

1P016

状態選別散乱分布測定による CH_3ONO 光解離反応のエネルギー分配の決定
(広島大院・理) ○加藤 光枝, 益本 修, 山崎 勝義, 高口 博志

The determination of energy partitioning of CH_3ONO photodissociation
by state-selected scattering distribution

(Hiroshima Univ.) ○Mitsue Kato, Shu Masumoto, Katsuyoshi Yamasaki,
Hiroshi Kohguchi

亜硝酸メチル(CH_3ONO)は、紫外光領域において $S_0 \rightarrow S_2(\pi-\pi^*)$ 遷移に帰属される 210 nm を中心とする強い吸収帯を持つ。以前の研究では、この吸収帯の比較的長波長端に位置する 248 nm において光解離実験が行われ、 CH_3ONO の O-N 結合が開裂して CH_3O ラジカルと $\text{NO}(\nu=0,1,2)$ が生成する経路が主として報告されている[1]。我々はこれまでに、 $S_0 \rightarrow S_2$ 遷移のピーク付近の 213 nm 光解離実験を行い、主要経路の生成物である NO の観測により解離メカニズムの解明を進めている。この NO は特徴的な高回転励起を示し、得られるスペクトルは複雑である。回転状態の帰属と散乱速度を精度よく測定することが反応ダイナミクスの解明には不可欠であるが、これまで状態の帰属に未確定の部分があり内部エネルギー分配の決定精度が不十分であった。本研究では、三原子反応系の NO_2 光解離実験を参照実験として追加し、生成物へのエネルギー分配の決定を行った。

和周波発生法により生成した YAG レーザーの第五高調波 (213 nm) を解離光として、pump-probe 光解離実験を行った。押し圧 2 気圧の 0.5 % $\text{CH}_3\text{ONO} / \text{He}$ 気体試料をパルスバルブによって真空チェンバー ($\sim 10^{-8}$ Torr) 内に噴出し、超音速分子線を発生させた。発生した超音速分子線に解離光を照射し、 CH_3ONO を解離させた。約 40 ns の遅延時間後に、解離した NO に紫外レーザー光を照射し、 $A^2\Sigma^+, \nu'$ 状態を経由した(1+1)共鳴多光子イオン化(REMPI)法を用いて、状態選別したイオンを MCP 検出器により観測した。紫外レーザー光の波長を掃引することにより REMPI スペクトルを測定し、また得られたスペクトルの回転線に波長を固定して、画像観測法により、単一量子状態の散乱分布を測定した。

同条件の実験を $\text{NO}_2 + h\nu \rightarrow \text{NO} + \text{O}$ 反応に対しても行い、生成した NO の REMPI スペクトルおよび状態選別散乱画像の観測を行った。この反応では NO の対生成物である $\text{O}(^3P_J)$ 原子はスピン軌道状態による内部エネルギー準位構造を持つが、測定している並進エネルギーに対しては、小さな分裂幅(2.71kJ/mol)しか与えないため、生成した NO の内部エネルギー

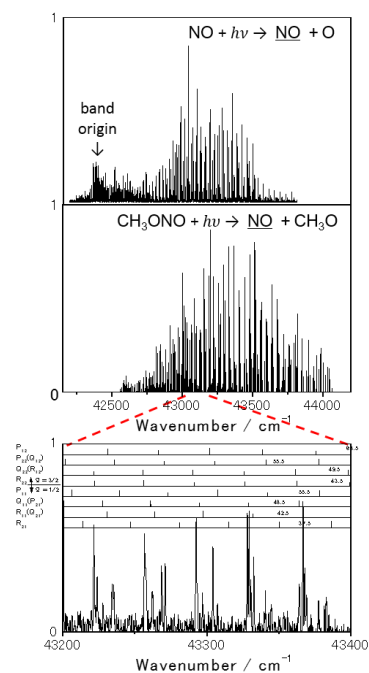


図 1.
(上) NO_2 光解離実験により生成した $\text{NO}(\nu=1)$ の REMPI スペクトル
(中) CH_3ONO 光解離により生成した $\text{NO}(\nu=1)$ の REMPI スペクトル
(下) REMPI スペクトル(中)の拡大図

一・並進エネルギーは本研究の分解能では一意に定まる。また NO_2 光解離によって生成した NO は低い回転状態にも分布することから(図 1(上))、回転線の帰属は容易である。一意に決定された速度分布は CH_3ONO 反応実験において観測された散乱画像の高精度な速度決定に適用できる。これらにより CH_3ONO 光解離生成 NO の実験データから精確なエネルギー分配を決定した。

CH_3ONO 実験で得られた REMPI スペクトルが図 1(中)であり、 NO_2 実験で得られたデータをもとに各回転線に帰属をつけた拡大図が図 1(下)となる。 CH_3ONO 解離では、 $J > 50$ 以上の高い回転準位にのみ NO は分布するが、 NO_2 光解離でのバンドオリジン付近の低い回転準位に分布する成分をもとに、帰属を高励起準位まで順に拡張することができた。これにより、これまで未確定だった生成 NO の内部エネルギーをより精確に決定することが可能になった。

生成した $\text{NO}(v=1)$ の回転状態分布の中心付近である回転線($J=48.5$)に波長を固定し測定した散乱分布画像を図 2 に示す。散乱分布は低速成分のないリング状の分布を示し、正の異方性パラメータで表わされる角度分布を示した。今回測定した画像は、これまでの測定データをよく再現しており、更に参照実験によって求められた高精度の速度校正によって速度分布を決定した。そこから並進エネルギー分布を得ることができた(図 3)。 $v=0, 1, 2$ で並進エネルギーのピークはいずれも $\sim 102 \text{kJ/mol}$ を示した。

213nm 光解離反応において $\text{NO} + \text{CH}_3\text{O}$ 経路への有効エネルギーは $E_{\text{avl}} = 389.4 \text{kJ/mol}$ であり、下式のように分配される。

$$E_{\text{avl}} = E_{\text{trans-TOT}} + E_{\text{int}}(\text{NO}) + E_{\text{int}}(\text{CH}_3\text{O})$$

NO の振動準位が $v = 0, 1, 2$ のとき、振動エネルギーはそれぞれ $0, 22.4, 44.5 \text{kJ/mol}$ と上昇する。一方測定した並進エネルギーはいずれの振動状態のときでもほぼ一定であり、生成物の全並進エネルギーは運動量保存により $\sim 204 \text{kJ/mol}$ となる。これらのことから、 NO の振動エネルギーが上昇すると、対生成物 CH_3O の内部エネルギーが減少することが導かれ、生成物 NO と CH_3O の内部エネルギー分配が反相関の関係にあることを示している。高速(25fs)の CH_3ONO 光解離[2]は単純な直接機構と考えられていたが、本研究で特徴的な対生成物状態間相関を持つ反応のエネルギー分配を精確に決定したことで、 S_2 状態の詳細な解離機構解明が期待できる。

参考文献[1] J.R.Huber *et al*, *Chem. Phys. Lett.* **124**, 135-139 (1986).

[2] P.Farmanara, *et al*, *Chem. Phys. Lett.* **303**, 521-525 (1991).

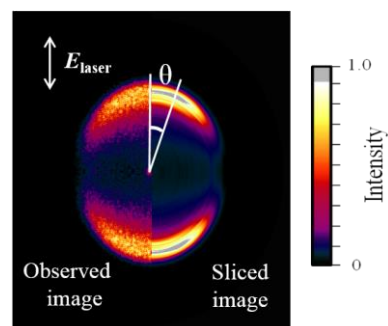


図 2. CH_3ONO 光解離生成 $\text{NO}(v=1)$ の (左)測定画像 (右)三次元断層像

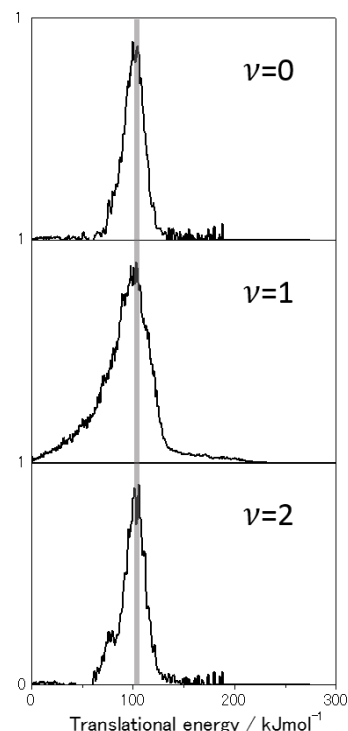


図 3. CH_3ONO 光解離反応で生成した NO の各振動状態の並進エネルギー分布