

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。

緩和現象： 並進のエネルギーがどの様に遷移して行くかという問題は衝撃波の性質上、衝撃波管を用いる研究として適用して。多くの特に2原子分子の並進-振動緩和が研究されている。結果は、温度の表現法を問題にする程精密な且つ再現性が得られない場合が多く、理論のcheckを行うのには不満足な状態である。

解離反応： 衝撃波管では高速測定を必要とするために複雑な後続反応を伴うものには適していない。したがって解離エネルギーの大きな小さな分子、特に2原子分子の研究が多い。i) 反応初期では振動とのcouplingが起ることは酸素分子の場合についてよく研究されている。ii) このエネルギー非平衡性に関連して、解離反応の実験的活性化エネルギーが解離エネルギーより小さくなることが衝撃波管の実験によって見出され、理論の進歩を促した。しかし理論化学者にとって、この事実はまだ完全には信用されていない。たとえば前述の温度設定における系統的誤差、不純物、反応物質の検出限界等について疑問がもたれている。ただし $\text{NO}_2^* \rightarrow \text{NO} + \text{O}$ 反応において、エネルギー準位の高い領域では分布が非平衡的に少いという実験結果は得られている。あるいは振動とのcouplingまたは遷移確率の問題を考慮して取扱かわれるべきかも知れない。iii) 速度定数(K)と平衡定数は $K = k_f / k_r \dots \textcircled{1}$  (f: 正反応, r = 逆反応)として結びつくとして、多くの解離反応と再結合反応の速度定数が比較出来るが、両者が一致している例はそれ程ない。再結合反応は他の測定法による場合が多いが、この不一致は何等かの実験的なものかも知れないが、殆んど未解決である。したがって一時問題となった $\textcircled{1}$ 式の有効性のcheckをすることは実験的にはまだ不可能である。iv) 解離がポテンシャル曲面の遷移を経て起るか否かという問題についてアルカリハライドの場合(電子励起)および種々の3原子分子の場合(singlet-triplet 遷移)について研究がかなり行われ、各々の機構について、明確な結果が得られている。

交換反応： 特にアイソトープ交換反応が反応論的見地から興味がある。此の種の反応のうち多くのものは連鎖的に進行するものと、振動励起四中心を通して反応するものに分けられる。後者に対する定量的な説明は満足に行われていない。特に $\text{H}_2 + \text{D}_2 \rightarrow 2\text{HD}$ の反応は低温から3000°Kの高温まで、多くの研究者によって、異なる方法で研究され、それらはよく一致した結果を得ているが、理論的な説明は与えられていない。