

## 審査の結果の要旨

氏名 滝澤賢二

本論文は「低温固相における小分子の光物理化学過程と振動緩和」と題し、全7章よりなる。

第1章は序論である。低温固相において励起した小分子の緩和は、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検討することは、低温固相における物理化学過程を理解する上で極めて重要なことである。1970年代後半から小分子の結晶フォノンへのエネルギー移動に関する理論的な研究が進んでいるが、今日まで理論と比較しうる実験的な成果の報告は非常に限られている。本研究は、低温固相における  $N_2$  および  $O_2$  に関して、レーザー多光子励起や近赤外分光法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、また、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ていることを述べている。

第2章では実験方法に関して記述している。実験では低温自立型結晶法を用いて希ガスおよび  $N_2$  をホスト分子、 $N_2$  および  $O_2$  分子をゲスト分子として自立型の分子結晶を作成した。ドーブしたゲスト分子に対して、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ることによって緩和過程・解離過程について検討した方法・手順とその利点について述べている。

第3章では低温窒素結晶における  $N(^2P, ^2D)$  原子および  $N_2(X^1\Sigma_g^+, v)$  分子の緩和挙動について検討している。低温自立型窒素結晶に対し 248 nm のエキシマーレーザー光を集光して照射し、 $N(^4S)$  と  $N_2(A)$  との間のエネルギー移動を経て  $N(^2P, ^2D) + N_2(X, v)$  という反応系を得た。 $N(^2D) + N_2(X, v) \rightarrow N(^4S) + N_2(X, v-1)$  の遷移に対応する  $\alpha$  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  $\delta$  発光ピークの寿命測定から、これらの系の緩和挙動を追跡した。各振動量子数  $v$  に対応する  $\alpha$  発光の寿命は数 s のオーダーであり、 $\delta$  発光の寿命は数 ms のオーダーであった。振動量子数依存性、温度依存性の検討によって、 $\alpha$  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、 $\delta$  遷移は主に放射遷移によって支配されていることを明らかにした。

第4章では低温 Ar 固相における b 状態の  $O_2$  の発光スペクトルと緩和機構を検討している。Ar 固相中に孤立した  $O_2$  分子を波長 248 nm のエキシマーレーザー光で照射し、 $b \rightarrow X$  発光スペクトルを確認した。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曲線によってフィッティングすることができた。理論との対応を含めて検討することにより、この緩和は  $b \rightarrow a \rightarrow b$  状態間遷移によって進行すること、その機構は主にエネルギー間隔の差によって説明できることを明らかにし、また、b 状態の各振動準位 ( $v$

≤8)における緩和速度定数を決定した。無放射速度定数の振動量子数および温度依存性は、多フォノン緩和理論に基づいて説明することができたと述べている。

第5章では、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を検討し、 $N_2$  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、また、結晶内における  $N(^2P)$  原子のおかれた環境について、 $N_2-N-N_2$  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考察を行った結果を述べている。

第6章では低温希ガス固相中にドープした  $H_2S$  の UV 光照射による光解離過程を検討している。 $H_2S$  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 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。種々の過程を比較することによって光解離によって生成した H 原子のケージからの脱出にはケージ原子との衝突エネルギー移動やケージの歪みが影響を及ぼしていることを示した。

第7章は結論の章である。理論と対比しつつ、固相内の小分子のエネルギー緩和や解離して生成した原子の固相内移動などの機構を実験的に明らかにした。その結果、高エネルギー状態のゲスト分子の寿命を長く保ち、また変化させることができることを明らかにしたと結論している。またこれらの事実から、今後の展望として、低温固相を分子反応の選択的な反応場として工学的に利用できる可能性を示したことを述べている。

以上要するに、本論文は低温固相のエネルギー緩和過程の機構や速度を実験的に検討して新規な選択的反応場の構築の可能性を明らかにしたものであり、分子反応工学の発展に寄与するところが大きい。

よって本論文は博士（工学）の学位請求論文として合格と認められる。