

|              |                                                                                 |
|--------------|---------------------------------------------------------------------------------|
| Title        | 励起状態のCd(5 <sup>3</sup> P_J)と水素・水分子の反応とその同位体効果                                   |
| Author(s)    | 大迫, 信博                                                                          |
| Citation     |                                                                                 |
| Issue Date   | 1997-03                                                                         |
| Type         | Thesis or Dissertation                                                          |
| Text version | none                                                                            |
| URL          | <a href="http://hdl.handle.net/10119/2315">http://hdl.handle.net/10119/2315</a> |
| Rights       |                                                                                 |
| Description  | Supervisor:梅本 宏信, 材料科学研究科, 修士                                                   |

# 励起状態の $\text{Cd}(5^3\text{P}_J)$ と水素・水分子の反応とその同位体効果

大迫 信博 (梅本研究室)

【序】 化学反応の速度は古くから研究され、多くの速度定数が報告されてきた。しかし、反応の分岐比を精度良く測定した研究は少ない。これはレーザー誘起蛍光法 (LIF) 等では、異なる生成物の濃度の比較が困難なためである。この様な問題に対して Mitchell らは、Excitation-Depletion 法を利用した精度良い分岐率決定法を提案した。本研究では、この方法を使って励起状態の  $\text{Cd}(5^3\text{P}_J)$  と水素、水分子の反応の分岐比を決定した。これらの反応の中でも、励起  $\text{Cd}(5^3\text{P}_J)$  と水の反応は  $\text{H}_2\text{O}$  と  $\text{D}_2\text{O}$  で全体の反応速度が6倍異なるという著しい同位体効果が報告されており、興味深い。そこで本要旨では、水(重水)分子との反応について述べる。

【実験】 基底状態の  $\text{Cd}(5^1\text{S}_0)$  に波長 326.1nm の強力な Pump laser を照射して、 $\text{Cd}(5^3\text{P}_1)$  状態に励起する。照射したレーザーは強力なため、 $\text{Cd}$  の励起過程と誘導放出過程は直ちに平衡化し、一定量の励起  $\text{Cd}$  が生成する。生成した励起状態の  $\text{Cd}$  は、水分子による消光を受ける。この消光過程は、基底状態の  $\text{Cd}$  を再生する物理的消光過程と別の化合物を生成する化学的消光過程の二種類がある。励起状態の  $\text{Cd}$  と  $\text{H}_2\text{O}(\text{D}_2\text{O})$  の反応終了後、Pump laser と同波長の弱い Probe laser を照射して、反応後の基底状態の  $\text{Cd}(5^1\text{S}_0)$  の濃度を LIF 測定する。Pump laser を入射した場合、入射しない場合に比べて化学的消光過程による生成物の分だけ基底状態の  $\text{Cd}(5^1\text{S}_0)$  が減少する。この減少量を測定する事によって、物理的消光過程と化学的消光過程の分岐比を決める事ができる。

【結果・考察】 図1に、 $\text{Cd}/\text{H}_2\text{O}$  の系で得られた基底状態の  $\text{Cd}$  の LIF シグナルを示す。Pump laser と Probe laser を照射した時のシグナルを下に、Probe laser のみを照射した時のシグナルを上を示した。測定の結果、反応による基底状態の  $\text{Cd}$  濃度の減少は各々52

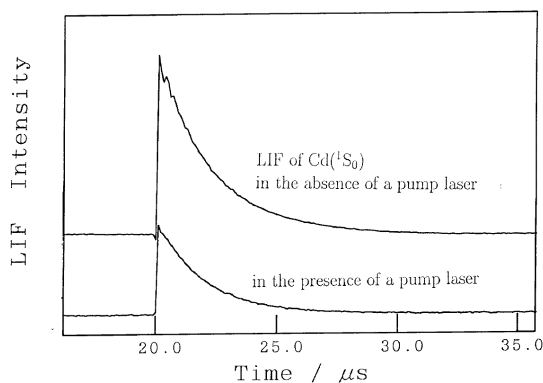


図1:  $\text{Cd}/\text{H}_2\text{O}$  の系における基底状態の  $\text{Cd}(5^1\text{S}_0)$  の LIF シグナル

%( $\text{H}_2\text{O}$ ), 17%( $\text{D}_2\text{O}$ ) であった。この減少量を基に、消光過程の分岐率を計算で求めた。その結果、化学的消光過程の分岐率は各々91%( $\text{H}_2\text{O}$ ), 74%( $\text{D}_2\text{O}$ ) であると計算された。これらの結果から、同位体効果は主に化学的消光過程で起きている事が解る。得られた化学的消光過程の速度定数比は、 $k(\text{H}_2\text{O})/k(\text{D}_2\text{O})=7$  であった。化学的消光過程の反応速度における著しい同位体効果は、活性錯合体の結合が緩く、 $\text{Cd}-\text{H}_2\text{O}$  錯合体と  $\text{Cd}-\text{D}_2\text{O}$  錯合体の零点エネルギーの差が  $\text{H}_2\text{O}, \text{D}_2\text{O}$  の差よりも小さいと考える事で説明する事ができる。

keywords

カドミウム, 三重項状態, 生成収率, 同位体効果