

論文 / 著書情報
Article / Book Information

題目(和文)	一重項酸素の発光とエバネッセント光吸収を用いたバルク相と界面近傍におけるイオン液体局所構造の研究
Title(English)	Spectroscopic study of bulk and interface structures in ionic liquids as investigated by $O_2(a^1\Delta_g)$ phosphorescence and UV-Vis evanescent light absorption
著者(和文)	吉田剛
Author(English)	Tuyosi Yosida
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10409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,河内 宣之,腰原 伸也,大島 康裕,西野 智昭
Citation(English)	Degree:Doctor (Science), Conferring organization: Tokyo Institute of Technology, Report number:甲第10409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		吉田 剛	
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	西野 智昭	准教授
	審査員	河内 宣之		教授			
		腰原 伸也		教授			
		大島 康裕		教授			

論文審査の要旨（2000 字程度）

本論文は、“Spectroscopic study of bulk and interface structures in ionic liquids as investigated by $O_2(^1\Delta_g)$ phosphorescence and UV-Vis evanescent light absorption（和訳：一重項酸素の発光とエバネッセント光吸収を用いたバルク相と界面近傍におけるイオン液体局所構造の研究）”と題し、以下の5章から成る。

第1章「General Introduction」では、本論文が対象としたイオン液体について、難揮発性、高導電性などの特徴的な物性の発現に関する最先端の研究を紹介している。MD 計算、X 線散乱、中性子散乱などの実験成果を説明し、イオン液体のバルク相中に極性や無極性の動的なドメイン構造、サファイア基盤などの固液界面においては電気二重層のようにイオンが層状に整列した構造、などメゾスコピックスケールのドメイン構造形成が特徴的であることを概説している。本論文では、これらの仮想的ドメイン構造がイオン液体の物性に大きな影響を与えると提案し、その構造を調べる手法開発の重要性を指摘している。特に、本論文で扱うこととなった2つの手法について、概説している。1つは、一重項酸素($=O_2(^1\Delta_g)$)のりん光をプローブとする方法で、イオン液体研究では斬新な観測法であると強調している。また、2つめとして、エバネッセント光を用いた界面近傍における可視紫外吸収スペクトル測定と解析手法を開発し、界面近傍の電子遷移に基づく研究に取り組んだことを紹介している。

第2章「Experimental」では、研究に用いた近赤外(NIR)発光分光システム、過渡吸収システム、ATR 分光システムについて概説している。また、イオン液体の調整、精製、水分除去など取り扱い全般について述べている。

第3章「Domain structure of ionic liquids studied by phosphorescence of $O_2(^1\Delta_g)$ 」では、 $O_2(^1\Delta_g)$ が溶媒構造を破壊せずに溶質の環境について情報を与えてくれることを説いている。 $O_2(^1\Delta_g)$ が与える微弱な NIR りん光を時間分解計測し、溶媒のCH結合との衝突で決まる減衰速度を実験的に求め、 $O_2(^1\Delta_g)$ とカチオン分子との衝突頻度について考察している。減衰速度からは、カチオンのアルキル側鎖部分が一般的なアルカン系溶媒中とほぼ同じ溶媒環境であることを述べている。一方、カチオンの荷電部位のCH結合は、アルカン系溶媒中のCHに比べて $O_2(^1\Delta_g)$ との衝突頻度が低いことを指摘している。この結果から、ドメイン構造の最小構成単位であるイオン対の会合状態について、酸素分子のような小さな分子ですら、イオン対間の隙間を通り抜けられないことを述べている。この結果から、イオン液体中に安定なイオン対が存在することを結論している。また、 $O_2(^1\Delta_g)$ りん光波長のイオン液体種に対する依存性を調べ、大きなアニオンをもつイオン液体中では $O_2(^1\Delta_g)$ りん光波長が溶媒の屈折率で予測される理論的振る舞いから逸脱することを見出している。この発見を受け、りん光波長のシフトを解釈するため、イオン液体中に空隙が形成されるとするモデルを提案している。このモデルによれば、空隙中も $O_2(^1\Delta_g)$ は、溶媒中での溶媒電子密度に比べて低い電子密度の空間に存在することになり、低い屈折率の溶媒中に存在するかのように振る舞う。このことが、 $O_2(^1\Delta_g)$ りん光波長シフト量の減少につながるとし、実験結果を再現することに成功している。この $O_2(^1\Delta_g)$ りん光波長シフトを観る方法は、イオン液体中の空隙の大きさを実験的に求める新しい方法であると強調し、この成果がガス吸着や反応場の理解に貢献すると述べている。

第4章「Photochromic reaction of phenyl-azo containing ionic liquids studied by UV-Vis ATR spectroscopy」では、X線計測などで指摘されているイオン液体/固体界面近傍のイオン整列層とそれに続く拡散層について、特異な物性が発現すると期待し、可視紫外吸収スペクトルをATR 分光法で測定する方法の開発を行っている。またその空間での反応を調べるため、単分子反応である光異性化をモデルとして取り上げている。試料としては、イミダゾリウムカチオンにフェニルアゾ基を導入したフォトクロミックイオン液体を用い、Z-E熱異性化反応をATR 分光法で界面近傍選択的に観測している。比較のため、バルク液体相での同じ反応を計測し、ATR 測定で得た界面近傍の速度結果と比較している。その結果、界面近傍において熱異性化反応が数倍速く進行することを発見している。界面近傍で速度が速くなる現象は、これまでのモデルによる解釈が難しく、界面近傍でのユニークな化学反応の発見につながる可能性もあり、さらなる理論的および実験的な研究が必要であることを指摘している。

第5章「Summary and concluding remarks」では、本論文の全体をまとめるとともに、本研究によって開拓した一重項酸素のりん光速度や発光波長をプローブとする方法および可視紫外 ATR 法で界面近傍の反応速度を決定する方法について、総括している。

以上のように、本論文は、2つの新しいイオン液体観測法を開発したことが重要な業績であり、イオン液体のバルク液体物性を支配する因子として重要なメゾスコピックスケールのドメイン構造についての理解を大きく進める原動力になるものとして、高く評価できる。特に、空隙の大きさを実験で推測できるようにした成果は、イオン液体のガス吸着機構や反応場の解明におおきな貢献をするものと評価できる。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。