S（^{3}P）原子の反応性およびH_2Sの高温酸化反応に関する実験的研究

1996年

土屋 健太郎

$S(^3P)$原子の反応性およびH_2Sの高温酸化反応

に関する実験的研究

１９９６年

土屋 健太郎

目次

第１章　緒論　（ 1）

第２章　実験方法　（ 7）

2-1.　レーザー閃光分解－衝撃波管法

2-2.　原子共鳴吸収法

第３章　$O(^3P)$, $S(^3P)$ + RH(R = H, CH_3, C_2H_5, C_3H_7, C_4H_9, SH)の反応　（20）

3-1.　S + H_2, D_2, CH_4, C_2H_6, C_3H_8, n-C_4H_{10}, i-C_4H_{10} の反応

3-2.　O + H_2S の反応

3-3.　O + RH の反応性との比較

第４章　$S(^3P)$および SO の酸化反応　（54）

4-1.　S + O_2 の反応

4-2.　SO + O_2 の反応

4-3.　まとめ

第５章　H_2S の酸化反応機構　（66）

5-1.　HS + O_2 の反応

5-2.　H_2S の酸化反応のモデリング

第６章　まとめ　（86）

謝辞　（90）

第１章　緒論

1．緒論

燃焼に関連したS原子の化学は、大気環境におけるS原子の化学と同様に興味深い。最近、H_2Sの熱分解反応は、従来考えられていたようなS-H結合の単純な解裂($H_2S + M \rightarrow SH + H + M$)ではなく、$H_2$分子が脱離する分子機構（$H_2S + M \rightarrow S(^3P) + H_2 + M$)によって進行することがWoikiら[1]とOlschewskiら[2]によって実験的に示された。H_2Sの熱分解の速度に関しては報告された値に大きな隔たりが依然として残されているが[3,4]、この過程に関するShiinaら[5]の*ab initio*計算の結果は分子機構を支持している。これらの結果は、$S(^3P) + H_2$あるいはアルカンの反応が$O(^3P) + H_2$, およびアルカンの反応にみられるような単純な水素原子の引き抜き反応ではない可能性があることを示唆する。しかし、これらの反応の機構はほとんど知られていない。

SiH_4, SiH_2の熱分解反応もH_2Sと同様に分子機構によることが知られている。周期律表に目を向ければ、S, Si原子はともに周期表における第2周期の元素であるが、それぞれの原子の同族上位の元素であるO, Cに対応したH_2OやCH_4の熱分解はそれぞれO-H, C-H結合の単純な解裂で進行する。第2周期以降の同族元素のグループが非常によく似た性質を示すのに対し、第1周期の元素は若干異なった性質を示すことはよく知られているが、その点からもS原子の反応性をO原子の反応性と比較することは興味深く有意義である。

$O(^3P)$原子と炭化水素の反応は燃焼の初期過程の重要な反応の1つであり、その反応性についてはこれまで多くの研究があり、水素原子の単純な引き抜き反応であることが明らかとなっている。Miyoshiら[6,7]は、高温における$O(^3P)$原子とアルカン(C_1~C_6)の反応速度を調べ、反応エンタルピー変化量と反応の活性化エネルギーの間に相関関係があること、すなわち、経験則であるEvans-Polanyi則が近似的に成り立つこと、また、これらの反応の総括反応速度はアルカンのC-H結合の種類(1級，2級および3級水素）および数にもとづく部分速度加成則によって近似的に表されることを明らかにしている。

これに対して、$S(^3P)$原子とアルカンの反応に関する研究は筆者の知る限りこれまでほとんどない。$S(^3P)$原子とアルカンの反応の反応速度を測定し、$S(^3P)$原子とアルカンの反応を$O(^3P)$原子とアルカンの反応と比較することは両原子の反応の類似あるいは相違性を調べる上で有効である。また、H_2Sの熱分解反応からの類推によれば、有機硫黄化合物もその熱分解によって$S(^3P)$原子を生成することが期待できる。したがって、実用的な見地に立ち、有機硫黄を含んだ化石燃料を燃焼させた場合のS原子の挙動を考える場合には、$S(^3P)$原子とアルカンの反応はその初期過程の一つとなりうる点でも重要である。

燃焼の分野では、硫黄分を含んだ重油や石炭を燃焼させると大気汚染の原因のひとつであるSOxを生じることから、硫黄は窒素と同様に嫌われ元素である。SOxの環境への排出を抑制する事を目的とした脱硫法や脱硫機構に関する研究はこれまでひろく行われ、それらの結果は火

力発電所などの石炭や重油(あるいは原油)の燃焼装置に付随した排煙脱硫装置あるいは流動層における石灰を利用した炉内脱硫法として結実している。その結果、先進国ではSO_2による大気汚染はほとんどなくなった。しかし、一部の国では、石炭は炊事や暖房などの身近なエネルギー源であり、そこから排出されるSOxは依然として喘息などの健康被害や酸性雨などの環境汚染問題を引き起こしていて、今後は経済的な適用可能性を考慮した脱硫に関する研究が必要とされる。石炭や石油中の有機硫黄分の酸化過程の出発物質のモデル化合物としてH_2Sが考えられている。しかし、H_2SがSO_2(一部にはSO_3)にまで酸化あるいは燃焼される過程の詳細は必ずしも明らかになっていない。H_2Sの酸化の初期過程の重要な素反応の1つであるO + H_2Sの反応の高温における速度定数に関して信頼できる値はほとんどない。また、H_2SがH_2OあるいはOHなどと反応して生じたHSの反応についてはこれまでほとんど知られていない。H_2Sは可燃ガスであり、炭化水素の燃焼からの類推によれば$HS + O_2$の反応がH_2Sの燃焼の連鎖分岐過程を担っていると考えられるが、その反応経路や反応速度に関する情報は、筆者の知る限りほとんどない。

本研究では、$S(^3P)$原子とアルカンとの反応性を調べ、$O(^3P)$原子の反応性と比較するとともに、H_2Sの高温における酸化過程を明らかにすることを目的とした。そのために、複雑な燃焼反応機構に含まれる重要な素反応を抽出して、この素過程を可能な限り副反応の影響がない条件で調べ、その反応経路や反応速度に関する情報を求めるアプローチをとった。こうした方法によって、個々の素反応の反応経路と速度定数が求められれば、それらを集積することによって化学反応機構の構築が可能となる。

具体的な実験手法としては、レーザー閃光分解－衝撃波管法と原子共鳴吸収法を用いた。当然のことながら、化学反応は温度および圧力の関数であり、一定の温度および圧力条件のもと、目的とする素反応だけが進行する系を実現するのが理想的である。副反応あるいは後続の反応の影響を無視できる条件を実現して特定の素反応のみを抽出するために取られる一般的な方法は反応系を低濃度に保つことであり、そのために高感度な原子あるいはラジカルの検出方法が必要とされる。これらの方法の一つが原子共鳴吸収法である（さらに高感度な原子共鳴蛍光法あるいはOHやNHなどの2原子ラジカルを対象としたレーザー誘起蛍光法などの衝撃波管への応用は今後の課題の1つである）。

1000 K以上の高温反応の研究には、多くの場合、一定の温度を実現できる化学衝撃波管が使われる。しかし、化学衝撃波管を単独で使う場合は、開始反応が熱分解という速度の遅い過程であるために、後続反応の速度を直接評価することが困難である事が多い。このような場合は、測定結果と数値計算との対比によって速度論的情報を得る他はなく、数値計算に用いた反応機構(素反応とその速度定数の値)の妥当性の問題に常に直面する。これに対して、本研究で用いたレーザー閃光分解－衝撃波管法では、ある特定の原子あるいはラジカルを系内に瞬時に

用意することができ、その素反応の速度を副反応の影響を取り除いて直接的に測定することが可能となる。この方法の優れている点の一例として、高温における $O(^3P)$原子とアルカンの反応に関する研究を挙げることができる。この反応は炭化水素燃料の燃焼過程の重要な初期反応の一つである。レーザー閃光分解－衝撃波管法以前は、N_2O の熱分解反応を利用して $O(^3P)$原子と CH_4 の反応の高温における速度定数が測定されていた。すなわち、N_2O の熱分解で生成した $O(^3P)$原子が CH_4 と反応して減少していく様子を原子共鳴吸収法を用いて測定し、その結果から $O(^3P) + CH_4$ の速度定数の値が求められた。

$$N_2O + M \rightarrow N_2 + O(^3P) + M$$
$$O(^3P) + CH_4 \rightarrow OH + CH_3$$

この方法の要諦は、N_2O の熱分解による $O(^3P)$原子の生成速度が、$O(^3P) + CH_4$ の反応速度より十分速いことである。ところが、C_3H_8 以上の大きなアルカンになると $O(^3P)$原子との反応速度が大きくなり（N_2O の熱分解による $O(^3P)$原子の減少速度は温度と圧力のみできまる)、$O(^3P)$原子の減少速度はもはや $O(^3P)$ + アルカンの反応速度を反映したものでなくなる。また、アルカンの熱分解による後続反応の影響も無視できなくなる。すなわち、この手法を用いて $O(^3P) + CH_4$ あるいは C_2H_6 の反応の速度定数を決定することはできるものの、C_3 以上のアルカンの反応の速度定数の測定に適用することは不可能であった。これに対して、レーザー閃光分解－衝撃波管法では、$O(^3P)$原子の前駆体として SO_2 あるいは NO を用い、衝撃波加熱した試料に適当な波長のパルスレーザー（主に ArF あるいは KrF エキシマーレーザー）を照射することによって系内に瞬時に $O(^3P)$原子を生成することができる。

(SO_2 を前駆体に用いる場合)

$$SO_2 + h\nu \rightarrow SO + O(^3P)$$

(NO を前駆体に用いる場合)

$$NO + h\nu \rightarrow N(^4S) + O(^3P)$$
$$N(^4S) + NO \rightarrow N_2 + O(^3P)$$

この方法では、反応系の温度に左右される熱分解反応を利用する方法と異なり、適当な前駆体があれば、ある程度任意の温度で特定の原子あるいはラジカルをパルス的に生成する事ができる。通常、$N(^4S)$原子の前駆体には NO が、$S(^3P)$原子のそれには COS や CS_2 が用いられている。H_2S, NH_3 などの水素化物と H 原子の反応の速度定数の測定には、反応物自身の閃光分解によって H 原子を生成させることが行われている。この方法を用いた測定によって、$H + NH_3$ の反応[8] や $H + H_2S$ の反応[9] の速度定数の値は、従来の間接的な方法を用いて測定された値よりもおよそ一桁大きい値をもっていることが明らかとなっている。

本論文は、上記のような高温の燃焼反応の素過程を追いかける上で優れた道具であるレーザー閃光分解－衝撃波管法と原子共鳴吸収法を用い、$S(^3P)$原子の反応性と H_2S の高温における

酸化反応について行った研究をまとめたものである。本論文の構成は、本章の「緒論」，第2章「実験方法」，第3章「$O(^3P)$, $S(^3P)$ + RH(R = CH_3, C_2H_5, C_3H_7, C_4H_9, SH)の反応」，第4章「$S(^3P)$および SO の酸化反応」，第5章「H_2S の酸化反応機構」，第6章「まとめ」からなる。

第2章では、本論文を著す元となった一連の実験に用いたレーザー閃光分解－衝撃波管－原子共鳴吸収法の概要と特性を記した。

第3章では、$S(^3P)$原子と H_2 (D_2),アルカンおよび H_2S の反応を、対応する $O(^3P)$原子の反応と比較した。そのために、$S(^3P)$原子と D_2, CH_4, C_2H_6, C_3H_8, n-C_4H_{10}, i-C_4H_{10}の反応速度を測定した。COS の KrF (248nm)レーザーの照射とそれに引き続く速い緩和によって $S(^3P)$原子を生成し、擬1次減少条件下における $S(^3P)$原子の減少速度を原子共鳴吸収法によって測定した。また、H_2S の酸化反応の初期過程の重要な素反応の1つでもある $O(^3P)$ + H_2S の反応についても研究を行った。

第4章では、$S(^3P)$原子および SO の酸化反応である S + O_2 および SO + O_2 の反応について調べた。$S(^3P)$原子の前駆体に COS を用い、KrF レーザー閃光分解によって生成した $S(^3P)$原子が大過剰の O_2 と反応して減少する様子を原子共鳴吸収法を用いて測定し、$S(^3P)$ + O_2 の反応の速度定数を求めた。また、この反応によって $O(^3P)$原子が生成することを O 原子の原子共鳴吸収法によって確認した。SO + O_2 → SO_2 + $O(^3P)$の反応については、SO_2 の KrF レーザー閃光分解によって SO を生成し、$O(^3P)$原子の生成速度からその速度定数を求めた。

第5章では、H_2S の高温酸化過程の連鎖分岐過程を担うと考えられる HS + O_2 の反応について調べた。Ar に希釈した H_2S と O_2 の試料を反射衝撃波加熱し、ArF(193nm)レーザー閃光分解によって H_2S の閃光分解によって HS を生成し、原子共鳴吸収法を用いて O 原子と H 原子の濃度の時間変化を測定した。これらのプロフィールに対する数値計算を行って HS + O_2 の反応の反応経路を検討し、速度定数の値を見積もった。また、本研究の結果および Shiina らの H_2S の熱分解に関する研究の結果をもとに、高温における H_2S の酸化反応機構に関する新しいモデルを構築した。この反応モデルの有効性を検証するために、Bradley と Dobson の衝撃波管を用いた $H_2S/O_2/Ar$ 系の実験のシミュレーションを行い、SO_2 生成の誘導期間を求め、彼らの実験値と比較した。

第6章には、本論文のまとめとともに今後の課題を記した。

参考文献

[1] D. Woiki, P. Roth, J. Phys. Chem., 98, 12958(1994).

[2] H. A. Olschewski, J. Troe, H. Gg. Wagner, J. Phys. Chem., 98, 12964(1994).

[3] C. T. Bowman, L. G. Dodge, 16th Symp. (Int.) on Combustion, The Combustion Institute, Pittsburgh 1976, p.971.

[4] P. Roth, R. Lohr, and U. Barner, Combustion and Flame, 45, 273(1982).

[5] H. Shiina, M. Oya, K. Yamashita, A. Miyoshi, and H. Matsui, J. Phys. Chem., 100(6), 2136(1996).

[6] A. Miyoshi, K. Ohmori, K. Tsuchiya, H. Matsui, Chem. Phys. Lett., 204, 241 (1993).

[7] A. Miyoshi, K. Tsuchiya, N. Yamauchi, H. Matsui, J. Phys. Chem., 98, 11452 (1994).

[8] J. V. Michael, J. W. Sutherland, R. B. Klemn, J. Phys. Chem., 90, 497 (1986).

[9] M. Yoshimura, M. Koshi, H. Matsui, K. Kamiya, H. Umeyama, Chem. Phys. Lett., 189, 199 (1992).

第２章　実験方法

2-1. レーザー閃光分解－衝撃波管法

2-2. 原子共鳴吸収法

2-1. レーザー閃光分解－衝撃波管法

本論文の序で触れたように、高感度な原子共鳴吸収法による原子の検出法を備えたレーザー閃光分解－衝撃波管は、レーザー閃光分解によって系内に選択的に用意された原子あるいはラジカルの反応速度を直接測定することを可能にする。本章では、用いた実験装置の概要と実験方法について述べる。実験に使用したレーザー閃光分解－衝撃波管装置[1,2] の模式図を Figure 2-1.1 に記す。使用した衝撃波管は無隔膜型のもので、低圧部内径 50 mm, 長さ 4.1 m のステンレス製である。入射衝撃波の速度は 10 cm 間隔で並んだ 3 個のピエゾ圧力素子を用いて測定した。反射衝撃波背後の温度, 圧力は入射衝撃波速度から理想衝撃波関係式を用いて算出した。真空ポンプにはターボ分子ポンプ(バルザース製 TPH180H 排気速度 180 Ls^{-1} N_2)を使用し、通常 1~2×10^{-6} Torr まで十分排気した後、次の実験を行った。実験と実験の時間間隔はおよそ 30 分程度である。

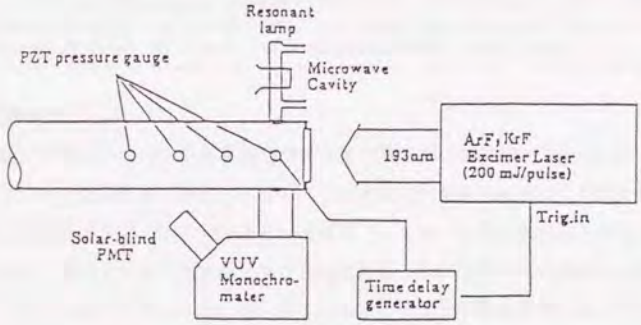


Figure 2-1.1 A schematic of the excimer laser photolysis - shock tube - atomic resonance absorption spectrometry method.

原子共鳴吸収法による観測部は管端から 3 cm の距離に位置する。この観測部はマイクロ波放電ランプからでてくる原子共鳴光を衝撃波管内へ通過させるための対向した 1 対の MgF_2 製の窓(厚さ 1mm)と、衝撃波の通過を検出するピエゾ圧力素子ホルダーからなる。反射衝撃波がこの観測部を通過してから 100μs 後に管端に取り付けた石英窓 (30×10mm)を通して ArF (193nm)あるいは KrF (248nm)パルスエキシマーレーザー (Questek 2220, パルス幅 15ns)を照射する。この際、入射衝撃波でなく反射衝撃波によってレーザーへのトリガーがかかるようにピエゾ素子の感度を調節しておく。トリガーの遅延時間は任意に設定することができる。

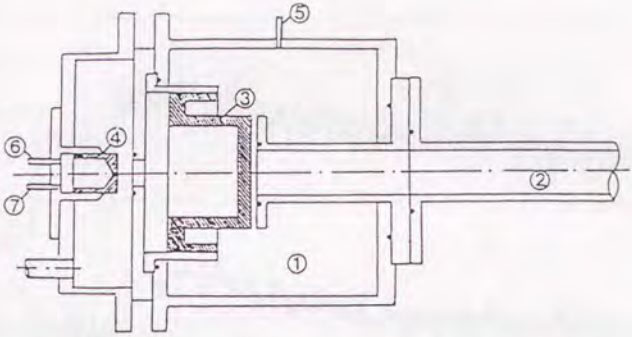


Figure 2-1.2 A schematic of the driver section of the piston actuated shock tube: 1: the high pressure chamber, 2: the low pressure section, 3: the main piston (made of nylon or aluminum), 4: the auxially piston (made of nylon), 5: the high pressure supply tube, 6: inlet of high pressure through a magnetic valve, 7: outlet of high pressure through a magnetic valve [H. Matsui, M. Koshi, M. Oya, K. Tsuchiya, Shock Waves, 3, 287 (1994)].

無隔膜型衝撃波管

本実験装置の特徴の一つである無隔膜型衝撃波管の高圧部の概略図を Figure 2-1.2 に示す[2]。Figure 2-1.2 中の1は高圧室であり、ドライバーガス(He)が充填される。1の高圧部と2の低圧部を遮断しているのが3のナイロンあるいは硬質アルミニウム製の主ピストンである。この主ピストンは4の補助ピストンの先端にあけられた直径 1mm 程度の穴から導入された高圧の He によって図の左側から右の方向に押し出されることによって低圧部端を塞いでいる。5は高圧室に He を充填する管である。6はその He 高圧ガスの導入口であり、電磁弁を介して He シリンダーに配管されている。7はその He 高圧ガスの出口であり、ふだん閉じられた電磁弁に配管されている。衝撃波の射出を行うときは、この高圧 He ガスの出口側の電磁弁を開く。すると、高圧 He ガスは出口から勢いよく噴出するが、補助ピストンにあけられていたピンホールのコンダクタンスが小さいために主ピストンを押さえていた He ガスはなかなかピンホールから漏出せず、補助ピストンは非常に早く左方向へ後退する。その結果、補助ピストンとそのシリンダーの間の間隙から勢いよく He が噴出して主ピストンを低圧部端に押さえつけていた He の圧力が減少して、主ピストンが左側に後退して高圧部の He が低圧部に急激に噴出する。7につながる電磁弁を閉じると、再びシリンダーからの He の供給が始まり、もとの状態に復帰する。

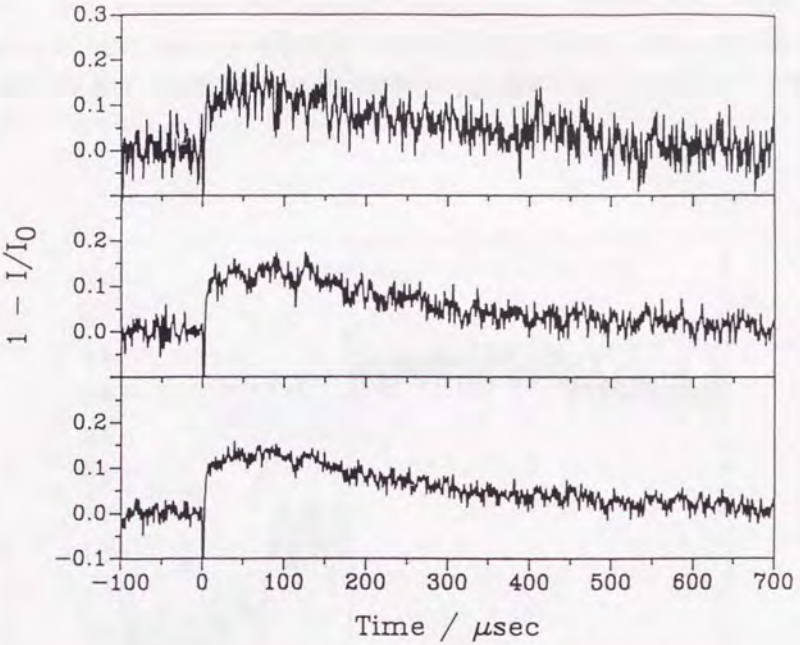


Figure 2-1.3 Examples of the ARAS signal of H atoms produced by the KrF laser photolysis of a H_2S and SO_2 mixture diluted in Ar. T = 1507 K, P = 0.268 MPa, sample gas : 42.9 ppm H_2S + 206 ppm SO_2 in Ar, upper panel: signal of a single shot, middle panel; averaged signal over 3 shots, lower panel; averaged signal over 6 shots [H. Matsui, M. Koshi, M. Oya, K. Tsuchiya, Shock Waves, 3, 287 (1994)].

この無隔膜型衝撃波管は、ほぼ同一速度の衝撃波を射出することができ、同一条件で実験を繰り返してデータの積算を行うことによってデータの質を向上させることができる。その一例を Figure 2-1.3 に示す。この図は H 原子の共鳴線の波長である 121.6 nm の信号の測定例であるが、同一条件の基で得られるデータを 1 回, 3 回, 6 回と積算回数を重ねることによって S/N 比が改善されるのがわかる。従来の隔膜型衝撃波管は破断した膜の交換および除去のために、実験後、衝撃波管の内面は実験室空気に曝さざるをえなかった(装置を工夫することによって空気への曝露を一部にとどめることはできるが)。原子共鳴吸収法などの高感度な計測法を用いる場合には Ar に大希釈した低濃度の試料を用いる場合が多く、微量不純物の影響を除去するために衝撃衝撃波管内を高真空(1×10^{-6} Torr 程度)に達するまで十分排気する必要がある。ところ

が、一度空気に曝した衝撃波管内面(ステンレス製)は空気中の水分などを吸着していて、排気にかなりの時間を要する。このピストン駆動型の衝撃波管内面は、衝撃波発生後、ドライバーガス(He)で満たされるのみで、空気に曝されることはなく、そのため真空ポンプによる排気が容易であり、次回の実験までの時間を短縮できる利点がある。この結果、ほぼ同一速度の衝撃波を繰り返し射出できる特性と相まって、短時間の繰り返し実験でS/N比の高いデータを取得することができる。

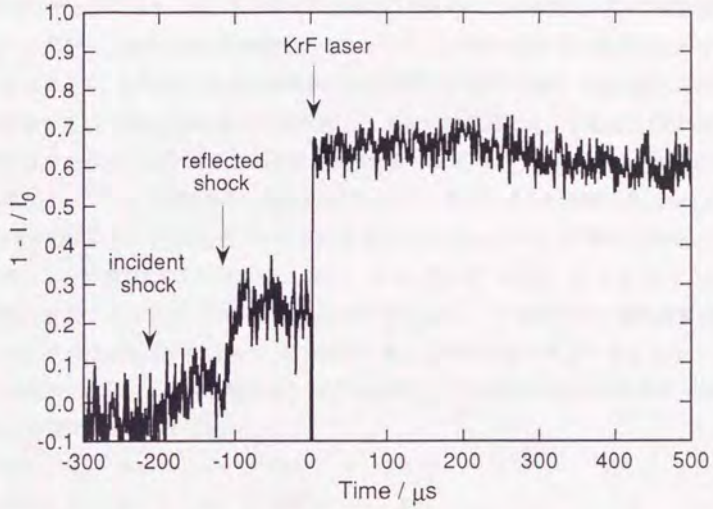


Figure 2-1.4 An example of the time dependence of absorption signal at 130.5 nm in the KrF laser photolysis of SO_2 diluted in Ar [T = 1856 K, $\rho = 6.38\times10^{18}$ molecules cm^{-3}, SO_2 341 ppm].

レーザー閃光分解による原子の生成

$O(^3P)$原子の前駆体には主にSO_2を用いた。

$$SO_2 + h\nu \rightarrow SO + O(^3P)$$

前駆体にNOを使う場合は、ArF(193nm)閃光分解で生成した$N(^4S)$原子がNOと反応してN_2と$O(^3P)$原子を生成するので、この反応を短時間の内に終了させるだけのNO濃度が必要である。

$$NO + h\nu \rightarrow N(^4S) + O(^3P)$$

$$N(^4S) + NO \rightarrow N_2 + O(^3P)$$

NOはArF(193nm)レーザー閃光分解における$O(^3P)$原子の生成断面積が小さく、また温度依存

性が大きい(温度が低くなるにつれて急激に減少する)ので、断面積が大きく、かつ、温度依存性がそれほど大きくない SO_2 が実験には便利である。後述の原子共鳴吸収法を用いて測定した SO_2 の 193 nm(ArF レーザー)における $O(^3P)$原子の生成断面積($\sigma\Phi_O$, σ:吸光断面積, Φ_O:O 原子生成の量子収率)の値は、1100 K で 3.4×10^{-18} cm^2, 2000 K で 2.8×10^{-18} cm^2 であった。Hipper ら[3] は、190 nm($X^1A_1 \rightarrow C^1B_2$)における SO_2 の吸収断面積を測定しているが、その値は、1100 K で、3.6×10^{-18} cm^2, 2000 K で 3.1×10^{-18} cm^2 であり、本実験の結果と Hippler らの値はよく一致している。また、248 nm($X^1A_1 \rightarrow B^1B_1$)における吸収断面積は、1100 K では、$0.077 \times 10^{-18}$ cm^2, 2000 K では 0.53×10^{-18} cm^2 であった。Hippler らの値は、1100 K で 0.31×10^{-18} cm^2, 2000 K で 0.88×10^{-18} cm^2 であり、本実験で得られた値より大きい。この相違は、KrF(248nm)レーザーを SO_2 に照射した場合は蛍光が観測されることから、O 原子生成の量子収率(Φ_O)が 1 以下になるためであろう。$O(^3P)$原子とその前駆体である SO_2 との反応は遅く、Figure2-1.4 に示すように本実験で用いた SO_2, 1800 K 以下の温度、数百μs の時間幅では、生成した $O(^3P)$原子はほぼ一定の濃度を示す。$O(^3P) + H_2S$ の反応の速度定数の測定には、$O(^3P)$原子の前駆体に SO_2 と NO の両方を用いたが、$O(^3P)$原子の減少速度には用いた前駆体による相違は見られなかった。

$S(^3P)$原子の前駆体には COS を用いた。COS は ArF(193nm)あるいは KrF(248nm)レーザー閃光分解によって $S(^1D)$原子を生じる[4]。Stout ら[5] によれば、$S(^1D) + Ar \rightarrow S(^3P) + Ar$ の二次速度定数は室温でおよそ 2×10^{-11} cm^{3}molecule^{-1}s^{-1} である。この値を用いて衝撃波管実験条件(Ar, ~5×10^{18} molecule cm^{-3})における $S(^1D)$原子の減少の時定数(τ)を計算すると 10ns となり、サブμs 時間内に失活して基底状態である ^3P 状態に戻る。この時間は $S(^3P)$原子の減少を測定する数百μs の時間に比べて十分短い。

$$COS + h\nu \rightarrow CO + S(^1D)$$
$$S(^1D) + Ar \rightarrow S(^3P) + Ar$$

$S(^1D)$原子の標準エンタルピーは $S(^3P)$原子と比較して 110 kJmol^{-1} 程度大きく、$O(^1D, ^3P)$原子の反応速度から類推して、$S(^1D)$原子と他の化学種の反応速度もかなり大きいことが推定できる。$S(^1D) + CH_4$ の反応速度定数を $O(^1D) + CH_4$ の反応速度定数と同じ程度の 1×10^{-10} cm^{3}molecule^{-1}s^{-1} と見積もったとしても、その値は $S(^1D)$原子と Ar との衝突によって基底状態にもどる速度(2×10^{-11} cm^3 molecule^{-1}s^{-1})のおよそ 5 倍にすぎない。すなわち、$S(^1D)$原子と反応する化学種の濃度が Ar のそれに比べて 1/5 である場合に、$S(^1D)$原子の反応によって消失する量と失活して基底状態にもどる量が等しくなる。本論文の 3 章に記したように、$S(^3P)$原子とアルカンの反応速度を求めるために用意した試料のアルカン濃度はかなり大きいが、その場合でも COS のレーザー閃光分解によって生成した $S(^1D)$原子の大半は Ar との衝突によって基底状態に戻ると推定できる。すなわち、$S(^1D)$原子の反応によって生成した副生成物(例えば HS)の濃度は最初に光分解によって生成した $S(^1D)$原子の濃度にくらべてかなり小さく、$S(^3P)$原子

の減少速度に対するこれらの副生成物の関与する副反応(例えば $S(^3P)$ + HS → products)の影響は無視できることが期待できる。

Shiina ら[6] は、193 nm あるいは 248 nm 閃光分解による COS から S 原子の生成する断面積を測定している。その結果は 1000 ~ 1600 K の範囲では温度に依らずほぼ一定で、それぞれ $\sigma\Phi_S = 1.5 \times 10^{-18}$ cm^2, 3.7×10^{-18} cm^2 である。Ar に大希釈した COS を 1700 K 以上の温度に加熱すると、およそ 100 μs の時間内に COS の熱分解による $S(^3P)$原子の生成が認められた。したがって、この前駆体の閃光分解を利用した実験は 1700 K 以下の温度に制限される。

$$COS + Ar \rightarrow CO + S(^3P) + Ar$$

また、生成した $S(^3P)$原子は、COS と反応して減少する。したがって、$S(^3P)$原子の減少速度から $S(^3P)$ + COS の反応の寄与を差し引くことが必要である。この反応の速度定数は、Oya ら[7], および Shiina らによってレーザー閃光分解法と $S(^3P)$原子の原子共鳴吸収法を用いて測定されている。

$$S(^3P) + COS \rightarrow CO + S_2$$

$$k = 10^{-10.31\pm0.07}\exp[-(31.0\pm1.8)\ \mathrm{kJmol^{-1}}/RT]\ \mathrm{cm^3molecule^{-1}s^{-1}},\ T = 860 - 1680\ \mathrm{K}.$$

本研究では、上記の値をそのまま用いた。

試料の精製と調整

試料となるガスは研究用高純度のものを使用し、Ar, D_2 を除いてはほとんどすべて精製した。精製には trap to trap distillation を用いた。Ar (99.9999%以上), D_2 は使用時にメタノールスラッシュ(−120°C)を通した。衝撃波加熱に用いる大部分の試料は Ar に希釈した 2 成分の混合試料(濃度は数十から数百 ppm)である。この最終的な試料の調製には、1000 ~ 5000 ppm に 1 次希釈した試料を混合した。試料の調整には、バラトロン圧力ゲージを用いた。

2-2. 原子共鳴吸収法

原子共鳴吸収法(ARAS)の原子共鳴光の発生には流通式マイクロ波放電ランプを使用した。He に希釈した O_2(1%), H_2(1%)あるいは SO_2(0.1%)ガスをパイレックスガラス管に流通させ(~50 SCCM)、箱型マイクロ波キャビティを用いてマイクロ波放電することによってそれぞれ O 原子、H 原子および S 原子の共鳴光を得た。管内のガス圧力はそれぞれ ~7 Torr (100 mm 油拡散真空ポンプ油), ~9 Torr (120 mm 同油), ~9 Torr (120 mm 同油)に設定した。この共鳴光を観測部の MgF_2 窓を介して衝撃波管内を通し、反対側の MgF_2 窓からでてきた透過光強度の時間変化を真空紫外分光器 (リツー応用光学製 VUV-2000型, 回折格子の焦点距離 20cm, 回折格子刻み線数 1800/mm,スリット幅 1mm)を用いて分光し、光電子増倍管(浜松ホトニクス製 R972)を用いて検出した。O 原子, H 原子および S 原子の共鳴線はそれぞれ 130.5 nm ($^3P \leftrightarrow {}^3D$), 121.6 nm ($^2S \leftrightarrow {}^2P$), 182.6 nm ($^3P \leftrightarrow {}^3D$)の波長を使用した。光電子増倍管からの信号はストレージスコープに取り込み、GP-IB を介してパーソナルコンピュータに転送して必要な処理および解析を行った。

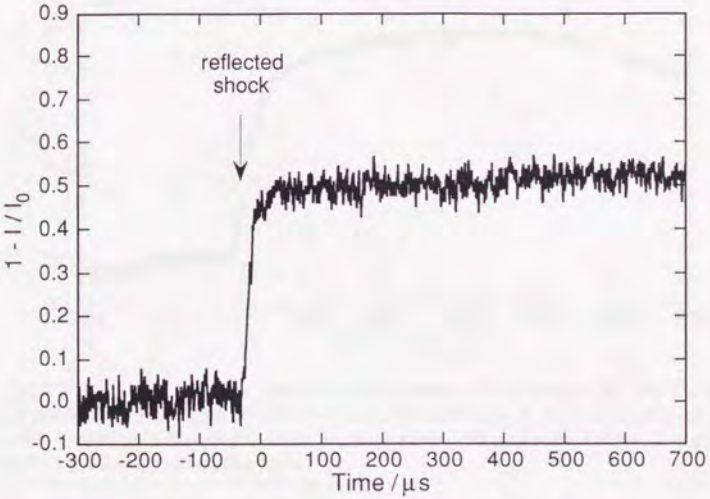


Figure 2-2.1 Time dependence of Absorption at 130.5 nm [5.44 ppm N_2O in Ar, T = 2530 K, $\rho = 7.06\times10^{18}$ molecules cm^{-3}].

O 原子濃度の較正

$O(^3P)$原子濃度の較正には N_2O の熱分解反応を利用した。

$$N_2O + M \rightarrow N_2 + O(^3P) + M$$

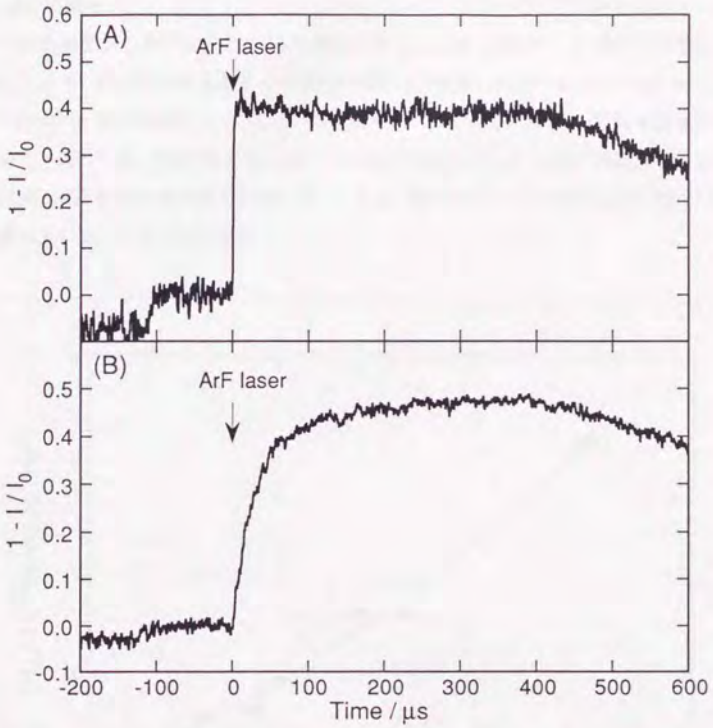


Figure 2-2.2 Examples of the time dependece of the absorption signal at (A) 130.5 nm in the ArF laser photolysis of 164 ppm SO_2 diluted in Ar, (B) 121.6 nm in the ArF laser photolysis of 81 ppm SO_2 + 4990 ppm H_2 diluted in Ar. Signals were averaged over 5 shots. T = 1055 ± 27 K, $\rho = (6.04 \pm 0.18)\times10^{18}$ molecules cm^{-3}.

Ar に大希釈した N_2O(2 ~ 20 ppm)を 2300 ~ 2650 K に加熱し、O 原子による 130.5 nm の吸収を測定した。その 1 例を Figure 2-2.1 に示す。O 原子の較正曲線は、N_2O の濃度から計算された O 原子濃度と測定された O 原子による吸光度[Absorbance = $\ln(I_0/I)$]の回帰曲線として得られる。N_2O の熱分解の実験に加えて、O 原子の較正曲線を得るために、同一濃度の SO_2 を含む

試料をほぼ一定温度に反射衝撃波加熱して ArF(193nm)レーザーを用いて閃光分解した。閃光分解によって生成した $O(^3P)$原子による吸収量から較正曲線を用いて得られる O 原子濃度とレーザー強度が比例するように、重みをつけて回帰式を求め、O 原子の較正曲線とした。本実験装置を用いて測定される 130.5 nm の O 原子による吸収量と $O(^3P)$原子の濃度の関係は次式で表された。

$$(O) = 4.33\times10^{13}A + 2.78\times10^{13}A^2 \text{ molecules cm}^{-3} \text{ / 光路長: 5 cm}$$

H 原子濃度の較正

マイクロ放電管からでてくる Lyman-α 線(121.6 nm)の自己吸収と、H 原子の大きなドップラー幅によって、H 原子の吸光度とその濃度の関係は、温度に依存することが知られている。Roth と Just[8] は H_2 の解離による H 原子の生成プロファイルを利用して H 原子濃度の較正を行っている。湯村[9] は、N_2O-H_2 系の H 原子の部分平衡を利用して H 原子濃度の較正を行い、2000, 2700, 3000 K の温度で較正曲線を得ているが、2000 K における較正曲線の感度が最も悪く、温度が上がるにつれて向上する。

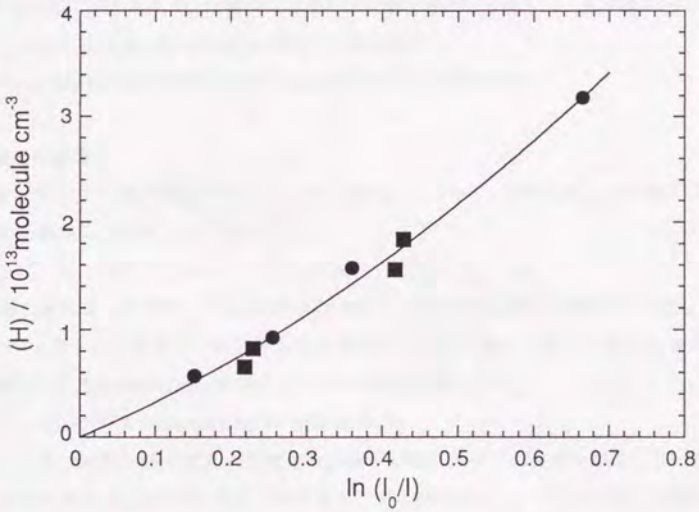


Figure 2-2.3 Calibration curve of H atoms [(•) ~1050 K , (■) ~1300 K]

レーザー閃光分解ー衝撃波管法を用いた本研究では 2000 K 以下の温度における H 原子の較正曲線を得ることが必要である。そこで、H 原子の濃度の較正は、$O(^3P)$原子の検量線をもと

にし、レーザー閃光分解を利用して $O(^3P)$原子を定量的に２倍量の $H(^2S)$原子に変換することによって求めた。すなわち、SO_2 を $O(^3P)$原子の前駆体に用い、ArF(193nm)閃光分解によって生成した $O(^3P)$原子を大量の H_2 と反応させることによって、H 原子に変換した。

$$SO_2 + h\nu \rightarrow SO + O$$
$$O + H_2 \rightarrow OH + H$$
$$OH + H_2 \rightarrow H_2O + H$$

検量線を作る実験は次の手順で行われた。まず、SO_2 だけを含む試料と SO_2 と H_2 の両方を含む２種類の試料を作った。反射衝撃波加熱した SO_2 のみを含む試料を ArF(193nm)閃光分解して一定量の O 原子を生成し、130.5 nm の波長で O 原子による吸光度を測定した。SO_2 と H_2 を含む試料について同じく ArF レーザー閃光分解して 121.6 nm の波長で、H 原子による吸光度を測定した。レーザー出力強度のショット毎のばらつきがあるために、それぞれの波長における測定は 4 ~ 5 回行い、その平均値をとった。O 原子の検量線から SO_2 の閃光分解で生成した O 原子濃度を求め、これから上記の反応によって生成した H 原子濃度を計算し、対応する H 原子の吸光度と対応させた。130.5 nm と 121.6 nm における吸収の時間変化を Figure 2-2.2 に示す。また、得られた H 原子の検量線を Figure 2-2.3 に示す。上記の実験は ~1050 K と ~1300 K の温度で行われたが、検量線に有為な温度依存性は見られず、H 原子濃度と H 原子による 121.6 nm の吸収量, $A = \ln(I_0/I)$の間に次の式を得た。

$$(H) = 2.96\times10^{13}A + 2.75\times10^{13}A^2 \text{ molecules cm}^{-3} \text{ / 光路長:5 cm}$$

S 原子濃度の較正

本装置における S 原子濃度の較正は、主に Shiina によって、2900 K 以上の温度における COS の熱分解反応を利用して行われた。

$$COS + M \rightarrow CO + S(^3P) + M$$

COS の熱分解によって生成した $S(^3P)$原子の 182.6 nm の波長における吸収の一例を Figure 2-2.4 に示す。得られた S 原子の較正曲線は H 原子あるいは O 原子のそれと異なり、$A = \ln(I_0/I) = 1.0$ 程度まで、Lambert-Beer 則が成立していて次式で表された。

$$(S) = 1.90\times10^{13} A \text{ molecules cm}^{-3} \text{ / 光路長: 5 cm}$$

Shiina らは、$S(^3P) + H_2$ の反応の速度定数の測定の際に H 原子の生成を観察している。この場合の H 原子濃度は、レーザー閃光分解とともにゼロから増加し、 COS の閃光分解によって生成した $S(^3P)$原子の初濃度にほぼ等しい濃度に達して一定となっている。このことは、H 原子および S 原子の両較正曲線が概ね妥当であることを示していると考えられる。

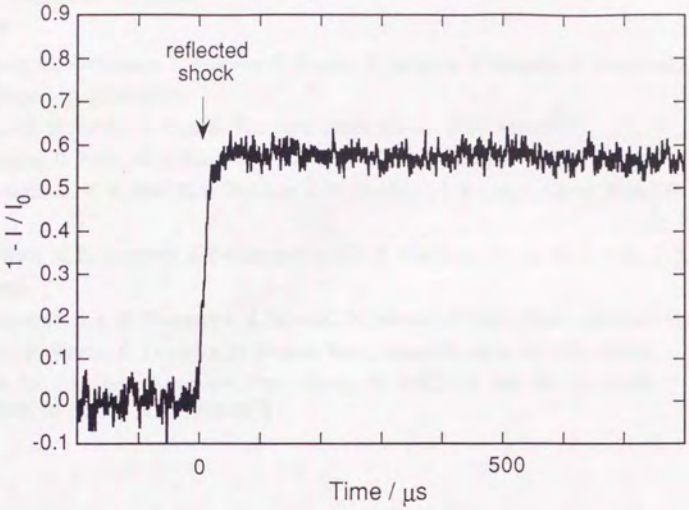


Figure 2-2.4 Time dependence of Absorption at 182.6 nm [3.34 ppm COS in Ar, T = 2901 K, $\rho = 5.09\times10^{18}$ molecules cm^{-3}]

参考文献

[1] M. Koshi, M. Yoshimura, K. Fukuda, H. Matsui, K. Saito, M. Watanabe, A. Imamura, C. Chen, J. Phys. Chem., 93, 8703(1990).

[2] H. Matsui, M. Koshi, M. Oya, K. Tsuchiya, Shock Waves, 3, 287 (1994).

[3] H. Hippler, D. Nahr, H. J. Plach, J. troe, J. Phys. Chem., 92, 5503 (1988).

[4] N. Sivakumar, G. E. Hall, P. L. Houston, J. W. Hepburn, I, Burak, J. Chem. Phys., 88, 3692 (1988).

[5] J. E. Stout, B. K. Andrews, J. Bevilacqua, and R. B. Weisman, Chem. Phys. Lett., 151, 156(1988).

[6] H. Shiina, M. Oya, K. Yamashita, A. Miyoshi, H. Matsui, J. Phys. Chem., in press (1996).

[7] M. Oya, H. Shiina, K. Tsuchiya, H. Matsui, Bull. Chem. Soc. Jpn., 67, 2311 (1994).

[8] P.Roth, Th. Just, Ber. Bunsenges, Phys. Chem., 79, 682(1975), ibid, 80, 171(1976).

[9] 湯村守雄, 博士論文, 東京大学(1981 年).

第３章 $O(^3P)$, $S(^3P)$ + RH (R = H, CH_3, C_2H_5, C_3H_7, C_4H_9, SH)の反応

3-1. S + H_2, D_2, CH_4, C_2H_6, C_3H_8, n-C_4H_{10}, i-C_4H_{10} の反応

3-2. O + H_2S の反応

3-3. O + RH の反応性との比較

3-1. S + H_2, D_2, CH_4, C_2H_6, C_3H_8, n-C_4H_{10}, i-C_4H_{10} の反応

3-1.1 序

S(^{3}P)原子と炭化水素の反応はほとんど知られていない。速度論的な研究は、S(^{3}P)原子と C_2H_4, C_2H_2 などの小さなアルケンおよびアルキン分子との反応に限られている。S(^{3}P)原子とこれらアルケンおよびアルキンの反応では、S(^{3}P)原子は O(^{3}P)原子と同様に求電子的な性質を示し、S 原子が付加した Thiiran および Thiiren を生じることが知られている[1,2]。これに対して、S(^{3}P)原子とアルカンの反応速度に関する実験データは筆者の知る限りなく、その反応についてはほとんど知られていない。

一方、O(^{3}P)原子と炭化水素の反応は、炭化水素の燃焼の初期過程における重要な素反応の 1 つ[3] であり、これまで多くの研究が行われてきている。最近、Miyoshi ら[4,5] は、O(^{3}P)原子による直鎖アルカン(C_1 ~ C_4)およびフルオロメタンからの水素引き抜き反応の速度定数を測定し、反応の活性化エネルギーと反応エンタルピー変化量の間のいわゆる Evans-Polanyi の相関[6] が成立することを確認している。また、O(^{3}P)原子とアルカン(C_1~C_6)の反応の総括反応速度は、C-H 結合の種類(1 級, 2 級および 3 級水素)とその数に基づく部分速度加成則によって近似的に表されること、neo-C_5H_{12} および c-C_6H_{12} の反応速度をそれぞれ 1 級および 2 級水素の反応速度とし、反応速度の加成則を用いて得られる予測値は C_4 以上のアルカンに関する実験値と誤差範囲でよく一致することを明らかにした。

最近、S(^{3}P)原子と H_2 ならびに H_2S の反応の高温における速度定数が Shiina ら[7] によって測定された。これらの反応の活性化エネルギーについて得られた値は、反応のエンタルピーの変化量に近い。すなわち、反応の吸熱分を除いたエネルギー障壁はわずかであることが示唆された。これらの結果は、O(^{3}P)原子と H_2 および H_2S の反応と比較した場合に対照的で興味深い。すなわち、O(^{3}P)原子と H_2 の反応は$\Delta H°_{298K}$ = +8.1kJmol^{-1} の吸熱反応であるが、その活性化エネルギーは 1000 - 1780 K の温度範囲で 53 kJmol^{-1} と比較的大きく、大きなエネルギー障壁を経て反応が進行すると考えられる。また、高温における O(^{3}P)原子と H_2S の反応に関しては筆者らによって調べられ、1100 - 2000 K の温度範囲で 32 kJmol^{-1} の活性化エネルギーを示している(本章 2 節)。

S(^{3}P) + H_2 の反応は H_2S の熱分解反応の逆過程に相当する。すなわち、H_2S の熱分解では H_2O の場合と異なり S + H_2 に解離することが Woiki ら[8] および Olschewski ら[9] によって実験的に示されている。Yamashita らは S + H_2 の反応のポテンシャルエネルギー面の量子化学計算を行い、H_2S の熱分解における分子機構を理論的に裏付けた[7]。これらの結果は、S(^{3}P) + H_2 あるいはアルカンの反応が O(^{3}P)原子の反応にみられるような単純な引き抜き反応でない可能性のあることを示唆している。すなわち、S(^{3}P) + H_2 の反応は H_2S の熱分解の逆過程である S(^{3}P)原子の H_2 分子への挿入によって進行している可能性を示唆する。S(^{3}P)原子と H_2 および

アルカンの反応の速度はそれらの反応機構に関する情報を有していると考えられ、ここでは、$S(^3P)$原子と D_2 および幾つかのアルカン(CH_4, C_2H_6, C_3H_8, n-C_4H_{10}, i-C_4H_{10})の反応速度を測定し、$O(^3P)$原子のそれと比較した。本節では、$S(^3P)$原子と D_2, CH_4, C_2H_6, C_3H_8, n-C_4H_{10}, i-C_4H_{10} の反応の速度定数をレーザー閃光分解－衝撃波管－原子共鳴吸収法を用いて測定した結果を述べる。$O(^3P)$原子との反応性の比較は本章3節で行う。

以下に、これらの反応のエンタルピー変化量を示す。

$$S(^3P) + H_2 \rightarrow SH + H, \quad \Delta H^\circ_{298K} = +84.4\ \mathrm{kJ\ mol^{-1}} \quad \text{... (3-1.1)}$$

$$S(^3P) + D_2 \rightarrow SD + D, \quad \Delta H^\circ_{298K} = +87.2\ \mathrm{kJ\ mol^{-1}} \quad \text{... (3-1.2)}$$

$$S(^3P) + CH_4 \rightarrow SH + CH_3, \quad \Delta H^\circ_{298K} = +89.0\ \mathrm{kJ\ mol^{-1}} \quad \text{... (3-1.3)}$$

$$S(^3P) + C_2H_6 \rightarrow SH + C_2H_5, \quad \Delta H^\circ_{298K} = +58.9\ \mathrm{kJ\ mol^{-1}} \quad \text{... (3-1.4)}$$

$$S(^3P) + C_3H_8 \rightarrow SH + n\text{-}C_3H_7, \quad \Delta H^\circ_{298K} = +57.6\ \mathrm{kJ\ mol^{-1}} \quad \text{... (3-1.5a)}$$

$$\rightarrow SH + i\text{-}C_3H_7, \quad \Delta H^\circ_{298K} = +45.9\ \mathrm{kJ\ mol^{-1}} \quad \text{... (3-1.5b)}$$

$$S(^3P) + n\text{-}C_4H_{10} \rightarrow SH + n\text{-}C_4H_9, \quad \Delta H^\circ_{298K} = +58.0\ \mathrm{kJ\ mol^{-1}} \quad \text{... (3-1.6a)}$$

$$\rightarrow SH + s\text{-}C_4H_9, \quad \Delta H^\circ_{298K} = +45.7\ \mathrm{kJ\ mol^{-1}} \quad \text{... (3-1.6b)}$$

$$S(^3P) + i\text{-}C_4H_{10} \rightarrow SH + t\text{-}C_4H_9, \quad \Delta H^\circ_{298K} = +56.9\ \mathrm{kJ\ mol^{-1}} \quad \text{... (3-1.7a)}$$

$$\rightarrow SH + i\text{-}C_4H_9, \quad \Delta H^\circ_{298K} = +32.8\ \mathrm{kJ\ mol^{-1}} \quad \text{... (3-1.7b)}$$

ここで、反応のエンタルピー変化量は結合解裂エネルギー(D°_{298K})の値から計算した。CH_4, C_2H_6, C_3H_8 の C-H 結合解裂エネルギーについては McMillen ら[10] の値を使用した。n-C_4H_{10} および i-C_4H_{10} のについては Benson[11] の値を参照した。SH の生成エンタルピーについては Nicovich ら[12]の値を使用した。

3-1.2 実験方法

$S(^3P)$原子の前駆体には COS を用いた。Ar に希釈した COS と D_2 あるいはアルカンの混合試料を反射衝撃波を用いて加熱した。反射衝撃波が観測部を通過してから 100μs 後に、管端に取り付けた石英窓(3cm×1cm)を通して KrF(248nm)レーザー光を照射した。COS は KrF レーザー閃光分解によって $S(^1D)$原子を生成するが、本実験条件下では、数μs の時間内に基底状態(^3P)に緩和する。

$$COS + h\nu_{248nm} \rightarrow CO + S(^1D)$$

$$S(^1D) + Ar \rightarrow S(^3P) + Ar$$

CH_4 については 1500 K, C_2H_6, C_3H_8 に対しては 1200 K, n-C_4H_{10}, i-C_4H_{10} に対しては 1100 K 以下の温度で測定を行った[4,5]。$S(^3P)$原子濃度の測定には原子共鳴吸収法(ARAS)を用いた。He に希釈した 0.1% SO_2 をマイクロ波放電して S 原子 ARAS の光源とした。182.6 nm の波長の共鳴線($^3P \leftrightarrow {}^3D$)を用い、VUV 分光器（リツー応用光学製)と光電子増倍管(浜松ホトニクス製、R972)を用いて検出し、ストレージオシロに記録した。得られたデータはパーソナルコンピュ

ータに転送して必要な処理および解析を行った。

試料には COS (59 ~ 88 ppm)と D_2 (0.503%, 2.02%), CH_4 (1.13%), C_2H_6 (0.522%, 1.10%), C_3H_8 (0.0506%, 0.255%), n-C_4H_{10} (0.209%)あるいは i-C_4H_{10} (0.114%)の混合試料を用いた。アルカンは、すべて高純度試料を用い、trap to trap 蒸留により精製した。COS は Matheson 製ガス(純度 97%以上)を用い、trap to trap 蒸留により精製して使用した。D_2 は試料調製時に液体窒素を、Ar はメタノールスラッシュ(−120°C)を通した。

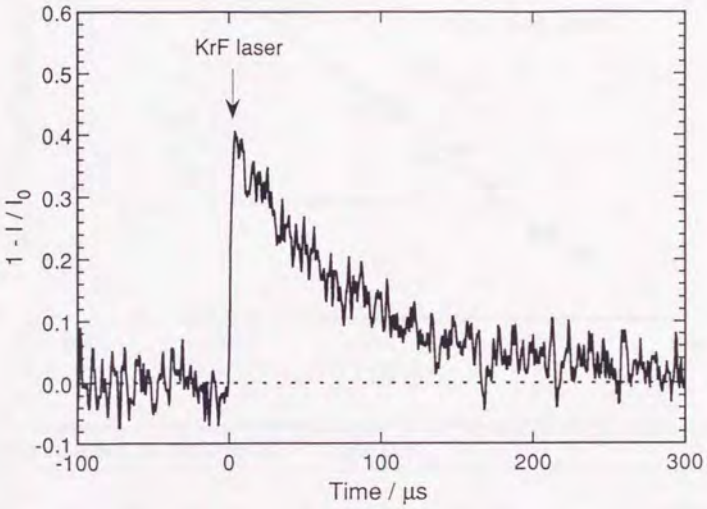


Figure 3-1.1 An example of the time dependence of 182.6 nm absorption for the KrF laser photolysis in D_2/COS mixture diluted in Ar behind reflected shock wave [2.02% D_2 + 74 ppm COS, T = 1328 K, $\rho = 6.83\times10^{18}$ molecules cm^{-3}].

3-1.3 結果

反射衝撃波加熱した D_2/COS/Ar の気体試料に KrF(248nm)レーザー光を照射し、S(^{3}P)原子の共鳴線である 182.6 nm の波長における吸収信号を測定した。反射衝撃波の通過から 100μs 後に KrF(248nm)レーザーを照射すると、COS の光分解とそれに引き続く早い緩和によって S(^{3}P)原子が生成するため、吸収量は瞬時に増加する。その後、S(^{3}P)原子は、D_2 と反応して消失するため、吸収量は徐々に減少した。1700 K 以下の温度では、KrF レーザーを照射しない場合は 182.6 nm の反射衝撃波通過後の COS によるわずかな吸収は一定の値を示した。1700 K 以上の温度では COS の熱分解によって S(^{3}P)原子が生成するため、KrF レーザーを照射しない

場合でも吸収量は徐々に増加した。したがって、本方法による S(³P)原子の反応速度定数の測定法は 1700 K 以下の温度に限られる。また、S 原子とアルカンの反応速度を求める実験では、アルカン分子が熱分解をおこさない温度範囲に限られる。

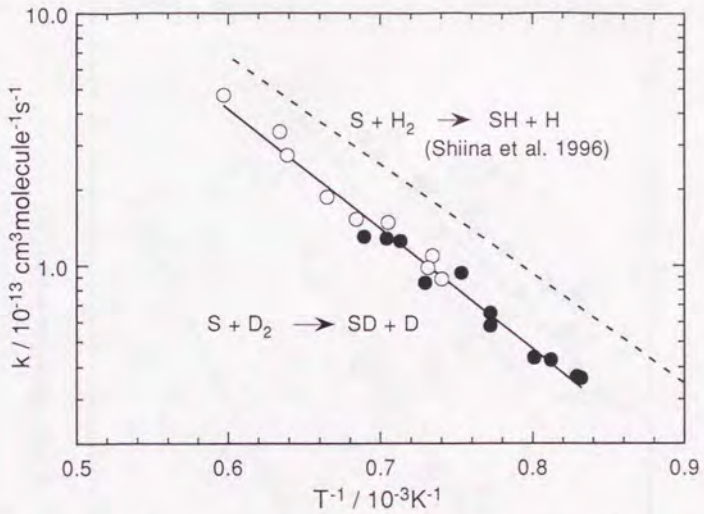


Figure 3-1.2 Arrhenis plot of rate constants for the S(³P) + H_2 and S(³P) + D_2 reactions [(○) 0.503% D_2 + 73 ppm COS, (●) 2.02% D_2 + 74 ppm COS] .

182.6 nm の吸収信号から COS によるわずかな一定の吸収の寄与を差し引き、S(³P)原子の較正曲線を用いて濃度に変換した。S(³P)原子による 182.6 nm の吸収信号のプロファイルを Figure 3-1.1 に示す。光分解により生成した S 原子の初期濃度は(0.8~1.6)×10^{13} atoms cm^{-3} であり、S 原子の減少に関する擬一次反応条件, $(S)_0$ << (D_2 あるいはアルカン), (COS)を満足する。S 原子は単調な指数関数的な減少を示し、最小二乗法を用いて擬一次減少速度を求めた。本反応系では、目的とする反応とともに S(³P)原子の前駆体である COS との反応：

$$S(^3P) + COS \rightarrow CO + S_2 \qquad \text{... (3-1.9)}$$

によって S 原子が減少する。この反応の速度定数については、Oya ら[13] および Shiina らが本研究と同じレーザー閃光分解－衝撃波管－原子共鳴吸収法を用いて次の値を報告している。

$$k_{3\text{-}1.9} = 10^{-10.31 \pm 0.07} \exp[-(31.0 \pm 1.8)\mathrm{kJmol^{-1}/RT}]\ \mathrm{cm^3molecule^{-1}s^{-1}},\ T = 860 \sim 1680\ \mathrm{K}$$

そこで、上記の速度定数の値と実験条件をもとに S(³P) + COS の反応(3-1.8)による S(³P)原子の減少の寄与分を計算し、その値を得られた擬一次減少速度から差し引くことによって S(³P) +

D_2, アルカンの反応の速度定数を求めた。$S(^3P)$ + COS の反応の寄与分は擬一次減少速度全体の 20%以下である。実験結果の概要を Table 3-1.1 に示した。

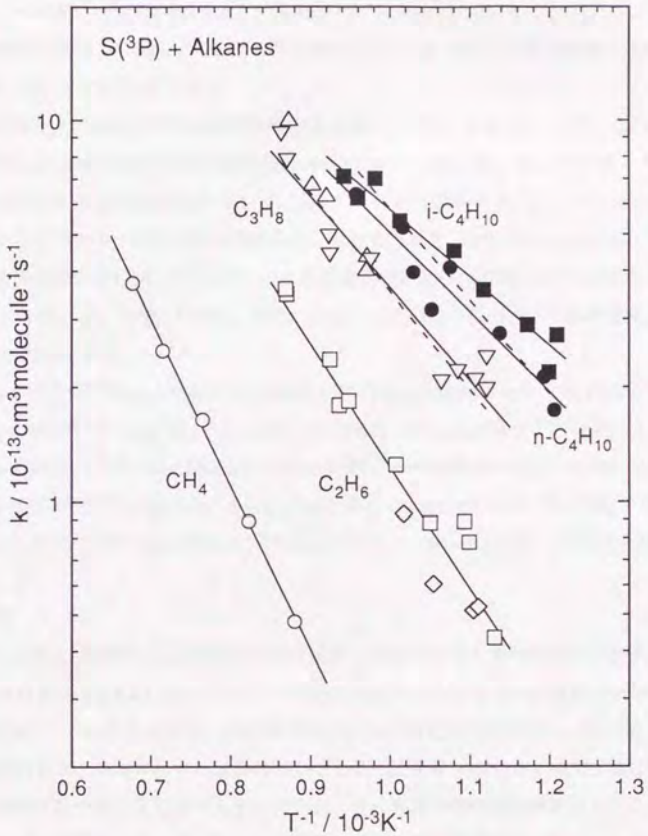


Figure 3-1.3 Arrhenius plot of rate constants for the $S(^3P)$ + CH_4, C_2H_6, C_3H_8, n-C_4H_{10}, i-C_4H_{10} reactions[(○) 1.13% CH_4 + 61 ppm COS, (□) 0.522% C_2H_6 + 60 ppm COS, (◇) 1.10% C_2H_6 + 61 ppm COS, (△) 0.0506% C_3H_8 + 59 ppm COS, (▽) 0.255% C_3H_8 + 88 ppm COS, (●) 0.209% n-C_4H_{10} + 73 ppm COS, (■) 0.114% i-C_4H_{10} + 79 ppm COS].

Shiina らによって得られた $S(^3P)$ + H_2 の反応速度定数の値は次の Arrhenius 式で表される。

$$k_{3\text{-}1.1} = 10^{-9.58 \pm 0.16} \exp[-(82.5 \pm 4.0)\ \mathrm{kJmol^{-1}/RT}]\ \mathrm{cm^3molecule^{-1}s^{-1}},\ T = 1050 \sim 1660\ \mathrm{K}$$

$S(^3P)$ + D_2 の反応の速度定数の Arrhenius プロットを $S(^3P)$ + H_2 の反応の速度定数とともに

Figure 3-1.2 に示す。1400 K 前後の温度で得られた $S(^3P) + D_2$ の反応速度定数の値は、試料の D_2 の初期濃度(2.02%と 0.503%)に依らず、$S(^3P)$原子の減少に関しては、$S(^3P) + COS$ の反応を除いて副反応の影響は無視できると考えられる。そこで、最小二乗法を用いて、$S(^3P) + D_2$ の反応の速度定数について次の値を得た。

$$k_{3\text{-}1.2} = 10^{-9.54 \pm 0.25} \exp[-(90.6 \pm 6.5)\ \mathrm{kJmol^{-1}/RT}]\ \mathrm{cm^3molecule^{-1}s^{-1}},\ T = 1200 \sim 1680\ \mathrm{K}$$

この速度定数の値は、Shiinaらによって得られた$S(^3P) + H_2$の反応の速度定数に比べて1600 Kで約0.6倍, 1250 Kで約0.5倍である。

$S(^3P) + D_2$の反応速度の測定と同様な解析法を用いて得られた$S(^3P) + CH_4$, C_2H_6, C_3H_8, n-C_4H_{10}, i-C_4H_{10}の反応の速度定数の値のArrheniusプロットをFigure 3-1.3に示す。$S(^3P)$原子とこれらアルカンの反応の速度定数のArrheniusプロットは直線性を示し、アルカン分子のH原子数が増えるにつれて、速度定数の値は大きくなった。また、$S(^3P)$原子とこれらアルカンの反応速度定数の値は$O(^3P)$原子とアルカンの反応速度定数に比べて1000 Kでは2桁程度小さい。最小二乗法を用いて、$S(^3P) + CH_4$, C_2H_6, C_3H_8, n-C_4H_{10}, i-C_4H_{10}の反応の速度定数は次のArrhenius式で表される。

$$k_{3\text{-}1.3} = 10^{-9.47 \pm 0.18} \exp[-(83.3 \pm 4.4)\mathrm{kJmol^{-1}/RT}]\ \mathrm{cm^3molecule^{-1}s^{-1}},\ T = 1136 \sim 1477\ \mathrm{K}$$

$$k_{3\text{-}1.4} = 10^{-9.69 \pm 0.61} \exp[-(61.7 \pm 11.2)\mathrm{kJmol^{-1}/RT}]\ \mathrm{cm^3molecule^{-1}s^{-1}},\ T = 884 \sim 1151\ \mathrm{K}$$

$$k_{3\text{-}1.5} = 10^{-10.02 \pm 0.43} \exp[-(46.3 \pm 8.1)\mathrm{kJmol^{-1}/RT}]\ \mathrm{cm^3molecule^{-1}s^{-1}},\ T = 892 \sim 1159\ \mathrm{K}$$

$$k_{3\text{-}1.6} = 10^{-10.22 \pm 0.53} \exp[-(39.7 \pm 9.3)\mathrm{kJmol^{-1}/RT}]\ \mathrm{cm^3molecule^{-1}s^{-1}},\ T = 830 \sim 1050\ \mathrm{K}$$

$$k_{3\text{-}1.7} = 10^{-10.47 \pm 0.31} \exp[-(33.9 \pm 5.5)\mathrm{kJmol^{-1}/RT}]\ \mathrm{cm^3molecule^{-1}s^{-1}},\ T = 830 \sim 1060\ \mathrm{K}$$

3-1.4 考察

$S(^3P) + H_2$ および $S(^3P) + D_2$ の反応の速度定数の活性化エネルギーの値の実験値は、それぞれ 82.5 ± 4.0, 90.0 ± 6.5 kJ mol^{-1} であり、どちらも反応のエンタルピーの値(それぞれ 84.4, 87.3 kJ mol^{-1})に近い。これらの結果は、$O(^3P)$原子と H_2, D_2 の反応とは対照的に、$S(^3P)$原子と H_2, D_2 の反応は吸熱分以上のエネルギー障壁は僅かであることを示している。また、$S(^3P) + H_2(D_2)$ の反応が吸熱反応であることを考え合わせると、その遷移状態が後期障壁であることを示唆する（Yamashita の計算によって、$S + H_2$ の反応の遷移状態は末期障壁であることが確かめられた、詳細は本章 3 節）。Figure 3-1.2 から明らかなように、$S(^3P) + D_2$ の反応の速度定数は、$S(^3P) + H_2$ の反応のそれに比べてやや小さく、速度定数の比は 1600 K において $k_{3\text{-}1.2}/k_{3\text{-}1.1}$ = 0.60, 1250 K で $k_{3\text{-}1.2}/k_{3\text{-}1.1}$ = 0.50 となった。遷移状態理論によれば、$S + D_2$ の反応速度と $S + H_2$ の反応速度の比, $k_{3\text{-}1.2}/k_{3\text{-}1.1}$ は次式で表される。

$$k_{3\text{-}1.2}/k_{3\text{-}1.1} = [\mu(\mathrm{S\text{-}H_2})/\mu(\mathrm{S\text{-}D_2})]^{3/2} \times Q\upsilon(\mathrm{H_2})/Q\upsilon(\mathrm{D_2}) \times \mu(\mathrm{H_2})/\mu(\mathrm{D_2}) \times Q\upsilon(\mathrm{S\text{-}D\text{-}D})/Q\upsilon(\mathrm{S\text{-}H\text{-}H}) \times I(\mathrm{S\text{-}D\text{-}D})/I(\mathrm{S\text{-}H\text{-}H}) \times \exp(-\Delta E/RT)$$

ここで、Qυ は振動の分配関数, μ は換算質量, I は遷移状態の回転の慣性モーメント、ΔE はこれらの反応のエネルギー障壁の差, S-H-H あるいは S-D-D はこれらの反応の遷移状態を表す。H_2, D_2 の振動数はそれぞれ約 4280cm^{-1}, 3050cm^{-1} であり、1000 K 前後の温度では $Q\upsilon(H_2)$ / $Q\upsilon(D_2)$ ~ 1 である。また、末期障壁(late barrier)の極限では、$\mu(H_2)/\mu(D_2) \times Q\upsilon(S\text{-}D\text{-}D)/Q\upsilon(S\text{-}H\text{-}H)$ ~ 1 であり、上式は次のように近似できる。

$$k_{3\text{-}1.2}/k_{3\text{-}1.1} \sim [\mu(S\text{-}H_2)/\mu(S\text{-}D_2)]^{1/2} \times \exp(-\Delta E/RT)$$

ここで、S + H_2 および S + D_2 の反応の活性化エネルギーはいずれも反応エンタルピー変化量にほぼ等しいので、両反応のエンタルピー変化量の差, 2.8 kJmol^{-1} をΔE とすると、1600 K で $k_{3\text{-}1.2}/k_{3\text{-}1.1}$ ~ 0.59, 1250 K で $k_{3\text{-}1.2}/k_{3\text{-}1.1}$ ~ 0.56 となる。この値は、実測値(それぞれ 0.60 と 0.50)とほぼ一致している。

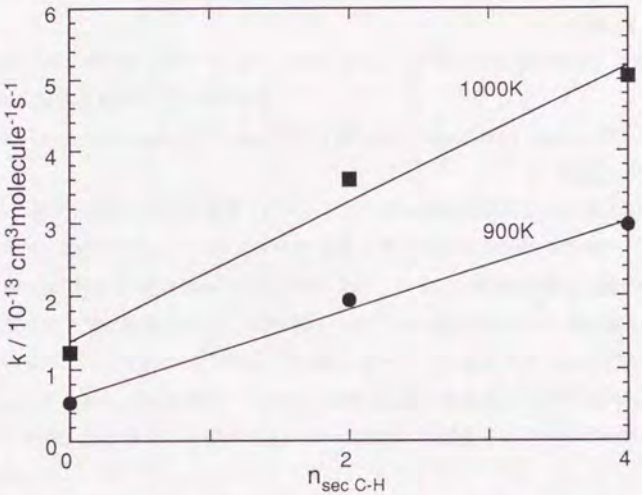


Figure 3-1.4 Examination of group additivity. Rate constants for S(^{3}P) with C_2H_6, C_3H_8, n-C_4H_{10} are plotted against number of secondary C-H bonds. (●) rate constant at 900 K, (■) at 1000 K.

S(^{3}P) + CH_4, C_2H_6 の反応の速度定数の活性化エネルギー(Ea)の値の実験値も、S(^{3}P) + H_2, D_2 の反応と同様、反応エンタルピー変化量($\Delta H°_{298K}$)とほぼ等しい値を示す。すなわち、S(^{3}P) + CH_4 の反応については、$\Delta H°_{298K}$ = +89.0 kJmol^{-1} であるの対し、Ea = 83.3 ± 4.4kJmol^{-1} である。また、C_2H_6 については、$\Delta H°_{298K}$ = +58.9 kJmol^{-1}、Ea = 61.7 ± 11.2 kJmol^{-1} である。C_3 以上のア

ルカン分子には結合エネルギーの異なった C-H 結合があり、本実験で得られた速度定数の値は１級，２級あるいは３級水素引き抜き反応の総括反応の速度定数であり、測定された速度定数の活性化エネルギーの値は、それぞれの反応経路に対して得られる活性化エネルギーの平均的な値を表していると考えられる。Figure 3-1.4 には、900 K および 1000 K における $S(^3P)$原子と C_2H_6, C_3H_8, n-C_4H_{10} の速度定数を２級水素の数に対してプロットした。データの数は少ないものの良い直線性を示し、$S(^3P)$原子とアルカンの１級および２級水素の反応の速度定数に関しては部分速度加成則が成立することが期待できる。

そこで、$S(^3P)$原子と C_3H_6, n-C_4H_{10} あるいは i-C_4H_{10} の総括反応の速度定数の値をそれぞれの反応経路(１級, ２級および３級水素の引き抜き反応)に対する速度定数の和で表すことを試みた。C_3H_8, n-C_4H_{10} および i-C_4H_{10} の１級水素(１個あたり)と $S(^3P)$原子の反応速度は C_2H_6 の１級水素と $S(^3P)$原子の反応速度と等しいと仮定した。C_3H_8 および n-C_4H_{10} に関する実験データに対して非線形最小二乗法を適用して、$S(^3P)$ + C_3H_8, n-C_4H_{10} の速度定数は次式で表された。

$$k_{3\text{-}1.5.6} = 6\times3.43\times10^{-11}\exp(-61.7\ \mathrm{kJmol^{-1}/RT}) + n_s\times1.91\times10^{-11}\exp(-42.5\ \mathrm{kJmol^{-1}/RT})\quad \mathrm{cm^3molecule^{-1}s^{-1}}$$

ここで、n_s は２級水素の数を表していて、C_3H_8 では２, n-C_4H_{10} では４である。また、$S(^3P)$原子と i-C_4H_{10} の反応速度は次式で表された。

$$k_{3\text{-}1.7} = 9\times3.43\times10^{-11}\exp(-61.7\ \mathrm{kJmol^{-1}/RT}) +0.76\times10^{-11}\exp(-24.7\ \mathrm{kJmol^{-1}/RT})\quad \mathrm{cm^3molecule^{-1}s^{-1}}$$

S + C_3H_8, n-C_4H_{10}, i-C_4H_{10} の反応速度に対するこれらの回帰式の値を Figure 3-1.3 に破線で示した。すなわち、$S(^3P)$原子とアルカンの２級, ３級水素の反応の活性化エネルギーとして、それぞれ~43 $\mathrm{kJmol^{-1}}$ および~25 $\mathrm{kJmol^{-1}}$ の値が得られた。C_3 以上の炭化水素の１級水素の反応速度として仮定された値の誤差(とりわけ活性化エネルギーの値の誤差, 3~5 $\mathrm{kJmol^{-1}}$)を考慮すると、これらの値は、それぞれの反応経路の活性化エネルギーの値に十分ちかいということができる。これらのことから、$S(^3P)$原子とアルカンの高温における反応も、$S(^3P)$原子と H_2 および H_2S の反応と同様、反応速度の活性化エネルギーの値は、ほぼ反応エンタルピー変化量にほぼ等しいといえる。

Table 3-1.1 Summary of measurements for $S(^3P) + D_2$, CH_4, C_2H_6, C_3H_8, n-C_4H_{10}, and i-C_4H_{10}

	Temp. / K	Number density / 10^{18} cm^{-3}	(D_2, or Alkane) / 10^{16} cm^{-3}	(COS) / 10^{14} cm^{-3}	(S) / 10^{13} cm^{-3}	k_1 / s^{-1}	k_1 (S+COS) / s^{-1}	Rate Constants 10^{-13} cm^{3}molecule^{-1}s^{-1}
$S + D_2$	1202	6.64	13.4	4.91	1.24 ± 0.04	5920 ± 300	1070	0.361 ± 0.023
	1207	8.00	16.2	5.91	1.15 ± 0.04	7260 ± 380	1310	0.367 ± 0.024
	1232	7.61	15.4	5.62	1.12 ± 0.05	7890 ± 490	1320	0.426 ± 0.032
	1249	6.96	14.1	5.14	1.40 ± 0.04	7390 ± 330	1260	0.435 ± 0.024
	1295	6.69	13.5	4.94	1.20 ± 0.04	10100 ± 470	1350	0.650 ± 0.035
	1296	7.53	15.2	5.56	1.40 ± 0.04	10300 ± 470	1520	0.578 ± 0.031
	1328	6.83	13.8	5.05	1.47 ± 0.05	14400 ± 820	1480	0.935 ± 0.059
	1352	6.96	3.50	5.07	1.36 ± 0.03	4650 ± 160	1560	0.883 ± 0.046
	1362	7.18	3.61	5.23	1.44 ± 0.03	5570 ± 220	1640	1.09 ± 006
	1371	6.99	14.1	5.17	1.29 ± 0.05	13700 ± 680	1650	0.854 ± 0.048
	1402	6.25	12.7	4.62	1.43 ± 0.05	17400 ± 970	1570	1.25 ± 0.07
	1418	6.75	3.39	4.91	1.53 ± 0.03	6760 ± 250	1720	1.48 ± 0.07
	1421	6.35	12.9	4.69	1.25 ± 0.07	18200 ± 1380	1650	1.28 ± 0.11
	1451	6.32	12.8	4.67	1.21 ± 0.06	18350 ± 1160	1730	1.30 ± 0.09
	1462	7.23	3.64	5.26	1.45 ± 0.04	7510 ± 310	1990	1.52 ± 0.09
	1503	6.99	3.52	5.09	1.48 ± 0.05	8600 ± 330	2070	1.86 ± 0.09
	1566	6.29	3.16	4.58	1.54 ± 0.04	10700 ± 380	2050	2.74 ± 0.12
	1577	5.99	3.01	4.36	1.64 ± 0.06	12200 ± 630	1990	3.40 ± 0.21
	1638	5.62	2.83	4.09	1.43 ± 0.04	13200 ± 580	2040	0.979 ± 0.051
	1675	5.91	2.97	4.30	1.49 ± 0.06	16300 ± 1030	2250	4.73 ± 0.35
$S + CH_4$	1136	6.54	7.42	4.00	1.04 ± 0.02	4290 ± 140	740	0.479 ± 0.019
	1215	5.89	6.68	3.60	1.11 ± 0.02	6750 ± 180	820	0.888 ± 0.027
	1307	5.16	5.85	3.15	1.14 ± 0.03	10500 ± 420	890	1.64 ± 0.07
	1399	5.38	6.10	3.29	1.19 ± 0.04	16200 ± 780	1120	2.48 ± 0.13
	1477	5.70	6.46	3.48	1.37 ± 0.04	25300 ± 1320	1370	3.71 ± 0.20

S + C_2H_6	884	8.90	4.65	5.38	0.695 ± 0.012	2410 ± 120	390	0.434 ± 0.025
	901	8.03	8.87	4.91	0.882 ± 0.020	5030 ± 180	380	0.524 ± 0.021
	906	8.07	8.91	4.93	0.920 ± 0.020	4950 ± 180	390	0.512 ± 0.020
	910	7.87	4.11	4.75	0.796 ± 0.016	3590 ± 150	390	0.780 ± 0.036
	915	7.99	4.17	4.83	0.752 ± 0.016	4090 ± 160	400	0.885 ± 0.039
	949	7.63	8.43	4.66	0.787 ± 0.016	5540 ± 210	450	0.604 ± 0.025
	952	8.15	4.26	4.92	0.787 ± 0.023	4210 ± 220	480	0.877 ± 0.051
	983	8.62	9.52	5.27	1.01 ± 0.026	9420 ± 370	580	0.929 ± 0.039
	993	8.06	4.21	4.87	0.867 ± 0.019	5800 ± 210	560	1.25 ± 0.05
	1055	8.99	4.69	5.43	0.918 ± 0.027	9410 ± 430	780	1.84 ± 0.09
	1068	9.04	4.72	5.46	0.869 ± 0.033	9270 ± 510	820	1.79 ± 0.11
	1082	7.32	3.82	4.42	0.938 ± 0.023	9670 ± 430	690	2.35 ± 0.11
	1149	7.99	4.17	4.83	1.10 ± 0.05	15400 ± 1030	920	3.48 ± 0.25
	1151	7.87	4.11	4.75	0.986 ± 0.043	15700 ± 1070	910	3.59 ± 0.26
S + C_3H_8	892	9.11	2.29	6.52	0.843 ± 0.028	4990 ± 280	490	1.96 ± 0.12
	892	9.04	2.28	6.47	1.03 ± 0.031	5880 ± 270	490	2.37 ± 0.12
	903	9.38	2.40	8.23	1.08 ± 0.023	5550 ± 180	640	2.07 ± 0.077
	922	7.90	1.99	5.66	0.929 ± 0.029	4810 ± 260	490	2.18 ± 0.13
	940	9.41	2.40	8.25	1.08 ± 0.22	5700 ± 180	770	2.05 ± 0.076
	1025	10.0	2.52	7.16	1.22 ± 0.047	11700 ± 600	920	4.27 ± 0.24
	1030	9.82	0.497	5.83	1.03 ± 0.026	2960 ± 170	770	4.42 ± 0.35
	1031	9.87	0.499	5.86	0.969 ± 0.026	2800 ± 180	770	4.06 ± 0.37
	1082	5.95	1.52	5.22	0.910 ± 0.020	7500 ± 260	820	4.40 ± 0.17
	1083	9.16	2.31	6.56	1.08 ± 0.058	12400 ± 910	1030	4.93 ± 0.39
	1087	8.84	0.447	5.25	1.07 ± 0.026	3680 ± 170	830	6.37 ± 0.38
	1109	5.97	0.302	3.55	0.853 ± 0.028	2660 ± 220	600	6.80 ± 0.72
	1145	6.20	0.314	3.68	0.852 ± 0.026	3860 ± 220	700	10.1 ± 0.71
	1148	9.32	2.35	6.67	1.44 ± 0.082	19600 ± 1320	1270	7.81 ± 0.56
	1159	6.40	1.63	5.61	1.22 ± 0.052	16100 ± 910	1100	9.18 ± 0.56

S + n-C_4H_{10}	829	8.98	1.88	6.58	0.854 ± 0.021	3630 ± 180	360	1.74 ± 0.10
	838	8.37	1.75	6.14	0.784 ± 0.025	4050 ± 240	350	2.12 ± 0.13
	879	8.24	1.72	6.04	0.864 ± 0.021	5170 ± 210	430	2.75 ± 0.12
	930	8.43	1.76	6.18	0.995 ± 0.029	7720 ± 350	550	4.07 ± 0.20
	951	9.48	1.98	6.95	0.974 ± 0.035	6930 ± 370	680	3.16 ± 0.19
	972	8.34	1.74	6.11	0.942 ± 0.034	7560 ± 420	650	3.96 ± 0.24
	984	7.68	1.61	5.63	1.03 ± 0.03	8960 ± 400	620	5.19 ± 0.25
	1045	7.36	1.54	5.39	1.06 ± 0.04	10500 ± 530	750	6.37 ± 0.35
S + i-C_4H_{10}	827	9.38	1.07	7.43	0.855 ± 0.026	3320 ± 210	400	2.73 ± 0.19
	834	9.34	1.06	7.40	0.916 ± 0.024	2730 ± 170	410	2.18 ± 0.16
	853	8.72	0.992	6.91	0.917 ± 0.026	3310 ± 190	430	2.90 ± 0.19
	895	8.42	0.958	6.67	1.11 ± 0.03	3910 ± 190	510	3.56 ± 0.20
	926	9.27	1.05	7.34	1.14 ± 0.03	5400 ± 240	640	4.51 ± 0.22
	988	8.34	0.949	6.61	1.24 ± 0.03	5880 ± 230	740	5.41 ± 0.25
	1019	7.77	0.884	6.15	1.27 ± 0.04	6980 ± 360	780	7.01 ± 0.40
	1043	7.38	0.840	5.84	1.10 ± 0.04	6030 ± 380	800	6.22 ± 0.45
	1062	7.35	0.836	5.82	1.19 ± 0.04	6830 ± 390	850	7.11 ± 0.47

3-2. $O(^3P) + H_2S$ の反応

3-2.1 序

$O(^3P)$原子と H_2S の反応(3-2.1)に関しては既に 1960 年代から幾つかの研究がある。

$$O(^3P) + H_2S \rightarrow \text{products} \quad \text{... (3-2.1)}$$

Liuti ら[14] は放電流通法と飛行時間型質量分析法(TOF)を用いて $O(^3P)$原子と H_2S の反応を検討した。$O(^3P)$原子の初期濃度と H_2S 濃度の時間変化からこの反応の室温における全速度定数の値[$k_{3\text{-}2.1} = 4\times10^{-14}cm^3molecule^{-1}s^{-1}$]を求めた。Cuppit と Glass[15] は放電流通法を用いて $O(^3P)$原子と H_2S を反応させ、O, H 原子, SO の濃度の時間変化を電子スピン共鳴法(ESR)を用いて測定した。これらのデータに対し、この反応の生成物を OH + HS と仮定し、後続反応を考慮した反応スキームを用いて解析し、$O(^3P) + H_2S$ の反応の速度定数を求めている[$k_{3\text{-}2.1} = 1.37\times10^{-14}\ cm^3molecule^{-1}s^{-1}$]。Whytock ら[16] は閃光分解/共鳴蛍光法(FP/RF 法)を用いて、$O(^3P)$原子と H_2S の反応速度定数を 263 ~ 495K の温度範囲において測定した。Ar に希釈した H_2S と O_2の混合試料にキセノンランプの光(波長>136nm)を照射し O_2分子の光解離によって$O(^3P)$原子を生成した。$O(^3P)$原子が大過剰の H_2S と反応して減少する速度を O 原子の蛍光強度の時間変化から求め、$k_{3\text{-}2.1}$ の値を求めている[$k_{3\text{-}2.1} = 7.24\times10^{-12}exp(-13.8kJmol^{-1}/RT)\ cm^3molecule^{-1}s^{-1}$]。また、彼らは $O(^3P)$原子と D_2S の反応速度定数の値($k_{3\text{-}2.1D}$)を測定している。得られた $k_{3\text{-}2.1}/k_{3\text{-}2.1D}$ の値は 298K において~3、450 K において~2 であり、この値は S-H 結合と S-D 結合の伸縮振動のゼロポイントエネルギーの差(ΔE_0)を用いて、$k_{3\text{-}2.1}/k_{3\text{-}2.1D} = exp(\Delta E_0/RT)$の式で説明できることから、$O(^3P)$原子と H_2S 原子の反応の主要な経路は H 原子の引き抜き反応と推測した。

Smardzewski と Lin[17] は O_3 と H_2S を含んだ 8K の Ar マトリックスに低圧水銀ランプあるいはアルゴンイオンレーザー(514.5nm)の光を照射し、O_3 の光分解によって生成した $O(^3P)$原子をマトリックス中で H_2S と反応させた。光照射によって新たに生じた赤外吸収を同位体(O^{18}, D)を用いた検討によって HSOH によるものと結論し、$O(^3P)$原子と H_2S の反応生成物である HSO と H 原子がマトリックス中で再結合して HSOH が生成したと推定した。

これらの研究から、$O(^3P)$原子と H_2S の反応は、H 原子の引き抜き反応(3-2.1a)だけではなく、付加およびそれに引き続く脱離反応(3-2.1b)が競合すると推測されてきた。

$$O(^3P) + H_2S \rightarrow OH + HS \quad \text{... (3-2.1a)}$$

$$\rightarrow (H_2SO)^* \rightarrow H + HSO \quad \text{... (3-2.1b)}$$

Gutman のグループの Slagle ら[18] は放電流通法/光イオン化質量分析法を用いて 250 ~ 500 K の温度範囲における $O(^3P)$原子と H_2S, CH_3SH, C_2H_5SH, CH_3SCH_3 の速度定数を測定し、$O(^3P) + H_2S$ の反応の速度定数を求めている[$k_{3\text{-}2.1} = 3.15\times10^{-11}exp(-16.7kJmol^{-1}/RT)\ cm^3molecule^{-1}s^{-1}$]。Cvetanovic[19] および Huie と Herron[20] は $O(^3P)$原子と置換オレフィンの反応の速度定数

の活性化エネルギーと置換オレフィンのイオン化ポテンシャルの間に正の相関関係があることを見いだしているが、Slagle らは O(^{3}P)原子と CH_3SH, C_2H_5SH, CH_3SCH_3 の反応についてもこの相関が成立することを明らかにした。その様子を Figure 3-2.1 に示す。彼らは、O(^{3}P)原子とオレフィンの反応の活性化エネルギーとイオン化ポテンシャルの相関は、オレフィンの２重結合のπ 電子系から O 原子への電荷供与によるものと解釈でき、O(^{3}P)原子と CH_3SH, C_2H_5SH, CH_3SCH_3 の反応が O(^{3}P)原子と置換オレフィンの反応の相関と一致することは、O(^{3}P)原子とこれらの有機サルファイドの反応は、O(^{3}P)原子が S 原子に付加する機構によって進行することを示唆しているとしている。これに対して、Figure 3-2.1 から明らかなように、O(^{3}P)原子と H_2S の反応の速度定数の活性化エネルギーの値(17kJmol^{-1})とイオン化ポテンシャルの値はこれらの相関から大きく離れていて、その反応機構については明瞭な結論が得られなかった。

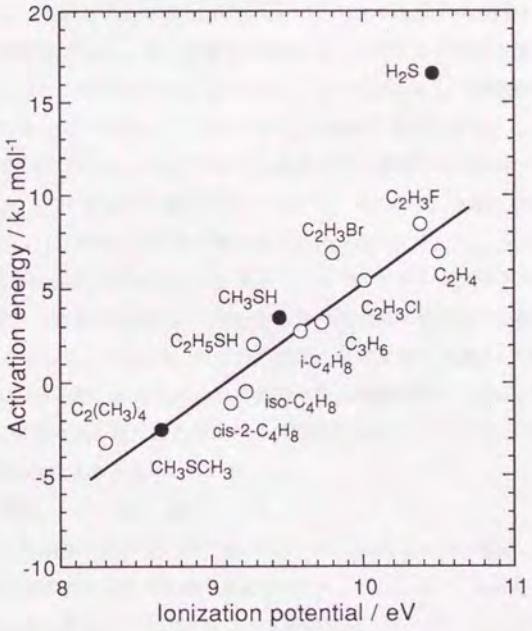


Figure 3-2.1 Plot of Arrhenius activation energy for O-atom reactions with olefins and R_1-S-R_2 compounds [I. R. Slagle et al., J. Phys. Chem., 82(12), 1333(1978)]

Singleton ら[21,22] も 297 ~ 502 K における O 原子と H_2S の反応速度定数を測定している。彼

らは、低圧水銀ランプの光(254nm)を H_2S と N_2O の混合試料に照射し、水銀を用いた光増感反応により N_2O を光分解して $O(^3P)$原子を生成し、位相シフト法を用いて速度定数を求めた[$k_{3\text{-}2.1} = 2.59\times10^{-11}\exp(-18.1\text{kJmol}^{-1}/RT)$ $\text{cm}^3\text{molecule}^{-1}\text{s}^{-1}$]。また、生成物分析を詳細に行ない分岐比の値を推定している。N_2O、H_2S、CO の混合試料を用い、て $O(^3P)$原子を H_2S と反応させ、生成した N_2, CO_2, H_2O, H_2 をガスクロマトグラフを用いて定量した。(3-2.1a)の反応で生成した OH は系に大量に存在する CO と反応して CO_2 を生じる。N_2 は N_2O の光分解で生成した $O(^3P)$原子の全量に相当する。CO_2 の収率(CO_2/N_2)から反応経路(3-2.1a)の分岐比は 0.52 ~ 1.0 と推定した。分岐比の誤差は主に HS ラジカルの再結合反応で生じる H_2S_2 の量および H_2S_2 と $O(^3P)$原子の反応速度定数の値が不確定であることに起因する。また、H_2 の定量値から反応(3-2.1b)の分岐比は 0.2 以下と推定している。

Grice のグループの Clemo ら[23] は交差分子線法を用いて $O(^3P)$原子と H_2S および C_2H_4 の反応について研究を行った。彼らは $O(^3P)$と H_2S の反応の生成物として HSO を観測した。この反応の生成物である HSO の散乱は後半球へ偏向する立体異方性を示し、また、非常に大きい並進エネルギーを有していることを明らかにした。これらの実験結果は HSO が $O(^3P)$と H_2S の反応の直接的な生成物であり、反応経路(3-2.1b)のような安定な中間体を経たものではないことを示している。また、同グループの Davidson ら[24] は Clemo らの実験を推し進め、HSO が生成するしきいエネルギーの値として $E_0 = 14 \pm 2$ kJmol^{-1} を得ている。この値は Whytock ら, Singleton らが求めた $O(^3P) + H_2S$ の反応の全速度定数の活性化エネルギーと値と良く一致している。Balucani ら[25]も交差分子線法を用いて $O(^3P)$, (^1D)原子と H_2S の反応を研究した。彼らが測定した HSO の立体異方性散乱の様子を Figure 3-2.2 に示した。

また、Takane と Fueno[26] は $O(^3P)$原子と H_2S の反応のポテンシャルエネルギー面の分子軌道計算を行い、HSO の生成は始源系($O + H_2S$)から唯一の遷移状態を通り生成系($H + HSO$)に達する反応経路をとること、すなわち、その反応座標上には安定な H_2SO がないことを示した。

Clemo ら, Davidson ら, Balucani らによる交差分子線の実験結果と Takane と Fueno の量子化学計算の結果は、従来考えられてきた付加および脱離反応(3-2.1b)ではなく、置換反応(3-2.1c)によって、HSO が生成することを示している。

$$O(^3P) + H_2S \rightarrow H + HSO \qquad \text{... (3-2.1c)}$$

しかし、(3-2.1c)の分岐比については既に述べたように Singleton らの報告による室温において 20%以下との推定値があるのみで正確な値は知られていない。また、本反応の 500 K 以上の温度における速度定数の値も知られていない。本研究では、レーザー閃光分解–衝撃波管法と原子共鳴吸収法(ARAS)を用いて、$O(^3P)$原子および $H(^2S)$原子濃度を測定することにより、1000 ~ 2000 K の温度範囲における全反応速度定数($k_{3\text{-}2.1}$)および 1500 ~ 1800 K における反応経路(3-2.1c)の分岐比($k_{3\text{-}2.1c}/k_{3\text{-}2.1}$)の値を求めた。さらに、得られた速度定数および分岐比の値を、

これまで報告されている 500 K 以下の速度定数の測定値とあわせて、遷移状態理論に基づく計算値と比較した。

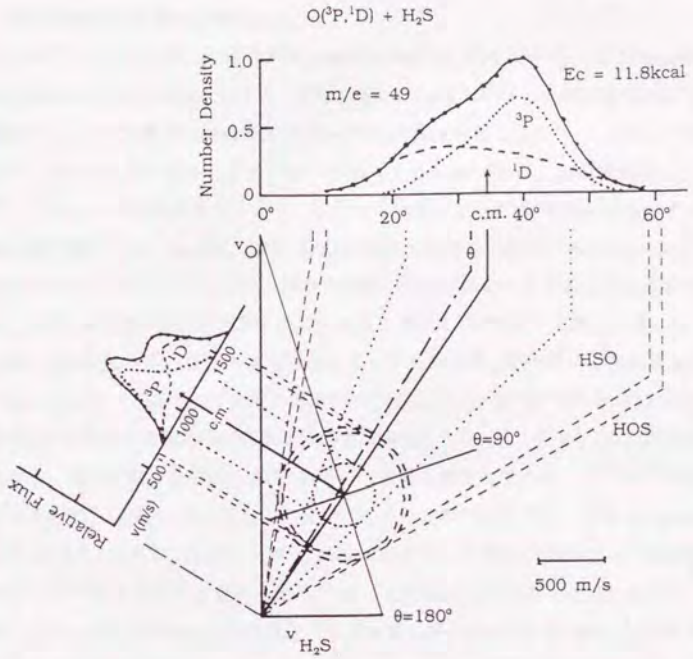


Figure 3-2.2 Laboratory angular distribution and velocity spectrum at q = 32° of m/e = 49 product at E_c = 11.8 kcal/mol. The corresponding Newton diagram is shown, indicating the maximum velocity of HSO/HOS products from the $O(^3P)$ + H_2S and $O(^1D)$ + H_2S reactions when all the available energy is assumed to go in translation. Solid lines: calculated curves with best-fit c.m. angular and translational energy distributions. Dashed lines: contribution from the $O(^1D)$ reaction. Dotted lines: contribution from the $O(^3P)$ reaction [N. Balucani et al., J. Chem. Phys., 94(12), 8611(1991)].

3-2.2 実験方法

$O(^3P)$原子の前駆体にはSO_2を用い、Arに大希釈したH_2S (25 - 58ppm)とSO_2 (106 - 358ppm)を試料とし、反射衝撃波を用いて温度 1100 ~ 2000 K, 密度 (0.5 - 1.6)×10^{19} molecules cm^{-3}に加熱した。反射衝撃波が観測部を通過して 100μs 後に KrF レーザー(248nm, 38-77 $mJcm^{-2}$)あるいは ArF レーザー(193nm, 18-30 $mJcm^{-2}$)を照射して $O(^3P)$原子を生成した。ArF レーザーを

照射する場合に SO_2 の他に NO を $O(^3P)$原子の前駆体に使用し、SO_2 の影響を検討した。$O(^3P)$原子と $H(^2S)$原子濃度の測定には原子共鳴吸収法(ARAS)を用い、それぞれ 130.5 nm、121.6 nm の波長を用いた。H_2S と SO_2 は高千穂製ガラスアンプル入りを使用した。

3-2.3 結果

$O(^3P)$ + H_2S の反応の全速度定数($k_{3\text{-}2.1}$)

Ar に大希釈した H_2S と SO_2 の混合試料を衝撃波加熱し、KrF レーザー光(248nm)を照射したときの 130.6nm における吸収信号の一例を Figure 3-2.3 に示す。入射衝撃波ついで反射衝撃波が通過すると $O(^3P)$原子の共鳴線(130.6nm)の吸収量は大きくなるが、これは主に密度の増大と温度の上昇に伴って SO_2 による吸収が大きくなるためである。反射衝撃波の通過から 100μs 後に KrF レーザー光を照射すると、SO_2 の光分解によって $O(^3P)$原子が生成するために瞬時に吸収量が増大する。その後、$O(^3P)$原子は H_2S と反応して減少するためにこの波長の吸収量は徐々に小さくなる。このような O 原子共鳴線の吸収信号から主に SO_2 による寄与を差し引いた後、2 章 2 節に述べた $O(^3P)$原子の較正曲線を用いて $O(^3P)$原子濃度に変換した。その一例を Figure 3-2.4 に示す。SO_2 の閃光分解によって生成した $O(^3P)$原子の初期濃度は(0.8 ~ 2.2)×10^{13} atoms cm^{-3} で H_2S と $O(^3P)$原子濃度の比$(H_2S)_0/(O)_0$ は 8 ~ 16 である。閃光分解によって生成した $O(^3P)$原子の濃度はほぼ指数関数的な減少を示した。このような $O(^3P)$原子濃度の時間変化に対して最小二乗法を用いて $O(^3P)$原子の 1 次減少速度を求めた。この値を H_2S の初期濃度で割ることで、$O(^3P)$と H_2S の反応の見かけの 2 次速度定数を得た。その Arrhenius プロットを Figure 3-2.5 に示す。ArF レーザー(193nm)を照射した場合の見かけの 2 次速度定数の値は KrF レーザー光を照射した場合と比べて 30 ~ 50%程度大きくなった。また、レーザー強度に比例して見かけの 2 次速度定数が大きくなる結果が得られた。閃光分解に ArF レーザーを用いた場合は H_2S の光分解によって(4 ~ 6)×10^{12} atoms cm^{-3} の $H(^2S)$原子が生成した。この値は KrF レーザーを照射した場合の 10 倍以上になる。また、閃光分解に ArF レーザーを用いたときに $O(^3P)$原子の前駆体に NO を用いた場合と SO_2 を用いた場合で $O(^3P)$原子の減少速度を比較したが、同一のレーザー強度で照射する限り相違は見られなかった。KrF レーザー光を照射した実験では SO_2 濃度を 2 倍程度変化させた試料を用いたが、Figure 3-2.5 に示したように、得られた見かけの 2 次速度定数の値の SO_2 濃度依存性はみられなかった。これから $O(^3P)$原子の減少に対する SO_2 の影響はないものと考えられる。

以上の実験結果は、$O(^3P)$原子は本反応系において H_2S との反応(3-2.1)の他に H_2S の光分解によって生成した HS との反応(3-2.2)

$$O + HS \rightarrow \text{products} \qquad \text{... (3-2.2)}$$

によって減少することを示唆する。

これらの実験結果および後に記すH原子濃度の測定データをもとに、表2に示す13対の素反応からなる反応スキームによる数値計算を行い、光分解によって生成した $H(^2S)$原子濃度と$O(^3P)$原子の減少速度の関係を満たすように、両反応(3-2.1)と(3-2.2)の速度定数を決定した。その結果、1100 ~ 2000 Kの温度範囲において次の速度定数の値を得た。

$$k_{3\text{-}2.1} = (2.5\pm0.6)\times10^{-10}\exp[-(32\pm4)\mathrm{kJmol^{-1}/RT}]\ \mathrm{cm^3molecule^{-1}s^{-1}}$$

$$k_{3\text{-}2.2} = (1.3\pm0.5)\times10^{-10}\ \mathrm{cm^3molecule^{-1}s^{-1}}$$

Figure 3-2.5中の直線は得られた$k_{3\text{-}2.1}$の値を示す。ここで示した誤差範囲は、本実験全般にわたる誤差の推定値を表している。また、反応(3-2.2)の速度定数の値は、Singletonら[27]の室温における推奨値：$2.3\times10^{-10}\ \mathrm{cm^3molecule^{-1}s^{-1}}$とほぼ一致している。

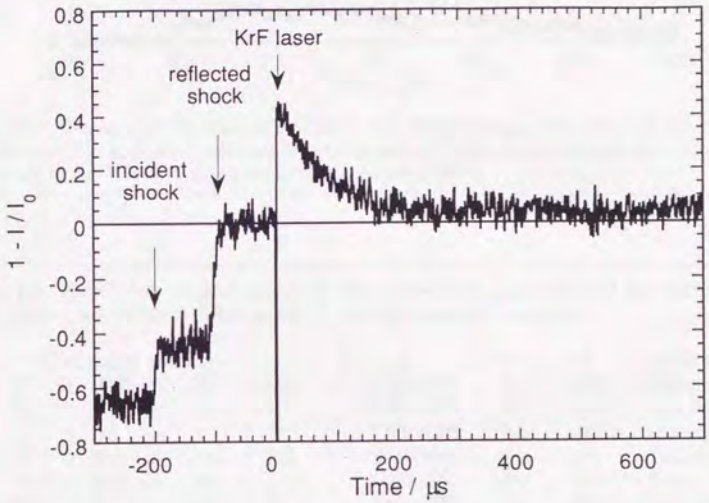


Figure 3-2.3 Example of the time dependence of the 130.5 nm absorption for the KrF laser photolysis in a H_2S/SO_2 mixture behind reflected shock wave [58 ppm H_2S + 341 ppm SO_2 diluted in Ar, T = 1597 K, $\rho = 9.62\times10^{18}$ molecules cm^{-3}].

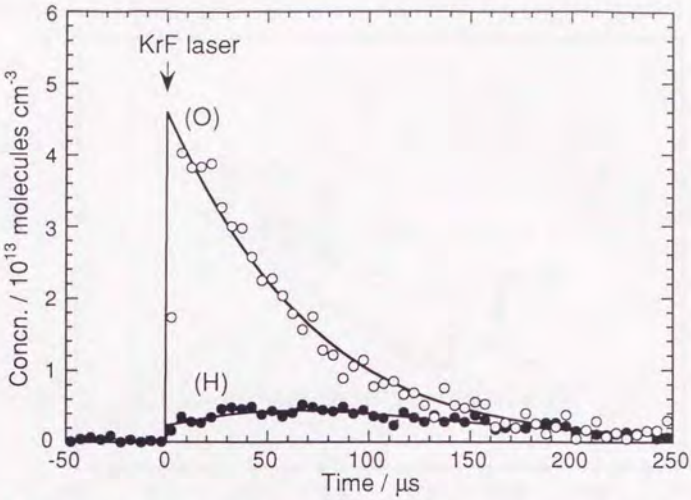


Figure 3-2.4 Example of the time dependence of O and H atoms concentration for the KrF laser photolysis in a H_2S/SO_2 mixture behind reflected shock wave [58 ppm H_2S + 341 ppm SO_2 diluted in Ar, T = 1597 K, $\rho = 9.62\times10^{18}$ molecules cm^{-3}].

Table 3-2.1 Elementary reactions and the Arrhenius rate parameters in the $O(^3P) + H_2S$ study system $k = AT^B\exp[-E(kJmol^{-1})/RT]$ units in molecule, cm, and s

	elementary reaction	A	B	E	reference
3-2.1a	$O + H_2S \rightarrow HS + OH$	2.00×10^{-10}	0.0	32.0	this work[28]
3-2.1c	$O + H_2S \rightarrow HSO + H$	0.50×10^{-10}	0.0	32.0	this work
3-2.2	$O + HS \rightarrow SO + H$	1.30×10^{-10}	0.0	00.0	this work
3-2.3	$H + H_2S \rightarrow H_2 + HS$	3.20×10^{-10}	0.0	20.7	Yoshimura
3-2.4	$H_2S + OH \rightarrow HS + H_2O$	5.25×10^{-12}	0.0	00.0	Pery
3-2.5	$HSO + Ar \rightarrow SO + H + Ar$	1.40×10^{-08}	0.0	245.0	estimate
3-2.6	$SO + OH \rightarrow SO_2 + H$	8.60×10^{-11}	0.0	00.0	Jourdain
3-2.7	$HS + HS \rightarrow H_2S + S$	1.30×10^{-11}	0.0	00.0	Bradley
3-2.8	$HS + H \rightarrow H_2 + S$	3.30×10^{-11}	0.0	0.00	Cuppit
3-2.9	$HS + S \rightarrow H + S_2$	4.50×10^{-11}	0.0	0.00	Schofield
3-2.10	$O + OH \rightarrow O_2 + H$	7.49×10^{-10}	-0.5	0.25	Cohen
3-2.11	$OH + H_2 \rightarrow H_2O + H$	3.60×10^{-11}	0.0	21.5	Baulch
3-2.12	$O + H_2 \rightarrow H + OH$	3.00×10^{-14}	1.0	37.2	Baulch

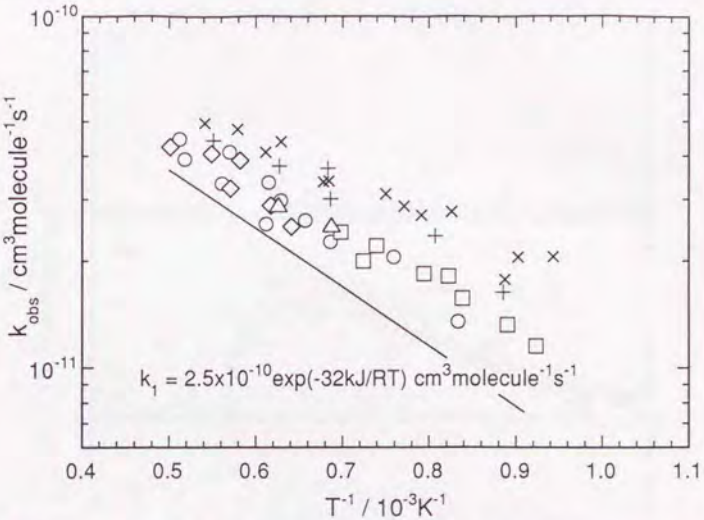


Figure 3-2.5 Summary of the experimental result on the overall rate constant for the reaction O + H_2S products (3-2.1) measured via KrF [(○) 43.5ppm H_2S + 200ppm SO_2, (◊) 22.8ppm H_2S + 106ppm SO_2, (□) 22.9ppm H_2S + 358ppm SO_2, (Δ) 58ppm H_2S + 341ppm SO_2] and ArF [(×) 32.3ppm H_2S + 99.2ppm SO_2 / 30mJcm^{-2} of the fluence, (+) 48.5ppm H_2S + 193ppm SO_2 / 18 mJcm^{-2} of the fluence] laser photolysis behind reflected shock waves. The straight line is the $k_{3\text{-}2.1}$ value derived from the experimental data using the mechanism of Table 3-2.1

O(^{3}P) + H_2S の反応の分岐比($k_{3\text{-}2.1c}$ / $k_{3\text{-}2.1}$)

O(^{3}P)原子および H(^{2}S)原子による吸収信号の測定を 1530, 1610, 1630, 1820 K の温度において行った。各信号は 3-5 回積算を行い S/N 比の向上を計った。得られた H 原子の濃度の時間変化を Figure 3-2.6 に示す。H_2S のみを Ar に大希釈した試料に KrF レーザーを照射した場合の H 原子濃度の時間変化を Figure3-2.6(A)に示す。H_2S の 248nm における吸光係数は非常に小さく僅かに光分解して H 原子が生成する。H 原子は H_2S と反応して直ちに指数関数的に減少する。

$$H + H_2S \rightarrow H_2 + HS \quad \text{... (3-2.3)}$$

Figure 3-2.6(B)は H_2S と SO_2 を含む試料に KrF レーザーを照射した場合の H 原子の濃度の時間変化を表す。SO_2 の光分解によって O(^{3}P)原子が生成する系では H_2S の光分解によって生成した H 原子はさらに徐々に増加し次いで減少した。SO_2 のみを含む試料では H 原子の生成は見られないことを確認している。

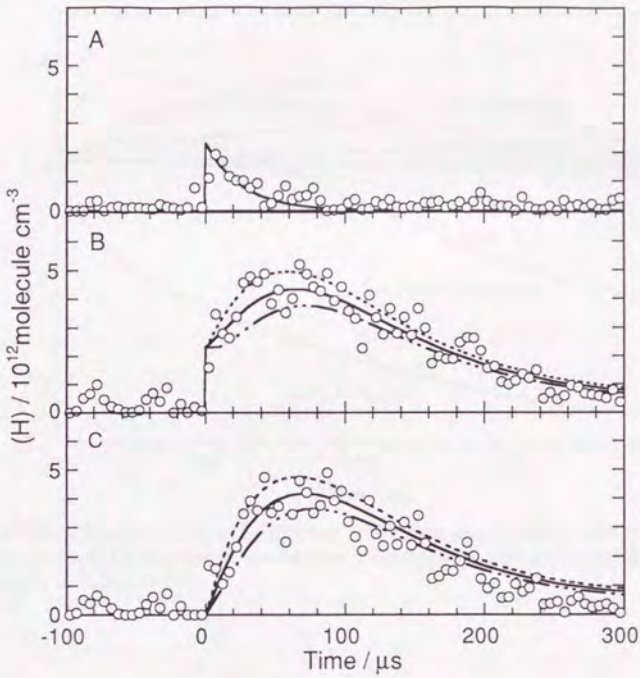


Figure 3-2.6 Example of the time dependence of H atom concentration: (A) 58 ppm H_2S without addition of SO_2; (B) with addition of 341 ppm SO_2 to 58 ppm H_2S; (C) net ARAS signal of H atom where the contribution of the initial production of H atoms is eliminated, i.e., (B-A). The signals are averaged over for five shots at the same shock wave condition (58 ppm H_2S + 341 ppm SO_2 in Ar, T = 1610 ± 20 K, $\rho = 9.75\times10^{18}$ molecules cm^{-3}, $(O)_0 = 4.6\times10^{18}$ molecules cm^{-3}). Solid lines in B and C: $k_{3\text{-}2.1c}/k_{3\text{-}2.1} = 0.2$ in the reaction mechanism of Table 3-2.1. Dotted lines: $k_{3\text{-}2.1c}/k_{3\text{-}2.1} = 0.3$. Dashed-dotted lines: $k_{3\text{-}2.1c}/k_{3\text{-}2.1} = 0.1$.

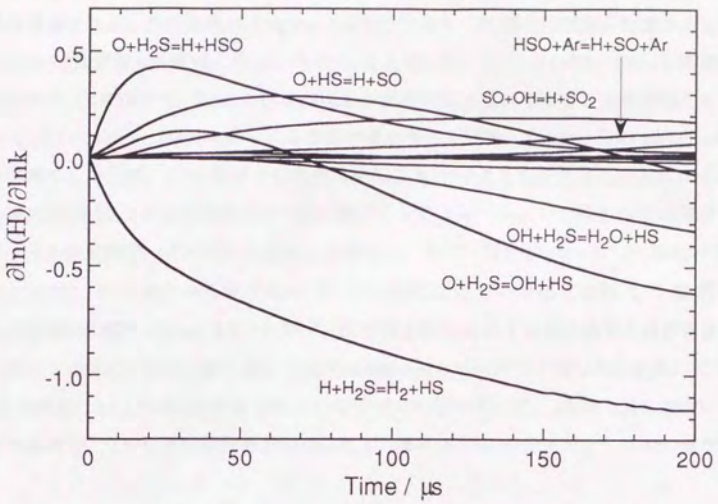


Figure 3-2.7 Normalized sensitivity coefficients of H atoms concentration with respect to the elementary reactions for the kinetic mechanism in Table 3-2.1. [the reaction condition is the same as shown in Figure 3-2.6.]

(B)のプロファイルから(A)のそれを差し引くことによって、光分解によって生じたH原子とそれに引き続く反応(3-2.3)による急激なH原子の減少を相殺することができ、H原子が生成する様子が明瞭になる。その結果がFugure 3-2.6(C)であり、H原子は閃光分解直後から増加するのがわかる(計算値も実験値と同じくBからAを差し引いてCとした)。これはH原子は開始反応である $O(^3P)$原子と H_2S の反応(3-2.1)の直接的な生成物であることを示唆している。Clemoら, Davidsonら, Balucaniらによる分子線を用いた実験、Takaneらの *ab initio* 計算の結果を考慮するならば、このH原子の生成は反応(3-2.1c)によるものである。(3-2.1c)の反応経路の分岐比はTable 3-2.1の反応スキームに基づくシミュレーションで得られたH原子濃度のプロファイルを実験データのそれと比較して求めた。その一例をFigure 3-2.6 (A)-(C)に実線で示した。また、その場合の各素反応のH原子濃度に対する規格化された1次感度係数 $[k_i/(H)\cdot\partial(H)/\partial k_i]$の値をFigure 3-2.7に示す。反応(3-2.3)のH原子濃度に関する感度係数の値は大きいが、この反応の速度定数に関してはYoshimuraらが本研究と同じ手法を用いて1050 ~ 2200 Kの温度における速度定数を求めているのでその値を用いた。1530, 1610, 1630, 1820 Kの4点の温度で、大きな温度依存性は認められず、反応(3-2.1c)の分岐比として次の値が得られた。

$$k_{3\text{-}2.1c} / k_{3\text{-}2.1} = 0.2 \pm 0.1$$

本実験で得られた反応(3-2.1c)の分岐比の値は室温におけるSingletonらの測定値(0.2以下)にちかく、室温から1800 Kの高温まで水素原子の引き抜き反応が主要な経路であり、反応(3-2.1c)は副次的な経路であることがわかった。

3-2.4 考察

本実験で得られた反応(3-2.1)の速度定数 $k_{3\text{-}2.1}$ の値は室温から500 Kの温度範囲で求められている値の外挿値に比べてかなり大きく、$k_{3\text{-}2.1}$ のArrheniusプロットは直線にならず湾曲している。この現象を理解するために反応(3-2.1a)および反応(3-2.1c)の速度定数を遷移状態理論(TST)に基づいて計算した。この計算に必要な H_2S および遷移状態の構造、エネルギー、振動数はYokoyamaが *ab initio* 法を用いて計算している。計算には *Gaussian92* を用い、H_2S および遷移状態の構造をHF/6-31G**レベルで解析的勾配法を使って求めている。得られた遷移状態の構造とエネルギー図をFigure 3-2.8に、振動数および回転定数の値をTable 3-2.2に示す。反応(3-2.1a)および(3-2.1c)の遷移状態の構造はTakaneとFuenoの結果と同一であった。H原子の引き抜き反応である経路(3-2.1a)の遷移状態(TSa)の振動数と回転定数の値は置換反応の経路である(3-2.1c)の遷移状態(TSs)のそれに比べて概ね小さく、TSaの状態密度はTSsのそれに較べて大きくなる(TSaの振動および回転の分配関数の大きさはTSsのそれらに比べて1600 Kでそれぞれ約1.24, 2.35倍となる)。また、TSaの回転の分配関数の大きさはこれに対して、TSa

の虚の振動数の値はTSsのそれに比べて大きく(3147cm^{-1}と1091cm^{-1})、トンネル効果の影響はTSaがTSsに較べて大きいと期待される(Wignerの補正項の大きさは1600 Kで、それぞれ1.31と1.04になる)。遷移状態のエネルギーはHF/6-31G**レベルで計算された構造を使ってMP2/6-311G(3df, 3pd)レベルで求められた。遷移状態TSaとTSsのエネルギー(反応障壁の高さ)は原系(O + H_2S)を基準にしてそれぞれ35 kJ mol^{-1}と39 kJ mol^{-1}(ゼロ点エネルギーの補正を含む)となった。これらの情報をつかって遷移状態理論に基づいた反応(3-2.1a)および(3-2.1c)の速度定数($k_{3\text{-}2.1a}$, $k_{3\text{-}2.1c}$)を計算し、全速度定数$k_{3\text{-}2.1}$と反応(3-2.1c)の分岐比$k_{3\text{-}2.1c}/k_{3\text{-}2.1}$を求めた。それらの結果をそれぞれFigure 3-2.9と3-2.10に示す。Figure 3-2.9に示したように、全速度定数$k_{3\text{-}2.1}$の計算値の勾配は実測値より大きく一致しない。また、室温では速度定数の計算値は実測値に比べて3桁以上小さく(同図の曲線D)、Wignerのトンネル効果の補正を行った場合(同図の曲線C)でも2桁程度小さい。*ab initio*法によるエネルギー障壁の大きさは計算方法や基底関数の選択によって数～十数kJ mol^{-1}程度の誤差をもち、TST計算によって得られる速度定数の値の最も大きな誤差はこのエネルギー障壁の値に起因すると考えられる。そこで、エネルギー障壁の値を変えて、計算値と実測値を一致させることを試みた。その結果、TSaとTSsのエネルギー障壁の高さをそれぞれ24 kJmol^{-1}および25 kJmol^{-1}とし、Wignerのトンネル効果の補正を行ったとき(同図の曲線A)、ほぼ全温度範囲にわたって実験値とのおおよその一致が見られた。この結果、低温ではトンネル効果により、また、高温では前指数因子の振動分配関数の温度依存性のためにArrheniusプロットが湾曲しているといえる。これに対して、Figure 3-2.10に示したように、エネルギー障壁の大きさやWignerのトンネル効果の補正の有無にかかわらず、分岐比$k_{3\text{-}2.1c}/k_{3\text{-}2.1}$の計算値は1500 ~ 1800 Kにおける本実験値とよく一致している。また、Singletonらの室温における推定値(0.2以下)とも矛盾はない。

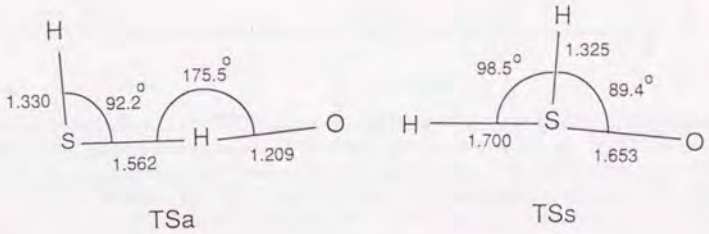


Figure 3-2.8 The structures of the transition states of the O(^{3}P) + H_2S reactions [Yokoyama, Bull. of Chem. Soc. Jpn, 66, 3633 (1993)].

Table 3-2.2 Vibrational analysis of the transition structure for $O(^3P) + H_2S$ reaction system [TSa:transition structure for (3-2.1a); TSs: Transtion structure for (3-2.1c), UHF/6-31G** at the UHF/6-31G** geometries]

	vibrational frequency / cm^{-1}						rotational constarnt / GHz			ZPE / $kJmol^{-1}$
TSa	391	473	482	1096	2887	3150i	291.81	6.09	5.96	32
TSs	291	569	672	1216	2901	1092i	287.65	14.63	13.92	34
H2S	1341	2896	2909				327.62	264.50	146.35	43
HSO	838	1178	2816				306.75	19.37	18.22	29
HS	2879							291.99	291.99	17
OH	4054							584.57	584.57	24

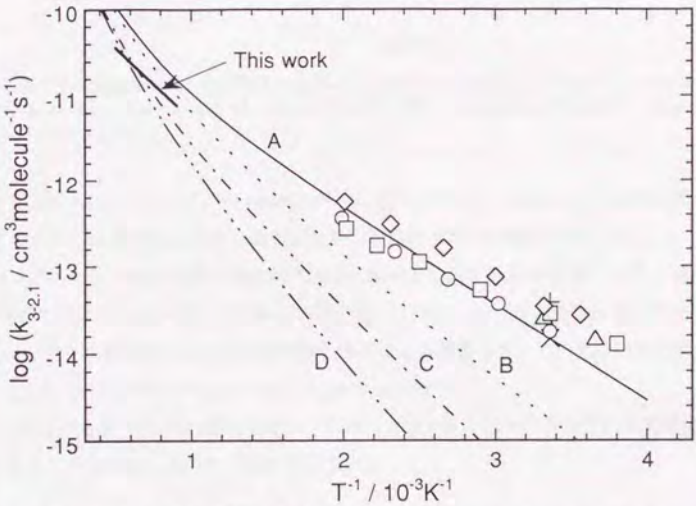


Figure 3-2.9 Comparison of the TST calculation with experimental results on the overall rate constant k3-2.1. [(○) Singleton et al., (◊) Slagle et al., (□) Whytok et al., (Δ) Hollinden et al., (+) Liuti et al., (×) Cuppit et al.] Curves are the result of the TST calculation. (A) E_0(3-2.1a, 3-2.1c) = 24, 25 $kJmol^{-1}$. (B) E_0(3-2.1a, 3-2.1c) = 24, 25 $kJmol^{-1}$ without the Wigner's tunneling correction. (C) E_0(3-2.1a, 3-2.1c) = 24, 25 $kJmol^{-1}$. (D) E_0(3-2.1a, 3-2.1c) = 35, 39 $kJmol^{-1}$ without the Wigner's tunneling corrections.

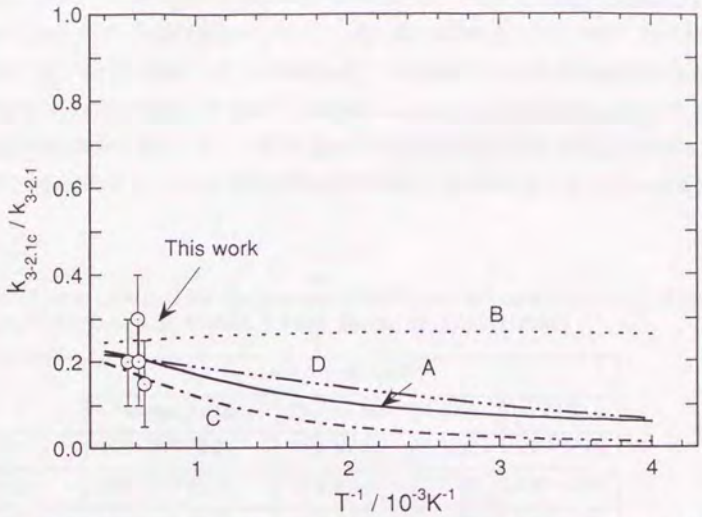


Figure 3-2.10 Comparison of the TST calculation with experimental results on the branching fraction $k_{3\text{-}2.1c}/k_{3\text{-}2.1}$. Curves are the result of the TST calculation. Legends for curves are given in Figure 3-2.9

最近、Marshall のグループの Goumri ら[29] は、$O(^3P) + H_2S$ の反応の *ab initio* 計算を行っている。この反応の主要な反応経路に関する彼らの計算結果は、本実験の結論と同じく、OH + SO である。HSO + H の反応経路の分岐比は 1000 K 以上でおよそ 0.06 程度であり、筆者らが本実験で求めた結果(0.2 ± 0.1)との相違は大きくない。また、その反応速度定数の値を、室温から 500 K までの温度範囲における速度定数の測定値との調整を行って、次の結果を得ている。

$$k_{3\text{-}2.1a} = 1.24\times10^{-16}\,T^{1.746}\exp(-1457/T)\ \mathrm{cm^3molecule^{-1}s^{-1}}$$

上記の計算値から求められる $k_{3\text{-}2.1}$ の値は、1100 , 2000 K においてそれぞれ本実験値の 95%, 101%であり、本実験値と良好な一致を示している。

3-3. O(^{3}P) + RH の反応性との比較

本論文の 3-1.1 では S(^{3}P)原子と H_2,D_2および幾つかのアルカンとの反応の速度定数を測定し、その活性化エネルギーの値は反応エンタルピー変化量にほぼ等しいことが明らかとなった。また、3-1.2 では、O(^{3}P) + H_2S の反応の高温における反応経路およびその速度定数の値を調べた。O(^{3}P)原子とアルカンの反応の研究は主に Miyoshi および Yamauchi を中心に進められ、レーザー閃光分解－衝撃波管法を用いた測定に関してはTsuchiya, Tezaki, Shiina らの寄与がある。高温における O(^{3}P)原子とアルカンの反応について得られた速度定数の値を Table 3-3.1 に記した。

Table 3-3.1 Rate constants for the reaction of O(^{3}P) with selected alkanes [A. Miyoshi, K. Tsuchiya, N. Yamauchi, H. Matsui, J. Phys. Chem., 98, 11452 (1994).].

	k = A exp(−Ea/RT)			
	A / cm^{3}molecule^{-1}s^{-1}	Ea / kJ mol^{-1}	F(k)	T / K
O + CH_4	4.70×10^{-10} (2.8)	54.1 ± 10.7	1.52	980 - 1520
O + C_2H_6	6.59×10^{-10} (3.0)	42.0 ± 9.3	1.48	930 -1190
O + C_3H_8	1.34×10^{-9} (1.7)	41.0 ± 4.6	1.26	940- 1250
O + n-C_4H_{10}	3.93×10^{-10} (3.3)	23.6 ± 10.0	1.31	900 - 1140
O + n-C_5H_{12}	3.05×10^{-10} (2.1)	20.2 ± 6.4	1.29	850 - 1140
O + n-C_6H_{14}	8.91×10^{-10} (2.1)	27.8 ± 5.8	1.19	870 - 1120
O + c-C_6H_{12}	3.29×10^{-10} (2.5)	19.0 ± 7.6	1.33	870 - 1180
O + neo-C_5H_{12}	1.26×10^{-9} (3.0)	37.0 ± 8.8	1.34	880 - 1110
O + i-C_4H_{10}	1.13×10^{-9} (1.6)	35.7 ± 4.3	1.27	900 - 1210

S(^{3}P)原子と H_2, D_2, CH_4, C_2H_6, C_3H_8, n-C_4H_{10}, i-C_4H_{10}の反応のエンタルピー変化量と本実験で測定された活性化エネルギーの値を Table 3-3.2 にまとめ、対応する O(^{3}P)原子の反応と比較した。O(^{3}P)原子と H_2の反応の活性化エネルギーについては Gardiner ら[30] の値を用いた。O(^{3}P)原子とアルカンの活性化エネルギーについては、上記の Miyoshi らが求めた値を用いた。S(^{3}P)原子と H_2S の反応については Shiina らの値を用いた。また、これらの反応の Evans-Polanyi プロットを Figure 3-3.1 に示した。

O(^{3}P)原子と H_2,アルカン, H_2S の反応については、反応エンタルピー変化量と活性化エネルギーの間に良い相関が認められる。Semenov ら[31] は、H 原子あるいはハロゲン原子によるアルカンあるいはハロアルカンからのハロゲンあるいは水素引き抜き反応の活性化エネルギー(Ea)と反応エンタルピー変化量(ΔH)の関係を多くの反応について調べ、ΔH = 0 のところで屈曲した Ea とΔH の線形関係がもっともよく実験結果を表すことを確かめている。O + H_2, CH_4の

反応では $\Delta H > 0$ であるのに対し $O + C_2H_6$, C_3H_8, n-C_4H_{10}, i-C_4H_{10}, H_2S の反応では $\Delta H < 0$ であり、これら O 原子の反応が $\Delta H = 0$ のところで屈曲した線形関係にあるのかどうか明瞭ではなく、n-C_4H_{10} のデータを除けば ΔH の正負に依らず同一直線上にあるように見える。

$S(^3P)$原子の分子の反応にも良い相関が認められるが、$O(^3P)$原子の反応とはまったく異なった系列をなしている。すなわち、$S(^3P)$原子の反応では、反応の活性化エネルギーの値と反応エンタルピー変化量はほぼ等しく、吸熱分以上のエネルギー障壁は僅かであるのに対し、$O(^3P)$原子の反応はかなりのエネルギー障壁がある反応である。

Table 3-3.2 Comparison between enthalpy change ($\Delta H°_{298K}$) and activation energy (Ea) for the $O(^3P)$, $S(^3P)$ + H_2, D_2, CH_4, C_3H_6, C_3H_8, n-C_4H_{10}, i-C_4H_{10} , H_2S reactions (Unit : $kJmol^{-1}$)

	$O(^3P)$		$S(^3P)$	
	$\Delta H°_{298K}$	Ea	$\Delta H°_{298K}$	Ea
H_2	8.1	52.8 (1000-1760K)	84.4	82.5 ± 4.0 (1050-1660K)
D_2			87.3	90.6 ± 6.5 (1200-1680K)
CH_4	12.7	54.1 ± 10.7 (980-1190K)	89.0	83.3 ± 4.4 (1140-1480K)
C_2H_6	−17.4	42.0 ± 9.3 (930-1190K)	58.9	61.7 ± 11.2 (880-1150K)
C_3H_8	−18.7 (n-C_3H_7) −30.4 (i-C_3H_7)	41.0 ± 4.6 (940-1250K)	57.6 (n-C_3H_7) 45.9 (i-C_3H_7)	46.3 ± 8.1 (890-1050K)
n-C_4H_{10}	−17.8 (n-C_4H_9) −32.6 (s-C_4H_9)	23.6 ± 10.0 (900-1140K)	58.5 (n-C_4H_9) 43.7 (s-C_4H_9)	39.7 ± 9.3 (830-1060K)
i-C_4H_{10}	−17.8 (i-C_4H_9) −41.8 (t-C_4H_9)	35.7 ± 4.3 (900-1210K)	58.5 (i-C_4H_9) 34.5 (t-C_4H_9)	33.9 ± 9.3 (830-1060K)
H_2S	−46.5	32.0 ± 4.0 (1100-2000K)	29.3	30.9 ± 4.1 (1050-1540K)

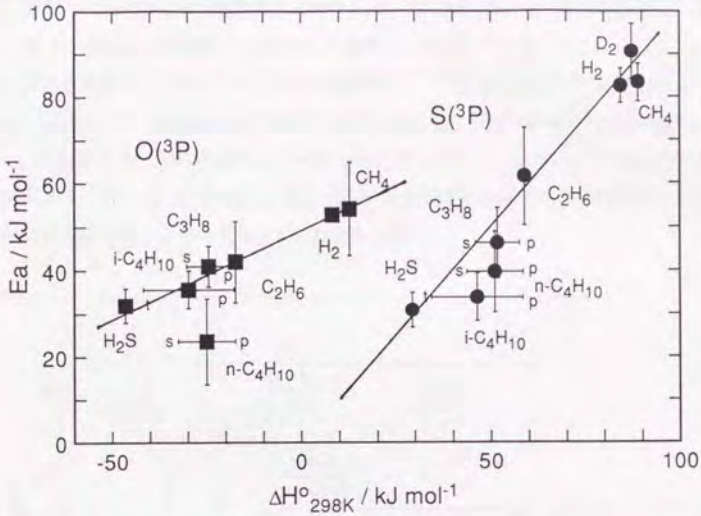


Figure 3-3.1 Evans-Polanyi plot of the O(^{3}P), S(^{3}P) + H_2, CH_4, C_2H_6, C_3H_8, n-C_4H_{10}, i-C_4H_{10}, H_2S reactions.

最近、Woiki らと Olschewski らは H_2S の熱分解の生成物は、従来考えられていた結合の単純な解裂による HS + H ではなく、H_2 + S(^{3}P)であることを実験的に示した。

H_2S + Ar →× H + HS + Ar $\Delta H°_{0K}$=375.1 kJmol^{-1}

H_2S + Ar → H_2 + S(^{3}P) + Ar $\Delta H°_{0K}$=292.3 kJmol^{-1}

すなわち、S(^{3}P) + H_2 の反応は H_2S の熱分解反応の逆過程に相当する。

Yamashita は、H_2S の熱分解機構を調べるために、S と H_2 が C_{2v} の対称性を持った配置における S + H_2 の反応のポテンシャルエネルギー面の *ab initio* 計算(MRCI+Q)を行っている[32]。その結果を Figure 3-3.2 に示す。この図から明らかなように、S(^{3}P) + H_2 の $^3B_2$ ポテンシャル面と H_2S 分子につながる $^1A_1$ ポテンシャル面との交差点のエネルギーは、H + HS のエネルギーよりもおよそ 17 kJmol^{-1} 小さく、H_2S の熱分解は Woiki らと Olschewski らが実験的に示した分子機構(S + H_2)によって進行することを量子化学計算によって裏付けた。

また、Yamashita[33] は、共線(Colinear)配置における S(^{3}P) + H_2 および O(^{3}P) + H_2 の反応のポテンシャルエネルギー面の *ab initio* 計算(MRCI+Q)を行った。その結果を Figure 3-3.3 および 3-3.4 に示す。両者のポテンシャルエネルギー面で特徴的なのは、障壁の位置である。O(^{3}P) + H_2 の反応の場合はどちらかといえば早期障壁(early barrier)であるのに対し、S(^{3}P) + H_2 の反応の場合は末期障壁(late barrier)である。O(^{3}P) + H_2 の反応の遷移状態における O−H, H−H

結合の距離は、それぞれ、1.184A(OH ラジカルの距離の 1.22 倍), 0.926A(H_2 の距離の 1.25 倍)であり、$S(^3P)$ + H_2 の反応の遷移状態における S−H 結合, H−H 結合の距離は、それぞれ 1.419A(SH ラジカルの 1.06 倍), 1.167A(H_2 の距離の 1.58 倍)である。また、$O(^3P)$ + H_2 の反応の遷移状態と生成系のエネルギーは始源系を基準にして、65.6 $kJmol^{-1}$ と 24.2 $kJmol^{-1}$ である。遷移状態のエネルギー(66$kJmol^{-1}$)は実験にて得られた活性化エネルギーの値(53$kJmol^{-1}$)より十数 $kJmol^{-1}$ 程度大きいもの比較的よく一致しているといえる。$S(^3P)$ + H_2 の反応の遷移状態と生成系のエネルギーは、それぞれ、106 $kJmol^{-1}$ と 97.8 $kJmol^{-1}$ であり、吸熱分を越えたエネルギー障壁の大きさはおよそ 8 $kJmol^{-1}$ とわずかである。

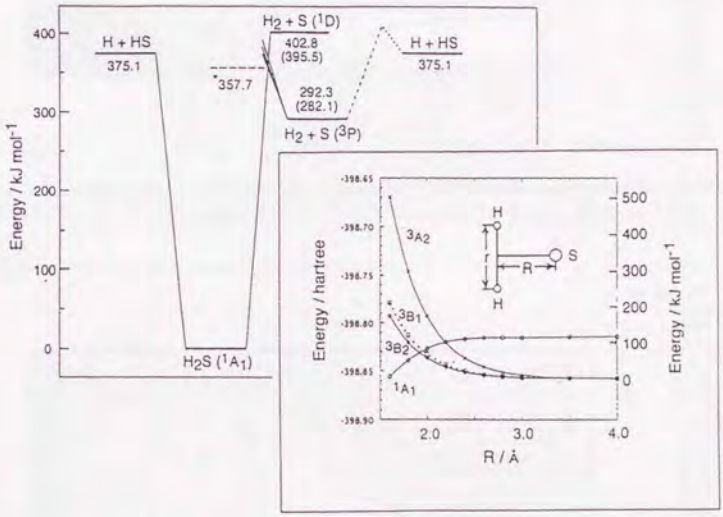


Figure 3-3.2 Energy diagram of H_2S + M → HS + H + M / H_2 + S + M. Indicated values are experimentally known enthalpies ($\Delta H°_{0K}$, in $kJmol^{-1}$) relative to H_2S. Values in parentheses are corresponding calculated values, i. e. the calculated energies corrected for zero-point energies. The energy for the singlet-triplet crossing (marked by asterisk) was evaluated from the calculated crossing point energy relative to $S(^3P)$ + H_2 with the experimental $\Delta H°_{0K}$ for H^2S → $S(^3P)$ + H_2. Inset: the low-lying potential energy curves for the C_{2v} approach of the S atom to the H_2 [H. Shiina et al., J. Phys. Chem., 100(6), 2136(1996).].

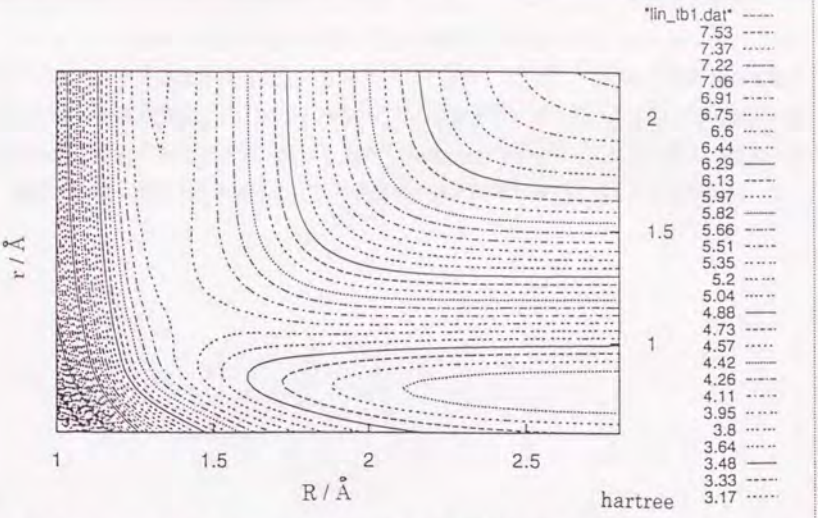


Figure 3-3.3 Contour plot of potential energy surface ($^3B_1$) of colinear approach of S(^{3}P) atom to H_2 for the S + H_2 reaction calculated by Yamashita [private communication, 1996].

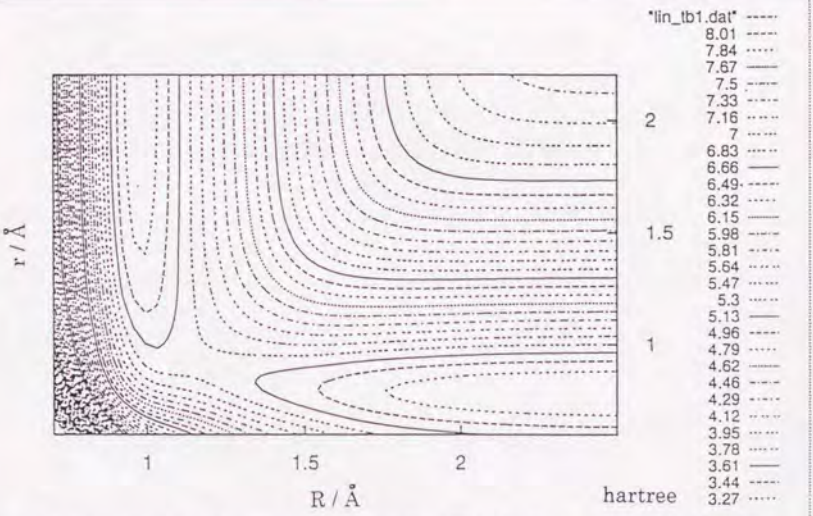


Figure 3-3.4 Contour plot of potential energy surface ($^3B_1$) of colinear approach of O(^{3}P) atom to H_2 for the O + H_2 reaction calculated by Yamashita [private communication, 1996].

Yamashita の計算はいずれの配置(C_{2v} または Colinear)をとって $S + H_2$ の反応が進行するにしても、いいかえれば、直接引き抜き機構あるいは系間交差機構のどちらをとるにせよ、反応熱以上のエネルギー障壁がほとんどみられないことを示している。この点で本実験の結果と Yamashita の計算結果はよく一致している。ただし、実験的に得られた $S + H_2, D_2$ の反応速度の前指数因子の大きさ(それぞれ $10^{-9.58}$ と $10^{-9.54}$ $cm^3molecule^{-1}s^{-1}$)は、これらの反応が後者の機構で進行するにしては大きすぎることから直接引き抜き機構で進行することを支持している。

参考文献

[1] D. D. Davis, R. B. Klemm, W. Braun, M. Pilling, Int. J. Chem. Kinet., 4, 383 (1972).

[2] O. P. Strausz, W. B. O'Callaghan, E. M. Lown, H. E. Gunning, J. Am. Chem. Soc, 93, 559 (1971).

[3] J. Warnatz, in "Combustion Chemistry", Ed: W. C. Gardiner, Jr., Springer-Verlag, NewYork, 1984, p. 197.

[4] A. Miyoshi, K. Ohmori, K. Tsuchiya, and H. Matsui, Chem. Phys. Lett., 204, 241 (1993).

[5] A. Miyoshi, K. Tsuchiya, N. Yamauchi, and H. Matsui, J. Phys. Chem., 98, 11452 (1994).

[6] M. G. Evans, M. Polanyi, Trans. Faraday Soc., 34, 11 (1938).

[7] H. Shiina, M. Oya, K. Yamashita, A. Miyoshi, and H. Matsui, J. Phys. Chem., 100(6), 2136 (1996).

[8] D. Woiki, P. Roth, J. Phys. Chem., 98, 12958(1994).

[9] H. A. Olschewski, J. Troe, H. Gg. Wagner, J. Phys. Chem., 98, 12964(1994).

[10] D. F. McMillen, D. Golden, Ann. Rev. Phys. Chem., 33, 493 (1982).

[11] S. W. Benson, "Thermochemical Kinetics", 2nd. Ed., John Willey & Sons, 1976.

[12] J. M. Nicovich, K. D. Kreutter, C. A. van Dijk, P. H. Wine, J. Phys. Chem., 96, 2518 (1992).

[13] M. Oya, H. Shiina, K. Tsuchiya, and H. Matsui, Bull. Chem. Soc. Jpn., 67, 2311 (1994).

[14] G. Liuti, S. Dondes, and P. Harteck, J. Am. Chem. Soc., 88(14), 3212(1966).

[15] L. T. Cupitt and G. P. Glass, Trans. Faraday Soc., 66, 3007(1970).

[16] D. A. Whytock, R. B. Timmons, J. H. Lee, J. V. Michael, W. A. Payne and L. J. Stief, J. Chem. Phys., 65(6), 2052(1976).

[17] R. R. Smardzewski and M. C. Lin, J. Chem. Phys, 66(7), 3197(1977).

[18] I. R. Slagle, F. Balocchi, and D. Gutman, J. Phys. Chem., 82(12), 1333(1978).

[19] R. J. Cvetanovic, J. Chem. Phys., 30, 19 (1959); Can. J. Chem., 38, 1678(1960).

[20] R. E. Hule and J. T. Herron, "Progress in Reaction Kinetics", Vol. 1, Part 1, K. R. Jennings and R. B. Kundall, Ed., Pergammon Press, Oxford, 1975.

[21] D. L. Singleton, R. S. Irwin, W. S. Nip, and R. J. Cvetanovic, J. Phys. Chem., 83(17), 2195(1979).

[22] D. L. Singleton, G. Paraskevopoulos, and R. S. Irwin, J. Phys. Chem., 86, 2605(1982).

[23] A. R. Clemo, F. E. Davidson, G. L. Duncan and R. Grice, Chem. Phys.Lett., 84(3), 509(1981).

[24] F. E. Davidson, A. R. Clemo, G. L. Duncan, R. J. Browett, J. H. Hobson, and R. Grice, Mol. Phys., 46(1), 33(1982).

[25] N. Balucani, L. Beneventi, P. Casavecchia, D. Stranges, and G. G. Volpi, J. Chem. Phys., 94(12), 8611(1991).

[26] S. Takane and T. Fueno, Bull. Chem. Soc. Jpn., 66, 3633 (1993).

[27] D. L. Singleton, R. J. Cvetanovic, J. Phys. Chem. Ref. Data 17, 1377(1988).

[28] K. Tsuchiya, K. Yokoyama, H. Matsui, M. Oya, G. Dupre, J. Chem. Phys., 98, 8419(1994).

[29] A. Goumri, D. Laakso, J.-D. R. Rocha, C. E. Smith, P. Marshall, J. Chem. Phys., 102, 161(1995).

[30] W. C. Gardiner, Jr., Ed. "Combustion Chemistry", Springer-Verlag, New York, 1984.

[31] N. N. Semenov, 反応速度論(上), 岩波, 1967.

[32] H. Shiina, M. Oya, K. Yamashita, A. Miyoshi, and H. Matsui, J. Phys. Chem., 100(6), 2136 (1996).

[33] K. Yamashita, private communication (1996).

第４章 S(^{3}P)原子および SO の酸化反応

4-1. S(^{3}P) + O_2 の反応

4-1.1 序

4-1.2 実験方法

4-1.3 結果

4-1.4 考察

4-2. SO + O_2 の反応

4-2.1 序

4-2.2 実験方法

4-2.3 結果および考察

4-3. 本章のまとめ

4-1. $S(^3P) + O_2$ の反応

4-1.1 序

$S(^3P)$原子と O_2 の反応(4-1.1)は、S 原子を含む化合物(H_2S, COS, CS_2, CH_3SH, CH_3SCH_3 など)の酸化あるいは燃焼過程を明らかにする上で重要な反応であり、また、一部には振動状態の反転分布を利用する化学レーザー(CS_2)の反応に関連した化学反応として興味を持たれてきた。

$$S(^3P) + O_2 \rightarrow SO + O(^3P), \quad \Delta H^o_{0K} = -22.9 \text{ kJ mol}^{-1} \quad \text{... (4-1.1)}$$

最近、Shiina ら[1] は 1050 ~ 1540 K における $S + H_2S \rightarrow HS + HS$ ($\Delta H^o_{0K} = +25.8$ kJ mol^{-1}) の反応の速度定数を求めている[$k_{4\text{-}1.2} = 1.4\times10^{-10}\exp(-30.9\text{kJmol}^{-1}/RT)$ cm^{3}molecule^{-1}s^{-1}]。彼らの結果によれば、この反応の活性化エネルギーは反応のエンタルピー変化量を 5 kJmol^{-1} 程度上まわるのみで吸熱分以上のエネルギー障壁は小さい。そのため、H_2S と O, H あるいは OH との反応によって生じた HS は、逆反応 : $HS + HS \rightarrow H_2S + S(^3P)$によって容易に $S(^3P)$原子を生成する。したがって、$O(^3P)$原子を再生する連鎖分岐反応である $S(^3P) + O_2$ の反応は H_2S の酸化過程を明らかにする上で重要な反応の 1 つであると考えられる。

$S(^3P) + O_2$ の反応の室温から 400 K までの温度範囲における速度定数に関しては、Fair ら[2](閃光分解法), Donovan と Little[3] (閃光分解法と原子共鳴吸収法), Davis ら[4] (閃光分解法と原子共鳴蛍光法), Fair と Thrush[5] (放電流通法と化学発光), Clyne と Townsend[6] (放電流通法と原子共鳴蛍光法), Clyne と Whitefield[7] (放電流通法と原子共鳴蛍光法)の研究がある。彼らの実験結果は相互に良い一致をみていて、その速度定数の値は室温でおよそ 2×10^{-12} cm^{3}molecule^{-1}s^{-1} である。また、室温から 400 K までの温度範囲で速度定数の値はほぼ一定で、活性化エネルギーの値はほぼ 0 である(Figure 4-1.2 参照)。

400 K 以上の高温では Saito ら[8] が、Ar に希釈した COS と O_2 の混合試料を用い、衝撃波管を利用して 1900 K から 2200 K の温度範囲で$(6.3\pm1.2)\times10^{-12}$ cm^{3}molecule^{-1}s^{-1} の値を報告している。彼らは、原子共鳴吸収法を用いて $O(^3P)$原子濃度の時間変化を測定し、その濃度の時間変化に対して COS の熱分解から始まる 21 個の素反応に基づくシミュレーションを適用して $S(^3P) + O_2$ の反応の速度定数を求めている。この反応系では、$S(^3P) + COS$ の反応が $S(^3P) + O_2$ の反応と競争すると考えられるが、その速度定数の値は、当時 Saito らが採用した Baulch ら[9] の推奨値よりもかなり大きいことが最近の Oya ら[10] や Shiina ら[11] の研究によって明らかとなった(2000 K で約 12 倍)。その結果、得られた反応(4-1.1)の速度定数の値は過小評価されている可能性がある。

本研究では、Ar に希釈した COS と O_2 の混合試料を反射衝撃波を用いて 980 ~ 1610 K に加熱し、COS の KrF(248nm)レーザー閃光分解とそれに引き続く衝突緩和によって生じた $S(^3P)$原子の擬一次反応条件下における減少速度から $S + O_2$ の反応の速度定数を測定した。また、この反応によって $O(^3P)$原子が生成することを確認した。

4-1.2 実験方法

Ar に大希釈した O_2 と COS を試料(COS / O_2 = 62ppm / 625ppm, 124 ppm / 302 ppm)とし、COS の KrF(248nm)レーザーによる光分解とそれに引き続く Ar との衝突緩和によって $S(^3P)$ 原子を生成した。$S(^3P)$原子と $O(^3P)$原子濃度の測定にはそれぞれ 182.6 nm と 130.5 nm の波長を用いた。COS は Matheson 製ガス(純度 97%以上)を trap to trap 蒸留によって精製して用いた。O_2は試料調製時に液体窒素を、Ar はメタノールスラッシュ(−120°C)を通した。

4-1.3 結果

$S(^3P)$原子および $O(^3P)$原子による吸収を温度 980 ~ 1610 K, 密度(5.7 ~ 9.8)×10^{18} moleucles cm^{-3} の範囲で測定した。1700 K 以上の高温では COS の熱分解による $S(^3P)$原子の生成が観察できた。$S(^3P)$および $O(^3P)$原子による吸収は、それぞれ 182.6 nm, 130.5 nm の吸収から COS および O_2による一定の吸収を差し引くことによって求め、2 章 2 節で述べた $O(^3P)$, $S(^3P)$原子の較正曲線を用いてそれぞれの濃度に変換した。KrF(248nm)レーザーによる光分解で生成した $S(^3P)$原子の初濃度は (1.0 ~ 1.4)×10^{13} moleucles cm^{-3} で、$S(^3P)$原子の減少に関する擬 1 次条件 [(S) << (O_2), (COS)]を満足する。$S(^3P)$および $O(^3P)$原子濃度の時間変化を Figure 4-1.1 に示す。レーザー照射により生成した $S(^3P)$原子は単調な指数関数的な減少を示した。これに対して、$O(^3P)$原子は、レーザー照射によりその濃度がゼロから増加し、次いで、ゆっくりとした減少に転じた。$S(^3P)$原子の擬 1 次減少速度は、$S(^3P)$濃度のプロファイルに最小二乗法を適用して求めた。本系では、$S(^3P)$原子は O_2 と反応して減少するだけでなく、$S(^3P)$原子の前駆体である COS と反応して減少する。第 2 章でふれたように、$S(^3P)$ + COS の反応速度定数は Oya ら, Shiina らによって既に測定されているので、実験条件から $S(^3P)$ + COS の反応の寄与分を計算し、その値を疑 1 次減少速度から差し引くことによって S + O_2 の反応の速度定数を求めた。S + COS の反応の寄与分は擬 1 次減少速度全体の 4 ~ 18%である。$O(^3P)$原子は S + O_2 の反応によって生成し、COS との反応:O + COS → CO + SO によって減少すると考えられる。Figure 4-1.1 に実線で示したように、S + O_2 → SO + O (4-1.1), S + COS → CO + S_2 (4-1.3)および O + COS → CO + SO (4-1.4)の 3 つの素反応からなるシミュレーションは測定した $O(^3P)$原子濃度の時間変化をよく再現した。ただし、反応(4-1.1)の速度定数には本実験で求めた値を、反応(4-1.2)の速度定数には Shiina らの値を、反応(4-1.3)の速度定数には Singleton ら[12] の推奨値を用いた。これらの結果は、$S(^3P)$ + O_2 の反応は SO_2 あるいは SOO を生じる再結合反応ではなく、その生成物はほぼ定量的に $O(^3P)$ + SO であることを示している。

得られた反応(4-1.1)の速度定数の Arrhenius プロットを Figure 4-1.2(挿入図)に示す。2 種類の試料(COS / O_2 = 62 ppm / 625 ppm, 124 ppm / 302 ppm)を用い、$S(^3P)$原子の減少速度を$(O_2)_0$

/ $(S)_0$ = 130 ~ 540, $(COS)_0$ / $(S)_0$ = 40 ~ 120 の範囲で測定した。しかし、同図から明らかなように、得られた $S(^3P)$原子の(O_2 との反応による)減少速度はこれらのパラメータに依存しない。したがって、Figure 4-1.2 に示した反応(4-1.1)の速度定数のデータに対して最小二乗法を用い、反応(4-1.1)の 980 ~ 1610 K の温度範囲における速度定数を次のように決定した。

$$k_{4\text{-}1.1} = (2.5\pm0.6)\times10^{-11}\exp[-(15.3\pm2.5)\mathrm{kJmol^{-1}/RT}]\ \mathrm{cm^3molecule^{-1}s^{-1}}$$

ここで、誤差幅は 2σ(標準誤差)の信頼区間の値である。

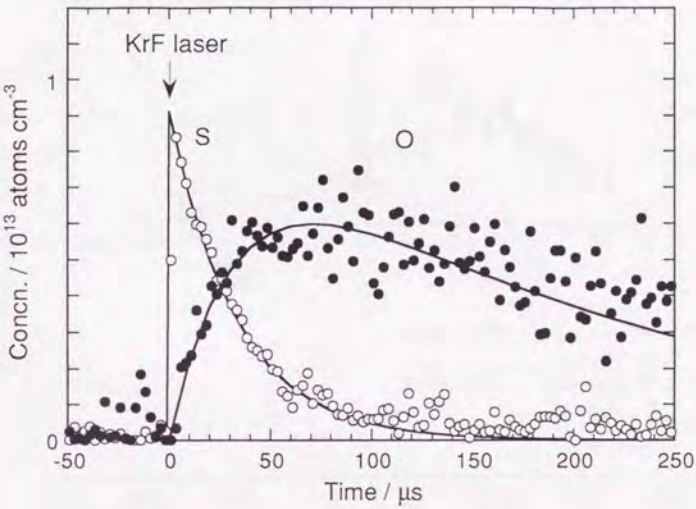


Figure 4-1.1 An example of the concentration profiles of S and O atoms after KrF(248nm) laser photolysis behind reflected shock wave [T = 1566K, ρ = 5.70×10^{18} molecules cm^{-3}, 625 ppm O_2 + 62 ppm COS].

4-1.4 考察

本実験の結果をこれまでの研究の結果とともに Figure 4-1.2 に示した。本実験で得られた $S(^3P)$ + O_2 の反応の速度定数の値を室温から 400 K の温度範囲で得られた値と比較することは興味深い。$S(^3P)$ + O_2 の反応の速度定数は非 Arrhenius 的な温度依存性を示している。本章の序においても触れたように、室温から 400 K までの本反応の速度定数はおよそ 2×10^{-12} cm^3 $molecule^{-1}s^{-1}$ であり、活性化エネルギーの値はほぼ 0 である。これに対して、本実験の結果は活性化エネルギーの値として 980 ~ 1610 K の温度範囲で 15 kJ mol^{-1} が得られた。最近、Roth のグループの Woiki ら[13] は衝撃波管を用いて $S(^3P)$ + O_2 の反応の速度定数について検討してい

る。彼らは、1220 ~ 1620 K の温度範囲で閃光分解法を用い、2750 ~ 3460 K の範囲で COS の熱分解を利用して反応(4-1.1)の速度定数を測定した。その結果、1220 ~ 3460 K の温度における活性化エネルギーの平均値として 26 kJmol^{-1} の値を得ている[$k_{4\text{-}1.1} = 1.57\times10^{-10}\exp(-26\text{kJ mol}^{-1}/RT)\ \text{cm}^3\text{molecule}^{-1}\text{s}^{-1}$]。また、Fujii[14] は COS の熱分解反応を利用して $S(^3P) + O_2$ の反応速度定数を 2200 ~ 2700 K の温度範囲で求め、活性化エネルギーとして 41 kJ mol^{-1} の値を得ている [$k_{4\text{-}1.1} = 1.57\times10^{-10}\exp(-41\text{kJmol}^{-1}/RT)\ \text{cm}^3\text{molecule}^{-1}\text{s}^{-1}$]。

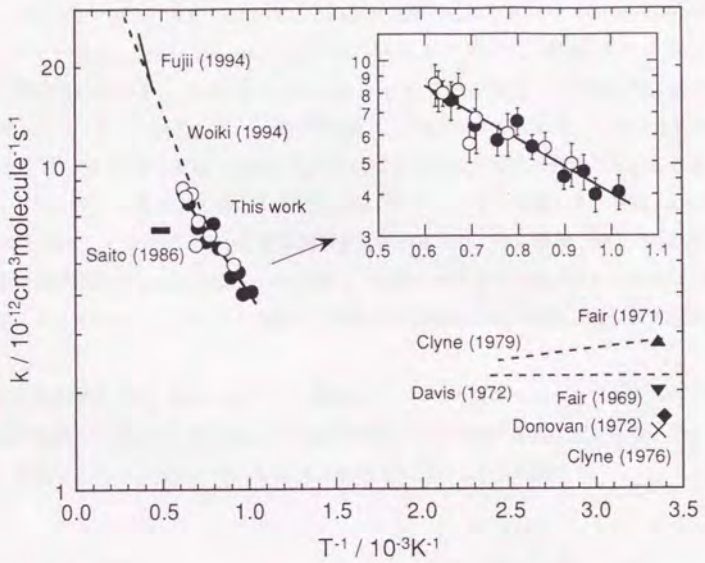


Figure 4-1.2 Arrhenius plot of the rate constant for the $S(^3P) + O_2$ reaction [Experimental conditions (●): 302 ppm O_2 + 124 ppm COS, (O): 625 ppm O_2 + 62 ppm COS].

このように、 $S(^3P) + O_2$ の反応に関する本実験の結果および Woiki らや藤井の結果から、1000 K 以上の高温領域では、室温から 400 K の値とは対照的に大きな活性化エネルギーを持つことが明らかとなった。また、Woiki らの活性化エネルギーの値は 1220 ~ 3460 K の温度範囲の平均値であることと Fujii の結果を考慮すると、この反応の速度定数の活性化エネルギーの値は温度が高くなるにつれて大きくなる傾向を示していると思われる。

Clyne と Whitefield は、放電流通装置と原子共鳴蛍光法を用いて $S(^3P) + O_2$ の反応の速度定数を室温から 410 K までの温度範囲で測定している。Ar に希釈した SO_2(0.1%)をマイクロ波放

電して $S(^3P)$原子を生成させ、擬1次反応条件のもとで $S(^3P)$原子の減少を測定した。彼らは、$S(^3P)$原子の減少に関する擬1次反応条件が成立していることを確認するために、マイクロ波放電で生じた $S(^3P)$原子を大過剰の O_2 と反応させ、等量の $O(^3P)$原子に変換してその初期濃度を見積もった。$O(^3P)$原子の濃度測定には滴定法($O + NO + M \rightarrow NO_2^* + M$)を使っている。また、SO の増加量を化学発光法($SO + O + M \rightarrow SO_2^* + M$)を用いて見積もり、$O(^3P)$原子の増加量と良い一致をみている。彼らの実験結果は、再結合反応の経路の可能性を除外できないものの、室温においても $S(^3P) + O_2$ の反応の主要な経路は $SO + O(^3P)$であることを示唆する。

これらの結果を総合すると、$S + O_2$ の反応の生成経路は室温から 3500 K までの温度範囲にわたって O + SO であるにもかかわらず、その速度定数の値は特異な非 Arrhenius 的な温度依存性を示すといえる。最近、Miyoshi ら[15]は VUV-LIF 法を用いて、室温における $S(^3P) + O_2$ の反応の速度定数を測定し、2.3×10^{-12} $cm^3molecule^{-1}s^{-1}$ の値を得た。この値は Davis らの過去の測定値とよく一致している。また、生成物である O 原子の収率を求め、1.05 ± 0.1 の値を得ている(全圧 2 ~ 50 Torr の範囲で速度定数にも反応生成物にも圧力依存性がないことを確認している)。すなわち、高温領域と室温で生成物の違いはないことを確認した。また、Ar, N_2 および O_2 を緩和剤とした場合の $S(^3P_j)$の項間緩和速度を測定した。その結果、Ar と N_2 を緩和剤とした場合の緩和速度は Landau-Zener 則に従い、項間のエネルギー差が大きくなるほど緩和速度が小さくなるのに対して、O_2 による緩和では緩和の終状態の統計重率に近い速度比が得られた。

これらの実験結果を基に、Miyoshi らは、室温においてこの反応はもっともエネルギーの低い1重項面を経由して進むが、高温になると反応障壁をもった他の多重項面の寄与が効いてくるために、観測されたような非 Arrhenius 温度依存が起きることを推測した。

4-2. SO + O_2 の反応

4-2.1 序

SO + O_2 の反応(4-2.1)は含硫黄化合物の酸化および燃焼過程の最終的な酸化物である SO_2 を生成する経路の一つである（SO_2 の一部はさらに酸化されて SO_3 になることが知られているが、その速度は無触媒条件下では非常に遅い）。Crutzen ら[16] によれば、この反応は、反応(4-1.1)とともに、成層圏において進行する COS の光分解から始まり硫酸のエアロゾルの生成にいたる一連の反応（COS + hν → CO + S, S + O_2 → SO + O, SO + O_2 → SO_2 + O, SO + O_3 → SO_2 + O_2, ...)の一つでもある。

$$SO + O_2 \rightarrow SO_2 + O(^3P), \quad \Delta H^{\circ}_{0K} = -52.5\ \mathrm{kJ\ mol^{-1}} \qquad \ldots (4\text{-}2.1)$$

反応(4-2.1)は室温においては非常に遅いことが知られている[$k_{4\text{-}2.1} = 1\times10^{-16}\ \mathrm{cm^3 molecule^{-1} s^{-1}}$ at T = 298K[17]]。Homann ら[18] は、高温の流通装置を使い、COS /O_2/ Ar 系で、この反応の速度定数を 580 ~ 1145 K の温度領域で求めている[$k_{4\text{-}2.1} = 5.8\times10^{-13}\ \exp(-27\mathrm{kJmol^{-1}}/RT)\ \mathrm{cm^3 molecule^{-1} s^{-1}}$]。Black ら[19] は、$SO_2$ を ArF(193nm)レーザーを用いて閃光分解して SO を生成し、SO + O_3 の反応で生成する SO_2 からの化学発光を測定することによって、SO ラジカルと O_2 ならびに O_3 との反応速度を 230 ~ 420 K の温度範囲で測定している[$k_{4\text{-}2.1} = 2.4\times10^{-13}\ \exp(-19.7\mathrm{kJmol^{-1}}/RT)\ \mathrm{cm^3 molecule^{-1} s^{-1}}$]。Goede ら[20] は、Black らとほぼ同じ方法を用いて 262 ~ 363 K の温度範囲で速度定数の値を測定している[$k_{4\text{-}2.1} = 1.0\times10^{-13}\exp(-18.1\ \mathrm{kJmol^{-1}}/RT)\ \mathrm{cm^3 molecule^{-1} s^{-1}}$]。Goede らの求めた値は Black らの値に比べて概ね 2~3 割小さい。Woiki らは、衝撃波管を用いて COS/O_2/Ar 系を反射衝撃波加熱し、S(^{3}P)および O(^{3}P)原子濃度の時間変化を原子共鳴吸収法を用いて測定し、2750 ~ 2980 K の温度範囲における平均値として、$k_{4\text{-}2.1} = 1.33\times10^{-12}\ \mathrm{cm^3\ molecule^{-1}\ s^{-1}}$ の値を得ている。

H_2S や COS などの含硫黄化合物の燃焼において、SO + O_2 の反応は O(^{3}P)原子を再生する重要な連鎖移動反応であると考えられる。本研究では、レーザー閃光分解－衝撃波管－原子共鳴吸収法を用いて、SO + O_2 の反応速度を測定した。SO_2 の KrF(248nm)レーザー閃光光分解によって SO を生成した。レーザーの照射によって生成する SO の初期濃度は光分解によって同量生成する O(^{3}P)原子の濃度から評価することができる。

$$SO_2 + h\nu(248\mathrm{nm}) \rightarrow SO + O(^3P)$$

反応(4-2.1)の速度は生成物である O(^{3}P)原子の増加速度から求めた。

4-2.2 実験方法

Ar に希釈した 280 ppm SO_2 + 2.0 % O_2 を試料とし、反射衝撃波背後に KrF(248nm)レーザーを照射した。SO_2 の 248nm 光分解および反応(4-2.1)によって生成する O(^{3}P)原子濃度を 130.5 nm の波長で測定した。SO_2 は市販のアンプル入りガス(高千穂、純度 99%以上)を精製して用い

た。O_2(純度 99.9%以上), Ar(純度 99.999%以上)は、試料調製時にメタノールスラッシュ(−120°C)を通した。

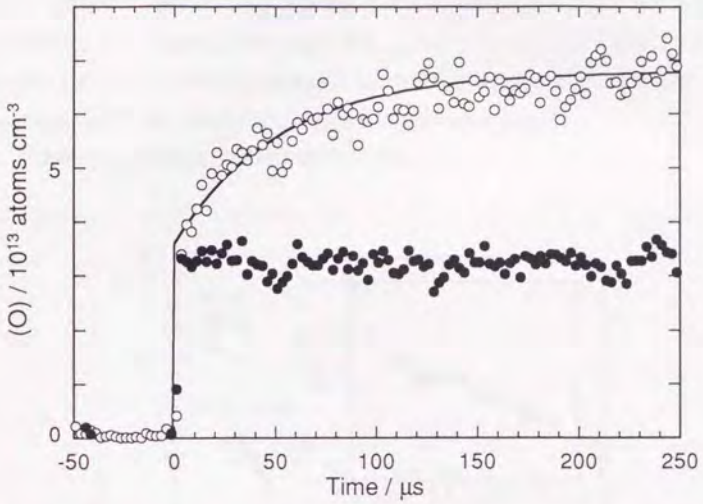


Figure 4-2.1 An example of the concentration profiles of O atoms after KrF (248nm) laser photolysis in the mixture of 282 ppm SO_2 (●) and 282 ppm SO_2 + 2.02% O_2 (○) [T = 1644 ± 15K, ρ = 5.86×10^{18} molecules cm^{-3}].

4-2.3 結果および考察

280 ppm SO_2 + 2.0% O_2 の試料を反射衝撃波を用いて、温度 1130 ~ 1640 K, 密度 (0.6 ~ 1.0) $\times10^{19}$ molecules cm^{-3} に加熱し、観測部に反射衝撃波が到達して 100 μs 後に KrF レーザーを照射した。 $O(^3P)$原子の吸収は 130.5 nm の波長の吸収信号から、SO_2 と振動励起した O_2 分子による一定の吸収を差し引くことによって求め、較正曲線を用いて $O(^3P)$原子濃度に変換した。得られた $O(^3P)$原子濃度の時間変化の一例を Figure 4-2.1 に示す。SO_2 のみを含む試料を用いた場合には SO_2 の閃光分解によって生成した $O(^3P)$原子は増減することなく一定の濃度に保たれた。これにたいして、O_2 と SO_2 を含む試料にレーザーを照射した場合は、閃光分解によって瞬時に生成した $O(^3P)$原子は引き続いて増加し一定の濃度に達した。その濃度は閃光分解によって生じた $O(^3P)$原子のおよそ 2 倍量に相当する。これらの実験結果は、$O + SO_2 \rightarrow SO + O_2$, $O + O + Ar \rightarrow O_2 + Ar$, $O + SO + Ar \rightarrow SO_2 + Ar$ のような $O(^3P)$原子の反応は本実験条件では無視できることを示している。SO_2 の閃光分解によって生じた SO の量は、閃光分解によって生じ

た $O(^3P)$原子の量から評価できる。ただし、1600 K 以上の高温では、O_2分子の閃光分解によって生成する $O(^3P)$原子が無視できなくなる。そのため、同濃度の O_2のみからなる試料を、別途、KrF(248nm)閃光分解して、O_2の閃光分解による $O(^3P)$原子の生成の寄与分を求め、SO の初期濃度の補正を行った。ただし、本実験条件ではその補正は最大でも 5%程度である。

反応(4-2.1)の速度は $O(^3P)$原子の生成速度から求めた。得られた反応(4-2.1)の速度定数の Arrhenius プロットを Figure 4-2.2(挿入図)に示す。これらのデータに対して最小二乗法を適用し、反応(4-2.1)の 1130 ~ 1640 K の温度範囲における速度定数を次のように決定した。

$$k_{4\text{-}2.1} = (1.7\pm0.9)\times10^{-12}\exp[-(34\pm11)\mathrm{kJmol^{-1}/RT}]\ \mathrm{cm^3molecule^{-1}s^{-1}}$$

ここで、誤差幅は 2σ(標準誤差)の信頼区間の値である。

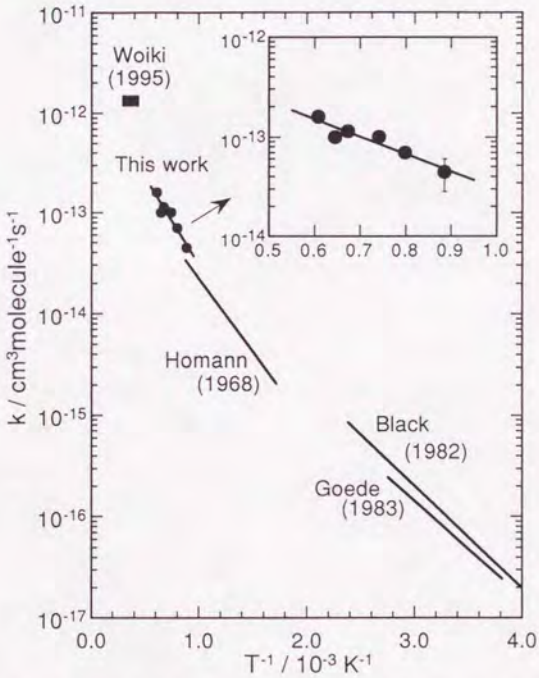


Figure 4-2.2 Arrhenius plot of the rate constant of the SO + O_2 reactions [Experimental conditions (●): 280 ppm SO_2 + 2.0% O_2].

本実験で求めた SO + O_2の反応の速度定数の Arrhenius プロットを、これまでに得られている値とともに Figure 4-2.2 に示す。本実験で得られた S + O_2の反応速度定数の値は、Black ら

や Goede らの単純な外挿値よりもむしろ Homann らの外挿値に近い。本研究および Woiki ら、Homann ら、Black ら、Goede らによって実測された SO + O_2 の反応の速度定数の値の Arrhenius プロットは、この反応の速度定数に非 Arrhenius 的な温度依存性があることを示唆している。Figure 4-2.2 からも明らかなように、得られた速度定数の前指数因子の値は、温度範囲によって異なるものの、10^{-13} ~ 10^{-12} $cm^3molecule^{-1}s^{-1}$ のオーダーであり、比較的小さい反応の部類に属する。この反応と似たような反応に CO + O_2 → CO_2 + O があるが、この反応の前指数因子も SO + O_2 の反応と同様に小さい。しかし、これらの反応の前指数因子が小さい理由および SO + O_2 の反応の速度定数の非アレニウス的な温度依存性の理由についてははっきりしない。

4-3 まとめ

CS_2, COS, H_2S あるいは有機サルファイドなどの S 原子を含む化合物の高温における酸化あるいは燃焼反応の重要な素過程であると考えられる $S + O_2$ および $SO + O_2$ の反応速度定数を測定した。

$S(^3P) + O_2$ の反応については、COS の KrF 閃光分解によって生成した $S(^3P)$ 原子の擬 1 次反応条件下における減少速度から速度定数を求め、また、$O(^3P)$ 原子濃度プロファイルからその生成物は O + SO であることを確認した。

$$S(^3P) + O_2 \rightarrow SO + O(^3P), \quad \Delta H^0_{0K} = -22.9 \text{ kJ mol}^{-1} \quad \text{... (4-1.1)}$$

$$k_{4\text{-}1.1} = (2.5\pm0.6)\times10^{-11} \exp[-(15.3\pm2.5)\text{kJmol}^{-1}/RT] \text{ cm}^3\text{molecule}^{-1}\text{s}^{-1}, \ T = 980 \sim 1610 \text{ K}$$

この反応の速度定数は室温から 400 K までの温度範囲ではほぼ一定であり、活性化エネルギーはほぼゼロであるのに対し、Woiki ら(1220 ~ 3460 K)と Fujii(2200 ~ 2700 K)は高温領域でかなり大きな活性化エネルギーの値(それぞれ 26 と 41 kJ mol^{-1})を報告している。本実験は Woiki らの温度範囲よりやや低温側の 980 ~ 1610 K の温度領域で行い、15 kJmol^{-1} の活性化エネルギーの値が得られ、この反応が特異な非 Arrhenius 的な温度依存性を示すことを確認した結果となった。400 K から 1000 K の温度領域におけるこの反応の速度定数の値を求め、室温付近のデータと 1000 K 以上の高温のデータの補間することが今後の課題の 1 つである。

$SO + O_2$ の反応については、SO_2 の KrF 閃光分解によって SO を生成し、擬 1 次反応条件下における $O(^3P)$ 原子の増加速度からその速度定数を求めた。

$$SO + O_2 \rightarrow SO_2 + O(^3P), \quad \Delta H^0_{0K} = -52.5 \text{ kJ mol}^{-1} \quad \text{... (4-2.1)}$$

$$k_{4\text{-}2.1} = (1.7\pm0.9)\times10^{-12} \exp[-(34\pm11)\text{kJmol}^{-1}/RT] \text{ cm}^3\text{molecule}^{-1}\text{s}^{-1}, \ T = 1130 \sim 1640 \text{ K}$$

この反応の速度定数に関しては既に、Goede ら(260 ~ 360 K), Black ら(230 ~ 420 K), Homann ら(580 ~ 1150 K), Woiki ら(2570 ~ 2980 K)の実験があり、本実験はこれまで測定例がない温度領域でその速度定数の値を与えた。本実験および彼らの結果の Arrhenius プロットはこの反応の速度定数もわずかに非 Arrhenius 的な温度依存性があることを示唆している。

参考文献

[1] H. Shiina, M. Oya, K. Yamashita, A. Miyoshi, H. Matsui, J. Phys. Chem., 100(6), 2136(1996).

[2] R. W. Fair, A. van Roodsellar and O. P. Strausz, Canadian. J. Chem., 49, 1659(1971).

[3] R. J. Donovan and D. J. Little, Chem. Phys. Lett., 13, 488(1972).

[4] D. D. Davis, R. B. Clemm and M. J. Pilling, Int. J. Chem. Kinet., 4, 367(1972).

[5] R. W. Fair and B. A. Thrush, Trans. Faraday Soc., 65, 1557(1969).

[6] M. A. A. Clyne and L. W. Townsend, Int. J. Chem. Kinetics Symp., Vol. 1, p. 73, 1976.

[7] M. A. A. Clyne and P. D. Whitefield, J. Chem. Soc. Faraday Trans. II, 75, 1327(1979).

[8] K. Saito, Y. Ueda, R. Ito, T. Kakumoto, and A. Imamura, Int. J. Chem. Kinet., 18, 871(1986).

[9] D. L. Baulch, D. D. Drysdale, J. Duxbury, and S. Grant, "Evaluated Kinetic Data for High Temperature Reactions", Buttherworths, London, 1976, Vol. 3.

[10] M. Oya, H. Shiina, K. Tsuchiya, and H. Matsui, Bull. Chem. Soc. Jpn., 67, 2311(1994).

[11] H. Shiina, M. Oya, K. Yamashita, A. Miyoshi, and H. Matsui, submitted to J. Phys. Chem.

[12] D. L. Singleton, and R. J. Cvetanovic, J. Phys. Chem. Ref. Data, 17, 1377(1988).

[13] D. Woiki and P. Roth, Int. J. Chem. Kinet., 27, 51(1995).

[14] N. Fujii, private communication, 1995.

[15] A. Miyoshi, H. Shiina, K. Tsuchiya, H. Matsui, submitted to 26th Symp. (Int.) Combustion (1996).

[16] P. J. Crutzen, Geophys. Res. Lett. 3, 73(1976).

[17] G. Black, R. L. Sharpless, and T. G. Slanger, Chem. Phys. Lett., 90, 55(1982).

[18] K. H. Homann, G. Krome, and H. Gg. Wagner, Ber. Bunsenges. Physik. Chem., 72, 998(1968).

[19] G. Black, R. L. Sharpless, and T. G. Slanger, Chem. Phys. Lett., 93, 598(1982).

[20] H. J. Goede, and U. Schurath, Bull. Soc. Chim. Belg., 92, 661(1983).

第５章 H_2S の酸化反応機構

5-1. HS + O_2 の反応

5-1.1 序

5-1.2 実験方法

5-1.3 結果

5-1.4 考察

5-1.5 結論

5-2. H_2S の酸化反応のモデリング

5-2.1 序

5-2.2 実験方法

5-2.3 結果

5-2.4 考察

5-2.5 結論

5-1. HS + O_2 の反応

5.1-1 序

HS は H_2S の酸化過程初期の主要な生成物であるが、その反応性についてはあまり知られていない。なかでも、HS + O_2 の反応(5-1.1)は、H_2S の燃焼機構のなかの連鎖分岐過程を担っていると考えられるが、その反応経路と反応速度のいずれも知られていない。

$$HS + O_2 \rightarrow \text{products} \qquad \text{... (5-1.1)}$$

HS + O_2 の反応には次のような幾つかの反応経路が考えられる。

$$HS + O_2 \rightarrow HSO + O, \quad \Delta H^{o}_{0K} \sim +99 \pm 8 \text{ kJ mol}^{-1} \qquad \text{... (5-1.1a)}$$

$$\rightarrow SO + OH, \quad \Delta H^{o}_{0K} = -98.1 \text{ kJ mol}^{-1} \qquad \text{... (5-1.1b)}$$

$$\rightarrow SO_2 + H, \quad \Delta H^{o}_{0K} = -219.8 \text{ kJ mol}^{-1} \qquad \text{... (5-1.1c)}$$

$$\rightarrow HO_2 + S, \quad \Delta H^{o}_{0K} = +138.2 \text{ kJ mol}^{-1} \qquad \text{... (5-1.1d)}$$

ここで、HS の標準生成エンタルピーについては Continetti ら[1] の値を、HSO のそれについては Davidson ら[2] による $O(^3P)$ + H_2S の分子線の実験から得られた値を用いた。それ以外の化学種の熱力学データは JANAF の表[3] を使用した。

この反応は大気圏における硫黄の循環を考える上でも重要な反応の一つであり、いくつかの研究がある。Tiee ら[4] は、室温における HS + O_2 の反応(5-1.1)の速度定数の上限として 2×10^{-15} $cm^3molecule^{-1}$ s^{-1} の値を報告している。Black ら[5] は、H_2S を ArF(193m)レーザーを用いて閃光分解し、生成した HS ラジカルを O_2 と反応させ、HS の減少速度をレーザー誘起蛍光法を用いて測定した。その結果、速度定数の上限値として $4\times10^{-17}cm^3molecule^{-1}s^{-1}$ の値を得ている。Stachnik ら[6] は、HS + O_2 の室温における反応は再結合反応：HS + O_2 + M → HSOO + M であるとし、逆反応が無視できるという仮定のもとで、その速度定数の上限値として 10^{-37} $cm^6molecule^{-2}s^{-1}$ の値を報告している。HSOO は未だ実験的に見つかっていない。Laakso ら[7] は、量子化学計算(G2)によって HSOO の構造、エネルギー等を調べた。その結果、298 K における HS–OO の結合解離エネルギーとして DH_{298K}(HS–OO) = 31.5 $kJmol^{-1}$ の値を得ている。また、再結合反応の圧平衡定数 K_p は 298K において $K_p = 0.23$ atm^{-1} となり、298K, 1 気圧の空気中では、はじめに存在していた HS のおよそ 5%が HSOO となって平衡に達することとなる。したがって、Stachnik の用いた仮定はおそらく誤りとしている。

本研究では、$H_2S/O_2/Ar$ 系を反射衝撃波加熱し ArF(193nm)レーザーを照射することによって H_2S を閃光分解して HS を系内に生成し、O 原子および H 原子濃度の時間変化を原子共鳴吸収法を用いて測定することによって HS + O_2 の反応の経路および速度定数を調べた。

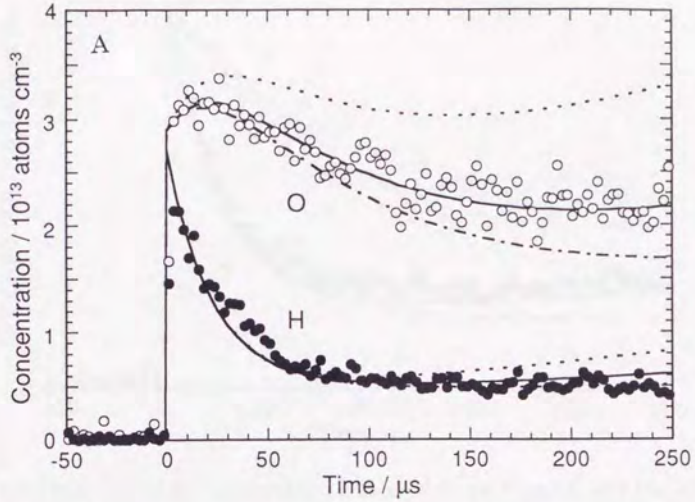
5-1.2 実験方法

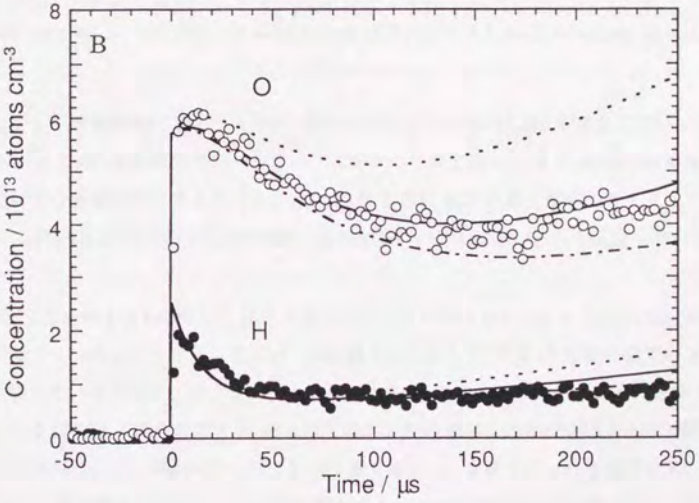
Arに希釈したH_2S (~51ppm)とO_2の混合試料を反射衝撃波を用いて~1400 K (O_2: 1020, 3050 ppm), ~1580 K (O_2: 1510, 3050 ppm), ~1850 K (O_2: 510, 1030 ppm) の温度に加熱した。反射衝撃波が観測部を通過してから 100μs 後に、管端に取り付けた石英窓を通して ArF (193nm) レーザーを照射し、O_2の光分解によって O 原子を、H_2S の光分解によって H 原子を生成した。O および H 原子濃度は原子共鳴吸収法(ARAS)を用いて測定した。He に希釈した 1% O_2あるいは 1% H_2をマイクロ波放電することによって、それぞれ O, H 原子 ARAS の光源とした。用いた共鳴線の波長はそれぞれ 130.5, 121.6 nm で、VUV 分光器と光電子増倍管(浜松ホトニクス製、R972)を用いて検出し、ストレージオシロに記録した。同一条件での測定を 3 ~ 4 回繰り返し、ARAS 信号の積算を行い S/N 比の改善を図るとともに、レーザーショット毎の出力のばらつきを平均化した。

5-1.3 結果および考察

HS + O_2の反応について調べるために、H_2S/O_2/Ar の気体試料を~1400 K, ~1580 K あるいは ~1850 K に反射衝撃波加熱し、ArF(193nm)レーザー光を照射した場合の O 原子ならびに H 原子濃度プロファイルを原子共鳴吸収法によって測定した。得られた実験データの数例を Figure 5-1.1(A-C)に示す。反射衝撃波の通過から 100 μs 後に ArF レーザーが照射されると同時にO_2の光分解によって O 原子が、H_2S の光分解によって H 原子が生成する。その後、O 原子は徐々に減少し一定値に達するような時間変化を示した。O_2の初期濃度が高い試料の場合、光分解によって生成した O 原子濃度がしばらくの間減少し、その後、増加に転じるプロファイルが得られた。H_2S の光分解によって生じる H 原子濃度もほぼ O 原子濃度と似たようなプロファイルを示した。

これらの実験データの O ならびに H 原子濃度の時間変化に対する HS + O_2の反応の寄与を確かめ、反応の経路および速度定数を評価するために、Table 5-1.1 に示すH_2S の高温酸化反応機構にもとづく数値計算(シミュレーション, T, v = const.)を行った。H_2S の熱分解の開始反応：$H_2S + Ar \rightarrow H_2 + S + Ar$ ならびに後続反応：$S + H_2S \rightarrow 2HS$, $S + H_2 \rightarrow HS + H$, $H + H_2S \rightarrow H_2 + HS$ については、Yoshimura ら[8], Shiina ら[9] の研究があり、その速度定数の値を用いた。H_2S の一連の酸化反応：$O + H_2S \rightarrow OH + HS$[10], $O + H_2S \rightarrow H + HSO$[8], $O + HS \rightarrow H + SO$[5], $S + O_2 \rightarrow SO + O$[11], $SO + O_2 \rightarrow SO_2 + O$[9] については本研究の結果を用いた。これらの反応の速度定数の値は主にレーザー閃光分解－衝撃波管法による直接的な測定によって精度よく求められたものであり、このような数値計算を行うにあたって十分な信頼性があるものと考えられる。また、Table 5-1.1 の反応機構のなかには $HS + HO_2 \rightarrow H_2S + O_2$, $HSO + O_2 \rightarrow SO + HO_2$ の反応が含まれている。これらの反応の速度定数については Frenklach ら[12] の推定値を用いて


A
O
H
Concentration / 10^13 atoms cm^-3
Time / µs
0
1
2
3
4
-50
0
50
100
150
200
250


B
O
H
Concentration / 10^13 atoms cm^-3
Time / µs
0
2
4
6
8
-50
0
50
100
150
200
250

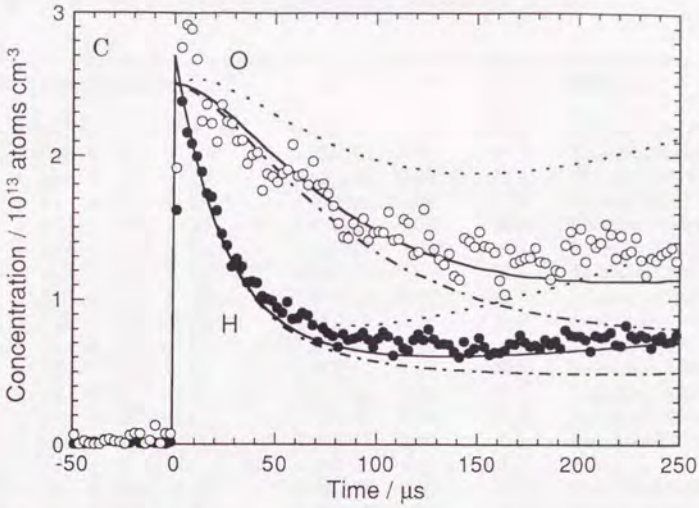


Figure 5-1.1 Examples of the concentration profiles of O and H atoms after the KrF laser photolysis behind reflected shock waves [(A): T =1398 ± 15 K, ρ = (8.09 ± 0.07)×10^{18} molecules cm^{-3}, 51 ppm H_2S + 3050 ppm O_2 diluted in Ar, (B): T = 1570 ± 18 K, ρ = (7.61 ± 0.02)×10^{18} molecules cm^{-3}, 51 ppm H_2S + 3050 ppm O_2 diluted in Ar, (C): T = 1847 ± 21 K, ρ = (6.23 ± 0.06)×10^{18} molecules cm^{-3}, 51 ppm H_2S + 510 ppm O_2 diluted in Ar], Curves: calculated profiles in the reaction mechanism of Table 5-1.1 with variation of $k_{5\text{-}1.1a}$ by a factor of 5.

いる。しかし、本実験条件では、レーザー閃光分解によって O, H, HS を生成していることと、反応物(H_2S と O_2)の初期濃度が低いために、この 2 つの素反応の O 原子, H 原子の濃度プロファイルに対する感度は無視できるほど小さい(本章 2 節の H_2S の酸化反応のモデリング時に必要)。また、H_2–O_2 系の素反応の速度定数には Baulch ら[13], Cohen ら[14], Tsang ら[15] の推奨値を用いた。

はじめに、Table 5-1.1 に示した H_2S の酸化反応のスキームから HS + O_2 の反応を除いたスキームに基づくシミュレーションを行い、本実験で得られた O および H 原子濃度のプロファイルと比較した。その結果、シミュレーションによる O 原子濃度は、主に O + H_2S や O + HS の反応による O 原子の減少反応と H + O_2 の反応による O 原子の増加反応によって支配されていることが判明したが、実験値に比べてかなり速く減少し、実験を行った全温度範囲において測定された O 原子濃度のプロファイルを説明することはできなかった。したがって、H_2S のレ

ーザー閃光分解あるいは H_2S + (H, O,あるいは OH)の反応によって生成した HS と O_2 との反応が O 原子濃度のプロファイルに対する寄与は十分大きいと考えられる。

Elementary reaction	A	B	E	Reference
$H_2S + Ar = H_2 + S + Ar$	3.63E-11	0.00	268.4	Shiina (1996)[9]
$H + H_2S = H_2 + HS$	3.20E-10	0.00	20.7	Yoshimura (1992)[8]
$S + H_2S = HS + HS$	1.38E-10	0.00	30.8	Shiina (1996)[9]
$S + H_2 = H + HS$	2.63E-10	0.00	82.5	Shiina (1996)[9]
$S + HS = H + S_2$	4.47E-11	0.00	0.0	Mihelcic (1970)[16]
$HS + HO_2 = H_2S + O_2$	1.66E-12	0.00	0.0	Frenklach (1981)[12]
$O + H_2S = OH + HS$	2.02E-10	0.00	32.0	Tsuchiya (1994)[10]
$O + H_2S = H + HSO$	0.50E-10	0.00	32.0	Tsuchiya (1994)[10]
$H_2S + OH = HS + H_2O$	5.25E-12	0.00	0.0	Perry (1976)[17]
$HS + O = SO + H$	1.26E-10	0.00	0.0	Tsuchiya (1994)[10]
$HS + O_2 = HSO + O$	1.37E-11	0.00	59.5	Tsuchiya (1996)[11]
$S + O_2 = SO + O$	2.53E-11	0.00	15.3	Tsuchiya (1996)[11]
$SO + O_2 = SO_2 + O$	1.70E-12	0.00	34.0	Tsuchiya (1996)[11]
$SO + OH = SO_2 + H$	8.40E-11	0.00	0.0	Jourdain(1979)[18]
$HSO + Ar = H + SO + Ar$	1.40E-08	0.00	245.0	guess
$HSO + O_2 = HO_2 + SO$	1.66E-12	0.00	0.0	Frenklach (1981)[12]
$S_2 + O = SO + S$	1.66E-11	0.00	0.0	Singleton (1988)[19]
$H + O_2 = OH + O$	3.30E-10	0.00	70.3	Baulch (1992)[13]
$O + H_2 = OH + H$	8.49E-20	2.67	26.3	Baulch (1992)[13]
$OH + H_2 = H_2O + H$	1.70E-16	1.60	13.8	Baulch (1992)[13]
$OH + OH = H_2O + O$	2.50E-15	1.14	0.4	Baulch (1992)[13]
$H + O_2 + Ar = HO_2 + Ar$	1.70E-30	-0.80	0.0	Baulch (1992)[13]
$H + HO_2 = OH + OH$	2.80E-10	0.00	3.7	Baulch (1992)[13]
$H + HO_2 = H_2 + O_2$	7.10E-11	0.00	5.9	Baulch (1992)[13]
$H + HO_2 = H_2O + O$	5.00E-11	0.00	7.2	Baulch (1992)[13]
$O + HO_2 = OH + O_2$	5.40E-11	0.00	0.0	Baulch (1992)[13]
$HO_2 + OH = H_2O + O_2$	4.80E-11	0.00	-2.1	Baulch (1992)[13]
$H_2 + Ar = H + H + Ar$	9.88E-06	-1.10	436.8	Cohen (1983)[14]
$O_2 + Ar = O + O + Ar$	3.01E-06	-1.00	494.1	Tsang (1986)[15]
$H + OH + Ar = H_2O + Ar$	2.30E-26	-2.00	0.0	Baulch (1992)[13]

Table 5-1.1 Reaction mechanism of H_2S / O_2 system. $k = AT^B\exp[-E(kJmol^{-1})/RT]$ in molecule cm s units

神谷[20] は、HS + O_2 の反応の *ab initio* 量子化学計算を行っている。計算は G2 の計算の MP4 を MP2 で代用させた G2(MP2)法[21] を用いて行われた。この方法は、実験値との一致は一般に G2 法より劣るものの、計算の負担は G2 法よりも大幅に軽減されるだけでなく、SO_2 や SO_3 などの一部の S 原子を含む分子では実験値との一致がよい場合もある。得られたポテンシャルエネルギーダイアグラムを Figure 5-1.2 に示す。反応: HS + O_2 → H + SO_2, HS + O_2 → SO + OH の標準エンタルピーの計算値は、それぞれ −224.0 kJ mol^{-1} と−101.4 kJ mol^{-1} であり、実験値(それぞれ −219.8 kJ mol^{-1} と −98.1 kJ mol^{-1})とよい一致を示す。これに対して、HS + O_2 →

O + HSO 標準エンタルピーの計算値, +70.9 kJ mol^{-1} は Davidson らによる HSO の生成エンタルピー(ΔH°_{0K} = −6 ± 8 kJmol^{-1})から得られた値, +99 ± 8 kJ mol^{-1} との一致は比較的よくない。Marchall のグループの Goumri は、O(^{3}P) + H_2S の反応について *ab initio* 計算を行い、HSO の生成エンタルピーとしてΔH°_{298K} = −19.9kJmol^{-1} の値を得ている。彼らは、O + H_2S の分子線を用いた実験データから得られた HSO の生成エンタルピーの実験値について、生成する HSO は内部励起していて、そのために、生成エンタルピーの値は+方向に偏差している可能性を指摘している。神谷の計算の結果によれば、反応(5-1.1a) : HS + O_2 → HSO + O は 70.9 kJ mol^{-1} の吸熱反応であり、反応熱以上のエネルギー障壁はない。これに対して、反応(5-1.1b) : HS + O_2 → SO + OH は、101.4 kJ mol^{-1} の発熱反応であるが、4 中心の遷移状態(TS)を経て進行し、遷移状態のエネルギー障壁(ゼロ点エネルギーの補正を含む) は 127.0 kJ mol^{-1} である。反応経路(5-1.1c) : HS + O_2 → SO_2 + H の経路(遷移状態)は見つかっていない。

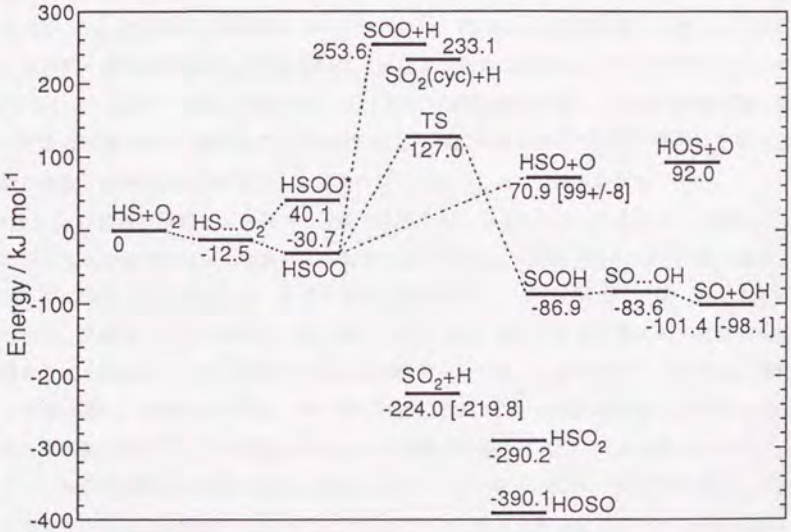


Figure 5-1.2 Potential energy diagram of HS + O_2 system calculated at the G2(MP2) level by Kamiya, showing energies relative to HS + O_2. Experimental data in brankets are taken from ref. 1, 2, 3.

そこで、HS + O_2 の反応経路を O + HSO のみと仮定し、本実験で得られた O 原子ならびに

H 原子の濃度プロファイルに対して Table 5-1.1 の反応機構に基づいた数値計算(シミュレーション)を行った。$HS + O_2 \rightarrow O + HSO$ の速度定数の値を変えてシミュレーションを行うと、得られた O 原子濃度の値は変化したが、H 原子のそれはほとんど変わらなかった。H_2S の光分解で生成した H 原子は、$H + H_2S \rightarrow H_2 + HS$ と $H + O_2 \rightarrow OH + O$ の反応によって急激に減少すること、それに引き続くほぼ定常状態の H 原子濃度は、これらの H 原子を消費する素反応と、$O + HS \rightarrow H + SO$, $O + H_2 \rightarrow H + OH$, $H + H_2 \rightarrow H + H_2O$ などの H 生成反応とのつり合いによって成り立つことがわかった。すなわち、$HS + O_2$ の反応の H 原子濃度に関する感度係数は小さく、測定された O 原子の濃度プロファイルとシミュレーションの結果得られる数値とのフィッティングによって、$HS + O_2$ の反応速度を見積もった。得られた速度定数の値の Arrhenius プロットを Figure 5-1.3 に示す。それらの値に対して最小二乗法を適用し、$HS + O_2 \rightarrow O + HSO$ の反応の速度定数として次の値を得た。

$$k_{5\text{-}1.1a} = 3.1\times10^{-11}\exp(-75\mathrm{kJmol^{-1}}/RT)\ \mathrm{cm^3molecule^{-1}s^{-1}}.$$

この値は、狭い温度範囲の数値計算の結果得られたものであり、Arrhenius 型の前指数因子および活性化エネルギーの値は大きな誤差を含んでいることは十分考えられる。その誤差評価は困難であるが、速度定数の活性化エネルギーの値は、Davison らの実験値から得られた反応のエンタルピー変化($+99\pm8\mathrm{kJmol^{-1}}$)あるいは神谷による計算値($+71\mathrm{kJmol^{-1}}$)に十分近いといえる。Fig 5-1.1 (A) ~ (C)中の実線は $HS + O_2 \rightarrow O + HSO$ の反応経路に対して上記の速度定数の値を用いた数値計算の結果、得られた O および H 原子濃度の値を示している。破線は上記の速度定数の値を 5 倍あるいは 1/5 倍にした場合のシミュレーションの結果を表している。

$HS + O_2$ の反応の経路を $H + SO_2$ と仮定した場合のシミュレーションも行った。$HS + O_2$ の反応速度定数の値を変化させて得られる数値計算の結果を、本実験で得られた O 原子濃度プロファイルに適合させた場合には、H 原子濃度の計算値は、いったん減少した後、再び大きく増加し始め、実験データとの満足な一致は得られなかった。逆に、H 原子濃度の計算値を実験値に適合させた場合は、O 原子濃度の計算値は実験データに比べて速く減少したままで、実験値との一致は悪い。神谷の計算では、$HS + O_2$ の反応の $H + SO_2$ への反応経路は見つかっていないが、本実験の結果は、この経路は少なくとも主要な経路ではないことを示唆している。

$HS + O_2$ の反応経路を $OH + SO$ と仮定したシミュレーションを行い O 原子濃度プロファイルに対して実験値と計算値のフィッティングを行うと、その速度定数($k_{5\text{-}1.1b}$)として生成経路を $O + HSO$ と仮定したときに得られた速度定数の 4 倍程度の値が得られる。しかし、その場合は、H 原子濃度の実験値が急激な減少後にほぼ定常になるのに対し、計算値は増加傾向を示す点で実験値との一致は $O + HSO$ とした場合より劣っている。

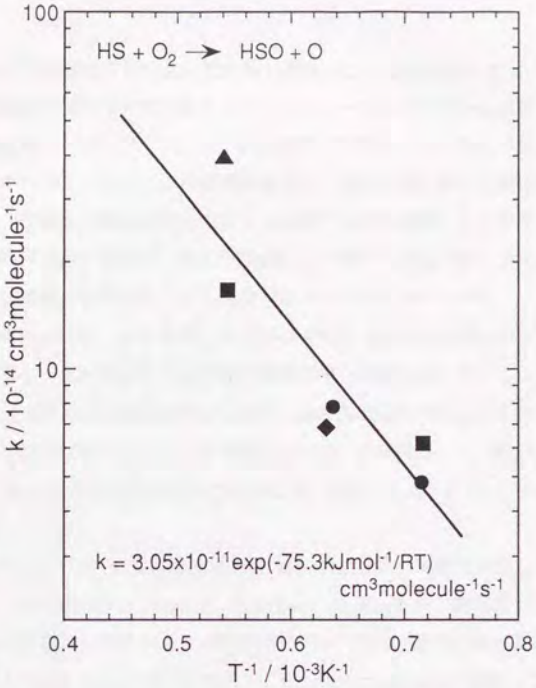


Figure 5-1.3 Arrhenius plot of the rate constant for HS + O_2 → O + HSO drived from the fitting for O-atom concentration profiles between the experimental data and simulation based upon the reaction scheme in Table 5-1.1 [(●): 51 ppm H_2S + 3050 ppm O_2, (■) 51 ppm H_2S + 1020 ppm O_2, (◆) 51 ppm H_2S + 1500 ppm O_2, (Δ) 51 ppm H_2S + 510 ppm O_2].

5-1.4 結論

HS + O_2 の反応経路を O + HSO, H + SO_2 あるいは OH + SO と仮定して数値計算を行い、$H_2S/O_2/Ar$ 系の Ar レーザーによる光分解後の O 原子および H 原子の濃度プロファイルと比較した。両者がもっとも良好な一致をしめすのは、生成経路を O + HSO と仮定した場合であり、その場合には、速度定数として $k_{5\text{-}1.1a} = 3.1\times10^{-11}\exp(-75\text{kJmol}^{-1}/RT)$ $\text{cm}^3\text{molecule}^{-1}\text{s}^{-1}$ の値が得られた。これらの結果は、神谷による HS + O_2 系の *ab initio* 計算の結果が示唆する反応経路ならびにその活性化エネルギーの大きさとよく一致している。

5-2. H_2S の酸化反応のモデリング

5-2.1 序

石炭や原油などの硫黄化合物を含んだ燃料の燃焼によって排出される SO_2 などの硫黄酸化物は、日本では過去に深刻な大気汚染をもたらした。一部の国あるいは地域では、現在でも、大気汚染・健康被害の一因となっている。燃焼技術の改善によって SO_2 の排出抑制を計る炉内脱硫法や、排煙中の SO_2 を除去する排煙脱硫法など、対策技術に関する研究は数多くあり、その成果の一部は、硫黄酸化物の環境への排出を低減する対策技術として実用化されている。しかし、SO_2 の前駆体である H_2S や COS の燃焼反応に関する研究は多くはなく、それも火炎を対象とした安定化学種の計測にもとづくものがほとんどである[22,23,24,25]。

Bradley と Dobson[26] は、Ar に希釈した H_2S(2-4%)と O_2(3-6%)の混合試料を 1350 ~ 2450 K に入射衝撃波加熱し、SO_2 および OH 生成の誘導期間を測定した。彼らによると、低温側で同一であった SO_2 と OH 生成の誘導期間が 1500 ~ 1600 K 付近を境に、高温側では SO_2 の誘導期間が OH のそれに比べて短くなることを報告している。その理由して、高温になると、O + H_2S の反応の SO + H_2 の経路の反応速度が大きくなり、生成した SO が O_2 と反応して SO_2 を生成するためと推測している。

Frenklach ら[10] は、H_2S と O_2 の混合試料を 950 ~ 1200 K に衝撃波加熱して着火遅れ時間を測定した。それらの実験結果と Bradley と Dobson の SO_2 生成の誘導期間の結果を基に、17 の化学種、57 の素反応からなる H_2S の高温酸化反応モデルを(筆者の知る限り初めて)提案した。その反応モデルを Table 5-2.1 に示す。彼らは、Bradley と Dobson が測定した SO_2 生成の誘導期間を回帰分析を使って整理しているが、1600 K 以上の温度における SO_2 と OH の誘導時間の相違については、SO_2 および OH の検出限界が明確でないとして、SO_2 生成の誘導期間のデータのみを利用している。彼らは、次の素反応の速度定数の値をパラメータとし、反応モデルが実験結果を再現できるようにその速度定数を決定した。

$$SO + O_2 + M \rightarrow SO_3 + M$$
$$O + H_2S \rightarrow SO + H_2$$
$$O + H_2S \rightarrow HSO + H$$
$$HS + O_2 \rightarrow SO + OH$$
$$HS + O_2 \rightarrow SO_2 + H$$
$$HS + HO_2 \rightarrow H_2S + O_2$$

また、SO_2 生成の誘導期間に対して感度の大きい素反応として彼らは次の素反応を挙げている(ただし、H_2–O_2 系の反応を除いた)。

$$HS + HO_2 \rightarrow H_2S + O_2$$
$$HS + O_2 \rightarrow SO + OH$$

$$HS + O_2 \rightarrow SO_2 + H$$
$$SO + O_2 \rightarrow SO_2 + O$$
$$O + H_2S \rightarrow OH + HS$$
$$O + H_2S \rightarrow SO + H_2$$
$$O + HS \rightarrow SO + H$$

H_2S/O_2系の初期反応は$H_2S + O_2 \rightarrow HS + HO_2$であると考えられるが、Franklachらはその逆反応に一定の値の速度定数を与えている。$HS + O_2$の反応の経路 ($OH + SO$ と $H + SO_2$)は、彼らの推定であり、本論文の5-1の結果にしたがって修正する必要がある。$O + H_2S$の反応の$OH + HS$以外の経路($HSO + H$, $SO + H_2$)は、$H_2S/O_2/Ar$系におけるSO_2生成の誘導期間の温度依存性を説明するためにBradleyらが導入したものであり、FrenklachらはH_2Sの酸化反応機構を構築するにあたってそのまま取り入れている。また、$SO + O_2$の反応の速度定数は室温から400 K付近までの推奨値の単純な外挿値を用いていて、1600 Kで本研究で得た値と比較すると約0.6倍の値となる。

Zachariah と Smith[27] は、少量のSO_2（またはH_2S)をドープしたH_2過剰の低圧火炎における化学種の分布を質量分析器を用いて実験的に調べた。また、その結果を、17 の化学種、44の素反応からなる$H_2/O_2/SO_2(H_2S)$系の反応スキームに基づいた数値計算の結果と比較し、実験結果と良い一致を得たとしている。その反応スキームを Table 5-2.2 に示す。

少量のSO_2を火炎中に混入すると火炎中のラジカル濃度が減少することが2,3の研究者によって指摘されている[28,29,30]。その機構については、実験的証拠は得られていないが、一般にSO_2が介在する次の反応によるものと考えられている(Hの再結合反応の場合)。

$$H + SO_2 + M \rightarrow HSO_2 + M$$
$$H + HSO_2 \rightarrow H_2 + SO_2$$

Zachariah と Smith は、同報告において、質量分析器を用いてHSO_2の検出を試みたが、S原子には質量数33の同位体が存在するために、HSO_2の存在を確認することはできなかった。しかし、彼らの反応スキーム中には、上記のSO_2が介在するH原子の再結合反応が取り入れられている。これに対して、最近、Binns と Marshall[31] はHSO_2の量子化学計算を行い、$H + SO_2 + M = HSO_2 + M$の平衡定数の値を見積もった。その結果、HSO_2はH原子の再結合反応の中間体ではないと推測している。1981年の Frenklach らの研究あるいは1987年の Zachariah と Smith の研究以後、Yoshi-mura ら($H + H_2S \rightarrow H_2 + HS$), Tsuchiya ら($O + H_2S \rightarrow OH + HS$, $O + H_2S \rightarrow H + HSO$, $O + HS \rightarrow H + SO$, $S + O_2 \rightarrow SO + O$, $SO + O_2 \rightarrow SO_2 + O$), Shiina ら($S + H_2 \rightarrow HS + H$, $S + H_2S \rightarrow HS + HS$), あるいはWoikiら($S + H_2 \rightarrow HS + H$, $S + H_2S \rightarrow HS + HS$, $S + O_2 \rightarrow SO + O$, $SO + O_2 \rightarrow SO_2 + O$)は、レーザー閃光分解－衝撃波管－原子共鳴吸収法等を用いて、H_2Sの関与する数多くの素反応の反応経路を明らかにし、その速度定数の値を測定し

ている。HS + O_2の反応経路および反応速度定数を推定するのに用いた反応スキーム(Table 5-1.1)には、それらの値を利用している。ここでは、構築した反応スキームの有効性を検証するために、Bradley らの実験のシミュレーションを行い、SO_2生成の誘導期間の値を彼らの実験値と比較した。

5-2.2 方法

$H_2S/O_2/Ar$系のシミュレーションには、Chemkin[32] および Chemkin Thermodynamic Data Base[33] を利用した。Frenklach らにしたがって、SO_2生成の誘導期間をSO_2の最終モル分率の1/10 に達するまでの時間と定めた。 彼らは、Bradley と Dobson によって行われたSO_2生成の誘導期間の値を回帰分析を行って整理している。そこで、Table 5-1.1 の反応機構に基づいたシミュレーション(H,p = const.)を行い、Bradley と Dobson の実験条件におけるSO_2の誘導期間を計算し、Bradley と Dobson の実験値（具体的には、Frenklach らの回帰分析によるSO_2生成の誘導期間の平均値）と比較した。

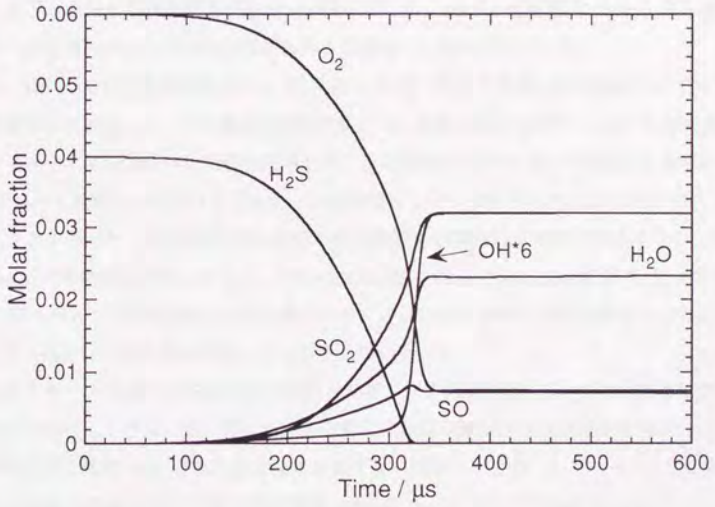


Figure 5-2.1 An example of the numerical simulation for the induction times of SO_2 and OH in a 4% H_2S + 6% O_2 mixture diluted in Ar [T_0 = 1800 K, P = 0.4 atm].

5-2.3 結果および考察

構築した H_2S の高温における酸化反応のスキームを Table 5-1.1 に示す。このスキームは全体で 31 の素反応からなり、そのなかで、S 原子を含む化学種が関与する素反応は、わずか 17 であり、残りは H_2-O_2 系の素反応である。また、S 原子を含む化学種は、H_2S, HS, S, S_2, HSO, SO, SO_2 の 7 個である。S 原子を含む 17 の素反応のなかの 10 の素反応($H_2S + Ar \rightarrow H_2 + S + Ar$, $H + H_2S \rightarrow H_2 + HS$, $S + H_2S \rightarrow 2HS$, $S + H_2 \rightarrow H + HS$, $O + H_2S \rightarrow OH + HS$, $OH + H_2S \rightarrow H + HSO$, $O + HS \rightarrow SO + H$, $S + O_2 \rightarrow SO + O$, $SO + O_2 \rightarrow SO_2 + O$, $HS + O_2 \rightarrow O + HSO$)の速度定数の値は、レーザー閃光分解－衝撃波管法による直接的な測定あるいはそれに近い測定によって求められたものであり、後述するように、H_2S の酸化過程を律する素反応のほとんどは、このなかに含まれている。

シミュレーションの一例を Figure 5-2.1 に示す。H_2S の最終酸化生成物である SO_2 は H_2S が完全に消失するかなり以前から生成している。これに対して、OH の生成は H_2S がほぼ消失してから急激に始まる。これらの SO_2 と OH の生成時期の相違は、定性的には、Bradley と Dobson の測定結果と一致している。しかし、シミュレーションでの SO_2 と OH の誘導期間の相違は、Bradley と Dobson が測定した大幅なものではない。これらのシミュレーションから得られる SO_2 生成の誘導時間を Figure 5-2.2 に示した。1300 ~ 2500 K における SO_2 生成の誘導期間の値は Bradley と Dobson の実験値とほぼ良い一致を示している。

また、$HS + O_2$ の反応経路を $OH + SO$ あるいは $H + SO_2$ と仮定した場合についても SO_2 生成の誘導時間を計算した。その場合の速度定数には、本章 1 節の実験データの O 原子濃度とのフィティングによって得られた値を使用した。反応経路を $OH + SO$ と仮定した場合は、$O + HSO$ の場合と同様に Bradley と Dobson の実験値とよい一致を示した。これに対して、この反応経路を $H + SO_2$ とした場合は、SO_2 生成の誘導期間の計算値は低温側で大きくなり、Bradley と Dobson の実験値と乖離してくる。神谷による $HS + O_2$ 系の *ab initio* 計算では、$HS + O_2$ の反応の $H + SO_2$ への経路(遷移状態)は見つかっていないが、本章 1 節の結果およびこれらの結果は、$H + SO_2$ は主要な経路でないことを示している。

本反応スキームに基づく数値計算の結果と実験データの比較は SO_2 生成の誘導期間についてのみ行われたにすぎないが、SO_2 は H_2S の高温における酸化過程の最終生成物の一つであり、その誘導期間の値は H_2S の酸化過程全体を表すよい指標といえる。したがって、Table 5-1.1 に示した H_2S の高温における酸化反応機構は概ね妥当であることが期待できる。

Table 5-1.1 の各素反応の速度定数の値を 2 倍にして SO_2 生成の誘導期間の計算を行い、各素反応の SO_2 生成の誘導期間に対する感度解析を行った。その結果を Figure 5-2.3 に示す。同図の縦軸の値は、各速度定数の値を 2 倍にしたときに得られる値と元の値との比であり、1 以上の値は速度定数を大きくすることによって SO_2 生成の誘導期間が遅延し、1 以下の値は短縮

されることを表している。最も大きな感度を有するのは $HS + O_2$ の反応である。$SO + O_2$ の反応も特に低温側では大きな感度を有している。これらの結果は $HS + O_2$ および $SO + O_2$ の反応が H_2S の高温酸化反応の連鎖分岐過程を担う主要な素反応であることを示している。

H_2S/O_2 系の初期反応は、$H_2S + O_2 \rightarrow HS + HO_2$ であると考えられるが、この反応の速度定数の測定例はない。Frenklach らは、この初期反応の逆反応：$HS + HO_2 \rightarrow H_2S + O_2$ の速度定数の値をパラメータの１つとし、反応機構を構築している。本反応機構でもその速度定数には Frenklach らの値をそのまま用いた。SO_2 生成の誘導期間の値はその速度定数の値に依存するが、$HS + O_2$ や $SO + O_2$ の反応の感度に比べれば概ね小さい。

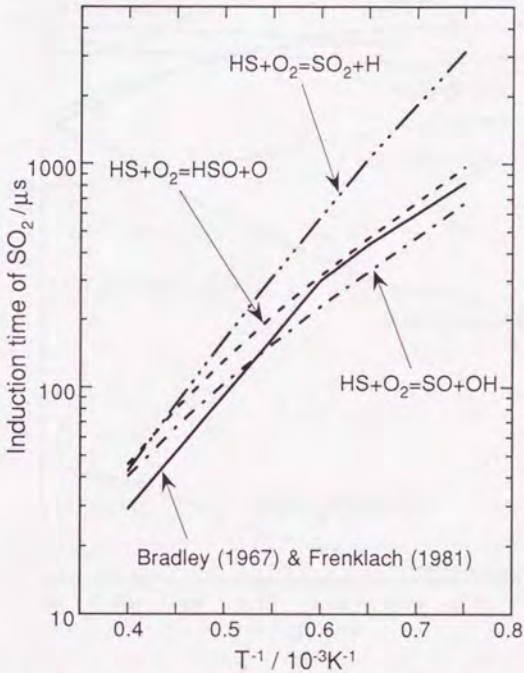


Figure 5-2.2 Comparison of the ignition delay times for SO_2 production obtained by numerical simulation based upon the reaction mechanism of Table 5-1.1 with those of experiment obtained Bradley and Dobson and Frenklach et al. [P = 0.4 atm, 4% H_2S + 6% O_2 diluted in Ar].

H_2S の酸化過程を模式的に Figure 5-2.4 に示した。H_2S の酸化過程の主経路は、$H_2S + H$, O あるいは OH の反応によって生成した HS が O_2 と反応する過程である。この反応で生成した

重要な中間体である HSO は、熱分解あるいは O_2 と反応して SO を生成する。SO は、再び O_2 と反応して O 原子を再生するとともに最終生成物である SO_2 を生じる。副経路として、H_2S の酸化過程の初期生成物である HS が、HS + HS → H_2S + S の反応によって S 原子を生成し、O_2 と反応して SO を生成する過程がある。この他に H_2–O_2 系の反応が進行する。

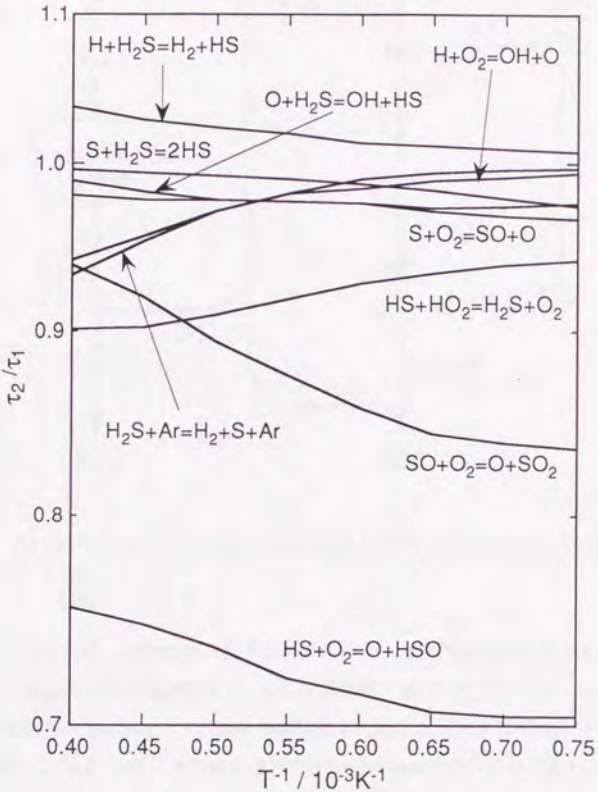


Figure 5-2.3 Sensitivity for the induction time of SO_2 production [τ_1 : the induction time computed in the present scheme, τ_2 : the induction time computed when one of rate constants is doubled, P = 0.4 atm, 4% H_2S + 6% O_2 diluted in Ar].

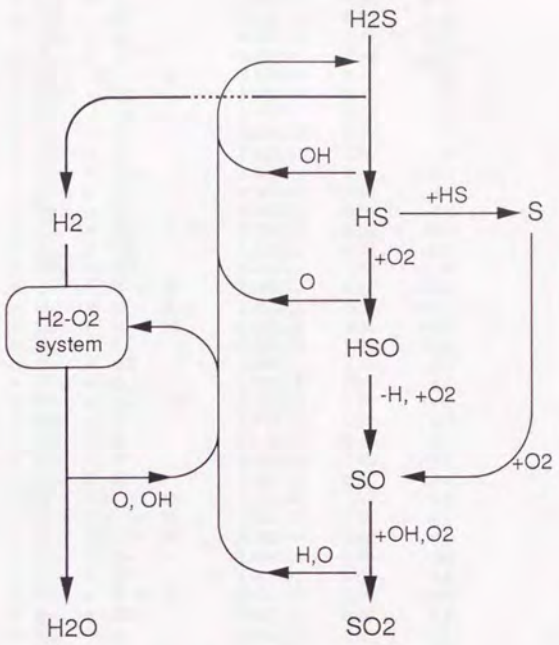


Figure 5-2.4 An illustration of the reaction scheme for the H_2S oxidation mechanism.

5-2.4 結論

主にレーザー閃光分解－衝撃波管－原子共鳴吸収法による素反応速度のデータを基に高温における H_2S の酸化反応機構を構築した。その反応機構に基づいたシミュレーションを行い、SO_2 生成の誘導期間を Bradley と Dobson の実験値と比較した。両者は概ね良好な一致を示した。本反応機構によれば、H_2S の高温酸化過程の連鎖分岐過程を担うのは HS + O_2 および SO + O_2 の反応である。H_2S と O, H あるいは OH との反応で生じた HS は O_2 と反応して O 原子を再生するとともに HSO を生じる。HSO は高温で熱分解して、あるいは O_2 と反応して、SO を生じる。SO は再度 O_2 と反応して O 原子を再生するとともに最終酸化生成物である SO_2 となる。

	Elementary reaction	A	B	E
	$H + O_2 = OH + O$	2.04E-07	-0.91	69.5
	$O + H_2 = OH + H$	3.63E-10	0.00	57.3
	$OH + H_2 = H_2O + H$	5.25E-17	1.77	12.7
	$OH + OH = H_2O + O$	5.63E-11	0.00	20.8
	$H + O_2 + M = HO_2 + M$	6.93E-33	0.00	0.0
	$HO_2 + H = OH + OH$	3.81E-10	0.00	7.7
	$HO2 + H = H_2 + O_2$	2.63E-11	0.00	1.5
	$HO_2 + H = H_2O + O$	3.31E-11	0.00	7.7
	$HO_2 + O = OH + O_2$	6.61E-11	0.00	1.5
	$HO_2 + H_2O = H_2O_2 + OH$	4.68E-11	0.00	137.1
	$HO_2 + HO_2 = H_2O_2 + O_2$	3.31E-12	0.00	0.0
	$HO_2 + OH = H_2O + O_2$	8.14E-12	0.00	1.5
	$H_2O_2 + M = OH + OH + M$	2.00E-07	0.00	190.3
	$H_2O_2 + H = H_2O + OH$	3.63E-09	0.00	48.9
	$H_2O_2 + O = HO_2 + OH$	4.68E-11	0.00	26.6
	$O_2 + M = O + O + M$	3.09E-13	0.50	400.5
	$H_2 + M = H + H + M$	3.72E-12	0.50	387.2
	$O_3 + M = O_2 + O + M$	4.08E-10	0.00	95.0
	$O_3 + O = O_2 + O_2$	8.72E-12	0.00	17.4
	$O_3 + H = O_2 + OH$	2.00E-11	0.00	0.0
	$O_3 + OH = HO_2 + O_2$	1.29E-12	0.00	8.0
	$O_3 + HO_2 = O_2 + O_2 + OH$	2.00E-13	0.00	13.0
	$S + O_2 = SO + O$	2.14E-12	0.00	0.0
	$O + S_2 = SO + S$	6.61E-12	0.00	0.0
	$SO + O_2 = SO_2 + O$	5.76E-13	0.00	27.2
	$SO + SO = SO_2 + S$	8.33E-13	0.00	13.8
	$SO + O + M = SO_2 + M$	3.17E-26	-1.84	0.0
	$SO_2 + O + M = SO_3 + M$	2.76E-33	0.00	0.0
O	$SO + O_2 + M = SO_3 + M$	2.76E-33	0.00	0.0
	$SO_3 + O = SO_2 + O_2$	1.66E-12	0.00	0.0
	$SO_3 + SO = SO_2 + SO_2$	1.66E-12	0.00	0.0
	$H_2S + M = HS + H + M$	3.31E-10	0.00	309.9
	$H + H_2S = H_2 + HS$	3.81E-13	0.00	0.0
	$HS + HS = H_2S + S$	1.29E-11	0.00	0.0
	$HS + H = H_2 + S$	3.31E-11	0.00	0.0
	$HS + S = H + S_2$	4.47E-11	0.00	0.0
	$H_2S + O = OH + HS$	7.25E-12	0.00	13.8
O	$H_2S + O = SO + H_2$	1.66E-11	0.00	41.8
O	$H_2S + O = HSO + H$	1.66E-11	0.00	41.8
	$H_2S + OH = H_2O + HS$	5.25E-12	0.00	0.0
	$HS + H_2O_2 = HO_2 + H_2S$	1.66E-13	0.00	0.0
O	$HS + O_2 = SO + OH$	1.66E-11	0.00	83.6
O	$HS + O_2 = SO_2 + H$	1.66E-11	0.00	83.6
	$HS + HO_2 = H_2O_2 + S$	1.66E-13	0.00	0.0
O	$HS + HO_2 = H_2S + O_2$	1.66E-12	0.00	0.0
	$HS + O = OH + S$	3.81E-13	0.67	8.0
	$HS + O = SO + H$	1.59E-10	0.00	0.0
	$HS + OH = H_2O + S$	1.66E-12	0.00	0.0
	$HS + HSO = H_2S + SO$	1.66E-12	0.00	0.0
	$H + SO + M = HSO + M$	2.76E-33	0.00	0.0
	$HSO + O = HS + O_2$	1.66E-12	0.00	0.0
	$HSO + O_2 = HO_2 + SO$	1.66E-12	0.00	0.0
	$OH + SO = SO_2 + H$	5.25E-11	0.00	0.0
	$OH + S = SO + H$	1.66E-11	0.00	0.0
	$HO_2 + S = HS + O_2$	1.66E-12	0.00	0.0
	$HO_2 + SO_2 = SO_3 + OH$	1.66E-12	0.00	0.0
	$SO_3 + H = SO_2 + OH$	1.66E-12	0.00	0.0

Table 5-2.1 Reaction scheme of H_2S/O_2 system proposed by Frenklach et al. [Combust. Flame, 41, 1(1981)]. $k = AT^B\exp[-E(kJmol^{-1})/RT]$ in molecule cm s units.

Elementary reaction	A	B	E
$H + O_2 = OH + O$	1.99E-07	-0.91	68.6
$O + H_2 = OH + H$	2.49E-17	2.0	31.5
$OH + H_2 = H_2O + H$	1.66E-16	1.6	13.8
$OH + OH = O + H_2O$	2.49W-15	1.14	0.0
$H + H + M = H_2O + M$	5.52E-30	-1.0	0.0
$H + OH + M = H_2O + M$	6.07E-27	-2.0	0.0
$H + O_2 + M = HO_2 + M$	5.52E-30	-0.8	0.0
$H + HO_2 = OH + OH$	2.49E-10	0.0	4.2
$H + HO_2 = OH + O_2$	4.15E-11	0.0	2.9
$O + HO_2 = OH + O_2$	3.32E-11	0.0	0.0
$OH + HO_2 = H_2O + O_2$	3.32E-11	0.0	0.0
$H_2S + M = HS + H$	3.32E-10	0.0	320.2
$H_2S + H = HS + H_2$	1.99E-11	0.0	7.1
$H_2S + O = HS + OH$	7.24E-12	0.0	13.9
$H_2S + OH = HS + H_2O$	2.33E-11	0.0	3.7
$HS + HS = H_2S + S$	1.66E-10	0.0	6.0
$HS + H = H_2 + S$	8.57E-10	0.0	0.1
$HS + O = SO + H$	5.91E-10	0.0	2.7
$HS + O = S + OH$	1.05E-12	0.5	33.7
$HS + S = S_2 + H$	2.33E-11	0.0	2.0
$S + O_2 = SO + O$	1.05E-12	0.5	0.0
$S + OH = SO + H$	1.20E-10	0.0	2.7
$S_2 + O = SO + S$	1.05E-12	0.5	0.0
$S + S + M = S_2 + M$	2.76E-30	-1.0	0.0
$SO + O_2 = SO_2 + O$	2.99E-13	0.0	23.4
$SO + OH = SO_2 + H$	2.99E-11	0.0	0.0
$SO + O + M = SO_2 + M$	3.31E-26	-1.8	0.0
$H + SO_2 + M = HSO_2 + M$	2.01E-31	0.0	0.0
$H + HSO_2 = SO_2 + H_2$	2.66E-12	0.0	0.0
$OH + SO + M = HSO_2 + M$	1.93E-31	0.0	0.0
$OH + HSO_2 = SO_2 + H_2O$	1.18E-10	0.0	7.4
$H + SO + M = HSO + M$	4.41E-28	-1.5	0.0
$HSO + H = H_2 + SO$	8.31E-13	0.5	9.3
$HSO + H = H_2S + O$	8.31E-14	0.5	18.9
$HSO + H = HS + OH$	8.31E-13	0.5	18.9
$HSO + OH = H_2O + SO$	8.31E-11	0.0	4.2
$HSO + O = SO + OH$	8.31E-13	0.5	9.3
$HSO + O = H + SO_2$	1.66E-10	0.0	109.5
$HSO + O_2 = HS + O_2$	8.31E-13	0.5	18.9
$HSO + O_2 = SO + HO_2$	8.31E-13	0.5	9.3
$SO + S + M = S_2O + M$	3.31E-26	-1.8	0.0
$S_2 + OH = S_2O + H$	2.99E-11	0.0	0.0
$SO + SO = SO_2 + S$	5.48E-13	0.0	9.4
$SO + S_2 = S_2O + S$	5.48E-13	0.0	9.4

Table 5-2.2 Reaction scheme of $H_2/O_2/SO_2(H_2S)$ system proposed by M. R. Zachariah and O. I. Smith [Combust. Flame, 69, 125(1987)]. $k = AT^B\exp[-E(kJmol^{-1})/RT]$ in molecule cm s units.

参考文献

[1] R. E. Continetti, B. A. Balco, and Y. T. Lee, Chem. Phys. Lett., 182, 400 (1991).

[2] F. E. Davidson, A. R. Clemo, G. L. Duncan, R. J. Browett, J. H. Hobson, and R. Grice, Mol. Phys., 46, 33 (1982).

[3] M. W. Chase, Jr., C. A. Davis, J. R. Downey, Jr., D. J. Fruip, R. A. Mcdonard, and A. N. Syverud, JANAF Thermochemical Table, J. Phys. Chem. Ref. Data, 14 Suppl. 1 (1985).

[4] J. J. Tiee, F. B. Wampler, R. C. Oldenborg, and W. W. Rice, Chem. Phys. Lett., 82, 80 (1981).

[5] G. Black, J. Chem. Phys. 80, 1103 (1984).

[6] R. A. Stachnik and M. J. Molina, J. Phys. Chem., 91, 4603 (1987).

[7] D. Laakso, C. E. Smith, A. Goumri, J-D. R. Rocha, and P. Marshall, Chem. Phys. Lett., 227, 377 (1994).

[8] M. Yoshimura, M. Koshi, and H. Matsui, Chem. Phys. Lett., 189, 199 (1992).

[9] H. Shiina, M. Oya, K. Yamashita, A. Miyoshi, and H. Matsui, J. Phys. Chem., 100(6), 2136 (1996).

[10] K. Tsuchiya, K. Yokoyama, H. Matsui, M. Oya, and G. Dupre, J. Phys. Chem., 98, 8419 (1994).

[11] K. Tsuchiya, K. Kamiya, H. Matsui, Int. J. Chem. Kinet., in press (1996).

[12] M. Frenklach, J. H. Lee, J. N. White, and W. C. Gardiner, Jr., Combust. Flame, 41, 1 (1981).

[13] D. L. Baulch, C. J. Cobos, R. A. Cox, C. Esser, P. Frank, Th. Just, J. A. Kerr, M. J. Pilling, J. Troe, R. W. Walker, and J. Warnatz, J. Phys. Chem. Ref. Data, 21, 411 (1992).

[14] N. Cohen, and K. R. Westberg, J. Phys. Chem. Ref. Data, 12, 531 (1983).

[15] W. Tsang, and R. F. Hampson, J. Phys. Chem. Ref. Data, 15, 1087 (1986).

[16] V. D. Michelcic, R. N. Schindler, Ber. Bunsenges. Phys. Chem., 74, 1280 (1970).

[17] R. A. Pery, R. Atokinson, and J. N. Pitts, Jr., J. Chem. Phys., 64, 3237 (1976).

[18] J. L. Jourdain, G. L. Bras, and J. Combouriew, Int. J. Chem. Kinet., 11, 569 (1979).

[19] D. L. Singleton, and R. J. Cvetanovic, J. Phys. Chem. Ref. Data, 17, 1377 (1988).

[20] K. Kamiya, Private communication.

[21] L. A. Curtiss, K. Raghavachari, and J. A. Pople, J. Chem. Phys., 98, 1293 (1993).

[22] A. Levy and E. L. Merryman, Combust. Flame, 9, 229 (1965).

[23] E. L. Merryman and A. Levy, J. Air Pollution Control Assoc., 17, 800 (1967).

[24] C. H. Miller III, K. Schofield, M. Steinberg, and H. P. Broida, Seventeenth Symposium (International) on Combustion, Combustion Institute, Pittsburg, PA, 1979, p.867.

[25] J. Bernez-Cambot, C. Vovelle, and R. Delbourgo, Eighteenth Symposium (International) on Combustion, The Combustion Institute, Pittzburg, PA, 1981, p.777.

[26] J. N. Bradley, and D. C. Dobson, J. Chem. Phys., 46, 2865 (1967).

[27] M. R. Zachariah, and O. I. Smith, Combust. Flame, 69, 125 (1987).

[28] C. P. Fenimore, and G. W. Jones, J. Chem. Phys., 69, 3593 (1965).

[29] C. F. Halstead, and D. R. Jenkins, Trans. Faraday Soc., 65, 3013 (1969).

[30] A. S. Kallend, Combust. Flame, 19, 227 (1972).

[31] D. Binns, and P. Marshall, J. Chem. Phys., 95(7), 4940(1991).

[32] R. J. Kee, F. M. Rupley, and J. A. Miller, CHEMKIN-II: A Fortran Chemical Kinetics Package for the Analysis of Gas-Phase Chemical Kinetics. Sandia Report SAND89-8009B (1989).

[33] R. J. Kee, F. M. Rupley, and J. A. Miller, The Chemkin Thermodynamic Data Base. Sandia Report SAND87-8215B (1987).

第6章　まとめ

本研究は、$S(^3P)$原子とアルカンの反応性と $S(^3P)$原子を含む最も簡単な分子の1つであるH_2Sの高温における酸化過程について行われたものである。各章のまとめを行うとともに、今後の課題について述べてみたい。

第2章では、本研究に用いた無隔膜衝撃波管によるレーザー閃光分解－衝撃波管法と原子共鳴吸収法によるO, HおよびS原子濃度の測定法についてふれた。

第3章では、$S(^3P)$原子 + D_2, CH_4, C_2H_6, C_3H_8, n-C_4H_{10}, i-C_4H_{10}の反応速度を測定し、対応する$O(^3P)$原子の反応と比較した。$S(^3P)$原子の前駆体にはCOSを用い、KrF(248nm)閃光分解とそれに引き続く速い緩和によって $S(^3P)$原子を生成し、その擬1次条件下における減少速度を原子共鳴吸収法を用いて測定してこれらの反応の速度定数を求めた。その結果、速度定数の活性化エネルギーの値は反応エンタルピー変化量にほぼ等しいことが明らかとなった。$S(^3P)$原子と H_2あるいはこれらのアルカンの反応は吸熱反応であるが、実験結果は、吸熱分を除いたこの反応のエネルギー障壁は僅かであることを示している。これらの $S(^3P)$原子に関する実験結果は、大きなエネルギー障壁がある$O(^3P)$原子と H_2あるいはアルカンの反応と対照的である。

S + H_2の反応はH_2Sの熱分解反応の逆過程に相当する。すなわち、H_2Sの熱分解ではH_2Oの場合と異なり S + H_2に解離することがWoikiらおよびOlschewskiらによって実験的に示されている。Yamashitaは量子化学計算によってその機構を裏付けた。これらの結果は、$S(^3P)$ + H_2あるいはアルカンの反応が、$O(^3P)$原子の反応にみられるような単純な引き抜き反応でなく、$S(^3P)$原子のH_2分子への挿入によって進行している可能性を示唆する。しかし、本実験の結果得られた速度定数の前指数因子の大きさは、これらの反応が通常の直接引き抜き機構で進行することを示している。

また、高温におけるH_2Sの酸化反応の初期過程の重要な素反応の1つである$O(^3P)$ + H_2Sの反応の経路および速度定数についても研究を行った。この反応は $O(^3P)$原子による水素原子の引き抜き反応($O + H_2S \rightarrow OH + HS$)と置換反応($O + H_2S \rightarrow H + HSO$)が競争するが、その分岐比の値についてはこれまで必ずしも明らかでなかった。また、500 K以上の温度における速度定数の測定例もなかった。SO_2の ArF(193nm)と KrF(248nm)閃光分解によって生成したO原子の減少速度から1100 – 2000 Kにおける O + H_2Sおよびその後続反応である O + HSの反応速度の値を求めた。また、H原子濃度の時間変化からこの反応の分岐比の値を見積もった。

第4章では、H_2Sの酸化過程の重要な素反応と考えられる$S(^3P)$ + O_2および SO + O_2の反応速度を求めた。反射衝撃波加熱された$COS/O_2/Ar$混合試料に KrF(248nm)レーザーを照射し、COSの光分解とそれに引き続く非常に速い緩和によって生成した$S(^3P)$原子の擬1次条件下における減少速度から$S(^3P)$ + O_2の反応の反応速度を求めた。また、$O(^3P)$原子濃度の時間変化を測定し、この反応の実験条件下における生成物は$O(^3P)$ + SOであることを示した。この反応の

速度定数は、室温から 400 K 程度まではほぼ一定であり、活性化エネルギーはほぼゼロである。これに対して、衝撃波管を用いた本実験の結果および Woiki ら, Fujii らの実験結果によれば、Arrhenius プロットの傾きが 1000 K 以上の高温では温度上昇にしたがって大きくなっている。すなわち、S + O_2 の反応の速度定数は非 Arrhenius 的な温度依存性を示すことが明らかとなった。この現象の理由の 1 つとして室温では再結合反応の競合の可能性が考えられるが、Miyoshi らは、最近、この反応に関して VUV-LIF を用いた $S(^3P)$原子と $O(^3P)$原子の定量を行い、この反応の生成物は室温でも $O(^3P)$ + SO であることを確認した。また、Ar, N_2, O_2 による $S(^3P_j)$の項間緩和速度の測定を行い、これらの結果をもとに $S(^3P)$ + O_2 の反応機構に関する考察(多重ポテンシャルエネルギー面)を行っている。SO + O_2 の反応速度は $SO_2/O_2/Ar$ 混合試料に KrF(248nm)レーザーを照射し、SO_2 の光分解によって生成した SO と大過剰の O_2 との反応による $O(^3P)$原子の生成速度から求めた。Black らや Goede らによる室温から 400 K 付近までのデータ、1130 – 1640 K までの本実験の結果および Woiki らの 2750 – 2980 K までのデータを総合すると、この反応の速度定数もわずかに非 Arrhenius 的な温度依存性を示すことが明らかとなった。

第 5 章では、H_2S の高温における酸化過程あるいは燃焼過程の連鎖分岐過程を担うと考えられる HS と O_2 の反応について調べた。射衝撃波加熱された $H_2S/O_2/Ar$ 混合試料に ArF(193nm)レーザーを照射し、H_2S の光分解によって HS を生成した。原子共鳴吸収法によって測定された $O(^3P)$, $H(^2S)$原子濃度の時間変化に対して、H_2S の酸化反応機構に基づいたシミュレーションを適用して、HS + O_2 の反応について調べ、その反応経路と速度定数の値を見積もった。この反応の経路および速度定数に関しては直接的な実験的検証がなお必要である。また、これらの結果をもとに構築された反応機構モデルによる Bradley と Dobson の実験のシミュレーションを行い、$H_2S/O_2/Ar$ 系における SO_2 生成の誘導期間の測定値と比較し、ほぼ良好な一致が得られた。Frenklach らは、自ら行った H_2S/空気系の着火遅れ時間の時間の測定値と Bradley らの $H_2S/O_2/Ar$ 系の SO_2 生成の誘導期の測定データを基に、筆者の知る限り初めて H_2S の高温における酸化反応機構を定量的に考察した。当時(1981 年)の H_2S の酸化反応に関与する素反応の経路や高温における速度定数の値に関する知見は乏しく、反応経路や速度定数の値に推定が入るのはやむを得ないことである。本研究のモデルは 30 個の素反応からなるが、そのうち 17 個は S 原子を含む化学種の関与する素反応であり、残りの 13 個はよく知られた H_2-O_2 系の素反応である。このうち、S 原子を含む化学種の素反応の多くは、レーザー閃光分解－衝撃波管－原子共鳴吸収法によって直接的に求められたものであり、本研究のモデルの方が真実に近いであろう。

H_2S の高温酸化反応の連鎖分岐過程を担う HS + O_2 の反応経路の検証が、今後の課題として残されていると思われる。本実験の H_2S/O_2 系の ArF(193nm)レーザー照射後の O および H 原

子の時間変化の様子に基づくシミュレーションの結果や神谷の量子化学計算の結果は、HS + O_2の反応経路が O + HSO であることを示しているが、直接的な実験による検証が必要であろう。また、本研究のモデルには S_2の関与する素反応は１つしか含まれていない。さらに詳細な反応機構の構築には、H_2S 過剰の条件では特に重要になると考えられる S_2の関与する素反応の追加が必要になる。

５章２節でも述べたが、少量の SO_2を火炎中に混入すると火炎中のラジカル濃度が減少することが報告されている。その機構については、実験的証拠は得られていないが、一般に SO_2が介在する次の反応によるものと考えられている(H の再結合反応の場合)。

$$H + SO_2 + M \rightarrow HSO_2 + M$$

$$H + HSO_2 \rightarrow H_2 + SO_2$$

これに対して、HSO_2に関する量子化学計算の結果から、HSO_2は H 原子の再結合反応の中間体ではないとする報告がある。Bradley らが行った $H_2S/O_2/Ar$ 系の SO_2生成の誘導期間に対しては、上記の反応はなんら感度を持たない(SO_2生成の初期には依然として H_2S が存在し、主な H 原子の除去反応は、速い $H + H_2S \rightarrow H_2 + HS$ の反応である)が、燃焼速度のような H 原子濃度が効いてくる現象の説明にはおそらく必要であり、SO_2の添加による H 原子濃度の減少の機構の解明も残された課題の１つであろう。

燃料中の有機硫黄は燃焼過程においてほとんどすべて SO_2となって排出されることを考えれば、H_2S の酸化反応機構の解明がなされたとしても、NOx の場合と異なり、それが SO_2の低減に向けた研究開発に直接貢献するものでもない。しかし、本研究によって H_2S の高温における酸化あるいは燃焼反応機構がある程度明らかになったということができれば、それは(主にレーザー閃光分解－衝撃波管－原子共鳴吸収法による)個々の素反応の速度論的な研究の結果の蓄積に基づいてなされたものであり、本研究のような手法が燃焼特性などの解明に有効であることの１つの例となり、工学的に重要な反応系(例えばシランの燃焼や CVD プロセス)への応用も期待できる。H_2S の酸化反応機構のモデル自体については、クラウス法の反応機構の解明や硫黄分が微量混入した火炎中の NOx の挙動のシミュレーション等に貢献できることが期待できる。

謝辞

本論文は、筆者が科学技術庁国内留学生として東京大学工学部反応化学科の松為研究室(当時)において行った研究をまとめたものです。本研究を行うにあたって、多くの方々からご指導とご協力を受けました。これらの方々のお力添えのなしには本研究はなしえなかったものであり、ここに深く感謝の意を表します。

特に、東京大学工学部機械工学科 松為宏幸教授には、筆者を研究生として快く受け入れてくださるとともに本研究の全範囲において終始懇切なご指導とご鞭撻を賜りました。化学システム工学科 越光男教授には、反応理論や実験上の問題について、さらに、本論文をまとめるにあたって、懇切丁寧なご助言とご教示を頂きました。三好明博士と手崎衆博士には、実験をすすめるにあたり、数多くの、しかもさりげない、ご助言とご教示を頂きました。南雲義男技官には数多くの激励を頂きました。また、資源環境技術総合研究所熱エネルギー利用技術部の大屋正明部長には、国内留学の機会と様々な激励を頂きました。筆者の属する燃焼工学研究室の宮寺達雄室長には、筆者がたびたび研究室を留守にすることに数多くの配慮を頂きました。椎名拡海氏には、実験の協力者としてたいへんお世話になりました。当時の松為研究室の博士過程３年生でありました大森賢治博士と吉村匡史博士には博士論文をまとめるもっとも多忙な時期に貴重な時間を割いてレーザー閃光分解－衝撃管装置の使い方を教えていただきました。また、東京大学工学部の山下晃一助教授には $O(^3P)$, $S(^3P) + H_2$ の反応の量子化学計算を、日本原子力研究所の横山啓一博士には $O(^3P) + H_2S$ の反応の量子化学計算を、北里大学の神谷健秀博士には $O_2 + HS$ の反応の量子化学計算を行っていただきました。

論文目録

1. M. Oya, K. Tsuchiya, and T. Asaba
High Temperature Reaction of Nitric Oxide and Hydrogen Sulfide in Shock Waves
Proc. of 16th Int. Symp. on Shock Tubes and Waves, p.421(1989).

2. M. Oya, K. Tsuchiya, and T. Asaba
Reaction of Nitric Oxide by Hydrogen Sulfide at High Temperature
Proc. Int. Conf. on Comb. Tech. for a Clean Environ., p.26(1991).

3. M. Oya, K. Tsuchiya, and T. Asaba
The Rate Constant of the Elementary Reaction, $S + NO \rightarrow N + SO$, in Shock Waves
Proc. 18th Int. Symp. on Shock Waves, II p.799(1991).

4. A. Miyoshi, K. Ohmori, K. Tsuchiya, and H. Matsui
Reaction Rates of Atomic Oxygen with Straight Chain Alkanes and Fluoromethanes at High Temperatures
Chem. Phys. Lett., 204, 241(1993).

5. H. Matsui, M. Koshi, M. Oya, and K. Tsuchiya
Improvement of Chemical Kinetic Data at High Temperatures by Piston Actuated Shock Tube, Excimer Laser Photolysis, and Atomic Resonance Absorption Spectrometry
Shock Waves, 3, 287(1994).

6. M. Oya, H. Shiina, K. Tsuchiya, and H. Matsui
Thermal Decomposition of COS
Bull. Chem. Soc. Jpn., 67, 2311(1994).

7. K. Tsuchiya, K. Yokoyama, M. Hatsui, M. Oya, and G. Dupre
Reaction Mechanism of Atomic Oxygen with Hydrogen Sulfide at High Temperature
J. Phys. Chem. 98(34), 8419(1994).

8. A. Miyoshi, K. Tsuchiya, N. Yamauchi, and H. Matsui
Reactions of Atomic Oxygen(^3P) with Selected Alkanes
J. Phys. Chem. 98(44), 11452(1994).

9. K. Tsuchiya and H. Matsui
Oxidation Mechanism of H_2S : Detailed Kinetic Examination
Proc. of China- Japan Bilateral Symp. on Fluid Mechanics and Management Tools for Environment, p.307(1994).

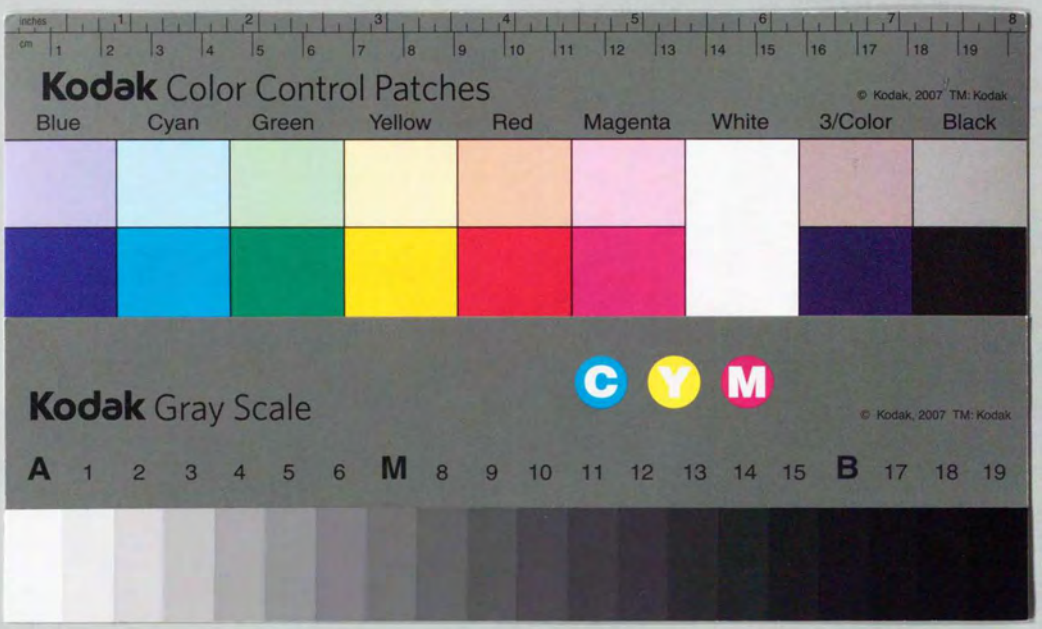
10. K. Tsuchiya, H. Matsui, M. Oya, and G. Dupre
High Temperature Reaction of O + H_2S
Proc. of 19th Int. Symp. on Shock Waves, II p.71(1995).

11. A. Miyoshi, K. Tsuchiya, A. Tezaki, and H. Matsui
Studies on the Reactions of Atomic Oxygen (^3P) with C_1 – C_6 Alkanes at High Temperatures : Examination of the Transition State Theory
Proc. of 19th Int. Symp. on Shock Waves, II p.131(1995).

12. K. Tsuchiya, M. Oya, and H. Matsui
Examination of the Oxidation Mechanism of H_2S
Proc. of 20th Int. Symp. on Shock Waves, in press (1996).

13. K. Tsuchiya, K. Kamiya, and H. Matsui
Studies on the Oxidation Mechanism of H_2S Based on Direct Examination of the Key Reactions
Int. J. Chem. Kinet., in press (1996).

14. K. Tsuchiya, K. Yamashita, A. Miyoshi, and H. Matsui
Studies on the Reactions of Atomic Sulfur(^3P) with H_2, D_2, CH_4, C_2H_6, C_3H_8, n-C_4H_{10}, and i-C_4H_{10}
J. Phys. Chem., in press (1996).


inches
cm
Kodak Color Control Patches
© Kodak, 2007 TM: Kodak
Blue
Cyan
Green
Yellow
Red
Magenta
White
3/Color
Black
C
Y
M
Kodak Gray Scale
© Kodak, 2007 TM: Kodak
A 1 2 3 4 5 6 M 8 9 10 11 12 13 14 15 B 17 18 19