

## 論文審査の要旨

博士の専攻分野の名称	博 士 ( 理 学 )	氏名	住 田 聖 太
学位授与の要件	学位規則第4条第①項該当		
論文題目			
<p>Dynamics Study on Dissociation of Polyatomic Molecules Initiated by Photoexcitation of Chromophores</p> <p>(発色団の光励起に起因した多原子分子解離反応の動力的研究)</p>			
論文審査担当者			
主 査	准教授	高 口	博 志
審査委員	教 授	相 田	美砂子
審査委員	教 授	江 幡	孝 之
審査委員	教 授	山 崎	勝 義
〔論文審査の要旨〕			
<p>化学反応はポテンシャルエネルギー曲面上 (Potential Energy Surface: PES) の原子核の運動として表されるが、多原子分子の反応系では互いにエネルギーが接近した複数の PES が存在し、PES 間で非断熱遷移が起こる。複数の PES 上の異なる生成経路の競合と非断熱遷移による生成物電子状態の分岐は、多原子化学反応に特有の現象であり、これらを明らかにすることは化学反応の本質を理解する上で重要である。化学反応の中でも、光励起による単分子解離は最も基礎的な反応である。一般に多原子分子は可視-紫外領域に吸収帯を持ち、多くの場合解離性の電子励起状態への光学遷移に対応する。この特徴的な波長領域に現れる吸収帯は、分子がもつ「発色団」と呼ばれる官能基の局所的な励起として古くから定性的に理解されてきた。量子化学計算によって分子の電子励起過程および PES 形状といった電子状態の静的性質は詳細に理解されるようになったが、光励起後に実際に PES 上でどのような運動を経て化学反応が起こるか、といった核運動レベルの動的過程については、多くの点が未解明である。学位申請者は、次の3つの課題：(I) 近紫外領域のヨウ化アリル(C<sub>3</sub>H<sub>5</sub>I)のサイト選択的な光化学、(II) 解離生成物の全自由度測定によるニトロメタン(CH<sub>3</sub>NO<sub>2</sub>)の多経路光解離反応の動力的同定、(III) 亜硝酸メチル(CH<sub>3</sub>ONO)の S<sub>2</sub> 状態光解離ダイナミクス：解離対生成物の状態間相関、について実験的研究を行い、その成果を本論文にまとめた。</p> <p>学位申請者は、PES 上の多原子分子の核運動を敏感に反映する生成物の振動・回転・スピン状態分布、および放出される散乱速度・角度分布を測定するために、光イオン化散乱分布画像観測装置の設計・開発を行った。この実験装置は超音速分子線法とレーザー分光法を基盤としているが、一方のレーザー光照射による解離反応で3次元的に放出された生成物の速度・角度分布を、もう一つの検出レーザー光照射によるイオン化分光法により、その量子状態を選別して測定できる利点を持つ。高分解能の散乱分布測定を実現するために、電場中のイオントラジェクトリーに対する数値シミュレーション計算によって速度収束能を持つイオン光学電極設計を行い、実験装置を製作した。機器制御および散乱データ解析のソフトウェアも自作して、散乱実験装置全体を完成させた。</p>			

課題 (I) で研究対象としたヨウ化アリル ( $C_3H_5I$ ) は、C-I 結合領域と C=C 結合領域の局所的な光励起に帰属されている 2 つの紫外吸収帯を持つ。いずれの吸収帯においてもアリルラジカル ( $C_3H_5$ ) とヨウ素原子を生成する光化学反応が生じるが、その反応機構の違いは明らかにされていない。学位申請者は、初期光励起される発色団と励起後の C-I 結合解裂メカニズムの関係を解明するために、各吸収帯に位置する波長のレーザー光を解離光として用いて、 $C_3H_5I$  の光解離実験を行った。光解離反応で生じた I 原子のスピン-軌道状態分岐比はヨウ化アルキル種の典型的な  $\sigma_{C-I}^*$  状態で解離が進行した場合と同じ傾向を示したが、散乱分布は解離波長によって大きく異なる結果を示した。アリル骨格を局所的に励起する 213 nm 光解離では、生成  $C_3H_5$  の振動・回転が高励起された低速の生成物散乱を示した一方で、切断される C-I 結合に局在化した 266nm 光励起では生成  $C_3H_5$  は比較的冷えた内部状態分布を持ち、高速の並進エネルギー分布をしているとの観測結果を得た。理論計算結果を含めて得られた実験結果を考察して、異なる発色団の光吸収から始まる反応の散乱分布・放出エネルギー分配を直接比較することで、 $C_3H_5I$  のサイト選択的な光解離ダイナミクスを明らかにした。

課題 (II) では、学位申請者は多原子分子反応の特徴である複数の反応経路の競合を取り上げた。ニトロメタン ( $CH_3NO_2$ ) の紫外光反応は、 $\pi\pi^*$  状態 ( $S_3$ ) への光学遷移後により低エネルギーの電子状態 ( $S_2$ ,  $S_1$ ,  $S_0$ ) へのカスケード的な緩和が起こり、それぞれの PES から複数の生成物経路がエネルギー的に開け得ることが近年の量子化学計算によって予測されている。しかし、多原子分子系が理論上可能な反応経路のうち実際にどの生成物に至るかを実測によって検証することが不可欠である。この競合する  $CH_3NO_2$  の光解離反応の詳細を解明するために、解離生成物 ( $CH_3$ ,  $NO$ ,  $O$  原子) の内部状態を選別した散乱分布画像観測を行った。得られた各生成物の並進・電子・振動・回転自由度へのエネルギー分配を解析して、光励起後の電子緩和に続く反応経路を実験的に同定した。

課題 (III) では、反発型 PES 上での直接的解離機構としてこれまで説明されてきた亜硝酸メチル ( $CH_3ONO$ ) の光解離反応を対象とした。生成した  $NO$  の特徴的な振動・回転状態分布と散乱分布は、PES 形状から予想される高速の O-N 結合開裂による反応機構によってよく説明された。学位申請者は、さらに対生成物である  $CH_3O$  と  $NO$  との量子状態間の相関に着目した。これは多原子分子系の多次元 PES 上での運動に対して、実効的に作用している特定の反応座標を経由した結果として生成物の状態分布に現れる物理量である。並進エネルギー放出分布を生成  $NO$  の内部エネルギーの関数とした解析によって、対生成物の内部エネルギー分布間の強い相関を見出した。さらに対生成  $CH_3O$  (メトシキラジカル) の状態分布測定の結果から、状態間相関が発現する機構を考察した。

学位申請者は公表論文として 3 報の論文をいずれも筆頭著者として学術雑誌に掲載している。また、本論文の内容を申請者自身が行った発表に対し、ベストポスター賞(第 28 回化学反応討論会)、Student Award(11th Nano Bio Info Chemistry Symposium)、The Best Student Presentation Award (12th Nano Bio Info Chemistry Symposium)が授与されており、本研究の成果が高く評価されていると判断できる。

以上、審査の結果、本論文の著者は博士(理学)の学位を授与される十分な資格があるものと認める。

#### 公表論文

- [1] Photodissociation dynamics of C<sub>3</sub>H<sub>3</sub>I in the near-ultraviolet region, Masataka Sumida, Takuya Hanada, Katsuyoshi Yamasaki, Hiroshi Kohguchi, *Journal of Chemical Physics*, **141**, 104316, (2014).
- [2] Multiple product pathways in photodissociation of nitromethane at 213 nm, Masataka Sumida, Yasunori Kohge, Katsuyoshi Yamasaki, Hiroshi Kohguchi, *Journal of Chemical Physics*, **144**, 064304, (2016).
- [3] Internal and Translational Energy Partitioning of the NO Product in the S<sub>2</sub> Photodissociation of Methyl Nitrite, Masataka Sumida, Shu Masumoto, Mitsue Kato, Katsuyoshi Yamasaki, and Hiroshi Kohguchi, *Chemical Physics Letters (accepted)* DOI: 10.1016/j.cplett.2017.02.044 (2017).

#### 参考論文

- [1] Photodissociation dynamics of nitromethane at 213 nm studied by ion-imaging, Yasunori Kohge, Takuya Hanada, Masataka Sumida, Katsuyoshi Yamasaki, Hiroshi Kohguchi, *Chemical Physics Letters*, **29**, 49, (2012).