



Title	超高速時間分解分光法によるイオン液体中の溶媒和および光誘起分子内電荷移動反応ダイナミクスに関する研究
Author(s)	村松, 正康
Citation	大阪大学, 2013, 博士論文
Version Type	
URL	https://hdl.handle.net/11094/59845
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、大阪大学の博士論文についてをご参照ください。

The University of Osaka Institutional Knowledge Archive : OUKA

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

The University of Osaka

【71】

氏 名	むら まつ もさ やす 康
博士の専攻分野の名称	博 士 (理学)
学 位 記 番 号	第 26119 号
学 位 授 与 年 月 日	平成 25 年 3 月 25 日
学 位 授 与 の 要 件	学位規則第 4 条第 1 項該当 基礎工学研究科物質創成専攻
学 位 論 文 名	超高速時間分解分光法によるイオン液体中の溶媒和および光誘起分子内電荷移動反応ダイナミクスに関する研究
論 文 審 査 委 員	(主査) 教 授 宮坂 博
	(副査) 教 授 戸部 義人 教 授 芦田 昌明 准教授 長澤 裕

論 文 内 容 の 要 旨

溶液は重要な化学反応場であり、溶液中の溶媒の運動は溶質間の配向や距離、エネルギー状態に揺らぎを与え、化学反応速度を支配する因子として重要な役割を果たしている。特に電子移動や電荷移動反応のように反応前後において極性が大きく変化する過程では、極性溶媒分子による溶媒和が生成物の安定化に寄与するため、極性溶液中における実効的な電子移動速度の上限は、理論的には溶媒分子の再配向過程（誘電緩和過程）の速度と同程度となると

考えられていた。しかし、実験的には溶媒と速度よりも高速に電子移動や電荷移動反応が進行する例も見いだされてきた。特に、新規な溶媒として近年着目されているイオン液体中においては溶媒と速度よりもはるかに高速に電子移動が進行する例が多く報告されており、その運動の階層性や特異性に対して注目が集まっている。イオン液体は不揮発性や電気伝導性など通常の有機溶媒には見られない種々の特性を示す有用な化学反応場として期待されており、イオン液体中における電荷移動反応と溶媒和ダイナミクスとの関係を解明することは、イオン液体中の高速かつ高効率な電子移動・電荷分離反応の開発に対しても重要な情報を提供しうると考えられる。

本研究では以上のような観点から、超短パルスレーザーを用いた時間分解分光測定により、イオン液体中での光誘起電荷移動反応のダイナミクスと溶媒和ダイナミクスを明らかにし、両者の関係を解明するとともに、数ピコ秒以下の超高速領域にイオン液体の構造に由来した特徴的な溶媒和ダイナミクスが存在することを見いたした。さらに、分子内振動の選択的誘起によるイオン液体中化学反応の直接制御の可能性を開いた。

論文審査の結果の要旨

常温において溶融塩であるイオン液体は、通常の分子性液体とは異なりカチオンおよびアニオンがそれぞれ独立に運動可能な特性を有する。この性質はイオン液体中の溶質に対して特異的な溶媒と構造を与え通常の溶媒中とは異なる反応性を誘起する重要な因子と考えられる。これらの背景に基づき、本論文ではイオン液体中の溶質分子に対する溶媒和ダイナミクスの解明を目的とした超高速時間分解レーザー法による研究結果について述べている。

まず、電子励起状態において分子内電荷分離の進行が予想される数種の溶質系の反応挙動を多種のイオン液体中において測定し、その光誘起電荷移動反応が溶媒和の時間スケールと比して十分に速く進行する系を見出し、溶媒和時間が電子移動反応速度を律するという従来の定説とは異なる挙動を実験的に明らかにしている。つづいて時間分解蛍光測定により電荷分離後の溶質の溶媒和ダイナミクスを明らかにし、通常の溶媒とは異なりイオン液体の溶媒和は階層的に進行することを見出している。数ピコ秒以内の第一段階の溶媒和に対しては、電荷分離前の溶質の分極に依存した違いが見られるが、数10ピコ秒以降の第二段階以降の溶媒和ダイナミクスには溶質依存性がほとんど観測されないことを見出し、空間的な階層性についても議論を行っている。更に第一段階の超高速ダイナミクスに対して、多種のイオン液体におけるカチオン性色素を溶質とした測定を行い、イオン液体を構成するアニオンの質量と溶媒和時間の相関から、カチオンに対する選択的な溶媒和が存在することを明らかにしている。また、第一段階と考えられる慣性的溶媒応答も数100フェムト秒程度のアニオンの選択的応答と、数ピコ秒程度のカチオニアニオン間の相対的な運動を伴う過程に大別できることを明らかにしている。

以上の結果は、イオン液体の溶媒和ダイナミクスの詳細な階層性を明らかにしただけでなく、溶媒としてイオン液体を用いる多くの化学反応の機構解明に対しても重要な知見であり、博士(理学)の学位論文として価値のあるものと認める。