

学 位 論 文 題 名

Photodissociation and Reaction Dynamics
of Small Molecules

(簡単な分子の光分解と反応ダイナミックス)

学位論文内容の要旨

地球環境に関連する大気光化学反応、資源有効利用に関する燃焼現象等の素反応過程の研究が近年重要性を増していくとともにこれら気相における原子・ラジカル素反応過程の解明が要求されてきた。これらの素反応過程で生成する原子はその光吸収が真空紫外領域にあるため従来の方法では高感度検出が困難であった。本研究ではレーザー分光法のうちでも、多光子イオン化法及び真空紫外レーザー誘起蛍光法を用いた高感度な原子検出法によって、素反応過程の解明を行った。

本研究では特に大気光化学反応に関係の深い酸素分子、塩化水素分子、塩素分子の光解離ダイナミックス、並びに燃焼現象で重要な反応である水素原子と酸素分子の反応ダイナミックスの解明を生成物である水素原子、塩素原子、酸素原子のドップラー分光法による並進速度測定、空間的角度分布測定、並びにスピン軌道相互作用による微細構造分岐比の測定により試みた。これより素反応過程に関係する電子状態ポテンシャルの断熱性を明らかにした。

本論文は6章から構成される。

第1章では、反応で生成される原子の微細構造j分布と、親分子の核間距離が大きい領域でのポテンシャル間の非断熱交差の重要性について考察し、解離極限であるadiabatic極限とdiabatic極限の説明を理論的な立場から行い、これまでに行われてきた研究結果についてまとめた。次いで、反応生成物の空間的角度分布の原理、ドップラー分光法の原理、これらの実験結果から得られる情報について総括し、光分解ダイナミックス、素反応過程との関係を示した。

第2章では、塩化水素分子の真空紫外領域での光分解を研究した。真空紫外レー

ザー誘起蛍光法を用いた水素原子及び塩素原子の検出による、水素原子のドップラー波形と塩素原子の微細構造j分岐比の測定から塩化水素分子の光分解の断熱性について検討した。H原子のドップラー波形の測定により、193 nmのHCl光励起は垂直遷移($A^1\Pi \leftarrow X^1\Sigma^+$ 遷移)のみであることが明らかとなった。また、Cl原子のj分岐比の値から193 nmでのHCl光分解は $A^1\Pi$ 状態からdiabaticに起っていることが明らかとなった。同様にHClの157 nm光励起では $A^1\Pi$ 状態と $^3\Pi_0^+$ 状態への遷移であることを明らかにし、この2つの電子状態への光吸収の寄与を見積もった。DClの光分解についても行い、この結果からHClが光分解してH原子とCl原子が離れる際、相対速度が電子状態ポテンシャルの相互作用に影響を与えていることが明らかとなった。

第3章では、塩素分子の紫外光吸収の帰属、並びに光解離する際のポテンシャルの断熱性の解明を試みた。短波長領域での光分解は、 $Cl(^2P_{3/2})$ 原子のドップラー波形から Cl_2 分子の光吸収が $A^1\Pi \leftarrow X^1\Sigma^+$ の垂直遷移であると帰属した。長波長領域での光分解で生成する $Cl(^2P_{1/2})$ 原子は Cl_2 分子の平行遷移 $B^3\Pi_0^+ \leftarrow X^1\Sigma^+$ で生成した電子状態からの解離によることを明らかにした。光分解波長を変え $[Cl(^2P_{1/2})]/[Cl(^2P_{3/2})]$ を測定することにより紫外可視領域での Cl_2 分子の光吸収スペクトルを $A^1\Pi$ 状態と $B^3\Pi_0^+$ 状態の2つに帰属した。これらの波長領域では光分解がadiabaticに起っていることがドップラー波形の測定より示唆された。しかし、 Cl_2 分子の吸収が見られる最短波長の308 nmでの光分解では $Cl(^2P_{1/2})$ 原子のドップラー波形が典型的な垂直遷移の形を示し、adiabatic過程では $Cl_2(A^1\Pi)$ 状態から生成しないはずの Cl^* 原子が観測された。この理由として、より短波長の Cl_2 光分解では、解離Cl原子同志の相対速度が大きくなることによって、核間距離の大きい領域で、 $Cl_2(A^1\Pi)$ 状態と他の $Cl_2(\Omega = 1)$ 状態が混じりあい、電子状態間の非断熱的な乗り移りが起ったと結論された。

第4章では、酸素分子のヘルツベルグ禁制帯($A^3\Sigma^+ \leftarrow X^3\Sigma^-_g$)での電子励起状態間の相互作用について解明を行った。この吸収帯は対称禁制 $\Sigma^+ \leftarrow \Sigma^-$ であるため吸収断面積は非常に小さいので、吸収帯での光解離ダイナミックスの詳しい研究は従来なかった。226 nmでの O_2 分子の光分解により生成したO原子のドップラー波形から生成O原子の空間的角度分布には大きな異方性があることがわかった。したがって、 O_2 分子のヘルツベルグ禁制帯($A^3\Sigma^+ \leftarrow X^3\Sigma^-_g$)での光吸収はA状態とB状態間のスピン軌道相互作用により $B^3\Sigma^-_g \leftarrow X^3\Sigma^-_g$ の強い遷移双極子モーメントをかりて起っていると結論

された。

第5章では、燃焼現象において重要な反応である水素原子と酸素分子の反応を、衝突エネルギーが2.1及び2.5eVである条件下で行い、反応における衝突エネルギー依存性、ポテンシャルの断熱性を検討した。H原子の反応の衝突エネルギーを変えO原子のドップラー波形を測定すると余剰エネルギーに対する並進エネルギーへの分布の割合は衝突エネルギーの増大とともに減少する。これは、もう1つの解離生成物であるOHが衝突エネルギーとともに回転励起の割合が増加していることを示唆している。また、ドップラー波形の測定によって生成物が空間的に等方分布することがわかった。従って、この反応は反応中間体 $\text{HO}_2(\text{X}^2\text{A}')$ を経て起っていると結論した。さらに、生成 $\text{O}(^3\text{P}_1)$ 原子の微細構造j分岐比の測定から、HO-Oの大きな核間距離のところで電子状態ポテンシャルの相互作用により微細構造j分布が決定されることを明らかにした。

以上、本研究では気相での光分解及び反応ダイナミックスを、原子の高感度レーザー分光法を用いることにより可能とし、ポテンシャル間の断熱性を実験的に明らかにした。このような素反応ダイナミックスを取り扱った研究はこれまでごくわずかしがなく、本研究を機にこの分野の理論的、実験的発展が期待される。

学位論文審査の要旨

主 査 教 授 川 崎 昌 博

副 査 教 授 小 中 重 弘

副 査 教 授 魚 崎 浩 平

学 位 論 文 題 名

Photodissociation and Reaction Dynamics of Small Molecules

(簡単な分子の光分解と反応ダイナミックス)

地球環境に関連する大気光化学反応，資源有効利用に関する燃焼現象等の素反応過程の研究が近年重要性を増していくとともにこれら気相における原子・ラジカル素反応過程の解明が要求されてきた。これらの素反応過程で生成する原子はその光吸収が真空紫外領域にあるため従来の方法では高感度検出が困難であった。申請者は，レーザー分光法のうちでも，多光子イオン化法及び真空紫外レーザー誘起蛍光法を用いた高感度な原子検出法によって，大気光化学反応に関係の深い酸素分子，塩化水素分子，塩素分子の光解離過程，並びに燃焼現象で重要な反応である水素原子と酸素分子の素反応過程の解明を行った。

研究成果は以下に要約される。

(1) 塩化水素分子の真空紫外領域での光分解を研究した。真空紫外レーザー誘起蛍光法を用いた水素原子及び塩素原子の検出による，水素原子のドップラー波形と塩素原子の微細構造「分岐比」の測定から塩化水素分子の光分解の断熱性について検討し，この結果から塩化水素が光分解して水素原子と塩素原子が離れる際，相対速度が電子

状態ポテンシャルの相互作用に影響を与えていることを明らかにした。

(2) 塩素分子の紫外光吸収の帰属、並びに光解離する際のポテンシャルの断熱性の解明を試みた。長波長領域での光分解過程はadiabaticに起っており、短波長領域での塩素分子の光分解では、解離塩素原子同志の相対速度が大きくなることによって、核間距離の大きい領域で、塩素($A^1\Pi$)状態と他の塩素($\Omega = 1$)状態が混じりあい、電子状態間の非断熱的な乗り移りが起ったと結論された。

(3) 酸素分子のヘルツベルグ禁制帯($A^3\Sigma^+ \leftarrow X^3\Sigma^-$)での電子励起状態間の相互作用について解明を行った。生成酸素原子の空間的角度分布の測定により、酸素分子のヘルツベルグ禁制帯($A^3\Sigma^+ \leftarrow X^3\Sigma^-$)での光吸収はA状態とB状態間のスピン軌道相互作用により $B^3\Sigma^- \leftarrow X^3\Sigma^-$ の強い遷移双極子モーメントをかりて起っていると結論された。

(4) 燃焼現象において重要な反応である水素原子と酸素分子の反応における衝突エネルギー依存性、ポテンシャルの断熱性を検討した。生成酸素(3P_J)原子の微細構造j分岐比の測定から、水酸基と酸素原子の大きな核間距離のところでの電子状態ポテンシャルの相互作用により微細構造j分布が決定されることを明らかにした。

申請者は大気光化学反応に関係の深い酸素分子、塩化水素分子、塩素分子の光解離ダイナミックス、並びに燃焼現象で重要な反応である水素原子と酸素分子の素反応ダイナミックスを明らかにした。これらの研究成果はいずれも権威のある国際学術誌に発表され、素反応過程の解明に関する今後の研究発展に大きく貢献するものと高い評価を得ている。よって審査員一同は申請者が博士(理学)の学位に十分な資格を有するものと認めた。