

論文の内容の要旨

論文題目 低温固相における小分子の光物理化学過程と振動緩和

氏名 滝澤賢二

1章 序論

低温固相において励起した小分子の緩和は、分子内遷移・分子間遷移のいずれの場合においても、励起分子を取り囲む結晶フォノンとの相互作用と密接に関係している。低温固相における励起分子の緩和機構と寿命を決定するゲスト-ホスト相互作用の寄与について定性的、定量的に解明することは、低温固相における物理化学反応を理解する上で極めて重要なことである。

1970年代後半から、電子・振動励起した小分子の結晶フォノンへのエネルギー移動に関して理論的な研究が行われてきた。これらの理論は全て N_2 や O_2 のような2原子分子を対象としたものである。しかし、実験的にこれらの2原子分子の振動緩和を測定できる適当な反応系が限られるために、今日まで理論と比較しうる成果の報告は非常に限られていた。本研究は、低温固相における N_2 および O_2 に対して、レーザー多光子励起や近赤外分光法などを組み合わせることにより、電子・振動励起分子の結晶フォノンへのエネルギー移動に関して実験的に知見を得、その結果を理論と比較することにより低温固相中の小分子の緩和機構を解明することを目的とした。さらに、高エネルギーを持った励起化学種の蓄積とその工学的応用の可能性について検討することを目的とした。

2章 実験

実験には、不活性分子である希ガスおよび N_2 をホスト分子として用い、小分子をゲスト分子としてドーピングした低温自立型の分子結晶を作成し、使用した。低温自立型結晶法はマトリクス単離法と比較して、結晶粒度の大きな多結晶体であること、体積が大きいこと、不純物

の吸着による影響を受けにくいことなどの特長を持っている。前者は結晶フォノンへのエネルギー移動の理論と比較する場合において、アモルファスなマトリクス単離法よりも優れている。後2者は、より低濃度な条件における化学種の分光計測を可能とする。また結晶を反応場とした場合には、レーザー媒体としての利用や不安定化学種の分離濃縮などの応用の可能性がある。緩和過程・解離過程について検討するために、時間分解能が高く、単色性の良いパルスレーザー光を励起・解離光源として用い、励起化学種の検出には、主に紫外・可視・近赤外領域の発光分光測定法を用いた。

3章 低温窒素結晶における $N(^2P, ^2D)$ 原子および $N_2(X^1\Sigma_g^+, v'')$ 分子の緩和挙動

低温自立型窒素結晶に対し KrF エキシマーレーザー光を集光して照射した場合、 $N(^4S)$ と $N_2(A)$ との間のエネルギー移動を経て $N(^2P, ^2D) + N_2(X, v'')$ という反応系が得られた。 $N(^2D) + N_2(X, v'') \rightarrow N(^4S) + N_2(X, v'' - 1)$ の遷移に対応する α'' 発光ピーク、 $N(^2P) + N_2(X, v'') \rightarrow N(^2D) + N_2(X, v'' - 1)$ の遷移に対応する δ'' 発光ピークを測定することによって、この反応系の緩和挙動を追跡した。図1に、振動量子数 v'' における N_2 の緩和速度定数を示した。各振動量子数 v'' に対応する α'' 発光の寿命は数 s のオーダーであり、 δ'' 発光の寿命は数 ms のオーダーであった。 α'' 遷移は、多フォノンアシストによる振動-振動緩和による影響を受け、一方、 δ'' 遷移は大部分が放射遷移によって支配されていることを明らかにした。

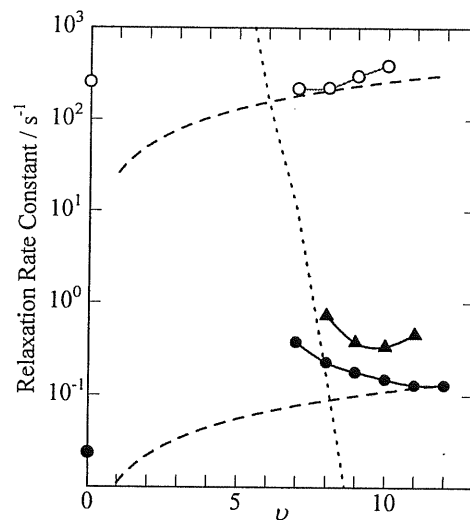


図1 緩和速度定数の振動量子数依存性

実験値： α'' 発光 ● 15.6K, ▲ 18.0K
 δ'' 発光 ○ 15.3K
放射遷移の式：---
多フォノン緩和の式(15.5 K)：-----

4章 低温 Ar 結晶における b 状態の O_2 の発光スペクトルと緩和機構

アルゴン固体中に孤立した、電子励起した O_2 による $b \rightarrow X$ 発光スペクトルが、波長 248 nm のエキシマーパルスレーザーの照射下において確認された。その緩和は $b \rightarrow a \rightarrow b$ 状態間遷移によって進行する。個々の $b \rightarrow X(v', v'')$ バンドの時間的挙動は複数の指数関数による曲線によってフィッティングされた。 $b \rightarrow a$ 遷移のエネルギーギャップの方が $a \rightarrow b$ 遷移のエネルギーギャップよりも大きいため、無放射速度は $b \rightarrow a$ 遷移が律速となる。 b 状態の各振動準位 ($v \leq 8$) における緩和速度定数が決定された。無放射速度定数の振動量子数および温度依存性 (図2) は、多フォノン緩和理論に基づいて説明することができた。

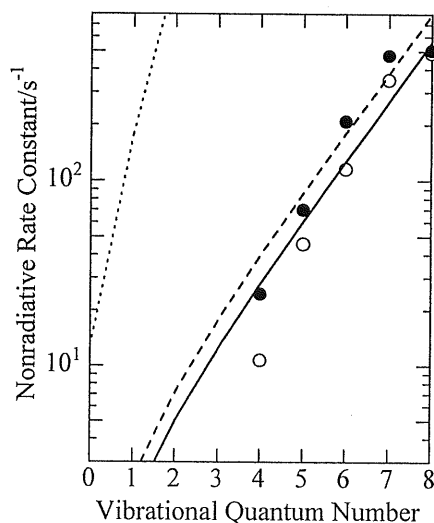


図2 b, v 準位の無放射緩和速度定数の v 依存性

○: 16 K, ●: 30 K における実験値、
実線: 16 K, 破線: 30 K における多フォノン緩和速度の計算値、
点線: 16 K における a → b 状態間緩和速度の計算値。

5章 低温窒素結晶における $N(^2P \rightarrow ^2D)$ 発光のスペクトル構造と動的挙動

低温自立型窒素結晶に対し KrF エキシマーレーザー光を集光して照射すると、 $N(^2P) + N_2(X, v'') \rightarrow N(^2D) + N_2(X, v'' - 1)$ の遷移に対応する δ'' 発光が確認された。複数のピークを持ったバンド構造からなる δ'' 発光に関して、 δ 発光： $N(^2P) \rightarrow N(^2D) + h\nu$ 、 δ' 発光： $N(^2P) + N_2(X, v'' = 0) \rightarrow N(^2D) + N_2(X, v'' = 1) + h\nu$ とのエネルギー比較、温度依存性を検討することによって、 N_2 結晶内において $N(^2P)$ 原子と相互作用する $^{14}N_2(X, v'')$ および $^{14-15}N_2(X, v'')$ に由来するピークを同定した。また、 N_2-N-N_2 という 3 分子モデルと、 S_6 対称性の置換サイト位におかれたモデルについて検討し、結晶内における $N(^2P)$ 原子のおかれた環境について考察を行った。

6章 低温希ガス固体中にドーブした H_2S の UV 光照射による光解離過程

低温自立型希ガス結晶中にドーブした H_2S に対し、照射レーザー光の波長を変えることにより紫外領域で光分解を行った。 H_2S の減少と生成物の出現を紫外および赤外吸収測定によって追跡した。クリプトン結晶における SH ラジカルの出現のしきい値が、242–248 nm に存在することを明らかにした。これは、H 原子が光解離以前に存在していたケージから脱け出すために必要な最小エネルギーが 1.07–1.18 eV であることを意味している。この値は、H 原子がポテンシャル障壁に対し断熱的・瞬間的に抜け出すモデルによって予測されたしきい値 1.4 eV よりも小さい。このことはエネルギー移動後一定時間経過してからのケージ脱出の影響や、ケージの歪みが H 原子の脱出に影響を及ぼしていることを示唆している。単量体 H_2S と 2 量体 $(H_2S)_2$ からの H 原子生成において、しきいエネルギーに明確な差異は見られなかった。

7章 結論

レーザー光照射によってエネルギー選択的に励起・解離した低温結晶内の小分子の動的挙動について、分光測定法を用いて検討した。2 原子分子の振動緩和に関する研究によって、通常の分子の化学結合を切断できる程度のエネルギーを持った励起状態を、数 s から数 ms 程度の「長い」時間、結晶中に保持できることを明らかにした。また、結晶のホスト分子を適当に選択することによって、高エネルギー状態のゲスト分子の寿命を変化させることができることを明らかにした。これらの事実から、低温固相を分子反応の反応場として工学的に利用できる可能性を示した。