

## クラスター内反応ダイナミクスの解明: $N_2O$ クラスターから生成する NO の画像観測

(兵庫県立大学大学院物質理学研究科) 本間 健二

Intracluster reaction dynamics studied by velocity map imaging technique: NO formation from  $N_2O$  clusters.

(Graduate School of Material Science, Univ. of Hyogo) Kenji HONMA

### 【序】

化学反応の立体因子を解明するために、構造のわかったクラスターを前駆体として用い、光解離などで反応対へ変換して反応を観測する手法が提案されてきた。我々も、25年前に、準安定酸素原子の反応  $O(^1D)+N_2O \rightarrow 2NO$  について測定を行った。超音速ジェット中に生成した  $(N_2O)_2$  の一方の  $N_2O$  を光解離して  $O(^1D)-N_2O$  反応対へ変換し、生成する NO をレーザー誘起ケイ光法で観測した[1]。その結果、通常の2分子反応条件で生成した NO とは異なる回転状態分布が得られ、クラスターからの反応は、異なる反応機構を経て進むのではないかと報告した。しかし、回転状態分布の相違があまりに大きいこと(クラスター内反応では 100K 程度の回転温度を示すのに対して、2分子反応条件では数 1000K 以上)、エネルギー分配の情報のみで、反応機構に対するより直接的な情報が少ないこと、など課題が残っていた。最近、私たちとほぼ同じ実験条件で、生成する NO の 3次元速度分布を観測した研究が報告され、回転温度が低いことは再確認された[2]。本研究では、画像観測法を用いて、生成物 NO の速度分布を直接測定し、より包括的な情報を得ることができたので報告する。

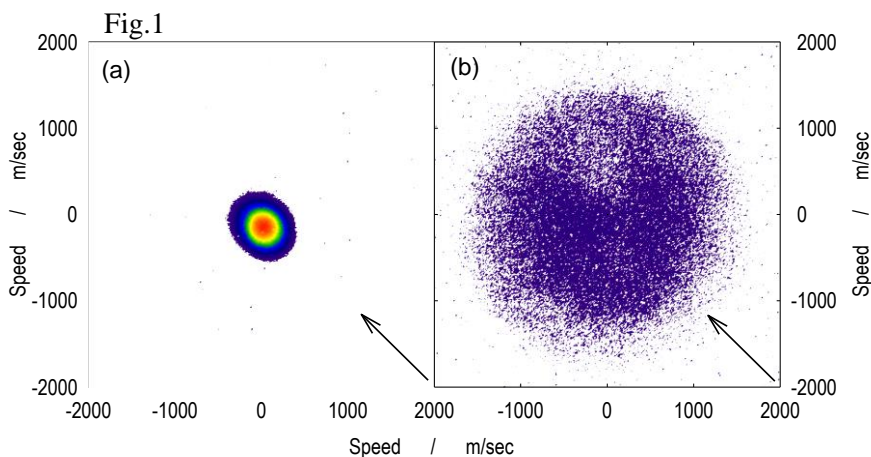
### 【実験】

交差分子線装置の一方のビーム源 (Even-Lavie ノズル(0.2mm  $\phi$ )-スキマー(2mm  $\phi$ )) で、純  $N_2O$  を用いて  $N_2O$  クラスターを生成した。ノズルから約 60mm 離れた場所で、 $\sim 204$ nm の紫外レーザーを照射し、 $N_2O$  を光解離しクラスター内反応を起こさせ、生成した NO を同じレーザー光でイオン化観測した。この波長領域では、 $NO(A^2\Sigma-X^2\Pi)$  の(2-0)バンドを 1光子共鳴に用いた(1+1)REMPIでイオン化することができる。 $NO^+$ は TOF 質量分析の後、2次元検出器(MCP-蛍光スクリーン-CCD カメラ)で、2次元画像として測定し、速度分布を決定した。

### 【結果と考察】

REMPI スペクトルから生成した  $NO(v=0)$  は低い回転温度を持つことが確認された。同時に、波長によらないイオンが生成していることも観測された。

右の Fig.1 に得られた画像を示す。共に、ノズル背圧は 0.7atm で、矢印はレーザーの進行方向を示している。(a)は  $NO(A-X)$  の(2-0)バンドの Q-head でイ



オン化して得られた画像で、狭い速度幅のシャープな画像を示している。一方、(b)は NO の(A-X)帯の共鳴がない波長でイオン化したもので(後述のように 1光子イオン化である)、非常に幅の広い画像を示している。それぞれを解析すると、Fig.2 のような速さ分布が得られる。ここで、速さは分子線・クラスターと共に運動している座標系(MB 系)で測ったものである。Q-head イオン化で観測した  $NO^+$  から、波長によらないイオン化による  $NO^+$  (Nonresonant) を差し引いたもの(Difference)が正味の  $NO(v=0)$  の速さ分布である。このような測定を、様々なノズル圧力( $P_N$ )で行った結果、以下のようなことが明らかになった。

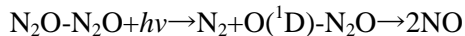
(1)  $NO(v=0)$  は、低い  $P_N$  では、MB 系で 200m/s 付近にピークを持つシャープな分布であるが、 $P_N$  が 1.5atm を超えるとピークの速さ、幅共に大きくなる。

(2)波長によらないイオン化によって観測される NOは、2つの成分からなる。 $P_N$ の低いときはFig.2のようなMB系で1300m/s程度にピークを持つ幅の広い分布であるが、 $P_N$ が1.5atmを超えると、400m/s付近にピークを持つ幅の狭い分布が大部分になる。

それぞれの成分について、ノズル圧力依存性を測定した結果をFig.3に示す。この結果は、ノズル圧力によって、反応に関与するクラスターが変わっていることを示している。つまり、1.5atm以下では、 $N_2O$ 二量体が、1.5atm以上では三量体以上のクラスターが主に反応に関与していると考えられる。

$(N_2O)_n$ からの反応：

二量体からは、以下の過程によって2個のNOが生成する。204nm付近の光による $N_2O$ 光解離は、



広く研究されているが、本研究で用いた装置で測定した結果から、MB系で2880m/sにピークを持つ速さ分布であることが明らかになった。これから $O+N_2O$ 反応系の重心は、MB系で768m/sの速さを持っていることになる(Fig.2に矢印で示した)。つまり、観測された2種類のNOは、重心系で後方に散乱された $NO(v=0)$ と前方に散乱されたNOであると考えられる。反応のエネルギーを考慮すると、前方に散乱されたNOは高く振動励起していると考えられ、この成分のレーザー強度依存性が2次であることと辻褃が合っている( $N_2O$ の光解離と生成したNOのイオン化それぞれの依存性を反映)。

この結果と $NO(v=0)$ の回転エネルギー分布が低いという結果は、二量体からの反応は、 $O(^1D)$ による直接引き抜き反応であることを示唆している。つまり、 $N_2O$ の端にあるN原子を引き抜いて生成するNOは振動励起し前方に散乱され、残りのNOはspectatorとして振動基底状態に留まり重心系では後方に散乱される。

$(N_2O)_n (n \geq 3)$ からの反応：

高い $P_N$ で生成する $NO(v=0)$ とNonresonantなイオン化により観測されるNOの速さ分布をFig.4に示す。同時に示してある2量体の場合(赤と青線)と異なり、2つの分布は良く似ている。クラスターのサイズが大きくなり、MB系における反応系の重心の速さは図中に示した様に変化していく。両分布共に、 $O+(N_2O)_2$ または $O+(N_2O)_3$ の重心を中心にして分布している。三量体以上のクラスターでは、反応系の近傍に他の $N_2O$ が存在するため、生成物から容易にエネルギー移動が起こり、等方的に近い分布になるものと考えられる。

#### 参考文献

- [1] K. Honma, Y. Fujimura, O. Kajimoto, and G. Inoue, *J. Chem. Phys.* **88**,4739 (1988).  
 [2] N. Godecke, C. Maul, A. I. Chichinin, S. Kauczok, and K. -H. Gericke, *J. Chem. Phys.* **131**, 054307 (2009)

