

学位論文題名

Photodissociation Dynamics of Atmospheric Trace Molecules

(大気微量成分分子の光解離ダイナミクス)

学位論文内容の要旨

大気微量成分分子が、オゾン層の減少や PSC (極成層圏雲) の形成のきっかけになる塩素原子や硫黄原子などを、光解離反応によって放出する際の電子状態の対称性及び解離性ポテンシャル上振る舞いを知る為に、従来から光解離分光法が用いられてきた。これは対象となる分子を特定のポテンシャルに光励起して、そこから解離放出される原子や分子のフラグメントの並進エネルギー及び角度分布から元の分子の電子状態の対称性やエネルギー分配を知る物である。しかし従来型の実験方法では解析に必要な情報を得る為に多数回の実験が必要であったり、光解離用と検出法の2つのレーザー光源が必要など難点が多かった。そこで今回、たった1回の実験で解離するフラグメントの電子・振動・回転状態、質量を選択して、並進速度及び角度分布を同時に画像として観測する事が可能な「光イオン画像分光装置」を自作し、OCS, HNCO, NOCl, (CH₃)₃COCl, CCl₄, SOCl₂ の光解離ダイナミクスを研究した。

OCS の 230 nm の光解離から放出される CO 分子は振動状態が $v=0$ であり、パートナーの硫黄原子の励起に向かう以外の内部エネルギーは全て回転エネルギーに分配されなおかつ $J=40$ 以上に高回転励起しているという特徴を持つ。またこの波長域の OCS の解離性ポテンシャルへの励起は平行遷移のはずであるが、観測された CO 分子の角度分布から、回転準位が比較的低い場所では垂直遷移も混在した特徴を持っていた。この事からこの波長域の OCS の光解離は2つの解離経路を持ち、一つは水平・垂直遷移の2つのポテンシャルに励起しそこから他ポテンシャルへのクロッシングにより低い回転準位の CO 分子を解離生成する経路で、もう一つは単一の水平遷移のポテンシャルから高い回転準位の CO 分子を解離生成する経路である事がわかった。

HNCO の 217 nm の光解離による CO 分子の光イオン画像を解析した。この波長域の HNCO の解離性ポテンシャルへの励起は垂直遷移であり、画像から得られた角度分布も垂直遷移の特徴を示しよく一致した。またサプライザルプロットによる回転エネルギー分布の解析においても以前報告されていた 230 nm 及び 193 nm の結果から得られるものとよく一致しており、大きな回転エネルギーを持ち、並進エネルギーへの分配が小さい事が分かった。

NOCl, (CH₃)₃COCl, CCl₄, SOCl₂ の 235 nm の光解離により、同時に生成するスピン軌道の異なる塩素原子 Cl/Cl* のそれぞれの光イオン画像の解析から、これら塩素化合物の光解離には大きく3種類の光解離過程がある事がわかった。一つ目は CCl₄ や SOCl₂ の低い並進エネルギーの成分の様に、ボルツマン分布を持つものである。これは解離ポテンシャルの曲面に沿って急速に解離したものではなく、一度光励起した後に振動励起した基底状態のポテンシャルから熱的に前期解離したものである。二つ目は、(CH₃)₃COCl や NOCl の大きな並進エネルギーの成分の様に Cl/Cl* とほぼ同じ分岐比を持っているものである。これは同一の解離性ポテンシャルへ励起した後に Cl/Cl* 生成するポテンシャルに同じ割合で非断熱的に分岐した結果によるものである。三つ目は、SOCl₂ と CCl₄ の大きな並進エネルギーの成分や NOCl の小さな並進エネルギーを持つ成分で、Cl/Cl* のどちらか一方しか生成されないものである。これは、Cl/Cl* を生成するそれぞれの解離性ポテンシャルが、アボイデッドクロッシングをする直前のところに各分子が励起される為に、Cl または Cl* のどちらか一方だけが断熱的な経路で生成された結果によるものである。

本研究により、230nm 付近の各大気微量成分分子の光解離ダイナミクスを明らかにする事が出来た。これらの研究の結果により得られた解離過程の解明と初期並進エネルギー及び角度分布のデータは、大気化学をシミュレート上で重要な初期条件を与えるものと期待できる。

学位論文審査の要旨

主 査 教 授 竹 村 健

副 査 教 授 中 村 博

副 査 教 授 松 島 龍 夫

副 査 教 授 川 崎 昌 博 (京都大学大学院工学研究科)

学 位 論 文 題 名

Photodissociation Dynamics of Atmospheric Trace Molecules

(大気微量成分分子の光解離ダイナミックス)

大気微量成分分子が、オゾン層の減少やPSC（極成層圏雲）の形成のきっかけになる塩素原子や硫黄原子などを、光解離反応によって放出する際の電子状態の対称性及び解離性ポテンシャル上振る舞いを知る為に、従来から光解離分光法が用いられてきた。これは対象となる分子を特定のポテンシャルに光励起して、そこから解離放出される原子や分子のフラグメントの並進エネルギー及び角度分布から元の分子の電子状態の対称性やエネルギー分配を知る物である。しかし従来型の実験方法では解析に必要な情報を得る為に多数回の実験が必要であったり、光解離用と検出法の2つのレーザー光源が必要など難点が多かった。そこで今回、たった1回の実験で解離するフラグメントの電子・振動・回転状態、質量を選択して、並進速度及び角度分布を同時に画像として観測する事が可能な「光イオン画像分光装置」を自作し、OCS, HNCO, NOCl, $(\text{CH}_3)_3\text{COCl}$, CCl_4 , SOCl_2 の光解離ダイナミックスを研究した。

OCS の 230 nm の光解離から放出される CO 分子は振動状態が $v=0$ であり、パートナーの硫黄原子の励起に向かう以外の内部エネルギーは全て回転エネルギーに分配されなかつ $J=40$ 以上に高回転励起しているという特徴を持つ。またこの波長域の OCS の解離性ポテンシャルへの励起は平行遷移のはずであるが、観測された CO 分子の角度分布から、回転準位が比較的低い場所では垂直遷移も混在した特徴を持っていた。この事からこの波長域の OCS の光解離は2つの解離経路を持ち、一つは水平・垂直遷移の2つのポテンシャルに励起しそこから他ポテンシャルへのクロッシングにより低い回転準位の CO 分子を解離生成する経路で、もう一つは単一の水平遷移のポテンシャルから高い回転準位の CO 分子を解離生成する経路である事がわかった。

HNCO の 217 nm の光解離による CO 分子の光イオン画像を解析した。この波長域の HNCO の解離性ポテンシャルへの励起は垂直遷移であり、画像から得られた角度分布も垂直遷移の特徴を示しよく一致した。またサブライザルプロットによる回転エネルギー分布の解析においても以前報告されていた 230 nm 及び 193 nm の結果から得られるものとよく一致しており、大きな回転エネルギーを持ち、並進エネルギーへの分配が小さい事が分かった。

NOCl 、 $(\text{CH}_3)_3\text{COCl}$ 、 CCl_4 、 SOCl_2 の 235 nm の光解離により、同時に生成するスピン軌道の異なる塩素原子 Cl/Cl^* のそれぞれの光イオン画像の解析から、これら塩素化合物の光解離には大きく 3 種類の光解離過程がある事がわかった。一つ目は CCl_4 や SOCl_2 の低い並進エネルギーの成分の様に、ボルツマン分布を持つものである。これは解離ポテンシャルの曲面に沿って急速に解離したのではなく、一度光励起した後に振動励起した基底状態のポテンシャルから熱的に前期解離したものである。二つ目は、 $(\text{CH}_3)_3\text{COCl}$ や NOCl の大きな並進エネルギーの成分の様に Cl/Cl^* とほぼ同じ分岐比を持っているものである。これは同一の解離性ポテンシャルへ励起した後に Cl/Cl^* 生成するポテンシャルに同じ割合で非断熱的に分岐した結果によるものである。三つ目は、 SOCl_2 と CCl_4 の大きな並進エネルギーの成分や NOCl の小さな並進エネルギーを持つ成分で、 Cl/Cl^* のどちらか一方しか生成されないものである。これは、 Cl/Cl^* を生成するそれぞれの解離性ポテンシャルが、アポイデッドクロッシングをする直前のところに各分子が励起される為に、 Cl または Cl^* のどちらか一方だけが断熱的な経路で生成された結果によるものである。

本研究により、230nm 付近の各大気微量成分分子の光解離ダイナミックスを明らかにする事が出来た。これらの研究の結果により得られた解離過程の解明と初期並進エネルギー及び角度分布のデータは、大気化学をシュミレートをする上で重要な初期条件を与えるものと期待できる。

審査員一同は、これらの成果を高く評価し、大学院課程における取得単位なども併せ申請者が博士（地球環境学）の学位を受けるのに十分な資格を有するものと判定した。