

Molecular Reaction Dynamics of Oxygen and Sulfur Atoms in the Singlet Excited State

（励起一重項状態の酸素および硫黄原子の反応ダイナミックス）

学位論文内容の要旨

This thesis focused on the two following topics:

A) Vibrational and rotational energy distribution of ClO produced in reactions of $O(^1D)$ atoms with HCl, CCl_4 and chlorofluoromethanes (CFCs): The importance of the ClO that plays the central catalytic role in destruction of ozone in the stratosphere inspired the laser-induced fluorescence (LIF) detection of ClO radicals using the $C^2\Sigma^- - X^2\Pi$ transition with a vacuum-ultraviolet (VUV) laser. In addition to the detection, the nascent rovibrational states distribution of ClO radicals produced from the $ClO(C^2\Sigma^- - X^2\Pi)$ transition in reactions of $O(^1D)$ with HCl, CCl_4 , $CFCl_3$, CF_2Cl_2 , and CF_3Cl were measured by the same technique. The reactant $O(^1D)$ atoms were produced by the photodissociation of O_3 at 248 nm. The VUV laser light of 167–180 nm that used as a probe for the detection of ClO were generated by four-wave mixing with Xe gas.

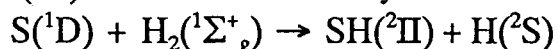
From the simulation that assumed the Boltzmann distribution, rotational temperatures of ClO ($X^2\Pi_{3/2}$, $v=0$ and 1) were found 900–1000 K for CFCs and 2050 K ($v=0$), 1770 K ($v=1$) for HCl. The rotational distribution for the $O(^1D)+HCl$ system was interpreted by the orbital-to-rotational angular momentum transfer mechanism. By using the phase space theory (PST) the rotational distribution of the ClO products were analyzed. Due to the appearance of some unknown emission lines in case of the O_3 and CCl_4 gas mixture with the irradiation of 248 nm laser light only, rotational distribution for the reaction of $O(^1D)+CCl_4$ could not be measured.

Vibrational level populations of the $ClO(v=0-3)$ products were inverted for CCl_4 and CFCs but not for HCl. Vibrational excitations in the $v=0-3$ levels are higher for the reactions of CCl_4 and CFCs were attributed with the larger available energies. In order to measure the extent of vibrational excitation surprisal analysis were performed. The plots gave linear lines with the surprisal

parameters λ_v of large minus values (-15 , -10) for CCl_4 , CFCs and a small value (-0.6) for HCl . These results suggested that the reactions of $\text{O}(^1\text{D})$ with CCl_4 and CFCs were proceeded via an abstraction mechanism and not via an insertion /decomposition mechanism. In this mechanism, the C–Cl bond would ruptured and releasing the exoergicity occurred while the $\text{O}(^1\text{D})$ atom approaching the reactant. This resulting the vibrational excitation in the product ClO , while the rotation of ClO were not excited.

B) Dynamics of the reaction $\text{S}(^1\text{D}) + \text{HD}$, H_2 , and D_2 : Isotopic branching ratios and translational energy release:

The reaction of $\text{S}(^1\text{D})$ in the electronically excited state with hydrogen



has drawn much attention for many years because this system provides several interesting features in studying the reaction dynamics. A particular aspect of the various reactions involving $\text{S}(^1\text{D})$ atom is the mode of attack on the diatomic substrate, which is characterized by a deep potential well associated with the lowest singlet state $\text{H}_2\text{S}(\text{X}^1\text{A}')$ of the three atom system. Details dynamical behavior of the $\text{S}(^1\text{D}) + \text{H}_2$ system is still ambiguous. In order to explain the dynamics of $\text{S}(^1\text{D})$ in reaction with molecular hydrogen and its isotopic analogs, the branching ratios of the different product channels were measured at a low collision energy (1.1 – 1.3 kcal/mol) using a LIF technique at VUV region. In addition to the measurement of isotopic branching ratios, Doppler profiles of H and D atoms provided the average kinetic energies and the angular distributions. $\text{S}(^1\text{D})$ were generated from the photodissociation of CS_2 at 193 nm wavelength of light from an ArF excimer.

The experimentally obtained $[\text{H}]/[\text{D}]$ ratios are slightly less than unity which were reasonably agreed with the statistical theory. For both product channels H and D, the transitional energies released were almost same (4.3 kcal/mol). Velocity distribution for the H and D atoms were found to be isotropic in the laboratory frame. The measured branching ratio and translational energy release suggested that the reaction was proceeded via a long-live complex HSD^* formed by insertion with an internal excitation 98.6 kcal/mol. A large part of that internal energy contributed to the high amplitude of the bending motion of the complex inversion. It implicated that the excess energy in this reaction were randomized completely and followed the statistical energy partition rule.

学位論文審査の要旨

主 査 教 授 川 崎 昌 博

副 査 教 授 竹 村 健

副 査 助 教 授 松 見 豊

学 位 論 文 題 名

Molecular Reaction Dynamics of Oxygen and Sulfur Atoms in the Singlet Excited State

(励起一重項状態の酸素および硫黄原子の反応ダイナミックス)

本論文は、励起一重項状態にある酸素原子および硫黄原子の反応ダイナミックスについて書かれており、その内容は要すると次の2点である。

1) HCl 、 CCl_4 、クロロフルオロメタン (CFCs) と $\text{O}(^1\text{D})$ 原子の反応で生成する ClO の振動および回転エネルギー分布：

HCl 、 CCl_4 、 CFC_3 、 CF_2Cl_2 、 CF_3Cl と $\text{O}(^1\text{D})$ 原子の反応で生成する ClO ($X^2\Pi$) ラジカルを、 ClO ($C^2\Sigma - X^2\Pi$) 遷移を利用して真空紫外レーザー誘起蛍光法 (VUV-LIF法) により検出し、反応直後の生成 ClO ラジカル回転振動状態分布を測定した。反応する酸素原子 $\text{O}(^1\text{D})$ は 248nm による O_3 の光分解で生成した。四光波混合で生成した 167~180nm の真空紫外レーザー光を用いて ClO ラジカルを検出し、反応で生成した ClO ($X^2\Pi_{3/2}$, $v=0, 1$) の回転振動分布を求めた。 ClO の回転温度は、 $\text{O}(^1\text{D}) + \text{CCl}_4$ 、 CFC_3 、 CF_2Cl_2 、 CF_3Cl では 1000K ($v=0, 1$)、 $\text{O}(^1\text{D}) + \text{HCl}$ では 2050K ($v=0$)、1770K ($v=1$) であった。 $\text{O}(^1\text{D}) + \text{HCl}$ 反応系での ClO の回転分布を、統計理論と軌道一回転角運動量移行機構により説明した。分布反応生成 ClO の振動準位の分布は、 CCl_4 、CFCs と $\text{O}(^1\text{D})$ の反応では反転分布しており、 HCl の反応では反転分布していないことを見出した。 $\text{O}(^1\text{D})$ と CCl_4 、CFCs との反応で生成する ClO が著しく振動励起されているのは、反応の余剰エネルギーが大きいためである。振動励起の程度を調べるため、統計理論とのずれの解析を行なった。このずれの指標である λ_{vib} の直線の傾き λ_{vib} は CCl_4 や CFCs では -15~-10 であり、 HCl では -0.6 であった。これらの実験結果は、 CCl_4 、CFCs と $\text{O}(^1\text{D})$ の反応は引き抜き機構で進行し、挿入/分解機構ではないことを示している。この機構では $\text{O}(^1\text{D})$ が近づくと同時に C-Cl 結合が切れ反応エネルギーが放出されるので生成する ClO の振動が励起され回転は励起されない。

2) $S(^1D) + HD$ 、 H_2 および D_2 の反応ダイナミクス：同位体分岐比と並進エネルギー放出

電子励起した硫黄原子 $S(^1D)$ と水素分子との反応 $S(^1D) + H_2(^1\Sigma_g^+) \rightarrow SH(^2\Pi) + H(^2S)$ は、反応ダイナミクスを研究する上で、重要な反応である。 $S(^1D)$ と水素分子とで安定な H_2S 分子(X^1A')状態を形成する深いポテンシャル上で反応が進行する。 $S(^1D)$ と H_2 、 HD 、 D_2 の反応で生成する H 、 D 原子を真空紫外レーザー誘起蛍光法で検出した。反応生成 H 、 D 原子のドップラー波形の測定より反応の並進エネルギー放出を求めた。また、 $S(^1D) + HD$ の反応で H/D 生成比を測定することにより、 $S(^1D) + HD \rightarrow H + SD$ 、 $D + SH$ の反応分岐比を求めた。反応に用いる $S(^1D)$ は、193nmによる CS_2 の光分解で生成した。これらの実験結果により、 $S(^1D)$ と H_2 、 HD 、 D_2 の反応機構を考察した。 $S(^1D) + HD$ の反応では生成物の $[H]/[D]$ 比は1よりわずかに小さく、これは統計理論による予測値と一致する。 $S(^1D) + HD$ で生成する H 、 D 原子の並進エネルギーはほとんど同じで、反応の並進エネルギー放出は4.3kcal/molである。 H 、 D の飛行方向の異方性はなかった。測定された H/D 分岐比ならびに並進エネルギー分布はこの反応が、挿入過程により長寿命の HSD^* 中間体を形成することを示している。 $O(^1D) + HD$ 、 D_2 、 H_2 の反応結果と比較検討し HSD^* 中間体においては、ほとんどの内部エネルギーが変角振動として存在し、反応の余剰エネルギーは生成物のあらゆる自由度に統計的に分配されていることを見出した。

上記以上の反応機構の研究は、大気化学反応における電子励起原子の役割をさらに解明するのに大きく役立つ。

審査委員一同は、これらの成果を高く評価し、また研究者として誠実かつ熱心であり、大学院課程における研鑽や単位取得なども併せ、申請者が博士(地球環境科学)の学位を受けるのに十分な資格を有するものと判定した。