



Title	真空紫外レーザーによる有機分子の光分解に関する研究
Author(s)	嶋田, 哲也
Citation	大阪大学, 1993, 博士論文
Version Type	
URL	https://hdl.handle.net/11094/38195
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、大阪大学の博士論文についてをご参照ください。

The University of Osaka Institutional Knowledge Archive : OUKA

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

The University of Osaka

氏 名	嶋 田 哲 也
博士の専攻分野の名称	博 士 (工 学)
学 位 記 番 号	第 1 0 7 6 1 号
学 位 授 与 年 月 日	平成 5 年 3 月 25 日
学 位 授 与 の 要 件	学位規則第 4 条第 1 項該当 工学研究科電磁エネルギー工学専攻
学 位 論 文 名	真空紫外レーザーによる有機分子の光分解に関する研究
論 文 審 査 委 員	(主査) 教 授 井澤 靖和 (副査) 教 授 三宅 正宣 教 授 柳田 祥三 教 授 中井 貞雄 教 授 西川 雅弘 教 授 三間 罔興 教 授 西原 功修 教 授 青木 亮三 教 授 権田 俊一

論 文 内 容 の 要 旨

本論文は真空紫外レーザーを用いた有機分子の光分解の素過程に関する研究の成果をまとめたものであり、以下の 6 章から構成されている。

第 1 章は緒論であり、本研究の背景と目的について述べている。

第 2 章では有機分子を真空紫外光で励起した時に予想される反応の動的過程についてホット分子機構を中心に検討し、ホット分子機構における反応速度定数を RRKM 理論および SAC モデルを用いて導出する方法を示し、これらの結果からホット分子機構を観測するための有効な観測方法について検討している。

第 3 章では波長 158 nm で発振する F_2 レーザーを光源とした真空紫外レーザーホトリシス実験系について述べ、このホトリシス法により得られる観測結果から反応速度を導出する手法、ならびに反応中間体のスペクトル観測法を示している。

第 4 章ではアルキルベンゼンおよびオレフィンにおける光反応機構を考察し、 F_2 レーザーホトリシス法による観測結果から、158 nm 励起においてもホット分子機構を経た解離反応が主な反応機構であることを明らかにしている。また実験により導出した反応速度定数を RRKM 理論や SAC モデルによる結果と比較し、統計力学的反応速度モデルがホット分子機構においても有効であることを示している。さらにパラシクロファンでは段階的な 2 光子励起においてもホット分子を経た解裂反応が誘起されることを示している。

第 5 章ではベンゼンと飽和炭化水素における光反応機構を検討している。ベンゼンにおいてもホット分子機構による光反応が存在すること、反応速度定数の解析から反応は CH 解離であることを明らかにしている。また飽和炭化水素は 158 nm 光を用いて初めて有効な励起が可能となったものであり、シクロヘキサンにおいてホット分子機構による反応を観測している。

第 6 章では本研究で得られた結果を総括している。

論 文 審 査 の 結 果 の 要 旨

紫外 (UV) および真空紫外 (VUV) 域における高出力エキシマレーザーの進歩に伴い、光反応プロセスは工業

的分野において重要性を増している。本論文は炭化水素分子の光分解反応素過程を調べ、(1)VUV励起においてもホット分子機構は一般的な反応機構であるか、(2)熱反応の解析に有効な統計力学的反応速度論はVUV励起光反応の解析にも有効であるか、(3)ホット分子機構による光反応で反応収量を増大させる有効な方法は何か、を中心に行った研究をまとめたもので、主な成果を要約すれば次の通りである。

- (1) 波長158nmのF₂レーザーを励起源とするVUVレーザーホトリシス実験系を開発し、実験で得られた光吸収波形から反応速度定数を導出する手法を確立している。この実験系および解析手法は炭化水素だけでなく多くの分子に対して、気相での光化学反応研究に応用できるものである。
- (2) 脂肪族飽和炭化水素、脂肪族不飽和炭化水素、芳香族炭化水素の代表的な分子についてVUV光による励起を行い、すべての炭化水素に対してホット分子機構を経た光解離反応を観測し、反応速度定数を導出している。これらの結果よりVUV励起においてもホット分子機構は重要な光反応機構であると結論している。また1光子励起では衝突による失活速度が大きく、反応の量子収量が著しく小さい場合でも、2光子吸収により高いエネルギー状態へ励起すると量子収量が增大することをパラシクロファンとベンゼンにより明らかにしている。
- (3) ホット分子機構による反応速度をSACモデルおよびRRKM理論に基づいて解析する計算コードを開発し、前者をアルキベンゼンの、後者をオレフィンの解離反応に適用して、実験により求めた反応速度とよく一致する結果を得ている。これより、統計力学的な反応速度論はVUV励起のホット分子機構にも有効であることを明らかにしている。
- (4) 反応速度の励起波長依存性を実験および理論解析より求め、励起光源の短波長化により反応速度は顕著に増加することを明らかにしている。反応速度の増加は量子収量の増大に直接的に寄与することから、有機分子の高効率分解のために励起光源の短波長化が有効であることを示している。

以上のように本論文はVUV励起による有機分子の光反応過程においてホット分子機構による反応が主要な機構であることを指摘するとともに、反応速度とその波長依存性について多くの知見を与えており、レーザー誘起光化学、光反応プロセス工学に寄与するところが大きい。よって本論文は博士論文として価値あるものと認める。