



Title	原子一分子再結合反応の準分子線を用いた化学発光法による研究
Author(s)	笠井, 俊夫
Citation	大阪大学, 1979, 博士論文
Version Type	
URL	<a href="https://hdl.handle.net/11094/32629">https://hdl.handle.net/11094/32629</a>
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">大阪大学の博士論文について</a>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)	笠井俊夫
学位の種類	理学博士
学位記番号	第 4722 号
学位授与の日付	昭和 54 年 9 月 29 日
学位授与の要件	理学研究科 無機及び物理化学専攻 学位規則第 5 条第 1 項該当
学位論文題目	原子一分子再結合反応の準分子線を用いた化学発光法による 研究
論文審査委員	(主査) 教授 桑田 敬治 (副査) 教授 加藤 俊二 教授 音在 清輝

### 論文内容の要旨

交差準分子線を用いて、酸素原子と一酸化窒素( $\text{NO}$ )、水素原子(または重水素原子)と $\text{NO}$ との原子一分子再結合反応に基づく化学発光を観測した。

二酸化窒素( $\text{NO}_2$ )の発光強度は、 $\text{NO}$ および酸素原子フラックス強度に対してそれぞれ一次であり、このことから今回観測した励起 $\text{NO}_2$ からの発光は、 $\text{NO}$ と酸素原子との一対一の衝突に基づくものであることがわかった。

$\text{H}$ (または $\text{D}$ ) +  $\text{NO}$ 反応において、オキソ硝(I)酸( $\text{HNO}$ (または $\text{DNO}$ ))の励起状態 $^1\text{A}'$ の高い振動準位、例えば(020)や(011)からの発光が観測された。

$\text{NO}$ フラックス強度が低く、 $\text{HNO}$ の発光強度が $\text{NO}$ フラックス強度の一次に比例する領域においては(020)−(010), (010)−(000)発光帯は(000)−(000)発光帯よりも発光強度は大きく、そこでは励起 $\text{HNO}$ の第三体との衝突による振動緩和は顕著に減少していることがわかった。さらに(000)−(000)発光帯の大きい回転量子数をもったR-headに相当する波長範囲で相対的に強い発光が見られたことから、 $\text{NO}$ フラックス強度の低い領域における励起 $\text{HNO}$ の第三体との衝突による回転緩和は頻繁には起こっていないことがわかった。これらの結果は、原子一分子再結合反応の素反応過程における化学励起された $\text{HNO}$ の内部状態に関する初期分布を反映していると考えられる。他方、 $\text{NO}$ フラックス強度の高い領域における $\text{HNO}$ の発光強度は、 $\text{NO}$ フラックス強度に対して一次よりも大きな割合で増大しており、そこでは(000)−(000)発光帯は(020)−(010), (010)−(000)発光帯に比べて大きな強度を示した。このことから化学励起された $\text{HNO}$ が、第三体との衝突により振動緩和を頻繁に受けていることがわかった。

全発光強度に関して、 DNOはHNOの約3倍であった。さらに $\nu_1$ (N-HまたはN-D伸縮),  $\nu_2$ (N-O伸縮) そして $\nu_3$ (H-N-OまたはD-N-O変角) 振動モードに対応するそれぞれの発光帯のピーク強度の比較から、  $\nu_2$ 振動モードでは、他の二つの振動モードに比べてDNOにおける発光強度の増大の割合が約半分であった。この結果は、励起DNOについての各振動モードにおける回転準位密度の増加といった励起DNOの生成過程に対する同位体効果の要因だけでは説明されず、 DNOにおける各振動準位に対するフランクーコンドン因子の相違までも考慮に入れなければならない。

### 論文の審査結果の要旨

気相反応において、反応分子、生成分子の内部状態を区別して反応速度を決定することは化学反応の分子論的理験を深める上で重要であり、この目的に化学発光の観測、高速の分光学的測定、交叉分子線法などが有力な方法である。

化学発光の観測は、従来、反応気体の連続的混合を行う流通法を用いて行われてきたが大きな発光強度の得られる反面、反応によって生成した分子の内部状態が分子間衝突によって乱され、反応直後の状態を観測し難い欠点があった。笠井君は化学発光法による原子一分子再結合反応の研究に交叉分子線法を初めて導入し、分子間相互作用を大幅に減少することにより、反応直後の状態を観測することに成功した。笠井君はdiverging beamを用いた化学発光測定装置を設計試作し、酸素原子と酸化窒素(NO)の反応において両分子の一対一の反応により生成した二酸化窒素(NO<sub>2</sub>)の化学発光を初めて観測し、素反応過程の研究に有用であることを示した。

続いて同君は、水素原子と二酸化窒素の反応によって生成するオキソ硝(I)酸(HNO)の励起状態<sup>1</sup>A"の高い振動準位からの発光を測定し、従来の流通法を用いた結果に比べ更に大きな割合で高い振動状態に励起された分子が生成することを示した。高い回転準位に関しても発光強度の増大がみられ、反応直後の高い振動、回転準位にあるオキソ硝(I)酸分子の観測が可能であることを示した。重水素と二酸化窒素の反応において発光の全強度は約3倍に増大するが各振動mode毎に比較すれば、 $\nu_1$ と $\nu_3$  modeが3倍となるに比べて $\nu_2$  modeは約1.6倍の増加に過ぎない。これらの結果より重水素置換による発光強度増大の原因は反応速度に対する同位体効果ではなく、生成分子の内部準位密度の増加がその原因であり更に振動mode間の差異はフランクーコンドン因子の相違に基づくものと推定した。

以上のように笠井君の学位論文は、交叉分子線法を用いた化学発光の新しい研究方法の開発に関する有用な成果とこの方法を用いて行なった原子一分子再結合反応の初期状態に関する興味ある知見を含み、理学博士の学位論文として十分価値あるものと認める。