

1. はじめに 振動励起分子の反応機構を明らかにするためには、振動状態分布および緩和/反応過程の分岐比を決定する必要がある。本研究では、O₃の266 nm光解離で生成する振動励起O₂(X³Σ_g⁻, 6 ≤ v ≤ 14)の緩和過程解析にProfile積分法¹を適用し、CF₄による振動緩和速度定数および初期振動状態分布を決定したので報告する。

2. 実験 フローセル中[全圧：50 Torr(Ar)]のO₃(9 mTorr)にレーザー光(266 nm)を照射し、光解離で生成したO₂(X³Σ_g⁻, 6 ≤ v ≤ 15)を、B³Σ_u⁻-X³Σ_g⁻遷移にもとづくレーザー誘起蛍光(LIF)により検出した。解離-検出レーザー照射時間間隔を連続的に掃引して、注目振動準位のLIF強度経時変化を記録した。

3. 結果および考察 Profile積分法による速度論的解析を利用して初期振動状態分布を決定する場合、単一量子緩和(v → v-1)のみが起こる条件が望ましい。本研究では、O₂の振動緩和に有効な振動モードをもつと考えられる分子CF₄(ν₃: 1281 cm⁻¹)の緩和効果を検証した。隣接振動準位(vおよびv-1)のLIF強度経時変化(図1)をProfile積分法で解析し、得られた1次減衰速度によりフィッティングを行ったところ、図1の白線に示すように、実測蛍光強度経時変化を完璧に再現した。これより、CF₄の衝突によりO₂の単一量子緩和が起こることが実証された。他の隣接振動準位に対しても同様の解析を行って得られた各振動準位の緩和速度定数を図2に示す。O₂(v)とCF₄(ν₃)の振動量子のエネルギーギャップの大きさに対して直線的に緩和速度が変化している。

緩和速度解析において同時に得られる各振動準位間の検出感度比にもとづいて決定した初期振動状態分布を図3に示す。光解離で生成するO(³P₂)原子の並進運動エネルギー測定にもとづく報告値²に比べて、高振動励起準位での占有数の差が大きい。この原因として、文献2の結果には、O₂の回転励起の効果は考慮されていないこと、および他のスピン-軌道状態O(³P_{0,1})の分布が含まれていないこと、などが考えられる。

【文献】

1. Yamasaki and Watanabe, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **70**, 89 (1997).
2. Geiser et al., *J. Chem. Phys.*, **112**, 1279 (2000).

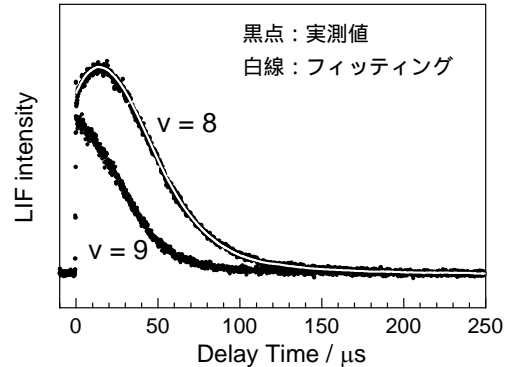


図1. 振動準位(v = 8, 9)のLIF強度経時変化
全圧(Ar) = 50 Torr, CF₄ = 100 mTorr

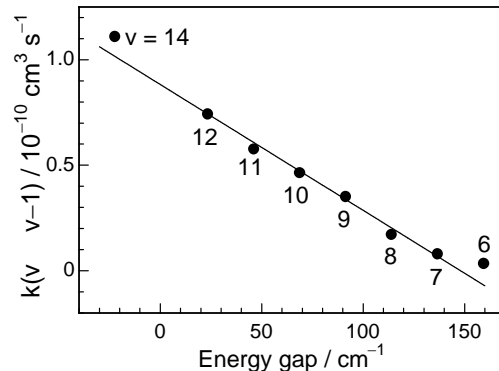


図2. O₂(X³Σ_g⁻)のCF₄による振動緩和速度の
エネルギーギャップ依存性

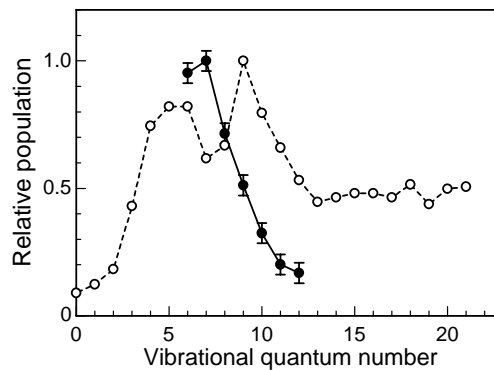


図3. O₃の266 nm光解離により生成する
O₂(X³Σ_g⁻)の初期振動状態分布
○: 本研究, ●: Geiserら(文献2)