

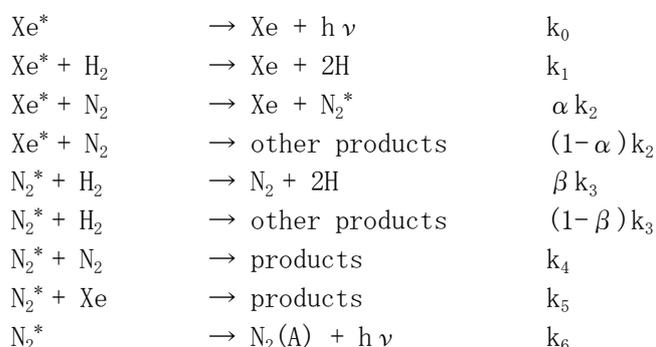
【序】励起三重項状態の Xe 原子と窒素分子の衝突では効率よく N₂(B³Π_g)が生成する。励起 Xe 原子の生成には、多くの場合放電が用いられるが、放電には時間分解能が低い、圧力を大きく変えられないなどの問題がある。一方、6s[3/2]₁共鳴状態は基底状態の Xe 原子を 6p[1/2]₀状態へ二光子励起させた後、増幅自然放出(ASE)を起こさせることにより時間分解能よく生成させることができる。今回は、この二つの手法を組み合わせることにより N₂(B³Π_g, ν=0) を時間分解能よく生成させることに成功し、その反応過程について研究した。

【実験】Xe 原子に 249.6nm のレーザー光を照射し 6p[1/2]₀状態に二光子励起させる。レーザーのエネルギーが 0.2mJ 以上の条件では、特に集光しなくても ASE(828.0nm)が観測された。この ASE は 5kPa まで窒素を添加しても消光されなかった。これは 6p[1/2]₀状態が 0.3ns 以下の寿命で 6s[3/2]₁状態に転換されていることを示す。Xe(6s[3/2]₁)の生成は 147.0nm の共鳴蛍光、並びに 480.7nm でのレーザー誘起蛍光(LIF)によって確認した。Xe(6s[3/2]₁)から基底状態の窒素分子へのエネルギー移動によって三重項状態の窒素分子が生成する。生成した励起状態の窒素分子は、窒素圧 1kPa 以上では衝突緩和により 0.1μs 程度で熱平衡状態の N₂(B, ν=0)および N₂(W³Δ_u, ν=0)に緩和される。N₂(B, ν=0)の濃度の時間依存を 337.1nm におけるレーザー誘起蛍光の観測から求め、その消光剤圧依存から総括速度定数を決定した。水素分子との反応では、243.2nm での二光子レーザー誘起蛍光法による H 原子の検出と収率の決定を試みた。

【結果】N₂(B, ν=0)の速度定数の測定に先立ち、147.0nm の発光の時間分解測定から Xe(6s[3/2]₁)の消光速度定数を決定した。結果を表 1 に示す。これらの値は過去の文献値とほぼ一致している。

Xe 267Pa、窒素 2.67kPa の存在下では Xe(6s[3/2]₁)は 0.2μs 程度で減衰し、それに呼応して N₂(B, ν=0)の濃度の増加が観測された。図 1 に Xe/N₂/CH₄系での N₂(B, ν=0)の濃度の時間依存を示す。最初の立ち上がり部分を除いて濃度は指数関数的に減衰する。図 2 にメタン及び酸素添加系での N₂(B, ν=0)の減衰速度の消光剤圧依存を示す。このプロットの傾きから速度定数が決定される。速度定数は窒素圧を 2.67 から 1.33kPa の範囲で変化させた場合、10kPa の He を添加した場合のいずれにおいても変化しなかった。これは、Xe(6s[3/2]₁)から生成した N₂(B)が十分に振動緩和を受け、かつ N₂(W, ν=0)と熱平衡状態に達していることを示している。速度定数の測定結果を表 1 に掲げる。これらの値はこれまで報告されている N₂(B, ν≥1)に対するものよりも一桁小さい。

Xe/H₂/He 系および Xe/H₂/N₂/He 系において、H 原子が観測された。全体の反応機構は以下のよう記述できる。



ここで Xe*は 6s[3/2]₁状態の Xe 原子を、N₂*は熱平衡状態の N₂(B, ν=0)と N₂(W, ν=0)を表す。Xe*+H₂の反応において H 原子の生成収率は 2 と仮定できる。N₂を添加しない系での H 原子の時間無限大での生成量は 2k₁[H₂]/(k₀+k₁[H₂])に比例する。一方、N₂を添加した系での生成量は 2k₁[H₂]/(k₀+k₁[H₂]+k₂[N₂])+α k₂[N₂]/(k₀+k₁[H₂]+k₂[N₂])×2β k₃[H₂]/(k₃[H₂]+k₄[N₂]+k₅[Xe]+k₆)に比例する。両者の比の測定から、Xe*からの N₂*の生成効率 α を 1 とするとき、N₂*+H₂の反応で 2

個のH原子が生成する効率 β を 0.6 ± 0.2 決定した。

【考察】表1に示すように今回測定された $N_2(B, v=0)$ の消光速度定数はこれまで報告されている振動励起の $N_2(B)$ の値よりも一桁小さい。このような極端な振動状態依存は他の励起分子の消光過程では観測されておらず、振動緩和と電子緩和の競争だけで説明することは難しい。違いの原因として圧条件の違い考えられる。これまでの測定は低圧で行なわれ、隣接する振動励起の $N_2(W)$ 状態への緩和過程を測定していたのに対して、今回は、熱平衡化した、 $N_2(B, v=0)$ および $N_2(W, v=0)$ の化学的消光過程、及びそれら以外の電子状態への消光過程の速度定数を測定していると考えられる。理論計算では $N_2(B)$ と H_2 の反応では断熱的にH原子が生成されると予想されている。今回、H原子の生成が確認されたことは、この理論計算の結果を支持するものである。

Table 1. Rate constants for the quenching of $Xe(6s[3/2]_1)$ and $N_2(B \ ^3\Pi_g, v=0, 1)$ in units of $10^{-11} \text{ cm}^3\text{s}^{-1}$

Reactant	$Xe(6s[3/2]_1)$ ^a	$N_2(B \ ^3\Pi_g, v=0)$ ^a	$N_2(B \ ^3\Pi_g, v=1)$ ^e
N_2	1.42 ± 0.02	0.29 ± 0.01 0.16 ± 0.08 ^b 0.90 ± 0.14 ^c 0.2 ^d	1.6
H_2	0.74 ± 0.01	0.43 ± 0.02	3.4
D_2	0.46 ± 0.01	0.21 ± 0.01	
O_2	67.3 ± 0.7	1.52 ± 0.07	15
NO	24.5 ± 0.9	19.8 ± 1.2	
H_2O	81.6 ± 2.5	8.81 ± 0.26	
N_2O	59.7 ± 2.0	2.56 ± 0.18	31
CO_2	50.1 ± 2.0	1.64 ± 0.13	20
SF_6		< 0.1	0.8
Xe		1.18 ± 0.09	
CH_4	34.3 ± 1.1	2.05 ± 0.09	23
CF_4	0.38 ± 0.01	0.92 ± 0.07	2.9
C_2H_6	64.5 ± 2.7	7.14 ± 0.42	
C_2H_4	79.9 ± 1.9	18.9 ± 1.2	

a: this work, unless otherwise stated.

b: Dreyer, Chem. Phys. Lett. 16 (1972) 169.

c: Gartner, Proc. Roy. Soc. London A, 346 (1975) 121.

d: Heidner, Chem. Phys. Lett. 37 (1976) 243.

e: Piper, J. Chem. Phys. 97 (1992) 270.

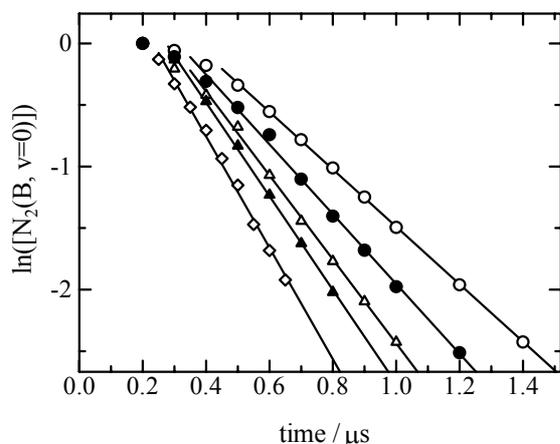


FIG. 1. Pump-probe delay time dependence of the LIF signals for $N_2(B, v=0)$. The CH_4 pressure was 0 (\circ), 67 (\bullet), 133 (\triangle), 267 (\blacktriangle) or 367 (\diamond) Pa.

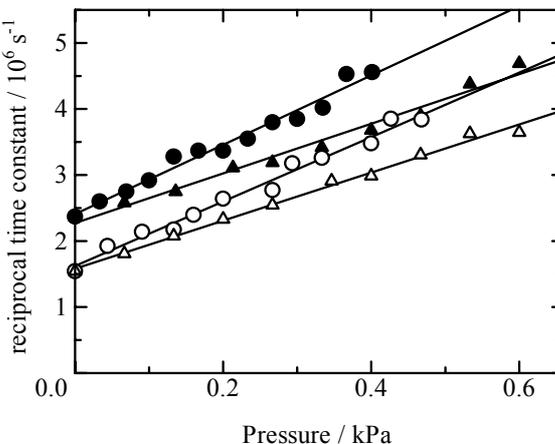


FIG. 2. Reciprocal time constants for the decay of $N_2(B, v=0)$ as a function of the CH_4 (circles) or O_2 (triangles) pressure. The N_2 pressure was 2.67 kPa (closed symbols) or 1.33 kPa (open symbols).