

学位論文題名

Inelastic and Reactive Collision
Dynamics of O (1D) Atoms with
Rare-gas Atoms and Small Molecules

(O (1D) 原子と希ガス原子、簡単な分子との非弾性
および反応性衝突ダイナミックス)

学位論文内容の要旨

原子、分子の非弾性および反応性衝突ダイナミックスの研究は、反応物理化学の基礎として非常に重要である。しかしながら、水素、酸素、塩素等の軽原子の衝突過程で生成する原子および分子の多くはその光吸収が真空紫外領域にあり、従来の分光学的手法ではこれらの生成物を高感度に検出することは困難であったため、衝突ダイナミックスの研究は最近になって始まったといえる。本研究では、真空紫外レーザー誘起蛍光法によって生成物原子、分子を高感度に検出し、衝突ダイナミックスの解明をおこなった。

O(1D)原子は成層圏での大気光化学反応における最も重要な活性種である。本研究では、a) O(1D)と希ガス原子、簡単な分子との衝突におけるO(1D)のO(3P_j)への電子エネルギー緩和過程、b) O(3P_j)と希ガス原子、簡単な分子との衝突における微細構造準位の緩和過程、c) O(1D)とCO分子との衝突におけるCOの振動、回転励起過程、d) O(1D)とアルカン、塩化アルキルおよびメタノールとの反応性衝突のダイナミックスを、生成物原子の並進エネルギー、微細構造分布、同位体分岐比、生成物分子の振動、回転状態分布を測定することにより研究した。

本論文は8章から構成される。

第1章では、O(1D)原子の関与する反応について、従来おこなわれてきた研究をまとめた。次いで、非弾性、反応性衝突過程における余剰エネルギー分配の選択性について説明し、エネルギー分配に関する統計論と衝突ダイナミックスとの関係を示した。

第2章では、レーザー誘起蛍光法の原理、四波混合法による波長可変真空紫外レ-

ザー光の発生について述べた。次いで、本研究でおこなった実験について説明した。

第3章では、 $O(^1D)$ と希ガス原子、簡単な分子との衝突における $O(^1D)$ の電子エネルギー緩和の研究について述べた。Kr、Xe、 N_2 、CO、 CO_2 、 CF_3H との衝突で生成した $O(^3P_j)$ の並進エネルギーと微細構造分布を測定し、衝突における余剰エネルギー分配、衝突コンプレックス分子の電子状態ポテンシャルの断熱性について調べた。 $O(^1D)$ から生成する $O(^3P_j)$ の初期微細構造分布を、一重項ポテンシャルから三重項ポテンシャルに移るとき過程と、三重項ポテンシャルにおける非断熱遷移の確率によって説明した。 $O(^3P_j)$ のドップラー分光測定から、電子エネルギーが並進および衝突分子の内部エネルギーへ分配される割合を求めたところ、 N_2 とCOの場合には30%程度が分子の内部エネルギーに分配されることがわかった。

第4章では、 $O(^3P_j)$ と希ガス原子、簡単な分子との衝突における並進エネルギーと微細構造準位の緩和の研究について述べた。He、Kr、Xe、 N_2 、 CO_2 との衝突による $O(^3P_j)$ の並進エネルギーと微細構造分布の時間変化を測定し、各々の緩和過程の断面積を求めた。並進エネルギー緩和の断面積は、剛体球衝突モデルを用いたモンテ・カルロ計算によって求め、 $O(^3P_j)$ の微細構造準位緩和の断面積は個別釣り合いの原理を仮定して求めた。衝突相手がKrの場合の微細構造準位の緩和断面積は、Xeの場合よりも大きく、この結果は非断熱遷移の行列要素の計算結果の傾向と一致した。並進エネルギー緩和の断面積は微細構造緩和の断面積とくらべて一桁程度大きい値であった。

第5章では、 $O(^1D)$ とCO分子との衝突におけるCOの励起に関する研究について述べた。光分解で生成した高速 $O(^1D)$ との衝突で励起されたCO分子の振動、回転状態の分布を測定し、古典トラジェクトリー計算の結果と比較した。その結果、COの回転状態分布は異なる2種の非弾性衝突-一重項ポテンシャルのみが関与する断熱衝突と、一重項、三重項の両方のポテンシャルが関与する非断熱衝突-の寄与によって説明できた。COの振動状態分布から、 $O(^1D)$ の電子エネルギーのうち非断熱衝突によって30%がCOの内部エネルギーに分配されていることが確認され、第3章における実験結果と一致した。

第6章では、 $O(^1D)$ とアルカン、塩化アルキルとの反応性衝突における水素原子生成過程のダイナミックスの研究について述べた。 $O(^1D)$ と部分的に重水素置換したプロパン、2-クロロプロパンとの反応で生成するHおよびD原子の同位体分岐比はほぼ統計的であり、反応における部位選択性は見られなかった。 $O(^1D)$ とメタン、エタン、プロパンとの反応で生成したH原子のドップラー波形の解析から、反応の余剰エネルギーのうち生成物の並進エネルギーとして放出される割合を求めた。生成物の並進エ

エネルギーとして分配される割合はアルカンの大きさによらず、ほぼ一定であることがわかった。また、これらの反応の反応速度定数を求め、さらに、全反応過程に対してH原子を生成する過程の分岐比を求めた。

第7章では、 $O(^1D)$ と重水素置換したメタノール CH_3OD 、 CD_3OH との反応性衝突における水素原子生成過程のダイナミックスの研究について述べた。生成物HおよびD原子の同位体分岐比から、 $O(^1D)$ が選択的にC-H結合に入り込み、新しくできたO-H結合が引き続いて切れるという反応機構を提唱した。また、反応の反応速度定数を求め、さらに、全反応過程に対してH原子を生成する過程の分岐比を求めた。

以上、 $O(^1D)$ と希ガス、簡単な分子との非弾性および反応性衝突ダイナミックスの研究を、生成物の量子状態選択的な高感度レーザー分光法を用いておこない、衝突過程における電子状態ポテンシャル間の相互作用、エネルギー分配、さらに反応の機構について解明した。

学位論文審査の要旨

主 査 教 授 川 崎 昌 博

副 査 教 授 喜 多 村 昇

副 査 教 授 小 中 重 弘

学位論文題名

Inelastic and Reactive Collision Dynamics of O (1D) Atoms with Rare-gas Atoms and Small Molecules

(O (1D) 原子と希ガス原子、簡単な分子との非弾性
および反応性衝突ダイナミックス)

原子、分子の非弾性および反応性衝突ダイナミックスの研究は、反応物理化学の基礎として非常に重要である。しかしながら、水素、酸素、塩素等の軽原子の衝突過程で生成する原子および分子の多くはその光吸収が真空紫外領域にあり、従来の分光学的手法ではこれらの生成物を高感度に検出することは難しく、衝突ダイナミックスの研究は最近になって始まったといえる。申請者は真空紫外レーザー誘起蛍光法によって生成物原子、分子を高感度に検出し、成層圏での大気光化学反応における最も重要な活性種であるO(1D)原子と、希ガス原子あるいは簡単な分子との衝突ダイナミックスを、生成物原子の並進エネルギー、微細構造分布、同位体分岐比、生成物分子の振動、回転状態分布を測定することにより研究した。研究成果は以下に要約される。

(1) O(1D)とKr、Xe、N₂、CO、CO₂、CF₃Hとの衝突におけるO(1D)の電子エネルギー緩和を研究した。衝突で生成したO(3P_1)の並進エネルギーと微細構造分布を測定し、衝突におけるエネルギー分配、衝突中間体分子のポテンシャルの断熱性を調べた。O(3P_1)の微細構造分布を一重項ポテンシャルから三重項ポテンシャルに移る過程と、三重項ポテンシャルにおける非断熱遷移の確率によって説明した。衝突相手がN₂とCOの場合には30%程度が分子の内部エネルギーに分配されることがわかった。

(2) O(3P_1)とHe、Kr、Xe、N₂、CO₂との衝突における並進エネルギーと微細構造準

位の緩和を研究した。衝突による $O(^3P_1)$ の並進エネルギーと微細構造分布の時間変化を測定し、各々の緩和過程の断面積を求めた。衝突相手がKrの場合の微細構造単位の緩和断面積は、Xeの場合よりも大きく、この結果は非断熱遷移の行列要素の計算結果の傾向と一致した。並進エネルギー緩和の断面積は微細構造緩和の断面積とくらべて一桁程度大きい値であった。

(3) $O(^1D)$ とCOとの衝突におけるCOの励起を研究した。光分解で生成した高速 $O(^1D)$ との衝突で励起されたCOの振動、回転分布を測定し、トラジェクトリー計算の結果と比較した。COの回転分布は、一重項ポテンシャルのみが関与する断熱衝突と、一重項、三重項の両方のポテンシャルが関与する非断熱衝突によって説明した。COの振動分布から、非断熱衝突によって余剰エネルギーの30%がCOの内部エネルギーに分配されていることがわかり、(1)の結果と一致した。

(4) $O(^1D)$ とアルカン、塩化アルキルとの反応におけるH原子生成過程のダイナミックスを研究した。 $O(^1D)$ とアルカンとの反応で生成したH原子のドップラー波形の解析から、生成物の並進エネルギーとして分配される割合はアルカンの大きさによらないことがわかった。また、全反応過程に対してH原子を生成する過程の分岐比を求めた。

(5) $O(^1D)$ と CH_3OD 、 CD_3OH との反応におけるH原子生成過程のダイナミックスを研究した。生成物HおよびD原子の同位体分岐比から、 $O(^1D)$ が選択的にC-H結合に挿入し、新しくできたO-H結合が引き続いて切れるという反応機構を提唱した。また、全反応過程に対してH原子を生成する過程の分岐比を求めた。

以上、申請者は $O(^1D)$ と希ガス、簡単な分子との非弾性および反応性衝突ダイナミックスを研究し、衝突過程におけるポテンシャル間の相互作用、エネルギー分配、反応の機構を解明した。これらの研究成果はいずれも権威ある国際学術誌に発表され、原子、分子の衝突過程に関する今後の研究発展に大きく貢献するものと考えられる。従って、審査員一同は申請者が博士(理学)の学位に十分な資格を有するものと認めた。