

Unified Study of Kinetics and Dynamics on the Elementary Processes in Collisions of
Vibrationally Excited Molecules

(振動励起分子の衝突素過程に関する速度論と動力学の融合研究)

河野 七瀬

衝突素過程への分子の振動励起効果は、大気化学、燃焼化学、星間物質化学などさまざまな分野における化学反応メカニズムの解明や、反応の量子制御に繋がる非常に重要な研究テーマである。しかし、振動励起分子の素過程に関する速度定数の絶対値を決定した報告は数例しかない¹。本研究では、分子の振動運動(動力学)が振動緩和および化学反応速度(速度論)に及ぼす影響を解明するため、**1) 振動励起 OH ラジカルの He による緩和過程**、**2) 振動励起 OH ラジカルと CO の化学反応**、および**3) 振動励起 NH₂ ラジカルと NO の化学反応**を対象に実験研究を行った。

1) 振動励起OH(X²Π, v = 1–4)のHeとの衝突による超低速振動緩和速度定数の決定

【目的】 希ガスや非極性分子による振動励起OHの緩和過程は遅く、これまで上限値しか報告されていないものが多いが、速度定数が小さい場合でも高濃度の希ガスや非極性分子による緩和速度は無視できない。本研究では実験室で緩衝ガスとして頻繁に使用されているHeとの衝突素過程を対象とし、OH(v ≤ 4)のHeによる超低速な振動緩和速度定数の決定を目的とした。OH(v)のHeによる振動緩和速度定数の報告例は、低い振動準位(v < 10)ではv = 2の上限値(<10⁻¹⁴ cm³ molecule⁻¹ s⁻¹)のみである²。

【実験】 観測セル内のO₃/H₂/He混合気への266 nm光照射でO₃を光解離(O₃ → O(¹D) + O₂)し、引き続きH₂との反応O(¹D) + H₂ → OH(v ≤ 4) + Hにより振動励起OH(v ≤ 4)を生成した。OH(v)はA²Σ⁺-X²Π電子遷移によるレーザ誘起蛍光(LIF)法により振動準位選択的に検出した。LIF法とは、注目する準位にある分子に励起光を照射し、励起状態からの発光を検出することにより特定の準位を検出する手法である。さらに、解離・検出レーザの照射時間間隔を連続的に変化させて各準位のLIF強度経時変化を観測した。

【結果および考察】 各振動準位のLIF強度経時変化を独自に開発したProfile積分法(IPM)を用いて解析し、拡散速度および不純物の影響を評価した擬一次速度定数のHe濃度依存性から、衝突効率が100万分の1という非常に低速な振動緩和速度定数を各準位について決定した(図1)。v = 2については上限値より約70倍遅く、また、Heによる緩和はOHの非調和性により強い振動準位依存性を示すことを明らかにした。

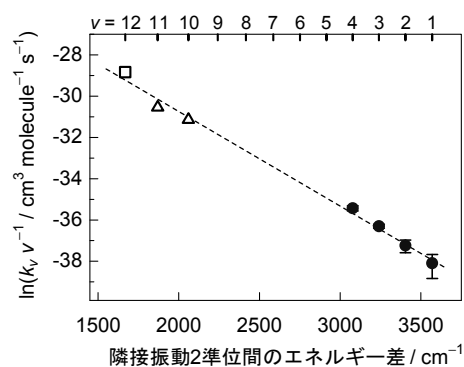


図1. OH(v)のHeによる振動緩和速度定数のOH振動準位依存性

2) OHの振動励起によるOH+CO → H+CO₂反応の加速

【目的】 振動励起OH(v)とCOの衝突では、化学反応(OH(v)+CO → H+CO₂)と振動緩和過程(OH(v)+CO → OH(v-1)+CO)が同時に進行する。本研究では、OHの振動運動が化学反応お

よび振動緩和に与える影響の定量的な評価を目的として、OHの各振動準位について反応と緩和の速度定数を決定し、両過程の分岐比の振動準位依存性を明らかにする実験を行った。

【実験】 振動励起OH($v \leq 4$)は、観測セル内のO₃/H₂/CO/He混合気への266 nm光照射により生成した。本研究の特色の一つである、反応系と生成系両方の化学種の定量観測を行うために、反応物OH(v)は電子遷移A²Σ⁺-X²Π、生成物H原子は2光子励起にもとづくLIF法により検出し、各振動準位のLIF強度経時変化のCO分圧依存性を測定した。

【結果および考察】 経時変化データのフィッティングおよびIPM解析より、OH($v \leq 4$)の各振動準位とCOとの衝突による反応と緩和の速度定数を決定した(図2)。その結果、OHの振動量子数の増加とともに、反応過程は加速し、緩和過程は減速する逆の傾向を初めて見出し、反応物の振動エネルギーが化学反応の加速に有効であることを実証した。

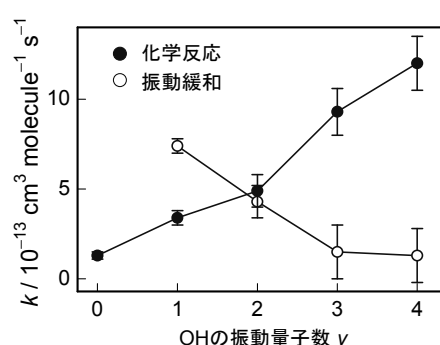


図2. OH(v)とCOの衝突による化学反応および振動緩和速度定数のOH振動準位依存性

3) NH₂の振動励起によるNH₂(v)+NO → OH+H+N₂反応経路分岐比の増加

【目的】 化学反応NH₂+NOは3つの経路をもつことが知られているが、経路分岐比への反応物の振動励起効果については、まだ明らかになっていない。本研究では、OH生成経路(NH₂+NO → N₂+H+OH)に注目し、同経路への反応物NH₂の振動励起効果を明らかにすることを目的として実験を行った。

【実験】 振動励起NH₂($v_2 \leq 11$)は、観測セル内のNH₃/NO/He混合気に193 nm光を照射し、NH₃の光解離により生成した。反応物NH₂($v_2 \leq 11$)、生成物OHおよびH原子を、それぞれ $\tilde{A}^2A_1-\tilde{X}^2B_1$ 、A²Σ⁺-X²Π遷移および2光子励起にもとづくLIF法により振動準位選択的に検出し、相対濃度の時間変化を観測した。さらに、NH₂(v)の振動エネルギーを制御するために振動緩和剤の探索を行った。

【結果および考察】 非反応性分子であるCF₄がNH₂(v)の高効率な振動緩和剤であることを見出したのち、OH生成量へのCF₄添加効果を観測した(図3)。CF₄濃度を増加させてNH₂の振動励起を抑制すると、OHの生成量が減少した。本結果は、反応物NH₂の振動励起によりOH生成経路が加速し、同経路の分岐比が増大することを示しており、独自に見出した振動緩和剤を添加する工夫により、多原子分子の振動エネルギーが反応分岐比に及ぼす影響を直接明らかにすることに成功した。さらに、H原子の相対濃度時間変化の解析結果から、NH₃/NO/193 nm系でのOH生成経路分岐比を決定した。

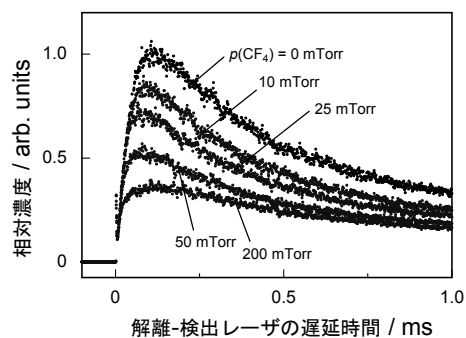


図3. NH₂(v)+NO反応で生成するOH相対濃度のCF₄濃度依存性

【参考文献】

1. Barnes et al., *J. Chem. Phys.*, **115**, 4586–4592 (2001)
2. Rensberger et al., *J. Chem. Phys.*, **90**, 2174–2181 (1989)
3. Sappey and Copeland, *J. Chem. Phys.*, **93**, 5741–5746 (1990)
4. Dyer et al., *J. Chem. Phys.*, **107**, 7809–7815 (1997)