

近赤外光周波数二重変調分光法を用いた HO₂ ラジカルの自己不均化反応の速度論

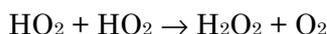
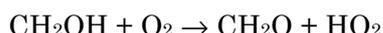
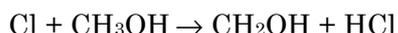
(東大院工) 菅野 望, 須崎 光太郎, 戸野倉 賢一, 手崎 衆, 越 光男

[序] HO₂ ラジカルの自己不均化反応の主生成物と予想される過酸化水素 (H₂O₂) は大気化学, 燃焼化学において重要な役割を果たす. このため HO₂ ラジカルの自己不均化反応速度定数に関する研究は数多く行われており, 複雑な温度, 圧力依存や水分子による三体効果などが報告されている^{1), 2)}. HO₂ ラジカルの検出には主に 210 nm 付近の紫外吸収分光法が用いられるが, 前期解離性の遷移に由来する構造を持たない吸収であるため他の化学種による吸収を明確に取り除くことが難しく, H₂O₂ 収率に関する報告はわずかである¹⁾.

HO₂ ラジカルは 1.42 μm 付近の近赤外域に第一電子励起状態への 000 - 000 遷移による振動回転構造を持つ吸収が存在する³⁾. この波長域には H₂O₂ の ν₁ + ν₅ 結合音による吸収も確認されており⁴⁾, これらを利用することで HO₂ ラジカル自己不均化反応において, 反応物である HO₂ ラジカルと主生成物と考えられる H₂O₂ を異なるピークを用いて観測できると期待される. そこで 1.42 μm の近赤外域の吸収を利用した実験装置を開発し, HO₂ ラジカルの自己反応速度, H₂O₂ 収率に関する検討を行った.

[方法] 近赤外域での HO₂ ラジカルの吸収断面積は紫外域に比べ数桁小さいため, ヘリオット型多重反射セルと光周波数二重変調分光法を用いて感度の向上を図った. 実験装置図を図 1 に示す. ダイオードレーザーより発振した近赤外光を位相変調素子により 599.8 ± 2.6 MHz に変調し多重反射セルへ導入し, フォトディテクターにより検出した. 位相変調を受けた光の搬送波とサイドバンドの強度差によりディテクターの信号中に吸収に比例したビートが現れる. フォトディテクターにより検出した信号のうち副変調周波数の二倍 (2.6 × 2 = 5.2 MHz) の成分を検波し, デジタルオシロスコープで積算後 PC へ取り込んだ.

反応器は内径 41 mmφ の石英管からなり, 多重反射用の凹面鏡は低圧部に設置した. HO₂ ラジカルの生成には以下に示す Nd-YAG レーザーの三倍波 (355 nm) による CH₃OH/O₂/Cl₂ 混合気体への閃光分解法を用いた.



分解光と検出光とが重なる領域は 64 cm 程度であり, 24 回反射時の有効光路長は約 15 m である.

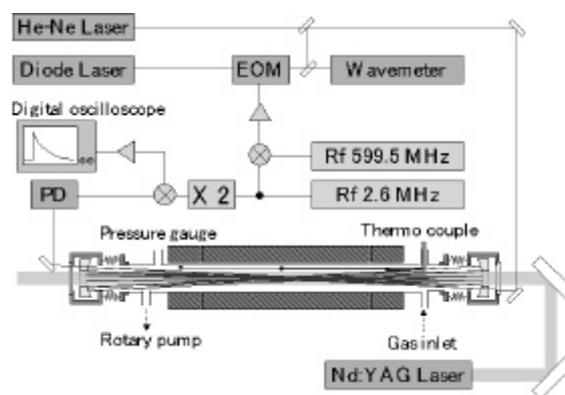


図 1. 実験装置概略図 (EOM: 位相変調素子, PD: フォトディテクター)

[結果と考察] 室温, 10 Torr における $7010 - 7021 \text{ cm}^{-1}$ の過渡吸収スペクトルのピーク位置は Fink らの HO_2 ラジカルの発光スペクトル解析⁵⁾ によるものと良く一致し, HO_2 ラジカルの $\tilde{A}^2A' \leftarrow \tilde{X}^2A''$ $000 - 000$ 遷移による吸収と同定した. 室温, 50 Torr, 分解光照射後 $0 - 1 \text{ ms}$ および $8 - 9 \text{ ms}$ における過渡変調吸収スペクトルと定常的に H_2O_2 を導入した通常の吸収スペクトルを図 2 に示す. 8 ms 後のスペクトルにおいて 7019.757 cm^{-1} に H_2O_2 の $B_u \leftarrow A_g$ 遷移の $Q_{P_1}(10)$ と見られるピークの出現を確認した. 7019.822 cm^{-1} における HO_2 ラジカルの $R_2(11)0-1$ によるピークが 8 ms 後において低波数側にシフトしているが, これは 7019.813 cm^{-1} に現れる H_2O_2 の $B_g \leftarrow A_u$ 遷移の $Q_{Q_6}(12)$ と重なっているためであると考えられる.

7020.767 cm^{-1} に現れる HO_2 ラジカルの $Q_1(16)1-0$ と 7019.757 cm^{-1} に現れる H_2O_2 の $Q_{P_1}(10)$ によるピークを利用し室温, 50 Torr における HO_2 ラジカルと H_2O_2 の時間変化を測定した. 図 3 に示すように, 7020.767 cm^{-1} の信号強度の減衰と 7019.757 cm^{-1} の信号強度の立ち上がり速度がよく一致することからも, 7019.757 cm^{-1} のピークが H_2O_2 による吸収であることが確認された. 本実験条件における HO_2 ラジカルの自己不均化反応速度定数は $1.9 \times 10^{-12} \text{ cm}^3 \text{ molecule}^{-1} \text{ s}^{-1}$ であり²⁾, 二次減衰速度より HO_2 ラジカル初期濃度を $6.2 \times 10^{13} \text{ molecules cm}^{-3}$ と見積もった.

$1.42 \text{ }\mu\text{m}$ の近赤外光周波数二重変調分光法により HO_2 ラジカルと H_2O_2 をそれぞれ単独のピークで検出できることが明らかになった. 現在 H_2O_2 の定量へ向けて準備中であり, HO_2 ラジカルの自己不均化反応における H_2O_2 収率について検討していく予定である.

[参考文献]

- 1) S. P. Sander, M. Peterson, R. T. Watson and R. Patrick, *J. Phys. Chem.*, 86, 1236 – 1240 (1982).
- 2) C. C. Kircher and S. P. Sander, *J. Phys. Chem.*, 88, 2082 – 2091 (1984).
- 3) H. E. Hunziker and H. R. Wendt, *J. Chem. Phys.*, 60, 4622 – 4623 (1974).
- 4) P. A. Giguère, *J. Chem. Phys.*, 18, 88 – 92 (1950).
- 5) E. H. Fink and D. A. Ramsay, *J. Mol. Spectrosc.*, 185, 304 – 324 (1997).

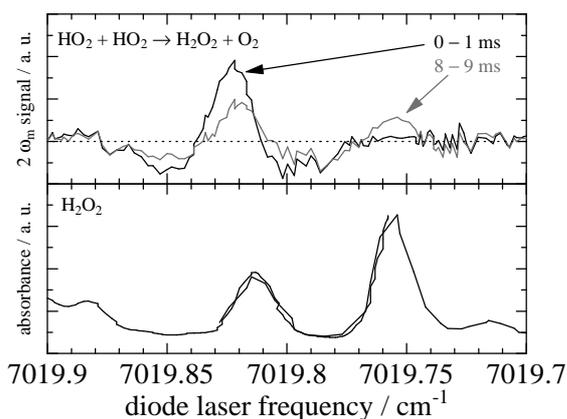


図 2. HO_2 ラジカルの自己反応における過渡変調スペクトル (上図: 室温, 50 Torr, 20 回積算, $[\text{HO}_2]_0 = 4.63 \times 10^{13} \text{ molecules cm}^{-3}$) および過酸化水素の吸収スペクトル (下図: 室温, 10 Torr). 図中の数字は過渡吸収におけるゲートの遅延時間を示す.

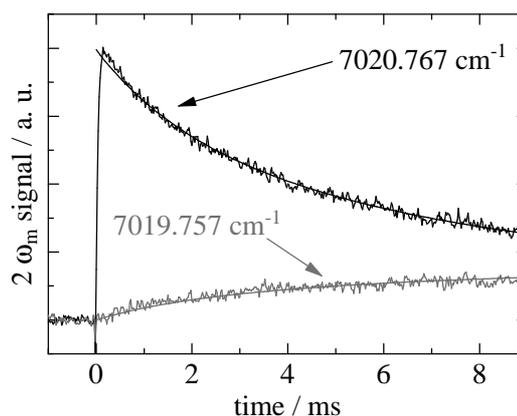


図 3. 7020.767 cm^{-1} および 7019.757 cm^{-1} のピークの信号の時間変化. (室温, 50 Torr, 200 回積算, $[\text{HO}_2]_0 = 6.29 \times 10^{13} \text{ molecules cm}^{-3}$)