

Title	光音響効果による赤外多光子過程の研究
Author(s)	桑原, 登
Citation	大阪大学, 1984, 博士論文
Version Type	
URL	<a href="https://hdl.handle.net/11094/33940">https://hdl.handle.net/11094/33940</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・（本籍）	桑原登
学位の種類	理学博士
学位記番号	第 6370 号
学位授与の日付	昭和 59 年 3 月 24 日
学位授与の要件	理学研究科 無機及び物理化学専攻 学位規則第 5 条第 1 項該当
学位論文題目	光音響効果による赤外多光子過程の研究
論文審査委員	(主査) 教授 桑田 敬治 (副査) 教授 花崎 一郎 教授 池田 重良 教授 加藤 俊二

### 論文内容の要旨

強い赤外線レーザーを用いた赤外多光子過程による化学反応の研究は近年急速に進展を見せ、同位体分離、合成化学等の応用を含む数多くの研究がなされている。しかしながら現象の複雑さのために、赤外光子励起の機構及びこれによって誘起される化学反応の機構等についての理解は甚だ不十分な状況であると考えられる。本研究では赤外多光子過程の結果誘起された反応生成物よりの可視紫外発光を観測するとともに光音響効果を積極的に用いることによって分子に吸収されるエネルギー量を直接測定し、赤外多光子励起の機構及び誘起反応の詳細を追求しようと試みた。

光音響効果は原理的には古くから知られているが、最近その高感度なこと及び光吸収による発熱量を直接測定できることなどの利点が見直されている。本研究では気体容器内にレーザー光をレンズで集光して赤外多光子過程を起こさせているため、焦点付近での光吸収量を測定する必要がある。このような目的のために市販のマイクロフォンの他に応答の速い、焦点付近の吸収による音波だけを検出できる円筒型マイクロフォンを製作して、1分子当りの吸収光子数を求めた。得られた結果は次のように要約される。

(1) アンモニアの赤外多光子解離によって生ずる $\text{NH}_2$ 、 $\text{NH}$ の発光をレーザーエネルギー、圧力などを変化させて測定し、同時に光音響効果による吸収光子数の測定を行なった。両者の比較からアンモニアの赤外多光子過程においてはエネルギーが振動自由度に局在し、高い温度で反応が進行していることが示された。

(2) アンモニア及び類似のメチルアミン、エチルアミンについて低いレーザーエネルギーで吸収係数の測定を行ない、場合によって圧力幅で説明できない圧力依存性を示すことを見出した。

(3) エチレンの赤外多光子解離により生ずる  $C_2$  の発光と光音響効果の測定を同様に行なった。結果は振動分布が非熱的であることを示唆している。

(4)  $SF_6 + I_2$ ,  $SF_6 + NO_2$  のような系で  $SF_6$  の赤外多光子励起によって増感される反応を調べた。前者は IF, 後者は  $NO_2$  の発光が観測されるが、興味深い点は発光強度が時間とともに振動しながら減衰していくことである。新たに見出されたこの現象を解明するために光音響効果の測定を行ない、発光の周期とレーザー光照射によって気体容器内に発生する音波の周期が一致することを見出した。これより発光の振動が気体容器内に発生する音波の作用であると結論した。振動の周期から、音速はマッハ数にして 1.7 ~ 2.0 となり、衝撃波が発生することを示している。

### 論文の審査結果の要旨

赤外多光子過程はレーザーによる強い電磁場を利用して分子の高い振動励起状態を高密度に作り出すユニークな手法である。この方法によって、従来の熱化学反応あるいは光による電子励起により開始される化学反応とは異なる新しい反応経路が見出される可能性があり、化学反応論における新しい興味ある研究対象である。このような場合、励起される分子の振動エネルギー分布がどのようなものであるかが非常に重要である。桑原君はアンモニア、エチレンなど赤外多光子励起の結果、生成する活性種が発光する場合について発光強度と光吸収量を詳しく調べることによっていくつかの興味深い知見を得た。とくにエチレンの場合に振動エネルギー分布が単一でなく、熱的分布とは明確に異っていることを見出した点は、多光子過程の機構を考える上で、またいわゆるモード選択の可能性について重要な示唆を与えるものである。また吸収量を測定するために、マイクロフォンを用いた光音響測定法を多光子過程の研究に適用するにあたっていくつかの興味深いアイデアを用いている。たとえば、集光されたレーザー光の焦点付近における吸収量を直接測定して発光量との対応がつくようにしたこと、また従来の透過光法とは別に強い吸収線を利用して吸収量を校正する方法を確立したことなどが挙げられる。同君はさらに赤外多光子励起された分子からのエネルギー移動によって共存する分子が発光する、いわゆる赤外増感反応について研究を進め、レーザー光の吸収に伴ってセル内に発生する衝撃波によって発光が振動する現象を新たに見出し、 $SF_6 + NO_2$ ,  $SF_6 + I_2$  などの系について詳細な測定を行い、振動発光の機構を解明した。

以上のように本研究は新しい分野に挑戦して多くの重要な知見を得、これを明確に提示しており、高振動励起状態より開始される化学反応に関しその反応機構の解明と新しい反応系の開発に貢献するところが大きいと考えられる。よって理学博士の学位論文として十分価値あるものと認める。