

相馬純吉

この点では rapid scan 法が有効である。

NMR は一般に測定時間が ESR よりさらに長いので化学反応の研究には適当な実験手段ではない。しかし、最近、化学反応途中の遊離基の常磁性に由来する NMR の polarization が観測された。この現象は Chemically Induced Dynamic Nuclear Polarization (CIDNP) と呼ばえ、この現象を利用すれば反応の Precursor である遊離基についての情報が NMR の観測より得られるので、化学反応についての貴重な知見を得ることができる。しかし、本講演においては CIDNP についての詳細は省略した。

次に磁場共鳴の一方法であるイオンサイクロトロン共鳴 (Ion Cyclotron Resonance, ICR) を紹介し、気体中のイオン-分子反応に対する応用について述べた。ICR は一種の高感度の質量分析計として利用され、これだけでもイオン-分子反応に種々の応用が可能である。さらに、ICR 二重共鳴 (ICDR) を利用すれば気体内イオン-分子反応のそれぞれの素反応について反応イオンと生成イオンとの関連を直接に確認することができるので、イオン-分子反応について貴重な直接的知見を提供する。反応イオンのエネルギーを変化させ、イオン-分子反応を ICDR で観測することにより、その反応速度のエネルギー依存性を実験的にきめることが可能であり、その結果、多くのイオン-分子反応においてはこの速度定数はエネルギーに依存することが認められた。一方、点電荷と近似したイオンと分子との反応では、その速度定数はイオンのエネルギーに依存しないと理論的に結論されている。ICDR の実験結果はこの理論からの結論と一致せず、この不一致の原因は将来解決されねばならない興味ある問題であろう。

19. 分子線による反応素過程の追求

京大 理 楠 勲

分子線による化学反応の研究は、衝突論の立場から反応素過程を追求することを目的としている。すなわち、 $A + B \rightarrow C + D$ の反応をみるとき、分子の内部状態をラベルした $A(i) + B(j) \rightarrow C(k) + D(l)$ の素過程にできるだけ還元して考察し、その反応を支

配するパラメータについての情報を一層詳細に調べることによって化学反応の本質を捉えようとする行き方である。

現在、最もよく使用されている方法は、二つの分子線を直交させ、その交差点で起る散乱あるいは反応を種々の散乱角で観測する「交差分子線法」である。

互いに反応する二つの分子線を用いると、弾性散乱曲線に或る角度から反応の影響が現われるが、それを解析すると反応断面積が求まると共に、そのエネルギー依存性や衝突径数依存性が判明する。

一方、交差分子線法における生成物の角分布からは、前方散乱の顕著な“stripping”機構のもの、等方的分布を示す“long lived complex”機構のもの、その中間的な“osculating”機構のもの、後方散乱の顕著な“rebound”機構などに分類される。これらのうち、等方的分布を示さない“stripping”機構および“rebound”機構では反応は $\sim 10^{-13}$ sec 程度で起るとみられるのに対し、“long lived complex”では少なくとも1回転周期以上($> 10^{-12}$ sec)の寿命をもつ中間体が存在すると考えられる。“stripping”機構と“rebound”機構の差は反応断面積の大きさによるもので、“Optical Potential”モデルを用いるとその間の事情をある程度説明し得る。また、ニュートンダイアグラム上で生成物の出現位置がわかると生成物の飛行速度がわかり、エネルギー保存則を考慮すると生成物の内部エネルギーへの配分が判明する。この場合、振動準位に顕著なエネルギーギャップがあると、生成物の内部エネルギーも不連続的な値を取り、逆に生成物の出現位置が不連続的に変化することから反応直後の生成物の様子がかなり明確になる。

1回の衝突で起る反応においてどうにエネルギー移動が起るかをずっと積極的に観測する方法は、分子線技術特有の速度選択器、回転状態選択器などを用いて行なわれる。すなわち、生成物の速度解析、回転状態、振動状態の解析を直接試みる方法である。これらの試みは、すでに $K + Br_2$ 、 $C_5 + SF_6$ などの系でかなり活発に行なわれている。

反応における方位効果についての分子線による研究は、 CH_3I のような極性対称コマ型分子を用いて行なわれ、 $K + CH_3I$ の反応などで予想通りの方位効果を示した。

最近の一つの興味深い試みは^{*1)}、典型的な電荷移動反応である $K + I$ 系について、小角散乱の構造から curve crossing 付近の情報の追求である。しかし、その試みは現在のところまだ成功していない。

楠 勲

文 献

全般的な解説

小寺熊三郎, 応用物理, 40, 657 (1971)

楠 勲, 分析機器, 10, No.1 に掲載予定, (1972)

技術的な解説

楠 勲, 真空, 14, 347 (1971)

* 1)

M. A. D. Fluendy, D. S. Horne, K. P. Lawley, A. W. Morris,

Molec. Phys., 19, 659 (1970)

W. Hack, F. Rosenkranz, H. Gg. Wagner, Z. Naturforsch., 26 a,

1128 (1971)

20. 衝撃波管による酸水素反応の研究

東大 工 浅 羽 哲 郎

衝撃波管は、急速に ($10^{-8} \sim 10^{-6}$ 秒) 高温 (数万度まで) の熱平衡 (温度を規定出来る) を実現させる装置といえる。反応論において、低温から高温までの広い温度範囲にわたって素反応速度定数を知ることは重要であるが、これは衝撃波管を利用することによって始めて可能となった。以下に反応論的研究の機器としての衝撃波管の問題となる点を述べる。

実験上の問題点： 最も重要な問題は反応系の温度の評価である。高温高速現象の温度を測定することは、それ自身エネルギー移動の研究手段であり、目的に適合した方法が採られなければならないが、一般に厄介であり多大な労力を必要とする。したがって通常は衝撃波パラメーターのうちで最も測定し易い衝撃波速度を測定し、式的に温度、圧力等を算出する。しかし現実には何等かの不均一性が存在し、式からの偏倚が起る。精度を要求されるときは重要な問題となる。その他、装置がかなり大きいため、不純物の除去が困難であり、また反応物の吸着による誤差もある場合には問題となる。