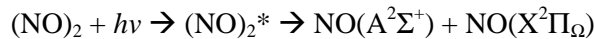


### 3P087 NO 二量体の紫外光解離の実時間観測 励起波長依存性に関する研究

(理研<sup>1</sup>、University of Amsterdam<sup>2</sup>) 坪内雅明<sup>1</sup>、Cornelis A. de Lange<sup>2</sup>、鈴木俊法<sup>1</sup>

【序】本研究は、時間分解光電子画像観測法を NO 二量体紫外光解離、



に適用し、観測された光電子エネルギー分布(PKED)と角度分布(PAD)の時間発展から解離機構を解明することを目的とした。上記解離経路は、223 nm より長い励起波長ではエネルギー的に閉じる。本研究では 200 ~ 235 nm の間で励起波長を掃引し、(NO)<sub>2</sub>\*励起状態の緩和過程における、解離閾値近傍での波長依存性の測定を行った。

【実験】5 % NO/Ar 混合気体を押し圧 3 気圧でチャンバー内に導入し、CW 超音速分子線中に NO 二量体を生成した。1 kHz フェムト秒解離光(200~235 nm)により二量体を励起後、励起二量体(NO)<sub>2</sub>\*及び解離生成物 NO(A<sup>2</sup>Σ<sup>+</sup>)を検出光(300 nm)によりイオン化した。イオン化光照射の遅延時間を変えながら、発生するイオン・光電子強度を測定すると共に、二次元位置敏感型検出器により光電子画像の時間発展を観測した。レーザー相互相関時間は 228 fs であった。

【励起波長依存性】図 1 に、(NO)<sub>2</sub><sup>+</sup>イオン強度減衰の励起波長依存性を示す。200~210 nm の間では、減衰速度が長波長になるに従って遅くなった。213 nm より長波長では、遅延時間ゼロ付近に鋭いスパイクが現れるが、これは励起光と検出光との相互相関時間を反映した、分子線中の NO モノマーの非共鳴イオン化信号に対応する。この非共鳴成分は、波長が長くなるにつれて強く現れるが、これは、(NO)<sub>2</sub>の紫外光吸収断面積が 200 nm 付近を最大として、長波長側で急速に減少することに由来する。

図 1 から得られた減衰時定数 *t* の励起波長依存性を図 2 に白丸(○)で示す。解離速度は波長が長くなるに従って滑らかに減少し、その傾向は NO(A) + NO(X)への解離経路が閉じる 223 nm を跨いでも連続的に続いている。これは、NO(A)を生成する解離経路が主ではなく、NO(X)+NO(X)への解離が優先的に進行していることを示唆している。

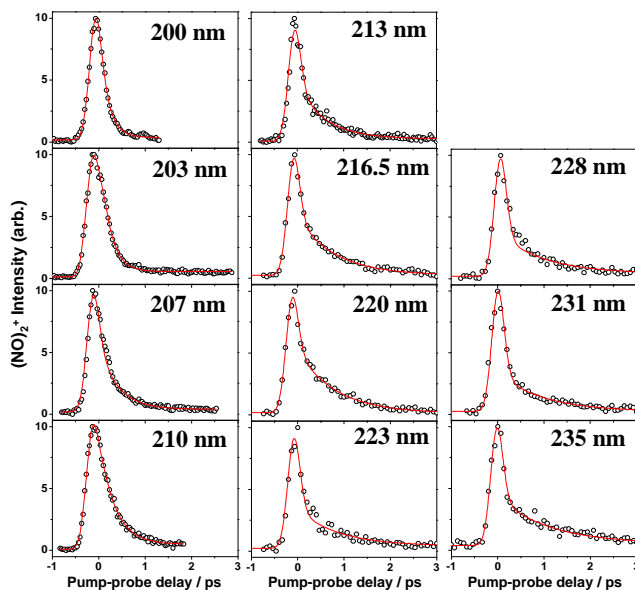


図 1 : (NO)<sub>2</sub><sup>+</sup>イオン強度減衰の励起波長依存性

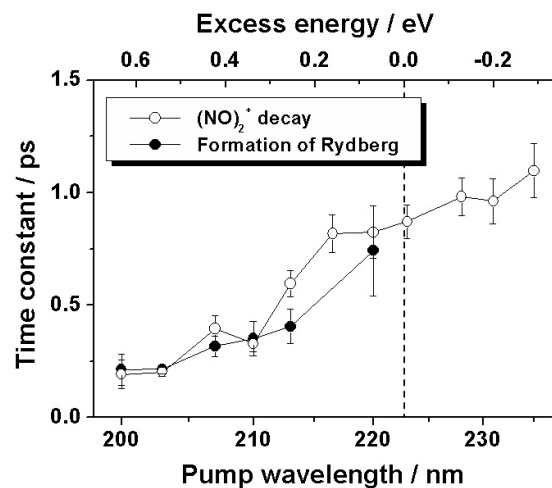


図 2 : 減衰(○)生成(●)時定数の励起波長依存性

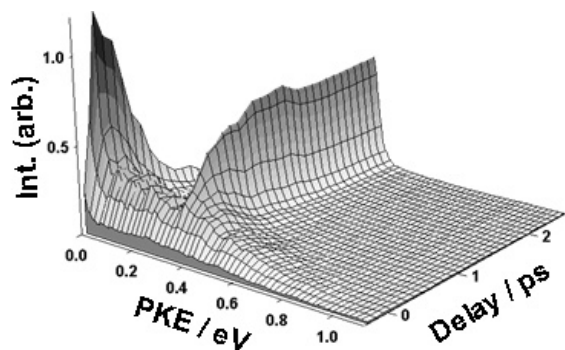


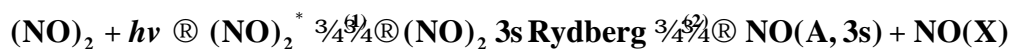
図 3 : PKED の時間発展(207 nm 励起)

【解離ダイナミクス】図 3 に、207 nm 解離光により観測された PKED の時間発展を示す。励起直後には、エネルギーと共に強度が緩やかに減少する分布が現れるが、1 ps 後にはその成分は消え、約 0.35 eV に鋭いピークが出現した。前者は価電子帯からのイオン化、また後者は原子状 Rydberg 軌道からのイオン化で特徴的な構造である。従って PKED の時間変化は、励起直後に占有される  $(NO)_2^*$  の価電子励起状態から、3s Rydberg 状態への遷移を示すと考えられる。

0.35 eV のピークの時間発展を精査すると (図 4 (a)) 1 ps の時間経過の間に、ピーク位置が 15 meV 程度低エネルギー側にシフトし、0.35 eV に漸近している。0.35 eV は、解離生成物 NO(A) から発生する光電子エネルギーの理論値と一致する。一方、励起直後にの 0.36 eV を中心とした比較的幅広い分布は、光励起直後に占有される  $(NO)_2^*$  励起状態から、高速で (<100 fs) 遷移した 3s Rydberg 性を持つ二量体励起状態に由来すると考えられる。従ってこのピークシフトは、3s Rydberg ポテンシャル上での二量体の解離を直接反映していると解釈でき、その時間スケールは 1 ps 程度である。

図 4 (b) に、(a) で見られた Rydberg 成分の積分強度の時間変化を示す。これは、 $320 \pm 50$  fs の時定数を持つ指数関数的立ち上がりで良くフィットされた。図 3 に黒丸 (●) で示した、この Rydberg 成分の立ち上がり時定数は、減衰時定数 (○) とほぼ同様な励起波長依存性を示している。以上の結果から、下記にまとめた NO 二量体の解離機構が導かれた。

- (1) 励起直後の状態  $(NO)_2^*$  からの減衰と、3s Rydberg 成分の立ち上がりは同じ時定数：図 2 中間状態を経由せず、直接 3s Rydberg 性を持つ二量体励起状態へ遷移 ( $320$  fs @ 207 nm)  
 (2) Rydberg 曲面上で、NO(A) と NO(X) へ解離が進行する：図 4 (~ 1 ps @ 207 nm)



【参考文献】

- 1) M. Tsubouchi, C. A. de Lange, and T. Suzuki, *J. Chem. Phys.* **119** (2003) 11728.
- 2) M. Tsubouchi and T. Suzuki, *Chem. Phys. Lett.* **382** (2003) 418.
- 3) M. Tsubouchi, C. A. de Lange, and T. Suzuki, *J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom., in press* (2004).

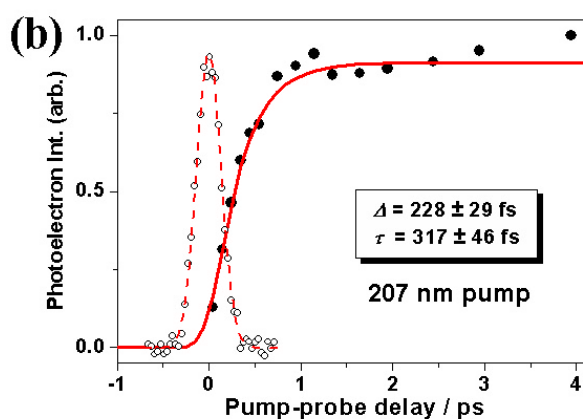
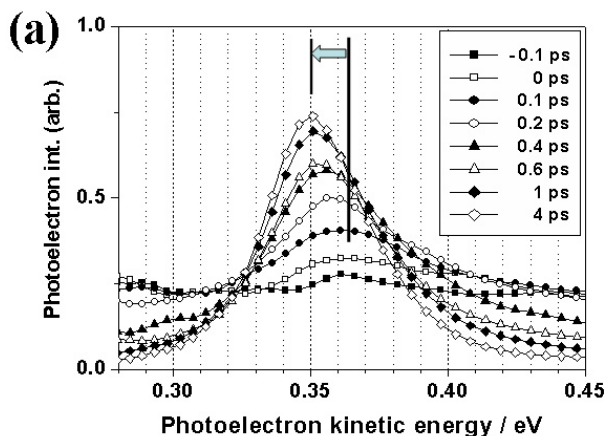


図 4 : (a) PED の時間発展 (b) Rydberg 成分の強度立ち上がり (●) とレーザー相関曲線 (○)