

氏名	河野光彦
学位（専攻分野）	博士（理学）
学位記番号	総研大甲第153号
学位授与の日付	平成7年9月28日
学位授与の要件	数物科学研究科 機能分子科学専攻 学位規則第4条第1項該当
学位論文題目	Photodissociative Excitation Processes Studied by Vacuum UV Absorption and Fragment Fluorescence Spectroscopies
論文審査委員	主査 教授 岩田末廣 教授 小杉信博 教授 齋藤修二 助教授 鈴木俊法 教授 正畠宏祐（名古屋大学） 教授 旗野嘉彦（東京工業大学）

真空紫外光による電子励起によって、発光性のフラグメントを生成する光解離励起反応過程に関する実験的研究を、筆者は行ってきている。ところが、このエネルギー領域での分子のふるまいは、多くの振電状態が関与するので、予想がつかないのが現状であり、さらに解離チャンネルが多く存在する系においては、統計的効果が現れる可能性がある。そこで、これらに対してより詳しい知見を得るために本研究では、(1)単純な解離過程しか存在しないXeF₂と、(2)多くの解離チャンネルや振動が関与するCH₃CNとその同位体CD₃CNについて調べた。具体的には、いくつかの定量的な吸収及び蛍光分光法を用いて、この光解離励起反応過程を調べた。XeF₂については、フラグメントのXeF*エキシマーの発光を、CH₃CNとCD₃CNについては、CN*フラグメントの発光を観測した。光吸収断面積の他、フラグメントの発光の量子収率や蛍光異方性 $R=(I_{\parallel}-I_{\perp})/(I_{\parallel}+2I_{\perp})$ などを、励起光の波長の関数として測定した。この式で、I_∥とI_⊥は蛍光強度であり、その光の電気ベクトルが、励起光のそれとそれぞれ平行と垂直であることを示している。

(1) XeF₂+hν→XeF*(B, C, D)+Fの光解離励起過程では、励起波長が105-180nmの領域で吸収スペクトルやフラグメントの蛍光量子収率のほか、蛍光分散スペクトル、蛍光異方性などの測定を行った。その結果で特に注目すべき点は大きく分けて5つある。第1に、XeF*(B, D)エキシマー生成に対する非常に高い量子収率が観測され、その値は最大約0.7であった。そして、この量子収率はXeF₂の励起状態に強く依存していることがわかった。たとえば、リュードベルグバンドにおいて量子収率が低下する傾向がみられた。このことは、リュードベルグ励起状態のバックグラウンドに見えているいくつかの原子価励起状態が、高い量子収率を与えていることを意味する。

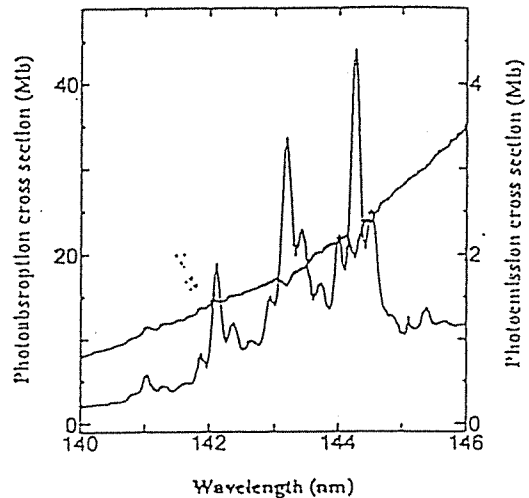
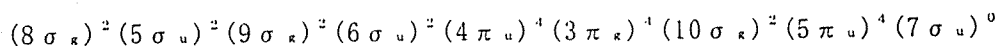


図1. XeF₂の吸収スペクトルと蛍光励起スペクトル。波長分解能: 0.1 nm, 細線: XeF₂の吸収断面積, 太線: 生成したXeFの全発光断面積

第2に、143nm付近に現れ5π_uσ_g→6sRに帰属される強い吸収バンドでは、蛍光励起バンドが観測されなかったことである。すなわち、このリュードベルグ状態からは、エキシマーが全く生成しない。それどころか、143.18と144.25nmに蛍光励起スペクトルの落ち込み構造が観測された(図1)。これは、10σ_g→7σ_uに帰属される原子価励起状態からも5π_uσ_g→6sRと同じ非発光性の解離チャンネルが開いていることを意味する。ちなみに、基底状態のXeF₂の電子配置は



である。

第3に、XeF*(B)とXeF*(D)の生成比やエキシマーの振動分布も励起波長に強く依存することがわかった。すなわち、この光解離過程でXeF*(C)はほとんど生成せず、低エネルギー

一の励起状態からは、 $\text{XeF}^*(B)$ のみが生成し、高エネルギーになるに従い、 $\text{XeF}^*(D)$ への分岐が多くなる。そして、 $\text{XeF}^*(B)$ の振動温度も励起エネルギーの増加とともに高くなる。

第4には、蛍光励起スペクトルの測定結果から、126と119nm付近に $5\pi_u \rightarrow 5dR$ に相当する励起バンドが新しく発見された。最後に第5には、蛍光異方性に基づいてリュードベルグ状態の対称性も帰属した。155nm付近の $10\sigma_g \rightarrow 7\sigma_g$ バンドでは、 $R=0.085$ で非常に高い値を示すが、いくつかのリュードベルグバンドではその値は低下し、ほぼ0付近であった。しかし、負の大きな値を示すことはなかった。 R が低下するバンドは Π 遷移、低下しないバンドは Σ 遷移として帰属した。そして、得られた多くの情報をもとにして、励起状態の帰属や解離過程の動力学を考察した。

(2)一方、 CH_3CN と CD_3CN 光解離では、励起波長が105-145nmの領域で(1)と同様の測定を行った。その結果を大きく3つに分ける。第1に、 CH_3CN (または CD_3CN) + $h\nu \rightarrow \text{CH}_3$ (または CD_3) + $\text{CN}^*(B)$ の量子収率(ϕ)は、140nmでは、0.01以下であったのが、吸収の強い短波長領域にかけて徐々に増加し、 CH_3CN で最大 $\phi_D \approx 0.025$, CD_3CN で最大 $\phi_D \approx 0.05$ であった。さらに $\text{CN}^*(B)$ 生成の量子収率の比(ϕ_D/ϕ_H)において、わずかな典型的同位体効果と強い逆同位体効果がみられた。すなわち、その比は140nmにおいては $\phi_D/\phi_H \approx 0.75$ であったのが130nm付近で逆転し、短波長領域にかけてさらに増加して行き、115nmで $\phi_D/\phi_H \approx 2.3$ に達する。この量子収率やそれに及ぼす同位体効果は、親分子の励起状態よりもむしろ励起エネルギーに強く依存している。これら効果について統計的観点から解釈を試みたが、量子収率の値は優先的に $\text{CN}^*(B)$ が生成すると仮定しない限り説明できない。さらに、 $\phi_D/\phi_H > 2$ という現象から、 CN^* 生成と競争する非発光性の解離チャンネルに、トンネル効果が起こっていることが予想できる。

第2に、 $\text{CN}^*(B)$ の振動温度は、 CD_3CN よりも CH_3CN の光解離で観測されたものの方が高いことがわかった。その温度は、 CH_3CN と CD_3CN の121.6nmでの光解離では、それぞれ1330と1270Kであった。また、ArI共鳴線(104.82と106.67nm)での光解離では、前者が1590後者が1490Kであった。このことは、 CD_3 フラグメントの方が CH_3 よりも振動状態密度が高いため、解離前にCNの伸縮振動エネルギーが移動し易いからであると考えられる。

第3に、 $\text{CN}(B \rightarrow X)$ の蛍光異方性の結果にもとづいて、リュードベルグ状態の対称性について、信頼性のある帰属を行った。図2に(a) CH_3CN と(b) CD_3CN の $\text{CN}(B \rightarrow X)$ 蛍光励起スペクトル(実線)とその蛍光異方性(点)を示す。それによると、過去の文献の帰属とは逆に $np_\pi R$ よりも $np_\sigma R$ のリュードベルグ状態の方が高エネルギー側にあることが示唆されている。

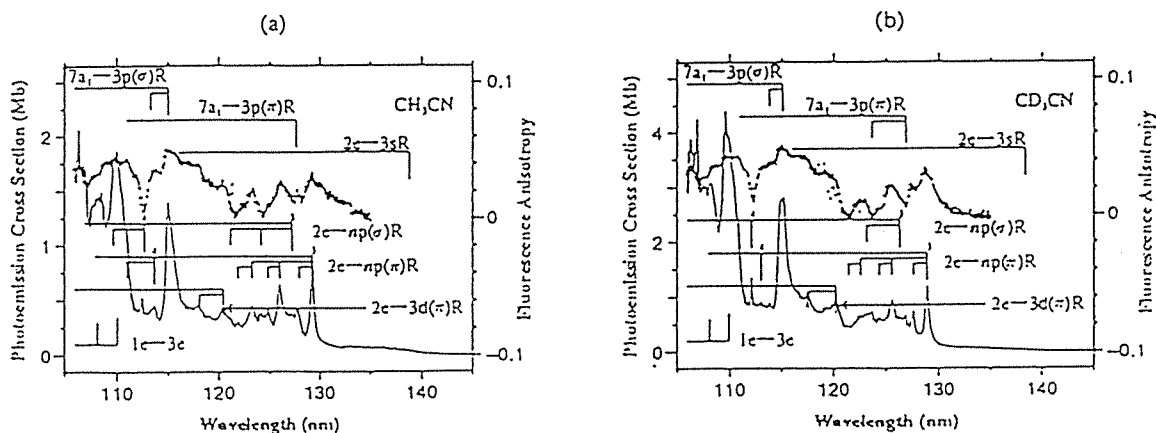


図2. (a) CH_3CN と (b) CD_3CN の光解離励起過程における $\text{CN}(B \rightarrow X)$ の蛍光異方性 (点) と蛍光励起スペクトル (実線)

審査結果の要旨

河野光彦君の提出した博士論文は、“ Photodissociative Excitation Processes Studied by Vacuum UV Absorption and Fragment Fluorescence Spectroscopies (真空紫外光吸収と解離種蛍光分光法による光解離励起過程の研究)” と題して、5章から構成されている。始めの2章では本研究の背景と基礎となる実験手段と実験結果の解析法を概説している。二フッ化キセノン XeF_2 とアセトニトリル CH_3CN の真空紫外(VUV)光による光解離過程の詳細な研究が各3、4章で報告されている。

両研究では解離励起生成物の放出する蛍光の異方性因子 R の波長依存性の正確な測定が重要となるので、その絶対測定の出来る装置を開発し、精度の向上を図っている。

XeF_2 については180から110nm(7から11.5eV)の領域の吸収断面積、蛍光励起・量子収率・蛍光偏光異方性スペクトルを測定した。この領域に観測される XeF の励起状態とFに直接解離する原子価型励起とリドベルグ型励起への遷移の帰属を行い、 XeF のB、D励起状態に選択的に解離していくことを明らかにした。また、 XeF 蛍光量子収率の励起波長依存性より、原子価型励起の方がリドベルグ型励起よりも量子収率が高いこと、125nmより短波長の励起で XeF のD状態への解離が開始することなどを明らかにした。また、振電準位ごとの量子収率の測定により、変角振動が XeF の蛍光の量子収率の向上に寄与していることを見出した。蛍光異方性因子 R のスペクトルの詳細な測定により、130nmには原子価型励起状態を、126nm、113nmにはリドベルグ型励起状態を新しく見出した。以上のように本研究は、 XeF_2 の励起状態の動力学を明らかにし、エキシマー発光をする励起 XeF の生成過程を解明した。

アセトニトリルの研究では、光解離過程に対する重水素効果を研究している。 CH_3CN と CD_3CN の光吸収断面積と、解離生成物である CN (B状態)の発光断面積を測定し、光吸収断面積そのものには同位体効果がないが、発光量子収率の波長依存性には著しい同位体効果があることを発見した。105nm付近では CD_3CN からの CN 発光の量子収率は CH_3CN の2倍にも達するが、波長が長くなるとその差は小さくなり、130nmで逆転する。また、解離生成物 CN の振動状態分布にも同位体効果を見出した。 CN (B)生成の量子収率は、ほぼ励起エネルギーの単調増加関数となっており、統計的な考えで理解できるので、その立場の理論であるRRKM法で同位体効果の波長依存性を見積もると、波長依存の傾向は説明できても、短波長で2割程度の増大しか得られないことが明らかになった。このことにより、他の過程、特に CH (CD)の解離などの過程との競合が起きていることを明らかにすることが出来た。

5章は論文の結論を整理し、今後の課題を検討している。

このように提出された論文は二つの分子のVUV光吸収過程と解離過程を解明することに成功し、特に蛍光異方性解析の有効性を示し、この研究分野へあたらしい知見を加えたものと判断できる。よって、河野光彦君の提出した論文は博士(理学)論文に値する。

審査委員全員による口述試験の結果。

1. 提出論文は博士(理学)に値する。
2. 分子分光におけるシンクロトロン放射光の役割と、その中での自己の研究を位置づけることが出来ている。
3. 光化学基礎過程の実験手法を身に付け、実験結果を解析するために必要な基礎的知

識を有している。

4. その他関連する分野の知識を持ち、博士（理学）として今後独立して研究を進める基礎知識を持っている。

5. 提出論文は明確な英文によって書かれており、英語力としては十分な力を持っている。

また、公開発表会においても、博士論文を明瞭に発表し、質問にも的確に対応することが出来た。

よって、河野光彦君は最終試験に合格と判断した。