

振動励起 $\text{OH}(\text{X}^2\Pi)$ の He および Ar による緩和過程の速度論的研究(広島大院・理¹・原研²)○門築ちひろ¹, 河野七瀬², 篠原美夜¹, 高口博志¹, 山崎勝義¹Kinetic Study on Vibrational Relaxation of $\text{OH}(\text{X}^2\Pi)$ by He and Ar(Hiroshima Univ.¹, JAEA²)○C. Kadochiku¹, N. Kohno², M. Shinohara¹, H. Kohguchi¹, and K. Yamasaki¹

1. はじめに

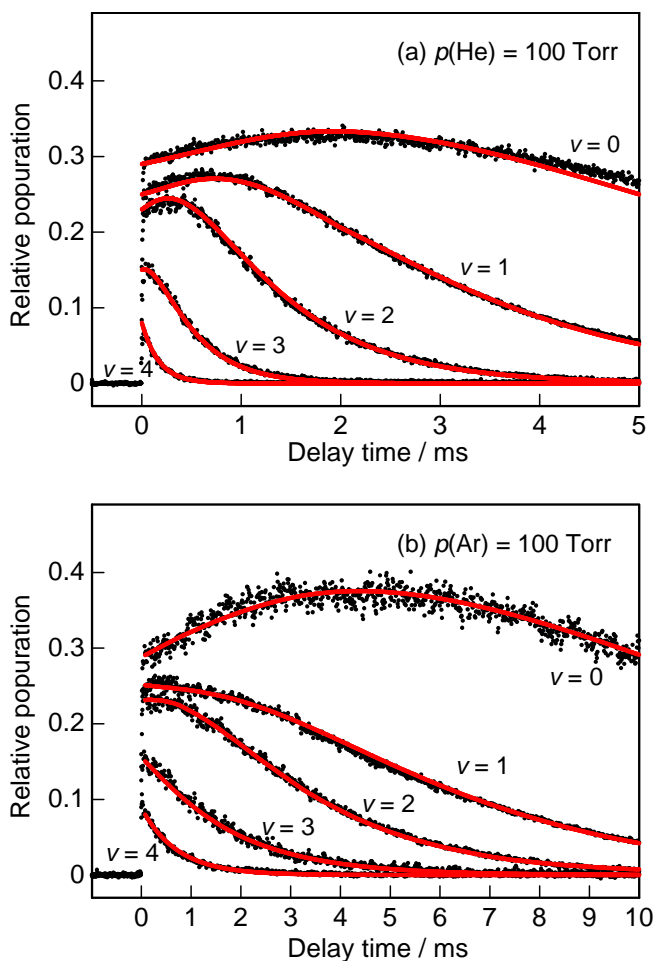
ヒドロキシラジカル(OH)は大気化学および燃焼化学分野で最も重要なラジカルの1つであり、炭化水素の酸化過程など多くの反応素過程が研究されている。振動励起 OH の希ガスによる緩和速度はきわめて遅く、報告例は上限値¹のみであるが、高压の希ガスをバッファーガスとして用いる場合、緩和の影響を無視することができない。本研究では、振動励起 OH の He および Ar による緩和速度定数を決定することを目的として実験を行った。

2. 実験

フローセル(298 K)中の $\text{O}_3(0.01 \sim 0.1 \text{ mTorr})/\text{H}_2(180 \text{ mTorr})/\text{He}(70 \sim 130 \text{ Torr})$ または $\text{Ar}(100 \text{ Torr})$ 混合気に $\text{Nd}^{3+}:\text{YAG}$ レーザ第4倍高調波(266 nm)を照射して O_3 を光解離し($\text{O}_3 \rightarrow \text{O}(^1\text{D}) + \text{O}_2$), 引き続く H_2 との反応 $\text{O}(^1\text{D}) + \text{H}_2 \rightarrow \text{OH} + \text{H}$ により振動励起 $\text{OH}(v=0 \sim 4)$ を生成した。 $\text{OH}(v)$ を $\text{A}^2\Sigma^+ - \text{X}^2\Pi$ 遷移により励起し、レーザー誘起蛍光(LIF)をバンドパスフィルタ(UV-D35, 1 ~ 2枚)および光電子増倍管を用いて検出した。振動準位 $v=0 \sim 2$ の検出には Franck-Condon 因子の大きい $\Delta v=0$ 遷移を、 $v=3$ および 4 の検出には $\text{A}^2\Sigma^+(v' \geq 3)$ 状態での前期解離を回避するために $\Delta v = -2$ 遷移を励起した。0-0, 1-1, 2-2バンドの回転線 $\text{P}_1(N=2)$, および1-3, 2-4バンドの回転線 $\text{Q}_{21}(N=2)$ に検出レーザー波長を固定し、光解離・検出レーザーの照射時間間隔を掃引して $\text{OH}(v)$ の LIF 強度経時変化を観測した(図1)。

3. 結果および考察

図1に見られる $\text{OH}(v \geq 1)$ の占有数の減衰は下位振動準位への緩和過程を、 $\text{OH}(v=0)$ の占有数の増加は振動励起準位から $v=0$ への緩和過程を示している。また、 $\text{OH}(v=1, 2)$ の減衰開始までの誘導時間は上位準位からの緩和

図1. $\text{OH}(v \leq 4)$ の LIF 強度経時変化

黒点：実測データ，赤点：フィッティング。 $t=0$ での相対強度は初期振動状態分布比(文献2)に合わせて描いてある。(a)と(b)の横軸の幅の違いに注意。

を表している。OH($v \leq 4$)の濃度経時変化を、1量子緩和過程($v+1 \rightarrow v$)を仮定した Profile 積分法(IPM)

$$y(t) = -k_v x(t) + k_{v+1}$$

$$y(t) \equiv ([v] - [v]_0) / \int_0^t [v+1] dt', \quad x(t) \equiv \int_0^t [v] dt' / \int_0^t [v+1] dt'$$

を用いて解析した。式中の $[v]$ は振動準位 v の占有数, $[v]_0$ は振動準位 v の解離レーザー照射直後の占有数である。 $y(t)$ 対 $x(t)$ プロットの勾配(図 2)から準位 v の 1 次減衰(=振動緩和+拡散消失)速度 k_v を得た。IPM 解析で得られた速度定数を用いたシミュレーション計算は各振動準位の LIF 強度経時変化を完璧に再現した(図 1, 赤線)。各振動準位の拡散速度が同じであると仮定すると, 図 1 の各振動準位の占有数の和

$$\sum_{v=0}^4 [v] = \left(\sum_{v=0}^4 [v]_0 \right) e^{-k_d t}$$

により OH の総濃度の拡散消失による減衰を表すことができる(図 3)。図 3 の減衰から決定したバッファーガスごとの拡散消失速度 k_d (He : 240 s^{-1} , Ar : 110 s^{-1})を k_v から差し引き, OH($v \leq 4$)の振動緩和速度定数を決定した(表 1)。

表 1. OH($v=1 \sim 4$)の He および Ar による振動緩和速度定数

v	OH + He ³	OH + Ar	OH + He, Ar ¹
1	2.9×10^{-17}	7×10^{-17}	—
2	1.4×10^{-16}	1×10^{-16}	$< 1.0 \times 10^{-10}$
3	5.2×10^{-16}	2×10^{-16}	—
4	1.6×10^{-15}	4×10^{-16}	—

(単位: $\text{cm}^3 \text{ molecule}^{-1} \text{ s}^{-1}$)

【文献】

1. Rensberger et al. *J. Chem. Phys.* **1989**, *90*, 2174–2181.
2. Liu et al. *Science* **2000**, *289*, 1536–1538.
3. Kohno et al. *J. Phys. Chem. A.* **2013**, *117*, 3253–3259.

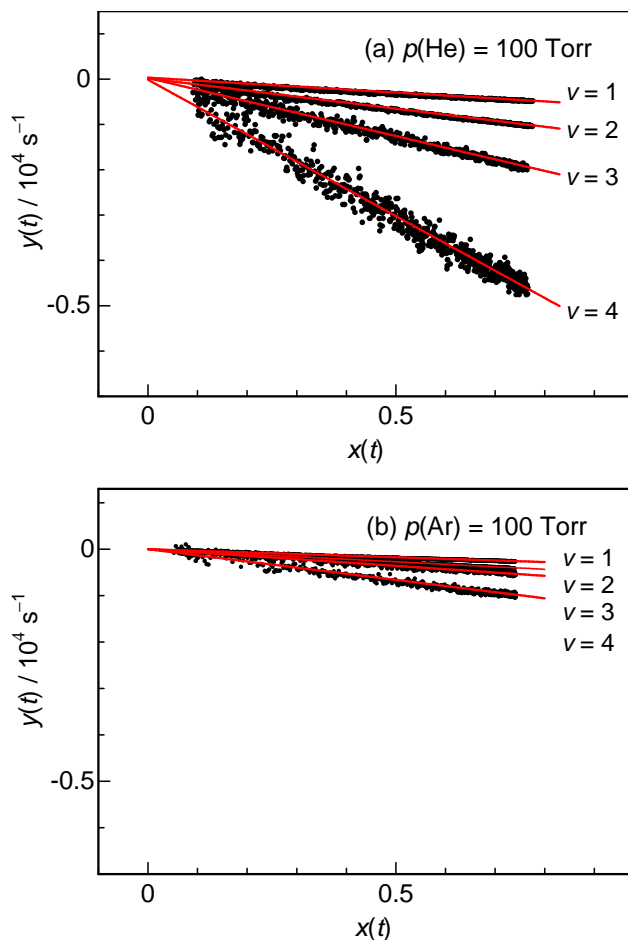


図 2. IPM 解析プロット

$\text{Int}(I_v)$: 準位 v の時刻 $0 \sim t$ の profile 面積, (a) と (b) の横軸・縦軸のスケールは同一。

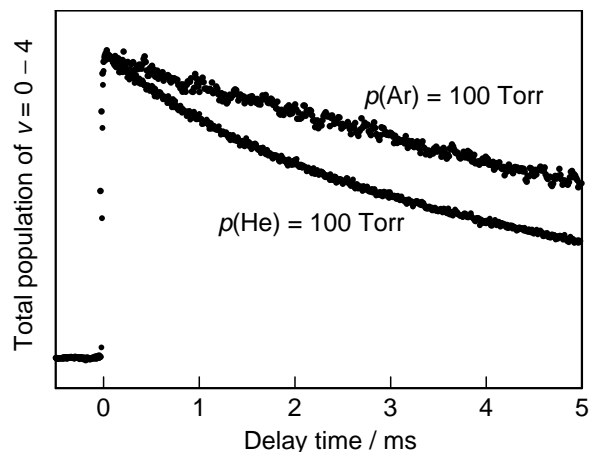


図 3. OH の総濃度の経時変化