

Title	分子線化学発光法による気相反応素過程の研究
Author(s)	吉村, 泰徳
Citation	大阪大学, 1985, 博士論文
Version Type	
URL	https://hdl.handle.net/11094/34615
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。

Osaka University Knowledge Archive : OUKA

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

Osaka University

氏名・(本籍)	よし 吉	むら 村	やす 泰	のり 徳
学位の種類	理	学	博	士
学位記番号	第	6793	号	
学位授与の日付	昭和60年3月25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	分子線化学発光法による気相反応素過程の研究			
論文審査委員	(主査) 教授 桑田 敬治 (副査) 教授 千原 秀昭 教授 馬場 宏			

論 文 内 容 の 要 旨

(序)

化学反応過程をミクロな立場から眺める為には、反応系及び生成系の内部エネルギー分布(電子・振動・回転エネルギー分布)を詳細に調べる必要がある。このような立場の化学は、「内部状態を指定した化学」あるいは、「状態から状態への化学(state-to-state chemistry)」と呼ばれる。

内部エネルギー分布が、2次的な衝突を受けて乱されるのを防ぐ為に、低圧下で2つのガスビームを交差し反応させる方法がある。生成物が励起状態(電子的あるいは振動的励起状態)で生成し、可視または赤外領域で発光すれば、その発光スペクトルを観測する事により生成物の内部状態を知る事が出来る。反応直後の生成物の内部状態を知る事は、その反応機構を調べる上で重要である。

本研究では、二体再結合反応($H+NO \rightarrow HNO^*$)、引き抜き反応($F+H_2S \rightarrow HF^\dagger+HS$ 及び $HS+O_3 \rightarrow HSO^*+O_2$)を選んだ(*は電子励起、†は振動励起を表わす)。

(実 験)

原子は、水素あるいは CF_4 をマイクロ波放電して生成し、再結合を防ぐ為にテフロン管を用いて反応室に導入する。一方、標的分子は、multichannelノズル又はテフロンノズルを用いて反応室に導入され、他方のビームと垂直に交差する。反応により生じた化学発光は、分光後、光電子増倍管(浜松R 943-02)及びカウンタを用い光子計数される。

(実験結果及び考察)

(A) $H+NO \rightarrow HNO(^1A'')$ 反応における $HNO(^1A'' \rightarrow ^1A')$ の化学発光

HNO^* 、 DNO^* 共に大部分の発光が(000)-(000)振動バンドに集中した。また、スペクトルシミュ

レーションによれば、 ${}^1A''(000)$ 振動準位の回転分布は、全回転量子数 $J = 9$ に最大分布し、「回転温度」で仮りに表現した場合、 ~ 300 K で表わせる事が分かった。現在の実験条件で、 HNO^* は、その発光寿命中に回転緩和をを起こすような衝突を $1 \sim 2$ 回起こす程度であり、得られた発光スペクトルは生成直後の HNO^* 、 DNO^* の内部状態を反映していると考えられる。

(B) $H_2S + F \rightarrow HF^\dagger(\nu \leq 4) + HS$ 反応における $HF^\dagger(\nu = 4 \rightarrow \nu = 0$ 及び $\nu = 3 \rightarrow \nu = 0)$ の化学発光

HF の $\Delta\nu = 1$ 遷移は、 $3 \mu m$ 付近の赤外領域に現われ、Chang 等により「緩和停止法」を用いて観測されているが、この波長域では回転線が重なりやすく、正確な回転分布を求めるのは困難である。今回、可視、近赤外領域に現われる $\nu = 4 \rightarrow \nu = 0$ 及び $\nu = 3 \rightarrow \nu = 0$ 遷移を観測した。

$\nu = 4$ 振動準位と $\nu = 3$ 準位の占有比は、ほぼ $1 : 1$ であり、振動分布は反転分布をしている事が分かった。また、 $\nu = 4$ 振動準備の回転分布は、ボルツマン分布を仮定した場合、 ~ 700 K ではば再現できた。現在の実験条件下では、若干の回転緩和が起こる程度である為、 HF^\dagger の回転分布は、生成時において統計的な分布をしていると考えられる。また、 HF の振動エネルギー分配を除いて、 HF 、 HS の回転及び相対並進のエネルギー分配は、統計的に分配されている可能性が高い。

(C) $HS + O_3 \rightarrow HSO({}^2A') + O_2$ 反応における $HSO({}^2A' \rightarrow {}^2A'')$ の化学発光

HS ラジカルは、 $H_2S + F \rightarrow HS + HF$ 反応を利用して生成した。観測された HSO^* 発光スペクトルは、振動構造のないブロードな形状をしている。 ${}^2A'$ の各振動準位の回転分布は、高い準位に集中し、また統計分布からかなりはずれた分布をしていると考えられる。この結果、各振動バンドの幅が広がりブロードな形状のスペクトルが観測されたと考えられる。振動分布、回転分布共に統計分布から大きくはずれている事から、この反応は、長寿命の衝突錯合体を形成せずに、短い時間 ($\sim 10^{-13}s$) で起こる直接的な反応と考えられる。

論文の審査結果の要旨

化学反応において、反応エネルギーが生成分子の内部自由度へどのように配分されるかを知ることは、反応素過程の解明に重要であるのみならず、反応エネルギーの効果的利用の途を見出す上にも、役立つと考えられる。

吉村君は 3 種類の気相反応 $H + NO \rightarrow HNO^*({}^1A'')$ 系、 $H_2S + F \rightarrow HF^\dagger(\nu \leq 4) + HS$ 系、 $HS + O_3 \rightarrow HSO^*({}^2A') + O_2$ 系において生成する電子励起状態、または振動励起状態の生成分子の化学発光スペクトルを測定し内部状態を詳細に検討した。

従来、このような化学発光スペクトルの測定は、流通法による反応方式と組み合わせて行われてきたが、この方式では分子間衝突によるエネルギー移動が頻繁に起こり生成分子の反応直後の内部状態が乱され易い欠点があった。同君は新たに交差分子線法を導入し、分子間衝突の影響を大幅に減少させることによって生成分子の初期状態について信頼度の高い測定を行うことに成功した。

吉村君はこれらの測定結果に基づき、 HNO^* 生成反応において、従来の理論的計算の不適切さを指摘し、新しい反応軌跡を提案した。また、 $\text{H}_2\text{S} + \text{F}$ 反応、 HSO^* 生成反応について反応生成物の内部状態を詳細に検討し、それぞれ衝突錯体形成、直接衝突と異なる反応機構で進行することを見出した。

同君は、上記の様に気相反応素過程の研究に交差分子線化学発光法を導入し、生成分子の内部状態について極めて信頼度の高い情報を得ることを可能とした。さらに、この方法を用いて高層大気中の気相反応として、また大気汚染との関連の深い気相反応に関する多くの新しい知見を得ることができた。よって本研究は理学博士の学位論文として十分価値あるものと認める。