

3P013

光解離生成物が内部状態反相関を示す CH_3ONO の動力的研究

(広島大院・理) ○住田聖太、益本修、加藤光枝、山崎勝義、高口博志

Dynamics study of CH_3ONO characterized by the internal state anti-correlation of the photofragments

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

【序】亜硝酸メチル(CH_3ONO)は紫外領域に2つの解離性吸収帯をもつ(図1)。波長領域300-400 nmの振電構造を示す吸収帯は $S_0 \rightarrow S_1(\pi\pi^*)$ 遷移、210 nmをピークとする強い吸収帯は $S_0 \rightarrow S_2(\pi\pi^*)$ 遷移にそれぞれ帰属され、どちらの励起状態でも主に O-N 結合解裂反応 ($\text{CH}_3\text{ONO} + h\nu \rightarrow \text{CH}_3\text{O} + \text{NO}$) が進行することが知られている。しかし、 $\pi\pi^*$ 励起状態からの解離が非直接解離(前期解離)であるのに対し、 $\pi\pi^*$ 励起状態では 25 ± 15 fs の速い直接解離が進行し[1]、それぞれ異なる解離ダイナミクスを示す。さらに、Huber らは、 CH_3ONO を含む亜硝酸アルキル種の光解離生成物の TOF 分布測定および LIF スペクトル測定結果から、 $\pi\pi^*$ 励起状態の CH_3ONO から生成した CH_3O と NO の内部状態間に反相関があることを予測した[2]。すなわち、内部的に高温の CH_3O と低温の NO (またはその逆) が対生成することを意味している。我々は、 $\pi\pi^*$ 状態の CH_3ONO のこの特異的な解離ダイナミクスを解明するために、イオンイメージング法を用いて、内部状態を選択した解離生成 NO の並進エネルギー分布の測定を行った。さらに、全解離生成物 (CH_3O 、 NO) の終状態分布を決定するために、新たに LIF 検出装置の開発を行った。

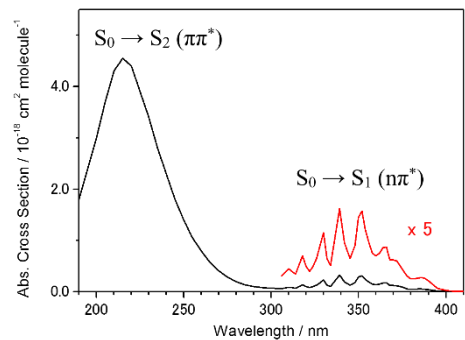


図1. CH_3ONO の紫外吸収スペクトル

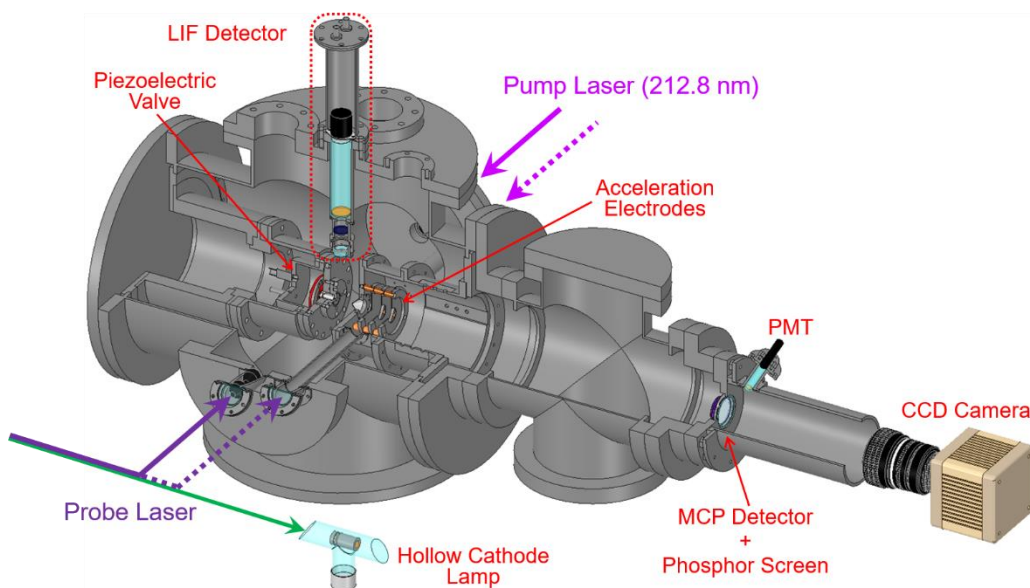


図2. イオンイメージングおよびLIF観測実験装置図

【実験】実験装置を図2に示した。0.5% CH₃ONO/He の気体試料をピエゾバルブで高真空チャンバー内に噴出した。これをスキマーで切り出し、3枚の加速電極系の内部で解離レーザーと検出レーザーを対向方向から照射する(図2 破線矢印)ことで解離生成したNOを状態選別イオン化した。解離レーザーとしてNd:YAGレーザーの第5高調波(212.8 nm)を用いた。生成したイオンをMCP検出器で検出し、蛍光スクリーン上の輝光の分布をCCDカメラで観測することで散乱分布を、輝光強度をPMTで測定することでREMPIスペクトルを測定した。さらに、ノズル先端から7.5 mmだけ離れた位置に解離レーザーと検出レーザーを同軸で照射し(図2 実線矢印)、分子線およびレーザーに対して垂直方向に設置したPMTによって解離生成物のLIF観測を行った。また、検出レーザー光の一部をNeガスが封入されたホローカソードランプに入射し、オプトガルバニックスペクトルを各スペクトルと同時に測定することで、検出レーザー光の波長校正を行った。

【結果】図3にNO($X^2\Pi_{\Omega}; v=1$)のREMPIスペクトルを示した。観測されたオプトガルバニックスペクトルの約80本のピークはそれぞれNeの特定の状態間の共鳴遷移として帰属された。これらのピークを用いて、検出レーザー光を $\pm 0.04 \text{ cm}^{-1}$ の誤差の範囲内で校正した。NO($X^2\Pi_{\Omega}; v=1$)のスペクトルの各ピークは、すべて特定のスピン-軌道状態(Ω)および回転状態(J)に帰属された。REMPIスペクトルのピーク強度から、NOの振動・回転状態分布を決定した。検出レーザー波長を各ピーク波長に固定することで、各内部状態(Ω, v, J)のNOの散乱分布画像の観測を行った。観測画像から、NOの並進エネルギー分布および対生成CH₃Oの内部エネルギー分布を求めた。CH₃Oの内部エネルギー分布をNOの内部エネルギーの関数として表すことで、Huberらが予測した $\pi\pi^*$ 状態のCH₃ONOの解離生成物間の内部状態反相関を定量的に明らかにした。

光解離生成CH₃Oの内部状態分布を決定するために、CH₃OのLIF励起スペクトルの測定を行った。図4に示すように、CH₃Oの回転線が分離したスペクトル構造が観測された。各回転線の帰属を行い、CH₃Oの回転状態分布を求め、全解離生成物の観測結果から、解離生成物が内部状態反相関を示す $\pi\pi^*$ 励起状態CH₃ONOのO-N結合解裂ダイナミクスについて議論する。

【参考文献】

- [1] P. Farmanara, V. Stert, and W. Radloff, *Chem. Phys. Lett.* 303, 521 (1999).
 [2] C. S. Effenhauser, P. Felder, and J. R. Huber, *J. Phys. Chem.* 94, 296 (1990).

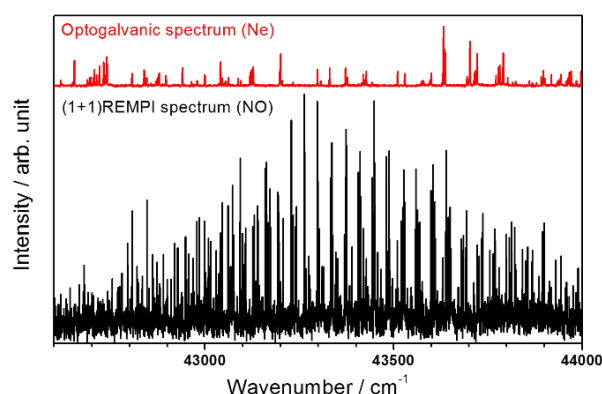


図3. 光解離生成NO($X^2\Pi_{\Omega}; v=1$)の(1+1) REMPIスペクトル(黒)と相対波長校正のためのNeオプトガルバニックスペクトル(赤)

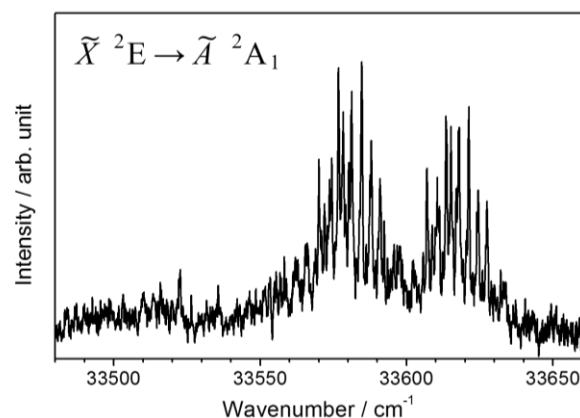


図4. 光解離生成CH₃OのLIF励起スペクトル