

Title	準安定窒素原子の脱励起速度における同位体効果
Author(s)	松永, 榮治
Citation	
Issue Date	1999-03
Type	Thesis or Dissertation
Text version	none
URL	http://hdl.handle.net/10119/2579
Rights	
Description	Supervisor:梅本 宏信 助教授, 材料科学研究科, 修士

準安定窒素原子の脱励起速度における同位体効果

松永 榮治 (梅本研究室)

【序】第一励起状態の窒素原子 $N(^2D)$ は反応物 (CH_4 など) と反応して NH ラジカルを発生させる。これらの反応では挿入過程が重要である。 $N(^2D) + CH_2D_2$ から生成する NH 、 ND の比は、 $[NH] / [ND] = 1.7$ である。同様に他のメタン同位体置換体との反応についても統計的に期待される量より多くの NH ラジカルを生成する。本研究では、 $N(^2D)$ の速度定数を測定することで、この同位体効果の原因を探ることを目的とした。

【実験】 NO の 275.3 nm 二光子光分解により生成する $N(^2D)$ は、反応物と反応し、失活する。 $N(^2D)$ 濃度の時間依存を LIF 法を用いて追跡した。反応物の濃度を变化させて実験を行うことにより、 $N(^2D)$ の脱励起の速度定数を決定した。

【結果・考察】 $N(^2D)$ 濃度は時間に対して、指数関数的に減衰した。図 1 に CH_3D での結果を示す。この減衰速度を、反応物の種々の圧力において測定することで、 $N(^2D)$ の脱励起の速度定数が決定できる。それをまとめたものを表 1 に示す。水素については、過去の実験値とよく一致した。 H_2 、 HD 、 D_2 で速度定数が異なるのは、その質量差より生じる衝突頻度の違いによるものと考えられる。メタンについては、 $C-H$ 結合の数の増加と共に速度定数が大きくなり、 $k_{CH_4} / k_{CD_4} \simeq 1.7$ となる。この結果は部分的に H を D に置換したメタンにおける NH と ND の収率の比に一致する。ゆえに収率における同位体効果の原因は反応の出口側ではなく、入口側におけるものである。メタンにおける H / D 同位体効果の原因としては、ゼロ点エネルギーの違いによる活性化エネルギーの違い、及び振動の分配関数の違いによる前指数因子の違いが考えられる。 H_2O 、メタノールについては、 $O-H$ 基を持つ分子は $O-D$ 基を持つ分子より反応が速い。また、 CH_3OH と CD_3OH (CH_3OD と CD_3OD) ではあまり差がない。これらから、 $O-H$ 基は $C-H$ 基より反応性が高いことがわかった。

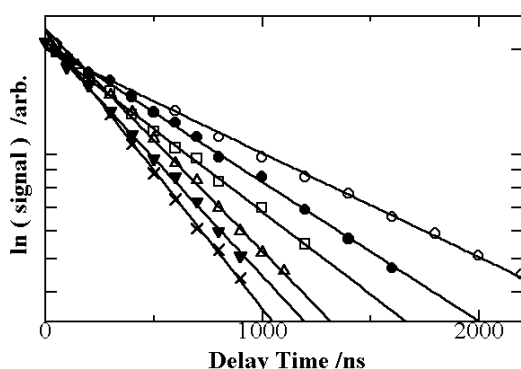


図 1: 遅延時間と $[N(^2D)]$ の関係

NO 27 Pa

CH_3D 0.00 ($\circ$), 0.27 ($\bullet$), 0.53 ($\square$),

0.80 ($\triangle$), 1.07 ($\blacktriangledown$), 1.33 ($\times$) kPa

表 1: $N(^2D)$ の脱励起過程における速度定数

反応物	速度定数 / $10^{-12}\text{ cm}^3\text{s}^{-1}$	
	本研究	文献値
H_2	2.28 ± 0.23	2.44 ± 0.34^a
D_2	1.37 ± 0.19	1.37 ± 0.07^a
HD	1.83 ± 0.12	
CH_4	3.33 ± 0.22	$4.6 \pm 1.4^b, 3^c$
CH_3D	3.21 ± 0.11	
CH_2D_2	2.71 ± 0.24	
CHD_3	2.33 ± 0.21	
CD_4	1.97 ± 0.28	
NO	82.7 ± 2.9	$180 \pm 50^e, 70 \pm 25^d$
H_2O	41.7 ± 1.2	250 ± 50^e
D_2O	29.3 ± 0.8	
CH_3OH	91.7 ± 4.6	
CH_3OD	74.3 ± 5.8	
CD_3OH	99.4 ± 5.0	
CD_3OD	78.4 ± 3.0	

^a Suzuki et al., ^b Fell et al., ^c Black et al.

^d Lin et al., ^e Slanger and Black

keywords

準安定窒素原子, 脱励起速度, LIF 法, 同位体効果