

氏 名 柴 田 武

学位（専攻分野） 博士(理学)

学 位 記 番 号 総研大甲第380号

学位授与の日付 平成11年3月24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 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

論 文 審 査 委 員 主 査 教 授 岩田 末廣
教 授 中村 宏樹
教 授 西 信之
助 教 授 鈴木 俊法
教 授 関谷 博（九州大学）

ラジカルは化学反応のなかで中間体として存在し、その反応動力学を明らかにしていくことは化学反応を理解していく上で重要な課題である。反応過程を実験的に研究する方法で最も直接的なものは、その反応速度 $k(E)$ を求めることである。しかし、特定の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、多くのラジカル種は分光学的情報も少ないことから特定の内部状態のものを選択的に観測することは難しく、ラジカルの反応速度 $k(E)$ の測定はほとんどなされていない。そこで彼は、pump-probe 法による時間分解測定と2次元画像観測法を組み合わせることによって、ラジカルの解離速度 $k(E)$ を測定する新たな方法を提案した。

彼が研究対象として選んだアセチルラジカル (CH_3CO) 単分子解離は、近年、アセチルクロライド (CH_3COCl) を光励起した際の2次解離として観測されている。しかし、これまでの報告では CH_3CO の単分子解離を時間を追って実際に観測した例はない。そこで彼は、 CH_3CO の単分子解離を実時間で追跡し、その解離速度定数 $k(E)$ を測定した。そして実験で求めた速度定数を統計理論と比較検討している。

実験では、アセチルクロライド (CH_3COCl) を Ti:Sapphire フェムト秒レーザーの第3高調波 ($\sim 254 \text{ nm}$) で光解離し、生成した CH_3CO を基本波 (762 nm) による非共鳴多光子イオン化によって検出した。また光励起と検出の遅延時間を変化させることで、各時刻におけるアセチルラジカル散乱分布を測定した。

ラジカルの信号は 5 ps 以内に立ち上がり、その後、 30 ps まで信号強度の有意な差は見られなかった。遅延時間 10 ps で測定された画像から求めた速度角度分布は、ナノ秒レーザー (248 nm) を用いて光励起し、 Cl 原子を検出した文献と良い一致を示した。速い立ち上がりと高い異方性因子 ($\beta=0.9\pm0.1$) は C-Cl 結合の開裂が 1 ps 以内に起こっていることを示した。観測された β 値と光励起にともなう CH_3COCl の動力学的效果を考慮した結果、 CH_3COCl の $n\rightarrow\pi^*$ 遷移双極子モーメントの方向は分子面内にあると結論した。

観測したラジカルの画像から、エネルギー分布 $P(E, t)$ を各時刻ごとに求めた。これらのデータから得た、特定の並進エネルギーをもったアセチルラジカルの減衰曲線を指数関数によって最適化し解離速度定数 $k(E)$ を求めた。このときラジカル分子内の内部エネルギーは、エネルギー保存則を用いて、光励起エネルギー E_{pump} 、並進エネルギー E_t および $D_0(\text{CH}_3\text{CO-Cl})$ から一義的に定まる。

実験的に求められた CH_3CO の解離速度定数は $k(E_{\text{int}}=17\text{kcal/mol})=8.6\times 10^9 \text{ s}^{-1}$ 、 $k(19)=1.0\times 10^{10} \text{ s}^{-1}$ 、 $k(21)=1.3\times 10^{10} \text{ s}^{-1}$ 、 $k(23)=1.9\times 10^{10} \text{ s}^{-1}$ となった。

この実験で得られた速度定数を RRKM 理論を用いて求めた解離速度定数と比較した結果、実測値は統計理論で求められる値よりも1桁以上の小さいことを明らかにしている。

文献によれば HCO 、 HFCO などの解離の場合、 CO 伸縮振動の励起は解離の促進にはきかないことがわかっている。また、より大きな分子 CH_3COCHO においても、分子内で分子内振動緩和が制限されていることが報告されている。文献によれば、カルボニルラジカルの解離生成物の CO 分子の振動が統計的解離モデルに以上に励起されていると報告されていることもあり、今回観測したラジカル解離は分子内振動緩和が律速になり反応速度に影響している可能性が考えられる。

また、ラジカル生成の時の構造を考え Impulsive Model と、角運動量の保存から、ラジカルの内部エネルギーの振動と回転エネルギーへの分配を見積もっている。その結果、余剰エネルギーの約 25% が回転エネルギーになる可能性があることを明らかにしている。そのため回転の寄与で準安定状態になっている可能性は否定できないとしている。

彼は、新しい実験手法である「時間分解画像観測法」を用いて、特定の内部エネルギーにおけるアセチルラジカルの解離速度を初めて求め、実験値が統計理論に基づいた計算値に比べ、1 桁以上小さい値であることを見出した。そして、両者の差は、1) アセチルラジカルの解離において振動緩和が抑制されている、あるいは、2) 生成したラジカルの回転エネルギーが大きく、振動回転相互作用が弱いために解離が遅くなっている、のいずれかであるとした。

論文の審査結果の要旨

柴田武の博士論文は「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」と題し、4章より構成されている。本論文の課題は、孤立したラジカル分子の単分子解離反応速度 k が、内部エネルギー E にどう依存するかを実験的に決定し、その依存性の原因を明らかにすることである。この課題を達成するために、(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法を確立し、(2)アセチルラジカルの単分子解離反応速度を測定し、(3)解離反応の過程を支配する分子内部運動の非統計性を解析した。本論文は4章より構成され、まず第1章では研究の背景と目的を明らかにすると同時に、研究対象とするアセチルラジカル及びその前駆体であるアセチルクロライドの光化学的特徴が記されている。第2章では、本研究で開発した時間分解画像観測法の装置と実際の実験手続き、解析方法が詳述されている。Ti:Sapphire フェムト秒レーザーを光源として第3、第4高調波を発生させ、一方の光でアセチルクロライド CH_3COCl を光解離し、遅延させたもう一方の光で解離生成物であるアセチルラジカル CH_3CO を光イオン化する。このイオンを加速して2次元画像観測することによって、光解離直後にアセチルラジカルが持っていた速度を測定することができ、さらにこれからアセチルラジカルの内部エネルギー分布を求めることができる。遅延時間を10ピコ秒から600ピコ秒まで変化させることによって、内部エネルギー分布の時間変化を追跡し、アセチルラジカル CH_3CO が単分子解離して、 CH_3 と CO に分解する反応速度 $k(E)$ の内部エネルギー E 依存性を定量的に決定するシステムを構築した。第3章においては、このシステムによって解離反応定数 $k(E)$ を $E=17\text{kcal/mol}$ から 23kcal/mol の範囲で測定し、 $8.6 \times 10^9 \text{ s}^{-1}$ から $1.9 \times 10^9 \text{ s}^{-1}$ という値を求め、反応速度理論からの見積もりと比較検討を進めている。この値の絶対値は、統計理論としての Rice-Ramsperger-Kassel-Marcus (RRKM) 理論による見積もりより一桁以上小さく、さらに内部エネルギー依存性もこの理論と比して著しく弱い。RRKM 理論に分子内振動の非調和性の影響を考慮してもこの食い違いを説明できない。二つの原因を考え、検討を行った。①分子内振動再配分する速度が解離速度に比して遅いか同程度で、振動エネルギーの再分配が反応の律速になっている。② CH_3COCl が光解離して CH_3CO を生成する際、 CH_3CO が回転励起し、さらに振動・回転の結合が弱く解離につながる振動運動へのエネルギー移動が遅くなっている。半定量的な見積もりの結果、これらのいずれかか、あるいは両方の効果が合わさって、単分子解離反応が遅くなっていることが明らかになった。

また、この画像観測法による光解離生成物の角度分布を測定からアセチルクロライドが光解離する電子遷移の遷移モーメントの方向を曖昧なく決定することにも成功している。第4章では本研究のまとめと今後の課題が整理されている。

本論文では、数ピコ秒領域の時間分解能をもつ2次元画像観測法を確立することに成功し、単分子化学反応実験に新展開をもたらし、統計理論との比較を可能にした。よって、本論文は博士(理学)論文に値するものと判断する。

また、審査委員全員によって、1月26日に口述試験を実施した。約1時間にわたり、研究の背景と意図、実験の詳細と解析方法、実験結果とその解釈を口述した後、博士論文と関連事項について質疑が行われた。この質疑において、博士論文の中心課題である孤立分子の単分子解離反応速度を実験的に決定することの意義を明らかにする事に成功している。

英文で書かれた第 1 著者論文が関連論文を含めると 3 報あり、英語力も水準に達していると判断した。2 月 1 日に開催された公開発表会においては、研究意図を明確にし、研究内容を明瞭に発表し、質問にも適切に答えた。

よって、審査委員全員一致で合格と判定した。