



Title	シアノ化合物の熱分解反応と振動エネルギー移動
Author(s)	田林, 清彦
Citation	大阪大学, 1975, 博士論文
Version Type	
URL	https://hdl.handle.net/11094/31197
rights	
Note	著者からインターネット公開の許諾が得られていないため、論文の要旨のみを公開しています。全文のご利用をご希望の場合は、 ＜a href="https://www.library.osaka-u.ac.jp/thesis/#closed">https://www.library.osaka-u.ac.jp/thesis/#closed >大阪大学の博士論文について をご参照ください。

The University of Osaka Institutional Knowledge Archive : OUKA

<https://ir.library.osaka-u.ac.jp/>

The University of Osaka

氏名・(本籍)	田 林 清 彦
学位の種類	工 学 博 士
学位記番号	第 3 3 7 5 号
学位授与の日付	昭 和 50 年 3 月 25 日
学位授与の要件	基礎工学研究科化学系 学位規則第5条第1項該当
学位論文題目	シアノ化合物の熱分解反応と振動エネルギー移動
論文審査委員	(主査) 教 授 笛野 高之 (副査) 教 授 大竹 伝雄 教 授 寺西士一郎

論 文 内 容 の 要 旨

本研究はシアノ化合物に焦点を置き、速度論的立場からその熱分解反応速度過程のメカニズムを現象論的に、微視的に明らかにすることを目的としている。本論文は次の二部から構成されている。

(Part I.) Thermal Decomposition of Cyano Compounds. (Part II.) Vibrational Energy Transfer of Hydrogen Cyanide.

(Part I.)では気相における高温熱分解反応機構及び熱力学的基礎数値を確立し、精度ある速度データを求めエネルギー移動の観点から評価しようとするものである。ここではシアノゲン、臭化シアン、青酸をその対象に選び、衝撃波管を実験手段に用い2000～4000°Kの温度領域で熱分解反応の解析を行った。*Chapter1.*ではシアノゲンを取扱い、吸収及び発光法により反応に伴うCN濃度を追跡し、次の二点を明らかにした。(1) $C_2N_2 \rightleftharpoons 2CN$ の平衡状態におけるCNラジカルの吸収強度解析から $\Delta H_f^\circ(CN) = 99.5 \text{ kcal/mole}$ であること、(2)速度解析から $CN(X^2\Sigma^+)$ とその励起状態 $CN^*(B^2\Sigma^+)$ との間の熱的平衡はradiative quenching $CN^*(B^2\Sigma^+) \rightarrow CN(X^2\Sigma^+) + h\nu$ により乱され非平衡状態にあることを示した。これらの結果は既存の速度データの不確定な原因を指摘し、そのデータの是非について正当な評価を与えるとともに、気相シアノ化物の化学の問題点を明らかにすることとなった。

*Chapter2.*においては臭化シアンの熱分解反応の機構と速度解析を取扱っている。妥当な熱分解機構を設定し、電子計算機によるカーブ・フィット解析を行い、この機構が反応に伴うCN濃度プロファイルを説明するものであることを明らかにした。又、この解析から、初期勾配から求めた初期解離反応速度定数が精度あるものであること、後続反応過程の速度定数の妥当な値、が見出された。*Chapter3*では青酸に議論を進めている。ここでは臭化シアンと同様な熱分解機構では反応プロファイルを完全に説明できぬことが判明し、振動エネルギー移動機構を加味すべきであることを示唆した。この機構の

重要性が熱化学的に又振動緩和の観点から議論され、その必然性が結論されている。(Part I)を通じて各々のシアノ化物の初期解離の速度パラメータについて理論的対比検討がなされている。Fower-Guggenheim 式により整理すると、振動自由度の寄与を表わす有効振動子数 S として全振動自由度の 40~70% 程度、エネルギー移動効率を表わす立体因子 $\lambda = 0.2 \sim 0.4$ が一連のシアノ化合物について見出される。しかし、特に青酸の場合、ハロゲン化合物に比べ有効振動子数の値ははるかに大きく、解離における活性化過程のエネルギー移動の挙動が特異な様相を現わすものと判断される。

(Part II) では微視的な立場から分子の振動エネルギー移動のメカニズムを解析し、その挙動を知ろうとするものである。ここでは二原子分子系で用いられた解析法を理論的に実験的に発展させ直線状三原子、青酸を例に多原子系に拡張した。Chapter 1 では衝撃波を用い HCN-CO 系の振動緩和過程の解析を行った。この方法の特色は HCN (ν_1/ν_2) と CO の振動モード間が振動-振動共鳴過程であることを利用し、CO を HCN の緩和過程を追跡するトレーサーとして用いていることである。実験は CO の赤外発光の経時変化を観測し、緩和式に従って HCN の並進-振動 (T-V)、HCN-CO 間の振動-振動 (V-V) エネルギー移動の遷移確率を評価した。特に V-V 過程では long-range 力の分子間相互作用が支配的な確率過程であることが判明した。又、ここで設定した緩和機構が、この系の緩和過程を充分説明し得ることから、トレーサー法が多原子分子系の緩和解析に適用しうる手段であると帰結される。Chapter 2 では古典力学計算法を三原子 (HCN)-原子 (He, Ar) 衝突系に適用して、エネルギー移動の微視的挙動と確率過程を調べた。衝突モデルは二次元で取扱い、分子間相互作用として Shortrange 力、Long-range 力とを最も現実性のある形で表現し、各自由度座標に関する運動を厳密に計算機で求めた。軌跡解析から衝突時における各振動子の deformation、エネルギー移動量の入射角依存性が議論され、他の理論的取扱いにおける注意すべき点が示唆される。Long-range 力の効果は ~700°K でエネルギー移動量を 10~110% 程度増加させる。この系では、Long-range 力はさほど強いものではないが、ポテンシャル的に安定な配向性が同時にエネルギー移動に有利な衝突形であることがこの有効性の裏付けと認められる。

論文の審査結果の要旨

本論文は、いくつかのシアノ化合物 (HCN, BrCN, C_2N_2) を対象として、衝撃波中におけるそれらの熱分解反応および振動緩和の速度と機構を詳細に研究したものである。熱分解反応では、衝撃波加熱後の CN ラジカルの発光または吸収の強度の時間変化を精密に解析することにより、2500~4000°K における 2 分子解離反応速度を正確にとらえ、さらに解離後のラジカル再結合および連鎖反応の関与を考慮した全反応を計算機によって再現させ、これを確立している。振動緩和では、HCN の対称伸縮と CO の振動との近共鳴を利用することにより、前者の並進-振動 (T-V) および前後者間の振動-振動 (V-V) エネルギー移動過程の緩和時間を得、1100~2400°K 域での振動遷移確率の大きさと温度

依存性を検討して新しい知見を得ている。これらはシアノ化合物およびCNラジカルの化学の進歩に寄与するところ大であり，学位論文として十分に価値あるものと認められる。