

気相アルミニウム原子の酸化反応ダイナミクス

(兵庫県立大学院・理)○平田 大貴,本間 健二

Oxidation reaction dynamics of gas-phase aluminum atom
(Univ. of Hyogo) Hirata Daiki, Honma Kenji

【序論】金属原子の酸化反応は、大気化学において重要な反応である。そのため、いくつかの金属原子の酸化反応に関する研究が行われている。中でも、アルミニウム原子の酸化反応は、アルミニウムがロケットの推進剤として利用される可能性があることもあって、実験・理論両面から研究が行われている。我々の研究室でも、共鳴多光子イオン化(REMPI)-速度マップイメージング(VMI)技術を用いた、アルミニウム原子と酸素分子の反応ダイナミクスの解明研究を以前に行っている[1]。ここでは、同じ実験手法を使用した、二酸化炭素分子によるアルミニウム原子のルイス酸化反応の研究(R1)について議論する。



【実験】実験は交差分子線-画像観測法を用いて行った。今回用いた装置は、二次元検出器を組み込んだ飛行時間型質量分析計から成り立っている。Al 原子線は、Al ロッドに Nd:YAG レーザーの第 4 高調波(266 nm)を集光して蒸発させ、パルスノズルから吹き出したキャリアガスと混合させて生成した。Al 原子線のキャリアガスには、より高い衝突エネルギー条件(50.1 kJ/mol)では窒素とヘリウムの混合ガスを用い、より低い衝突エネルギー条件(26.2 kJ/mol)では窒素を用いた。CO₂ 分子線は、CO₂ とヘリウムの混合ガスを別のパルスバルブから吹き出し、Al 原子線と 90° で交差させた。生成物 AlO は、AlO(D-X)遷移を介した(1+1)共鳴多光子イオン化により振動回転状態を選別してイオン化し、飛行時間型質量分析計を通して、MCP-蛍光スクリーン-CCD カメラで 2 次元画像として観測した。イオン化には YAG レーザー(355 nm)励起の色素レーザーの第 2 高調波を用いた。

【結果・考察】図 1 に、反応によって生成した AlO ($v=0, J=11$)の画像と、実験室座標系から重心座標系に変換するニュートンダイアグラムを示す。観測される AlO は CO₂ との反応で生み出されるものだけではなく、キャリアガス中の不純物と Al が蒸発直後に反応して生成する AlO も含まれている。そのため、反応物 CO₂ が

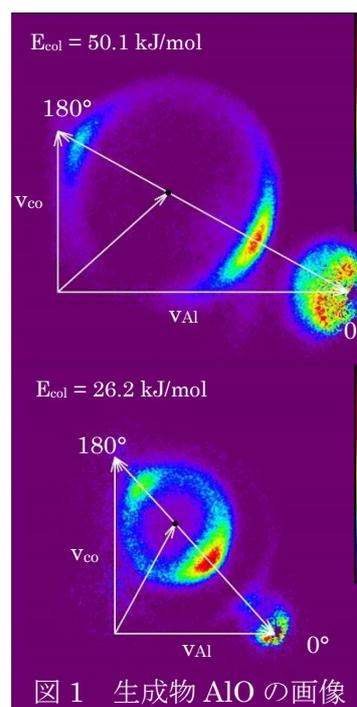


図 1 生成物 AlO の画像

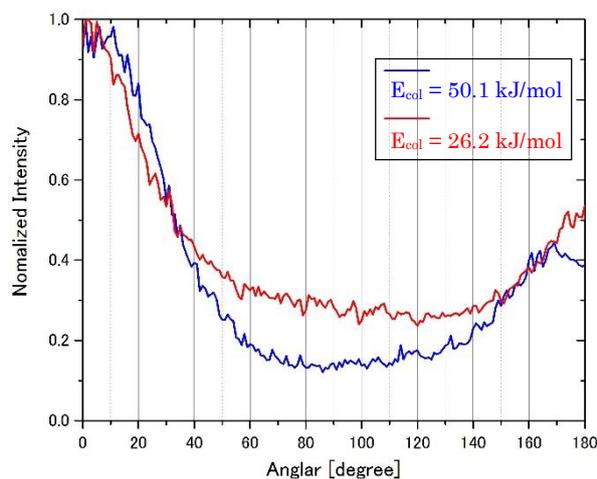


図2 重心系角度分布

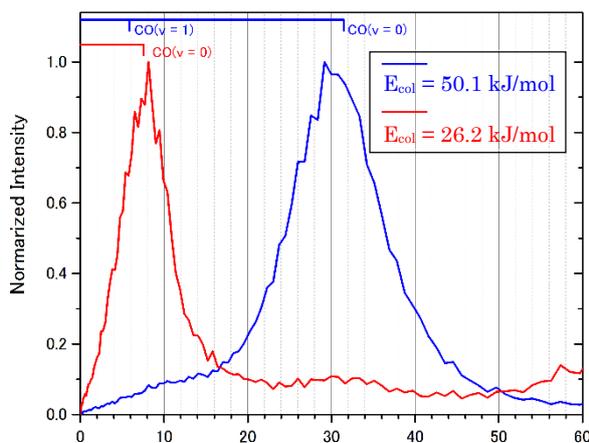


図3 並進エネルギー分布

無い場合の画像との差をとることで $\text{Al} + \text{CO}_2$ 反応によって得られる正味の画像を得た。得られた画像は、前方に強い散乱ピークがあることを示している。得られた画像から、重心系角度分布 (図2) と並進エネルギー分布 (図3) を導出した。

角度分布は、画像から期待されるとおり、前方にピークがあるが、後方にも弱いピークがあることを示している。

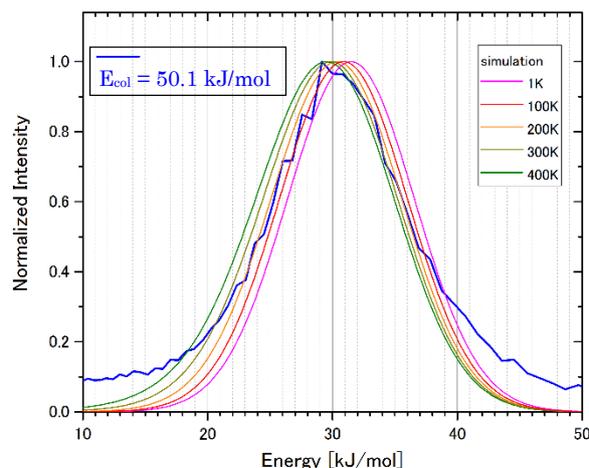


図4 並進エネルギー分布のシミュレーション

この実験では、生成物 AlO の内部エネルギーが正確に規定されているので、並進エネルギー分布は対生成物 CO の内部エネルギー分布を反映している。対生成物 CO の回転状態にボルツマン分布を仮定し、並進エネルギー分布のシミュレーション(図4)を行った。対生成物 CO の回転温度に $200 \pm 100\text{K}$ を用いた場合、並進エネルギー分布の幅をよく再現することができた。対生成物 CO の回転温度が 200K とすると、対生成物 CO の回転エネルギーは 1.7kJ/mol で、放出されるエネルギーの約 5% となる。生成物 $\text{AlO}(v=0, J=11)$ の内部エネルギーは 1.0kJ/mol (約 3%) であるので、大部分のエネルギー (31.0kJ/mol , 約 92%) が並進エネルギーに分配されていることになる。

角度分布で前方に強いピークが観測されること、大部分のエネルギーが並進エネルギーで放出されることなどから、この反応が直接酸素引き抜き機構で進行することが示唆された。しかし、後方にも明らかなピークが見られ、生成物 AlO の回転状態分布は「統計分布」に準じた分布であるという報告があること、などから別の反応機構が併存している可能性もある。

【参考文献】

[1] Honma, K.; Miyashita, K.; Matsumoto, Y. *J. Chem. Phys.* **2014**, *140*, 214304.