

時間分解画像観測法を用いた
アセチルラジカル単分子解離の研究

柴田 武

博士（理学）

総合研究大学院大学
数物科学研究科
機能分子科学専攻

平成 10 年度

目次

第 1 章 序	1
1.1 ラジカル単分子（光）解離	2
1.2 時間分解 2 次元画像観測	3
1.3 アセチルクロライドとアセチルラジカル	4
1.4 本研究の目的	7
第 2 章 実験	8
2.1 実験装置	9
2.1.1 真空装置	9
2.1.2 検出系（飛行時間質量分析系および 2 次元検出器）	11
2.1.3 レーザーシステム	11
2.1.3-1 フェムト秒パルス光源	
2.1.3-2 励起光・検出（イオン化）光	
2.1.4 その他の装置類	16
2.2 実験手法	17
2.2.1 飛行時間質量スペクトルと pump-probe 法	17
2.2.2 二次元光イオン化画像観測法	17
2.2.3 時間分解画像観測法とラジカル解離速度の測定原理	20
2.2.4 CH_3COCl の光解離実験	23
第 3 章 結果と考察	24
3.1 CH_3COCl の解離（C-Cl 結合解離）	25
3.1.1 飛行時間質量スペクトル	25
3.1.2 CH_3CO^+ の pump-probe 信号	29
3.1.3 CH_3CO^+ の散乱分布	31
3.1.3-1 速度分布	
3.1.3-2 角度分布	
3.1.3-3 遷移双極子モーメント μ の方向について	

3.2	CH ₃ CO ラジカルの解離 (C-C 結合解離)	43
3.2.1	CH ₃ CO 散乱分布の時間発展	43
3.2.1-1	散乱速度分布の強度補正	
3.2.1-2	解離速度定数	
3.2.2	RRKM 解離速度定数	53
3.2.2-1	解離障壁	
3.2.2-2	非調和性の考慮	
3.2.3	非統計的解離の可能性	58
3.2.3-1	振動緩和速度の影響	
3.2.3-2	回転の寄与	
第 4 章	まとめ	67
参考文献	69
発表論文	73
謝辞	74

第 1 章

序

第1章 序

1.1 ラジカル単分子（光）解離

単分子解離反応は、パルスレーザーを用いることで、特定の振電（回転）状態あるいは特定の内部エネルギー状態から反応を開始でき、反応開始時刻からの時間発展を追跡できる。さらに生成物の量子状態を観測することで state-to-state の化学を明らかにすることも可能である[1]。

比較的小さな分子の解離動力学はポテンシャルエネルギー曲面上の波束の運動によって記述される。実験から得られる内部状態や散乱分布は理論による結果と比較検討できる[2]。一方、多くの内部自由度を持つ大きな分子においては、内部状態が結合し、より統計的なふるまいをするようになる。このような場合、反応速度 $k(E)$ の実験値を RRKM 理論[3-5] などの統計理論と比較することによって、解離動力学が検討されている。反応速度 $k(E)$ の測定は、赤外多光子吸収[6]、倍音励起[7]、電子励起、誘導放出励起[8,9]などの実験手法で、特定の励起状態の分子を生成し、レーザー誘起蛍光法（LIF）や共鳴多光子イオン化（REMPI）を用いて生成物を観測することによって行われてきた。

安定分子に対しては、これまでも多くの研究例が報告されている。しかし、ラジカル分子に対しては、多くの化学反応の中間体として、反応素過程に重要な役割を果たしているにもかかわらず、その解離動力学の研究例は少ない。これは、特定の内部状態（あるいは内部エネルギー）をもったラジカル分子を生成することは困難であり、かつ、ラジカル分子に関する分光学的情報が乏しく、その検出も困難な為と考えられる。そのためラジカル単分子解離速度 $k(E)$ を測定する新しい手法を導入できれば、ラジカルに対する研究を、より深めていけるはずである。

1.2 時間分解 2 次元画像観測

固体レーザー技術の進歩によって、(1) 超短パルスレーザーが安定に動作するようになり、サブピコ秒の時間分解能による反応の実時間測定が可能となった。また (2) 大出力が得られるようになり、気相中（特に分子線中）の分子反応など、実験に高輝度が必要とされる実験についても、報告がなされるようになってきた[10]。

一方、分子の光解離動力学の研究における主要な実験手法は、解離生成物の散乱分布の測定である[11]。近年、レーザーを用いた共鳴多光子イオン化法によって、状態選択的な観測が行われ、ベクトル相関についても議論されるようになった[12]。さらに 2 次元画像観測法[13,14]を用いることで、より短時間に散乱分布を観測することが可能となった。

この 2 つの技術を組合せることで、新しい実験が可能となるはずである。その一つが、本研究で行う『時間分解 2 次元画像観測法』を用いた『ラジカルの単分子解離速度 $k(E)$ の測定』である。ある内部エネルギーをもったラジカルの解離速度を測定するには、特定に内部エネルギーもったラジカルを選別し、そのラジカル量を時間をおって観測することが必要である。2 次元画像観測法による散乱分布測定で内部エネルギーの選別を、pump-probe 法によってラジカル量の測定を行うことで、ラジカルの解離速 $k(E)$ を測定することが可能となる。また短パルスレーザーを用いた場合、状態選別した測定は困難であるが、高い尖頭値を利用してラジカルを非共鳴多光子イオン化させることができる。したがって、電子衝撃によるイオン化と同様に多くの化学種を検出することができ、分光学的情報が乏しいラジカルを容易に検出できると期待できる。

1.3 アセチルククロライドとアセチルラジカル

アセチルククロライド (CH_3COCl) は、図 1.1 のように、240 nm を極大とする構造のない吸収をもち $n \rightarrow \pi^*$ 遷移と帰属されている[15]。これまでの研究から、この吸収帯への光励起によって C-Cl 結合解離が起き、 CH_3CO が生成することが知られている[16-20]。その C-Cl 結合解離過程は、 $^1(n\pi^*)$ と $^1(n\sigma^*)$ のポテンシャル曲面の擬似交差によって 1 ps 以下で起こるとされている (図 1.2) [18,21,22]。また、結合エネルギーは $D_0(\text{C-Cl})=83.0 \pm 1.0$ kcal/mol であることが判っている[23,24]。North らは、 CH_3COCl の 248 nm 光解離における CH_3CO と Cl の並進エネルギー分布の比較から、約 30% の CH_3CO が解離障壁 17 kcal/mol を越えて、 CH_3 と CO への二次解離を起こしていることを見い出した[16]。また、Deshmukh らは、235 nm 光解離によって生成する CH_3 と CO を観測し、これを CH_3CO の二次解離生成物であると主張した [18]。しかし、これらナノ秒レーザーを用いた実験では、二次解離速度は明らかにされていない。

一方、類似の化合物であるアセトン[(CH_3)₂CO]の光解離では、 CH_3CO の二次解離速度が測定されている[25-30]。しかし、 CH_3CO の内部エネルギーが測定されていないため、統計理論との厳密な比較はなされていない。また、208nm 励起で求めた解離速度定数[28,29]が、194nm 励起で求めた速度[30]に比べて遅いという結果が報告されており、実験値自体にも疑問が残る。またアルキルケトンの紫外光解離は Norrish I 型反応であるため[31]、反応が遅く、 CH_3CO を瞬間的に生成しその挙動を調べるという目的にはそぐわない。このため CH_3COCl が CH_3CO の親分子として選択した。

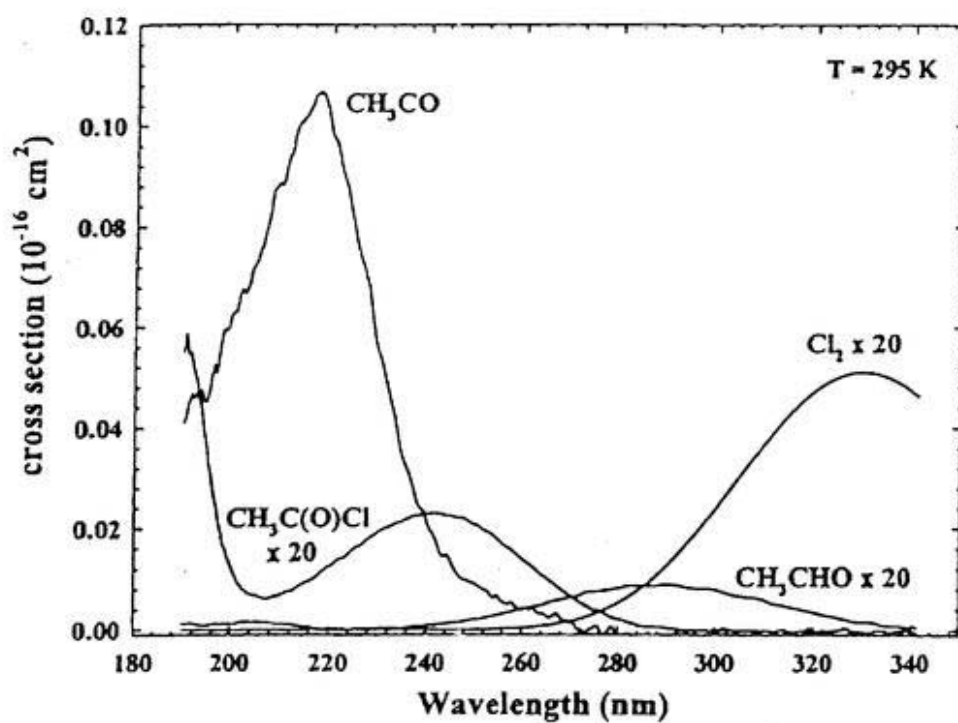


Fig. 2. UV absorption spectra of CH_3CO , $\text{CH}_3\text{C(O)Cl}$, Cl_2 , and CH_3CHO .

図 1.1 CH_3CO 、 CH_3COCl 、 Cl_2 、 CH_3CHO の吸収スペクトル。

文献15(a)より転載

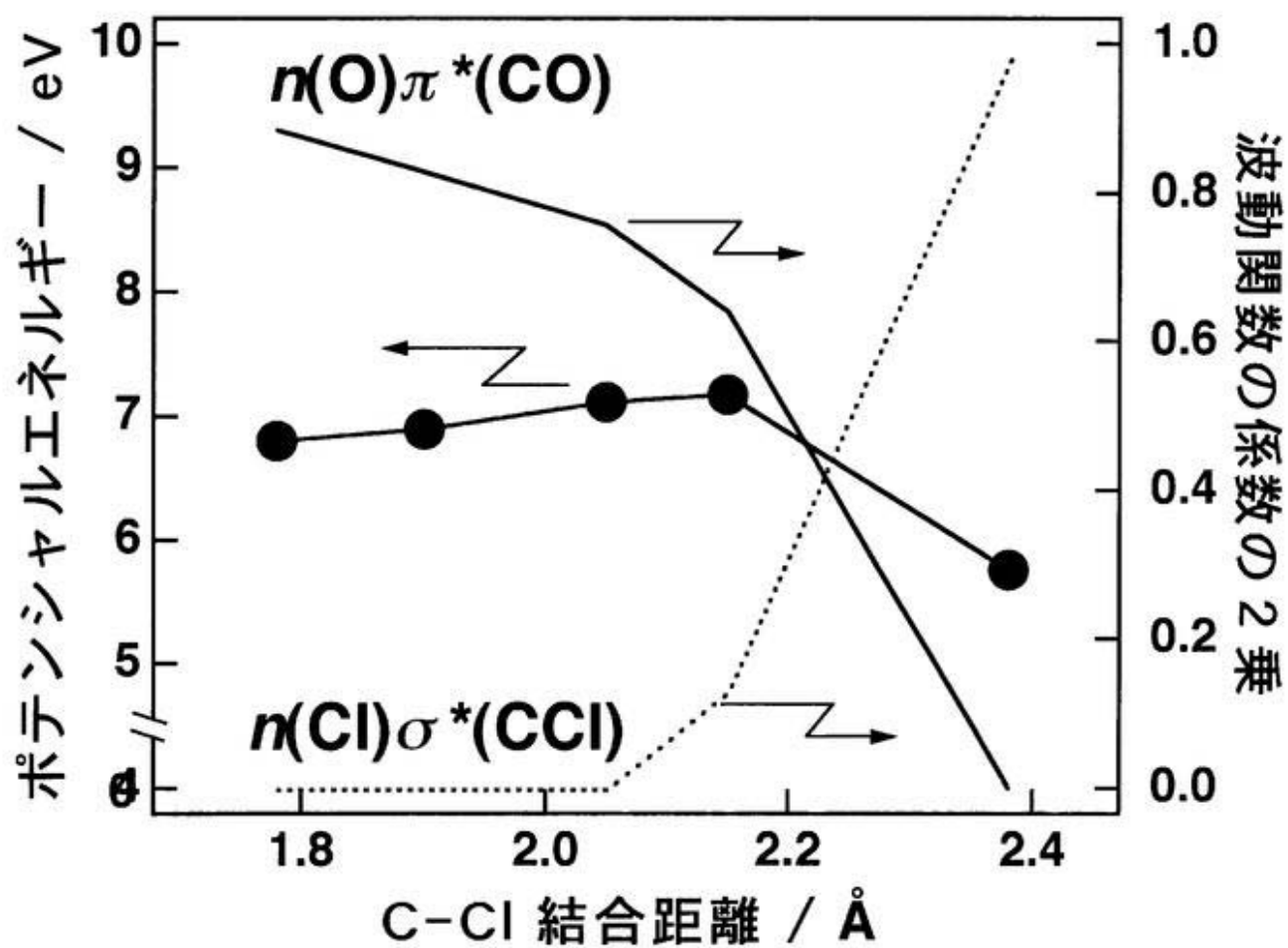


図 1.2 CH_3COCl の C-Cl 結合解離に対する S_1 状態のポテンシャルエネルギーと波動関数の変化。(文献22より)

1.4 本研究の目的

本研究の目的は、(1)画像観測法による散乱分布の測定と pump-probe 法による時間分解測定を組み合わせた『時間分解画像観測』を行ない、(2)これをラジカル解離速度の新しい測定法として確立することにある。そして、(3) CH_3CO ラジカルについて求められた解離速度を Rice-Ramsperger-Kassel-Marcus (RRKM)理論と比較検討し、解離の非統計性について検討する。

第 2 章

実験

本章の内容は、

- 1) “Photofragment ion imaging with femtosecond laser pulses”

T. Shibata and T. Suzuki, Chem. Phys. Lett. 262 (1996) 115.

- 2) “Dissociation of Metastable CH_3CO Radical Observed by Subpicosecond Time-Clocked Photofragment Imaging”

T. Shibata, H. Li, H. Katayanagi, and T. Suzuki, J. Phys. Chem. A 102 (1998) 3643.

に発表済。

第 2 章 実験

2.1 実験装置

2.1.1 真空装置

本研究に用いた真空装置を図 2.1 に示した。この真空装置は、パルス分子線装置と飛行時間型質量分析計 (Time Of Flight mass spectrometer) および、蛍光板付きマイクロチャンネルプレート (MCP) [位置敏感検出器] から構成される。装置全体は、ソースチャンバー、メインチャンバーの 2 つの部分に仕切られ、差動排気されている。

メインチャンバーは 500 l/s ターボポンプ (TPU520M; Balzers) によって排気され、そのバックアップはソースチャンバーが兼ねている。またソースチャンバーは 2000 l/s のターボポンプ (STM-2000T; セイコー精機) で排気されオイルロータリーポンプ (GDH-800; 島津) またはスクロールポンプ (ESDP12; Edwards) でバックアップされている。

真空装置内の真空度はコールドカソード真空計 (MKS Instrument) とピラニ真空計 (MKS Instrument) で測定されている。メインチャンバーとソースチャンバーの圧力は、分子線を使用しない条件下では、それぞれ 1×10^{-8} Torr、 5×10^{-8} Torr、使用した場合は、それぞれ 5×10^{-8} Torr、 5×10^{-6} Torr であった。通常の実験条件下では背景イオンはほとんど観測されない清浄な真空が実現されている。

試料はヘリウム等の希ガスによって希釈し、よどみ圧 0.5–1 気圧でパルスバルブ (General Valve) (図 2.1 GV) を用いて、ソースチャンバー中に導入した。断熱膨張によって冷却された試料ガスを、ノズル下流約 30mm において、スキマー (SK) で切りだし、パルス分子線として取り出した。この分子線はメインチャンバー内の、飛行時間型質量分析計の加速電極中 (AG) に導入され、pump 光吸収により分子線中の試料分子 (親分子) が光解離する。解離生成物は probe 光によって光イオン化され観測される。

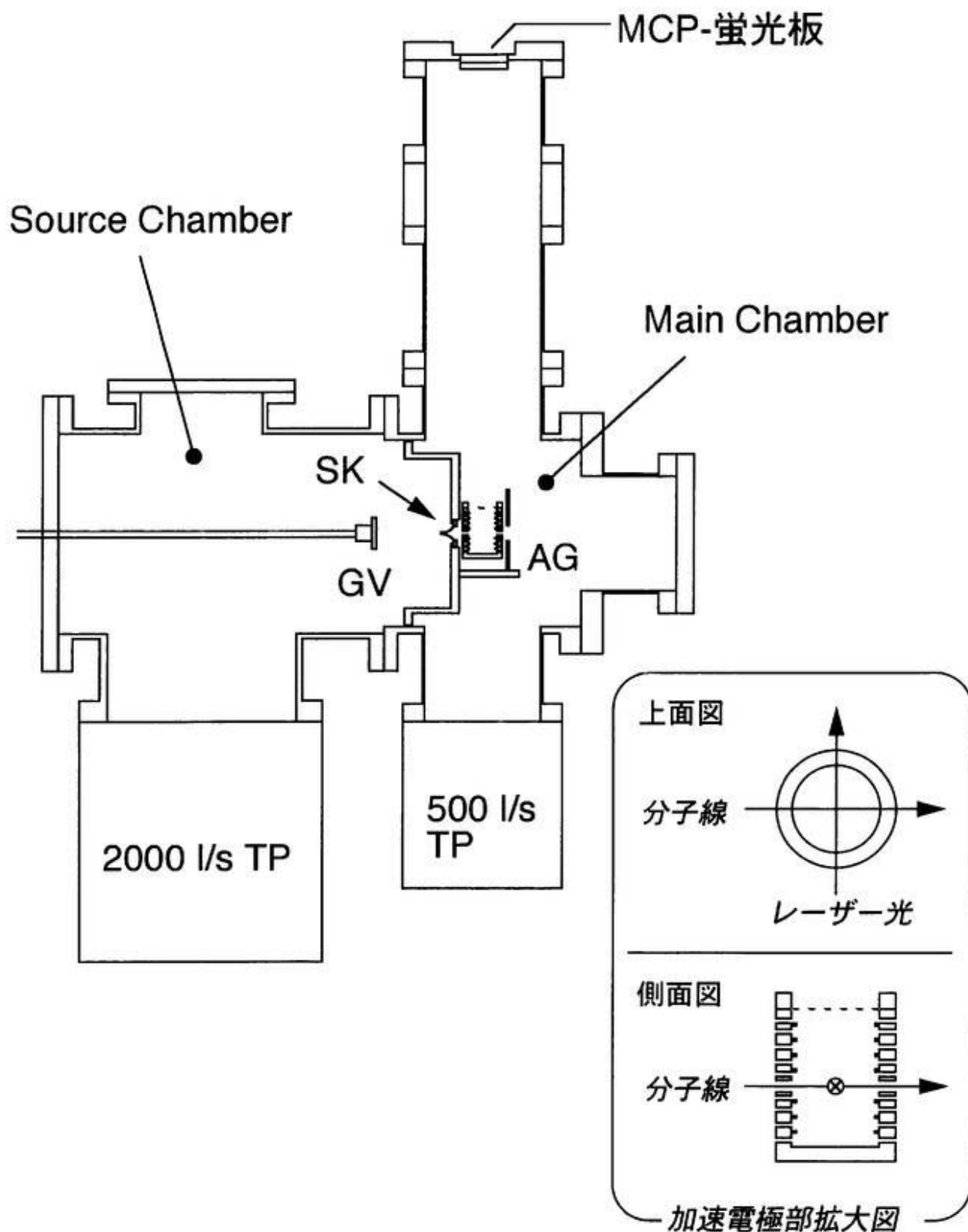


図 2.1 実験装置図

GV; パルスバルブ、AG; 飛行時間型質量分析計加速電極、SK; スキーマ
レーザー光は加速電極部拡大図中の ⊗ に入射。

2.1.2 検出系（飛行時間型質量分析計および2次元検出器）

本研究では、画像観測法によって解離分子の並進速度を求める為、飛行時間型質量分析計の飛行軸に垂直な方向への速度が保存される必要がある。そのため、飛行時間型質量分析計の加速電極は、電極部中心から半径約 2 mm 領域で生成したイオンの軌跡が誤差 2% 以内で検出器（加速電極部より約 60cm の位置）に到達するように設計されている。実際の速度分解能（空間分解能）は、イオンの生成する領域の大きさ、電極と MCP 直前に用いたメッシュによる散乱、および、MCP で電子が増幅される過程で生じる2次電子の広がりなどにより低下する。エネルギー分解能は、この空間分解能と励起光のエネルギー幅で決定される。

2.1.3 レーザーシステム

フェムト秒レーザーパルスの光源として、スペクトラ・フィジックス社製の Ti:Sapphire レーザー及びその再生増幅器を用いた。Ti:Sapphire レーザーの発振波長は近赤外領域（～800nm）にある。そこで非線形光学結晶を用いて第3、第4高調波を発生させ、励起光源として用いた。

2.1.3-1 フェムト秒パルス光源

図 2.2 は、実験に用いたフェムト秒パルス光源のブロック図である。半導体レーザー（Millennia, Spectra Physics）励起の Ti:Sapphire レーザー（TSUNAMI, Spectra Physics）のフェムト秒発振を、繰り返し周期 10Hz の Nd:YAG レーザー（GCR-170, Spectra Physics）励起の再生増幅器（TSA-10, Spectra Physics）を用いて再生増幅した。Ti:Sapphire レーザー発振（82 MHz）、再生増幅のための Nd:YAG レーザー発振（10 Hz）および再生増幅器中の2つのポッケルセルにかける高電圧パルスはディレイジェネレーター（DGS, Spectra Physics）によって同期されている。再生増幅によって得られたレーザーパルスは、繰り返し周波数 10 Hz、時間半値幅～130 fs、

スペクトル幅 12-14 nm、パルスエネルギー~10 mJ/pulse であった。この再生増幅されたレーザーパルスをビームスプリッターを用いて2つのパルスに分け、それぞれを励起光、検出光として用いた。

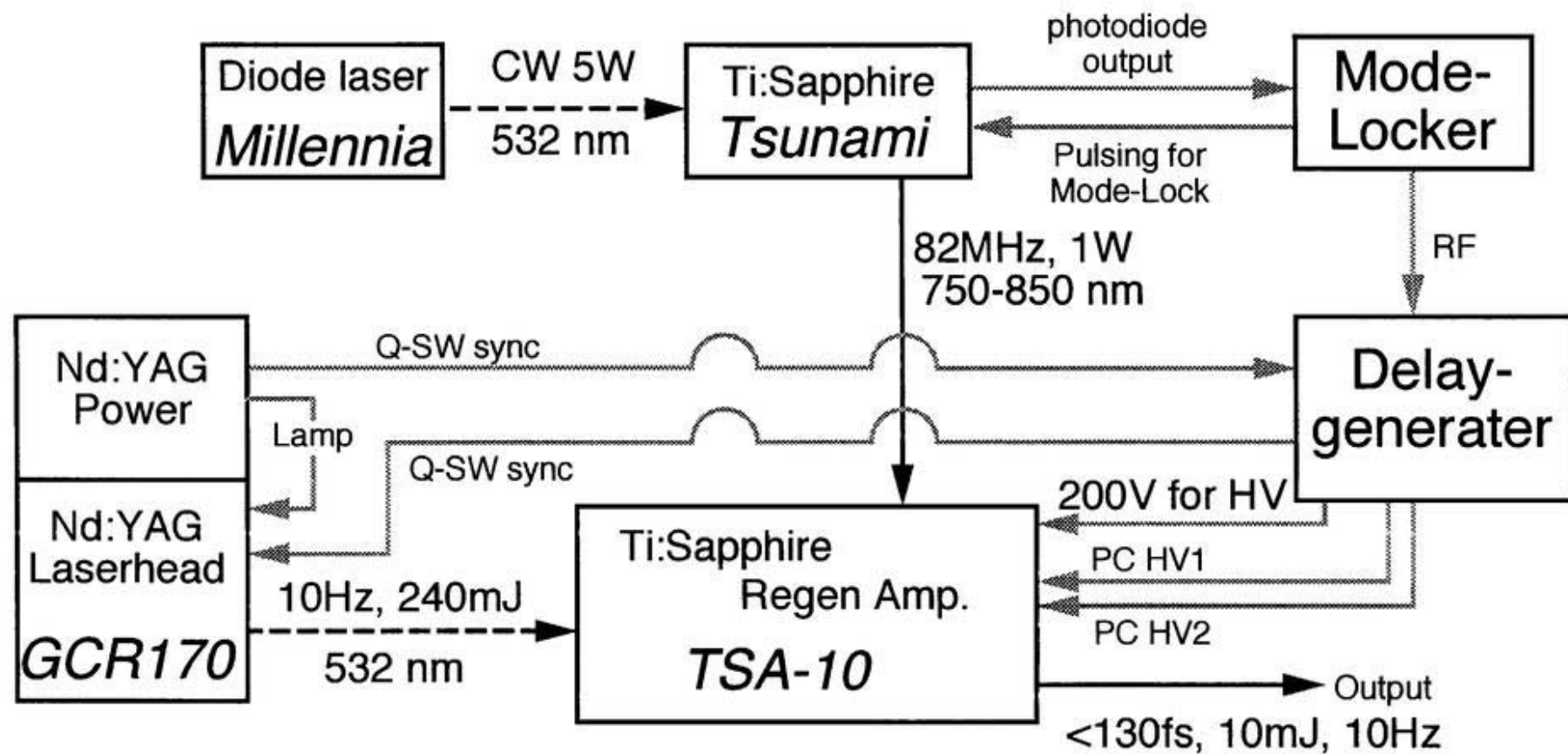


図 2.2 Ti:Sapphire レーザー再生増幅システム

2.1.3-2 励起光・検出（イオン化）光

励起光 (pump) として用いる紫外光を得るため、非線形光学結晶 BBO (β -Ba₂B₂O₄) を使い、2 倍波(375-825 nm)、3 倍波(250-283)、4 倍波(190-210)を発生し、3、4 倍波を励起光源として用いた。図 2.3 は高調波発生と pump-probe 実験のための光学系の配置図である。再生増幅されたフェムト秒パルスの基本波は、最初にビームスプリッター (BS) で励起光源用と検出光用の 2 本に分けられる。

励起光の発生のために、まず、基本波 (Fu) より BBO (Type I, $\theta=29.2^\circ$, $\phi=0^\circ$) を用いて第 2 高調波 (SH) を発生させた (変換効率 30%)。結晶媒体中での速度の違いにより、発生させた第 2 高調波と基本波の間に時間的なずれが生じている。そこで、第 2 高調波と残った基本波を誘電体多層膜ミラーで分離し、マイクロメーターステージと誘電体多層膜ミラーを使って、両者の時間的なずれを補償した後、第 2 の BBO (Type II, $\theta=55.4^\circ$, $\phi=0^\circ$) 結晶中で、第 3 高調波を発生させた。同様の手法により、第 3 の BBO (Type I, $\theta=65^\circ$, $\phi=0^\circ$) を用いて、第 3 高調波と基本波を混合して第 4 高調波を発生させた。

検出光に用いる基本波はステッピングモーターステージ (STM-160; シグマ光機) によって光学遅延を調整した後、誘電体ミラーを用いて励起光と空間的に重ね合せた後、レンズ ($f=300\text{ mm}$) を通して真空装置に導入した。

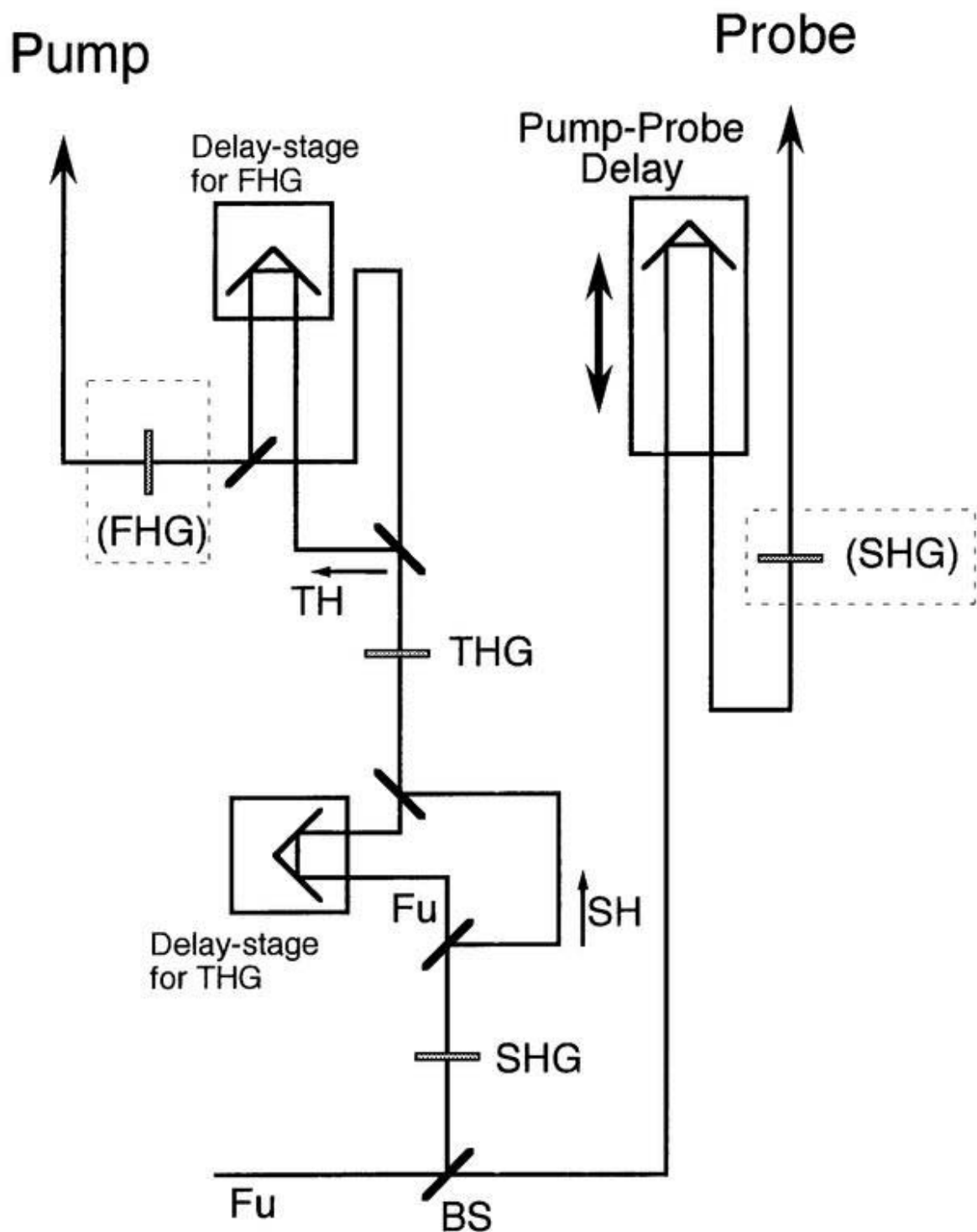


図 2.3 励起光と検出光の発生

SHG; 倍波発生のための BBO 結晶、THG; 3 倍波発生用 BBO 結晶、FHG; 4 倍波発生用 BBO 結晶、BS; ビームスプリッター (1 : 1)。

2.1.4 その他の装置類

再生増幅されたフェムト秒レーザー発振の時間幅は、single-shot autocorrelater を用いて測定した。基本波 (oscillator および再生増幅光) と第 3、第 4 高調波の発振波長はグレーティング式の簡易分光器 (PS1000, S2000; Ocean Optics) により測定した。再生増幅器と同期したパルスディレイジェネレーター (DG535; Stanford Research systems) を用いパルスノズルの開閉時刻、および画像観測の際の高電圧パルスの印加時刻の調整を行った。

飛行時間質量分析は、オシロスコープ (54520A, Hewlett Packard) を用いて行なった。励起光強度およびイオン化光の強度は、反射型の減光板を用いて調整し、その強度は必要に応じて photodiode でモニターし、イオン信号強度の補正に用いた。オシロスコープとステージの制御器 (MARK-12; シグマ光機) は GPIB Interface を介してコンピューターによって制御した。

2.2 実験手法

2.2.1-2.2.3 で実験手法の概要について述べ、2.2.4 節で CH_3COCl の実験について述べる。

2.2.1 飛行時間質量スペクトルと pump-probe 法

1-10%に希釈された試料ガスをパルス分子線として飛行時間型質量分析計の加速電極中に導入し、励起光フェムト秒パルスによって、光解離を起こさせる。続いて光学遅延をつけた検出光（イオン化光）を入射し、光解離生成物を（非共鳴）多光子イオン化する。反応生成物は速い速度をもつため、光吸収の Doppler 偏移を受け、散乱方向である波長に対する吸収効率に変化する。しかし、実験でイオン化光として用いた基本波 762nm はスペクトル幅が $\Delta\lambda=12\text{-}14\text{nm}$ と広いため、Doppler 偏移による光吸収効率（イオン化効率）の差は問題にならない。

生成したイオンは、電場によって加速され、異なる時間に検出器（MCP）に到達する。TOF スペクトルによって観測されたイオン信号を、光学遅延時間に対してプロットすることで、各質量信号の時間発展を得ることができる。このときステージの光軸調整に由来する遅延時間のずれ（入射前の光軸のずれ幅を $d\sin\theta$ とした時、 $\sim 2d(1-\cos\theta)$ となる）は、 $d\sin\theta$ が十分に小さいため問題にならない。

2.2.2 2次元光イオン化画像観測法

本研究で用いている検出器は マイクロチャンネルプレート（micro channel plate; MCP）と蛍光板から構成されており、イオンは MCP に到達したのち、2次電子として増幅され、MCP 背面の蛍光板を励起する。MCP に与える高電圧を幅 100-300 ns にパルス化して時間ゲートをかけ、特定のイオン信号のみを観測する。このイオン信号による蛍光を CCD カメラ（512 x 512 画素）によって 0.5-1 時間（=18000-36000 回積算）撮像し解離生成物の散乱分布を得る。加速されたイオンは飛行軸と垂直な方向への速度を

保存したまま（等速運動をつづけながら）検出器まで飛行する。検出された位置を飛行時間で除算すれば、飛行軸と垂直な方向の並進速度を求めることができる。質量スペクトル中のイオン信号の時間幅 ΔT が飛行時間 T の誤差（つまり並進速度の誤差）となりうるが、通常 $\Delta T / T \leq 0.01$ であるため無視できる。

観測で得られる2次元画像は、3次元空間上の散乱分布を2次元に投影したものであり、これを元の3次元散乱分布へと再構築する必要がある（図2.4）。光解離実験で得られる解離生成物の散乱分布は、直線偏光された励起光の偏光軸まわりに円筒対称な散乱分布をしている。この円筒対称性を利用することで、観測された2次元平面への投影図から数学的変換（逆アーベル変換）によって3次元空間上の散乱分布（あるいは散乱分布の2次元断層像）を得ることができる。この変換像から散乱の速度角度分布を得る。

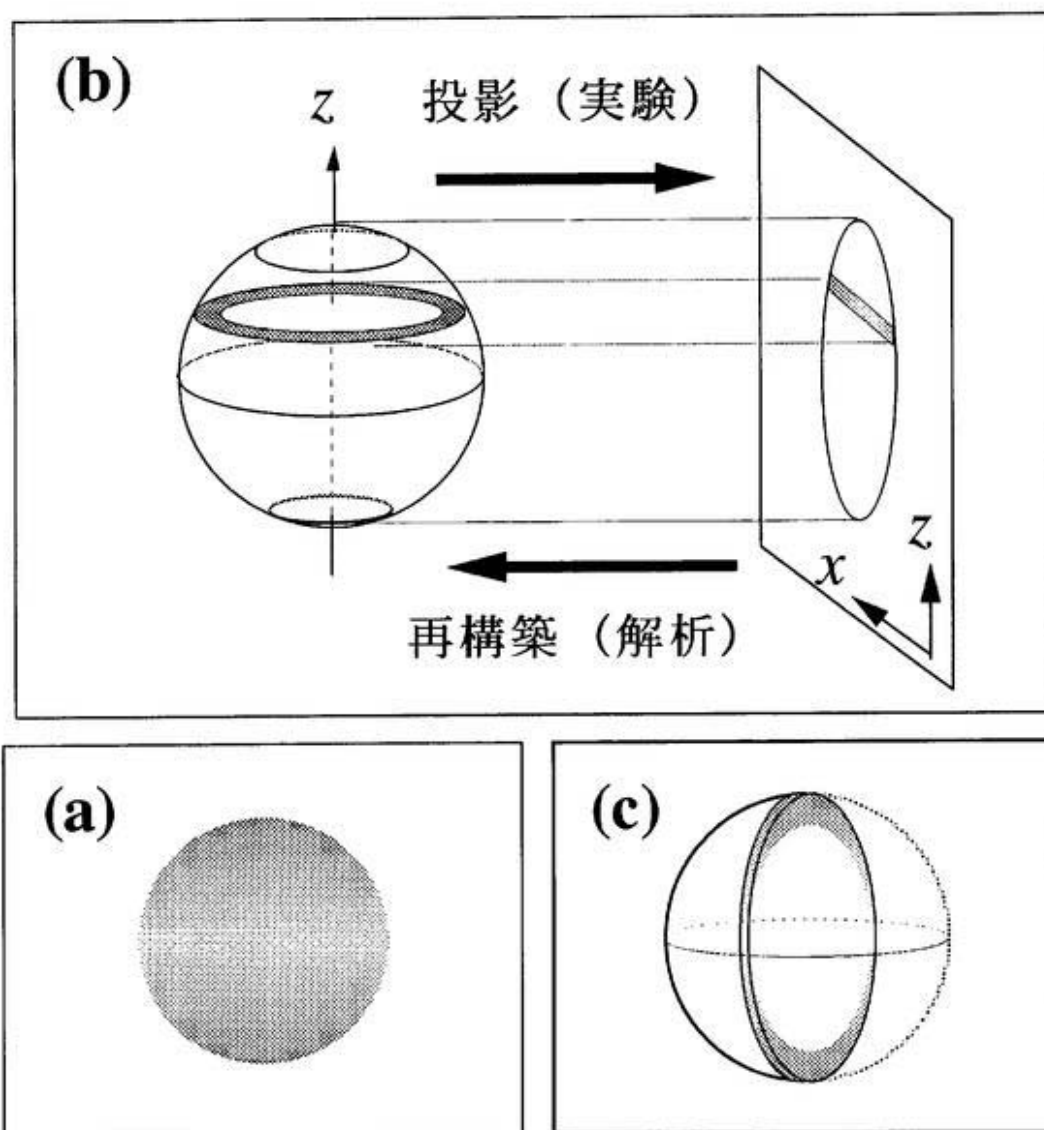


図 2.4 2次元画像の測定と3次元散乱分布の再構築の概念図。(a) 観測される投影像。(b) 投影像と3次元散乱分布の再構築。(c) 3次元分布の断層像

2.2.3 時間分解画像観測法とラジカル解離速度の測定原理

図 2.5 は本測定法の原理を示している。ラジカル R は分子 R-X の光解離によって生成する。ラジカルは光照射地点（分子線上）を中心に、ある並進速度を持って散乱する。このとき、解離生成物 X が、ある特定の量子状態にあると仮定すると、ラジカル R の内部エネルギー E_{int} は、エネルギー保存則によって、並進エネルギー E_T と次式の関係にある。

$$\begin{aligned} E_{\text{int}} &= h\nu - D_0(\text{R}-\text{X}) - E_T \\ &= E_{\text{avl}} - E_T \end{aligned}$$

ここで、 D_0 は結合エネルギーである。すなわち高い並進エネルギーをもつラジカルは低い内部エネルギーを持ち、低い並進エネルギーをもつラジカルは高い内部エネルギーを持つ。したがって、ラジカルは、図 2.5 のようにその内部エネルギーの大きさに応じて、反応領域を中心に空間的に異なる場所において観測される。

内部エネルギーに応じて空間的に振り分けられたラジカルは、二次元画像観測法を用いて観測される。この時ラジカルが、二次解離に十分な内部エネルギーを持てば、時間とともに解離消滅する。もしイオン化による観測以前に解離すればラジカルは検出されない。特定のエネルギー領域に注目し、励起光照射によるラジカル生成からイオン化光入射までの時間を変化させることにより、ラジカルの生成消滅の時間発展を観測することができる。図 2.6 に、今回の CH_3COCl の光解離実験の模式図を示す。

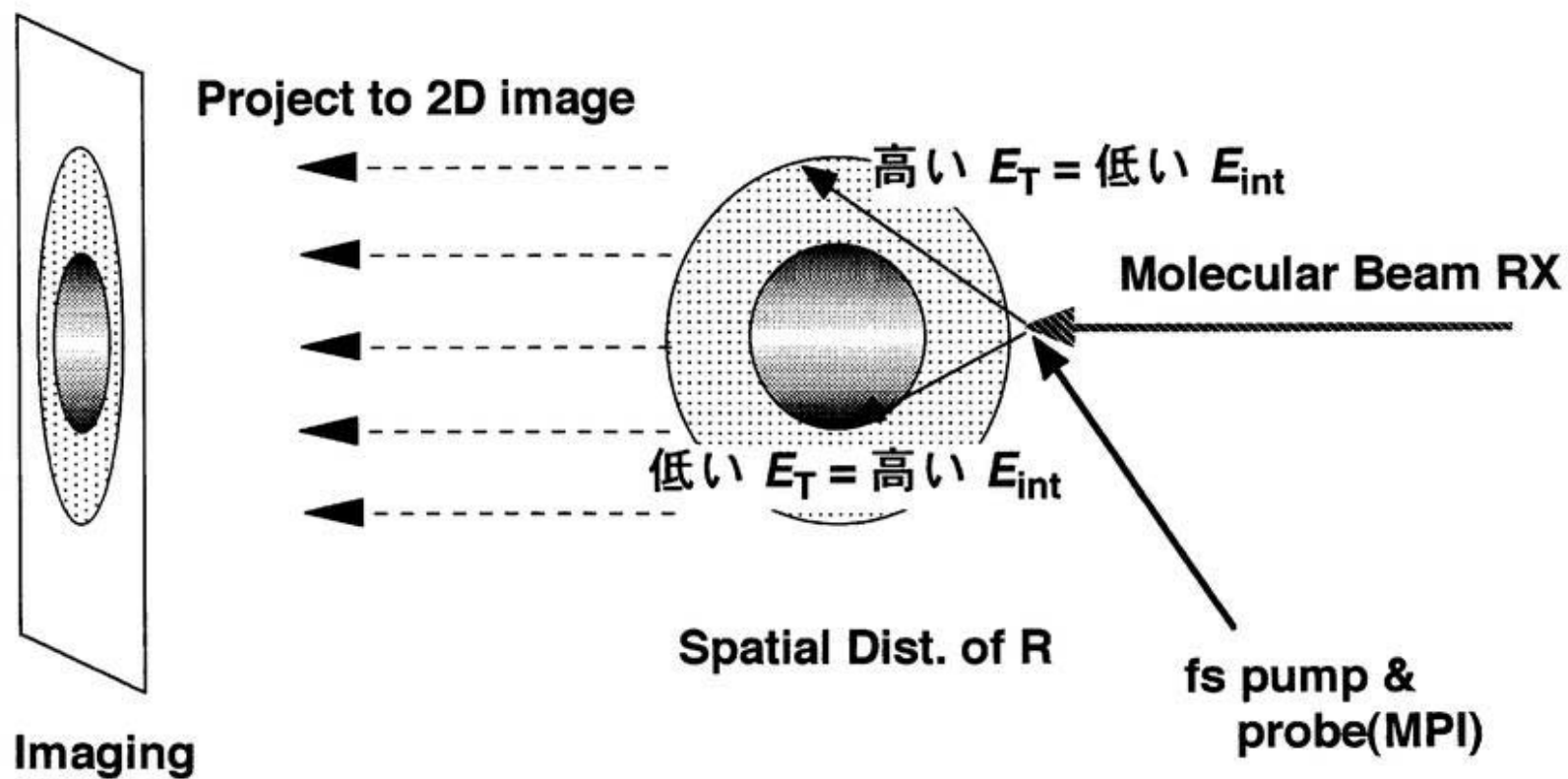


図2.5 内部エネルギーに応じたラジカルの分散

Ion Imaging

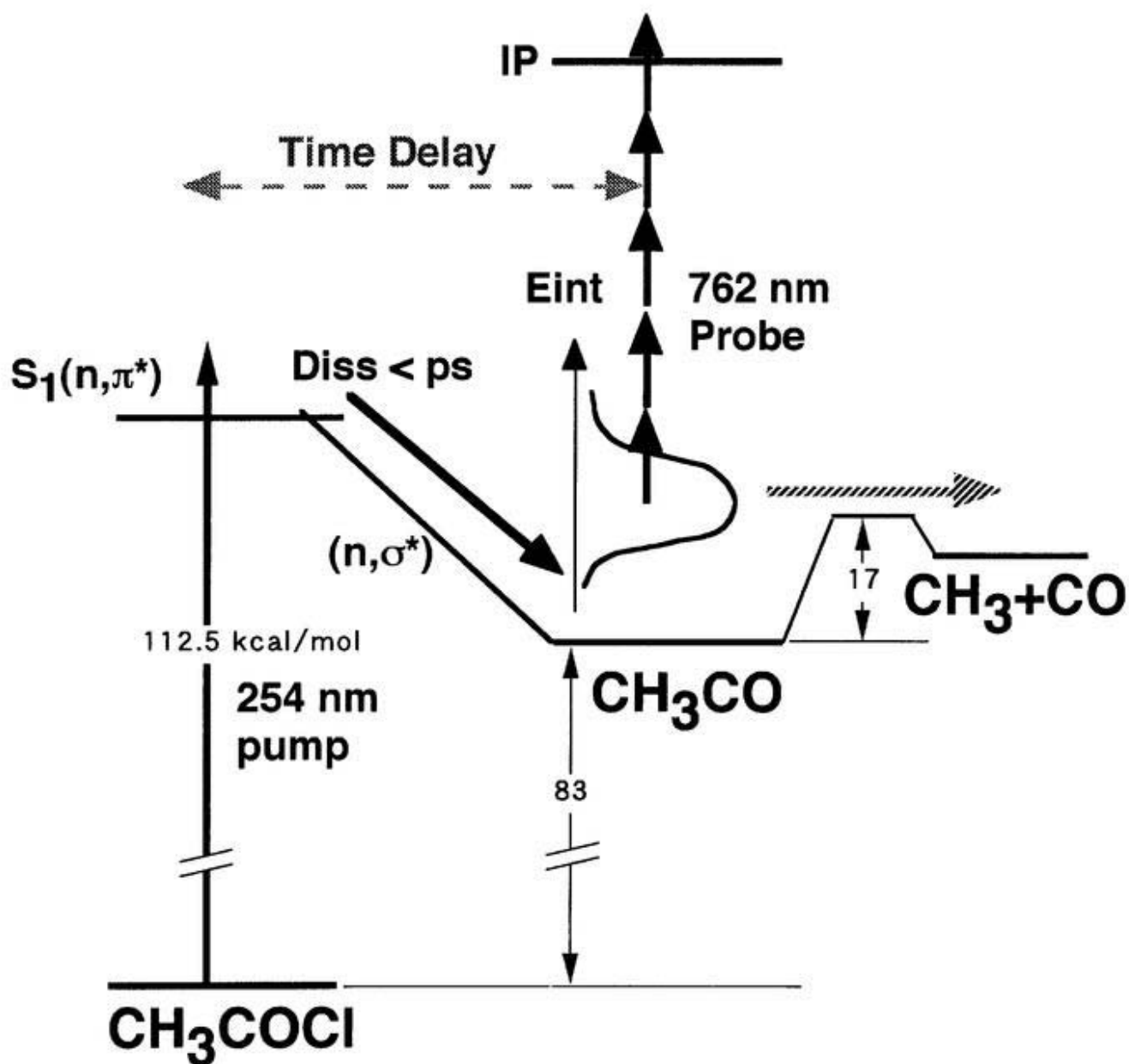


図 2.6 CH_3COCl の光解離と CH_3CO の 2 次解離のエネルギー模式図。

2.2.4 CH₃COCl の光解離実験

実験では、1.25–5%に He 希釈した CH₃COCl を試料として用い、よどみ圧約 700 Torr で真空中に導入した。飛行時間型質量分析計の加速電極中に分子線として導入した CH₃COCl を Ti:Sapphire レーザー 762 nm の 3 倍波 254 nm を用いて $^1(n\pi^*)$ 励起状態へ光励起し、その解離生成物を基本波によって非共鳴多光子イオン化した。ここで、励起光とイオン化光は、焦点距離 300 mm のレンズを用いて分子線から 1–3 cm 付近に集光した。生成したイオンは約 2.4 kV で加速し、MCP で検出した。

まず、通常の TOF-mass でイオン信号を確認し、反射型減光板を用いて励起光強度に対するイオン収量の依存性を求め、イオン信号の帰属を行なった。次に CH₃CO⁺ の pump-probe 信号を遅延時間 30 ps まで時間幅 $\Delta t = 0.67$ ps ごとに測定し、また遅延時間 10 ps での画像観測を行ない、CH₃CO 生成過程について調べた。

その後、時間分解画像観測法により遅延時間 10 ps から 600 ps まで 10–100 ps の間隔で散乱分布の時間発展を測定し、CH₃CO の単分子解離速度 $k(E)$ を求めた。

2 次元画像観測においては、pump-probe 信号の画像から、pump 光のみ、probe 光のみの画像を減算することで、目的の画像を得た。各画像を 10–60 分の積算で得たのち、複数の画像の和をとり 30 分から 4 時間の積算画像とし、これを解析に用いた。また、pump 光、probe 光のみの画像は、より多くの積算をしたのち、pump-probe 画像の積算時間に相当するよう信号強度を補正し、減算に用いた。

第 3 章

結果と考察

本章の内容は、

“Dissociation of Metastable CH_3CO Radical Observed by Subpicosecond Time-Clocked Photofragment Imaging”

T. Shibata, H. Li, H. Katayanagi, and T. Suzuki, J. Phys. Chem. A 102 (1998) 3643.

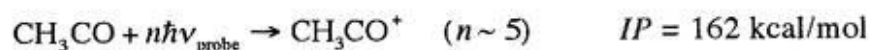
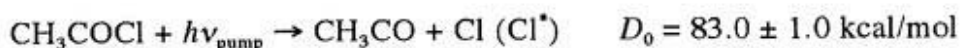
に発表済。

第3章 結果と考察

3.1 CH₃COCl の解離 (C-Cl 結合解離)

3.1.1 飛行時間質量スペクトル

図 3.1(a)は、CH₃COCl を 254 nm で ¹(nπ*)状態へ光励起し、遅延時間 20 ps で probe 光 (762 nm) を入射して得られた CH₃COCl の飛行時間質量スペクトルである。図 3.1(b),(c) はそれぞれ励起光のみ、検出光のみを入射した時の質量スペクトルである。(a)において CH₃CO⁺ に相当する m/e = 43 の two-color 信号が強く観測されていることがわかる。また図 3.2 は、CH₃CO⁺ のイオン信号強度を励起光強度に対して測定したものである。イオン量は、励起光の 1.1 次比例しており、一光子吸収であることがわかる。このことから、観測された CH₃CO⁺イオン信号は、これまでの研究結果と同様に CH₃COCl の光分解によって CH₃CO が生成し、これが probe 光によって非共鳴多光子イオン化されたものと帰属される[16-20]。

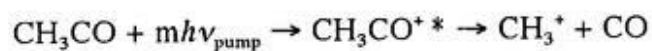


一方、図 3.1 では CH₃CO⁺の他に、CH₃⁺ 等も観測されている。CH₃⁺の生成原因について考察してみる。CH₃COCl を 254nm で励起した際、エネルギー的には、C-C 結合解離反応

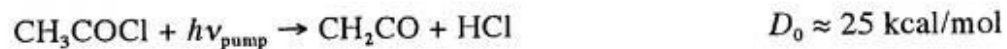


も可能である[17,32]。しかし ¹(nπ*) 状態は、C-C 結合が解離した状態と直接には相関していない (図 1.2) 。そのため、三重項状態あるいは基底状態への電子緩和が必要であり、遅延時間 20 ps では起きないと考えられる[33,34]。また CH₃COCl から生成した CH₃CO の一部は C-C 結合の二次解離を起こす余剰エネルギーをもつが[16]、その量は非常に小さい。このことから、観測された CH₃⁺ は CH₃CO から解離生成した CH₃ がイオン化されたものとは考えられない。したがって CH₃⁺ は CH₃CO のイオン状態からの解離

生成物であると帰属した。



凝縮相中では HCl 放出過程も主要な解離過程とされているが [35,36]、



本研究では、観測されていない。

CH_3COCl^+ のイオン信号はほとんど検出されなかったが、これは CH_3COCl の $^1(n\pi^*)$ 励起状態の寿命が 1 ps 以下と極めて短く、多光子イオン化しないためと推定される。

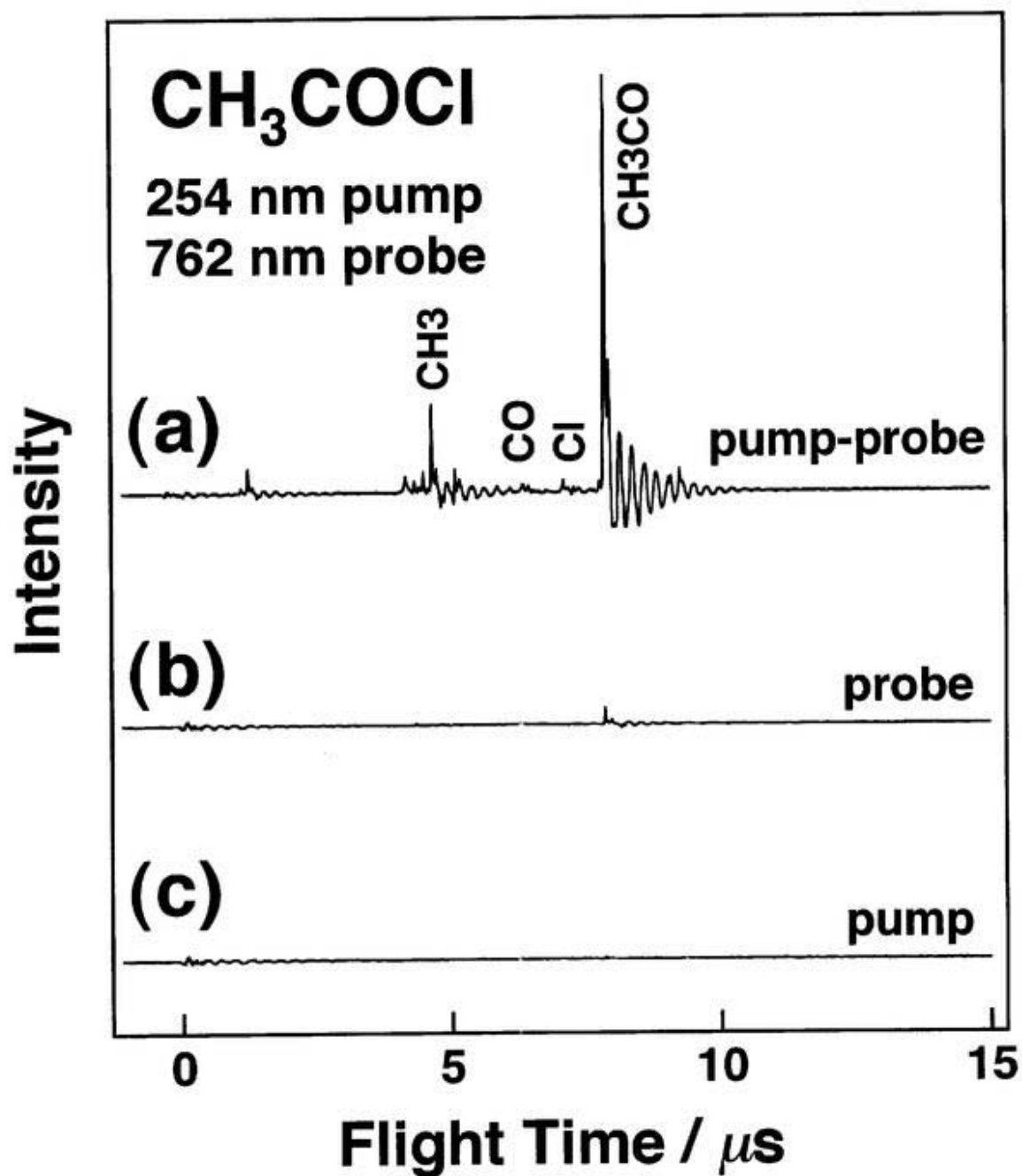


図 3.1 CH₃COCl の飛行時間質量スペクトル。

励起波長は 254 nm、イオン化波長は 762 nm、(a) pump-probe 遅延時間 20 ps、(b) イオン化光のみ入射、(c) 励起光のみ入射。

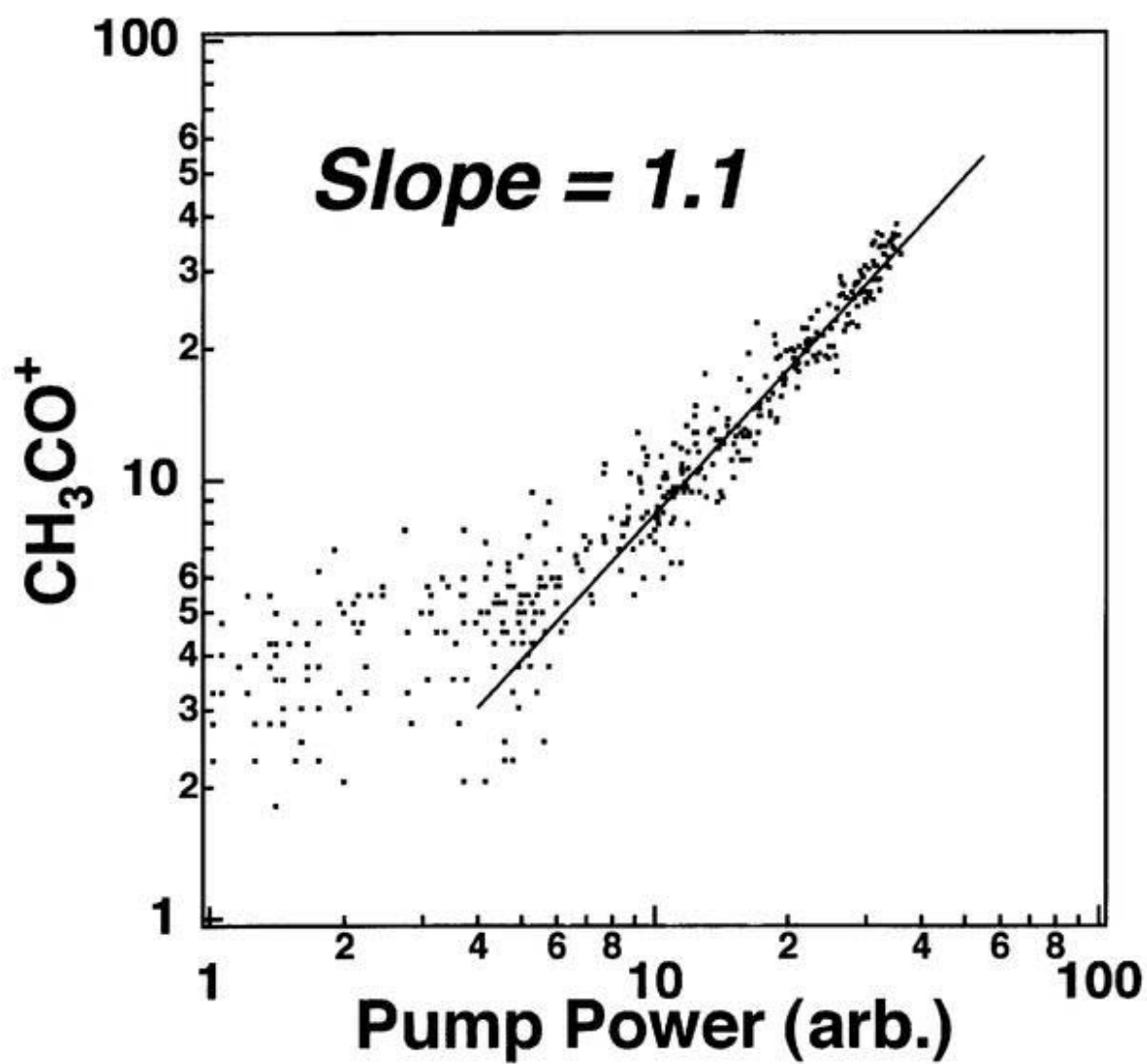


図 3.2 CH_3CO^+ の励起光強度依存性。

3.1.2 CH_3CO^+ の pump-probe 信号

図 3.3 は、pump-probe の遅延時間に対する CH_3CO^+ の時間応答である。信号強度は励起光強度によって補正してある。時刻 0 に現われた強いスパイクの時間幅は、300 fs から 1 ps 程度であった。このスパイクは、他の試料（例えば、アセトン）でも観測され[34]、またその幅が励起光及びイオン化光の時間幅に依存していることから、コヒーレントスパイク[37]と帰属した。この幅は本実験装置の装置応答関数とみなされる。 CH_3CO^+ の信号は、5ps 以内には立ち上がり、その後 30 ps まで信号量の顕著な変化は見られなかった。

ナノ秒レーザーを用いた実験によれば[16,17,38]、248 nm 励起によって生成する CH_3CO の約 30 % は最終的に CH_3 と CO に 2 次解離する。今回測定した時間応答では、二次解離を示すイオン収量の減衰（および CH_3 、 CO 信号の増加）は見られなかったが、これは本研究の励起波長が 254 nm と長く 2 次解離の収率がより低いことと、また後で述べるように、その解離速度から 30 ps で十分な二次解離が起こっていない為と考えられる。

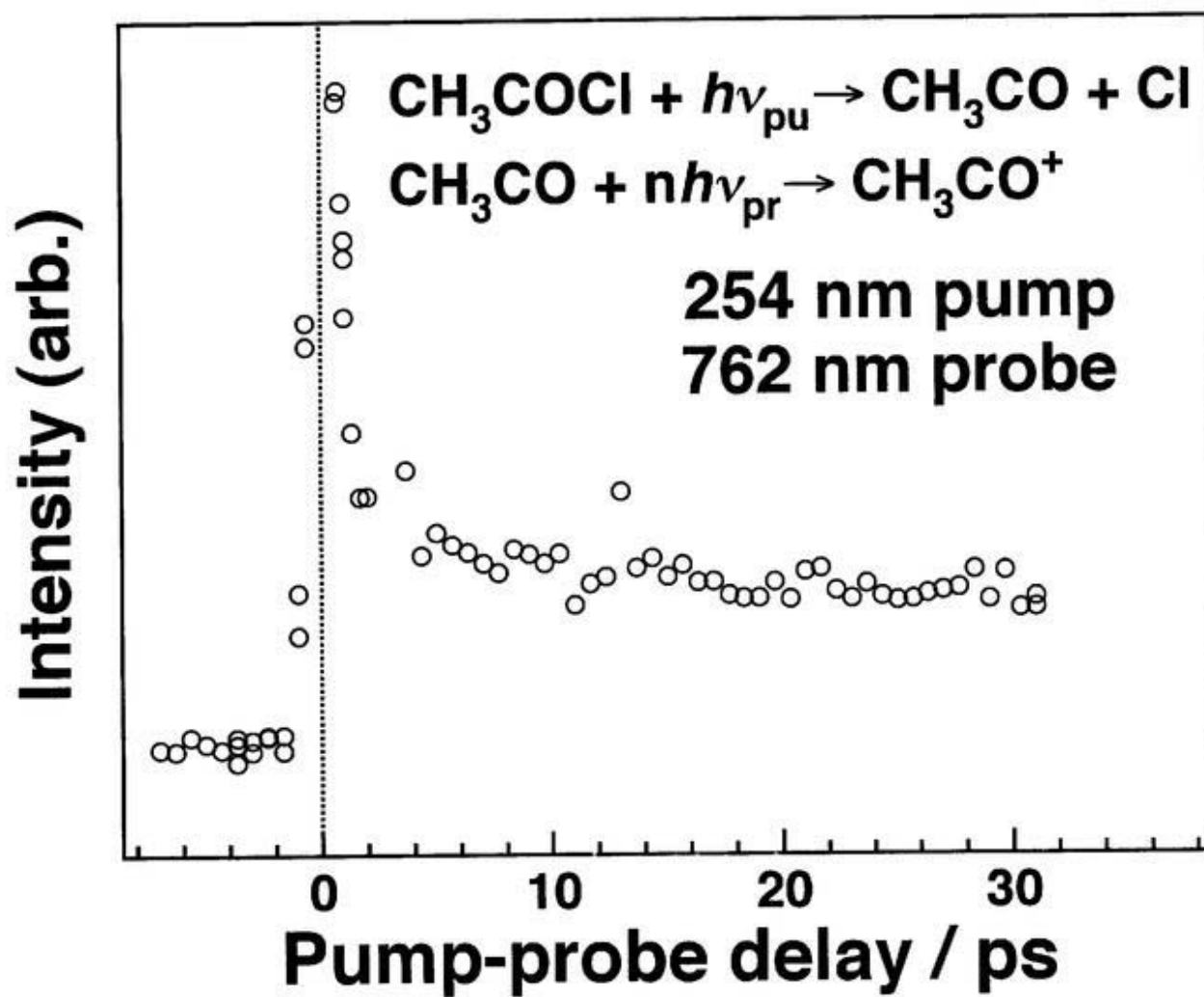


図 3.3 CH_3CO^+ の時間応答

3.1.3 CH₃CO⁺の散乱分布

遅延時間 10 ps で得られた 2 次元散乱分布が図 3.4(a)である。積算回数は 1.4×10^4 回で pump-probe 信号から、pump 光のみ、および probe 光のみの信号を差し引いたものである。レーザーの偏光方向は pump 光、probe 光ともに図の上下方向である。明らかにアセチルラジカルは励起光の偏光方向に多く放出されている。図 3.4(b)は、得られた画像を逆アーベル変換することにより求めた、散乱分布の 2 次元断層像である。

3.1.3-1 速度分布

図 3.5 は重心系での並進エネルギー分布であり、2 次元断層像（図 3.4(b)）を角度方向について積分したものである。ただし、画像変換の際に散乱角 0°、180°方向にノイズ成分が発生するため、積分は、この部分を避けて 5° から 175°（および 185° から 355°）とした。並進エネルギー分布は、約 17 kcal/mol にピークを持つガウス関数である。この分布は North らが 248 nm の光励起で生成する Cl 原子について求めた分布と良く一致する[16]。このことは、10 ps の時間内では CH₃CO は二次解離はほとんど進まず、Cl 原子との間の運動量保存を維持していることを示すものである。

表 3.1 は、これまで報告されている CH₃COCl の光解離における並進エネルギー分布の極大値をまとめたものである。これまで報告されている並進エネルギー分布は、励起エネルギーにほとんどよらず、約 17 kcal/mol に極大をもっている。これは C-Cl 結合解離にともなう並進エネルギー放出が、¹(nπ*) と ¹(nσ*) のポテンシャル曲面の擬似交差によって生じた解離障壁の高さに依っているためと考えられる。

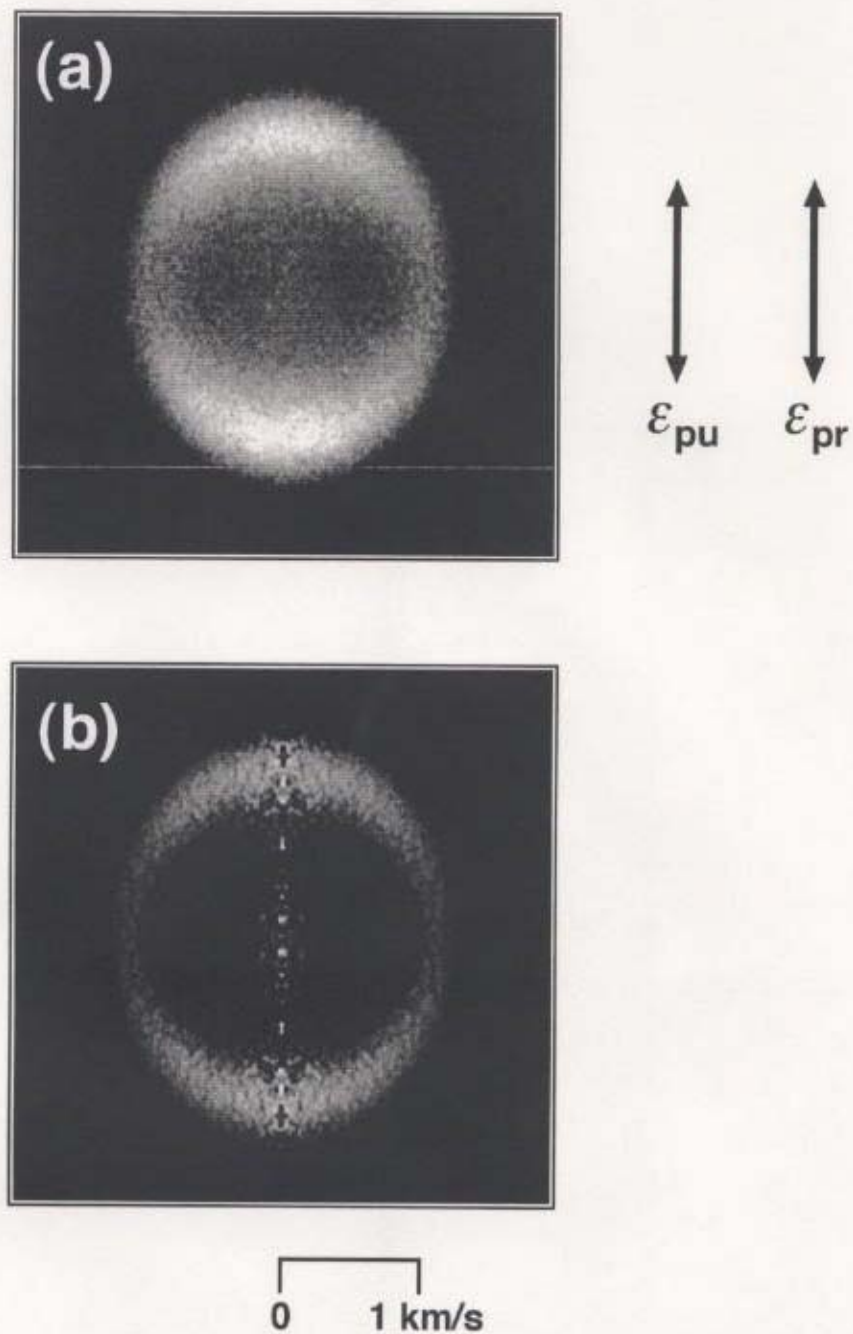


図 3.4 CH_3CO^+ の 2 次元画像

(a) CH_3COCl を 254 nm で励起した時の CH_3CO の 2 次元画像で、pump-probe 遅延時間は 10ps、レーザーの偏光方向はともに図の上下方向、144000 回積算
 (b) 画像(a) を逆アーベル変換することで得られた散乱の 2 次元断層図。

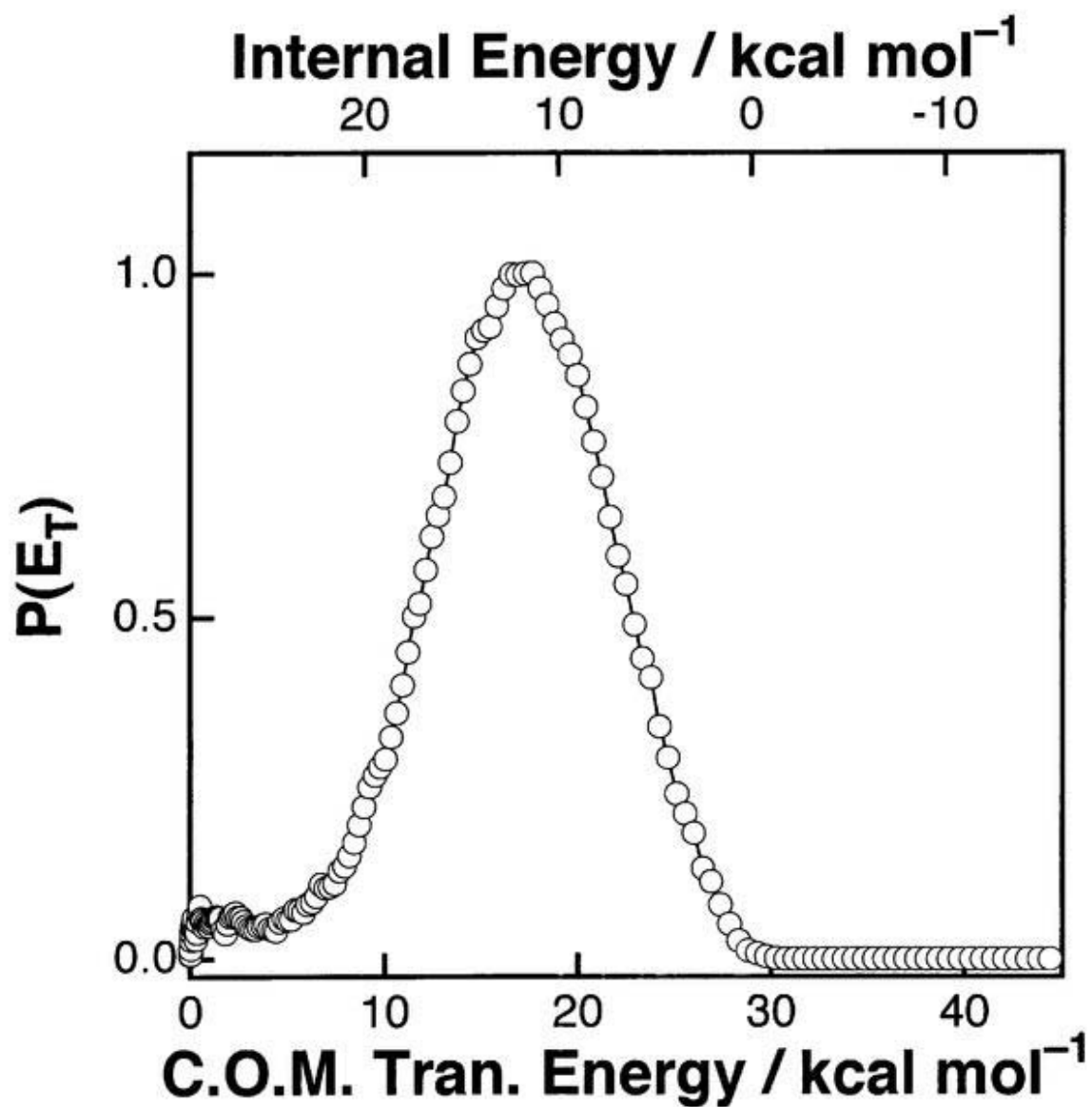


図 3.5 CH_3CO の重心系での並進エネルギー分布図

散乱の 2 次元断層図 (図 3.4(b)) を角度方向 5° - 175° の範囲で積分して得られた。

表 3.1 $\text{CH}_3\text{CO}-\text{Cl}$ 結合解離にともなう並進エネルギー放出

励起波長 / nm	$E_{\text{avl}}^{\text{a}} / \text{kcal mol}^{-1}$	Peak ^b / kcal mol ⁻¹	文献
236	38	17	38
236	38	18	20
248	32	16	16
248	32	16	17
254	29	17	this work

a. $D_0(\text{CH}_3\text{CO}-\text{Cl})=83 \text{ kcal/mol}$ として求めた解離の余剰エネルギー

b. 並進エネルギー分布が極大となる位置

3.1.3-2 角度分布

並進エネルギー 14.6 から 20.2kcal/mol の成分について散乱角度分布を示したのが図 3.6 である。単分子光解離の解離生成物の角度分布は一般に、

$$I(\theta) = \frac{\sigma}{4\pi} [1 + \beta P_2(\cos\theta)] \quad (\text{Eq.3.1})$$

で表わされる[39,40]。ここで θ は励起光の偏光方向と生成物の散乱速度ベクトルのなす角で、 $P_2(x)$ は 2 階の Legendre 多項式である。また β は異方性因子と呼ばれ、解離寿命が分子回転に比べて十分に速ければ、遷移双極子モーメント μ と解離軸のなす角 χ に対して、 $\beta = 2P_2(\cos\chi)$ となり、 $-1(\mu \perp \chi)$ から $2(\mu // \chi)$ の値をとる。解離寿命 τ が分子回転に比べて無視できない場合、異方性は低下する[41]。異方性の低下は直線分子では、

$$\beta(\tau) = 2P_2(\cos\chi) \times \frac{1 + \omega^2\tau^2}{1 + 4\omega^2\tau^2}$$

となり、 $\tau \rightarrow \infty$ において $-0.25(\mu \perp \chi)$ から $0.5(\mu // \chi)$ まで低下する。ここで ω は分子回転の角速度である。

図 3.7 の分布は $\beta = 0.9 \pm 0.1$ により表現されるが（実線）、これは表 3.2 に示すように過去の報告とも良く一致する[17,18,34]。異方性が大きいことから、光励起後、親分子の回転周期に比べて十分に短い時間に結合解離していることがわかる。またこの結果は、イオン信号の時間応答とも矛盾しない。得られた異方性因子から $\chi = 37 \pm 2^\circ$ と求められる。

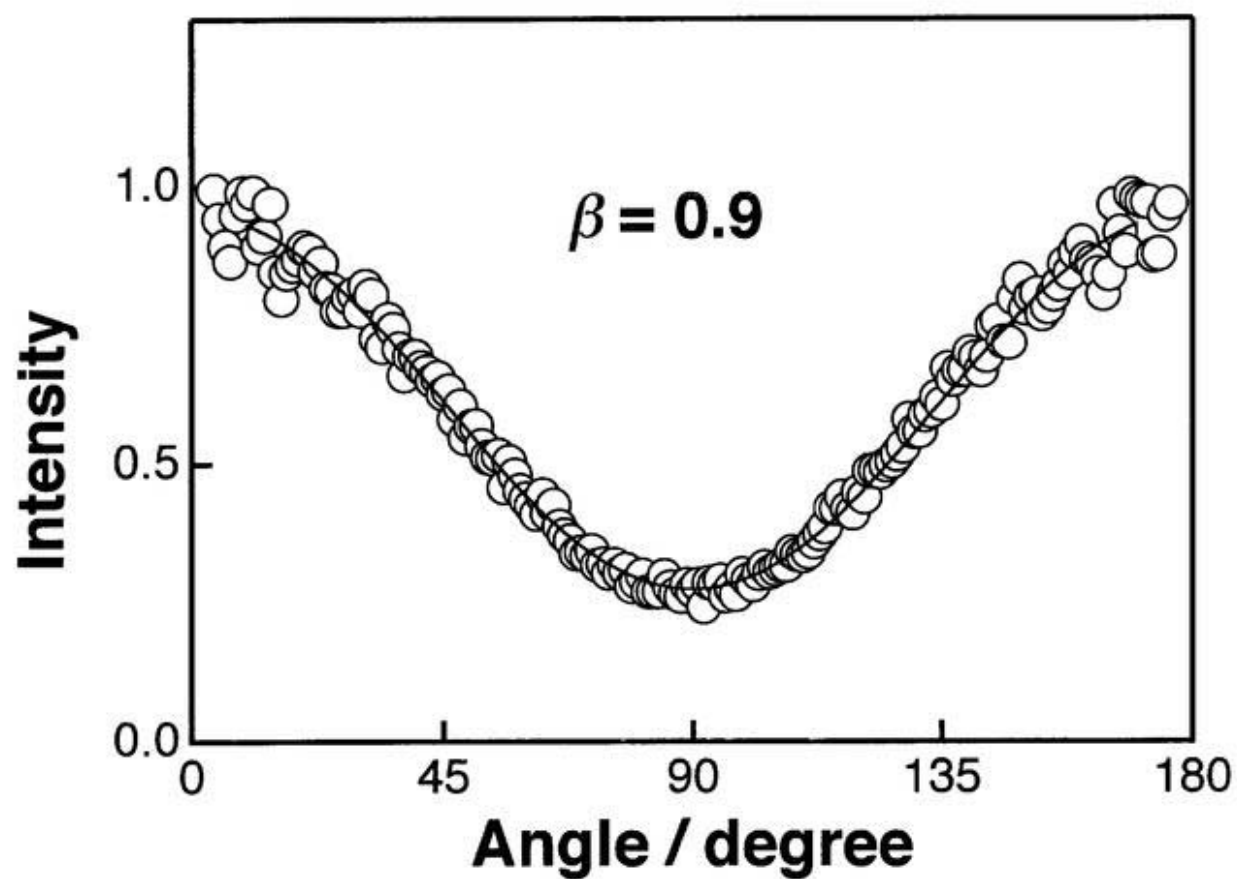


図 3.6 並進エネルギー 14.6-20.2 kcal/mol の領域の CH_3CO の散乱角度分布。

表 3.2 $n \rightarrow \pi^*$ 励起による $\text{CH}_3\text{CO}-\text{Cl}$ 結合解離の異方性因子 β

励起波長 / nm	検出	β	文献
236	Cl	0.9 ± 0.2	18
248	Cl	1.0 ± 0.2	17
252	CH_3CO	0.9 ± 0.3	34
254	CH_3CO	0.9 ± 0.1	this work

3.1.3-3 遷移双極子モーメント μ の方向について

最も単純なカルボニル化合物である H_2CO 分子の場合、分子を点群 C_{2v} として取り扱くと、 $n \rightarrow \pi^*$ 電子遷移は $\text{A}_2 \leftarrow \text{A}_1$ 禁制遷移となり ($n(\text{O})$ 、 $\pi^*(\text{CO})$ 軌道の対称性はそれぞれ b_2 、 b_1 である)、面外変角振動 (b_1) との結合によって、遷移強度をもつ。この場合、遷移双極子モーメント μ の方向は、分子平面内で CO に垂直な方向である。

$\text{CH}_3\text{CO-X}$ を点群 Cs に属する分子として取り扱くと、遷移に関与する電子軌道 $n(\text{O})$ 、 $\pi^*(\text{CO})$ の対称性はそれぞれ a' 、 a'' となり、遷移双極子モーメントの方向は分子平面に垂直である。もし、光励起に伴う構造変化を無視すれば、 $\chi = 90^\circ$ で $\beta \approx -1$ となるが、明らかに実験値 ($\beta = 0.9$) を再現しない。Person らは、 CH_3COCl において H_2CO の H が CH_3 に置換された影響は現われず、 $n \rightarrow \pi^*$ 電子遷移の遷移双極子モーメントの向きは面内であり、面外振動との結合で遷移強度をもつと解釈した[18]。この場合、 $\chi \approx 30^\circ$ 、 $\beta \approx 1.25$ となり実験結果を良く説明する。

一方 Lane らは、遷移双極子モーメントの方向が分子面に垂直であっても、 $\text{CH}_3\text{CO-X}$ ($\text{X}=\text{I}, \text{Br}, \text{Cl}$) の $n\pi^*$ 状態がピラミッド構造であるため (図 3.7)、解離生成物が励起光の偏光軸方向へ放出され、異方性が正の値をもつと提案した[42]。

この両者の主張を検討するため、Lane らの提案した構造変化を考察してみる。ここでは、その影響を (i) 構造変化にともなう C-Cl 軸方向の変化、(ii) 動的構造変化による運動量、の 2 つに分けて考えてみる。

(i) 図 3.8 は、Sumathi と Chandra の求めた[21]、(a),(b)基底状態、(c),(d) C-Cl 結合解離の遷移状態における原子配置 (表 3.3) である。これらは、重心周りの角運動量を保存するように描かれている。この図から見て取れるように、ピラミッド構造に変化しても C-Cl 結合軸の方向はほとんど変化しない。実際に μ を基底状態の分子平面に垂直に仮定し、 β 値を求めると $\beta = -0.86$ となることがわかる。即ち、解離軸方向の変化に由来する β 値の変

化は期待できない。 μ を Person らの考えのように分子平面内で CO 軸に垂直として考えれば、構造変化を考慮しても $\beta=1.27$ となり、実験値を良く説明できる。

(ii) 次に、構造変化によって、解離生成物が得る運動量について考えてみる。Cl 原子の基底状態から遷移状態までの移動距離で面外方向と面内方向の速度の比を見積もった。座標変化は面外方向 Δ_{out} と面内方向 $\Delta_{\text{in-plane}}$ について $\Delta_{\text{out}}/\Delta_{\text{in-plane}} \approx 0.074\text{\AA}/0.10\text{\AA}$ である。仮に解離生成物のもつ運動量がこの座標変化と同じ比をもつとしても、 μ が分子平面に垂直な場合には β 値は高々 0.2 にしかない。

以上のように、たとえ励起後の構造変化を考慮しても、分子平面に垂直な μ の方向を仮定すると実験結果を説明できない。したがって $\text{CH}_3\text{CO-Cl}$ の $n \rightarrow \pi^*$ 電子遷移の遷移双極子モーメントの向きは Person らの解釈が正しいと考えられる。

表 3.3 CH₃COCl 内部座標^a

内部座標.	S ₀	S ₁	遷移状態
R(C-C) / Å	1.503	1.516	1.522
R(C=O) / Å	1.167	1.261	1.182
R(C-Cl) / Å	1.784	1.767	2.293
∠(C-C-O) / deg.	112.8	–	132.5
∠(C-C-Cl) / deg.	127.2	–	98
∠(Cl-C-O) / deg.	120	–	93
M-Cl-O-C / deg ^b	180	23.8	28
R(C-H) / Å	1.08	1.08	1.08
∠(C-C-H) / deg.	109	109, 111	105

a. *ab initio* 計算で求められた構造 (文献21)

a. 2 面角、ここで M はメチル基の炭素。

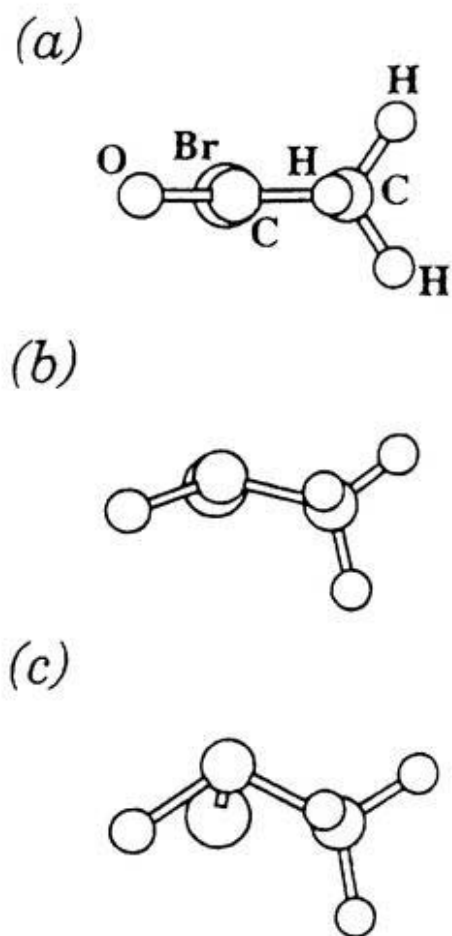


図 3.7 CH_3COBr の S_1 状態での構造変化

(a)基底状態、(b) S_1 励起状態の平衡構造、(c) S_1 励起状態で面外変角振動が励起された状態。文献42より転載。

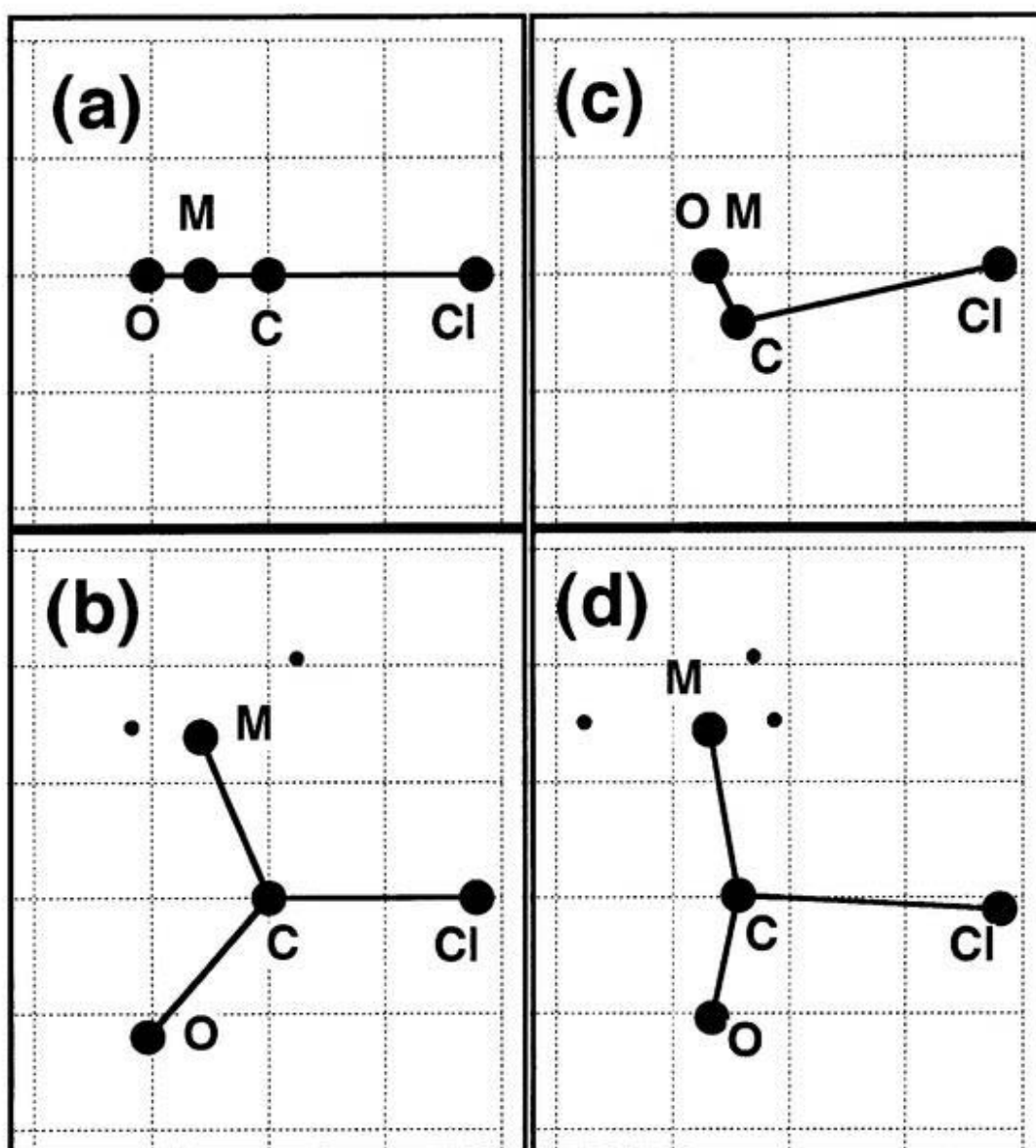


図 3.8 CH_3COCl の解離遷移状態での構造変化

(a)(b) 基底状態、(c)(d) 結合解離の遷移状態の構造 (文献21)

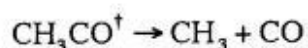
この図は重心周りの角運動量を保存するように描かれている。

3.2 CH₃CO ラジカル解離 (C-C 結合解離)

3.2.1 CH₃CO 散乱分布の時間発展

次に、CH₃CO の散乱分布を、pump-probe の遅延時間を 10–600ps に変化させて測定した。各画像から CH₃CO の並進エネルギー分布を求めたものが図 3.9 である。ここでは、エネルギーにのみ着目し、散乱分布の角度部分については積分した。図 3.9(m) は比較の為 10, 100, 600 ps における速度分布を重ねて示している。(ただし、強度は任意単位であり、速度分布のピーク強度を 1 として規格化している)。

CH₃CO の基底状態のポテンシャルエネルギー曲面は、CO の電子励起状態に相関する曲面と基底状態の CO に相関する曲面から形成され、両者の擬似交差によって解離障壁を生じる。光解離によって生成した CH₃CO がこの解離障壁を超える内部(振動)エネルギーを持てば、CH₃CO は 2 次解離を起こし、CH₃ と CO に分解する[16,17,18,25,26]。



エネルギー保存則によって、C-Cl 結合解離前後でのエンタルピー変化 $D_0 = 83 \text{ kcal/mol}$ [43]、光励起エネルギー $h\nu = 112.6 \text{ kcal/mol}$ 、並進エネルギー放出 E_T から CH₃CO の内部エネルギー E_{int} を求めることができる。

$$\begin{aligned} E_{\text{int}} &= h\nu - D_0(\text{CH}_3\text{CO} - \text{Cl}) - E_T = E_{\text{avt}} - E_T \\ &\approx 29.5 \text{ kcal/mol} - E_T \end{aligned} \quad (\text{Eq.3.1})$$

図 3.5 の並進エネルギー分布図には、こうして求めた内部エネルギー E_{int} も示している。

多光子イオン化した CH₃CO が、イオン状態で解離しないか、あるいは観測に要する時間に比べて十分に長い解離寿命を持てば、CH₃CO⁺ の散乱分布は CH₃CO の散乱分布そのものになる。前述した通り、遅延時間 10ps の散乱分布が、Cl 原子から得られる分布と良い一致を示したことは、CH₃CO⁺ の分布は CH₃CO の散乱分布を忠実に再現していることを示している。

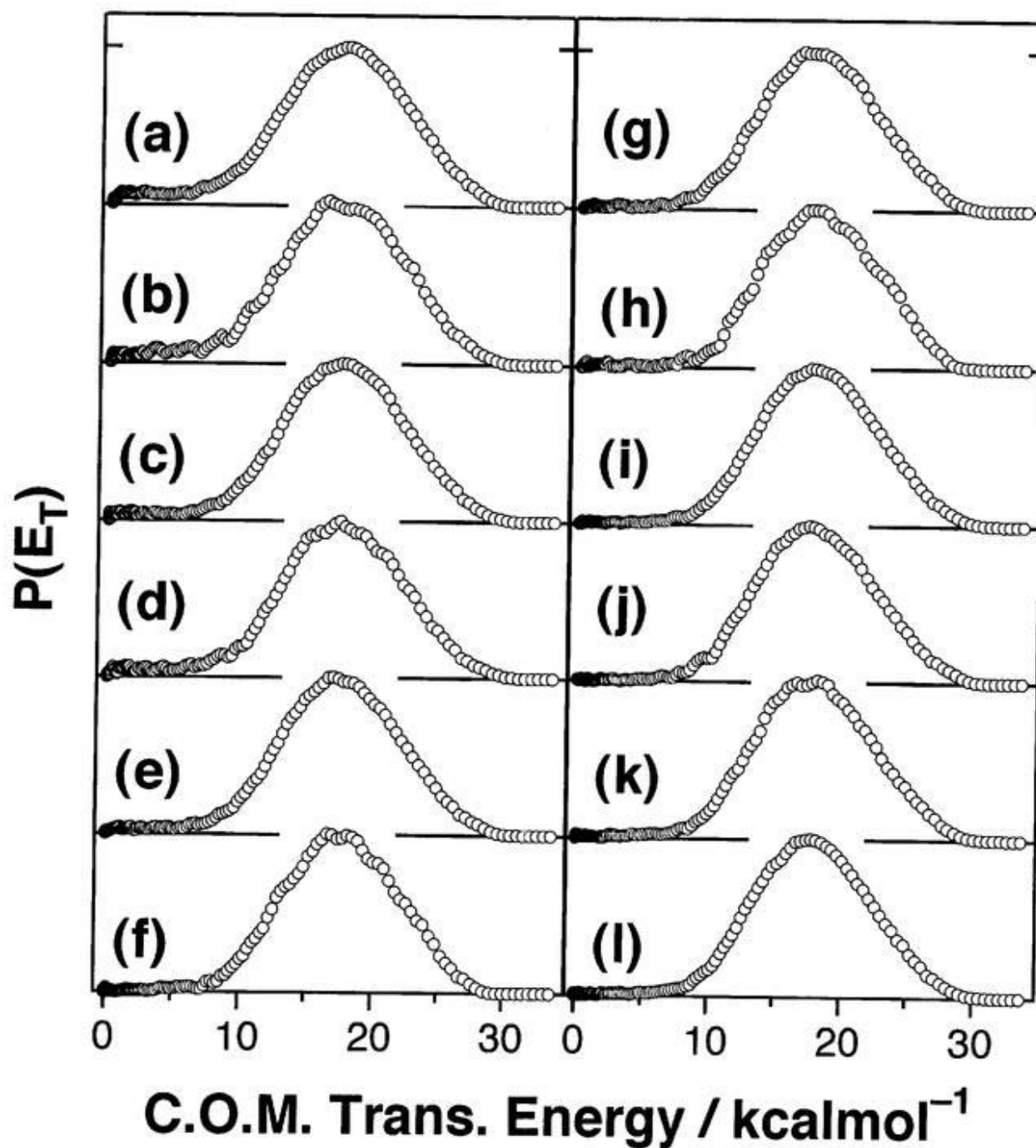


図 3.9 CH_3CO の並進エネルギー分布

(a) pump-probe 遅延時間 10ps、(b) 30ps、(c) 50ps、(d) 70ps、(e) 100ps、
 (f) 150ps、(g) 200ps、(h) 250ps、(i) 300ps、(j) 400ps、(k) 500ps、(l) 600ps.

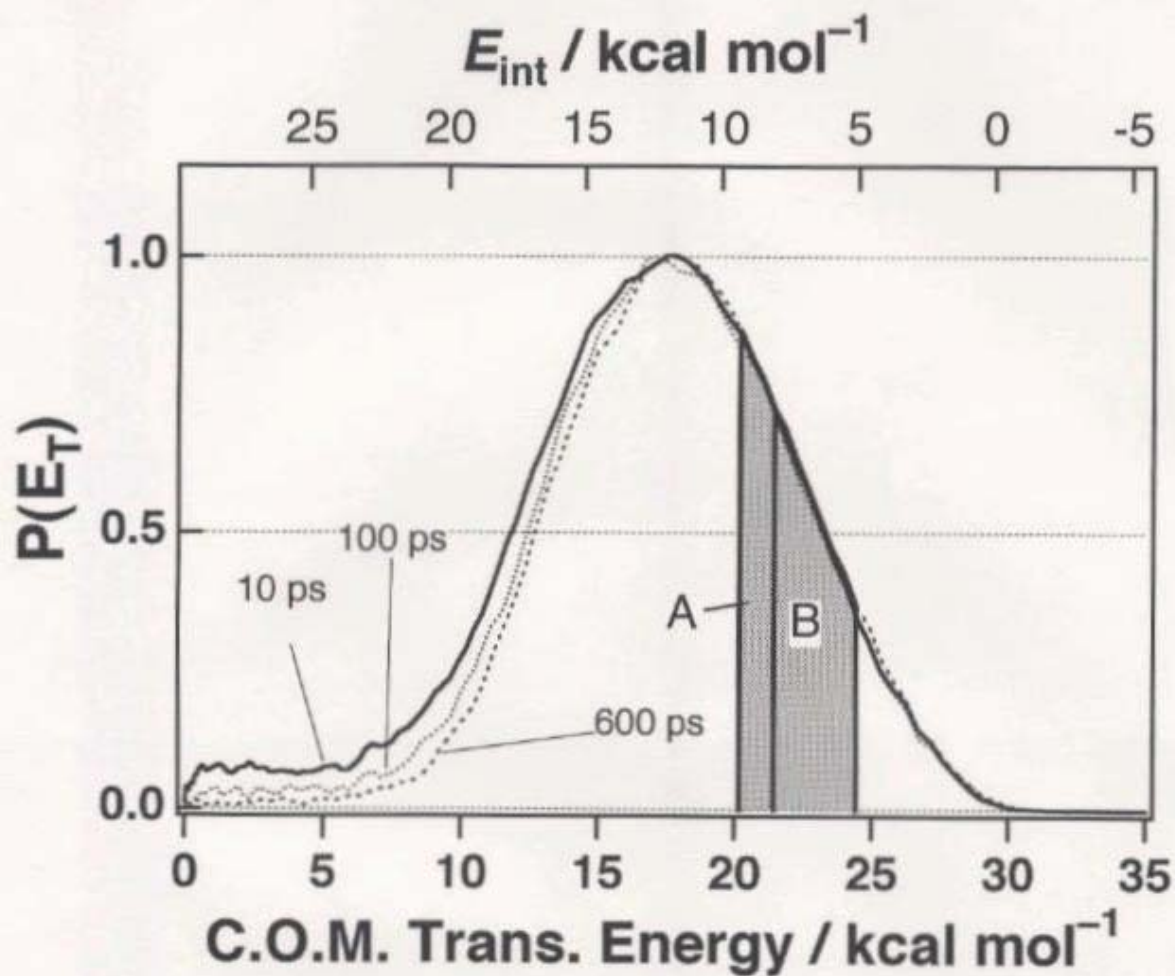


図 3.9(m) CH_3CO の並進エネルギー分布

比較の為、10 ps、100 ps、600 ps を同じ図に重ねたもの。図中の影の領域 (A+B) は強度の規格化の基準とした領域である。また領域 A と B の強度比から解析に伴う誤差の大きさを見積もっている (本文参照)。

3.2.1-1 散乱分布の強度の補正

図 3.9 のエネルギー分布 $P(E_T)$ の時間変化を定量的に議論するためには、ある時刻 t における特定のエネルギー領域のラジカル量 $I(E_T, t)$ を正しく評価する必要がある。実際の画像の測定には、長時間の積算（一枚の画像を得るために 30 分から 1 時間）を必要とするため、レーザー光強度の変化、分子線の変化によって検出効率が変化する可能性がある。また、本実験では励起からイオン化による検出までの遅延時間をステージを用いた光学遅延で設定している。そのため、ステージに入射している光軸の調整によっては、遅延時間を変化させた時に光軸がずれ、励起光、イオン化光および分子線の重なる反応領域の大きさが変化し、イオン信号の検出効率が変わる可能性も否定できない。

そこで大きな並進速度をもつ CH_3CO （即ち内部エネルギーが小さなラジカル）が、二次解離を起こさないことに着目し、その散乱分布・ラジカル量が遅延時間に依存せず一定であると仮定して規格化した。このとき、時刻 t における特定の並進エネルギーを持つ CH_3CO 量 $I(E_1 \leq E_T \leq E_2)$ は、次の式によって表わされる。

$$I(E_1 \leq E_T \leq E_2, t) = \frac{\int_{E_1}^{E_2} P(E_T, t) dE_T \text{ (unstable part)}}{\int_{E_3}^{E_4} P(E_T, t) dE_T \text{ (stable part)}} \quad (\text{Eq.3.2})$$

規格化に用いた領域は図 3.9(m) で影で示した部分である（ $E_3=20.2$, $E_4=24.4$ kcal/mol）。この並進エネルギー領域での内部エネルギーは（Eq.3.1）を用いて、 $E_{\text{int}} \approx 4.5-9$ kcal/mol に相当する。これまで報告されているアセチルラジカルの解離障壁の高さは、 17 ± 1 kcal/mol とされており [16,44]、 $E_{\text{int}}=4.5-9$ kcal/mol では、二次解離は起こらない。

図 3.10 は、規格化に用いた部分を、領域 A、領域 B の 2 つに分割し、その強度比を pump-probe 遅延時間に対して求めたものである（補正式 Eq.3.2 において $E_1=20.2$, $E_2=24.4$, $E_3=20.2$, $E_4=21.2$ kcal/mol とした相対強度に相

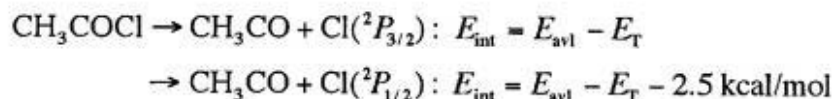
当)。このとき解離による強度変化はなく理想的には、強度比 B/A は時間に対して一定である。比 B/A のゆらぎが、解析上の誤差と考えられる。その大きさは 10% 以下であり、 $P(E, t)$ の測定と解析の誤差は 10% 以下と見積もられる。

3.2.1-2 解離速度定数

図 3.11 は、各並進エネルギー領域の相対強度 $I(E_T, t)$ を pump-probe 遅延時間に対してプロットしたものである。図中の各点における誤差は、複数回 (2-5) の測定から算出した標準偏差である。ただし、測定回数が少ない (時刻) 点では誤差を 10% として与えた。図 3.11 中の実線は、誤差を考慮して単一指数関数に最小二乗フィットしたものである。

本研究のエネルギー分解能は、レーザーのスペクトル幅と、画像観測における空間分解能 (及びラジカルの飛行時間幅) から決定される。スペクトル幅に由来するエネルギー分解能は約 0.5 kcal/mol であり、また画像観測によるエネルギー分解能は 1-2 kcal/mol ($E_T \approx 10$ kcal/mol において) である。そこで、観測のエネルギー幅を 2 kcal/mol と設定し、ラジカル量は特定の並進エネルギーを中心に ± 1 kcal/mol の範囲で求めている。

また、 CH_3COCl の光解離では、基底状態の塩素原子 $\text{Cl}(^2P_{3/2})$ と電子励起状態の塩素原子 $\text{Cl}^*(^2P_{1/2})$ が生成する 2 つのチャンネルが存在する。そのため同一の並進エネルギー E_T を持つ CH_3CO に 2 つの内部エネルギー E_{int} が対応する。



この微細構造分岐比 $\phi = [\text{Cl}^*] / ([\text{Cl}] + [\text{Cl}^*])$ は励起波長 235 nm において 0.3-0.4 と報告されている [19,38]。このため解離速度を求める際に、この 2

つの寄与を考慮し(脚注)、二重指数関数減衰として解析することで、各々の内部エネルギーに対する解離速度が求められるが、解離速度の遅い第2成分については、精度よく最適化できなかった。

以上より、解離速度定数を、各並進エネルギー領域におけるラジカルの指数関数減衰として求めたものが表 3.4 および図 3.12 の各点である。ここで、解離定数 $k(E)$ は E_{int} を中心に幅 2 kcal/mol の平均的解離速度である。速度定数に対する誤差は、上限値を見積もっており、二重指数関数減衰として、最適化したときの第1成分の解離速度もこの誤差範囲内である。高い内部エネルギー（低い並進エネルギー）を持つラジカルほど、速く解離減衰していることがわかる。

また図中には本実験手法における測定限界域を影にして示している。測定の下限は「観測可能なラジカルの変化は 600ps までに 20%以上」、測定の上限は「10ps で 20%以上のラジカルが解離せずに残っている」として見積もった。

脚注) 微細構造分岐比 ϕ は、各エネルギーで異なるはずである。また検出される CH_3CO のなかの分岐比 ϕ_{obs} は、解離のため時刻 t とともに変化する。そのため、実際に観測している CH_3CO 中の分岐比は並進エネルギー E_T と時刻 t の関数で $\phi_{obs} = \phi_{obs}(E_T, t)$ となる点に注意しなくてはならない。報告されている値 ϕ は、 $\phi(t=0) = \int dP(E_T) \phi_{obs}(E_T, t=0)$ である。

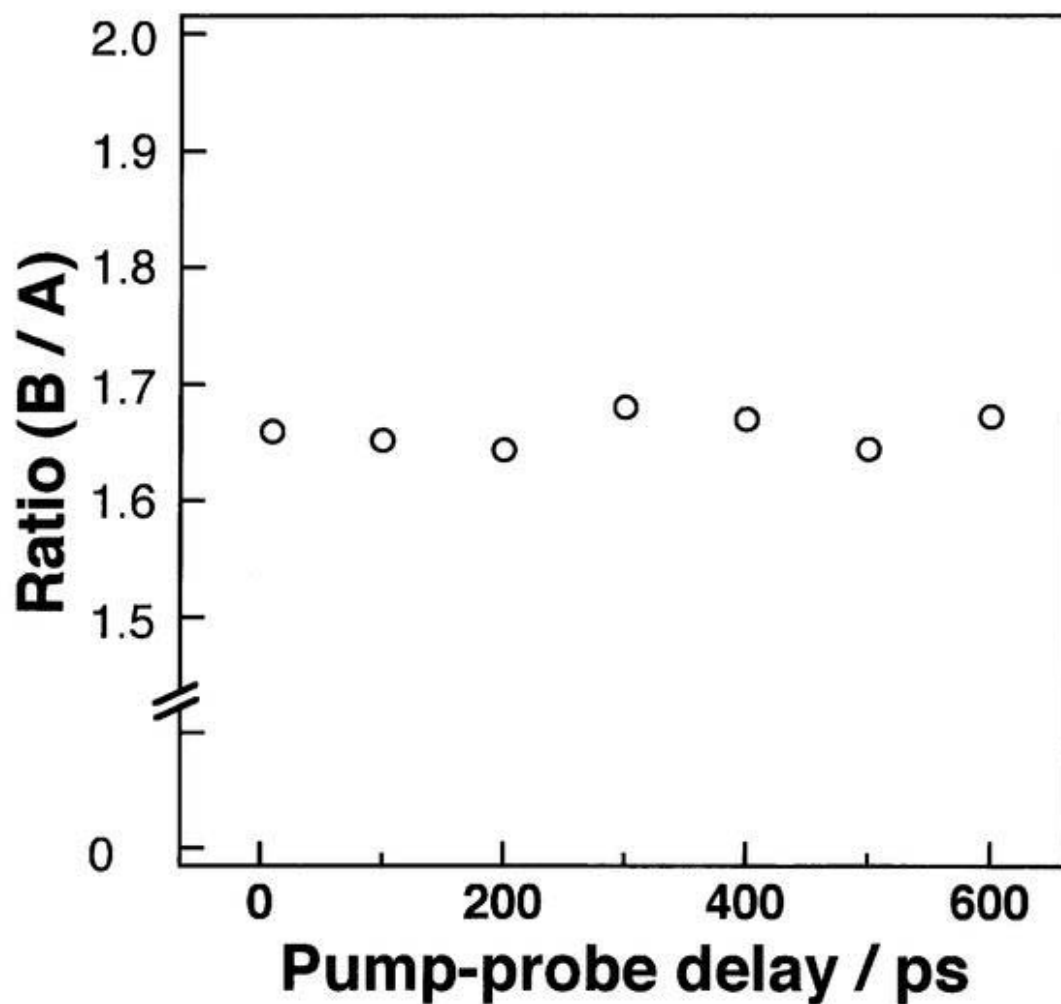


図 3.10 並進エネルギー分布の測定と規格化に伴う強度の揺らぎ。

規格化に用いた領域 A と領域 B の比で（図 3.9(m)）補正式 Eq.3.2 において $E_1=20.2$, $E_2=24.4$, $E_3=20.2$, $E_4=21.2$ kcal/mol とした相対強度。この相対強度の揺らぎが解析の誤差に相当する。

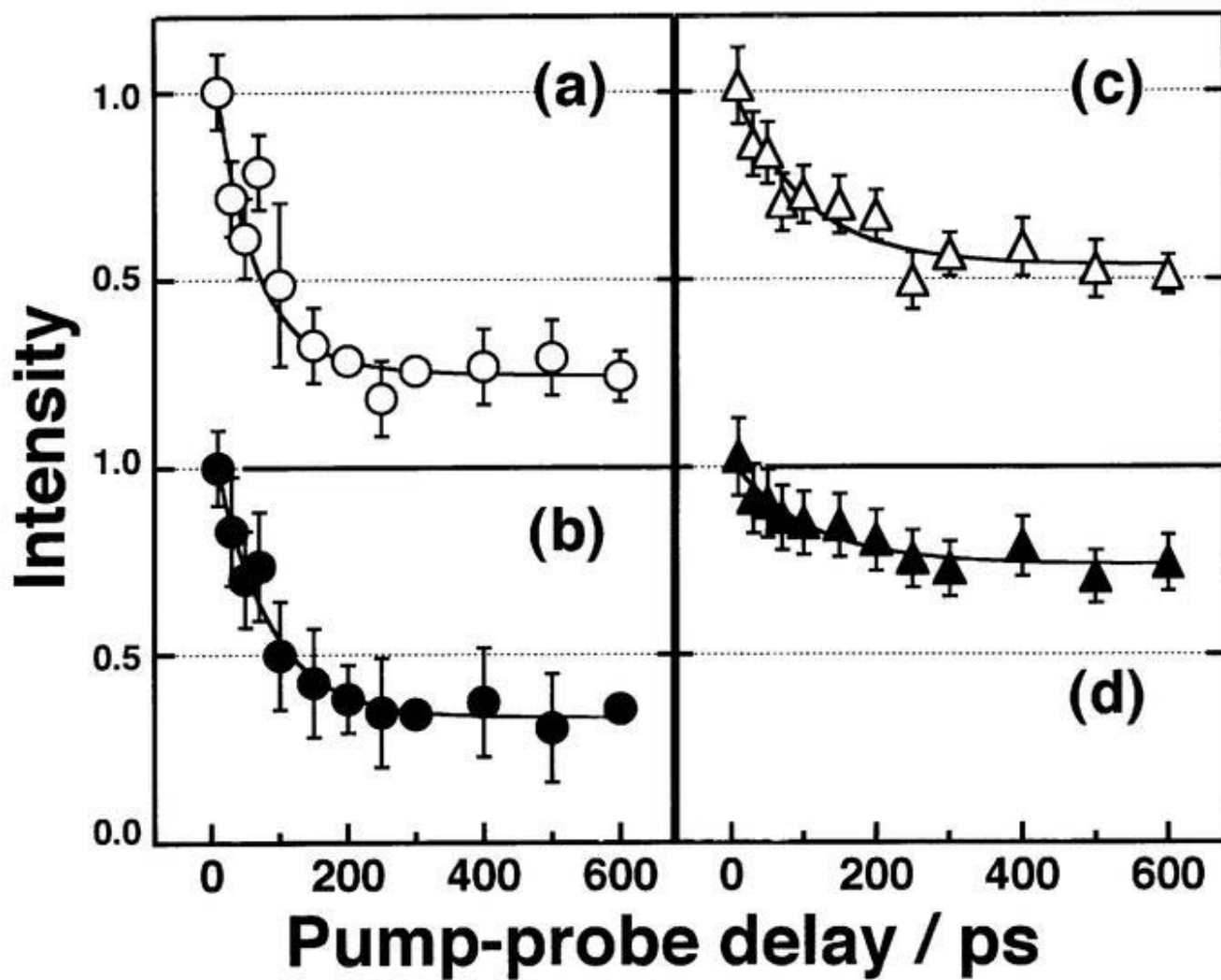


図 3.11 CH₃CO の信号の減衰。

(a) 内部エネルギー 23 ± 1 kcal/mol、(b) 21 ± 1 、(c) 19 ± 1 、(d) 17 ± 1 。ただし内部エネルギーは $E_{\text{int}} = E_{\text{avl}} - E_{\text{T}} = 29.5 \text{ kcal/mol} - E_{\text{T}}$ として求めた。

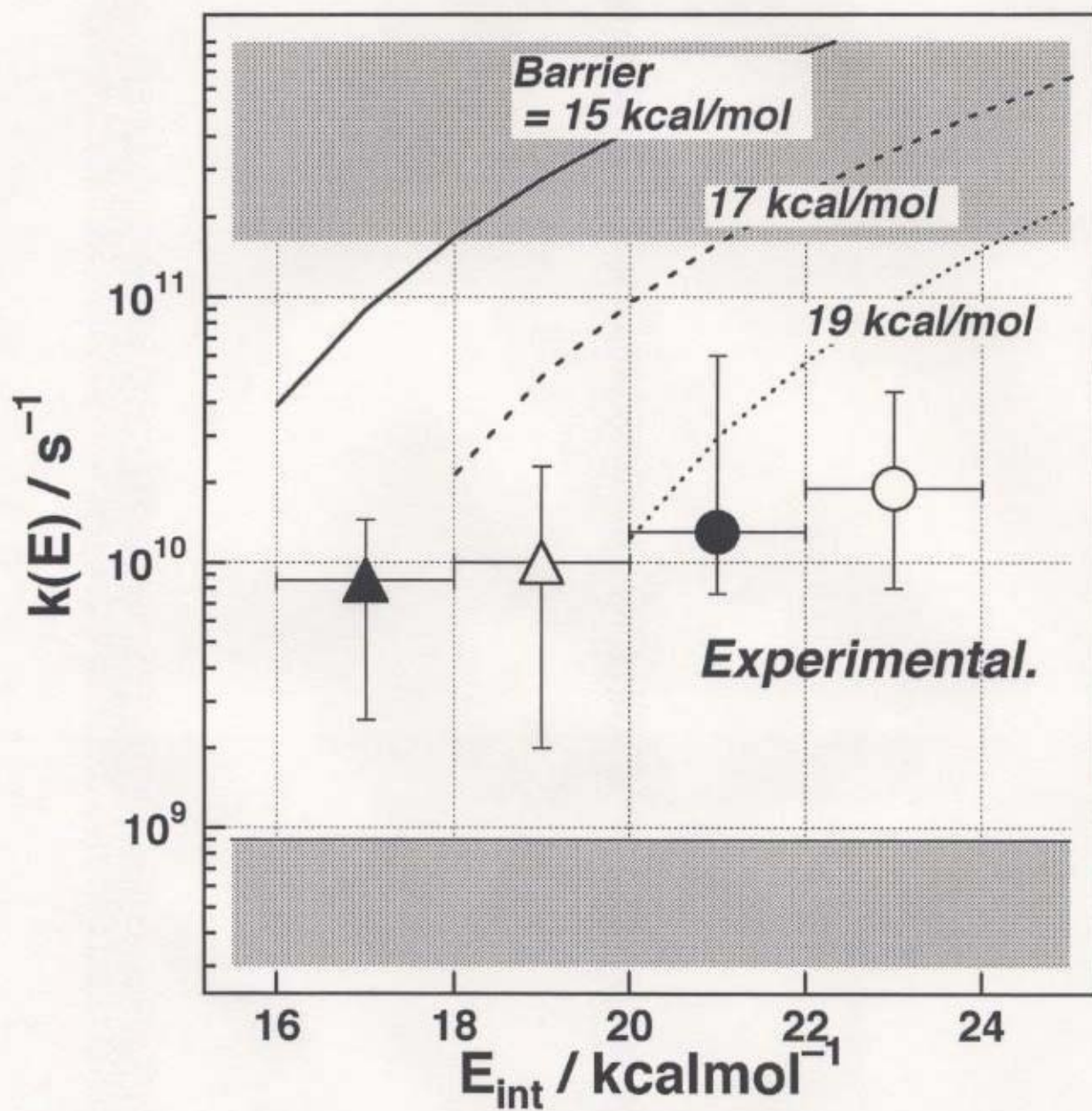


図 3.12 図 3.11 の減衰から求められた CH_3CO の解離速度定数、及び RRKM 理論の期待値。図中の影の部分は測定限界を示している。

表 3.4 単一指数関数フィットにより求めた解離速度定数

$E_{\text{int}}^{\text{a}} / \text{kcal mol}^{-1}$	$k(E_{\text{int}})^{\text{b}} / \text{s}^{-1}$
17	8.6×10^9
19	1.0×10^{10}
21	1.3×10^{10}
23	1.9×10^{10}

- a. 余剰エネルギー $E_{\text{avl}} = 29.5 \text{ kcal/mol}$ から並進エネルギー E_{T} を引いた値。
 b. E_{int} を中心に $\pm 1 \text{ kcal/mol}$ の領域から求めている。

3.2.2 RRKM 解離速度定数

CH₃CO は 6 原子系 12 の振動自由度をもっていることから、解離速度 $k(E)$ の実験値を RRKM 単分子解離理論と比較検討した。表 3.5 は速度定数の計算に用いた振動数で、Deshmukh らが、ab initio 計算 (MP2/cc-pVTZ) で求めた値[17]を用いている。計算では、すべての振動モードを調和振動子として取り扱い、解離障壁の高さを 15、17、19 kcal/mol と変化させてみた。結果は図 3.12 に実験結果とともに示した。これまで解離障壁の高さは 17 kcal/mol とされてきており、このとき実験で得られた値は、RRKM 解離速度に比べ、1 桁程度小さいことがわかる。なお、ビノキシラジカル (CH₂CHO) への異性化反応は、反応障壁が約 40 kcal/mol⁻¹ と高いため無視できる。

3.2.2-1 解離障壁

解離障壁の高さを上方修正すれば、実験値と計算値は同程度の値に近づいてくる (図 3.12 の 19 kcal/mol に対する計算結果)。実験的に求められている解離障壁の高さは、North らが CH₃COCl 光解離実験から[16]、Watkins と Words が反応速度論によって求めており[44]、いずれも約 17kcal/mol としている。しかし最近、片柳らは CH₃COCl の光解離生成物である CH₃CO と Cl(Cl*)の両者の並進エネルギー分布を測定して、ラジカルの解離障壁の高さを 14.5±1 kcal/mol と修正している[38]。

片柳らは、塩素原子に対する 2 つの解離経路を考慮し、North らが Cl* を考慮していない問題点を指摘している。また、Watkins と Words が求めた値に対しても、用いた熱力学量 (ラジカルおよび分子に対する生成熱 H_f) が古く現在の新しい値[45,46]に修正して解離障壁の高さを求めると 15 kcal/mol となることを指摘している[38]。

したがって、解離障壁は 17kcal/mol より低いと考えられ、本研究で観測された解離速度の実験値と計算値の差は解離障壁の高さによるとは考えら

れない。これ以後は、解離障壁の高さを 15 kcal/mol として取り扱う。

3.2.2-2 非調和性の考慮

図 3.12 に示した RRKM 速度定数は各振動子を調和振動子と仮定している。ここで振動の非調和性の影響について検討してみる。

まず、メチル基のねじれ振動は、回転障壁を越えたところで、自由回転となるため、正しくは、束縛回転子として扱わなければならない。そこで、メチル基を自由回転子として振動エネルギーを計算し、調和振動子と仮定した計算との差を見積もった。回転定数は、それぞれ反応物と遷移状態に 5.5, 4.5 cm^{-1} として与えた。その結果、反応物の状態密度が低下し、解離速度が調和振動子と仮定した場合よりも 2-4 倍ほど速くなった。同様の計算結果は Kristian と Lin によっても得られている[47]。

伸縮振動に対して非調和性を考慮すれば、反応物の状態密度が増すことで RRKM 解離速度が低下する。そこでメチル基のねじれ振動以外のすべての振動に対して、2 次の非調和項 x_{ii} を加えて計算を行った。非調和項の大きさは各振動数の 1% とした。伸縮振動に対する非調和項の大きさ x_{ii}/ω_i は、通常 0.1-0.5% 程度とされている。例えば NO_2 の伸縮振動の場合、 $x_{ii}/\omega_i = 5.471/1325 (\approx 0.004)$ である。また仮に伸縮振動に対してモースポテンシャルを仮定した場合、 $x_{ii}/\omega_i \approx 0.002-0.005$ となり、ここで用いた $x_{ii}/\omega_i \approx 0.01$ は十分大きな値である。振動子間の非調和項 x_{ij} は考慮していない。

$$E_{\text{vib}} = \sum_{i=1}^{11} \left[\omega_i \left(v_i + \frac{1}{2} \right) + 0.01 \times \omega_i \left(v_i + \frac{1}{2} \right)^2 \right] + \omega_{12} \left(v_{12} + \frac{1}{2} \right)$$

図 3.13 は、反応物の振動状態密度を直接計数法によって計算したもので、調和振動子として計算した状態密度 ρ_{HO} 、非調和項を含めて計算した状態密度 ρ_{anh} 、および非調和項による補正因子 $f_{\text{anh}} = \rho_{\text{HO}}/\rho_{\text{anh}}$ を示したものである。問題としているエネルギー領域 (15-20 kcal/mol) では、反応物の状態密度に対する非調和項の影響は 10-25% である。遷移状態に対する非調和項の影

響は小さく、無視できる。したがって非調和性を考慮したモデルは、反応速度を 0.8-0.9 倍に低下させるにすぎない。このことから、分子振動の非調和性は、実験値と計算値の違いを説明することはできないことがわかる。

以上より、解離速度定数の実験値と計算値の差の原因として、解離過程の動力学的な影響が考えられる。

表 3.5 RRKM 計算に用いた振動数 ^a

	振動数 / cm ⁻¹	
	反応物	遷移状態
ω_1	3193	3325
ω_2	3188	3321
ω_3	3080 ^b	3144 ^b
ω_4	1928	2027
ω_5	1478	1452
ω_6	1477	1445
ω_7	1361	901
ω_8	1062	568
ω_9	960	566
ω_{10}	884	496 <i>i</i>
ω_{11}	468	276
ω_{12}	101 (5.5°)	43 (4.5°)

- a. MP2/cc-pVTZ レベルの *ab initio* 計算による (文献18)。
 b. 原論文では、この振動は掲載されていない (文献48)。
 c. メチル基を自由回転子と仮定したときの回転定数。

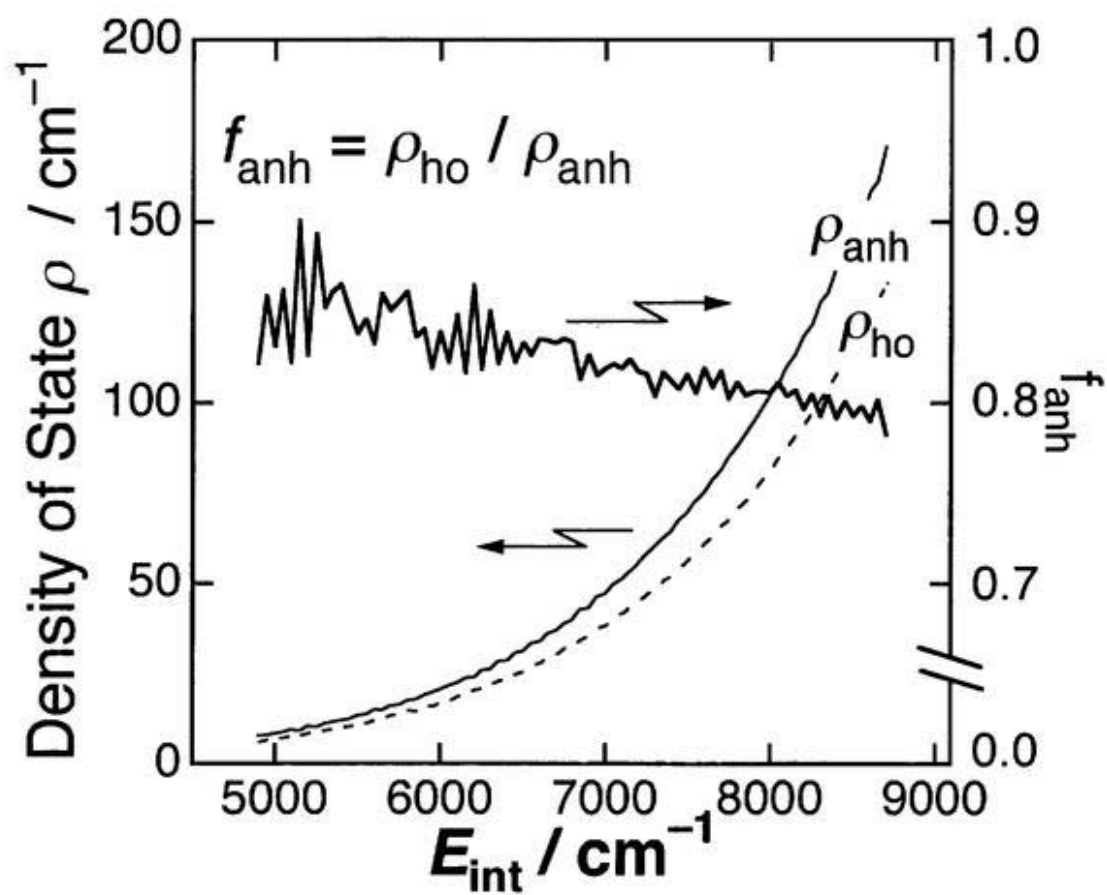


図 3.13 非調和性の考慮による状態密度の変化

実線；非調和性を考慮した時の状態密度、破線；調和振動子として計算した時の状態密度。

3.2.3 非統計的解離過程の可能性

3.2.3-1 振動緩和速度の影響

ラジカル内の振動緩和が不十分な為、本質的に非統計的挙動を示している可能性について考えてみる。

振動緩和速度を考える一つの目安は状態密度である。そこで同程度の状態密度を持つ系について、実際に得られている分子内振動再分配 (Intramolecular Vibrational energy Redistribution; IVR) 速度を検討してみた (表 3.6)。今回観測している CH_3CO の内部エネルギー領域は約 20 kcal/mol ($\sim 7000 \text{ cm}^{-1}$) であり、振動状態密度は、50-100 state / cm^{-1} である (図 3.13)。振動密度が $\sim 50 \text{ state / cm}^{-1}$ の領域において、振動緩和寿命 ($\tau = 1/k_{\text{IVR}}$) が、数 ps から数 10 ps となる可能性があることがわかる。仮に一部あるいは全部の振動準位間で振動緩和が遅い場合、ラジカルの解離速度は、振動緩和速度によって決まる。

振動緩和速度が律速であれば、ラジカルが生成した時の初期状態分布が重要である。初期分布した振動と解離反応座標になる C-C 伸縮振動の間の相互作用が小さければ、観測される解離速度は、RRKM 統計理論より小さくなるはずである。今回、観測している CH_3CO は、 CH_3COCl の光励起による C-Cl 結合解離で生成している。このとき、CCO 変角振動、CO 伸縮振動、CC 伸縮振動により多くエネルギーが分布し、CH 伸縮振動などは、励起されていないと予想される。また、反応物の振動状態密度から見ても、観測しているエネルギー領域で CH 伸縮振動状態の結合音・倍音の数は少なく、その励起は無視できる。したがって、C-C 結合解離と明らかに結合の小さい CH 伸縮振動の影響はなさそうである。

一方、骨格振動について、Reid らは、より大きな分子であるメチルグリオキサル (CH_3COCHO) において、その振動回転スペクトルから、グリオキサル骨格 (OCCO) の CCO 変角振動は他の振動に比べて他の状態との結合が小さいと指摘している[49]。また、最近、分子科学研究所の伊藤らが、

古典軌道計算の結果から、CCO 変角振動は 30ps 以上の寿命をもって変角振動から CC 伸縮振動へエネルギーが緩和するとしており、この遅い振動緩和が、アセチルラジカルの解離速度の実験値と RRKM 計算値の差になっていると示唆している[50]。Schinke らによれば、HCO ラジカルの解離反応では CO 伸縮振動のエネルギー緩和が遅く[51]、反応分子の CO 伸縮振動が生成物に保存されると指摘している。同様に HFCO [52, 53] の解離反応においても、CO 伸縮振動が保存されることが報告されている。また、 CH_3COCHO において、CO 伸縮振動がメチル基の振動と強く結合する一方で、CC 伸縮振動や CCO 変角振動はあまり結合しないと報告されている[49]。

これらのことから、アセチルラジカルの骨格振動間の振動再分配が遅く、解離の律速となっている可能性がある。

表 3.6 分子内振動緩和の寿命

Molecule	振動自由度	振動エネルギー / cm^{-1}	状態密度 / cm^{-1}	寿命 / ps	文献
anthracene (S_1)	66	1380	25	75	54,55,56
		1792	120	22	
C_6H_6 (S_0)	30	5186	180 ^a	7.6	57
		8165	~ 20000 ^a	6.2	
stilbene (S_1)	72	~ 1400	~ 100	~ 10	58

a. 文献中に振動状態密度は示されていないため、Whitten-Rabinovitch の式[59]を用いて計算した。

3.2.3-2 回転の寄与

次に分子回転の影響について考えてみる。図 3.12 に示した RRKM 解離速度定数の計算では、内部エネルギーをすべて振動エネルギーとし、内部エネルギーの回転エネルギーへの分配を考慮していない。回転が励起されれば、次の 2 つの効果が考えられる。i) 回転励起によって内部振動エネルギーが減少する。ii) 回転と振動の結合により振動緩和が促進する。そこで、Impulsive Model を用いて C-Cl 結合解離における回転励起を見積もった。

A) (Soft radical) Impulsive Model

このモデルでは、運動量保存とエネルギー保存および解離する分子の立体構造のみを考慮する（角運動量の保存は考慮されない）。3 原子分子の解離 $ABC \rightarrow AB + C$ を例にエネルギー分配を説明する。まず、解離の時の余剰エネルギーは、すべて BC 結合の反発に使われると考え、原子 A は、spectator として取り扱う。

$$m_B v_B + m_C v_C = 0 \quad (\text{Eq.3.3})$$

$$E_{\text{avl}} = \frac{1}{2} m_B v_B^2 + \frac{1}{2} m_C v_C^2 \quad (\text{Eq.3.4})$$

次に B が得た運動量が、AB 分子の並進・振動・回転に分配される。全系での運動量は保存されている。

$$m_{AB} v_{AB} + m_C v_C = 0 \quad (\text{Eq.3.5})$$

$$E_T = \frac{1}{2} m_{AB} v_{AB}^2 + \frac{1}{2} m_C v_C^2 \quad (\text{Eq.3.6})$$

これらの式から、エネルギーのうち、並進エネルギーと内部エネルギーに分配されるエネルギーの割合は一義的に、

$$E_T = (\mu_{\text{recoil}} / \mu_f) \times E_{\text{avl}} \quad (\text{Eq.3.7})$$

$$E_{\text{int}} = E_{\text{avl}} - E_T = (1 - \mu_{\text{recoil}} / \mu_f) \times E_{\text{avl}} \quad (\text{Eq.3.8})$$

となる。ここで、 μ_{recoil} は、解離する結合の両端の原子の、 μ_f は観測される解離生成物の換算質量でそれぞれ $\mu_{\text{recoil}} = m_B m_C / (m_B + m_C)$ 、

$\mu_f = m_{AB}m_C/(m_{AB} + m_C)$ である。表 3.7 は、これまで報告されている並進エネルギー分布の実測値（極大値）と、この Impulsive Model に基づく並進エネルギー分配の計算値とを比較したものである。

次に、内部エネルギーの振動・回転への分配について考える。Soft radical Impulsive Model では原子 B に働いた力の AB 分子軸方向成分が振動へ、分子軸に垂直な成分が回転へ寄与すると考える。この時、振動・回転への分配はその構造から、

$$E_{\text{vib}} = E_{\text{int}} \cos^2 \chi \quad (\text{Eq.3.9})$$

$$E_{\text{rot}} = E_{\text{int}} \sin^2 \chi \quad (\text{Eq.3.10})$$

となる。ここで χ は分子の結合角 $\angle ABC$ である。

B) Rigid fragment Impulsive Model（衝突因子による回転分配予測）

Soft radical Impulsive Model では角運動量の保存を考慮していないため、上述の結合角 χ が 90° に近づくと、現実のエネルギー分配とのずれが大きくなる。一方、Rigid fragment Impulsive Model では、衝突因子と解離生成物の相対速度から回転エネルギーを見積もることになる。

解離生成物の運動の軌道角運動量を l 、生成物分子の回転の角運動量を j とし、親分子の分子回転がほとんど 0 であると仮定すると、

$$J = l + j \approx 0 \quad (\text{Eq.3.11})$$

$$|l| = |J| \quad (\text{Eq.3.12})$$

また、生成物の相対速度 v と解離の時の構造から算出した衝突因子 b を用いると、軌道角運動量 l は、

$$|l| = \mu_f v_r b \quad (\text{Eq.3.13})$$

であり、回転エネルギーは、慣性モーメントを I と並進エネルギー E_i をつかい、

$$E_{\text{rot}} = \frac{|J|^2}{2I} = \frac{(\mu_r v_r b)^2}{2I} = E_T \times \frac{\mu_r v_r b^2}{I} \quad (\text{Eq.3.14})$$

となる。

CH₃COCl の解離に Impulsive Model を適用して振動・回転への分配を見積もるためには、解離するときの構造が必要である。過去の研究では、基底状態の構造を仮定している。しかし、励起状態でピラミッド構造をとり、また、¹(nπ*) と ¹(nσ*) のポテンシャル曲面が交差するところでもピラミッド構造をとるので[21,60]、この仮定は妥当ではない。今回は、基底状態、S₁ 励起状態および、ab initio 計算で求められた解離の遷移状態の3つについて、回転エネルギーの見積もりをおこなった。

結果は表 3.8 の通りで、基底状態の構造から解離するとしたときには回転エネルギーへの分配は無視できる。Sumathi と Chandra による励起状態あるいは遷移状態[21]を用いると、Soft Impulsive Model では、回転への分配が非常に大きく見積もられる。

衝突因子 *b* を使って見積もると、並進エネルギーの約 50% (7–9 kcal/mol) が回転エネルギーに分配されていると計算される。並進エネルギーとして実測値～10kcal/mol を代入すると、回転エネルギーは約 5 kcal/mol と求められる。

もし、アセチルラジカルが計算で求められるように回転が励起され、かつ、回転と振動が結合しなければ、アセチルの解離に使われる内部エネルギーは、回転エネルギー分を差し引かなければならない為、ラジカル解離速度の低下を招くと考えられる。

最終生成物の状態分布は、ラジカル内の振動や回転励起の寄与についての情報を与えると考えられる。Deshmukh らは最終生成物である CH₃、CO の振動回転分布について報告している[19]。しかし、彼等が報告した散乱分布は、本研究で得られたものとは異なる成分も含んでいる[20]。このことから彼等の報告した振動回転分布との比較検討は行わなかった。

今後、最終生成物の状態分布の測定や、状態選別した最終生成物の時間分解測定を行えば、 CH_3CO の解離過程について、より詳細な検討が可能になると考えられる。

表 3.6 CH₃CO-X の光解離の並進エネルギー放出

precursor ($\mu_{\text{recoil}}/\mu_{\text{f}}$)	励起波長 / nm	$E_{\text{avl}}^{\text{a}} /$ kcalmol ⁻¹	Peak ^b / kcalmol ⁻¹	文献
CH ₃ COCl (0.46)	236	38	17 (17.5 °)	38
	236	38	18 (17.5)	18
	248	32	16 (14.7)	16
	248	32	16 (14.7)	18
	254	29.5	17 (13.8)	this work
CH ₃ COBr (0.37)	248	50	21 (18.5)	48
CH ₃ COI (0.34)	266	57	12 (19.8)	61

a. $D_0(\text{CH}_3\text{CO}-\text{Cl})=83$ kcal/mol として求めた余剰エネルギー

b. 並進エネルギー分布が極大となる位置

c. 括弧内は、Soft Impulsive Model による計算値 (Eq.3.7)

第 4 章

まとめ

第4章 まとめ

本研究では、短パルスレーザーの pump-probe 法と2次元画像観測法を組み合わせた、『時間分解画像観測法』を行うことに初めて成功した。そして、この時間分解画像観測法を用いた『ラジカル単分子解離速度 $k(E)$ の新しい測定法』を提案した。そして、アセチルクロライド (CH_3COCl) の光解離を行い、生成物であるアセチルラジカル (CH_3CO) の単分子解離過程について検討した。

CH_3COCl の $^1(n, \pi^*)$ 状態への励起にともなう光解離においては、その並進エネルギー放出は励起エネルギーには依存せず、むしろ $^1[n, \pi^*(\text{C=O})]$ ポテンシャル曲面と $^1[n(\text{Cl}), \sigma^*(\text{C-Cl})]$ ポテンシャル曲面の擬似交差によって生じる解離障壁の高さに依存していると考えられる。また、異方性因子と動力学的考察から $n \rightarrow \pi^*$ 遷移の遷移双極子モーメントの方向は分子平面内で CO 結合軸に垂直であると結論される。そして CH_3CO の時間応答から C-Cl 結合は CH_3COCl 光励起後 5ps 以内に解離していると考えられる。

時間分解画像観測による CH_3CO の測定で、各内部エネルギーにおける解離速度定数は $k(17\text{kcal/mol})=8.6 \times 10^9 \text{ s}^{-1}$, $k(19)=1.0 \times 10^{10}$, $k(21)=1.3 \times 10^{10}$, $k(23)=1.9 \times 10^{10}$ であり、統計理論を用いて計算される値に比べて、1桁以上小さいことが分かった。

解離速度が遅くなる原因は、1) 分子内振動再分配の速度が解離速度に比べ同程度かむしろ遅く、分子内振動再分配が反応の律速になっている、2) 分子回転が高く励起され、かつ振動との結合が弱いため回転準安定状態になっている、のいずれか、あるいは1) 2) の両方が生じているためと考えられる。これらについては、今後さらに検討を進めねばならない。

文献

- [1] R. Schinke, Photodissociation dynamics, Cambridge University Press, Cambridge, 1993.
- [2] For example, L. J. Butler and D. M. Neumark, J. Phys. Chem. 100 (1996) 12801; and references in there.
- [3] R. A. Marcus, J. Chem. Phys. 20 (1952) 359.
- [4] K. A. Holbrook, M. J. Pilling, and S. H. Robertson, Unimolecular Reaction, 2nd ed., John-Wiley and Sons: New York, 1996.
- [5] T. Baer and W. L. Hase, Unimolecular Reaction Dynamics; Theory and Experiments, Oxford Univ. Press, Oxford, 1996.
- [6] D. W. Lupo and M. Quack, Chem. Rev. 87 (1987) 181.
- [7] K. V. Reddy and M. J. Berry, Chem. Phys. Lett. 52 (1977) 111.
- [8] C. Kittrell, E. Abramson, J. L. Kinsey, S. A. McDonald, D. E. Reisner, R. W. Field, and D. H. Katayama, J. Chem. Phys. 75 (1981) 2056.
- [9] H.-L. Dai and R. W. Field, Molecular dynamics and spectroscopy by stimulated emission pumping, World Scientific Pub. Co., 1995.
- [10] A. H. Zewail, J. Phys. Chem. 100 (1996) 12701.
- [11] G. E. Busch and K. R. Wilson, J. Chem. Phys. 56 (1972) 3626.
- [12] For example, M. Mons and I. Dimicoli, Chem. Phys. Lett. 131 (1986) 298.
- [13] D. W. Chandler and P. L. Houston, J. Chem. Phys. 87 (1987) 1445.
- [14] A. J. R. Heck and D. W. Chandler, Ann. Rev. Phys. Chem. 46 (1996) 335.
- [15] For example, (a) M. M. Maricq and J. J. Szente, Chem. Phys. Lett. 253 (1996) 333.; (b) C. M. Roehl, D. Bauer, and G. K. Moortgat, J. Phys. Chem. 100 (1996) 4038.

-
- [16] S. North, D.A. Blank, and Y. T. Lee, Chem. Phys. Lett. 224 (1994) 38.
- [17] M. D. Person, P. W. Kash, and L. J. Butler, J. Phys. Chem. 96 (1992) 2021.
- [18] M. D. Person, P. W. Kash, and L. J. Butler, J. Chem. Phys. 97 (1992) 355.
- [19] S. Deshmukh and W. P. Hess, J. Chem. Phys. 100 (1994) 6429.
- [20] S. Deshmukh, J. D. Myers, S. S. Xantheas, and W. P. Hess, J. Phys. Chem. 98 (1994) 12535.
- [21] R. Sumathi and A. K. Chandra, J. Chem. Phys. 99 (1993) 6531.
- [22] X. Martin, M. Moreno, and J. M. Lluch, J. Phys. Chem. 97 (1993) 12186.
- [23] J. A. Devore and H. E. O'Neal, J. Phys. Chem. 73 (1969) 2644.
- [24] E. Arunan, J. Phys. Chem. A 101 (1997) 4838.
- [25] S.K.Kim, S. Pederson, and A. H. Zewail, J. Chem. Phys. 103 (1995) 477.
- [26] S.K.Kim and A. H. Zewail, Chem. Phys. Lett. 250 (1996) 279
- [27] S.K.Kim, J. Guo, J. S. Baskin, and A. H. Zewail, J. Phys. Chem. 100 (1996) 9202
- [28] S. A. Buzza, E. M. Snyder, and A. W. Castleman, Jr., J. Chem. Phys. 104 (1996) 5040.
- [29] S. A. Buzza, E. M. Snyder, D. A. Card, D. E. Folmer, and A. W. Castleman, Jr., J. Chem. Phys. 105 (1996) 7425.
- [30] J. C. Owrrutsky and A. P. Baronavski, J. Chem. Phys. 108 (1998) 6652.
- [31] R. G. W. Norrish, Trans. Faraday Soc. 30 (1934) 103.
- [32] E. Arunan, J. Phys. Chem. A 101 (1997) 4838.
- [33] A. Srivatsava, E. Arunan, G. Manke II, D. W. Setser, and R.

-
- Sumathi, J. Phys. Chem. A 102 (1998) 6412
- [34] T. Shibata and T. Suzuki, Chem. Phys. Lett. 262 (1996) 115.
- [35] B. Rowland and W. P. Hess, Chem. Phys. Lett. 263 (1996) 574.
- [36] B. Rowland and W. P. Hess, J. Phys. Chem. 101 (1997) 8049.
- [37] C.V.Shank, Top. Appl. Phys, 18 (1977) 83.
- [38] H. Katayanagi and T. Suzuki, submitted to J. Chem. Phys.
- [39] R. N. Zare, Mol. Photochem. 4 (1972) 1.
- [40] G. E. Bush and K. R. Wilson, J. Chem. Phys. 56 (1972) 3626.
- [41] S. C. Yang and R. Bersorn, J. Chem. Phys. 55 (1971) 1915.
- [42] I. C. Lane, R. Meehan, and I. Powis, J. Phys. Chem. 99 (1995) 12371.
- [43] E. Aruran, J. Phys. Chem. A, 102 (1998) 6412.
- [44] K. W. Watkins and W. W. Word, Int. J. Chem. Kinet. 6 (1974) 855.
- [45] C. W. Bauschlicher, J. Phys. Chem. 98 (1994) 2564.
- [46] M. W. Chase Jr., C. A. Davies, J. R. Downey Jr., D. F. Frurip, R. A. McDonald, and A. N. Syverud, J. Phys. Chem. Ref. Data. 14 (1985) suppl. 1.
- [47] S. Kristian and M. C. Lin, private communication.
- [48] S. W. North, Ph.D. thesis, University of California, Berkeley, 1995.
- [49] S. A. Reid, H. L. Kim, and J. D. McDonald, J. Chem. Phys. 92 (1990) 7079
- [50] 伊藤正勝, 南部伸孝, 青柳睦, 分子構造総合討論会 要旨 3 C 1 0 ;
分子科学研究所 Annual Review 1998.
- [51] H. J. Werner, C. Bauer, P. Rosmus, H. M. Keller, M. Stumpf, and R. Schinke, J. Chem. Phys. 102 (1995) 3593
- [52] K. Kamiya and K. Morokuma, J. Chem. Phys. 94 (1991) 7287.

-
- [53] Y. S. Choi and C. B. Moore, J. Chem. Phys. 97 (1992) 1010.
- [54] P. M. Felker and A. H. Zewail, Chem. Phys. Lett. 108 (1984) 303.
- [55] W. R. Lambert, P. M. Felker, and A. H. Zewail, J. Chem. Phys. 81 (1984) 2217.
- [56] P. M. Felker and A. H. Zewail, J. Chem. Phys. 82 (1985) 2975.
- [57] J. A. Nicholson, W. D. Lawrance, and G. Fischer, Chem. Phys. Lett. 196 (1995) 327.
- [58] J. A. Syage, P. M. Felker, and A. H. Zewail, J. Chem. Phys. 81 (1984) 4706.
- [59] G. Z. Whitten and B. S. Ravinovitch, J. Chem. Phys. 41 (1964) 1883;
D.C. Tardy, B. S. Ravinovitch, and G. Z. Whitten, J. Chem. Phys. 48 (1968) 1968.
- [60] X. Martin, M. Moreno, and J. M. Lluch, J. Phys. Chem. 97 (1993) 12186.
- [61] P. M. Kroger and S. J. Riley, J. Chem. Phys. 67 (1977) 4483.

発表論文

- 1) Photofragment ion imaging with femtosecond laser pulses
Takeshi Shibata and Toshinori Suzuki,
Chem. Phys. Lett. 262 (1996) 115.

- 2) Dissociation of Metastable CH_3CO Radical Observed by Subpicosecond Time-Clocked Photofragment Imaging
Takeshi Shibata, Haiyang Li, Hideki Katayanagi, and Toshinori Suzuki,
J. Phys. Chem. A 102 (1998) 3643.

謝辞

様々な方のご援助を賜わり、本博士研究を締めくくるに至りました。本研究の機会を与えていただき、また研究遂行ならびに本博士論文作成におきまして、熱心な指導をしていただきました分子科学研究所の鈴木俊法助教授に心より感謝いたします。

戸野倉賢一助手（現東京大学助手）には、実験を行うにあたり、注意深く指導していただくとともに、本研究について多くの貴重な助言をいただきました。高口博志助手には、本研究について助言していただくとともに、普段より様々な疑問点について丁寧に教えていただきました。また片柳秀樹氏には、実験支援をしていただき、特に本研究に関連する実験を別に行っていただきました。

李海洋博士ならびに王利博士には、本研究に用いた実験装置の立ち上げに協力していただき、また本研究に関する問題点等についてともに議論してくださったおかげで本研究をここまで進めることができました。

短パルスレーザーに対して知識のなかった私が、研究を進めることができたのは、分子科学研究所レーザー開発センター（旧機器センター）の方々に研究初期の段階で、Ti:Sapphire レーザーシステムをはじめ、短パルスレーザーについて技術的な事を教えていただいたおかげです。

その他ご指導いただきました諸先生方、普段の生活においてお世話になった分子科学研究所電子構造系の皆様、多くの友人たちに感謝したいと思います。

最後に、長き学生生活を送るにあたり、精神的・経済的に支えてくれた両親と兄に心より感謝いたします。