



# 論文内容要旨

## 第1章 序論

強力で単色性にすぐれた光源としてのレーザーと極低温の孤立分子が得られる超音速分子流を組み合わせた実験手法の発達によって、分子の励起状態とその動的挙動に関する研究は大きな進歩を遂げてきた。しかし、吸収や発光による検出法では観測できない励起状態が今なお存在している。また、光で励起された励起状態からの無放射過程についても、その中間状態となる励起状態に関する知見は極めて限られている。このような問題点のいくつかは、光で励起された状態をさらに光によってイオン化させる共鳴多光子イオン化法によって解決されてきた。

十分に強いレーザー光を原子、分子に照射すると複数個の光子を同時に吸収する多光子遷移が起きる。この時吸収された光子のエネルギーの総和がイオン化ポテンシャルを超えると、いわゆる多光子イオン化が起きる。この多光子イオン化の確率は光のエネルギーが原子、分子の遷移エネルギーに一致すると、共鳴効果によって著しく増大する。これが共鳴多光子イオン化である。レーザー波長に対してイオンの生成量を測定すれば、レーザー光のエネルギーが励起状態への遷移エネルギーと一致したときピークを与える共鳴多光子イオン化スペクトルが得られる。この共鳴多光子イオン化スペクトルの特徴は、蛍光を発しない励起状態をレーザー光の分解能で、しかも高感度に検出できるということである。

この共鳴多光子イオン化において、光子エネルギーの総和からイオン化ポテンシャルとイオンの内部エネルギーを差し引いた過剰エネルギーは放出される光電子の運動エネルギーに変換される。したがって、光電子の運動エネルギーを測定して得られる共鳴多光子イオン化光電子スペクトルからはどのような電子・振動状態のイオンが生成するのかという情報が得られる。イオン化における振動準位の分布は始状態とイオン化状態のフランク-コンドン因子によって決定される。共鳴多光子イオン化法ではイオン化の始状態として種々の励起振動準位を選択することができるから、数多くのイオンの振動準位を観測することができる。こうしてイオン化状態の詳細とイオン化における選択則が明らかとなれば、逆に共鳴多光子イオン化光電子スペクトルから励起状態の電子・振動状態に関する情報を得ることができる。

共鳴多光子イオン化法のこのような特徴は無放射過程によって生成する励起状態についても同様に成り立つ。このことは、従来の分光法では観測できなかった無放射過程の中間状態や終状態を直接に観測できるということを意味し、励起分子の動的挙動の研究にとって特に重要な意味をもつものと言える。

本研究の目的は励起状態が良く知られているナフタレンについて、共鳴多光子イオン化法を適用し、励起状態からのイオン化過程および分子内無放射過程に関する知見を得ることである。また、モノアザナフタレンのキノリン、イソキノリンについて、直接には観測されていない最低励起1重項  $n\pi^*$  状態を検出し、さらに3重項状態への無放射過程に関する知見を得ることである。

## 第2章 実験装置

本研究においては、波長可変紫外レーザーを単独で用いた1波長実験、あるいは波長の異なる2台のレーザーを用いた2波長実験によって超音速分子流における共鳴多光子イオン化スペクトルと共鳴多光子イオン化光電子スペクトルを測定した。光電子の運動エネルギーの分析には電子の飛行速度が運動エネルギーの平方根に比例することを利用する飛行時間法を用いた。

## 第3章 ナフタレンの共鳴イオン化スペクトルおよび共鳴イオン化光電子スペクトル

ナフタレンの最低励起1重項状態 ( $S_1$ ) の気相中での吸収スペクトルは  $32020\text{ cm}^{-1}$  にあるオリジンバンドおよびいくつかの **big** 振動モードの基音バンドに **ag** 振動モードが付随した振動構造となっている。これらの **big** 基音バンドは  $35900\text{ cm}^{-1}$  付近にバンドオリジンをもつ第2励起1重項状態 ( $S_2$ ) との振電相互作用によって遷移強度を得たものである。この振電相互作用によって  $S_2 \leftarrow S_0$  吸収スペクトルのオリジンは約  $200\text{ cm}^{-1}$  にわたる複雑な構造を示す。ナフタレンの基底イオン化状態 ( $I_1$ ) は  $a_u$  対称性の  $\pi$  軌道から電子が放出された  ${}^2\text{Au}$  状態であり  $65665 \pm 10\text{ cm}^{-1}$  ( $8.1413\text{ eV}$ ) に位置する。

本研究では、まず超音速分子流中での共鳴多光子イオン化スペクトルを測定し、バックグラウンドの信号強度に対して非常に強い、しかも巾の狭い振電バンドからなるスペクトルを得た。このスペクトルを蛍光励起スペクトルと比較すると、各振電バンド間の相対強度が大きく異なっている。また、共鳴多光子イオン化スペクトルでは波長依存性をもつバックグラウンドが観測された。

ナフタレンの最低励起1重項状態 ( $S_1$ ) の振動エネルギーが  $910\text{ cm}^{-1}$  から  $2421\text{ cm}^{-1}$  までの10個の振電準位と  $S_2$  オリジン領域を中間状態とした共鳴多光子イオン化光電子スペクトルを1波長実験によって測定した。また、1波長実験ではエネルギー的制約から限られた振動単位のみが観測される2つの振電準位については中間状態からさらに高いエネルギーの光でイオン化させる2波長実験を行なった。

ナフタレンの  $S_1$ 、 $S_2$  振電準位を中間状態として得られた光電子スペクトルは中間状態の電子振動状態を反映した振動構造を示し、これらのスペクトルから以下の知見が得られた。

(1) 振動エネルギーがおよそ  $2000\text{ cm}^{-1}$  以下の  $S_1$  振電準位について得られた光電子スペクトルの振動構造は光によって励起された単一振電準位からのイオン化として帰属できる。その場合、振動量子数変化のない  $\Delta v = 0$  遷移が最も強く、次いで全対称モード **ag** に関して  $\Delta v = \pm 1 \dots$  の遷移が比較的強く現われることから、 $S_1$  とイオンの構造に大きな違いがないと結論される。また、非全対称モード **big** に関して  $\Delta v = \pm 1$  のイオン化遷移が観測され、イオン化における振電相互作用が確認された。観測された光電子スペクトルの振動構造から新たにいくつかのイオンの振動数が求められた。

(2) 振動エネルギーが  $2000\text{ cm}^{-1}$  以上の  $S_1$  振電準位では光電子スペクトルの  $\Delta v = 0$  領域に巾の広いバンドが現われ、その巾と強度が振動エネルギーの増加とともに大きくなることから、光

で励起された単一振動準位からのイオン化と競合する分子内振動再分配が起きていると結論される。

(3)  $S_2$  オリジン領域では巾の広い光電子バンドのみが観測された。しかも、零振動準位である  $S_2$  オリジンからのイオン化ではフランク-コンドン因子の大きさから強く現われるはずのイオンの零振動準位の光電子ピークが観測されない。したがって、 $S_2$  からの電子緩和はイオン化より速い過程であり、その速度は  $10^{-10} \sim 10^{-11} \text{ sec}^{-1}$  程度と見積られた。また、この電子緩和の終状態のひとつは振動再分配した  $S_1$  振動準位であることが結論された。

#### 第4章 キノリン, イソキノリンの共鳴イオン化スペクトルおよび共鳴イオン化光電子スペクトル

モノアザナフタレンのキノリンとイソキノリンにはナフタレンの  $S_1$  に対応する  $\pi\pi^*$  励起状態の近傍に1重項  $n\pi^*$  状態が存在するとされている。しかし、これらの分子の  $n\pi^*$  吸収は極めて弱く、しかも近接した  $\pi\pi^*$  吸収のホットバンドに隠されてしまうため気相における  $n\pi^*$  吸収スペクトルはまだ観測されていない。

本研究では、ArF エキシマーレーザーをイオン化光源として用いた2波長実験によって超音速分子流中のキノリンとイソキノリンの共鳴2光子イオン化スペクトルを測定し、 $n\pi^*$  電子状態を観測した。イソキノリンの  $n\pi^*$  状態のオリジンは  $\pi\pi^*$  オリジンよりも  $1106 \text{ cm}^{-1}$  低エネルギー側の  $324.4 \text{ nm}$  ( $30821 \text{ cm}^{-1}$ ) にある。キノリンでは  $S_2$  ( $\pi\pi^*$ ) オリジン領域の最も強いバンドより  $1804 \text{ cm}^{-1}$  だけ低エネルギー側に  $n\pi^*$  状態のオリジンバンドが観測された。

イソキノリンの第2励起1重項状態 ( $S_2: \pi\pi^*$ ) のオリジンバンドグループを共鳴中間状態とした1波長3光子イオン化光電子スペクトルを測定した。光電子スペクトルからイオンが無放射過程によって生成した振動エネルギーの高い3重項状態から起きていることを確認した。得られた光電子スペクトルには従来からそのエネルギーと電子状態の性格が知られている最低励起3重項状態 ( $T_1: \pi\pi^*$ ) からのイオン化に対応したピークだけでなく、第2励起3重項状態 ( $T_2$ ) からのイオン化に対応づけられる光電子ピークが観測され、そのエネルギーから  $T_2$  状態が  $T_1$  状態より  $3800 \text{ cm}^{-1}$  高エネルギー側に位置すると結論された。さらに、イオン化における電子遷移の選択則から、この  $T_2$  状態は  $n\pi^*$  状態であることが確認された。

## 論文審査の結果の要旨

平谷篤也提出の論文は、超音速分子流中のナフタレンおよびモノアザナフタレンの共鳴多光子イオン化スペクトル、共鳴多光子イオン化光電子スペクトルを測定し励起電子状態およびイオン化状態について研究したもので四章から構成されている。

第1章では、レーザーを用いた共鳴多光子イオン化の原理及び得られるスペクトルの解釈について、第2章は超音速分子流における共鳴多光子イオン化の実験について述べたものである。

第3章ではナフタレンの共鳴多光子イオン化スペクトルを測定し、最低励起1重項状態 ( $S_1$ )、第2励起一重項状態 ( $S_2$ ) の振電状態及びイオン化過程について詳しく調べたものである。その結果、 $S_1$  の振電状態からのイオン化は振動量子数変化のない  $\Delta v = 0$  でおこっていること、振動エネルギーが  $2000\text{ cm}^{-1}$  以上ではイオン化と競合する分子内振動再分配やイオン化より速い電子緩和がおこることが明らかにされた。

第4章はモノアザナフタレンのキノリン、イソキノリンの共鳴2光子イオン化スペクトルを測定し、最低励起  $n\pi^*$  電子状態をはじめて見出したことを述べている。また3光子イオン化光電子スペクトルの測定から、 $S_2(\pi\pi^*)$  からのイオン化が無放射過程によって生じた三重項状態から起きていることを明らかにした。

以上、平谷篤也の論文は分子の励起電子状態、イオン化過程について貴重な知見を得たものでこの分野の研究に大きな貢献をしたものと考えられる。これは本人が自立して研究活動を行なうに必要な高度の研究能力と学識を有することを示している。よって平谷篤也提出の論文は理学博士の学位論文として合格と認める。