

論文審査の要旨

博士の専攻分野の名称	博 士 (理 学)	氏名	河 野 七 瀬
学位授与の要件	学位規則第4条第①・2項該当		
論文題目			
Unified Study of Kinetics and Dynamics on the Elementary Processes in Collisions of Vibrationally Excited Molecules (振動励起分子の衝突素過程に関する速度論と動力学の融合研究)			
論文審査担当者			
主 査 教 授 山 崎 勝 義 審査委員 教 授 江 幡 孝 之 審査委員 教 授 相 田 美 砂 子			
〔論文審査の要旨〕			
<p> 化学反応の速度、収率、および生成物分岐比に対する反応分子の内部自由度(並進, 回転, 振動)の影響は多くの研究者が関心を抱いてきた基礎化学的な重要課題の1つである。しかし、内部自由度が励起した分子は、他分子との衝突により、化学結合を組み替える化学反応過程と同時に、化学種には変化がなく励起エネルギーの一部を衝突分子に与えるエネルギー移動過程を引き起こすため、両過程の速度の和の報告例は多いが、それぞれの過程の速度定数を実験により決定した研究はほぼ皆無である。学位申請者は上記の問題を解決することを目的として、3種の内部自由度のうちエネルギー量子が最も大きい振動運動に注目し、振動励起という動力的視点と速度定数評価という速度論的アプローチを融合させ、次の3つの課題：(I) 振動励起 $\text{OH}(X^2\Pi)$ とヘリウム(He)間のエネルギー移動過程、(II) 振動励起 $\text{OH}(X^2\Pi)$ と一酸化炭素(CO)の化学反応とエネルギー移動の分岐比、(III) NH_2 と一酸化窒素(NO)の化学反応 $\text{NH}_2 + \text{NO} \rightarrow \text{H} + \text{N}_2 + \text{OH}$ の分岐比および収率に対する NH_2 の振動励起効果、について実験研究を行いその成果を本論文にまとめた。 </p> <p> 学位申請者は、振動励起 OH および NH_2 のパルス生成をそれぞれ次の方法により実現した。OH については、オゾン(O_3)のパルスレーザー(266 nm)光解離により励起酸素原子 $\text{O}(^1\text{D})$ を生成し、大過剰の水素(H_2)との反応 $\text{O}(^1\text{D}) + \text{H}_2 \rightarrow \text{OH}(X^2\Pi, v \leq 4) + \text{H}$ により生成した。振動励起 NH_2 はアンモニア(NH_3)のパルスレーザー(193 nm)光解離 $\text{NH}_3 + h\nu \rightarrow \text{NH}_2 + \text{H}$ により生成した。市販購入できない O_3 は、自作の単電極放電装置により合成した。OH および NH_2 の注目振動準位はそれぞれ電子遷移 $\text{OH}(A^2\Sigma^+ - X^2\Pi)$ および $\text{NH}_2(\tilde{A}^2A_1 - \tilde{X}^2B_1)$ にもとづくレーザー誘起蛍光(LIF)を利用して検出したが、NH_2 の LIF 観測では同一波長で励起される複数振動準位のうち特定の振動準位由来の発光のみを分光器で検出する工夫を施し、単一振動準位の選択的高感度検出に成功した。また、課題(II)および(III)においては、生成物である H 原子を2光子励起 VUV-LIF 法により検出し、反応分子と生成分子の同時計測を実現している。注目振動準位上にある分子数の経時変化は光解離レーザーと LIF 励起レーザーの照射時間間隔を自作装置(時間分解能 5 ns)で掃引し記録した。試料ガス調製, 真空装置管理, レーザ調整, 較正・実験, 解析はすべて学位申請者が行った。 </p>			

課題(I)が対象とするエネルギー移動過程 $\text{OH}(v)+\text{He} \rightarrow \text{OH}(v-1)+\text{He}$ は非常に低速であり、研究開始時点での準位 $v \leq 4$ に関する既報データは $v=2$ の上限値($10^{-14} \text{ cm}^3 \text{ molecule}^{-1} \text{ s}^{-1}$)のみであった。低速ゆえに反応化学種を大量に必要とするため不純物の影響を受けやすく、極微量の不純物混入により日替わりで観測データが変動するトラブルに見舞われたが、学位申請者は原因を究明する対照実験をのべ6か月間繰り返し、最終的に、不純物の影響を受けない速度定数測定装置を完成させた。同装置を用いて $\text{OH}(v \leq 4)$ の各振動準位の経時変化を種々の He 圧力条件で観測し、独自に開発した Profile 積分法を利用して、 $\text{OH}(v \leq 4)$ の各準位から He への振動エネルギー移動速度定数の決定に成功した。 $v=2$ の速度定数が既報上限値に比べて約2桁小さいことを明らかにすると同時に、振動緩和理論にもとづいて、振動準位 $v=1 \sim 4$ のエネルギー移動速度定数から既報の $v=10 \sim 12$ の速度定数を正確に予測できる知見をまとめた論文を米国化学会誌に投稿し掲載された(発表論文2)。

課題(II)では、CO と装置壁面のステンレス中のニッケル(Ni)とから生成するニッケルカルボニル($\text{Ni}(\text{CO})_4$)を原因とする Ni 原子からの強い発光が OH の LIF 検出を妨害するトラブルが発生したが、 $\text{Ni}(\text{CO})_4$ を熱分解して Ni 原子を完全に除去する装置を自作し OH の LIF 検出を可能にした。 $\text{Ni}(\text{CO})_4$ による障害の発見と解決策の確立は、本研究のみならずステンレス製装置で CO を取り扱っている研究者にとってトラブル回避のための有益な情報を与えた。 $\text{OH}(v \leq 4)$ の各振動準位の占有分子数および H 原子濃度の経時変化を種々の CO 濃度条件で測定し、反応速度式の数値積分によるフィッティング解析から、化学反応過程 $\text{OH}(v)+\text{CO} \rightarrow \text{H}+\text{CO}_2$ が OH の振動エネルギー増加にともない加速するのに対し、エネルギー移動過程 $\text{OH}(v)+\text{CO} \rightarrow \text{OH}(v-1)+\text{CO}$ は減速することを見出した。本結果は、振動エネルギー移動効率が高位の振動準位ほど高いという従来の常識に反するものであったが、錯合体経由反応特有の新規な知見として認知され、投稿論文査読者から “This paper describes excellent experiments.”, “The quality of the measurements is high.” との高い評価を得て米国化学会誌に掲載された(発表論文1)。

課題(III)では、 NH_2 の振動エネルギーを積極的に変化させるために、 NH_2 の高効率振動緩和剤であり非反応性の四フッ化炭素(CF_4)を系内に添加し、反応生成物 OH および H 原子濃度の経時変化を観測した。 CF_4 の濃度増加にともなう NH_2 の振動エネルギーの減少に連動して OH 生成量が減少することを見出し、 $\text{NH}_2+\text{NO} \rightarrow \text{H}+\text{N}_2+\text{OH}$ 反応の分岐比が NH_2 の振動励起により増大することを明らかにした。また、H 原子濃度の経時変化観測にもとづいて反応分岐比の定量的評価を行い、298 K で熱平衡状態にある NH_2 の場合約 10%と報告されている H 原子収率が、 NH_3 の 193 nm 光解離により生成する振動励起 NH_2 の反応では 23%に増加することを明らかにした。

学位申請者は公表論文として2報の論文を学術雑誌に掲載している(両論文とも筆頭著者)。また、本論文の内容を申請者自身が行った発表に対し、ベストポスター賞(第26回化学反応討論会)、Student Award(6th Nano Bio Info Chemistry Symposium)、JPC Award(The 22nd International Symposium on Gas Kinetics)、第4回(平成25年度)日本学術振興会育志賞が授与されており、本研究の成果が国内外で高く評価されていると判断できる。

以上、審査の結果、本論文の著者は博士(理学)の学位を授与される十分な資格があるものと認める。

公表論文

1. Acceleration of the Reaction $\text{OH} + \text{CO} \rightarrow \text{H} + \text{CO}_2$ by Vibrational Excitation of OH.

Nanase Kohno, Mari Izumi, Hiroshi Kohguchi, and Katsuyoshi Yamasaki

J. Phys. Chem. A, **115**(19), 4867–4873 (2011).

2. Rate Coefficients for Vibrational Relaxation of $\text{OH}(X^2\Pi, v = 1-4)$ by He.

Nanase Kohno, Jun Yamashita, Chihiro Kadochiku, Hiroshi Kohguchi, and Katsuyoshi Yamasaki

J. Phys. Chem. A, **117**(16), 3253–3259 (2013).