

Title	Spectroscopy and Dynamics of Photodissociation for Benzene Cluster Ions.
Author(s)	大橋, 和彦
Citation	大阪大学, 1991, 博士論文
Version Type	
URL	https://hdl.handle.net/11094/37644
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	おおはしかずひこ 大橋和彦
博士の専攻分野 の名称	博 士 (理 学)
学位記番号	第 9971 号
学位授与年月日	平成 3 年 12 月 12 日
学位授与の要件	学位規則第 4 条第 2 項該当
学位論文名	Spectroscopy and Dynamics of Photodissociation for Benzene Cluster Ions. (ベンゼンクラスターイオンの光解離分光と光解離ダイナミックス)
論文審査委員	(主査) 教授 桑田 敬治 (副査) 教授 馬場 宏 教授 京極 好正 教授 大野 健

論 文 内 容 の 要 旨

クラスターのサイズに伴う吸収スペクトルの変化を調べることは、クラスターの研究における主要な課題の一つである。イオンの吸収スペクトルの測定法として、光解離を利用した分光法が有力である。一方、光解離の機構そのものに関しても、励起状態におけるエネルギー移動の問題など興味もたれるが、これまでの研究例は少ない。本研究では、光解離分光法、および、イオンビーム/レーザービーム交差法を用いて、ベンゼンクラスターイオンの光解離過程を調べた。

超音速分子線中の中性ベンゼンクラスターを共鳴二光子イオン化することにより親イオンを生成した。飛行時間法を用いて親イオンのサイズを選別した後に、解離光を照射した。イオン反射型飛行時間質量分析計により、光解離生成物の質量スペクトルを得た。生成物イオンの収量、あるいは、親イオンの減少量を検出しながら解離光の波長を掃引することにより、光解離スペクトルを導いた。生成物に分配された並進エネルギーは、質量スペクトルのピーク線形を解析することにより求めた。生成物の放出角度分布は、イオンビームの方向に対する解離光の偏光ベクトルの方向を回転させることにより測定した。

可視領域の光解離スペクトルには 2 本の吸収線が観測された。遷移エネルギーを、光電子分光法から得られる単量体イオンのエネルギー準位と比較することにより、これらが単量体イオンの $\sigma \rightarrow \pi$ および $\pi \rightarrow \pi$ 遷移に対応する局所励起吸収帯であると帰属した。二量体イオンの $\sigma \rightarrow \pi$ ピーク位置の単量体に対するシフトは、二量体がサンドイッチ構造であることを支持し、また、三量体イオンについても三重サンドイッチ構造を考えると、スペクトルのシフトをうまく説明できた。

近赤外領域の光解離スペクトルには、電荷共鳴吸収と呼ばれるクラスターに特有な強い吸収帯が観

測された。このことは、二量体イオン中で二つのベンゼン分子が等価であることを意味している。三量体に関しては、三重サンドイッチ構造と電荷の非局在を仮定した計算により、吸収帯のシフトを説明できた。

二量体イオンの局所励起吸収帯における光解離において、生成物の並進運動に分配される余剰エネルギーは、わずか3%であった。統計的位相空間理論による計算がこの結果と一致したことから、光解離の機構として、局所励起状態から基底状態の高振動励起準位へ内部転換した後の振動前期解離が考えられる。一方、電荷共鳴吸収帯における光解離では、解離性状態への遷移にもかかわらず、やはり余剰エネルギーの並進への分配率は小さかった。したがって、この場合も生成物の内部励起を伴った解離機構であるといえる。また、生成物の放出角度分布の異方性もわずかであった。これは、解離寿命が長いために、親イオンの回転による異方性の平均化が起こった結果であると考えられる。

三量体イオンから単量体イオンが生成する光解離過程については、同時解離と逐次解離の二通りの機構が可能である。統計的エネルギー分配を仮定したモデル計算の結果から、逐次解離機構が支配的であることがわかった。

論文審査の結果の要旨

クラスターは、孤立分子と連続的な分子凝集体である液体との中間に位置し、その構造と反応性は大変興味深い問題である。大橋君は、大きさを揃えたベンゼンのクラスターイオンを作り、可視および近赤外領域の光解離スペクトルを測定した。可視領域の光解離スペクトルは、クラスターイオンを構成するベンゼン単量体イオンの $\sigma-\pi$ 遷移と $\pi-\pi$ 遷移に対応する二つの吸収帯からなり、これらの吸収波長を単量体イオンの励起エネルギーと比較して理論的検討を行った結果、二量体イオンの構造はサンドイッチ型であるとの結論を得た。近赤外領域にはクラスターに特有な電荷共鳴吸収帯が観測され、二重体イオン中の二つのベンゼン分子が互いに等価となる様な構造であることを示した。三量体についても、三層サンドイッチ構造と電荷の非局在化を支持する結果を得た。さらに、光解離による断片イオンの飛行時間質量スペクトルのピーク幅より相対運動エネルギーを決定し、吸収された光エネルギーはクラスターイオンの解離以前にその大部分が振動の自由度に移行して振動前期解離が起る事を明らかにした。以上の様に、大橋君の学位論文は、ベンゼンクラスターイオンの構造と反応に関する多くの新しい重要な知見を含んでいる。よって本論文は、博士(理学)の学位論文として十分価値あるものと認める。