

同一時間依存性を有する隣接2振動準位間緩和速度の Profile 積分法による解析
 (広島大院理) ○渡辺信嗣, 碓田真也, 山崎勝義

1. はじめに

特定振動準位 v のエネルギー緩和速度定数 k_v は, 隣接2準位 ($v+1$ および v) 上の占有数経時変化に Profile 積分法を適用し, 次式を用いる線形回帰により決定することができる¹.

$$\frac{[v] - [v]_0}{\int_0^t [v+1] dt'} = -k_v \left(\frac{\int_0^t [v] dt'}{\int_0^t [v+1] dt'} \right) + C$$

しかし, 2準位の占有数 ($[v]$ および $[v+1]$) が同じ時間依存性を有する場合には, 解析式の右辺第2項 (x 軸) が時間に依存しなくなるため緩和速度定数を決定することができない。本研究では, 2準位に対して O_2 と異なる緩和速度をもつ非反応性分子を積極的に添加することで, 線形回帰解析を実現する方法を見出し, $O_2(X^3\Sigma_g^-, v=8)$ の O_2 による振動緩和系に適用してその有効性を確認したので報告する。

2. 実験

図1に実験装置の概略図を示す。フローセル中[全圧: 50 Torr(Ar)]の O_3 (9 mTorr) を紫外光 (266 nm) 解離し, 生成した振動励起 $O_2(X^3\Sigma_g^-, v=8$ および $9)$ を, $B^3\Sigma_u^- - X^3\Sigma_g^-$ 遷移にもとづくレーザ誘起蛍光

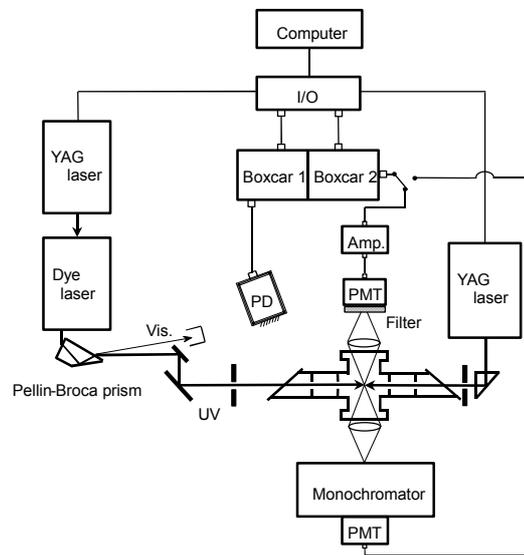


図1. 実験装置概略図

レーザ誘起蛍光 (LIF) 励起スペクトルにより検出した。 O_2 と CF_4 を同時に添加し, 光解離レーザと検出レーザの照射時間間隔を自動掃引することにより (掃引ステップ幅: 165 ns, データポイント数: 2000), 2振動準位 ($v=8$ および 9) の LIF 強度経時変化を記録した。 CF_4 分圧 (50 mTorr) —

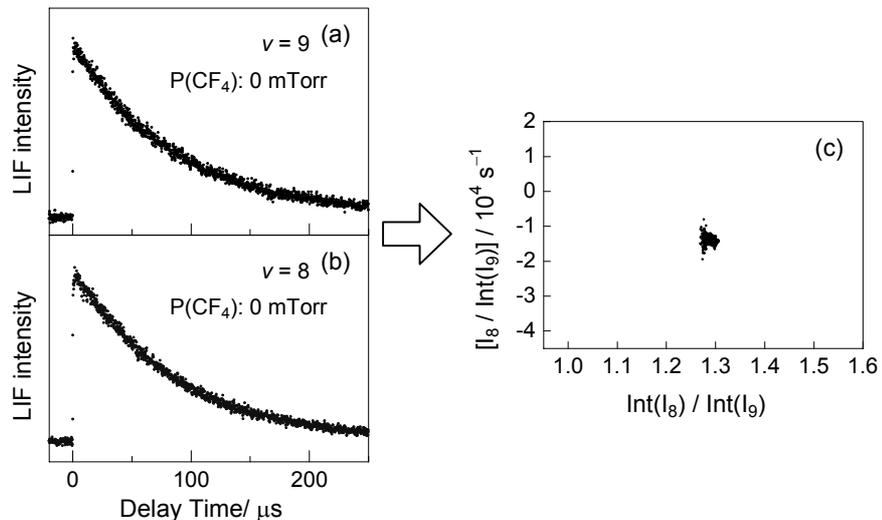


図2. CF_4 無添加条件の LIF 強度経時変化
 (a) $v=8$, (b) $v=9$, (c) 解析プロット

定条件下で、 O_2 添加圧を0 – 6 Torr の範囲で変化させ測定を行った。

3. 結果および考察

キャリアーガス(Ar)

に O_2 を添加(5 Torr)して観測した、 $v = 8$ および9の LIF 強度経時変化を[図2(a), (b)]に示す。実測のシグナル強度 I_v と占有数 $[v]$ の間の関係 ($[v] = I_v / \alpha_v$, α_v は検出感度)を用いて得た解析プロットが図2(c)である。2準位が同一の時間依存性を示すことを反映して解析プロットが点状になり直線回帰することができない。 $v =$

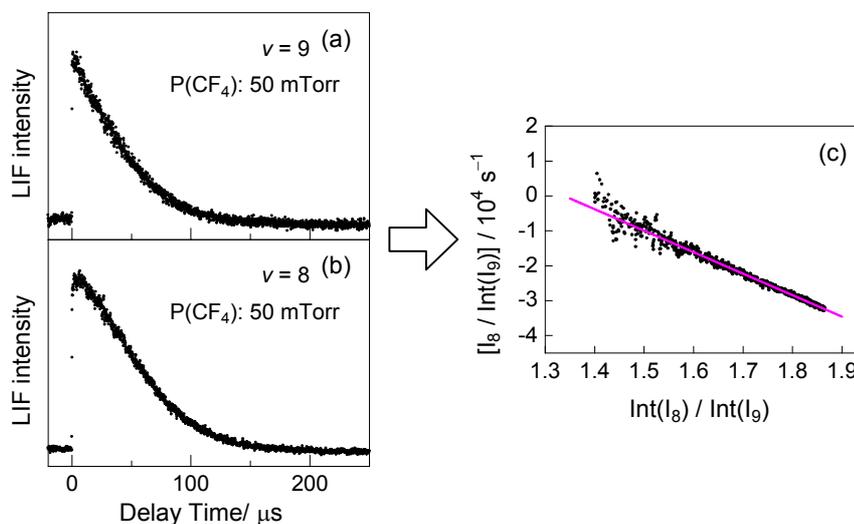


図3. CF_4 添加条件のLIF強度経時変化
(a) $v = 8$, (b) $v = 9$, (c) 解析プロット

8と $v = 9$ の時間依存性に差異を生じさせるために、2準位緩和速度定数の比が O_2 と異なる CF_4 [CF_4 による $O_2(X, v)$ の緩和速度: $1.4 \times 10^{-11} \text{ cm}^3 \text{ molecule}^{-1} \text{ s}^{-1}$ ($v = 8$), $3.5 \times 10^{-11} \text{ cm}^3 \text{ molecule}^{-1} \text{ s}^{-1}$ ($v = 9$)]を添加した結果、 $t = 20 \sim 50 \mu\text{s}$ 領域での $v = 8$ の減衰が $v = 9$ に比べて緩やかになり、2準位が異なる時間依存性を示した[図3(a), (b)]。 CF_4 添加条件での解析プロット[図3(c)]の直線回帰から1次減衰速度を決定した。 O_2 分圧1~6 Torr の条件で同様の測定を行い、減衰速度の O_2 分圧依存性(図4)から、 $O_2(X^3\Sigma_g^-, v = 8)$ の O_2 による振動緩和速度定数(2.0 ± 0.2) $\times 10^{-13} \text{ cm}^3 \text{ molecule}^{-1} \text{ s}^{-1}$ を得た。この値は Klatt ら²による $(1.8 \pm 0.2) \times 10^{-13} \text{ cm}^3 \text{ molecule}^{-1} \text{ s}^{-1}$ ときわめてよく一致している。講演では、他の準位($v = 9 - 13$)に関する結果も合わせ、 $O_2(X^3\Sigma_g^-, v)$ の酸素分子による振動緩和機構の検討結果も報告する。

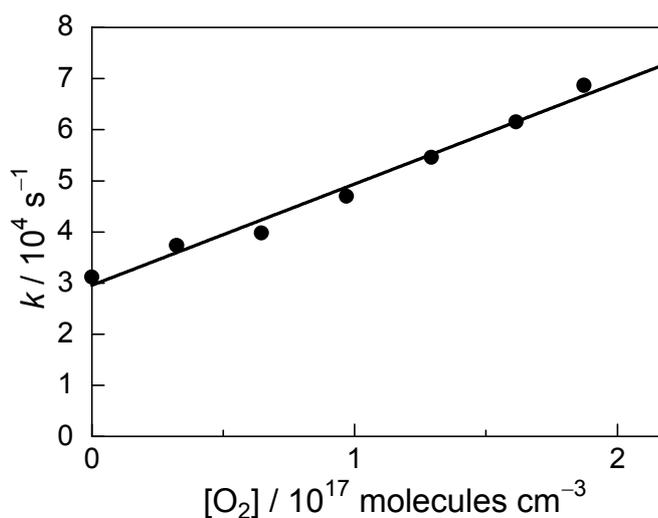


図4. 1次減衰速度の O_2 濃度依存性

【文献】

1. Yamasaki and Watanabe, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **70**, 89 (1997).
2. Klatt et al., *J. Chem. Soc., Faraday Trans.*, **92**, 193 (1996).