

Title	純液体および溶液の励起状態およびイオン状態のピコ秒レーザー多光子ホトリシス法による研究
Author(s)	宮坂, 博
Citation	大阪大学, 1985, 博士論文
Version Type	
URL	https://hdl.handle.net/11094/34703
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"〉 大阪大学の博士論文について 〈/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）	みや	さか	ひろし
	宮	坂	博
学位の種類	工	学	博 士
学位記番号	第	6891	号
学位授与の日付	昭和60年3月25日		
学位授与の要件	基礎工学研究科 化学系専攻 学位規則第5条第1項該当		
学位論文題目	純液体および溶液の励起状態およびイオン状態のピコ秒レーザー多 光子ホトリシス法による研究		
論文審査委員	(主査) 教授 又賀 昇	(副査) 教授 笛野 高之	教授 難波 進 教授 高椋 節夫

論 文 内 容 の 要 旨

ピコ秒領域の分子の動的挙動に関する知見は光化学初期過程の研究を行なう上で非常に重要である。本研究では、まずモード同期 Nd³⁺: YAG レーザーの高調波を励起光源とする高性能のピコ秒過渡吸収測定システムを製作した。まずこれを応用し、従来研究の行なわれていなかった光励起によるアルコール、水、エーテル、アルカン、ハロゲン化アルカン等純液体のピコ秒領域における光励起後の挙動を多光子励起を行なうことで調べた。この結果、アルコール、水、エーテル等の純液体を約 9.4eV 程度の励起状態へ励起した場合には、イオン化がおり溶媒和電子が生成する事がわかった。この溶媒和電子の生成時間を、既に報告されているピコ秒パルスラジオリシス法によって求めた値と比較した所、放射線照射と、光照射という励起エネルギー、励起後の条件の大きな差異にもかかわらず、溶媒和電子の生成時間に差は見出されなかった。このことから、アルコール、水等の純液体中ではまず数 ps 以内におこる OH 基の配向による緩和が非常に有効であり、その後ゆっくりと (10~数 10 ps) 分子全体が配向し、溶媒和電子が生成する事が示された。

また、アルカン液体のピコ秒 266 nm 多光子ホトリシスによる測定の結果では、これらアルカンのケイ光寿命で減衰する成分を含む多成分の指数関数で減衰する中間体が観測された。以前よりアルカン液体は、非常に小さいケイ光量子収率 (= 10⁻³) のため、その励起一重項の挙動に興味を持たれていたが、今回の結果から、これらアルカン類の励起一重項は、カチオンあるいはラジカル対との平衡にある事が示唆され、低いケイ光収率を説明する新しい考え方を示す事ができた。

この他、ハロゲン化アルカンの純液体の 266 nm 多光子ホトリシスの結果からは、放射線照射によって生じるものと同様にイオン対と考えられる中間体が生成する事がわかった。また、この中間体の生成

過程は放射線照射と多光子ホトリシスで、イオン化で放出された電子のエネルギーの違いによると考えられる差が認められた。

ベンゼン類の純液体の 355 nm 多光子ホトリシスの結果からは、イオン化と再結合によるケイ光状態の生成が観測され、液体純ベンゼン中における電荷分離状態のホトリシス法による検出にはじめて成功した。またこのことにより、以前より考えられてきたイオン化と再結合による液体中における第 3 チャネルを通らない緩和過程をはじめて直接証明できた。この他にも、溶液、液相中で多くの特異的な挙動が明らかとなった。以上まとめるとピコ秒領域での光化学研究の有効な手段となるピコ秒過渡吸収の精密測定法を確立し、高い励起状態からの緩和過程の直接測定と、凝縮系において均一な励起を可能とする多光子ホトリシス法を、数多くの純液体、溶液系に応用し、アルカン、ハロゲン化アルカン、アルコール等の純液体のピコ秒領域の光励起後の挙動をはじめて明らかにした。またベンゼン等の純液体の結果もあわせて液体中における分子のマイクロダイナミクスに関する有用な知見が得られた。

論文の審査結果の要旨

ピコ秒レーザーホトリシス法等の超短光パルスを用いた高速分光法は、種々の分野に応用され、有用な知見を与えつつある。本論文では、極短寿命励起状態や反応中間体の過渡吸収スペクトルの定量的な測定を可能にする高性能のマイコン制御 Nd^{3+} : YAGレーザーホトリシスシステムを製作し、これを用いて、多光子ホトリシス法により、アルコール、水、アルカン、ハロゲン化アルカン、ベンゼン等の純液体の光励起による励起状態、イオン化状態の挙動をピコ秒領域の過渡吸収スペクトル測定によりはじめて調べ、種々の新しい知見を得た。すなわち、水、アルコールにおける溶媒和電子の生成過程を観測し、従来、電子線パルスを用いたパルスラジオリシス法で調べられていた結果や、溶質の光イオン化による結果と比較することにより、その機構の詳細を明らかにし、また、アルカンの場合には、過渡吸収スペクトルおよびその減衰過程の測定から、その励起一重項状態は、カチオンやラジカル対と平衡にあることを示す新しい結果を得た。この他ハロゲン化アルカン液体の紫外多光子励起により生成する反応中間体の過渡吸収スペクトルとその時間変化の測定結果をピコ秒パルスラジオリシスの実験結果と比較して、その反応機構を明らかにした。さらに、ベンゼン類純液体の真空紫外励起による蛍光測定で従来間接的に考えられていた電荷分離状態とそれからのエキシマー生成過程を紫外多光子レーザーホトリシスによる過渡吸収スペクトル測定で直接的に証明し、また液体ベンゼン類における励起エネルギー移動過程につき新しい知見を得た。以上のピコ秒紫外多光子レーザーホトリシス法の確立とそれによる液体の励起状態、イオン化状態の研究結果は博士論文に値するものと認める。