

論文 / 著書情報
Article / Book Information

題目(和文)	光化学過程で生じる動的スピン分極のパルスEPR分光法による研究
Title(English)	Dynamic electron polarization of paramagnetic species in photophysical and photochemical processes as studied by pulsed EPR spectroscopy
著者(和文)	高橋広奈
Author(English)	Hirona Takahashi
出典(和文)	学位:博士(理学), 学位授与機関:東京工業大学, 報告番号:甲第10406号, 授与年月日:2017年3月26日, 学位の種別:課程博士, 審査員:河合 明雄,大島 康裕,木口 学,沖本 洋一,北島 昌史
Citation(English)	Degree:Doctor (Science), Conferring organization: Tokyo Institute of Technology, Report number:甲第10406号, Conferred date:2017/3/26, Degree Type:Course doctor, Examiner:,,,,
学位種別(和文)	博士論文
Category(English)	Doctoral Thesis
種別(和文)	審査の要旨
Type(English)	Exam Summary

論文審査の要旨及び審査員

報告番号	甲第 号			学位申請者氏名		高橋 広奈	
論文審査 審査員		氏 名	職 名		氏 名	職 名	
	主査	河合 明雄	准教授	審査員	北島 昌史	准教授	
	審査員	大島 康裕	教授				
		木口 学	教授				
		沖本 洋一	准教授				

論文審査の要旨（2000 字程度）

本論文は、“Dynamic electron polarization of paramagnetic species in photophysical and photochemical processes as studied by pulsed EPR spectroscopy（和訳：光化学過程で生じる動的スピン分極のパルス EPR 分光法による研究）”と題し、以下の 5 章から成る。

第 1 章「General Introduction」では、光化学過程で生じる常磁性中間体の観測法として知られる電子スピン共鳴法について、その長短所を概説している。光の関わる反応過程での重要な中間体として、励起状態の分解で生じるラジカル種や生体内酸化反応で重要な一重項酸素について概説し、電子スピン共鳴法がこれらの化学種を選択的に観測できる利点を述べながら、同時に測定感度の低さを問題点として取り上げている。これを解決する方法として、電子スピンの熱分布から外れて異常に大きな磁化を発生させる動的電子スピン分極(DEP)を利用する方法に着目したことを述べている。DEP の利用にあたって必要な研究背景として、DEP 発見からそれを利用した時間分解 EPR 法開発の歴史に言及している。さらには、EPR 用共振器の性能向上がパルス EPR 法を発展させたことを述べ、DEP を利用したパルス EPR 法観測によって DEP の定量が可能になり、これをもとに DEP から励起状態緩和過程を探究する新しい視点をもつに至ったことを述べている。以上の観点から、DEP が発生する機構解明や、DEP を利用したラジカル付加反応などの速度定数測定法の開発を目指したことを述べている。

第 2 章「Experimental」では、研究に用いた cw-EPR、時間分解 EPR、およびパルス EPR 分光法について概説している。また、EPR 信号の解析に必要な反応速度測定に用いた過渡吸収分光法についても言及している。

第 3 章「DEP generated by the quenching of excited state molecules」では、大きな DEP が発生する反応系として、一重項酸素 $O_2(^1\Delta_g)$ およびキサントゲン系色素の三重項について、各々がラジカルと衝突する系を扱っている。3 章前半では、色素イオンとニトロキシドの水溶液中における消光過程で、ニトロキシドに大きな DEP が発生することを、パルス EPR 法による計測実験から述べている。この実験データに基づき、この系が、水溶液中における色素イオンの遅い拡散過程に起因した特異な DEP 発生現象を与えることを主張している。発生する DEP と、水溶液中での色素イオンの回転や並進拡散との関係を理論と実験結果の両面から考察している。いずれの拡散も水和したイオンで遅くなることが述べられ、これを反映して発生する DEP が大きくなると結論している。3 章後半では、 $O_2(^1\Delta_g)$ を取り上げている。 $O_2(^1\Delta_g)$ は活性酸素として重要であり、その一般的な観測法には微弱なりん光検出法があると述べている。これに対し、 $O_2(^1\Delta_g)$ とラジカルの衝突が大きな DEP を発生させ、EPR 法で観測することで $O_2(^1\Delta_g)$ の寿命計測が可能であることを示している。また、ラジカルとしてニトロキシド、フェノキシ、トリチルなど様々なラジカルでの DEP 発生効率をパルス EPR 法で測定し、DEP の大きさとラジカルの還元電位との間に負の相関があることを指摘している。電荷移動消光を仮定して消光距離を見積もり、DEP 強度と消光距離の関係で、結果の解釈を試みているが、現存の理論が想定しない距離での現象であるため、理論による説明は成功していない。今後の理論の発展の必要性が指摘されている。これら 2 つの成果は、いずれもパルス EPR 法を用いた DEP の定量測定が実現したために得られたものであり、本論文研究の独創的な点であることが結論されている。

第 4 章「Photo-induced generation and reaction of radicals with DEP」では、分子の光励起と分解反応の過程でラジカルに DEP が発生することを説明し、これによって高感度化したパルス EPR 法を用いた反応観測について論じている。特に光重合でのラジカル付加反応を取り上げ、反応機構や速度定数の測定法開発について述べている。反応速度定数の測定では、従来のようなラジカルの EPR 信号を計測するのではなく、パルス EPR 法によってラジカルの電子スピンにコヒーレンスを作り、これが減衰する速度をエコー法で観る方法を述べている。この減衰速度は各ラジカルが固有の値を示すが、付加反応によってラジカルが消失すると、減衰速度が速くなることを実験データに基づいて説明している。この観測法により、20 以上の反応系について付加反応速度定数を決定している。また、得られた速度定数をもとに、ラジカルのモノマーへの付加反応速度を決める理論的解釈を試み、ラジカルとモノマーの間の電荷移動や、反応前後のエンタルピー差が反応速度定数を支配していることを結論している。

第 5 章「Summary and concluding remarks」では、本論文の全体をまとめるとともに、本研究が開拓した DEP の定量測定に基づいた光化学過程、特に色素や一重項酸素の観測、ラジカル付加反応機構や反応速度定数の決定などの成果を挙げ、光化学における EPR 観測法の向上に大きく貢献したことを強調している。

以上のように、本論文は、低感度で定量観測に問題のあった EPR 法について、その弱点を DEP で克服し、光化学過程の重要な観測法の一つとして発展させた。これらの成果は、分光学の発展にも寄与するものである。また、光化学の基礎的な過程である励起緩和やラジカル付加反応に関する重要な知見を示している。このように、本論文は理學上貢献するところが大きく、博士（理学）の学位論文として十分価値があるものと認められる。

注意：「論文審査の要旨及び審査員」は、東工大リサーチリポジトリ(T2R2)にてインターネット公表されますので、公表可能な範囲の内容で作成してください。