

|              |   |
|--------------|---|
| Title        | Ultrafast Solute-Solvent Interactions and Solvent-Induced Changes of Electronic Structure for Excited Organic Molecules in Polar Solvents   |
| Author(s)    | 西山, 桂   |
| Citation     | 大阪大学, 1997, 博士論文  |
| Version Type |   |
| URL          | <a href="https://hdl.handle.net/11094/41007">https://hdl.handle.net/11094/41007</a>   |
| 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">〈a href="https://www.library.osaka-u.ac.jp/thesis/#closed"〉</a> 大阪大学の博士論文について <a href="https://www.library.osaka-u.ac.jp/thesis/#closed">〈/a〉</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           | にし<br>西   | やま<br>山             | かつら<br>桂                  |
| 博士の専攻分野の名称    | 博 士 (理 学)   |                     |                           |
| 学 位 記 番 号     | 第 1 3 4 9 2 号   |                     |                           |
| 学 位 授 与 年 月 日 | 平 成 9 年 12 月 19 日   |                     |                           |
| 学 位 授 与 の 要 件 | 学位規則第 4 条第 2 項該当  |                     |                           |
| 学 位 論 文 名     | Ultrafast Solute-Solvent Interactions and<br>Solvent-Induced Changes of Electronic Structure for<br>Excited Organic Molecules in Polar Solvents<br>(極性溶媒中の励起状態有機分子における超高速溶質-溶媒間相互作用と溶媒誘起電子構造変化) |                     |                           |
| 論 文 審 査 委 員   | (主査)<br>教 授 岡 田 正   | (副査)<br>教 授 中 戸 義 禮 | 教 授 松 村 道 雄 助 教 授 平 田 善 則 |

## 論 文 内 容 の 要 旨

溶液中にある分子は熱ゆらぎによって刻一刻とその空間的位置および分子配向を変化させている。この動的な溶質-溶媒分子間相互作用は、溶液内化学反応ダイナミクスに対して非常に重要な役割を果たす。溶媒の熱ゆらぎの時定数は室温中で数10 fs～数10 ps にわたる分布を有するため、この時間領域における溶質-溶媒相互作用を動的な観点から詳細に観測することが、溶液内化学反応ダイナミクスの解明には不可欠である。そこで本論文は、溶質-溶媒相互作用によって引き起こされる溶媒和ダイナミクス、および溶媒誘起電子構造変化を、溶質・溶媒分子の分子構造・電子状態を反映した形で説明することを目的とする。その構成は以下の通りである。

まず、第1章では溶媒のゆらぎや溶液中における緩和現象、溶液内化学反応の基礎理論を概観したうえで、本研究のこの分野における位置づけを示している。

第2章では、超高速溶質-溶媒相互作用および溶媒との相互作用に起因する溶質の電子構造変化を観測するのに必要な分光学的測定手法を詳述している。

第3章では、色素分子を溶質として用い、種々の極性溶媒中における溶媒和ダイナミクスを、過渡的ホールバーニング分光法および時間分解蛍光スペクトル測定法を用いて観測している。系のエネルギー緩和には溶質分子近傍の溶媒分子の主として回転拡散的な緩和モードが、スペクトル幅の緩和(溶媒配向の分布の緩和)には溶媒分子の並進拡散を含む集合的な緩和がそれぞれ重要であると結論している。

第4章では溶質-溶媒相互作用が化学反応過程に本質的な影響を与えている代表例として分子内電荷分離過程における溶媒誘起電子構造変化を取り上げ、9,9'-bianthryl (BA) およびその誘導体をモデル化合物として議論している。BA とその誘導体の励起状態の電子構造は溶媒との相互作用により実質的に変化することを明らかにするとともに、電荷分離のダイナミクスは溶媒のゆらぎと溶質の分子構造変化とに特徴づけられていることを示している。

第5章は総括に充てられ、本研究によって得られた成果を統合している。

## 論文審査の結果の要旨

本論文は、溶媒の不均一な熱ゆらぎに起因する溶質-溶媒相互作用を時間分解手法を用いて実験的に調べた結果をまとめたものである。対象とした現象は溶媒和過程で観測される系の平均エネルギーの緩和とエネルギー分散の緩和との関係、および、溶液中の化学反応に特有の現象である溶媒誘起電子構造変化である。

本論文は5章からなっており、第1章では溶液中における緩和現象と溶液内化学反応の基礎的な考え方を概観し、第2章では超高速時間分解分光法を中心に観測手法とその応用について述べている。

第3章は、色素分子を溶質として用い、種々の極性溶媒中における溶媒和ダイナミクスを、過渡ホールバーニング分光法および時間分解蛍光スペクトル測定法を用いて観測した結果とその議論である。系の平均エネルギーの緩和とエネルギー分散（スペクトルの不均一幅）の緩和とは異なった時間領域で進行する現象であることを初めて実験的に明瞭に示した。系のエネルギー緩和は溶媒分子の慣性的な運動と近傍分子の僅かな回転モードの寄与が大部分であるのに対し、スペクトル幅の緩和は溶媒分子の並進拡散を含む集団的な緩和が重要であることを実験的に結論している。このような結果は本研究によって初めて明らかにされたものであり、本論文の最も重要な点である。

第4章は、溶質-溶媒相互作用が化学反応過程に本質的な影響を与えている代表例である9,9'-ビアントリルとその誘導体の溶媒誘起分子内電荷分離過程を取り上げ、そのダイナミクスを議論している。まず種々の分光的手法を用い、ビアントリル系の電荷分離のダイナミクスとその溶媒依存性、温度依存性を調べた。次に、溶媒の極性に依存する蛍光のストークスシフトを観測する方法と外部電場による蛍光の異方性を観測する方法を用いて、ビアントリル系の励起状態の双極子モーメントを見積もり、その違いを議論をしている。溶媒誘起電子構造変化を考慮していない従来の理論の枠組では実験結果を定量的に解釈できないことを示した。第5章は全体のまとめである。

以上のように、本論文は超高速溶質-溶媒相互作用ならびに溶媒誘起電子構造変化に関する研究を進展させ、溶液内化学反応過程の基礎研究に大きく貢献したものであり、本論文は博士（理学）の学位論文として価値があるものと認める。