

氏 名	鶴 巻 浩
学位(専攻分野)	博 士 (理 学)
学 位 記 番 号	理 博 第 2069 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	Stereodynamics of Bimolecular Reactions Studied by Product State-resolved Vector Correlations
	(主査)
論 文 調 査 委 員	教 授 梶 本 興 亜 教 授 廣 田 襄 教 授 加 藤 重 樹

論 文 内 容 の 要 旨

本論文では、気相の二分子反応について、偏光ドップラー分光法を用いて生成分子の振動回転準位を選別した微分散乱断面積や回転角運動量の偏向を測定し、その反応動力学を論じている。反応系の相対速度ベクトル、生成系の相対速度ベクトル、生成物の回転角運動量ベクトルといったベクトル間の角度相関、いわゆるベクトル相関は、二分子反応の動力学を解明する上で、従来から測定されてきた生成物の振動回転分布といったスカラー量とともに重要であるだけでなく、より直接的な情報を与える。

本論文は全六章からなっている。第一章では、微分散乱断面積や回転角運動量偏向測定に基づく化学反応動力学研究の歴史が概観され、状態選別をした測定の重要性が述べられ、本研究の位置づけがなされている。第二章では、本研究全体に共通するドップラー分光法について、その原理や解析の詳細が実験の要点とともに述べられ、どのような情報が得られるのかを示されている。

第三章からは、偏光ドップラー法を用いて行なった研究が個別の系ごとに述べられている。まず第三章では、励起状態酸素原子と水分子の反応について、生成したOHラジカルの微分散乱断面積が前方後方対称であることから、回転周期程度の寿命を持ちうる過酸化水素型の安定錯合体を経由すると考えられ、酸素原子が水分子のOH結合に挿入することが強く示唆された。これは従来まで数多く行なわれてきた状態分布測定では、結論できなかったことである。また回転角運動量と並進ベクトルの角度相関の傾向から、生成するOHラジカルの回転のトルクがH-O-O面内の動きに由来することが示された。これは、過酸化水素分子を光励起して解離させた場合にO-O軸まわりのねじれ運動がOH回転のトルクとして効いていたのとは対照的であるが、二分子反応が起きている基底状態のポテンシャル曲面の形状の特徴から合理的に説明された。

第四章では、励起状態酸素原子とN₂O分子との反応で二つのNO分子を生成する経路が調べられた。この系では、バックグラウンドの信号として振動回転緩和したNO分子が寄与する困難があるが、その信号を取り除くために測定に工夫を行ない、反応直後の回転分布を測定することに成功した。得られたエネルギー分布は統計的な分布に比較的近く、中間体ONNOがポテンシャル曲面上に深い井戸を持たず、不安定であることを考えると、直感的な予想とは正反対の結果になっている。回転角運動量の偏向も等方的なため、中間体が極端に長寿命でなくとも様々な振動の自由度にエネルギーが分配されていることが示された。

第五章は、本研究の中心的な内容である。アルコール型の中間体を経由する典型的な挿入反応である励起状態酸素原子と炭化水素分子との反応についての研究が述べられている。この反応では、生成するOHラジカルについて測定された回転分布の解析から、回転温度の高い成分と低い成分の二成分に対応する二つの反応機構の存在が示唆されていた。回転温度の低い成分は炭化水素分子が大きくなるにつれて増大する傾向にあるが、回転分布の情報だけでは、この成分は引き抜き機構またはアルコール錯合体を伴う挿入機構のどちらの解釈も可能であった。本研究で測定された低い回転準位を選別した微分散乱断面積が前方後方対称であったため、回転温度の低い成分についても後者の挿入機構が支配的であることが示された。ま

た、アルコール錯合体を経由する同じ挿入機構でありながら、OHラジカルの回転準位によって遷移状態分子内でのエネルギー分配の進行の度合いに差があることが示された。またエネルギー分配が統計的なものに近づくほど、回転角運動量の偏向も等方的になるという合理的な相関関係が見出された。

この他に第五章では、炭化水素分子と飽和炭化水素分子の反応をくらべて、励起状態酸素原子が挿入したあとの異性化の有無に対応した遷移状態の構造変化の差異が、生成するOHラジカルの回転角運動量の偏向に現れていることを示した。

最後に第六章では、基底状態酸素原子と炭化水素分子の反応について研究を行なっている。従来この反応は引抜き機構が支配的で、正面衝突をして強く後方散乱されて回転励起はしないかわりに振動励起するものと考えられてきた。測定された微分散乱断面積は、確かに後方散乱が支配的であるものの、これまで考えられてきたほど極端ではないことを示した。また衝突エネルギーが上がるにつれて前方に引き抜いていく経路も開けることが示され、振動回転分布測定だけでは得られなかった知見が得られた。

以上、本論文は、従来までの不十分な状態選別測定では不確かであった気相二分子反応の動力学について、状態選別したベクトル相関測定によって多くの新たな知見をもたらした。

論文審査の結果の要旨

従来から行なわれてきた気相二分子反応の動力学研究の典型的な実験手法は、生成分子の振動回転分布測定や、状態を選別しない微分散乱断面積測定であった。一方で単分子の光解離については、解離生成分子の反跳方向と回転角運動量ベクトルの相関が偏光ドップラー分光法によって測定され、ポテンシャル曲面上で励起分子がどのように運動しながら解離していくか知ることができるようになっていた。

本研究では、この偏光ドップラー分光法を二分子反応に適用することで、反応系の相対速度ベクトル、生成系の相対速度ベクトル、生成分子の回転角運動量ベクトルといったベクトル間の角度相関、いわゆるベクトル相関を測定している。こうした測定は生成分子の回転状態まで選別してはじめて可能になるものであり、必然的に状態選別した微分散乱断面積や角運動量ベクトルの偏向を調べることになる。

このような測定の可能性自体は広く知られており、国際的には二、三のグループによっても行われている。しかしながら、本研究では、高い測定精度が要求される偏光実験を行なうにあたって、それが実現できるように偏光素子や電気回路をはじめとして、細心の注意と独自の工夫をもって測定系が構築され、また解析手法も、独自の組み合わせと方法を用いた数値計算アルゴリズムを採用し、これまでの研究にくらべて信頼性の高いデータを得ている。

本研究では、気相の化学反応の動力学研究の典型とされる、励起状態または基底状態の酸素原子といくつかの基本的な分子の反応について、従来の不十分な状態選別のみに基づいた研究では到達し得なかった知見を得ている。

励起状態酸素原子と飽和炭化水素分子との反応では、生成したOHラジカルの振動回転分布の特徴に基づいて、炭化水素分子の大きさとともに反応機構が変化していくとこれまで考えられていた。しかしながら本研究で示された微分散乱断面積や角運動量の偏向は、そうした振動回転分布の特徴だけにに基づいて単純に反応機構を分類することに問題があることを示した。さらに、飽和炭化水素と不飽和炭化水素とでは励起状態酸素原子の反応において、引き続き異性化の有無に応じた遷移状態の動的挙動の違いが観測された。

励起状態酸素原子と N_2O 分子との反応では、ポテンシャル曲面の特徴からは一見直感に反する結果である統計分布に近い振動回転分布が生じる理由が、速いエネルギー再分配にあることを微分散乱断面積測定や角運動量偏向の測定から示した。

励起状態酸素原子と水分子の反応では、これまでに数多く行われてきた生成したOHラジカルの振動回転分布測定では、全く明らかでなかった反応機構について、過酸化水素分子型の錯合体を経由する可能性が高いことを直接的に明らかにした。

このように本研究では、偏光ドップラー分光法という手法を用いて、気相二分子反応の生成分子の振動回転準位を選別した微分散乱断面積や回転角運動量の偏向を測定することで、従来の不十分な状態選別では得られなかった情報を基に、新たな水準で反応動力学を解明することを試みている。こうした詳細な情報が得られる研究手法は、ともすれば理論計算との細部の定量的な一致に力点が置かれて各論に陥ってしまいがちである。しかしながら本研究は、完全な理論計算の遂行が簡単にはできない系について、従来の測定結果に基づくだけでは不確実であった議論を明確なものとすることに成功しており、

その着眼は高く評価することができる。

主論文の一部は既に外国雑誌に論文となって印刷中であり、投稿中の他の部分も順次掲載予定となっている。これらは共著であるが、測定系の構築、解析方法の確立、データ測定と解析は申請者本人のみによるものであり、共同研究者と行なった考察と議論も申請者が主体となって進めたものである。

本申請論文は当該分野に新しい方法論と概念を導入しており、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として、これに関連した研究分野について口頭試問を行なった結果、合格と認めた。