

2P173

高速な窒素原子 $N(^4S)$ の N_2 , O_2 , He および Ar との衝突による速度緩和過程

(名大太陽研、名大院理) ○高橋 けんし、中山 智喜、松見 豊

【序】 並進励起された高速な原子の生成と緩和過程は、気相反応素過程の解明の立場から興味を持たれてきた。また近年では、大気化学的見地からも、高層大気における並進励起された原子の反応と緩和過程について注目されている。例えば、人工衛星により観測された熱圏下部における NO 分子の存在量は、大気シミュレーションモデルにより予測される量よりも多い[1]。この原因として、高速な $N(^4S)$ 原子と O_2 分子とが反応し、NO を生成しているためではないかという仮説が提唱されている。高層大気における $N(^4S)$ の並進エネルギー分布関数を求めるには、高速な $N(^4S)$ 原子が大気分子によって衝突緩和される速度を知る必要がある。そこで我々は、 N_2, O_2, He および Ar による高速 $N(^4S)$ 原子の緩和過程について、レーザードップラー分光法による実験的手法と、緩和過程のモンテカルロシミュレーションにより、詳しく研究を行った。

【実験】 実験には、フローの反応セルを用いた。少量の NO_2 分子と、過剰の衝突相手 (N_2, O_2, He または Ar) との混合気体を反応セルへ連続的に導入する。193 nm レーザーパルスによって、 NO_2 が光分解され、 $N(^4S)$ 原子が生成される[2]。 $N(^4S)$ 原子は、 $2p^2 3s^4 P_{1/2} - 2p^3^4 S_{3/2}$ 遷移に共鳴する 120.1 nm の真空紫外レーザー誘起蛍光分光法によって、直接に検出した。120.1 nm 付近の真空紫外レーザーは、Hg 蒸気と Kr の混合気体中における二光子共鳴四光波混合和周波発生により発生させた[3]。検出レーザーの半値線幅は、 0.40 cm^{-1} であった。検出レーザー光の波長を共鳴線付近で掃引し、 $N(^4S)$ 原子のドップラー広がりを観測した。 NO_2 の光分解レーザーパルスと、 $N(^4S)$ 原子の検出レーザーパルスとの遅延時間を変えて、 $N(^4S)$ のドップラープロファイルを計測した。実験はすべて、室温で行った。

【実験結果】 図 1 に NO_2/O_2 の混合ガス中で計測された $N(^4S)$ 原子のドップラースペクトルをいくつかの遅延時間毎に示した。 $t=0$ のスペクトルは、 O_2 無しで 11 mTorr の NO_2 のみを反応セルへ導入し、193 nm レーザーパルスと 120.1 nm レーザーパルスとの遅延時間を 50 ns に固定した条件で計測した。遅延時間 $t=0$ 以後のスペクトルは、 O_2 が 1.0 Torr 存在する条件で計測した。時間とともにスペクトル幅が狭くなり、 $N(^4S)$ 原子の速度が緩和していく過程が観測されている。193 nm レーザー光を偏光子により直線偏光させて、その偏光面をプローブレーザーの進行軸に対して変化させてみたが、ドップラープロファイルは変化しなかった。このことから、 NO_2 の光分解で生成する $N(^4S)$ 原子は等方的な分布をしていると考えられる。観測されたドップラースペクトルから、検出レーザーの線幅を考慮して、各遅延時間 t における平均の並進運動エネルギー $\langle E(t) \rangle$ を求めた。 NO_2 の光分解反応で生成した $N(^4S)$ 原子の初期の $\langle E(0) \rangle$ は、 $21.4 \pm 2.2 \text{ kcal/mol}$ であった。

【モンテカルロ計算】 実験で観測された並進緩和速度から、緩和過程の断面積を求めた。計算の詳細は、文献[4]に詳しい。剛体球ポテンシャルを仮定し、 NO_2 光分解で生成した $N(^4S)$ 原子の初期速度分布を考慮して衝突させた。剛体球モデルでは、衝突パラメータの最大値が、剛体球半径 $d = r(N(^4S)) + r(\text{bath gas})$ に等しい。50000 回のトラジェクトリを計算し、各遅延時間ごとの平均の速度分布を得た。ドップラー波形から実験的に求められた $\langle E(t) \rangle$ と比較し、実験結果をよ

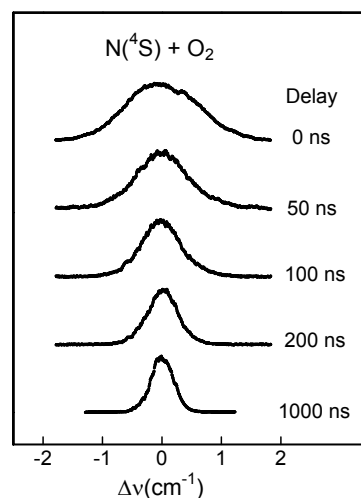


図 1 $N(^4S)+O_2$ 反応系における $N(^4S)$ 原子のドップラープロファイル

く再現する衝突半径を計算した。その結果、 N_2 , O_2 , He, Ar との衝突に関して、それぞれ 3.2 ± 0.2 , 3.0 ± 0.2 , 2.4 ± 0.1 , 2.7 ± 0.1 Å という値を得た。初期の $N(^4S)$ の速度分布が単一成分ではないこと、また、衝突による速度緩和が起こることから、この実験での衝突エネルギーを規定することは難しいが、上記のモンテカルロ計算によって、衝突時間 0 - 400 ns、全圧 1 Torr の条件での平均的な衝突エネルギー $\langle E_{coll} \rangle$ を算出した。その際、上記の衝突半径を考慮した。これにより、衝突相手が N_2 , O_2 , He, Ar である場合について、それぞれ、 10.3 ± 3.8 , 9.5 ± 3.7 , 4.5 ± 1.3 , 11.9 ± 4.0 kcal mol⁻¹ と計算された。高速 $N(^4S)$ 原子の衝突緩和過程を実験的に調べたのは、本研究が初めてである。

【考察】 $N(^4S)$ の衝突相手が N_2 および O_2 の場合、我々が今回得た衝突半径の値は、分子拡散係数から導かれた値[5]と近い。下部熱圏などの高層大気における $N(^4S)$ 原子のエネルギー分布関数は、NO や N_2 の太陽光による光分解反応と、空気分子による緩和過程により決定される。本研究で得られた緩和断面積は、高層大気における $N(^4S)$ 原子のエネルギー分布関数を求めるのに非常に有用であろう。

一方、 $N(^4S)+O_2$ 反応系において、ドップラープロファイルのピーク面積から、遅延時間に対する $N(^4S)$ 原子の相対的な濃度変化を求めた(図 3)。 $N(^4S)+O_2 \rightarrow NO+O(^3P)$ 反応には、約 5.5 kcal mol⁻¹ の反応障壁がある。本研究の実験条件において、重心系の衝突エネルギーがこの反応障壁よりも大きくなる衝突は、遅延時間が 100ns よりも短い領域での全衝突の約 1/3 を占める。これまで、並進エネルギーが $N(^4S)$ の衝突により反応が進行しうる可能性が指摘されてきたが、本研究の結果、 $N(^4S)$ の濃度に有意な変化を観測することはできなかった。今回の実験で調べられた衝突エネルギー領域では、 $NO+O(^3P)$ を生成する反応断面積は、並進緩和断面積よりもかなり小さいと考えられる。

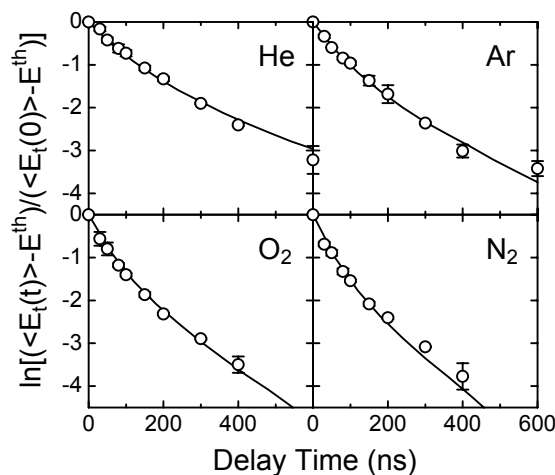


図 2 並進エネルギー緩和過程を調べた実験とモンテカルロ計算の比較。 E^{th} は室温に熱平衡化された並進エネルギー。

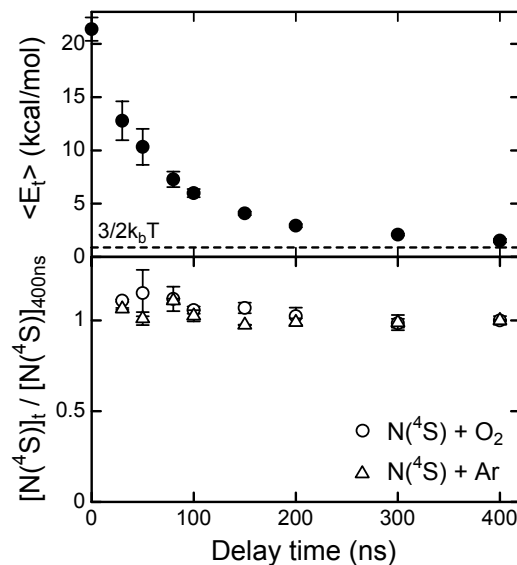


図 3 並進エネルギー緩和と $N(^4S)$ の数密度の時間変化の比較。 $N(^4S)$ 原子の数密度の時間変化は、ドップラー波形を積分して得る。

参考文献など】

- [1] P. K. Swaminathan et al., *J. Geophys. Res.*, 103(A6), 11579, 1998.
- [2] 中山ら、分子構造討論会, 1B08, 2005.
- [3] T. Nakayama, K. Takahashi, Y. Matsumi, N. Taniguchi and S. Hayashida, *J. Geophys. Res.*, 108(D21), 4668, doi:10.1029/2003JD003709, 2003.
- [4] Y. Matsumi, S. M. Shamsuddin, Y. Sato, and M. Kawasaki, *J. Chem. Phys.*, 101, 9610, 1994.
- [5] J. E. Mogan and H. J. Schiff, *Can. J. Chem.*, 47, 2300, 1964.