

O₃/266 nm光解離により生成するO₂(X³Σ_g⁻, ν)の初期振動状態分布 (広島大院理) ○碓田真也・渡辺信嗣・山崎勝義

1. はじめに

光解離生成分子の内部自由度のエネルギー分布は、解離ダイナミクスを解明するための重要な情報を与える。本研究では、オゾン(O₃)の紫外光解離(266 nm)を対象として、光解離生成物であるO₂(X³Σ_g⁻, 6 ≤ ν ≤ 15)の初期振動状態分布を、2種類の手法[レーザー誘起蛍光(LIF)強度解析およびProfile積分緩和速度解析¹]により決定した。

2. 実験

フローセル中(全圧: 50 Torr)のO₃(9 mTorr)をYAGレーザー4倍高調波光(266 nm)により光解離し、振動励起O₂(X³Σ_g⁻)を生成した。O₃の266 nm光解離において約90%の量子収率で生成するO(¹D)による副反応O(¹D) + O₃ → O₂(X³Σ_g⁻, ν ≤ 30) + O₂が、光解離で直接生成するO₂(X³Σ_g⁻)の初期振動状態分布に影響を与える可能性があるため、O(¹D)の消光効率が大きいAr(8 × 10⁻¹³ cm³ s⁻¹)²やN₂(2.6 × 10⁻¹¹ cm³ s⁻¹)²をキャリアガスとして利用し、副反応の影響を3%未満に抑制した。

波長可変レーザーを用いてO₂(X³Σ_g⁻, 6 ≤ ν ≤ 15)の各振動準位を励起し、Schumann-Rungeバンド(B³Σ_u⁻ - X³Σ_g⁻)にもとづくレーザー誘起蛍光(LIF)をバンドパスフィルタおよび光電子増倍管で検出した。励起スペクトル強度は、励起準位および観測波長に依存するが、本研究ではO₂(X³Σ_g⁻, ν)の全振動準位の検出に際して、B³Σ_u⁻の振動準位(ν = 0)のみに励起し、同一のバンドパスフィルタで観測を行った。

また、解離-検出レーザー照射時間間隔を連続的に掃引して得られたLIF強度の経時変化データ(図2)について速度論的解析を行った。

3. 結果および考察

LIF励起スペクトルの例を図1に示す[(a): 0-10バンド, (b): 0-11バンド]。観測したすべ

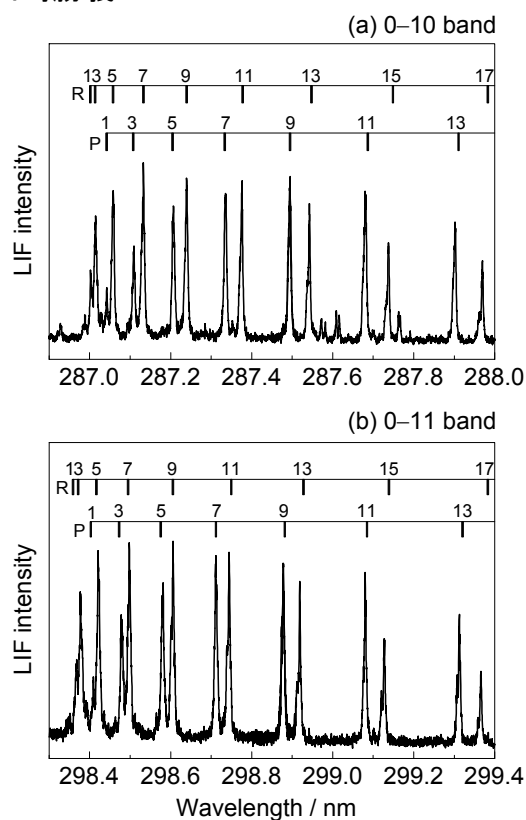


図1. O₂(B³Σ_u⁻ - X³Σ_g⁻)LIF励起スペクトル

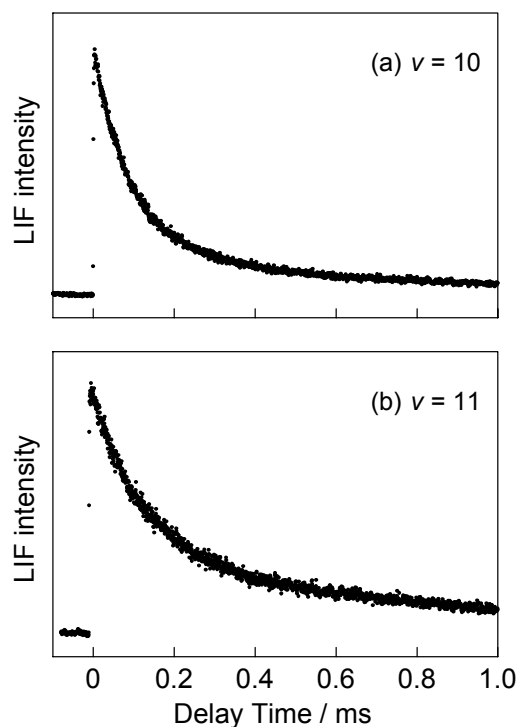


図2. 振動準位(ν = 10, 11)のLIF強度経時変化
全圧(Ar): 50 Torr, O₂: 5 Torr

てのピークを $^3\Sigma^- \rightarrow ^3\Sigma^-$ 遷移の選択則に従う回転線として帰属することができた。LIF強度解析法では、すべての振動準位について回転線P(3), P(5), R(7), R(9)を励起し、励起に用いた振動バンドのFranck-Condon因子による補正を加えて初期振動状態分布を決定した。全圧 50 Torr条件では、光解離後10 ns以内に回転運動が熱平衡に至るため、回転線の面積強度解析から初期振動状態分布を得ることができる。0 ← ν バンドと2 ← $\nu+1$ バンドの励起波長の重複が原因で0 ← ν バンドのみを観測できない場合には、異なるバンドパスフィルタを用いて2 ← $\nu+1$ バンドのみを観測し、差スペクトルを解析した

一方、速度論的解析では、各振動準位のLIF強度経時変化スペクトルに次式

$$y(t) = -k_\nu x(t) + C$$

$$y(t) = [I_\nu(t) - I_\nu(0)] / \int_0^t I_{\nu+1}(t) dt, \quad x(t) = \int_0^t I_\nu(t) dt / \int_0^t I_{\nu+1}(t) dt, \quad C = k_{\nu+1} \frac{\alpha_\nu}{\alpha_{\nu+1}}$$

で表されるProfile積分法を適用した。ここで、 $I_\nu(t)$ は時刻 t でのLIF強度、 α_ν は振動準位 ν に関する装置の検出感度である。 $k_{\nu+1}$ と C から $\alpha_\nu/\alpha_{\nu+1}$ を決定し

$$\frac{I_\nu(t=0)}{I_{\nu+1}(t=0)} = \frac{\alpha_\nu}{\alpha_{\nu+1}} \frac{[\nu]_0}{[\nu+1]_0}$$

の関係から初期振動状態分布を決定した。 $[\nu]_0$ は振動準位 ν の初期濃度である。図2(a)および(b)は O_2 を5 Torr添加した条件で観測した $\nu = 10$ および11のLIF強度経時変化、図3(b)は、図2のデータを用いたprofile積分解析プロットである。図3(a)は $\nu = 11$ および12のデータを同様の方法で解析した結果である。図3(a)の傾き(k_{11})と、図3(b)の切片(C)から、 α_{10}/α_{11} を決定した。また、別途 CF_4 を添加した測定を行い、同様の解析を行った。

本研究で決定した初期振動状態分布を既報値と合わせ図4に示す。Geiserら³は、光解離で生成する酸素原子 $O(^3P_2)$ を、(2 + 1) EMPI/TOF-imaging法により検出しており、本研究と比較して低振動状態の分布が少ない。この差の主な原因として、Geiserらは O_2 の回転励起を考慮に入れていないこと、および $O(^3P_{0,1})$ の分布が含まれていないことなどが考えられる。また、Profile積分解析とLIF強度強度法の間にも差が見られるが、これは、LIF強度解析において遷移双極子モーメントの r -centroid依存性が未補正であることが原因と考えられる。

【文献】

1. Yamasaki and Watanabe, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **70**, 89 (1997).
2. Blitz et al., *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **6**, 2162 (2004).
3. Geiser et al., *J. Chem. Phys.*, **112**, 1279 (2000).

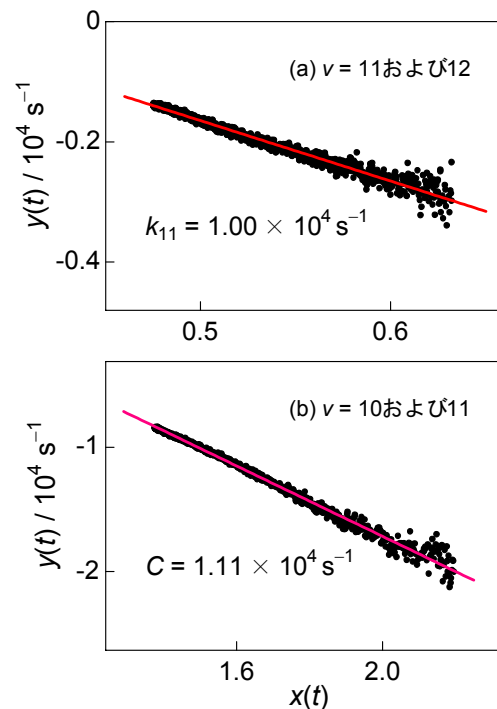


図3. Profile積分プロット

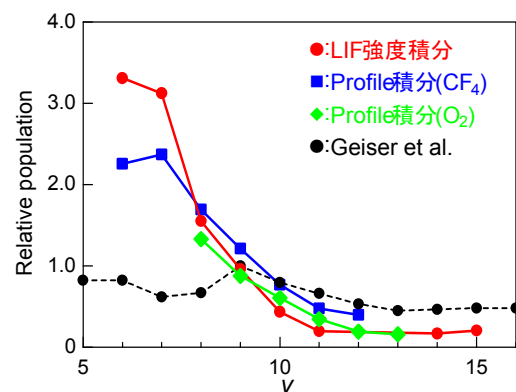


図4. $O_3/266$ nm 光解離により生じる $O_2(X^3\Sigma_g^-)$ の初期振動状態分布