

論文審査の結果の要旨

氏名 板倉 隆二

本論文は、分子の初期状態を実験的に選別し、反応を状態から状態へと追跡することによって、レーザー場による分子の高速ダイナミクスに関して、新しい知見を示した。

本論文は 5 章から成り、第 2 章および、第 3 章では、OCS の $2^1\Sigma^+$ 状態における高速解離過程について、第 4 章においては、強レーザー場中におけるベンゼンの高速イオン化・解離過程について述べられている。

第 2 章では、四波混合法により発生させた波長可変真空紫外 (VUV) レーザーを用いて、OCS を $2^1\Sigma^+$ 状態における振動共鳴状態へと励起した。これらの振動共鳴は、Franck-Condon (FC) 領域近傍の準束縛振動 (振動量子数、 v^*) による共鳴であるが、これらが FC 領域より先の領域のエネルギー分配過程にどう反映されるかについては研究例がない。VUV 領域の光解離フラグメントの研究は、主にエキシマーレーザーによる光解離に限られてきたのが現状であった。本論文では、励起光とは異なる波長可変 VUV レーザー光を導入し、準束縛状態 ($v^* = 0 - 2$) を経由した光解離生成物 CO ($v_{\text{CO}} = 0, 1$) の回転分布をレーザー誘起蛍光法により測定した。 $v_{\text{CO}} = 0$ の CO を生成するチャンネルでは、回転温度は準束縛状態に依らず、一様に ~ 100 K であることが示され、一方、 $v_{\text{CO}} = 1$ の CO を生成するチャンネルでは、 v^* が 0 から 2 へ増加するに伴って、2210, 940, 810 K という回転温度を示し、 $v_{\text{CO}} = 0$ チャンネルに比べてかなり高いことがわかった。 $v_{\text{CO}} = 1$ チャンネルについては、 v^* が 0 から 2 へと増えるに従い、CO の回転が抑制されて行く。このことは、共鳴の特性の一部が、CO の回転分布の違いとなって反映している可能性を示している。

また、高分解能 UV レーザー光を用いて、もう一方のフラグメント S(1S) の運動量分布を反映したドップラープロファイルが測定された。運動量・エネルギー保存則に基づいて、 $v^* = 0 - 2$ から解離した CO の振動分布を求めた結果、 v^* に依存せず、 7000 ± 2000 K のボルツマン分布で振動分布が表せることが明らかになった。このことは、解離ポテンシャル上の FC 領域より先の領域において、異なる振動状態の CO を生成するチャンネル間の結合が強く、振動周期程度の寿命の高速解離にも関わらず、振動非断熱性が非常に強いことを示している。

このような強い非断熱性を踏まえて、第3章においては、UV-2 光子 PHOFEX 法によって、 $2^1\Sigma^+ - 1^1\Sigma^+$ バンドの励起スペクトルが全エネルギー領域に渡って測定された。これまでに測定されていた OCS $2^1\Sigma^+$ 状態の励起スペクトルは、VUV-光解離フラグメント励起 (PHOFEX) 法による強度の大きいピークについての断片的なものであった。今回の測定の結果、これまで観測されていた強い振動共鳴の間に、ピーク強度の小さい共鳴状態の存在が明らかになった。これらの共鳴状態は、OCS の変角運動が関与していると考えられた。また、重なり共鳴の効果が、第2章で示された非断熱遷移の一因であることが示唆された。

第4章においては、強レーザー場中におけるベンゼンのイオン化・解離過程が調べられている。強光子場中の分子は多重イオン化を起こすが、これまでの研究は、中性分子にレーザー光を照射し、そこからの生成物を観測していたため、1価イオン、2価イオンといった中間状態については、直接知る事が出来なかった。本論文では、強光子場中におけるベンゼンの高速ダイナミクスが、中性からカチオンへのイオン化過程に、あるいは、カチオンの状態に支配されるのかを明確にするため、タンデム飛行時間質量分析器を用いて、ベンゼンカチオンを初期状態として選別し、そこへ強レーザー場を照射した。波長が 395 nm の場合には、カチオンの電子基底 ($^2E_{1g}$) 状態と解離性 ($^2A_{2u}$) 状態間に光子場を介した強い結合が起こり、その結果、構造変形が起き、解離が起きることが明らかとなった。レーザー波長が 790 nm の場合には、構造変形が効果的に起こらず、電場イオン化が支配的となることが示された。

以上、論文提出者によるレーザー場による分子の高速ダイナミクスに関する研究は、独創性が高いものと認められる。なお、本論文第2章は、菱川明栄、山内薫との共同研究、第4章は、渡辺純、菱川明栄、山内薫との共同研究であるが、いずれも論文提出者が主体となって実験・解析を行ったものであり、その寄与は十分であると判断する。

したがって、博士（理学）を授与できると認める。