

氏名	河野 巧
学位（専攻分野）	博士（理学）
学位記番号	総研大甲第59号
学位授与の日付	平成5年9月30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	Study on Photo-initiated Unimolecular Reactions of Carbonyl and Related Compounds
論文審査委員	主査 教授 中村 宏 樹 教授 花 嶋 一 郎 助教授 富 宅 喜代一 助教授 森 田 紀 夫 教授 安 積 徹（東北大学）

論文内容の要旨

1. アセトアルデヒドの $\pi^* \leftarrow n$ 励起に伴う光化学過程と振電構造の研究

アセトアルデヒドは 250 ~ 350 nm に $\pi^* \leftarrow n$ 遷移による吸収帯を有するが、その振動構造の帰属は不完全である。また、この励起状態 (S_1) からの蛍光および無輻射過程の励起波長依存性についても明確ではない。無輻射過程の中には三重項励起状態 (T_1) や基底状態 (S_0) への緩和の他に解離反応があるといわれている。本研究では、超音速ジェットで冷却したアセトアルデヒドを用い、 $CH_3 + HCO$ への解離によって生成するホルミル基 (HCO) をレーザー誘起蛍光法 (LIF) で検出することにより、励起状態の緩和過程と解離反応の関連を明確にし、また S_1 状態の振電構造を 300 nm 以下の短波長に至るまでよい分解能で測定することにはじめて成功した。

【1】実験：ヘリウムで希釈したアセトアルデヒドの超音速ジェットを用い、アセトアルデヒド自身の蛍光励起スペクトルと解離生成物である HCO の蛍光励起スペクトルを測定した。 HCO の検出には感度の優れた $\tilde{B} \leftarrow \tilde{X}$ 遷移の LIF を用いた。アセトアルデヒドの励起波長を固定して HCO プロブ光の波長を掃引することで HCO の内部状態の分布を測定し、逆に HCO のプロブ光を $B(0,0,2) \leftarrow X(0,0,0)$ バンドの特定の回転線に固定してアセトアルデヒドの励起波長を掃引することで PHOFEX (Photofragment Excitation) スペクトルをも測定した。

【2】 S_1 からの緩和と解離反応：励起波長が 335.9 ~ 317.5 nm ではアセトアルデヒド自身の蛍光励起スペクトルが観測されるが、317.5 nm より短波長では蛍光を発しなくなる。一方、PHOFEX スペクトルから、 HCO の生成は励起波長が 320.5 nm から始まり、320.5 ~ 317.5 nm で徐々に増加することがわかった。この挙動は、アセトアルデヒドのラジカル型解離は系間交差 ($S_1 \rightarrow T_1$) を経た小さい活性化エネルギーを有する反応であるという理論的予測とよく一致する。解離が T_1 経路で起きているとすると反応の活性化エネルギーは 51.9 kJ/mol となる。励起波長が 320.5 ~ 317.5 nm の間ではアセトアルデヒド自身の蛍光と HCO の生成の両者が検出され、この励起波長域では蛍光の発光とラジカル型解離の二つの経路が競争的に起きていることがわかる。励起光が 317.5 nm 以下では解離のみが起きているが、これは励起エネルギーの増加とともに解離の速度が増加するためであると考えられる。

【3】解離生成物 (HCO) へのエネルギー分配：アセトアルデヒドの励起波長を 290 ~ 320 nm の範囲で変えて、生成する HCO の内部状態分布の励起波長依存性について測定した。 HCO は、この励起波長域では振動励起はわずかであり、回転が主に励起されていることがわかった。また、この励起波長の範囲では、 HCO の回転分布は余剰エネルギーによらずほぼ一定であり、回転温度は約 400 ~ 500 K に相当する。これは、生成物が活性化障壁を転げ落ちるときに受けるトルクによる回転励起であると考えてインパルシブモデルから計算した値とよく一致することがわかった。

【4】振動構造の研究：PHOFEX スペクトルはアセトアルデヒド自身の蛍光が消失する 317.5 nm 以下の励起波長域においても明確な振動構造を有しており、アセトアルデヒドの $\pi^* \leftarrow n$ 遷移の高振動励起領域の振動構造の解析に用いることが可能であることがわかった。

た。L I F 励起スペクトルおよび P H O F E X スペクトルから励起波長 2 9 0 ~ 3 3 6 nm で約 8 0 本の振電バンドを検出し、これらの帰属を行なった。S₁の 0-0 からの余剰エネルギーが 1 0 0 0 cm⁻¹以下のバンドのほとんどは ν_{10} (C C O bend.)、 ν_{14} (C-O wag.)、 ν_{15} (C H₃-tor.) の結合音であり、従来の帰属と一致する。一方、余剰エネルギーが 1 0 0 0 cm⁻¹以上では、ほとんどのバンドはこれら 3 個の振動と ν_4 (C=O.str) との結合音として帰属できることがわかった。さらに、種々の D 化合物 (C H₃C D O、C D₃C H O、C D₃C D O) についても同様にバンドの帰属をおこなった。

以上の研究の一部は既に Chem. Phys. Lett. 201 (1993) 63 に論文として掲載されている。

2. エチルビニルエーテルの光解離及び高振動励起状態のビノキシ基の挙動

この研究ではエチルビニルエーテルの光解離の反応様式を明らかにし、生成するビノキシ基の内部状態分布に関する知見を得ることに成功した。同様に生成物であるビノキシ基をさらに高振動状態に励起してその反応性に関する知見を得ることに成功した。

【1】エチルビニルエーテルの 1 9 3 nm 光解離：超音速ジェット中のエチルビニルエーテル (C₂H₅-O-CH=CH₂) を A r F エキシマレーザー光 (1 9 3 nm) で光解離し、蛍光励起スペクトルを用いて解離生成物の検出と内部状態の測定を行なった。L I F の励起光波長を 3 0 0 ~ 3 5 0 nm の範囲で掃引した結果、ビノキシ基 (C H₂C H O) のみが検出された。従って、反応 C₂H₅-O-CH=CH₂ → C₂H₅ + C H₂C H O が選択的に起きていると考えられる。エチルビニルエーテルの熱解離の生成物であるアセトアルデヒドや、エチルビニルエーテルのもう一方の C-O 結合の解離で生成するエトキシ基 (C₂H₅O) は検出されなかった。また振動のホットバンドは検出されず、ビノキシ基は振動基底状態にあることがわかった。ビノキシ基の回転温度はシミュレーションとの比較から約 2 0 0 K と推定されたが、これは余剰エネルギーと比較すると非常に低い値である。

【2】誘導放出励起法を用いたビノキシ基の高振動励起状態の挙動について：上記の解離反応で生成するビノキシ基 (C H₂C H O) はアセチル基 (C H₃C O) の異性体であり、分子内水素移動で容易にアセチル基に異性化し解離するのではないかと推測されている：C H₂C H O → C H₃C O → C H₃ + C O。そこで 1 9 3 nm 光解離でエチルビニルエーテルから生成した振電基底状態のビノキシ基を誘導放出励起法 (S E P: Stimulated Emission Pumping) を用いて電子基底状態の高振動状態に励起し、異性化、解離等について検討した。S E P ではビノキシ基にポンプ光を照射して電子励起状態 (B) の振動基底状態に励起し、次いでダンプ光を照射する。このダンプ光の波長を掃引して、ビノキシ基からの蛍光の減少 (D I P) を測定した。D I P が現れる波長は蛍光スペクトルと同波長であり、電子基底状態の振動バンドが存在する励起波長では D I P は 3 0 % 以上におよび、特定の振動状態の選択的な励起が可能であることがわかった。励起エネルギーが 5 0 0 0 cm⁻¹ 以上の高振動状態に励起すると蛍光はダンプ光のエネルギーに関係なく一様に数%の減少を示し、ビノキシ基の異性化、解離が起きていることを示唆している。

論文の審査結果の要旨

河野巧君の学位論文は

(1) アセトアルデヒドの $\pi^* \leftarrow n$ 光励起に伴う励起状態の光化学過程と振電構造の解析、及び

(2) エチルビニルエーテルの光解離と高振動励起状態にあるビノキシ基の挙動の解析をレーザー誘起蛍光法 (LIF)、PHOFEX (Photofragment Excitation) スペクトル法及び誘導放出励起法 (SEP) を駆使して研究したものである。

(1) では、励起光の波長を変えてアセトアルデヒドの対象となる励起状態 (S_1) からの蛍光と解離生成物であるホルミル基 (HCO) を検出する事によって光化学過程の機構を明確にした。HCO の生成が 320.5 nm から始まりしばらく蛍光と共存するが、317.5 nm より短波長では解離のみになる事を確認した。このラジカル型解離 ($CH_3CHO^* \rightarrow CH_3 + CHO$) が一重項励起状態 (S_1) から三重項励起状態 (T_1) への系間交差を経た活性化エネルギーの小さい反応である事を確認し、理論的予測とも一致する結果を得ている。更に、アセトアルデヒドの振動構造解析を広い波長範囲に亘って行うとともに生成物 (HCO) の回転状態分布を測定した。高いエネルギー領域での振動構造の帰属は本研究によって始めて行われた (これは同種の D を含む化合物についても実施している)。HCO の回転分布については、それが余剰エネルギーによらないという事を見出し、インパルスモデルに基づく解析を行って三重項励起状態 (T_1) におけるポテンシャル障壁が回転分布を決定するトルクの役割を果たしていることと結論づけた。

(2) ではエチルビニルエーテル ($C_2H_5OCH=CH_2$) の 193 nm での光解離がビノキシ基 (CH_2CHO) 生成反応である事を明確にした。更に誘導放出励起法を用いて生成したビノキシ基を高振動励起状態に励起し、それが異性化と解離 ($CH_3 + CO$) を引起す事を明らかにした。

以上、種々の実験手法を駆使して難解な解離過程の機構を説き明かすと共に理論的解析も行なって解離の挙動を解明した。上記 (1) については、その一部が既に Chem. Phys. Lett. 201 (1993) 163 に「Photodissociation of Acetaldehyde Studied by Photofragment Excitation Spectroscopy in Supersonic Free Jet」として掲載されている。審査委員会においては本論文の発表を行わせ、その内容と関連する基礎的知識等について試問を行った。発表は研究の意図、手法及び結果の解析のいずれについても明快であり、又関連分野についての理解・基礎知識も十分であると判定された。公開発表会における発表も十分なものであった。外国語についても、本論文が英語で書かれており、しかもその質が高い事から判断して十分な学力を有するものと判断した。

以上の総合評価に基づき、本論文は学位授与の対象として十分なものであると審査委員全員が判定した。