

Vol.17 lssue2 2020

解説

原子衝突学会 | www.atomiccollision.jp

原子衝突学会賛助会員(五十音順)

アイオーピー・パブリッシング・リミテッド (IOP 英国物理学会出版局)

Institute of Physics

http://journals.iop.org/

アドキャップバキュームテクノロジー株式会社



http://www.adcap-vacuum.com

有限会社イーオーアール



Electronics Optics Research Ltd.

イノベーションサイエンス株式会社

株式会社オプティマ

Optima Corp.

http://www.eor.jp/

http://www.innovation-science.co.jp/

http://www.optimacorp.co.jp/

クリムゾン インタラクティブ プライベート リミテッド

コスモ・テック株式会社

cosmotec

http://www.enago.jp/ http://ulatus.jp/ http://www.voxtab.jp/

https://www.cosmotec-co.jp/

株式会社サイエンス ラボラトリーズ



http://www.scilab.co.jp/

真空光学株式会社

真空光学株式会社-Vacuum & Optical Instruments-

http://www.shinku-kogaku.co.jp/

スウェージロック・ジャパン

Swagelok

http://www.swagelok.co.jp

Spectra-Physics.

A Newport Company

ソーラボジャパン株式会社



ツジ電子株式会社



http://www.spectra-physics.jp/

http://www.thorlabs.jp/

http://www.tsujicon.jp/

TII TOKYO INSTRUMENTS, INC.

http://www.tokyoinst.co.jp/

http://www.navatec.co.jp/

A Statec

仁木工芸株式会社

株式会社ナバテック





http://www.nikiglass.co.jp/

http://www.g5-hakuto.jp/

伯東株式会社



丸善雄松堂株式会社

M MARUZEN-YUSHODO 丸善雄松堂 英文校正・翻訳サービス

https://kw.maruzen.co.jp/kousei-honyaku/

株式会社ラボラトリ・イクイップメント・コーポレーション



http://www.labo-eq.co.jp/

^原子衝突学会誌 しようとつ 第17巻第2号



目 次

解説 状態選別散乱法による多自由度系の	の化学反応ダイナミクス研究 一アミンの光解離反応一 高	口博志	19
2020年度国際会議発表奨励賞募集要項	顕彰委員会	委員長	33
原子衝突学会役員選挙の結果	2019年度選挙管理	委員会	33
広報渉外委員会からのお知らせ	広報涉外委員会	委員長	34
「しょうとつ」原稿募集	編集委員会	事務局	34
ユーザー名とパスワード			34

状態選別散乱法による多自由度系の化学反応ダイナミクス研究 --アミンの光解離反応---

高口博志 広島大学大学院理学研究科化学専攻 〒739-8526 東広島市鏡山 1-3-1 kohguchi@hiroshima-u.ac.jp

令和2年1月6日原稿受付

散乱法は粒子間ポテンシャルを探索する一般的手法であり、これにレーザー分光学を組み合わせた 量子状態選別散乱測定は、多原子分子系の化学反応機構を解明する有効手段として広く適用されて いる.特に紫外光領域の有機分子の光解離ダイナミクス研究では、多自由度・多状態が関与する化学 過程を対象とした実験結果にもとづいて、少数原子系では見られなかった新しい反応機構が明らかに されてきている.本稿では、アミンの光化学研究の例を参照しながら、原子物理学を背景とする状態選 別散乱法の研究発展の経緯とともに、多原子分子系の新しい反応様式を導き出す反応ダイナミクス研 究のアプローチを解説する.

1. 量子状態を選別した散乱法による化 学反応の研究

化学反応を含む粒子間衝突のポテンシャルエ ネルギー曲面構造の探索と、その曲面上での原 子・分子系の運動様式の決定には, 散乱法が使 われてきた. 生成物の量子状態を選別した散乱 分布を測定できるイオン・イメージング法(図1)は、 少数原子系の化学反応ダイナミクス研究におけ る非断熱遷移や生成物の配向生成などの観測 によってその有用性が実証され,現在は確立し た実験手法として用いられている[1-7]. 光解離 反応を対象とした研究では、イオン・イメージング 法の適用範囲は有機多置換体や遷移金属錯体 といった多原子分子反応系に拡張されている. 多原子分子の光化学反応には,複数の電子励 起状態が関与するが,その多次元・多曲面のポ テンシャルエネルギー関数に対して,系が実際 に通過する実効的な反応座標の決定が,反応 機構のもっとも直接的な説明を与える. 状態選別 散乱法を多原子反応系に適用した最近の研究 では,少数原子系では見られなかった多次元・ 多曲面反応特有の新奇な反応機構が見出され ている. 化学反応がどのように進むか, といった 化学反応論の最も重要な問いに対して,生成物

の量子状態を選別した散乱分布の測定は,他に 置き換えられない有効な手段として広く使われて いる.

状態選別散乱分布の測定は、反応経路の同定と反応機構の解明に決定的な手法である. その理論的根拠は、下記で表される連続状態の波動関数が、原理的には系の全情報を含み、 $F_j(R)$ の $R \rightarrow \infty$ における漸近形として、内部状態 $(|j\rangle)$ ごとの散乱振幅 $f_j(k)$ が結びつけられていることにある.

$$\Psi = \sum_{j} \frac{F_{j}(R)}{R} \exp\left(-i\boldsymbol{k}_{j} \cdot \boldsymbol{R}\right) |j\rangle$$

内部状態|j)は生成分子の電子,振動,回転,ス ピン状態を示しているが,異なる生成対の種類 (生成物分岐)まで含めて考えることもできる.全 エネルギーが規定された衝突系において,すべ ての自由度を制御・観測する散乱実験が完全実 験と称されることも、 $f_j(\mathbf{k})$ が系の全運動情報を含 んでいることに由来する.状態選別散乱実験を 用いた多くの光解離反応研究では,無限遠方 $(R \to \infty)$ に解離した生成分子の振動・回転状態 分布と散乱速度・角度分布との相関($f_j(v, \theta)$)を 測定して,ポテンシャルエネルギー曲面上での 運動を導出する.

Copyright© 2020 The Atomic Collision Society of Japan, All rights reserved.



図1:実験装置概略図.

生成分子は,化学反応で付与された運動状 態を保持したまま真空中に放出され、その振動・ 回転・スピン軌道状態を選別した検出には、ナノ 秒パルスレーザーを用いた共鳴多光子イオン化 法が使われる. 化学反応機構の同定法として状 態選別散乱法と相補的なアプローチが,時間分 解分光法である.フェムト秒パルスを用いる超高 速レーザー分光法の中でも,特に時間分解光電 子分光法は,電子励起状態上での系の実時間 変化が直接的に得られることから,近年の光解 離ダイナミクス研究では主要な研究手法の一つ になっている[8-11]. 多原子分子系の光化学反 応には複数の電子励起状態が関与するため,そ のポテンシャルエネルギー曲面間の遷移をリア ルタイム観測することは,化学反応の核運動様 式に対する直感的な理解を与える.同一反応系 に対して,実時間観測と状態選別観測の両方が 適用されることで、光励起直後のフランク=コンド ン領域から生成物分岐を経た無限遠方領域まで の反応経路の探索と、光エネルギーが電子エネ ルギーを介して生成種の振動・回転・並進運動と して放出されるエネルギー変換の全容解明につ ながる[7, 10, 12]. 分光学的に生成種の量子状 態を分離した散乱分布の測定からは,物質変換 である化学反応のエネルギー変換の詳細が得ら れる. 実際に多くの光解離反応のダイナミクス研 究では,時間分解と状態選別の測定データの解 釈が比較されており,反応機構に対する重要な 考察となっている.

本稿では,我々の研究室で行った,状態選別 散乱法を用いた多原子分子系の光解離反応研 究を解説する.ほぼすべての有機多置換種と遷 移金属錯体は紫外光領域に解離性電子励起状 態を持っため、様々な光化学的過程の中でも解離反応は主要過程である.実際に行われている 多原子分子系の光解離反応ダイナミクス研究において、反応機構が明らかにされていく例を紹介する.

2. 多原子分子系の化学反応ダイナミク ス研究:新しい反応機構の提唱と実証

少数原子系から多原子系へと分子自由度が 増えるに応じて,状態選別散乱データを解釈す るための化学反応論が異なってくる.化学反応 の最小単位である三原子系では,先述の完全実 験に対応して、すべての分子自由度を取り入れ た厳密な量子散乱理論との数値的な一致が追 求され,理論と実験双方の精度の検証が求めら れてきた経緯がある.系が大きくなるほうの極限 では,統計的化学反応理論が長く適用されてき た.これは,構造座標とそれが関係する量子状 熊には特異性(特徴)がなく、状態数・状態密度 のみが反応性を決定するという内容である. 統計 的/非統計的といった反応機構の分類は古くから ある基本的概念であるが,現在の化学反応ダイ ナミクス研究においても測定データに対する説 明の中で一つの基準として使われる.

反応分子の次元数で両極限に分類する考察 法の一方で,多原子分子系ならではの反応機構 を見出す試みが行われてきた. その中で提唱さ れた核運動様式の中で,特に注目すべき反応モ デルを紹介する. ローミング機構は, ホルムアル デヒド(H2CO)の光解離反応から水素分子と二酸 化炭素を生成する解離経路(H₂CO + hv → H₂ + CO)において, 生成 CO が示した特徴的な終 状態分布と散乱角度・速度分布の考察から導か れた[13-15]. 理論計算によって示された散乱デ ータをよく再現する核運動様式は,一様な分子 内振動エネルギー再分配(IVR: Intramolecular Vibrational enrgy Redistribution) による高内部励 起した中間体形成を経る挙動とは異なり,反応 座標が特定されるタイプの大振幅振動を伴って いた.これは従来の統計的反応機構の範疇には 入らない. ローミング機構という名称は、光吸収 直後に結合が伸びた H 原子が, HCO の周囲を 徘徊(roam)した後に再結合して生成物に至るこ

とに由来する. これに類する反応メカニズムとし て,水素原子の転移反応(水素マイグレーション) が有機化学では現象論的には知られているが, その明確な運動様式(反応座標)は論じられるこ とはなかった. ローミング機構はその後多くの光 化学反応系でも見つかり,水素原子だけでなく 重原子(団)が徘徊する系もある[16-22].

光解離反応を取り上げる本稿の対象外である が, 交差分子線法を用いた二分子衝突反応の 研究でも、これまで定説とされていた反応機構と は異なる多原子系特有の反応メカニズムとして、 ラウンドアバウト(Round-about)機構が提唱され た[23]、ハロゲン化アルキルと負イオンの求核置 換反応(CH₃X + Y⁻ → CH₃Y + X⁻)は, メタン 様(CH₃X)のピラミッド構造の反転を伴う一次元 的な反応機構で進行することが,有機化学の教 科書に記載されているほど常識とされていた. CH₃I + Cl⁻ → CH₃Cl + I⁻反応に対して行われ た交差分子線実験では、1 eV より高い衝突エネ ルギー条件においては一次元的な反応機構に 由来する後方散乱信号が優勢的に観測されて いた.しかし、衝突エネルギーがおよそ1 eV より 低くなると、後方散乱成分が消失した替わりに、 CH₃Iの周囲を Cl⁻が回遊した結果として等方的 散乱分布が強く出現した.これは定説であった 一対の化学結合の開裂と形成によって表される 単純な反応座標 (Cl⁻…CH₃I → ClCH₃…I⁻)か ら大きく逸脱している.反応に至る運動が長い結 合距離を保った回遊であることから、ローミング 機構の二分子反応版といえる. ローミング機構も ラウンドアバウト機構も,長距離での大振幅振動 を保持するために分子内エネルギーの熱浴が必 要であり、多原子反応系内の原子団(置換基)が この役割を担うことから、上記2つは多自由度反 応系に特有の反応機構である. 特筆すべきは, いずれもイオン・イメージング法による生成物散 乱分布測定によって同定されている点である. そ の一方で、ローミング機構は大振幅振動と IVR が含まれているために,実時間観測による明確 な検証は現在までに報告されていない.

多原子反応系研究で対象とされるテーマを, もう一つ挙げる. 多原子分子内の個々の化学結 合は,紫外光エネルギー(例 hv(250 nm)≈5 eV)より低い解離エネルギーを持つことから,紫 外光吸収により,ほとんどの多原子分子の光解 離反応は複数の生成経路(生成種)を示す.主 経路の決定だけでなく,第2,第3の副生成経路 の分岐比は解離反応全体を特徴づけるため,分 岐メカニズムの解明は多原子分子反応の理解に 重要である.また,これまでに様々な光反応制御 法が研究されているが,いずれも光励起直後の 系の状態を操作して最終的な生成物の収率に 変化を与えることが目的とされる. 生成経路の分 岐機構の理解は,光反応制御の指針を与える点 でも重要である.一方で,多くの光解離反応系の 生成物分岐には,解離経路後半の電子励起状 態間の交差が重要な役割を果たしていることが 近年の研究で示されている. 特に円錐交差につ いては理論的解明が進んでいる. 異なる対称性 に起因するタイプの交差だけでなく,分子対称 性によらないポテンシャル 交差 (accidental conical intersection)を形成する分子構造とエネ ルギーを見つける量子化学計算手法が開拓され ている.こうした理論研究によって、実際の分子 系にはこれまで考えられていた以上に多くの円 錐交差が存在して,その近傍での電子状態間の 遷移が効率的に進行することが明らかになって きた. フォトクロミズムや光駆動分子モーターなど の分子光機能性の多くは,円錐交差近傍の分岐 ダイナミクスを原理としている.反応経路後半で は,複数の電子励起状態が生成経路に向かっ て収斂する. その途中での非断熱遷移は, 多次 元・多曲面間のポテンシャルエネルギー関数を 持つ多原子分子の反応系ではより重要性を増し, 注目を集めるテーマである.

ここまでに背景として述べた内容を具体的に 示すために、以下の章では我々のグループで行 った測定結果とその解釈を示しながら解説する. 光吸収直後の電子状態間の乗り移りと、個々の ポテンシャルエネルギー曲面で進む構造変化を 明らかにした例を取り上げる.

3. アミンの光化学: リドベルグ・価電 子状態間の相互作用

窒素を含む分子は炭素系とは異なる光化学 特性を示し,光機能性の観点からもその原理の



図 2: アミンの電子構造:電子基底・励起状態 のポテンシャルエネルギー曲面の概略図.

解明と応用に興味が持たれている. 含窒素化合 物の中で多くの分子種が属するグループにアミ ンがある. アミンはアンモニア(NH3)誘導体の総 称であり,水素原子(H)が炭化水素基(R)に置 換された多様な分子種 (NR₁R₂R₃) があるが, 総 じて NH3 と類似の電子構造を持つ. NH3 は, 電 子基底状態(S₀)で窒素原子上の孤立電子対に 由来するピラミッド骨格を持つ. 第一電子励起状 態(S₁)は,窒素中心の 3s リドベルグ軌道に電子 が昇位した電子配置(n_N3s)である. S₁(3s)状態 はフランク=コンドン領域では束縛状態(非解離 性)であるが, N-H 結合長(R_{N-H})が伸びるにつれ て反結合性の価電子軌道 (σ^*_{N-H}) が安定化して, フランク=コンドン領域(R_{N-H}≈1.0 Å)の少し外側 (*R*_{N-H} ≈ 1.4 Å)でリドベルグ状態と強く相互作用 する. この結果 S1 状態には解離座標に沿って反 応障壁が形成され, 解離メカニズムは典型的な 前期解離を示す.生成物漸近領域へ R_{N-H} が伸 びてくると,解離性のσ^{*}N-H 状態はさらにエネルギ ーが安定化する. R_{N-H}≈2.2 Å 付近で, NH₃のS₀ 状態から相関する NH2(Ã²A1)+H 生成経路とエ ネルギーが交差して, NH₂(Ĩ²B₁)+H 生成経路 に至る. R_{N-H} ≈ 2.2 Å 付近でのポテンシャルエネ ルギーの交差は、分子の対称性に依存するタイ プの円錐交差の典型例である. 平面構造では So と S1 状態は縮重するが、非平面(ピラミッド型)構 造のまま N-H 結合長が伸びるときには擬交差す る. このため, 電子励起種 NH₂(Ã²A₁)の生成は, 平面構造での円錐交差近傍でのダイナミクスに

起因するとして考察が行われている. 図2で示し たような二次元ポテンシャルエネルギー曲面の 図,すなわち,フランク=コンドン領域の外側で反 応障壁を持ち,生成物漸近領域で円錐交差を 持つ形状は,多くの多原子系光化学の論文で見 られるが,その典型をアンモニアの光化学反応 研究に見出すことができる[24-30].

アンモニア誘導体であるアミンの光化学は, NH3 をベースにして、リドベルグ・価電子相互作 用が形成する反応障壁と円錐交差によって説明 されてきた.しかし、置換基が大きくなると NH3で 支配的であった 3s リドベルグ状態に替わって, 3p リドベルグ状態が主たる光学許容な励起状態 になり、光化学に重要な寄与を与えることが、近 年の光電子分光法と理論計算による研究で示唆 されている[31, 32].我々のグループでは、光吸 収直後のフランク=コンドン領域での電子ダイナミ クスから始まる結合解離ダイナミクスを研究対象 としている.アミンの光解離反応に対して、置換 基数の増加に伴う光解離生成物の状態分布・散 乱分布の推移を観測することで、アミン光化学の 解明を目的とした.

3.1. メチルアミン(NH₂CH₃)の光化 学:N-H 結合,N-C 結合解離経路の連 動

もっとも単純なアミンは、メチルー置換体であ るメチルアミン(NH₂CH₃)である.メチル基が増え たジメチルアミン(NH(CH₃)₂)、トリメチルアミン (N(CH₃)₃)に、アンモニア(NH₃)を含めた吸収ス ペクトルを図3に示す.NH₃の吸収スペクトル(図



図 3: NH₃, NH₂CH₃, NH(CH₃)₂, N(CH₃)₃の紫 外吸収スペクトル.

3 黒線)は,幅広いピークからなる振電構造を持 つ.これは,S₁反応障壁内側の準束縛領域で反 転傘振動モード(umbrellar mode, v₂^{NH3})が有限 回振動した後に結合解離する,典型的な前期解 離を示している.CH3 基が増えるにつれて振電 構造が消失していく様子は顕著である.励起状 態ダイナミクス(寿命)と多次元性(振動モード数 の増加)のいずれもが,この吸収スペクトルのバ ンド形状の変化に寄与するため,これらを分離す る測定が必要である.

NH₂CH₃の吸収スペクトル(図 3 赤線)には, NH3 のv2^{NH3}に対応する NH2 縦揺れ振動モード (wagging mode, vo)と, CH3 基の横揺れ振動モ ード (rocking mode, ν_7)に帰属できる離散的な 振電構造 $(7_0^{\nu}9_0^{\nu})$ が残っている. NH₃ の $\nu_2^{NH_3}$ モ ードはピラミッド形状から平面への構造変化に沿 う座標である.光吸収直後のv2^{NH}3励起度によっ て,反応経路後半での平面構造で形成されてい る円錐交差の通過確率が異なる. 解離光波長を $v_2^{NH_3} = 0-12$ ピークのそれぞれに合わせて光励 起初期のv2^{NH3}励起度を制御した NH3 光解離実 験では、円錐交差の通過の様子により反応経 路・反応結果に大きな違いを与えることが示され ており,理論計算によってもこの測定結果はよく 説明されている[24-29]. 我々は, NH2CH3に対し ても同様に、分離した振電構造のピーク(7%'9%) ごとの光励起に依存して反応過程が異なることを 期待して,生成物の終状態分布と散乱分布の励 起波長依存性を測定した[33].

NH₂CH₃の紫外光解離経路は,下記の2つの 経路がある.

N-C 結合解離: NH₂CH₃ + hv→NH₂ + CH₃ N-H 結合解離: NH₂CH₃ + hv→H + CH₃NH ここでは、メチル基多置換体の光化学の推移に 着目することから、メチルラジカル(CH₃)を生成 する N-C 結合解離経路に関する結果を示す. 終 状態分布(図 4(上))としては、v₃(C-H 反対称伸 縮モード、v₃ = 3161 cm⁻¹)が高励起したピーク構 造(v₃ = 0-4)が観測されている. 同程度の振動 数を持つv₁(C-H 対称伸縮モード、v₁ = 3005 cm⁻¹)と、より低い振動数を持つv₂(面外変角振 動モード、v₂ = 606 cm⁻¹)の励起状態は観測され ず、CH₃ は特徴的な終状態分布をしていることが



図4:メチルアミン(MA)とトリメチルアミン(TMA) の紫外光解離反応で生成した CH₃の共鳴多光 子イオン化スペクトル(上,中).下は異なる解離 光波長で測定したメチルアミンから光生成した CH₃スペクトルの拡大図.

わかった. 後述する N(CH₃)₃ とは対照的な CH₃ 生成分布である(図 4(中)). 一方で NH3とは異 なり,解離波長依存性,すなわちいずれの振電 構造ピークを光励起しても, CH3 終状態分布は ほとんど変化しなかった.図4(下)には, NH₂CH₃の7^b′9^b′振電ピークのそれぞれに解離 光波長(205-240 nm)を共鳴させて解離生成し たCH3ラジカルの共鳴多光子イオン化スペクトル の一部を示した.この結果は、光吸収直後の高 速の電子緩和・振動緩和ダイナミクスと, それに 引き続く結合解離ダイナミクスの時間スケールが 分離していることを意味している. ただし, IVR が 先行して結合解離に至る機構ではない. 分子系 が大きくなると IVR が励起状態ダイナミクスを支 配して,多原子分子反応は統計的な状態分布・ エネルギー分布を示すと考えられてきた.しかし, 測定された CH3 終状態分布には、振動数の高い v3 振動のみが動力学的要因によって特異的に 励起されている様子が現れており,非統計的な エネルギー分配が示されている. 初期振動励起 状態には選択性が消失する一方で,反応結果 には振動モード特異性が見られたことは,分子 自由度に対して一様に進行しない IVR を示唆し

ている. 電子励起状態での分子内エネルギー散逸が振動モードごとに階層構造を持ち, 従来の 化学反応論での定義とは異なる反応経路(反応 座標)が, 反応機構を特徴づけていると考えられ る.

アミン光化学の反応経路後半のプロセスで注 目されるのは,長距離領域にある円錐交差ダイ ナミクスである. NH₂ に類するアミドゲンラジカル (NR₁R₂)は,一般にエネルギーの低い電子励起 状態(Ã状態)を持つ.これに由来して,N-C 結合 解離は,以下の励起種(Ã)経路と基底種(Ĩ)経 路がエネルギー許容となる.

 $NH_2CH_3 + h\nu \rightarrow NH_2(\widetilde{X}) + CH_3$

 \rightarrow NH₂(\widetilde{A}) + CH₃

アンモニア骨格がピラミッド構造を保ったまま N-C結合が解離する場合, S₁状態は断熱的には



図 5: メチルアミンの S_1 - S_0 振電バンド(上)と205 -240 nm の紫外光照射により生成した $CH_3(v = 0, v_3 = 1)$ の状態選別散乱画像(下)の例. すべ ての振電ピークに対して画像観測を行い, そのう ち矢印で示した解離光波長での画像を示した.

NH₂(Ã) + CH₃ 経路に相関する. このことから, NH₂(Ĩ) 生成にはポテンシャル曲面間の乗り移り (非断熱遷移)が必要となる. 反応途中で円錐交 差が形成されている平面配置を通過すると, 非 断熱遷移が効率的に起きる [34–36]. これは NH₃ 光化学での以下の生成経路分岐

$$NH_3 + h\nu \rightarrow NH_2(\widetilde{X}) + H$$

$$\rightarrow \mathrm{NH}_2(\widetilde{\mathrm{A}}) + \mathrm{H}$$

と同じメカニズムを前提とした説明である. 対称 性に起因するタイプの円錐交差は, 特定の構造 (NH₂CH₃では, 平面形のアンモニア骨格構造を 指す)と関連づけられている. このことから, 円錐 交差通過の有無, すなわち過渡的な平面構造を 経由するか否かによって, その後に分岐した生 成経路ごとに異なる状態選別散乱分布を示すと 予想した.

我々が行っている終状態を分離した散乱分布 測定のもう一つの利点は、対生成物状態間相関 (Product-Pair State-Correlation)が得られることに ある. 測定した CH₃状態選別散乱分布を図 5 に 示した. 分子線で冷却された孤立 NH₂CH₃ に照 射した光エネルギー(hv)が、反応系の全エネル ギーとなる. この全エネルギーは、結合解離エネ ルギー(D_0)として使われ、残りの有効エネルギ ーが、並進エネルギー(E_{trans})と CH₃ および NH₂ の内部エネルギー($E_{int}^{CH_3}, E_{int}^{NH_2}$)として分配 される.

 $hv = D_0 + E_{trans} + E_{int}^{CH_3} + E_{int}^{NH_2}$ 状態選別散乱分布のデータは、分光学的に



図 6: メチルアミンから光解離生成した NH2の内 部エネルギー分布.

 $E_{int}^{CH_3}$ を固定して、 E_{trans} を画像観測により測定し ていることから, 既知量であるhvとDoを使って, CH3の対生成物である NH2の内部エネルギー $(E_{int}^{NH_2})$ 分布を得ることができる. 図 6 には CH₃ (v=0)および CH₃ (v₃=1)と対生成した NH₂の $E_{int}^{NH_2}$ 分布を示した. CH₃ (v = 0)の並進エネル ギー分布が2つのピークから構成されていること に対応して, NH2 対生成物は2つの内部エネル ギー成分を持ち,図6の赤線で示した高エネル ギー成分は $NH_2(\tilde{A}^2A_1)$ と帰属できる. NH_2 ($\tilde{A}^2 A_1$)の生成は、CH₃ (v = 0)との共生成時に のみに見られた. 平面配置を経由しない経路で 解離した CH3 は振動励起しない一方で、図6の 黒線で示した $NH_2(\tilde{X}^2B_1)$ が生成される経路で は振動励起した CH3 も生成するといった終状態 特異性がある. 言い換えると, CH3 振動自由度と, NH2電子状態との反相関の状態間相関を意味し ている.対生成物の振動状態間の相関は,これ が核運動に直接的に関連していることから、反応 障壁などの特定の分子構造での結合解離に結 びつけられる例がある[37, 38]. 本測定では, 対 生成物の電子状態と振動状態との相関が観測さ れた.これは、励起種/基底種の電子状態分岐が、 円錐交差を形成する分子構造を反映した結果で あると考えられる.

図 6 で示した運動エネルギー放出から間接的 に得たデータは、 $\tilde{A}^2 A_1$ 状態のしきい値を超える 内部エネルギーを持つ NH₂の生成を示している が、電子状態の直接的な検出データではない. 具体的には、 $\tilde{X}^2 B_1$ 状態の高振動励起した NH₂ と、熱的分布した NH₂ を生成する2つの反応機 構が、2 成分分布として現れている可能性もある



図 7: メチルアミン光解離反応によって生成した NH2の蛍光分散スペクトル.

[39]. 生成量子状態の確実な決定には分光学的 選別が不可欠である.上記の生成状態分布の解 釈の確証を得るため、分散蛍光スペクトル測定を 行った(図 7). NH₂の $\tilde{A}^2A_1 - \tilde{X}^2B_1$ 遷移は分光 学的によく知られている. 測定されたスペクトル 構造が NH₂(Ã²A₁)からの発光スペクトルと一致 したことから, NH2CH3 光解離反応での電子励起 種 NH₂(Ã²A₁)の生成が実証された. 検出してい る化学発光を分散したスペクトルからは, Ã²A1 状態内の振動状態分布が得られるはずである. しかし、 $\tilde{A} - \tilde{X}$ 電子遷移は v_2 (変角振動)モードの みがフランク=コンドン活性であり, NH 伸縮振動 (v1, v3)の励起状態からの発光が観測されない ために,全振動自由度へのエネルギー分配は決 定できない.分光学的選択則によって反応に関 与する全状態を観測できないことは,状態選別 に基づく化学反応研究の大きな制約である.し かしながら,解離光波長を変えた測定で,それぞ れの生成しきい値ごとにピークが消えていく(図7) ことから,有効エネルギー上限まで NH₂(\tilde{A}^2A_1) が振動励起されていると推測される. 対生成する CH3の振動が励起していないこととは対照的であ り, NH₂(Ã²A₁)の生成分岐点で NH₂基が大きな 構造変化を受けた結果として振動励起されたと 考えられる.

ここまでは我々の研究室で測定した N-C 結合 解離経路の結果を示してきたが,水素原子を放 出する N-H 結合解離経路は,本測定より長波長 側の吸収帯のオリジン付近で多くの研究が行わ れている[39-44]. N-H 結合長とN-C 結合長に沿 った S₀と S₁のポテンシャルエネルギー曲面の概 略を図8に示した[35]. S₁状態は,いずれの結合 に対しても S₀ 状態の平衡構造より結合長が少し 伸びた領域にポテンシャル障壁(B_{N-H}と B_{N-C})を



図 8: メチルアミンの S₁, S₀ポテンシャルエネルギ ー構造と光解離反応機構.

Copyright© 2020 The Atomic Collision Society of Japan, All rights reserved.

持ち,長距離領域に S₀ 状態との円錐交差(CI (S₁/S₀)_{N-H}と CI(S₁/S₀)_{N-C})がある形状は定性的 には共通している. N-H 結合解離は,これまでの 研究でも NH₃と類似の解離機構で進行するかど うかが議論されてきた. すなわち, 吸収スペクトル の異なる7%'9%'振電ピークの励起はその後の反 応経路に直接的に影響して,反応障壁を越える 実質的なエネルギーの違いを与えるとともに、CI (S₁/S₀)_{N-H}の通過確率を変化させる. その結果と して, 基底種(CH₃NH(X)+H)と励起種(CH₃NH (Ã)+H)を生成する経路の分岐比が,光励起し た振電ピークに依存するかどうか、の検証が論点 となっている[40, 41]. N-H 結合解離に関するこ の問題は,現時点でも明確に結論づけられてい ない. 本研究で得られた N-C 結合解離に関する 測定結果は、N-CとN-Hの結合解離が独立では ないとする、以下の反応モデルで説明された. PES 形状はいずれの結合方向についても似てい るが,励起直後の初動は N-H 結合の伸長である と考えられている. 直接的な N-H 結合解離が進 行する後半で、CI(S₁/S₀)_{N-H} 領域を経由する際 に一部が N-H 結合解離に至らず, NH₂CH₃(S₀) に遷移した後に N-C 結合解離する. So 状態 PES では, N-C 結合解離に対して CI(S₁/S₀)_{N-C} が見 かけ上の反応障壁の形状を持ち,これを超えた 反応経路が CH₃を生成する. CI(S₁/S₀)_{N-C} は基 底種/励起種の分岐を与える領域であり, NH₂CH₃(S₀)からの NH₂(Ã) 生成は, この円錐交 差の通過による. CH3 終状態分布が解離光波長 によらない一方で、その分布が非ボルツマン的 であることことも、So状態への失活を経たのち、 N-C 結合解離が起きることで説明できる.

以上の解釈は、ポテンシャルエネルギーだけ をたどれば円錐交差を低エネルギー側から駈け 上げる運動に対応するが、核運動エネルギーを 含めた全エネルギーが保存される孤立系では、 ポテンシャルエネルギー曲面の最低エネルギー 経路と系が辿る反応経路は必ずしも一致しない。 我々が実験データに基づいて提唱した上記の反 応機構は、その後、分子動力学(MD)計算を用 いた理論研究によって再現されている[45].特に、 円錐交差での分岐と、全反応経路中で異なる座 標に関連する円錐交差を複数回通過することは、 これまでの研究でも示唆されている[33, 45, 46]. 開裂する化学結合が一次元的に伸びるだけの 反応様式ではなく,光励起直後の初期運動 (N-H 結合伸長)から,その後の別の反応機構 (CI(S_1/S_0)_{N-H}通過→(S_1/S_0)_{N-C}通過→N-C 結合 解離,基底種/励起種の分岐)へと移行する反応 機構は,内部自由度が部分的な熱浴となる多原 子分子反応系に特有であると考えられる.近年 見出されている回遊的な反応機構は体系化され た知見としては確立されていないが,反応途中 の階層的なエネルギー緩和は,今後も多くの多 次元系反応で観測され,検証が進むものと期待 される.

3. 2. トリメチルアミン (N(CH₃)₃)の光 化学:大きなアミンへの反応性状態の推 移

トリメチルアミン(N(CH₃)₃)は、NH₂CH₃と異なり、 解離反応は CH₃ 生成経路のみを持つため、シン プルな解離機構が予想される.一方、吸収スペ クトル(図 3、紫線)は離散的な構造が消失してい るだけでなく、215 nm 付近を境として S₂-S₀吸収 帯と S₁-S₀吸収帯の明瞭な2つのバンドが見られ る点で、NH₃から大きく様相が異なる電子構造と 光化学過程を持つと考えられる.より大きな炭化 水素基を持つアミンでは、小さなアミンでの光化 学の主役であった S₁(3s)リドベルグ状態が束縛 状態を形成し、替わりにエネルギー的に近接し てきた S₂(3p)状態が前期解離性になることが最 近の研究でわかってきた[47-50].こうした置換基



図 9: トリメチルアミンの紫外吸収スペクトル, 解 離収率スペクトル(Φ_{diss},本測定),および発光 収率スペクトル(Φ_{FL})[52].

修飾によるアミン類の電子構造の推移を NH3 を 起点にすると、N(CH3)3 はその変化の中間に位 置すると考えられる. 実際に, NH3 と NH2CH3 で は S₁(3s)状態が解離性であったのに対して, N(CH₃)₃の S₁(3s)状態のオリジン付近での発光 量子収率はほぼ 1 であり,発光性の束縛状態 (非解離性)である[51-53]. S2(3p)状態について は時間分解光電子分光実験が行われ,S2(3p)状 態の減衰と S1(3s)状態の立ち上がりの時定数が 一致したことから、S2(3p)状態でのダイナミクスは、 S1(3s)状態への内部転換が独占的に起きている と結論づけられた[31,32]. これらのN(CH3)3の励 起状態ダイナミクスに関する先行研究では,光化 学過程として結合解離は含まれていないが,193 nm 光照射による質量分析研究では生成 CH3 が 検出されており、S2(3p)状態への光励起により効 率的な解離反応が起きていることが報告されて いる[54]. 発光, 電子緩和, 結合解離の各過程 が競合する多原子分子の励起状態ダイナミクス は、その関係を同定することで光化学全容の解 明につながる.紫外光照射による分子の化学過 程の中で,発光は多くの場合µs オーダーの遅い 過程であるが, サブ ps オーダー以下の高速電子 ダイナミクスは,結合解離を先導する.それぞれ の解離経路を持つポテンシャルエネルギー曲面 への分岐によって,生成経路が競合する. N(CH₃)₃については、特に光吸収後にどの電子 状態で解離反応が進むのかに重点を置いて測 定を行った.

状態選別した CH₃ 生成量をモニターしながら 解離光波長を掃引した,解離収率スペクトルを 図9に示した.解離光波長235 nmからCH₃生成 が始まっている.吸収スペクトルと発光量子収率 スペクトルを重ねて表示すると,発光と解離の寄 与が交替する様子が見られる.以前の研究では, 2つの吸収帯の境界領域で蛍光が消失すること から,S₁(3s)状態は蛍光性の束縛状態,S₂(3p)状 態は解離性状態,といった説明がされていた[32]. 図 9 の吸収スペクトル(点線)では2つの吸収帯 が分離されていないが,高分解能の分光測定に より,S₁(3s)状態と S₂(3p)状態のオリジンが, 37551 cm⁻¹(266 nm)と44293 cm⁻¹(226 nm)とそ れぞれ精度よく決定されている[31, 32]. 解離しき い値が, $S_2(3p)$ 状態のオリジンより低い 235 nm (hv = 510 kJ/mol)に観測されたことは,解離反 応は反応障壁を持つ $S_1(3s)$ 状態で進行している ことを示唆している.時間分解分光法による先行 研究の結果を踏まえると, $S_2(3p)$ 状態への光励 起であっても, $S_1(3s)$ 状態へ高速緩和(τ = 2.9 ps) して,解離反応はその後 $S_1(3s)$ 状態で進行する と解釈できる.

より大きな炭化水素置換基を持つアミンは、 N-C 結合に関して解離性の価電子状態の**-cが S2(3p)リドベルグ状態との相互作用する結果とし て、S2(3p)状態が反応性状態になる傾向がある [47-50]. N(CH3)3の S1(3s)状態に反応障壁があ ることを示した本測定結果からは、N(CH3)3は NH3から始まる小さなアミンに類別されると言える. ただし,我々が行った量子化学計算では, S1(3s)/S2(3p)のどちらの状態が束縛性/反応性の PES 形状を持つ電子状態であるのかまでは検証 されていない. これは, 密度汎関数(DFT) 法を ベースにした量子化学計算では, 交差や反応障 壁を形成するような擬縮重を含む電子励起状態 の帰属が容易でないことに起因している. 芳香 環を持つ分子系の励起状態では,結合が伸び た領域でエネルギー安定化する解離性の価電 子状態σ*とπ軌道との間の強いπ – σ*相互作用 が,励起状態ダイナミクスを説明する際の共通の 反応原理として一般化されている[30]. アミンで は,リドベルグ-σ*相互作用がこれに対応する. 3s-σ*/3p-σ*の状態間相互作用の選択性が,置 換基の嵩高さと関連していると,我々は考えてい る. σ*(反結合性価電子状態)も,解離する結合 がN-HあるいはN-Cかによって σ_{N-H}^* と σ_{N-C} が存 在するため、これらの組み合わせで大きなアミン の電子構造が形成されている. 個々のアミン分 子系の時間分解光電子分光と状態選別散乱法 による実験データの解釈の中で,これらリドベル グ-価電子状態間相互作用の選択性について 断片的に言及されてきた. 電子ダイナミクスから 解離ダイナミクスを含むアミンの光化学の全体像 を理解するためには,電子励起状態間の相互作 用を正確に考慮した体系的な理論計算による検 証が待たれる.

他のアミン系と同様に, N(CH3)3のN-C 結合長



図 10: トリメチルアミンから光解離した CH₃ 生成 物の状態選別散乱画像と並進エネルギー放出 分布.

がさらに伸びて生成物に漸近する領域では、 σ_{N-c} 状態は基底状態(S_0)とエネルギーが逆転 して、下記2つの生成経路が開ける.

 $\begin{array}{rcl} N(CH_3)_3 + h\nu & \rightarrow & N(CH_3)_2\,(\widetilde{X}) + CH_3 \\ & \rightarrow & N(CH_3)_2\,(\widetilde{A}) + CH_3 \end{array}$

N(CH₃)₂ ラジカルの $\tilde{A} - \tilde{X}$ エネルギー差は 160 kJ/mol 程度と見積もられており、これは 750 nm の可視光エネルギーに対応する.こうしたアミド ゲンラジカル(NR₁R₂)は一般に低い電子励起状 態を持つことから、基底種/励起種の共生成はア ミン光化学共通の性質である.

N(CH₃)₃から光生成した CH₃の状態選別散 乱画像と,それから得られた並進エネルギー分 布を図 10 に示す. CH₃状態終状態分布を示す スペクトルは,図 4(中)にメチルアミンの結果と重 ねて示している.メチルアミンから光生成した CH₃が CH 伸縮(v₃)の高振動励起状態に分布し ている(図 4(上))のに対して,トリメチルアミンは 面外振動(v₂)が励起した CH₃を生成しており, 反応機構の違いを反映している.図 10の並進エ ネルギー分布がらは,対生成物 N(CH₃)₂の内部 エネルギー分布が得られるが,明確な2成分分 布はÃ状態エネルギーを境にしている.対生成 物の状態間相関解析では,CH₃並進エネルギー と N(CH₃)₂ 内部エネルギーの軸は反転するため,

低速側と高速側の CH3 ピーク強度比は, それぞ れ N(CH₃)₂(Ã)と N(CH₃)₂(X)の生成経路の相対 比を与える. 図 10 には解離光波長 200 nm にお ける, CH₃(v = 0) あるいは CH₃(v₂ = 1)と対生成 する N(CH₃)₂ のÃ: X状態生成比が示されている. S2-S0 吸収帯の全域にわたって同様の測定を行 った結果を図 11 に示している. また, N(CH3)2の Ã: X状態生成比の解離光エネルギー依存性と 対生成する CH₃ 振動状態との相関($\Phi(\tilde{A})_{v}$)を, プロットとして図 12 に示してある. このÃ: X状態 分岐には、反応後期の S₁/S₀ 円錐交差領域での 非断熱遷移のみが寄与するとして,円錐交差の 構造が考察できる. すべてのエネルギー領域に おいて, 面外変角振動が励起した CH₃(v₂=1)は N(CH₃)₂(X)と対生成する比率が高い. これは円 錐交差近傍でより効率的に非断熱遷移を経た結 果である. N(CH3)3 内でピラミッド構造を持つメチ ル基が平面形のメチルラジカルに解離するに伴 い面外変角モード(v₂)が励起したと考えると、円 錐交差領域でメチル基はピラミッド構造を持つと 推察される. 解離光エネルギーが高いほどÃ状 態生成比が高くなる傾向は,一般的な非断熱遷 移の挙動とは相反するが,メチル基が平面構造 に近いほど非断熱遷移確率が小さくなる状況に あれば説明がつく. 円錐交差周辺のポテンシャ ルエネルギー曲面の勾配, つまり直感的には円 錐形状の角度が、メチル基が平面であれば急で あり、2つの曲面間のエネルギー差が小さい領域 が狭くなっている形状が一つの可能性として挙 げられる.

以上は、円錐交差の構造と役割に関する大胆 な仮定に基づくモデルであるが、量子化学計算 では、そのうちのいくつかを支持する結果が得ら



図 11: 光解離生成した CH₃の状態選別散乱分 布から得たN(CH₃)₂対生成物の内部エネルギー 分布の解離波長依存性.

れた. 実際に N(CH₃)₃ は N-C 結合が伸びた構造 $(R_{N-C} = 2.45 \text{ Å}) \circ S_1/S_0$ に円錐交差を持ち、そこ ではアンモニア骨格が平面構造にある(ピラミッド 角α^N = 90°)ことが, 我々の CASSCF (8e,8o)量子 化学計算によって示された.メチル基は So 平衡 構造(α^{CH3} = 120°)から傘が開いたピラミッド形 状(α^{CH3} = 101°)であり、この円錐交差点を通過 していれば、CH3の面外変角振動を励起させる 前提の一つが満たされていると言える.しかしな がら、今までのところは円錐交差形状を与える交 差点周辺でのエネルギーと構造パラメーター $(R_{N-C}, \alpha^N, \alpha^{CH_3})$ との関係は定量化されていな い.このため上述の解釈は推測の域にとどまる. アミンの励起種/基底種生成の分岐 が、"molecular funnel" (分子じょうご)とも言わ れる特定の分子構造を持つ円錐交差に系が注 ぎ込まれて起きることから,放出された生成物の 振動状態・並進エネルギー・角度分布には, そ の特定構造を通過した結果が反映されていると 考えられる.状態選別散乱分布のエネルギー依 存性に基づいて,より詳細な構造情報が今後明 らかにされていくものと期待される.

測定された CH₃ 散乱分布画像(図 10)は, そ れぞれ異方的な散乱角度分布を持つ2つのリン グ状の速度成分を示している.一光子光学遷移 に伴う生成物の放出角度分布は,二次のルジャ ンドル多項式を含む下式で示され,異方性パラメ ーター(β)が考察対象になる.

$\frac{\partial \sigma}{\partial \theta} = \frac{\sigma}{4\pi} [1 - \beta P_2(\cos\theta)]$

ここで, σは散乱断面積, θは解離光の偏光方向 と放出方向のなす角度を示す散乱角度である.

図 13 に示したβ値の大きさには、解離途中の 核運動だけでなく、遷移双極子モーメントと解離



図 12: トリメチルアミンの光解離反応における N(CH₃)₂(Ã)と N(CH₃)₂(X)の生成比: 解離光波 長依存性と対生成した CH₃の振動状態依存性.

結合軸に関する構造情報,緩和時間・解離寿命 など時間情報など,複数の要素が寄与するため, 一般的には解析が複雑になる.ここでは異方性 から考察した反応時間に対する定性的な考察を 示す.

時間分解分光研究では、S2 状態が S1 状態に 2.9 psの時定数で緩和する様子が測定されてい るが, その後の S1 状態からの分布移動は 10 ps までしか観測されておらず,その時間内では S1 状態からの減衰の兆候は見られない[32]. N(CH₃)₃全体の分子回転周期は,回転定数 (0.29 cm⁻¹)から 110 ps と見積もられる. 我々が測 定した散乱角度分布の明瞭な異方性は、解離時 間が 110 ps 程度以下であることを意味している. S2(3p)状態は、3px,y状態と3pzの副準位に分裂し ており,そのエネルギー準位はそれぞれ 44293 cm⁻¹, 44672 cm⁻¹ と実験的に決定されているが [31, 32], 吸収帯としては重なっている. 量子化 学計算で求めた N(CH3)3 の構造にもとづくと, N-C 結合軸と分子主軸(z 軸)と 73°の角をなし ていることから、3px,y状態への光吸収の遷移双 極子モーメントは, N-C 結合と 17°の角度を持つ. 3pxy 状態への光励起後の瞬間的な結合解離を 仮定すると, β= 1.7 が得られる. 測定値は, この 仮想的なβ値の上限値より低く,反応時間 110 ps の間に親分子の有限の回転により角度分布が広 がり,β値が低下したと考えると,測定値は半定量 的に説明できる.他のグループの理論研究では, S2-S0吸収断面積の主要成分は3pz励起であると 帰属しているが[31, 32], この場合の遷移双極子 モーメントと N-C 結合軸のなす角に,瞬間的解 離を仮定すると、β値の下限値として-0.7 が得ら



図 13: CH₃ 解離生成物の状態選別異方性パラ メーターの解離波長依存性.

Copyright© 2020 The Atomic Collision Society of Japan, All rights reserved.

れる. S₂–S₀バンド全体(200 nm から 240 nm)に 渡って測定された 0.2~0.5 の β 値は, 3p_z と 3p_{x,y} が同程度の吸収断面積を持っていることを示し ている. また, CH₃ (v=0)生成経路とCH₃ ($v_2=$ 1)生成経路に, 有意な β 値の違いが見られた(図 13). これは反応時間の違いではなく, 動力学的 原因, 特に円錐交差近傍でのメチル基の構造変 化に関係すると考えられるが, 現状では, これを 定量的に説明する有力な反応モデルや解析法 がない. 高精度のダイナミクス計算と同様に, 状 態選別散乱データから, 多次元・多曲面ポテン シャルエネルギー曲面上の局所構造で決定づ けられている反応様式を導き出すためには, 多 原子分子系の化学反応論に多くの開拓の余地 がある.

4. まとめと展望

生成物の状態選別した散乱分布から,多原子 分子の新しいタイプの反応機構を導いた例を示 しながら、化学反応ダイナミクス研究のアプロー チを解説した. 我々が「反応機構」として明らかに したいことは反応途中の構造変化であり、また、 その構造変化が進行しているポテンシャルエネ ルギー曲面(電子状態)の同定である.分光学的 検出を使った散乱法に基づいていることから,生 成物の各内部自由度(電子・振動・回転状態)と 並進運動へのエネルギー分配と,状態特異的な 散乱分布は精度よく求められる.残された内部 自由度として,分子の配向が挙げられる.本稿で は取り上げなかったが,生成分子の特異的配向 の解析からは、反応途中で付与されたベクトル 量の相関が得られ, 立体動力学的考察が行わ れる[5, 6]. 少数原子系で実証されている解離生 成物の分子配向は,対称性の高い遷移金属錯 体などの大きな分子系でも観測され[6], 励起状 態での過渡的な安定構造について実験結果を 与える. 状態選別した散乱法では, 多原子化学 反応に関与する全自由度の動的性質が測定対 象となる. 詳細なデータが得られるほど重要にな るのは,解析法・考察法である.これには,散乱 振幅f_i(k)に反応系の運動情報のすべてが間接 的に含まれているため,その抽出方法があって はじめて散乱データが化学反応研究に有効にな

るといった事情が背景にある.

状態選別散乱分布が無限遠方に離れた生成 分子対の運動状態, すなわち, 反応がすべて完 了した結果である点には注意が必要である.ポ テンシャルエネルギー曲面上の反応途中での運 動様式が,生成物に保持されてどのように散乱 分布に現れるかの解析には,多次元反応を記述 する反応モデル・反応理論が必要である.本稿 には、円錐交差近傍での振る舞いがどのように 状態選別散乱分布に現れるかについて考察した 例を記した.円錐交差での非断熱遷移は確立さ れつつある反応原理の一つであるが,現在のと ころ、 散乱分布から 円錐 交差形状を考察する理 論的裏付けまでは至っていない. 特定の振動モ ードが選択的に励起された生成物も多くの光反 応系で観測されているが,反応前後の大きな構 造変化に起因する、といった定性的な説明にと どまることが多く,詳細な散乱データから十分な 情報を得ているとは言いがたい.

少数原子系でのシンプルな反応機構を超えて、 多原子分子系ならでは新しい反応原理のいくつ かは仮説から知見へと認識されつつある.新しい 化学反応モデルの検証・実証に対して、また、多 次元反応系特有の反応様式を新しく見出すため にも、状態選別した散乱実験が果たしてきた経 緯と可能性を述べた.化学反応がどのように進 むか、といった単純な問いに対する答えを得るた めに、散乱法は有効な手段である.実験手法に 関する技術的側面は示さなかったが、測定対象 を拡張する方向での新しい展開も見られる.これ からも化学反応論研究を先導する実験データが、 状態選別散乱法から得られていくと期待される.

謝辞

本稿で示した実験データなどは,広島大学反 応物理化学研究室の大学院生諸氏によって,測 定・解析されたものである.状態選別散乱分布測 定に用いたイオン・イメージング装置は,住田聖 太博士(現 アジレントテクノロジー株式会社)に よって製作された.アミンの光解離ダイナミクス研 究の実験・計算データおよびその考察は,鬼塚 侑樹博士(現 東北大学多元研)の博士論文を もとにしている.本研究の一部は,JSPS 科研費 21350017, 15KT0065, 東レ科学振興会, 松尾科 学振興財団の助成を受けて行われた. 共同研究 者と研究支援には心より深く感謝する.

参考文献

- A. Eppink and D. H. Parker, Rev. Sci. Instrum.
 68, 3477 (1997).
- [2] A. Eppink and D. Parker, J. Chem. Phys. 109, 4758 (1998).
- [3] A. Eppink and D. H. Parker, J. Chem. Phys. 110, 832 (1999).
- [4] Y. X. Mo, H. Katayanagi, and T. Suzuki, J. Chem. Phys. 110, 2029 (1999).
- [5] M. P. Grubb, M. L. Warter, C. D. Freeman, N. A. West, K. M. Usakoski, K. M. Johnson, J. A. Bartz, and S. W. North, J. Chem. Phys. 135, 094201 (2011).
- [6] H. Nakata, K. Nagamori, K. Yamasaki, and H. Kohguchi, Chem. Phys. Lett. 707, 150 (2018).
- [7] M. Sumida, Y. Kohge, K. Yamasaki, and H. Kohguchi, J. Chem. Phys. **144**, 064304, 064304 (2016).
- [8] A. Stolow, A. E. Bragg, and D. M. Neumark, Chem. Rev. 104, 1719 (2004).
- [9] T. Horio, R. Spesyvtsev, Y. Furumido, and T. Suzuki, J. Chem. Phys. 147, 013932 (2017).
- [10] S. Adachi, H. Kohguchi, and T. Suzuki, J. Phys. Chem. Lett. 9, 270 (2018).
- [11] D. Townsend, H. Satzger, T. Ejdrup, A. M. D. Lee, H. Stapelfeldt, and A. Stolow, J. Chem. Phys. 125, 234302 (2006).
- [12] Y. Kohge, T. Hanada, M. Sumida, K. Yamasaki, and H. Kohguchi, Chem. Phys. Lett. 556, 49 (2013).
- [13] D. Townsend, S. A. Lahankar, S. K. Lee, S. D. Chambreau, A. G. Suits, X. Zhang, J. Rheinecker, L. B. Harding, and J. M. Bowman, Science 306, 1158 (2004).
- [14] S. A. Lahankar, S. D. Chambreau, D. Townsend, F. Suits, J. Farnum, X. B. Zhang, J. M. Bowman, and A. G. Suits, J. Chem. Phys. 125, 044303 (2006).

- [15] A. G. Suits, Acc. Chem. Res. 41, 873 (2008).
- [16] C. J. Annesley, J. B. Randazzo, S. J. Klippenstein, L. B. Harding, A. W. Jasper, Y. Georgievskii, B. Ruscic, and R. S. Tranter, J. Phys. Chem. A **119**, 7872 (2015).
- [17] A. Dey, R. Fernando, C. Abeysekera, Z. Homayoon, J. M. Bowman, and A. G. Suits, J. Chem. Phys. 140, 054305 (2014).
- [18] R. S. Zhu, P. Raghunath, and M. C. Lin, J. Phys. Chem. A 117, 7308 (2013).
- [19] Z. Homayoon and J. M. Bowman, J. Phys. Chem. A 117, 11665 (2013).
- [20] H. Y. Xiao, S. Maeda, and K. Morokuma, J. Phys. Chem. Lett. 2, 934 (2011).
- [21] M. P. Grubb, M. L. Warter, A. G. Suits, and S. W. North, J. Phys. Chem. Lett. 1, 2455 (2010).
- [22] B. R. Heazlewood, M. J. T. Jordan, S. H. Kable, T. M. Selby, D. L. Osborn, B. C. Shepler, B. J. Braams, and J. M. Bowman, PNAS 105, 12719 (2008).
- [23] J. Mikosch, S. Trippel, C. Eichhorn, R. Otto, U. Lourderaj, J. X. Zhang, W. L. Hase, M. Weidemuller, and R. Wester, Science **319**, 183 (2008).
- [24] J. Biesner, L. Schnieder, J. Schmeer, G. Ahlers, X. X. Xie, K. H. Welge, M. N. R. Ashfold, and R. N. Dixon, J. Chem. Phys. 88, 3607 (1988).
- [25] J. Biesner, L. Schnieder, G. Ahlers, X. X. Xie, K. H. Welge, M. N. R. Ashfold, and R. N. Dixon, J. Chem. Phys. 91, 2901 (1989).
- [26] J. D. Rodriguez, M. G. Gonzalez, L. Rubio-Lago, and L. Banares, Phys. Chem. Chem. Phys. 16, 406 (2014).
- [27] J. Ma, X. Zhu, H. Guo, and D. R. Yarkony, J. Chem. Phys. 137, 22A541, 22a541 (2012).
- [28] J. Ma, C. Xie, X. Zhu, D. R. Yarkony, D. Xie, and H. Guo, J. Phys. Chem. A 118, 11926 (2014).
- [29] E. L. Woodbridge, M. N. R. Ashfold, and S. R. Leone, J. Chem. Phys. 94, 4195 (1991).
- [30] M. N. R. Ashfold, G. A. King, D. Murdock, M. G. D. Nix, T. A. A. Oliver, and A. G. Sage, Phys. Chem. Chem. Phys. 12, 1218 (2010).

- [31] J. D. Cardoza and P. M. Weber, J. Chem. Phys. 127, 036101 (2007).
- [32] J. D. Cardoza, F. M. Rudakov, and P. M. Weber, J. Phys. Chem. A **112**, 10736 (2008).
- [33] Y. Onitsuka, K. Yamasaki, H. Goto, and H. Kohguchi, J. Phys. Chem. A 120, 8584 (2016).
- [34] K. M. Dunn and K. Morokuma, J. Phys. Chem. 100, 123 (1996).
- [35] H. Xiao, S. Maeda, and K. Morokuma, J. Phys. Chem. A 117, 5757 (2013).
- [36] C. Zhou, L. Gagliardi, and D. G. Truhlar, Phys. Chem. Chem. Phys. 21, 13486 (2019).
- [37] J. Zhou, J. J. Lin, W. Shiu, and K. Liu, Phys. Chem. Chem. Phys. 8, 3000 (2006).
- [38] J. J. Lin, J. G. Zhou, W. C. Shiu, and K. P. Liu, Science **300**, 966 (2003).
- [39] D.-S. Ahn, J. Lee, J.-M. Choi, K.-S. Lee, S. J. Baek, K. Lee, K.-K. Baeck, and S. K. Kim, J. Chem. Phys. **128**, 224305, 224305 (2008).
- [40] C. Reed, M. Kono, and M. Ashfold, J. Chem. Soc. Faraday Trans. 92, 4897 (1996).
- [41] M. Ashfold, R. Dixon, M. Kono, D. Mordaunt, and C. Reed, Phil. Trans. Roy. Soc. A 355, 1659 (1997).
- [42] S. Baek, K. Choi, Y. Choi, and S. Kim, J. Chem. Phys. 118, 11026 (2003).
- [43] S. J. Baek, K. W. Choi, Y. S. Choi, and S. K. Kim, J. Chem. Phys. 118, 11040 (2003).
- [44] D.-S. Ahn, J. Lee, Y. C. Park, Y. S. Lee, and S. K. Kim, J. Chem. Phys. 136, 024306, 024306 (2012).
- [45] Y. C. Wang, C. J. Xie, H. Guo, and D. R. Yarkony, J. Phys. Chem. A 123, 5231 (2019).
- [46] J. Thomas, K. Lower, and C. Murray, J. Phys. Chem. Lett. 3, 1341 (2012).
- [47] L. B. Klein, T. J. Morsing, R. A. Livingstone, D. Townsend, and T. I. Solling, Phys. Chem. Chem. Phys. 18, 9715 (2016).
- [48] J. O. F. Thompson, L. B. Klein, T. I. Solling, M. J. Paterson, and D. Townsend, Chem. Sci. 7, 1826 (2016).
- [49] L. B. Klein, J. O. F. Thompson, S. W. Crane, L. Saalbach, T. I. Solling, M. J. Paterson, and D.

Townsend, Phys. Chem. Chem. Phys. 18, 25070 (2016).

- [50] M. M. Zawadzki, M. Candelaresi, L. Saalbach,S. W. Crane, M. J. Paterson, and D. Townsend,Faraday Discuss. 194, 185 (2016).
- [51] Y. Matsumi and K. Obi, Chem. Phys. 49, 87 (1980).
- [52] K. Obi and Y. Matsumi, Chem. Phys. 49, 95 (1980).
- [53] C. G. Cureton, K. Hara, D. V. Oconnor, and D. Phillips, Chem. Phys. 63, 31 (1981).
- [54] N. R. Forde, M. L. Morton, S. L. Curry, S. J. Wrenn, and L. J. Butler, J. Chem. Phys. 111, 4558 (1999).

2019 年度 役員·委員会

会長

城丸春夫(首都大学東京)

幹事

 平山孝人(立教大学)〔副会長〕
 土田秀次(京都大学)

 彦坂泰正(富山大学)
 松本淳(首都大学東京)

 吉井裕(量子科学技術研究開発機構)

運営委員

東俊行 (理化学研究所)	鵜飼正敏(東京農工大学)
加藤大治(核融合科学研究所)	田沼肇(首都大学東京)
土田秀次(京都大学)	彦坂泰正(富山大学)
平山孝人(立教大学)	間嶋拓也 (京都大学)
松本淳(首都大学東京)	吉井裕 (量子科学技術研究開発機構)
石井邦和 (奈良女子大学)	大橋隼人(富山大学)
金安達夫(九州シンクロトロン光研)	歸家令果(東京大学)
木野康志(東北大学)	中井陽一(理化学研究所)

常置委員会

編集委員会	委員長:彦坂泰正(富山大学)
行事委員会	委員長:土田秀次(京都大学)
広報渉外委員会	委員長:吉井裕(量子科学技術研究開発機構)
顕彰委員会	委員長:平山孝人(立教大学)
庶務委員会	委員長:松本淳(首都大学東京)

編集委員 大橋隼人,岡田邦宏,金安達夫,北島昌史, 中井陽一,彦坂泰正,松田晃孝,森下亨



THE ATOMIC COLLISION SOCIETY OF JAPAN しょうとつ 第17巻第2号 (通巻93号)

Journal of Atomic Collision Research ⓒ原子衝突学会 2020 http://www.atomiccollision.jp/ 発行: 2020 年 3 月 16 日 配信: 原子衝突学会事務局 <<u>acr-post@bunken.co.jp</u>>