



Title	多光子吸収法を用いた分子の高励起状態に関する研究
Author(s)	笠谷, 和男
Citation	大阪大学, 1985, 博士論文
Version Type	
URL	https://hdl.handle.net/11094/35049
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">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。

The University of Osaka Institutional Knowledge Archive : OUKA

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

The University of Osaka

氏名・（本籍）	かさ 笠	たに 谷	かず 和	お 男
学位の種類	理	学	博	士
学位記番号	第	6 9 3 4	号	
学位授与の日付	昭和 60 年 6 月 24 日			
学位授与の要件	学位規則第 5 条第 2 項該当			
学位論文題目	多光子吸収法を用いた分子の高励起状態に関する研究			
論文審査委員	(主査) 教授 桑田 敬治 (副査) 教授 池田 重良 教授 吉川要三郎 教授 佐藤 博保			

論文内容の要旨

分子の高励起状態に関する研究は、自然科学の中で最も興味深いテーマの 1 つであるばかりでなく、新しいレーザー媒体の開発といった応用科学及び技術の分野にも重要な知見を提供し得る。高励起状態を研究する方法として、従来の 1 光子吸収法（真空紫外光吸収法）を用いるよりも、可視・紫外レーザーによる多光子吸収法を用いた方が利点が多い。

多光子吸収は、同時多光子吸収と段階的多光子吸収に分類できる。前者は、1 光子では吸収が起こらず複数の光子が同時に来てはじめて遷移が起こるもので、遷移確率が励起光の偏光の種類（例えば直線偏光か円偏光か）によって変わり、遷移によって波動関数の対称性が保たれるかどうかを区別できる。後者は、1 光子吸収が連続して起こるもので、核の平衡位置が基底状態と比べて大きく変化する様な高励起状態の研究に有用である。

本研究では、3 級アミンに同時 2 光子吸収を、臭素分子に同時 2 光子吸収を含む 3 光子吸収を、ヨウ素分子に段階的 3 光子吸収を、シアニン色素に段階的 2 光子吸収を適用し、それぞれの分子の高励起状態の性質を調べた。

本研究の結果を要約すると、①トリアルキルアミンでは Rydberg 遷移は低エネルギー側から $3s \leftarrow n$, $3p_{xy} \leftarrow n$, $3p_z \leftarrow n$ (n は孤立電子対) と推定される。②かご状アミン 1-アザビシクロ〔2.2.2〕オクタン (ABCO) では $3p_z$ 軌道の方が $3p_{xy}$ 軌道よりも安定であり、これは ABCO が励起状態で平面構造をとれないことに帰因すると考えられる。③可視光 3 光子吸収により生成する臭素分子の高励起状態のおよその分子定数を決定し、その対称性を 0_u^+ (Hund の結合型 (c) の記述法による) と帰属した。④ヨウ素分子の B 状態の解離限界よりも短波長側の励起光を用いても、解離状態を中間状態として段階

的多光子吸収が起こることを見出した。⑤光3重共鳴法により、励起ヨウ素原子 ($5p^4 6s^2 P_{3/2}$) を生成するヨウ素分子の解離状態のポテンシャル・カーブを決定した。⑥段階的2光子吸収法を利用して、シアニン色素の高励起状態からの微弱な発光を観測した。その発光強度が溶媒の粘度に大きく依存することから、高励起状態では第一励起状態よりもコンフォメーションの変化に帰因する無輻射遷移の速度が大きいことを見出した。

以上、多光子吸収法の特徴(高分解能、選択則が1光子と違う、偏光により遷移の帰属が可能、多重共鳴法によりスペクトルの解析が容易等)を利用して、各分子の高励起状態の性質を明らかにすることができた。

論文の審査結果の要旨

光化学の領域において、逐次的、又は同時的な多数個の光子吸収により、高い励起状態へと励起する、いわゆる多光子吸収が、最近、新しい話題として注目されている。

笠谷君は、多光子吸収による励起の機構、励起状態の電子構造とその性質、励起状態からの反応等について詳細な研究を行い、多くの興味ある成果を得た。

三級アミンを2光子吸収によって励起する際に、電子軌道の対称性が遷移の際に保たれる場合と保たれない場合とでは、2光子吸収スペクトルの偏光依存性が異なることを利用して、励起状態の帰属を行った。トリアルキルアミンでは、第2励起一重項状態は、全対称ではないが、他方かご状アミンのビシクロ〔2.2.2〕オクタンでは全対称であることを見出し、後者が励起状態で平面構造をとれないことが原因であると説明した。

臭素分子を1光子吸収、及びそれに続く異なる波長の同時2光子吸収により、新しい励起状態に励起し、偏光依存性を利用してその帰属を行った。また沃素分子が、波長の異なる3種類の光子の逐次的吸収により励起沃素原子を生成する過程を観測し、励起沃素分子のポテンシャル曲線を決定することに成功した。

更に、シアニン色素の逐次的2光子吸収によって生成した高励起状態からの発光強度が温度及び溶媒の粘度に大きく依存する事実より、シアニン色素のシストランス異性化に重要な励起一重項状態と比べて、それからの励起を経て生成したこの高励起状態では無輻射遷移の速度が溶媒の粘度への大きな依存性をもつことを明らかにした。

以上のように笠谷君は、意欲的に新しい実験手段と理論的方法を駆使して分子の多光子高励起状態に関する多くの重要な知見を得ることに成功した。よって本研究は、理学博士の学位論文として十分価値あるものと認める。