

氏 名 橋 本 伸 久

学位（専攻分野） 博士(理学)

学 位 記 番 号 総研大甲第228号

学位授与の日付 平成8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 アセチレン $\tilde{A}^1 A_u$ 状態の緩和過程における量子状態依存性

論 文 審 査 委 員 主 査 教 授 齋藤 修二

教 授 吉原 経太郎

助 教 授 鈴木 俊法

助 教 授 見附 孝一郎

教 授 小尾 欣一（東京工業大学）

1. 序

アセチレン(C_2H_2)は燃焼化学や大気化学において重要な役割を果たしており、その光化学及び光物理過程に関して多くの研究がなされてきた。アセチレンは第一励起一重項(\tilde{A}^1A_u)状態から C_2H と H に前期解離するが、この過程は遅く、 $\tilde{A} \leftarrow \tilde{X}$ 遷移の電子スペクトルには明確な振動回転構造が観測される。このスペクトルの解析から、分子が基底状態($\tilde{X}^1\Sigma_g^+$)で直線型、 \tilde{A} 状態でトランス型に折れ曲がった構造が安定であることが見い出されている。しかし、緩和機構については充分理解されておらず、 $C-H$ 結合解離エネルギーの値も本研究開始時点では確立されていなかった。アセチレンは、わずか4原子からなる基本的な炭化水素であり、その光化学及び光物理過程を明らかにすることは極めて重要である。

この前期解離機構を解明するためには、状態依存性を検討することが有効である。Haijimaら[1]は蛍光量子収量(Φ_F)の急激な減少及びその回転状態(J)依存性を観測し、これらが前期解離によると仮定して解離機構を論じた。一方、 \tilde{A} 状態の解離限界より下の準位については、蛍光励起スペクトル中の回転線の分裂・偏移、蛍光量子ビート、あるいはこれらに対する磁場効果などから電子緩和過程について議論されているが、前期解離との関係は明らかにされていない。

そこで本研究では、 \tilde{A} 状態から解離生成する水素原子を共鳴多光子イオン化法により直接検出し、アセチレンの解離しきいエネルギーを見積もった。さらに、各々の状態における解離水素原子収量(Φ_H)を求め、前期解離経路について検討した。次に、蛍光量子収量(Φ_F)の状態依存性を測定し、 Φ_H および Φ_F 双方の量子状態依存性の比較及び Φ_F の絶対値の測定から、解離を含めた \tilde{A} 状態の電子緩和過程について総合的に検討した。

2. 実験

第一のレーザー光($\omega_1: 44000 \sim 49000 \text{ cm}^{-1}$)により、超音速ジェット中のアセチレンを \tilde{A} 状態に励起する。励起波長を短波長にしていくとアセチレンは前期解離し、水素原子を発生するようになる。この水素原子を、第二のレーザー光($\omega_2: 44130 \text{ cm}^{-1}$)によって $2s$ 状態を経由した $[2+1]$ 共鳴多光子イオン化によってイオン化する。生成したイオンを飛行時間質量分析法によって選別し、水素イオン(H^+)の強度から解離水素原子収量(Φ_H)を求めた。一方、 ω_1 を固定したまま ω_2 を水素原子の $2s-1s$ 共鳴線のまわりで掃引し、解離水素原子のDoppler線形を測定し、解離による並進エネルギー放出や検出効率の励起エネルギー依存性について検討した。また、常温気体セル中でアセチレンの吸収および蛍光励起スペクトルの測定を行い、その強度の比較から Φ_F (相対値)を求め、さらに NO (一酸化窒素)の $\tilde{A} \leftarrow \tilde{X}$ 遷移と比較して絶対蛍光収率を求めた。

3. 結果と考察

3-1: 前期解離の振動状態・回転状態(K -)依存性

前期解離に対する分子回転(J)の影響を除き、振動状態及び回転量子数 K に対する依存性を議論するために、解離水素原子収量(Φ_H)の値を、全ての振電バンドについて $R(J'=2)$ 回転線を用いて求めた。このようにして得られた Φ_H を \tilde{A} 状態の振動エネルギー($v_{0,0}=42197.57 \text{ cm}^{-1}$)に対してプロットすると、 V^4K^1 ($E_{vib}=4097 \text{ cm}^{-1}$)振電準位から立ち上がることがわかった。また、 $2^1V^2K^2$ ($E_{vib}=3523 \text{ cm}^{-1}$)準位以下では解離水素原子が観測されなかった。

これらの事実から、結合解離エネルギー (D_0) は $46009 \pm 286 \text{ cm}^{-1}$ ($131.54 \pm 0.82 \text{ kcal/mol}$) と求められた。

励起エネルギーが上昇するとともに Φ_H は増加したが、明確な振動モード依存性は見られなかった。一方、回転量子数 K の違いにより Φ_H は $(K=0) < (K=1) \leq (K=2)$ の順に増加し、 a 軸まわりの回転によって解離が加速されていることがわかった。

解離水素原子の Doppler 線形から求められた重心系での平均並進エネルギー放出 (E_{trans}) と、余剰エネルギー ($E_{\text{excess}} = h\nu_i - D_0$) との間には、

$$E_{\text{trans}} = E_{\text{th}} + 0.49(E_{\text{excess}} - E_{\text{th}}), \quad E_{\text{th}} = 560 \pm 100 \text{ cm}^{-1}$$

の関係が見い出された。これは、余剰エネルギーが分子内で統計的に分配されていること、並びに解離に出口付近に 560 cm^{-1} のエネルギー障壁が存在することを示すものである。このことから、解離の主経路は S_1 でも S_0 でもなく、三重項状態であると結論される。

3-2: 前期解離の回転状態 (J -) 依存性

V^4K^1 ($E_{\text{excess}} = 214 \text{ cm}^{-1}$)・ V^5K^1 (1186 cm^{-1}) および V^6K^1 (2612 cm^{-1}) 振電準位において回転状態 J に対する Φ_H の変化を求めた。その結果、すべての準位で J の増加に対して Φ_H は変化しないか、わずかに減少した。この Φ_H の J -依存性は、先に報告された Φ_F の J -依存性 (V^4K^1 では J の増加に対して Φ_F が減少し V^5K^1 ではそれと異なる挙動を示す) とは相関せず、前期解離が蛍光消光の直接の原因ではないことを示すものである。

3-3: 蛍光量子収率の量子状態依存性

3-2 より Φ_H と Φ_F の J -依存性に相関が見られないことから、既に報告されている蛍光量子収率 (Φ_F) の J -依存性を再測定した。その結果 V^4K^1 および V^5K^1 については Haijima らの結果を再現することができ、 Φ_H と Φ_F の J -依存性の不一致が確立された。さらに V^2K^1 ($E_{\text{excess}} = -1785 \text{ cm}^{-1}$) および V^3K^1 (-773 cm^{-1}) 準位に対して Φ_F の J 依存性を求め、 V^3K^1 でも V^4K^1 と同様、 J の増加に対して Φ_F が減少することが初めて明らかになった。

3-4: 絶対蛍光量子収率の評価

3-2, 3-3 の結果から、 S_1 からの緩和には、前期解離以外の電子緩和の存在が示唆された。そこで、電子緩和全体の収率を求めるために、 NO の $\tilde{A}-\tilde{X}$ 遷移を基準にして絶対蛍光収率を決定した。その結果、それらは

$$V^2K^1J' = 2: \Phi_F = 0.13 \pm 0.1$$

$$V^3K^1J' = 2: \Phi_F = 0.021 \pm 0.02$$

$$V^4K^1J' = 2: \Phi_F = 0.016 \pm 0.02$$

$$V^5K^1J' = 2: \Phi_F \sim 3.5 \times 10^{-4}$$

と求められた。これにより、解離極限に達しないエネルギー準位でも、すでに 90% 近くの励起分子が無輻射過程により失活していることが初めて明らかになった。

3-5: 電子緩和の量子状態依存性 - \tilde{A} 状態の緩和機構 -

以上の結果をまとめると、 V^4K^1 ($T_0 = 46295 \text{ cm}^{-1}$) より高エネルギー側の準位で前期解離が起こっていることが明らかになった。最近の報告 [2] で結合解離エネルギーは $46074 \pm 8 \text{ cm}^{-1}$ ($131.73 \pm 0.02 \text{ kcal/mol}$) と求められていることを考えあわせると、本研究の結果、少なくとも結合解離エネルギーに対して $+221 \text{ cm}^{-1}$ の余剰エネルギーで解離が起こることが明らかとなった。

解離の主経路は一重項状態ではなく、三重項状態であると結論される。観測された解離

障壁は、束縛型の T_1 または T_2 ポテンシャルエネルギー曲面(PES)が、反発型の $^3\sigma\sigma^*$ PESと交差することによって生じたものと考えられる。 V^1K^1 準位はこの障壁よりもエネルギー的に低いため、その解離は三重項状態でのトンネル効果または S_0 状態経由によるものと考えられる。

1. A Haijima, M. Fujii, and M. Ito, *J. Chem. Phys.* **92**, 959(1990)
2. D. H. Mordaunt and M. N. R. Ashfold, *J. Chem. Phys.* **101**, 2630(1994)

審査結果の要旨

本申請論文は、アセチレンの \tilde{A} 状態から解離生成する水素原子を共鳴多光子イオン化法により検出し、アセチレンの各量子状態からの解離水素原子収量を求めるとともに、蛍光量子収量をも測定し、両収量の量子状態依存性の比較から \tilde{A} 状態の電子緩和過程と前期解離動力学を総合的に検討したものである。

本論文は4章からなり、第一章では、アセチレンの $\tilde{A}-\tilde{X}$ 電子遷移に関連する基本的事項の解説、ならびにアセチレンのCH結合解離エネルギー決定の歴史的変遷、および関連するエネルギー状態からの緩和過程解明の現状と問題点の解説を行っている。第二章では、本研究に用いられた実験技術および実験法の詳細が報告されている。すなわち、測定に用いた各種レーザー光源の詳細、超音速ジェットを用いた場合の水素原子アクションスペクトルや蛍光励起スペクトルの測定法、常温気体セルを用いた場合の蛍光励起ならびに吸収スペクトルの測定、また、絶対蛍光量子収率の測定法の実際、最後にこれらのスペクトル測定における検出効率の検討を行っている。第三章では、実験結果の解析とその考察を行っている。解離水素原子収量を \tilde{A} 状態の振動エネルギーについてプロットすることによりCH結合解離エネルギー $46009 \pm 286 \text{ cm}^{-1}$ と決定し、実際の解離が 46295 cm^{-1} より高いエネルギーで起こることを示した。また、解離水素原子のドップラー幅から求めた平均並進エネルギーと解離水素が放出される際の余剰エネルギーとの関係から、余剰エネルギーが分子内で統計的に分配されていること、また、解離の際に 560 cm^{-1} のエネルギー障壁が存在することを明らかにした。この結果、解離の主な反応経路が一重項状態を経由せず、三重項状態を経由していると結論した。さらに、前期解離が回転状態に依存せず、しかも、蛍光量子収率の量子状態依存性とも相関を持たないことから、前期解離が蛍光消光の原因でないと結論した。最後に、絶対蛍光量子収率の測定結果から、解離極限に達しないエネルギー準位でも90%近くの励起分子が無輻射過程により失活していることを初めて明らかにした。第四章は全体のまとめと今後の展望を行っている。

本研究は、わずか4原子からなる最も基本的な炭化水素分子について、励起状態からの電子緩和収率が9割に達することを示すと共に、その大部分が三重項状態への項間交差であることを示した。特に、解離の際の余剰エネルギーが分子内で統計的に分配されていること、また解離経路の出口付近に 560 cm^{-1} のエネルギー障壁が存在することを明らかにし、前期解離過程が項間交差に後続する過程であることを明確にした。これらの研究成果は、気相化学反応機構の先端的解明例として学問的に高い水準にあり、また十分に価値のあるものである。よって審査委員会は申請論文は学位授与に値すると全員一致で判断する。

試験結果については、博士論文の審査終了後、関連する専門分野およびその基礎となる分野、すなわち、化学反応論、電子構造論、量子化学、レーザー分光學、真空技術などについて口述による試験を行った。これらに対して出願者は的確な対応を示した。なお、出願者はこれまでに2報の論文を十分なレベルの英文で発表しているので、出願者の英語能力は十分であると判断できる。また、出願者は公開の論文発表会において博士論文の主要点を分かりやすく、意欲的に報告するとともに、発表後の質疑応答においても十分な対応を示した。以上の結果、出願者は学位取得に十分な学識を有すると判断する。