

臭素原子の真空紫外一光子励起 LIF 検出

(名大院理・名大 STE 研) 岩崎 絵利果、高橋 けんし、松見 豊

【はじめに】

臭素原子が関与する化学反応過程は、成層圏や対流圏において重要な役割を果たしていると考えられている。例えば、消化剤等に利用されてきた臭素化合物が、成層圏下部のオゾン破壊に影響を与えることが指摘されている。また、対流圏においては、極域で日の当たり始めるポーラーサンライズの時期に地表のオゾンが急激に減少するイベントが観測されており、これには臭素原子の化学反応が関わっていると考えられている。従って、臭素原子を含む分子の光分解反応で生成する臭素原子の量子収率や、臭素原子の関与する化学反応速度定数を高い精度で測定することが重要となる。

臭素原子の実験的な検出においては、紫外レーザー光による多光子イオン化法や、二光子励起 LIF 法、臭素原子ランプによる共鳴蛍光検出法などが報告されてきた。しかしながら、臭素化合物の多くは紫外域に有意な光吸収帯を有するため、多光子イオン化や二光子励起 LIF 法では、検出レーザー光を集光することにより、検出レーザー光のみで臭素原子が生成されてしまう場合が多い。そのため、臭素化合物の光分解反応で生成する臭素原子の量子収率の定量的測定には適さない。また、ランプによる共鳴蛍光法を用いた実験では、ランプのフラックス強度の不足や試料の吸収による影響等で、システムの検出感度が十分ではなかったことから、反応速度計測の時間分解能が低いなどの問題点があった。

そこで本研究では、臭素原子の関わる化学反応過程の解明を目指して、真空紫外レーザーを用いた一光子励起による高感度な臭素原子の LIF 検出と、反応計測システムの構築を目的とした。

【実験】

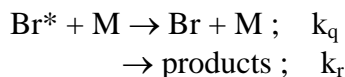
臭素原子の基底状態は、スピン軌道相互作用のために、 $\text{Br}(^2P_{3/2})$ および $\text{Br}^*(^2P_{1/2})$ に分離している。そのエネルギー差は 3685cm^{-1} である。本研究では、スピン軌道励起状態 Br^* 原子を $4p^5\ ^2P_{1/2} - 4p^4\ 5s\ ^2P_{3/2}$ 遷移に共鳴する 157.48nm の一光子励起 LIF により直接検出した。 Br^* 原子は、 CH_3Br の 193nm 光分解反応で生成させた。 193nm における CH_3Br 光分解で生成する Br^* と Br の分岐比は、 $\text{Br}^*/\text{Br} = 0.20$ と報告されている[1]。実験装置図を図 1 に示す。 157.48nm 付近の波長可変レーザー光は、Xe を媒体とした二光子共鳴四光波混合によって発生させた。一台の XeCl エキシマレーザーを用いて、二台の色素レーザーを同時に励起する。一つのレーザー光の波長を、Xe $6p[1/2]_0$ 状態に二光子共鳴する 249.62nm に同調する。もう一台の色素レーザーは、 601nm 付近で波長を掃引した。Xe の圧力は 15Torr である。レーザー誘起蛍光は Solar-blind のヘッドオン型光電子増倍管を用いて直接観測した。

実験ではさらに、 Br^* 原子の衝突緩和過程を調べるために、少量の CH_3Br を過剰の衝突相手分子の存在下で光分解させた。衝突相手分子には、 CO_2 、 CF_4 などを用いた。バッファーには Ar を用いた。 CH_3Br を光分解する 193nm レーザーパルスと、 157.48nm の検出レーザーパルスとの遅延時間を、デジタル遅延発生器によって制御し、 Br^* の LIF 強度の時間減衰を観測した。観測した時間減衰はすべて、単一指数関数で表現できた。減衰曲線のフィッティングにより、擬一次減衰速度を求めた。様々な反応物濃度に対して、

減衰速度を測定し、プロットの直線の傾きから 2 次の反応速度定数を決定することができた。実験は $295 \pm 2\text{K}$ にて行った。

【結果と考察】

本研究で得られた反応速度定数を表 1 に示した。本研究では、 Br^* の減衰のみを観測しており、得られた速度定数は物理的消光過程(k_q)と化学反応過程(k_r)の両方を含みうる。



Br^* の衝突相手が CF_4 と CO_2 の場合、物理的消光過程 k_r のみがエネルギー的に可能である[2]。我々が決定した値は、 $\text{Br}^* \rightarrow \text{Br}$ の遷移に伴う $2.71\mu\text{m}$ の発光を観測した最近の文献値[3]と大きく矛盾しないことが分かった。衝突相手が CH_3OH の場合、過去に報告された値は無い。 $\text{Br}^* + \text{CH}_3\text{OH}$ 系では、測定した複数の分子種の数値のうちで最も大きな値を示した。この系では、物理的消光過程のみならず化学反応も起こる可能性がある。 k_q と k_r を分離した速度定数はこれまでに報告されていない。 CH_3OH 分子の O-H 伸縮振動の基音の振動数は約 3600cm^{-1} であり、 Br^* 原子のスピン軌道エネルギーに近接している。他の衝突相手分子と比較して Br^* の消光が効率よく起こっている可能性がある。

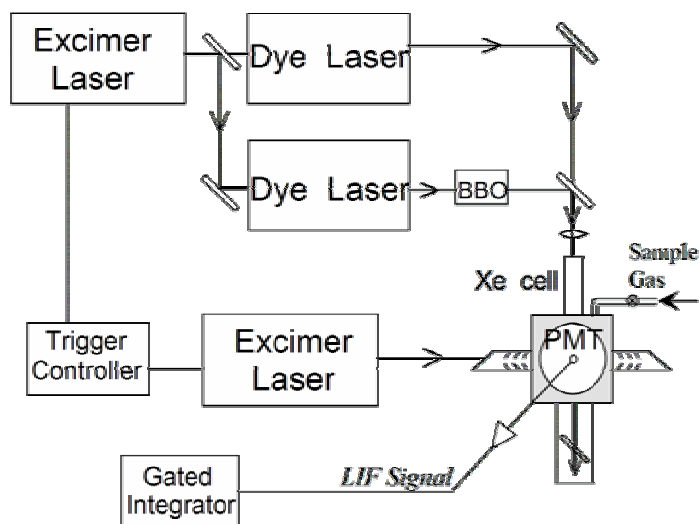


図 1 実験装置の概略図

表 1 本研究で決定された Br^* 原子の減衰速度定数(295K)

Collision partner	Total removal rate constant ($\text{cm}^3\text{molecule}^{-1}\text{s}^{-1}$)
CF_4	$(2.58 \pm 0.22) \times 10^{-13}$
CO_2	$(1.71 \pm 0.23) \times 10^{-11}$
CH_3OH	$(6.40 \pm 0.37) \times 10^{-11}$

文献 [1] G.N.A. Van Veen et al., *Chem. Phys.*, **92**, 59 (1985). [2] NIST thermochemical tables. [3] R. O. Jonson, et al., *J. Chem. Phys.*, **104**, 7052 (1996).