

氏名	やま だ ひで たか 山 田 秀 尚
学位(専攻分野)	博 士 (地球環境学)
学位記番号	地 環 博 第 8 号
学位授与の日付	平成 18 年 1 月 23 日
学位授与の要件	学位規則第 4 条第 1 項該当
研究科・専攻	地球環境学舎地球環境学専攻
学位論文題目	Application of Laser Spectroscopy to Study of Chemical Reactions (レーザー分光の化学反応研究への応用)
論文調査委員	(主 査) 教授 川崎昌博 教授 田村 類 助教授 川崎三津夫

### 論 文 内 容 の 要 旨

本論文は、地球大気環境における化学反応を研究するのに必要な微量化学種の測定法確立のため、レーザー光分光法を用いた新たな知見について論じており、全6章からなっている。

第1章は序論であり、複雑な大気化学反応の概要がハロゲンサイクルを中心に述べられている。さらに、このような大気化学反応機構を明らかにするためには、大気成分の高感度・高精度測定が必須であり、そのためにはレーザーを用いた測定技術の開発が重要であることが述べられている。その中でも、波長が広がっているブロードバンドレーザーを用いた大気多成分の同時測定および選択的測定技術について詳しく述べられている。

第2章では、本研究で用いられた実験方法とその理論背景について述べられている。イオン画像分光法では、レーザー照射によって試料分子から生じるイオンの持つ速度分布を画像データとして得ることができる。このイオンの飛行時間からイオン種の特定ができる。これらのことから、試料分子の特定のみならず、試料分子の光化学反応に関する詳しい情報を得ることができる。次に、本研究で用いられたレーザー波形整形法とは、物質の光遷移確率を制御するためにレーザーパルスの時間的波形の整形を行うものであり、複屈折結晶中での光音響光学効果を利用して行われる。さらに、制御の効率を向上させるために、本研究では、閉ループ学習システムを導入して、レーザーパルスパラメータの最適化を目指すことが述べられている。

第3章では、イオン画像分光法により、大気中ハロゲン種の一つである塩化ヨウ素の解離性イオン化について調べられている。その結果、可視光と紫外光の二色のレーザーを用いることで、この分子の解離性イオン化過程を初めて観測することに成功しており、その反応機構が詳細に論じられている。この成果は、この分子ならびに同様の化学種のイオン化に関わる反応についての重要な情報であり、この知見は微量化学種の新検出法に应用可能である。

第4章では、ブロードバンドレーザーパルスを波形整形し、得られた二つのパルスの組(パルスペア)によって、原子の光吸収を制御している。パルスペアの位相差を変えることで近接した電子準位にあるセシウム原子の遷移確率を制御することに成功した。つまり、近接した二つの励起状態のうち、片方のみ選択的に光遷移を起こさせることを実証している。このようなブロードバンドレーザーを用いた選択的励起技術は、大気中の微量成分が多成分系であることを考慮すると非常に有効な方法である。また、フェムト秒オーダーの短い時間での状態選択が可能なので、より複雑な系への応用が十分に期待できる。

第5章では、前章で行ったセシウム原子の光遷移において、光パルスの時間幅・強度・位相パラメータを最適化し、状態選択性の向上を目指している。そのために、遺伝的アルゴリズムによる閉ループ学習システムを採用し、自動的にパラメータの最適化を行うことを実証している。その結果、手動で行った最適パラメータと比べ、より高い状態選択性を得ることに成功している。また、得られた最適なパルス波形の意味するところに理論的な考察を与えるとともに、用いたアルゴリズムの有用性が論じられている。

第6章は要約であり、本論文で得られた成果についてまとめられている。

## 論文審査の結果の要旨

本論文は、大気化学反応に関わる微量化学種の測定法確立のための新たな知見を得るために行われた、レーザーを用いた化学反応研究であり、得られた主な成果は次のとおりである。

1. 二原子分子（塩化ヨウ素分子）がイオン化ポテンシャル以上の光エネルギーを獲得したときに起こる反応について、イオン画像分光法によって調べた。その結果、塩化ヨウ素分子 ICl に可視および紫外光のナノ秒レーザーパルスと同時に照射すると、ICl はまず可視光を一光子吸収したのち、続いて紫外光を三光子吸収して、最終的には解離性イオン化を起こすことが観測された。紫外光パルスと可視光パルスの照射時間差、波長の組み合わせ、さらには偏光方向の組み合わせを変え、反応機構の特定に成功した。また、この反応過程において、余剰エネルギーの大部分は、解離した電子に分配されていることがわかった。解離性イオン化過程と解離生成物のエネルギー解析を組み合わせることで、化学種の特定が可能であることが示唆される。

2. フェムト秒レーザーパルスを光音響分散フィルタによって二つの光パルスペアとし、この光パルスペアによる原子の遷移確率を制御することに成功した。パルスペアの位相差および遅延時間を変えることで、近接したセシウム原子の特定の励起状態を選択的に作り出すことを可能にした。また、波長の広いブロードバンドなフェムト秒レーザーパルスを励起光とする利点を最大にいかして、非常に短い時間での状態選択に成功している。この成果は、広帯域幅のレーザーで化学種の検出を選択的に行うことができるという原理を実証しており、新たな測定法確立への重要な知見である。

3. 原子の光遷移における状態選択性を向上させるため、遺伝的アルゴリズムによる閉ループ学習システムで自動的にパルスパラメータの最適化を行った。その結果、手動最適化と比べて良い選択性を与える光パルスのパラメータを得ることに成功した。また、得られた最適なパラメータをもった光パルスの波形を考察し、いくつかの特徴的な傾向を見出すことができた。この成果によって、波形整形装置と遺伝的アルゴリズムによる光パルスパラメータの自動最適化を組み合わせることで、複数混合している試料から、ある特定の化学種の検出を選択的に高効率化することが可能であることが実証された。

このように本論文では、レーザーの特徴をいかした化学種の検出手法に関する実証実験および詳細な議論が行われた。本研究で得られた新しい知見は、大気微量成分測定法の開発、ならびに実大気中で起こっている化学反応機構の解明に役立つものと考えられる。また、光による原子・分子の反応過程について論じられている点においても、学術上、寄与するところが少なくない。よって、本論文は博士（地球環境学）の学位論文として価値あるものと認める。また、平成17年11月28日、論文内容とそれに関連した事項について試問を行った結果、合格と認めた。