multi-Photon and Multi-Laser Chemistry of Aromatic Compounds
Author(s)	原, 道寛
Citation	大阪大学, 2004, 博士論文
Version Type	
URL	https://hdl.handle.net/11094/229
rights	
Note	著者からインターネット公開の許諾が得られていないため、論文の要旨のみを公開しています。全文のご利用をご希望の場合は、 〈a href="https://www.library.osaka-u.ac.jp/thesis/#closed"〉 大阪大学の博士論文について 〈/a〉 をご参照ください。

Osaka University Knowledge Archive : OUKA

<https://ir.library.osaka-u.ac.jp/>

Osaka University

氏名	原 道 寛
博士の専攻分野の名称	博士(工学)
学位記番号	第 18775 号
学位授与年月日	平成16年3月25日
学位授与の要件	学位規則第4条第1項該当 工学研究科分子化学専攻
学位論文名	Multi-Photon and Multi-Laser Chemistry of Aromatic Compounds (芳香族化合物の多光子化学およびマルチレーザー化学)
論文審査委員	(主査) 教授 真嶋 哲朗 (副査) 教授 野村 正勝 教授 井上 佳久 教授 馬場 章夫 教授 神戸 宣明 教授 黒澤 英夫 教授 松林 玄悦 教授 田中 稔

論文内容の要旨

本論文は、これまでの1光子化学とは異なった、レーザー照射によってのみ可能な芳香族化合物の多光子およびマルチレーザー化学の確立を目指して研究したものであり、緒論、本論3編、結論から構成されている。

第1章では、多光子化学およびマルチレーザー化学の意義ならびに背景について述べている。

第2章では、高強度レーザー照射を用いた2光子イオン化について述べている。その中の第2章(1)では、スチルベン誘導体の共鳴2光子イオン化を励起状態の性質から検討し、励起状態の寿命がラジカルカチオンの生成収率に強く影響することを明らかにしている。また、この反応において、分子内電荷分離状態(CT)励起状態が関与することを初めて見出している。第2章(2)では、ピレンやピレンスルホン酸の共鳴2光子イオン化について溶媒効果やシクロデキストリンの抱接効果を検討し、溶媒の極性がラジカルカチオンやダイマーラジカルカチオンの生成に影響することを明らかにしている。また、ダイマーラジカルカチオンの重なり形状を過渡吸収によって検出することができ、この方法を環境プローブとして利用する可能性を提案している。

第3章では、2色2段階レーザー照射法を用いて高励起三重項状態の挙動を検討し、各種芳香族化合物の高励起三重項状態の寿命を算出している。また、高励起三重項状態からの三重項エネルギー移動やこのエネルギー移動によって誘起される結合解裂も見出している。

第4章では、3色3段階レーザー照射法を用いた中間体の選択励起によって起こる光化学反応について述べている。ジアニシルメチルクロライドの波長および時間選択的照射を行うことによって、中間体の濃度を変化できることを初めて明らかにしている。さらに、マルチレーザーによる光化学反応制御の可能性も見出している。

第5章では、上記の結果をまとめるとともに、多光子化学およびマルチレーザー化学の今後の展開について述べている。

論文審査の結果の要旨

本論文は、多光子およびマルチレーザーによる芳香族化合物の光化学について述べたものである。とくに、マルチレーザー光化学反応に関してはほかに例を見ない。本論文では、第1のレーザー光照射により生成した励起状態および反応中間体を、さらに、第2のレーザー光によって照射し、高励起状態や励起反応中間体を生成させ、その生成過程や反応過程、特に高励起状態からのイオン化やエネルギー移動、内部変換について述べている。さらに、マルチレーザーによる光化学反応制御の可能性を示している。主な成果を要約すると次のとおりである。

- (1) 1光子励起で生成する励起状態の寿命や溶媒の極性が共鳴2光子イオン化の収率に影響することを見出している。今までの共鳴2光子イオン化は1光子励起で生成する励起状態は励起一重項状態や励起三重項状態とされてきたが、寿命の長い分子内電荷分離状態も関与する場合を見出し、イオン化の収率の増加にきわめて有効であることを示している。また、共鳴2光子イオン化においては基底状態での芳香族分子の会合を反映して、そのラジカルカチオンやダイマーラジカルカチオンをレーザー照射直後に生成できることから、環境プローブとしての可能性を提案している。
- (2) 通常の1光子過程では観測できない芳香族化合物の高励起三重項状態について、2色2段階レーザー法によって検討している。三重項エネルギー移動反応から高励起三重項状態の寿命を算出している。また、高励起三重項状態からの特異的反応を見出している。
- (3) これまで検討例のない3色3段階レーザーを用いて、ジアニシルメチルクロライドの光化学反応を検討し、ラジカル、カチオンなどの反応中間体を時間・空間的に選択励起する方法により、光化学反応の中間体の濃度を変化できることを見出している。これに伴い、レーザーの照射条件の選択により光反応の制御が可能であることを提案している。

以上のように、本論文は高強度レーザーおよびマルチレーザーを用いて、多光子励起および多段階励起による芳香族化合物の光化学反応機構を明らかにするとともに、高励起状態や反応中間体の励起状態の化学や、短寿命反応中間体を原料とした光化学を明らかにするものである。これらの成果は光化学の分野のみならず、光照射が関与した材料化学や医療分野に対しても貢献する可能性がある。よって本論文は博士論文として価値あるものと認める。