

氏 名 片 柳 英 樹

学位（専攻分野） 博士(理学)

学 位 記 番 号 総研大乙第115号

学位授与の日付 平成15年3月24日

学位授与の要件 学位規則第4条第2項該当

学 位 論 文 題 目 Molecular photodissociation dynamics studied by  
photoion and photoelectron imaging

論 文 審 査 委 員 主 査 教授 中村 宏樹  
教授 西 信之  
助教授 鈴木 俊法  
助教授 見附 孝一郎  
教授 松見 豊 (名古屋大学)

## 論文内容の要旨

化学結合の生成、切断の過程を直接「目で見て」観測することは、実験化学の究極的目標の一つであると考えられる。反応の障壁を越えて結合あるいは解離していく原子核の運動を可視化できれば、反応に関する最も直接的知見を得ることができる。

本学位論文では、光イオン・光電子画像観測法を用いて、三から六原子分子の光分解および光イオン化の過程を明らかにすることを試みた。本手法は、測定結果として解離生成物、あるいは光電子の散乱分布を画像として得る事が出来る。これは、反応の結果を「目で見て」観測することに対応する。以下に、本論文各章において行った研究の要約を示す。

第2章では、硫化カルボニル(OCS)の光分解の観測に、初めて画像観測法を適用し、解離経路の帰属を試みた。分岐比の大きい(>95%)一重項 $S(^1D_2)$ 生成経路については、生成物の並進エネルギー(速度)分布がbimodalであることがSivakumarらにより既に示されている。本研究では、分岐比の小さい(<5%)三重項経路にも同様の成分が見られることを明らかにした。これは、三重項 $S(^3P_J; J=0, 1, 2)$ が $S_1 \leftarrow S_0$ への光学遷移から、項間交差を経て生成されている可能性を示唆するものである。さらに、生成物の異方性因子を、速度成分ごとに求めたところ、全て正(高速成分 $\beta=0.6$ 、低速成分 $\beta=1.8$ )であった。従って解離に関与する励起状態は主に $2^1A'(^1\Delta) \leftarrow 1^1A'(X \ ^1\Sigma^+)$ であると考えられるが、異方性因子が2より低下している原因として、 $A'' \leftarrow A'$ 遷移の寄与の可能性も示唆した。

第3章では、 $S(^1D_2)$ 原子の電子軌道角運動量ベクトルの、速度ベクトルへの射影の分布(軌道整列)に焦点を当てた。画像の解析をforward convolutionにより行う方法を開発し、一重項経路の各速度成分について、真の異方性因子と、軌道整列の値を求めた。この際、(1)軌道整列は速度ベクトルに対して円筒対称であること、(2)軌道整列は散乱角度に依存しないこと、の二点を仮定して解析を行った。その結果、低速成分に対して、磁気量子数分布( $m_J = 0$ ):( $m_J = 1$ ):( $m_J = 2$ ) = 0.6 : 0.14 : 0.06、異方性因子 $\beta = 1.8$ 、高速成分に対して( $m_J = 0$ ):( $m_J = 1$ ):( $m_J = 2$ ) = 0.48 : 0.24 : 0.02、 $\beta = 0.7$ の値を得た。

第4章では、解離に関与する励起状態を特定するため、 $S(^1D_2)$ 原子の散乱画像の、励起波長依存性を議論した。その結果、低速成分は $2^1A'(^1\Delta) \leftarrow 1^1A'(X \ ^1\Sigma^+)$ 遷移により生成した $S(^1D_2)$ 原子、高速成分は $2^1A' \leftarrow 1^1A'$ 遷移および $1^1A''(^1\Sigma^-) \leftarrow 1^1A'$ 遷移により生成した $S(^1D_2)$ 原子からなることが明らかになった。その後、ここで新たに生じた疑問である(1)何故 $A'$ 成分と $A''$ 成分は全く同じ速度の $S$ を生成するのか、(2)何故 $A'$ 成分のみbimodalな速度成分を持つのかを明らかにするため、実験結果と波束動力学計算の結果との比較を行った。その結果、(1)二つのポテンシャル面が酷似した地形を持つため、(2) $A'$ ポテンシャル面に励起された後基底状態に非断熱遷移する経路があるため、であることが判明した。また、その非断熱遷移確率を、 $S$ 原子の画像観測から、223 nmにおいて $0.35 \pm 0.02$ と求めた。

第5章では $OCS \rightarrow S + CO$ の反応において、非断熱遷移確率への、親分子変角振動励起の影響を調べるため、 $S$ の対生成物である $CO$ の画像観測を試みた。 $CO$ の並進エネルギー分布は、 $OCS$ の内部エネルギーに直接対応することを用いて、 $OCS$ の変角振動準位を分離した。その結果 $OCS(000)$ では $0.34 \pm 0.06$ 、 $OCS(010)$ では、確率は僅かに減少し、 $0.21 \pm 0.05$ であった。

第6章では、分子線法により冷却された $CO$ 分子の(2+1)および(2+1')共鳴多光子イオン化(REMPI)で放出された光電子の画像観測を行った。 $CO(B \ ^1\Sigma^+)$ 状態から放出された光電子の

エネルギー分布には $v^+=8$ まで続く振動のprogressionが観測され、振動非対角的であることが明らかになった。この結果は $A^2\Pi$ 状態に収斂するRydberg状態が、光イオン化に関与していることを示している。

なお、この章の実験を行う際、光電子をS/N良く観測するため実験装置の改良を行った。即ち、地磁気を遮蔽するために飛行管に $\mu$ メタル円筒を挿入し、レーザー入射ポートを全長40 cmのlight baffleとして、迷光を防いだ。新たにbuffer chamberを設け検出領域の真空度を、これまでより約1桁低い $10^{-8}$  torr領域に維持できるようにした。

第7章は、FM-Doppler分光法を用いた研究である。この手法はG. E. Hallらにより開発されたもので、リングレーザーからの出力光について変調-復調法を適用することで、解離生成物の吸収スペクトルのDoppler線形を、高い分解能( $\sim 100$  MHz)で測定する事ができる。この手法を用いて、五原子分子 ケテン( $\text{CH}_2=\text{CO}$ )の、XeClエキシマーレーザー(308 nm)による光分解における、特定の振動回転状態の生成 $\text{CH}_2$ に対応するCOのDoppler線形(並進エネルギー分布)を測定した。その結果、COの回転状態分布が非統計的であることがわかった。

第8章は、六原子分子 臭化ビニル( $\text{CH}_2=\text{CHBr}$ )の193nm光分解における、生成Br原子の並進エネルギー分布を、Brおよび $\text{Br}^*$ 原子それぞれの画像観測により求めた。その結果、Br、 $\text{Br}^*$ 原子放出機構には、直接解離と、基底状態に緩和した後の熱的解離の競合が見られることが明らかになった。また、微細構造分岐比 $[\text{Br}^*(^2P_{1/2})]/[\text{Br}(^2P_{3/2})]$ を、臭化ビニルの光分解におけるBr、 $\text{Br}^*$ の光イオン化信号強度と、既に微細構造分岐比のわかっている光分解反応( $\text{HBr} \rightarrow \text{H} + \text{Br}$ )の場合とを比較することにより、 $[\text{Br}^*]/[\text{Br}] = 0.06 \pm 0.03$ と求めた。

## 論文の審査結果の要旨

本博士論文は、(1) 硫化カルボニル分子 (OCS) の紫外光分解 ( $\text{OCS} \rightarrow \text{S} + \text{CO}$ ) の機構の解明を画像観測法と理論計算を併用して詳細に行い非断熱過程の役割を明確にしたこと、(2) ケテン分子 ( $\text{CH}_2=\text{CO}$ ) の高分解能ドップラー分光による動力学過程の解析を行ったこと、(3) 臭化ビニル分子 ( $\text{CH}_2=\text{CHBr}$ ) の 193 nm の光での光分解の画像観測による生成 Br 原子の微細構造分岐比の決定に成功したこと、の報告からなり、全 8 章で構成されている。

OCS の光分解については、分解生成物の S と CO の両者に対して光イオン化画像観測法と理論計算を駆使して解析を行っている。また、散乱分布と角運動量整列の同時測定に世界で始めて成功しており、本研究の解析結果には高い信頼性があると判断される。解離 S 原子の速さ分布に二つの成分があるが、これが、A' と A'' の対称性を持つ二つの励起解離ポテンシャルエネルギー曲面からの寄与の中 A' を経由する経路に基底断熱状態に遷移する非断熱遷移の経路が存在する為であることを明確にした。一重項 S 原子生成経路以外に三重項 S 原子の生成経路が存在することをも見出している。更に、CO 分子の観測において、親分子の振動基底状態(000)と変角振動励起状態(010)からの寄与の分離に成功しており、夫々に対する上記非断熱遷移の確率を評価することにも成功している。

口述試験においては、臭化ビニル分子の光解離研究の発表をも行った。193 nm の光による Br( $^1\text{P}_{3/2}$ )原子生成と励起 Br\*( $^1\text{P}_{1/2}$ )原子生成の分岐比および並進エネルギー分布を、やはり、画像観測法で求めることに成功し、解離の機構を明らかにしている。

以上の研究は、画像観測法やベクトル相関の観測と解析などの高度な実験の実施、及び、電子状態の量子化学計算と波束動力学の計算等の理論計算との両者を駆使して始めてなした高度な成果であり、高く評価される。

これらの成果は審査制度の確立した権威ある英文学術雑誌に 6 報の論文として既に掲載されており(内 3 報が第一著者)、もう一報が投稿中である。申請学位論文は英語で書かれており、その質も十分に高く、英語力も学位取得に十分なものであると判断される。また、本申請者は東京理科大学理学部を平成 5 年 3 月に卒業後、修士課程 1 年の途中の同年 11 月に修士課程を中退して分子科学研究所の技官となり、現在に至っている。従って、研究歴は 9 年に及んでおり、研究者として十分な研鑽を積んでいる。

以上のことから、本申請論文は学位論文として十分に質の高いものであると、審査員全員の意見が一致した。

申請者が研究内容を説明し、審査員の質疑に応答する形式で、2 時間強の口述試験を実施した。研究内容を大変分かり易く纏め、質疑にも的確に答えていた。画像観測法を巧みに用いて OCS 分子の非断熱過程を含む光解離過程の機構を、理論的計算をも併用して見事に解明し得た事が明確に説明された。学位取得に十分な基礎学力が備わっていると判断された。

また、学位論文及び既発表の 6 篇の論文から英語の力も学位取得に十分なものであると判断された。公開発表会においても研究内容を分かり易く説明し、質問にも的確な返答をしていた。以上を総合的に判断して、最終試験に合格であるということで全審査委員の意見が一致した。