

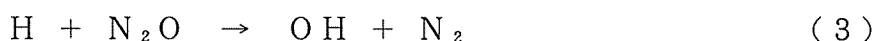
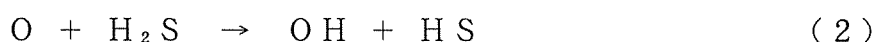
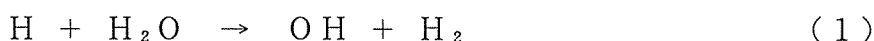
氏名	本田 数博
学位（専攻分野）	博士（理学）
学位記番号	総研大甲第37号
学位授与の日付	平成4年 9月28日
学位授与の要件	数物科学研究科 機能分子科学専攻 学位規則第4条第1項該当
学位論文題目	Study on Bimolecular Chemical Reactions under the Bulk and Reactant-pair Conditions
論文審査委員	主査 教授 諸熊 奎治 教授 花崎 一郎 教授 斎藤 修二 助教授 正 昌 宏 祐 助教授 住 谷 實（静岡理科大学）



## 論文内容の要旨

(序論)

本学位論文においてOH基を生成する次の3つの素反応、

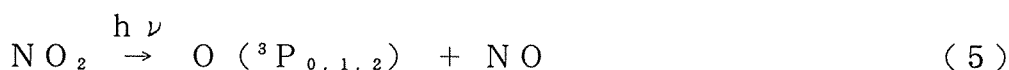
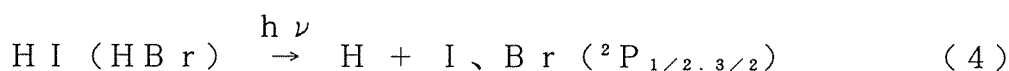


について研究を行った。これらは燃焼反応及び大気圏光化学反応中の重要な素反応であり、反応動力学的にも非常に興味を持たれる。

本研究において私は、反応体の初期条件(並進エネルギー・反応の配向)を規定した反応により生成されたOH基の初期回転状態分布をLIF(レーザー誘起蛍光)法により決定し、十分に知られた分光データを基に反応機構を明らかにした。特に反応体の並進エネルギーの変化とともにこれらの反応により生成されるOH基の内部状態分布がどのように変化するかは、本学位論文において中心課題の一つである。

(実験及び解析)

水素及び酸素原子は、ハロゲン化水素(HI、HBr)及び二酸化窒素(NO<sub>2</sub>)の光解離、



により生成した。レーザー(紫外)光を用いたこれらの過程により生成された水素及び酸素原子は、並進エネルギーを規定することができる。

H+H<sub>2</sub>O及びO+H<sub>2</sub>S二分子反応は、bulk条件下で研究を行った。また、H+N<sub>2</sub>O及びH+H<sub>2</sub>O二分子反応は、reactant-pair条件下で研究を行った。ここで、reactant-pair条件下での二分子反応とは、超音速分子線中に生成されるファンデルワース(水素結合)分子を前駆体とした光化学反応であり対応するbulk条件の反応と比較し、衝突径数・反

応の配向が規定され、化学反応の機構を詳細に研究する上で有効であると期待される。

反応により生成されたOH基は、プローブ光レーザー（306-323 nm波長帯）により電子励起状態に励起し、それからの蛍光を光電子増倍管で検出し、OH基の振動・回転状態を決定した。得られたLIFスペクトルよりOH基の内部状態分布・ $\Lambda$ -二重項あるいはスピン-軌道状態に対し有益な情報が得られた。

### （実験結果及び議論）

#### 1) H + H<sub>2</sub>O 二分子反応

bulk条件下におけるH + H<sub>2</sub>O二分子反応は、HI及びH<sub>2</sub>Oの混合系（Total 60 m Torr）に266 nm光（Nd:YAGレーザー4倍波）を照射して反応を起こした。反応生成物OH（V" = 0）の初期回転状態分布は、ボルツマン分布を示し、回転温度は、A'及びA"  $\Lambda$ -二重項成分に対し800 K及び500 Kと見積もることができた。これらの温度は、反応のエネルギーが生成物の各内部自由度に対し統計的に分布された場合に期待される温度よりも低いことが明らかになった。反応の機構を明らかにするため同じポテンシャル面で反応が進行すると期待されるH + D<sub>2</sub>O反応についても同様な測定を行った。もし、この反応が長寿命の中間体を經由するならば、OH及びOD両方のLIFスペクトルが観測されると期待される。実験結果は、ODのLIFシグナルのみが観測され、このことよりH + H<sub>2</sub>O反応は、ホットな水素がH<sub>2</sub>O分子中の片方の水素を直接引き抜く反応であることが明らかになった。この反応において振動励起状態（V" = 1）のOHのLIFスペクトルは観測されなかった。このことは、O-Hの結合距離が反応の間殆ど変化していないことを意味している。すなわち生成物OHの振動状態に関して"スペクテーター"モデルで説明することができる。 $\Lambda$ -二重項成分については著しく非統計的分布を示し、A'成分のOH基が優先的に生成されていることが判った。一方、スピン-軌道成分については統計的な分布を示した。OHの回転分布が水素の並進エネルギーに依存するかどうか明らかにするために Wolfrum 達によるHBrの193 nm光解離による実験結果等と比較した。その結果、反応生成物OH

基の回転状態分布は、水素原子の並進エネルギーに依存しないことが明らかになった。

HBr・H<sub>2</sub>Oクラスターに193nm ArFエキシマーレーザー光を照射することによる reactant-pair 条件下での反応についても研究を行った。HBr 中の水素原子は、H<sub>2</sub>O 分子中の酸素原子と結合しているためこれを前駆体とした光化学反応は、bulk 条件下での直接引き抜き反応に対し不利な配向を与える。しかし、クラスター内反応で生成されたと思われる OH の LIF スペクトルが測定された。反応は、分子線中でのファンデルワース分子間の変角振動との結合のため起こると考えられる。

## 2) O + H<sub>2</sub>S 二分子反応

bulk 条件における O + H<sub>2</sub>S 二分子反応は、NO<sub>2</sub> と H<sub>2</sub>S の混合系 (Total 10 - 20 mTorr) に Nd:YAG レーザー 3 倍波である 355 nm 光を照射することにより行った。反応生成物 OH (V" = 0) の初期回転状態分布は、ボルツマン分布を示し、回転温度は、A' 及び A"  $\Lambda$ -二重項成分に対し 370 K 及び 260 K と低い温度を示し、それらは反応エネルギーの 4% 及び 3% に相当した。これらはエネルギーの非統計的分配を示しておりこれから反応は直接酸素原子が水素を引き抜く機構の可能性を示唆した。また OH の回転温度が低いのは、遷移状態において O-H-S が直線型に近い構造を持つためと考えられる。この反応において OH は、新しく "ボンド" を作ることによって生じるにも関わらず  $\Lambda$ -二重項成分については、非統計的分布を示し、A' 成分の OH が優先的に生成されていることが明らかになった。

## 3) H + N<sub>2</sub>O 二分子反応

超音速分子線中に生成された HI・N<sub>2</sub>O クラスターに 248 nm KrF エキシマーレーザー光を照射することによる reactant-pair 条件下での反応について研究を行った。得られた OH の回転分布は 2 つのボルツマン分布を仮定すると回転温度が、600 K、3800 K と見積もることができた。得られた二つの回転温度の比は、6.3 となり、鞍点での二つの水素原子の余剰並進エネルギーの比 6.1 とよい一致を示した。つまりボルツマン分布は、直接引

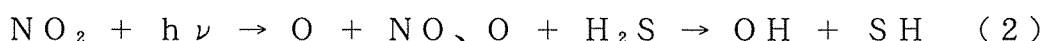
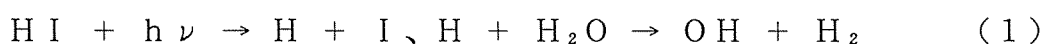
き抜き反応機構を与える  $\text{NNO} \cdots \text{HI}$  異性体のみを仮定し  $\text{HI}$  の  $248 \text{ nm}$  光解離で生じる水素原子の二つのチャンネルからの寄与を考慮するとうまく実験結果を説明できる。 $\text{OH}$  の二つの回転温度は、反応エネルギーの  $7\%$  および  $1\%$  に相当しエネルギーの非統計的分布を示している。これはこの反応が”直接引き抜き”の機構により起こることを示唆している。

(まとめ及び課題)

化学反応の機構を微視的な立場からより詳細に解明するためには反応の初期条件を規定した反応系について全生成物の状態分布(回転・振動・並進)を詳細に知る必要がある。本学位論文においては、 $\text{LIF}$ 法を用いた $\text{OH}$ の内部状態分布の決定のみを行い、反応生成物の内部状態について有益な情報を得た。今後の課題としては、ドップラー分光法あるいは多光子イオン化法等を用いて他の反応生成物の内部状態分布の決定を行う必要がある。また  $\text{reactant-pair}$  条件下での二分子反応の研究においては、 $\text{IR}$  およびマイクロ波分光法によりクラスターの構造を実験により決定することは、特に重要であると思われる。

## 論文の審査結果の要旨

本論文はOHラジカルを生成する2分子反応について、フロー・セルを用いた「バルク」条件の反応、および超音速ジェット中に生成したコンプレックスを出発物質とする「反応対」条件下で実験を行い、LIF（レーザー誘起蛍光）法によりOHラジカルの回転状態分布、スピン-起動分裂成分、ラムダ2重項への分布比を詳しく測定して反応機構を論じたものである。扱われた反応はバルク条件で、



の2種、また、「反応対」条件で、



の2種である。

いずれの反応系についても、OHの回転分布についてきちんとした測定、解析を行い、反応機構について可能な限り詳細な議論が行われている。特に、(1)の反応についてはD<sub>2</sub>Oを用いた実験をも行い、H<sub>2</sub>Oと比較することにより、この反応が中間体を経ない、直接引き抜き型の反応であることを明らかにした点は高く評価される。また、回転温度が比較的低く、H原子の並進エネルギーに依存しないことを見だし、H<sub>2</sub>Oのbendingモードの寄与を考察した。一方、(2)の反応における異常に低い回転温度はO原子がS-H結合に対し共線的に衝突するためであると解釈された。また、(4)について見いだされた2種のボルツマン分布はBr原子のスピン-軌道状態によって生ずる2種のH原子並進エネルギーによるものと結論した。これらの内容を検討した結果、本論文は学位論文として十分な内容をもったものであると判断された。また本論文は英語で書かれており、英語の実力も十分であると判断された。