

CO と CN ラジカルのパルス放電を用いた赤外発光 スペクトルの時間変化の解析

(岡山大院自然科学) 相見 明香, 川口 建太郎

【序】高分解能フーリエ分光器を用いた時間分解分光法は、広い波数範囲で分子の振動回転スペクトルを分離して、各々のスペクトル線の時間変化を追跡できることが特徴である。本研究では CO と CN の赤外発光強度の時間変化を観測することにより振動状態の緩和について知見を得たので報告する。CO については 2007 年広瀬等によって水銀光増感による振動励起 CO の時間分解フーリエ分光が報告されている¹⁾。得られた振動振動(v-v)遷移確率は以前の結果をよく再現していた^{2,3)}。本研究ではパルス放電法を用い、励起された CO の振動緩和を測定して、v-v 遷移確率を求め、水銀光増感で得られた値との比較を目的とした。一般に放電法は水銀光増感法に比べて、生成する化学種が多くなり反応系がより複雑になることが予想されるが、その中から信頼置ける情報を引き出す手法の開発が一つの目的である。また、CN については、電子状態の緩和と振動状態の緩和および反応についてパルス放電法で調べ、CO のものと比較した。

【実験】時間分解装置は 2003 年に報告したものを用いた⁴⁾。CO の振動励起状態は CO と He 混合物の放電により生成し、発光の時間変化を測定した。CN はジシアンと He 混合物の放電により生成した。分圧は(CN)₂ 50 mTorr He 3 Torr でパルス放電は 40 μsec 間持続しピーク電流は 0.5 A であった。放電管の内径は 12 mm であった。CO の放電では、He の他に H₂ を加えて緩和の違いを調べた。

【結果】図 1 に CO の発光スペクトル強度の時間変化を示す。各振動状態の緩和の様子を見るため、各振動準位間の遷移強度を規格化している。実際は振動量子数が増えるにつれて分布数は少なくなっていた。図 1 から v=4 で最も緩和が速いことがわかる。これは水銀光増感でも同じ結果が得られて

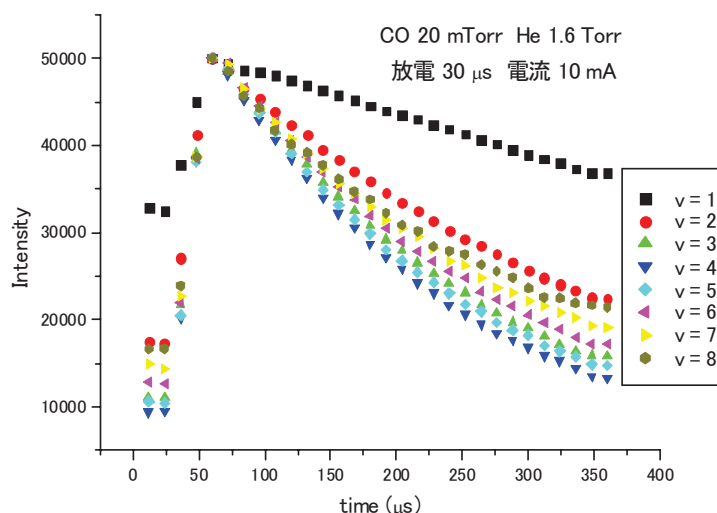


図 1. CO の赤外発光スペクトル($\Delta v=1$)の時間変化

いる。また Jeffers & Kelley⁵⁾は双極子-双極子相互作用と近距離相互作用を考慮した計算を行い、300 K において v=4 で v-v 遷移確率が最も大きくなることを予想している。エネルギー移動は



が主なので、振動の量子数が大きくなると v=1-0 とのエネルギー差が大きくなり移動の確率が小さくなる。本観測では水銀光増感に比べて、振動緩和が速く起こっていた。また v=1 か

らの緩和は水銀光増感ではほとんど認められないのに対して、放電法では図1に示すように明確な減衰を示した。これは放電管の径が小さい(12 mm)ことによる効果かまたは放電生成物との衝突緩和が考えられる。放電にH₂を加えた場合COの寿命は全体的に短くなった。しかしv=4が一番短いことに変わりは無かった。

図3はCNラジカルの $\Delta v=1$ 振動回転スペクトル線強度変化である。CNラジカルの振動遷移の寿命は、COのものと異なり振動準位の依存性が小さいが、vが高くなるにつれて少し短くなっていった(表1)。これは化学反応、または振動緩和(親分子のジシアン)、またはその両方の効果が考えられる。

図4はCNの電子遷移A²Π-X²Σ⁺バンドの緩和を示す。その寿命は振動遷移のものに比べ短い。He圧力依存性はHe(4 Torr)のときの $\tau=13.2 \pm 0.3 \mu\text{sec}$ がHe(10 Torr)では $\tau=11.5 \pm 0.1 \mu\text{sec}$ と短くなった。

CN X²Σ振動状態の寿命

v	発光寿命(μs)
1	123.4 ± 5.8
2	100.7 ± 3.9
3	92.4 ± 5.7
4	72.5 ± 4.1
5	75.1 ± 5.2
6	58.7 ± 4.3

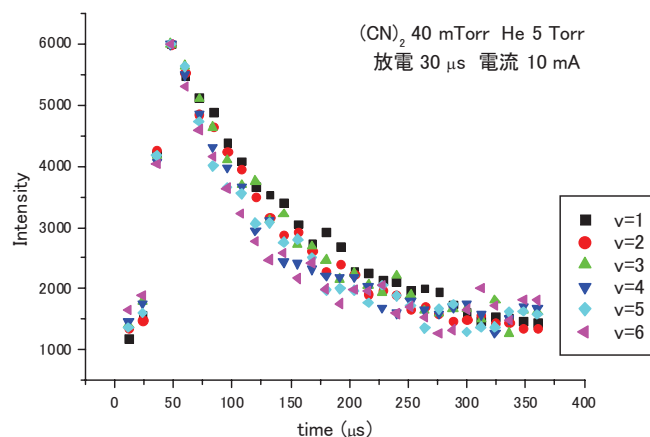


図3. CNラジカルの振動緩和 ($\Delta v=1$)

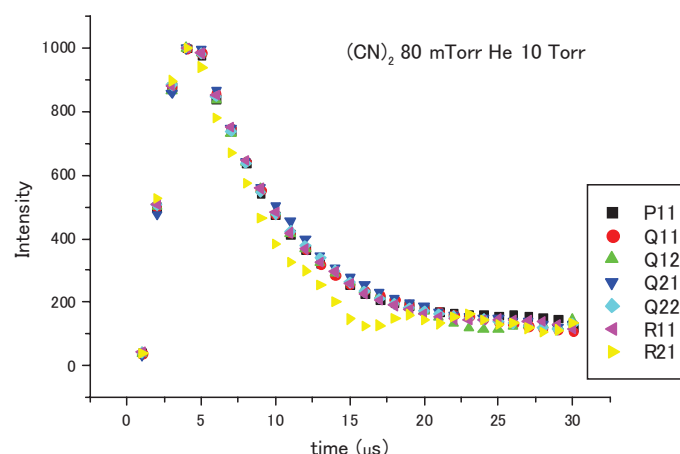


図4. CNラジカル電子遷移の減衰

- 1) 廣瀬、栗原、堀合、土屋、濱、川口、2007 化学反応討論会
- 2) Y. Fushiki and S. Tsuchiya, JJAP, 13, 1043(1974)
- 3) H. Horiguchi and S. Tsuchiya, Bull. Chem. Soc. Jpn, 50, 1657(1977).
- 4) K. Kawaguchi, O. Baskakov, Y. Hosaki, Y. Hama, and C. Kugimiya, Chem. Phys. Letters, 369, 293-298 (2003)
- 5) W. Q. Jeffers and J. D. Kelley, JCP, 55, 4433 (1971)