

パルス熱分解法によるラジカルの生成と検出

(東工大 理工¹, 群馬高専²) 早稲田 崇之¹, 古井 栄治¹, 辻 和秀²,
河合 明雄¹, 渋谷 一彦¹

[序] ラジカル源として、試料分子を内部に通して高温部と接触させ熱分解できるノズルを作製している。光分解法以外の手法で選択的単一ラジカルの生成が可能となれば、反応中間体の分光学的帰属に貢献できる。

高温に加熱した細いチューブ内にパルスの試料を通過させると、試料の熱分解が進行する。光分解法と異なり、熱による解離では分子中の最も弱い結合だけが切断される可能性がある。試料選択と温度調節が適切であれば必要なラジカルのみを生成することができる。生成したラジカルは一般に反応性が高いため、後続反応によりさらに化学変化しやすいが、超音速ジェット法と組み合わせることで高温の生成物ラジカルは冷却され、かつ真空中で孤立状態にすることができるので、後続反応を抑制できる。熱分解ノズルの欠点としては、高温のノズルからの黒体放射による背景放射があるためレーザー誘起蛍光法(LIF)などの光計測が困難になる、耐熱性の低いパルス分子線源を高热破壊から守るための冷却器が必要になる、熱分解の対象にできる親分子が少なく汎用性が低い、などの点が挙げられる。

本研究では、まず熱分解ノズルを作製した。親分子としてn-亜硝酸ブチルを用い、熱分解でNOを生成させ、NOのA-X遷移によるLIFスペクトルを観測することで作製した熱分解ノズルの性能を評価した。さらに親分子として過酸化水素水を用いることでOHラジカルの生成を検討した。

[ノズル作製] 図1は作製した熱分解ノズルの概略図である。先端部分のアルミチューブに電熱線(モリブデン線)を巻きつけ、熱源としている。モリブデン線はセラミックスセメントでアルミナチューブに固定し、セラミックスセメントでモリブデン線を覆うことによって黒体放射の影響を少なくした。パルス分子線源の加熱破壊を防止するため、アルミチューブとパルス分子線源の間にアルミ板と銅製の水冷冷却ブロックを取り付けた。加熱部分の温度測定には熱電対温度計を用い、ノズルの温度はすべてこれで測定した。試料はステンレス管から導入され、パルス分子線源から冷却ブロックを通過し、アルミチューブの先端で加熱・分解される。生成したラジカルは断熱膨張で真空中に放出した。ノズルの温度コントロールはトライアックとスライダック

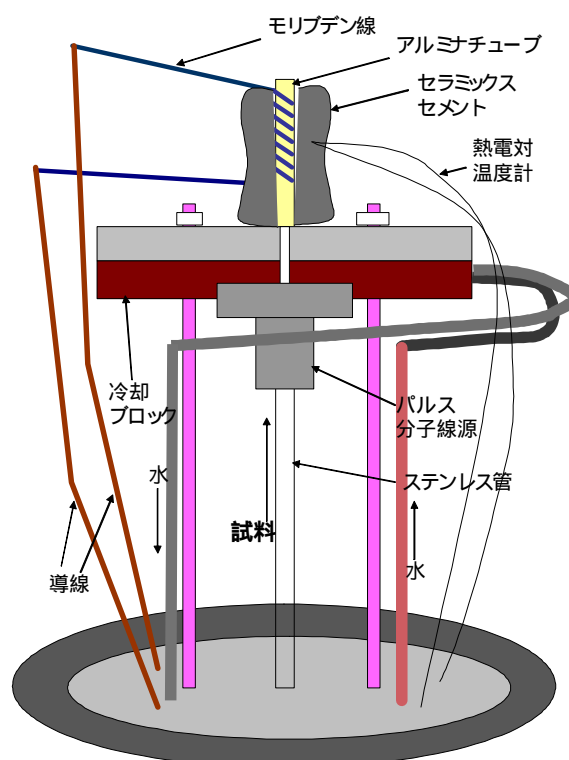


図1 ノズルの概略図

の 2 段階で行った。トライアックで交流電源の位相制御を行って電流値をコントロールし、スライダックのみでは困難な温度コントロールの微調整を可能にした。ノズルは 1300K まで加熱可能であった。真空チャンバー中でノズルを加熱したところ、ノズルからの強い黒体放射発光が可視領域で観測され、ノズルの温度が上がるほど光強度は増した。

[実験と結果] n-亜硝酸ブチルの分解生成物である NO の A-X 遷移の場合、蛍光は紫外領域で生じる。このため今回のノズル温度では黒体放射の影響を受けずに LIF スペクトルを観測できた。n-亜硝酸ブチルの $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_3\text{O}-\text{NO}$ の結合の熱分解反応速度定数の報告値は $1.0 \times 10^{16} \exp(-14500\text{cm}^{-1}/RT)\text{s}^{-1}$ である。試料分子がノズルの加熱部分を約 $50 \mu\text{s}$ で通過すると仮定した場合、n-亜硝酸ブチルが 800K に加熱されればそのほとんどが NO に分解すると予想される。LIF スペクトル測定のための光源には Nd :YAG レーザー励起の色素レーザー (440nm ~ 455nm) を BBO 結晶で二倍波にした光を用いた。図 2 はノズル温度 750K のときに n-亜硝酸ブチルを加熱して NO を発生させたときの LIF スペクトルである。熱分解によって NO が生成していることがわかる。NO の A-X 遷移の LIF スペクトルの強度とボルツマン分布、遷移強度、励起状態の量子収率などを使って計算した結果を比較検討することにより生成した NO の回転温度を決定した。例えば図 2 の場合、NO の温度は $360 \pm 30\text{K}$ と求められる。同様にいくつかのノズル温度で NO の回転温度を決定した。その結果が表 1 である。n-亜硝酸ブチルの熱分解を行い、超音速ジェットによりラジカルの温度が実際に冷却されていることが確認できた。

次に過酸化水素を熱分解して OH を生成した。過酸化水素水はバブリングして過酸化水素濃度を濃縮したものを使った。OH の A-X 遷移の場合も NO の場合と同様に蛍光は紫外外部で生じるため黒体放射の影響を受けずに観測できる。過酸化水素の HO-OH 結合が切断される反応速度定数は $3.0 \times 10^{14} \exp(-17400\text{cm}^{-1}/RT)\text{s}^{-1}$ と報告されているので、過酸化水素が 1070K になればそのほとんどが OH に分解すると予想される。光源には Nd :YAG レーザー励起の色素レーザー (607nm ~ 640nm) を BBO 結晶で二倍波にした光を用いた。NO の場合と同様、いくつかの温度で OH が生成するかどうかを確かめた。今後はさらに純粋なラジカルを生成できるように試料選択や温度コントロールを工夫していく予定である。

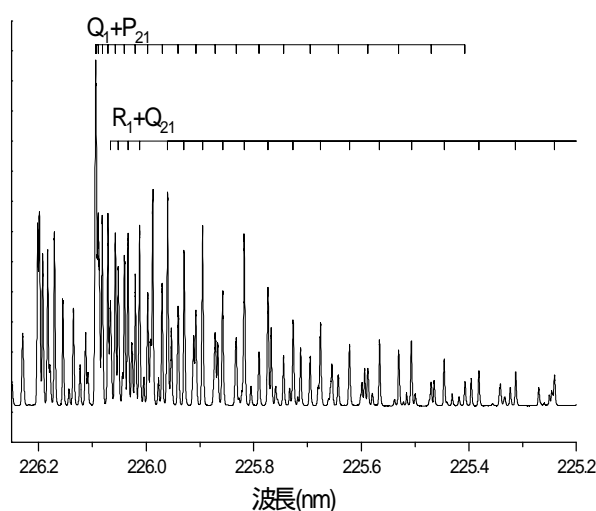


図 2 n-亜硝酸ブチルから熱分解した NO の LIF スペクトル(ノズル温度 750K)

表 1 それぞれのノズル温度での NO の回転温度

ノズルの温度(K)	NO の回転温度(K)
300	20 ± 10
750	360 ± 30
990	470 ± 30
1260	520 ± 30