

氏名	赤木 浩
学位(専攻分野)	博士(理学)
学位記番号	理博第2060号
学位授与の日付	平成11年3月23日
学位授与の要件	学位規則第4条第1項該当
研究科・専攻	理学研究科化学専攻
学位論文題目	Dynamics and energy partitioning in bimolecular reactions: Four-atomic reactions characterized by a well on the potential-energy surface (気相二分子反応のダイナミクスとエネルギー分配: ポテンシャルエネルギー曲面上に井戸を有する四原子反応)
	(主査)
論文調査委員	教授 梶本興亜 教授 廣田 襄 教授 鷲田伸明

### 論 文 内 容 の 要 旨

化学反応の研究では、生成物の状態分布を測定することにより、反応のポテンシャルエネルギー曲面 (PES) 上での原子の動きについての情報を引き出そうとする試みが四半世紀にわたって行われてきた。エネルギー曲面上で反応座標に沿って障壁がある場合については、Polanyiの有名な研究があり、PES上での障壁の位置によって、生成物の振動が励起するか、もしくは並進が励起するかを予測できることが示されている。しかし、障壁のないPESについての定説はなく、井戸の深い場合には中間体の寿命が長いために統計的なエネルギー分布が得られると予測されてきた。最近、このようなPESを持った反応の生成物エネルギー状態についてのデータがいくつか発表され、必ずしも単純な予測が当たらないことが分かってきた。

本論文では、障壁のないPESを持つ4原子分子反応について、生成物エネルギー状態分布を測定し、このエネルギー分配を支配する要因が何であるかを明らかにした。論文は4章より構成されている。第1章では、上述のような研究の背景を述べ、本論文の具体的な目標を設定している。即ち、PESが深い井戸を持つとされる $^{18}\text{O}(^1\text{D}) + \text{H}_2^{16}\text{O} \rightarrow ^{18}\text{OH} + ^{16}\text{OH}$ の生成物のエネルギー状態分布が、長寿命中間体の存在によって統計的エネルギー分配になるとの予想に反して非統計的となっていることを指摘し、これを理解するための考え方を提案することを目標とかがけている。第2章では、第1章で取り上げた反応と類似の、同一化学種を生成する反応、 $\text{O}(^1\text{D}) + \text{N}_2\text{O} \rightarrow \text{NO} + \text{NO}$ 、を取り上げ、NOのエネルギー状態分布を測定している。結果はOHの場合と異なり、かなり統計的な振動エネルギー状態分布が得られた。第3章ではさらに詳しい情報を得るために、同位体を用いて $^{18}\text{O}(^1\text{D}) + \text{N}_2^{16}\text{O} \rightarrow \text{N}^{18}\text{O} + \text{N}^{16}\text{O}$ の反応における2種のNOを分けて測定を行っている。その結果、 $\text{N}^{18}\text{O}$ と $\text{N}^{16}\text{O}$ のエネルギー状態分布に差はあるものの、統計的な分布にかなり近いことを見いだした。この反応のPES上の井戸は極めて浅く、中間体の寿命は非常に短いと予想されるにもかかわらず、生成物のエネルギー状態分布がかなり統計的であることは、第1章で述べている反応と大きな対照をなしている。すなわち、中間体の寿命のみがエネルギー状態分布を決める要因ではないことが示されている。ついで、真に重要な因子は反応系を構成する原子の質量の組み合わせであることを示唆し、その本質は、衝突中間体における「振動エネルギー再分配 (IVR)」を基礎として考えることによって理解できることを述べている。即ち、水素原子を含まない重原子系では、振動の状態密度と振動-振動モード間カップリングが大きくなり、フェルミの黄金律から推定されるIVRが圧倒的に早くなると理由付けをしている。

第4章では、第3章での推定を強化するために、類似のPESを持つ反応の生成物NOについて生成物エネルギー状態分布を決定している。結果は、予想通りかなりのエネルギーがNOに流れていた。前章よりも定量的な議論を展開するために、3つの反応系 $^{18}\text{O}(^1\text{D}) + \text{H}_2^{16}\text{O}$ 、 $^{18}\text{O}(^1\text{D}) + \text{N}_2^{16}\text{O}$ 、 $\text{S}(^1\text{D}) + \text{N}_2^{18}\text{O}$ について、調和振動子近似の下で反応中間体における振動状態密度と振動モード間の運動量カップリングの大きさを求めIVRの速さが $^{18}\text{O}(^1\text{D}) + \text{H}_2^{16}\text{O} \ll \text{S}(^1\text{D}) + \text{N}_2^{18}\text{O} < \text{O}(^1\text{D}) + \text{N}_2^{16}\text{O}$ となることを示した。さらに、IVRの速さをコヒーレント励起された振動準位からの時間発展としてとらえ、その速

さが $^{18}\text{O}(^1\text{D}) + \text{H}_2^{16}\text{O}$ では非常に遅いことを示している。

以上のように本研究では、障壁のないPESを持つ4原子反応の生成物エネルギー状態分布を決める因子は、PES上の井戸の深さではなく、反応系における原子の質量の組み合わせであることを示し、これが一般的な原則として成立することを確立した。

## 論文審査の結果の要旨

化学反応の研究では、静的な反応性の研究と、分子衝突やエネルギー移動をあらわに考える動的な（ダイナミクス）の研究とがある。ダイナミクスの研究においては、反応のポテンシャルエネルギー曲面（PES）上での原子の動きに関する情報を実験的に得るために、反応生成物のエネルギー状態分布やその異方性を測定する。これまでに、生成物エネルギー状態分布に関する実験結果とPESの形状を具体的に結びつけた有名な仕事としてPolanyiによる「反応座標に沿った障壁の位置」に関する法則がある。しかし、障壁のないPESにおける生成物エネルギー状態分布についての統一的な法則は提出されてこなかった。唯一の単純な考え方として、PES上に深い井戸を持つ場合には、反応中間体の寿命が長くなるために十分に統計的なエネルギー分布が出現するであろうと予想されてきたが、障壁のないPESを持つ反応のエネルギー状態分布が測定されるにつれ、この様な単純な原則が当てはまらないことが解ってきた。

本研究では、まずこれまでに報告されている実験結果を俯瞰し、エネルギー分布を決める要因は質量効果であるとの予測を立てている。即ち、PESの形状そのものよりも、反応系を構成する原子が質量の軽い水素を含んでいるかどうかによって、エネルギー状態分布が決められると予想した。そして、実験的・理論的にこれを実証することを研究の目標として掲げている。

実験的に質量効果を示すために、質量の大きな組合せを持つ $^{18}\text{O}(^1\text{D}) + \text{N}_2^{16}\text{O} \rightarrow \text{N}^{18}\text{O} + \text{N}^{16}\text{O}$ を選んで $\text{N}^{18}\text{O}$ と $\text{N}^{16}\text{O}$ の振動エネルギー分布を測定した。この反応は、非統計的なエネルギー状態分布を示すことが知られている $^{18}\text{O}(^1\text{D}) + \text{H}_2^{16}\text{O} \rightarrow ^{18}\text{OH} + ^{16}\text{OH}$ と好対照をなす。エネルギー分配が統計的であるなら2つの生成物の振動エネルギー分布は等しく、非統計的であれば全く異なるはずである。しかも、PES上での井戸の深さ（反応中間体の安定性）は $^{18}\text{O}(^1\text{D}) + \text{N}_2^{16}\text{O}$ ではきわめて浅い。結果は、井戸の浅い $^{18}\text{O}(^1\text{D}) + \text{N}_2^{16}\text{O}$ 反応のエネルギー分布の方が、井戸の深い $^{18}\text{O}(^1\text{D}) + \text{H}_2^{16}\text{O}$ よりも統計的であることが解り、質量効果が実証された。さらに、もう一例として、PESの井戸が浅く重い原子で構成される $\text{S}(^1\text{D}) + \text{N}_2\text{O} \rightarrow \text{NS} + \text{NO}$ 反応を調べ、これもかなり統計的なエネルギー状態分布であることを示した。

この様な実験的検証に加えて、反応中間体内部での振動エネルギー再分配（IVR）の速度を調和振動子近似で計算し、質量効果が、重い原子による低振動数振動に由来する状態密度の増加と、振動モード間の運動量カップリングに帰着できることを証明した。また、エネルギー状態分布を支配するIVRの達成は、IVRの速さと中間体の寿命の積に比例するので、上記のモデルに従って実際のIVR速度と寿命を計算し、ポテンシャル井戸の深さに支配される「寿命」よりも、質量効果に支配される「IVR速度」がより重要な因子であることを示した。

これらの成果は、英国化学界の物理化学雑誌Faraday Transactionにすでに発表され、さらに、2報の論文として、アメリカ物理学会誌J. Chem. Phys. から出版されることになっている。

審査委員会では、本論文が化学反応ダイナミクスと生成物のエネルギー状態分布との相関に関する新しい概念を提出したことを評価し、博士（理学）の学位論文として価値あるものと認められた。さらに、本論文に報告されている研究業績を中心に、これに関連した研究分野について口頭試問を行った結果、合格と認めた。