

Title	芳香族液体の近赤外パルスレーザー誘起反応の機構に関する研究
Author(s)	豊田, 慶
Citation	大阪大学, 2001, 博士論文
Version Type	
URL	https://hdl.handle.net/11094/42456
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	豊田 慶
博士の専攻分野の名称	博士(理学)
学位記番号	第 16311 号
学位授与年月日	平成13年3月23日
学位授与の要件	学位規則第4条第1項該当 基礎工学研究科化学系専攻
学位論文名	芳香族液体の近赤外パルスレーザー誘起反応の機構に関する研究
論文審査委員	(主査) 教授 岡田 正 (副査) 教授 中戸 義禮 教授 松村 道雄 助教授 宮坂 博

論文内容の要旨

高強度の近赤外パルスレーザー光を有機液体中に集光すると、レーザーブレイクダウンとして知られる発光を伴う現象が観測される。本研究は芳香族液体に対して透明であるナノ秒およびピコ秒 Nd³⁺:YAG パルスレーザー(1064nm)照射によるブレイクダウンに伴う化学反応の機構をベンゼンやトルエンについて調べたものである。

まず、発光スペクトルと過渡吸収スペクトルの測定により、液体分子は C₂ や CH といったラジカルにまで分解されるが、多光子吸収による電子の励起状態は経由しないことを示した。様々な芳香族液体についてブレイクダウンが誘起されるレーザー強度閾値を測定し、その閾値は分子の大きさやイオン化エネルギーに依存することを示した。これらの実験結果はマイクロ波破壊理論により説明され、レーザーブレイクダウンの初期過程は電子雪崩による放電現象であることを明らかにした。次いで、ラマンスペクトルのストークス線と反ストークス線の強度比の測定からレーザーパルス照射時間内の平均の温度を見積もった。光子密度が高いピコ秒パルスの方が温度は高く 700K 程度であった。この結果は熱反応によって解離する結合は少ないことを示唆しており、結合の開裂は主に加速された電子の衝突による解離とその後引き続いて起こるラジカル反応であると結論した。生成物の定量分析の結果、水素、炭化水素気体、アントラセンなど数種の環状芳香族化合物、アモルファスカーボンが検出され、環状芳香族のメチル置換体などは観測されなかった。生成物の収量を見積もりそのレーザー強度依存性を調べ、ベンゼンから生成するアントラセンやフェナントレンといった比較的大きな分子はラジカルの拡散衝突で生成している可能性が高い事が示唆された。また、生成物分布が液体の種類により大きく異なること、超音波照射実験の結果とも異なることから反応機構は高温高圧反応では説明できない事も示した。更に、発生する気泡の生成消滅過程を測定し、気泡は数百ナノ秒で形成され、マイクロメートル程度に成長した後、数百マイクロ秒から数ミリ秒といった時間で収縮し散逸することが推測された。

以上、本研究によって、近赤外レーザー照射による反応は紫外レーザー照射による電子励起状態を経由する反応と基本過程が異なる機構であることを示し、生成物の定量的な分析を初めて行い、反応の基本的過程を明らかにした。

論文審査の結果の要旨

高強度の近赤外パルスレーザー光を有機液体中に集光すると、レーザーブレイクダウンとして知られる発光を伴う

現象が観測される。本研究は芳香族液体のナノ秒およびピコ秒 Nd³⁺:YAG パルスレーザー (1064nm) 照射によるブレイクダウンに伴う化学反応の機構を主としてベンゼンおよびトルエンについて調べたものである。

まず、発光スペクトルと過渡吸収スペクトルの測定から、液体分子は C₂ や CH ラジカルにまで分解されるが、多光子吸収による電子的励起状態は経由しないことを示した。種々の芳香族液体のブレイクダウンとレーザー強度閾値を測定し、その閾値が分子の大きさとイオン化エネルギーに依存することを示した。これらの実験結果はマイクロ波破壊理論により説明され、ブレイクダウンの初期過程は放電現象であることを明らかにした。

また、ラマン線の強度比の測定からレーザーパルス照射時間内の温度を見積もった結果、熱反応によって解離する結合は少ないことを示し、結合の開裂は主に放電による解離とその後引き続いて起こるラジカル反応であると結論した。

次に、生成物の定量分析を行い、水素、炭化水素気体、アントラセンなど数種の環状芳香族化合物、アモルファスカーボンを検出したが、環状芳香族のメチル置換体などは観測されなかった。生成物の収量を見積りそのレーザー強度依存性を調べ、ベンゼンから生成するアントラセンやフェナントレンなど比較的大きな分子はラジカルの拡散衝突で生成している可能性が高いことを示した。また、生成物分布が液体の種類により大きく異なり、超音波照射による生成物分布とも異なることから反応機構を考察し、高温高圧反応では説明できない事を示した。更に、ブレイクダウンで発生する気泡の生成消滅過程を測定し考察した。

以上、本研究は近赤外レーザー光場による反応が紫外光レーザー照射による電子励起状態経由の反応機構と異なることを示し、生成物の定量的な分析を初めて行い、反応の基本的過程を明らかにしたものであり、本論文は博士（理学）論文として価値のあるものと認める。