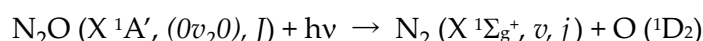


## N<sub>2</sub>O 深紫外吸収における変角振動励起効果 ~吸収断面積の決定~

(理化学研究所)

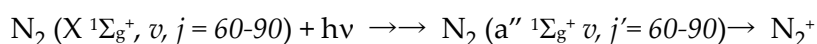
○川俣 大志, 西出 龍弘<sup>†</sup>, 高口 博志, 鈴木 俊法

直線分子 N<sub>2</sub>O は深紫外光 (150-220 nm) の吸収により、窒素分子 N<sub>2</sub> (X <sup>1</sup>Σ<sub>g</sub><sup>+</sup>)と酸素原子 O (<sup>1</sup>D<sub>2</sub>) を生成する。



この吸収帯に関与する電子励起状態 (1<sup>1</sup>A'', 2<sup>1</sup>A')は屈曲構造をとるため、直線構造を持つ基底状態からの遷移強度は、変角振動 (v<sub>2</sub>) 励起により増大する。この遷移強度の変化は大気の窓領域 (190-210 nm) の赤方側で特に顕著であり、振動励起状態と基底状態との吸収強度の差は、成層圏での N<sub>2</sub>O 分子の同位体濃縮において重要な役割を果たしている。変角振動状態からの紫外光吸収断面積 (~205 nm) については、高精度の理論計算が行われているものの [1,2]、定量的には未だ測定されていない。本研究では、高分解能光解離画像観測法を用いて N<sub>2</sub>O の初期変角振動状態を分離した終状態回転分布を決定し、各 (0v<sub>2</sub>0) ホットバンドからの深紫外吸収断面積を求めることを試みた。

実験は、パルスバルブ (5% N<sub>2</sub>O/ Ar, 背圧 1.5 atm) で冷却した分子線中の N<sub>2</sub>O に深紫外光 (~203 nm)を照射し、N<sub>2</sub> 解離生成物の回転準位 (j = 60-90) に共鳴させることにより、1 つのレーザーパルスで解離・検出を同時に行って N<sub>2</sub> 散乱画像を観測した。検出に用いた [2+1] REMPI (共鳴多光子イオン化) では下記の Σ → Σ 遷移の Q 枝を利用したので、解離光の波長範囲を狭く保ったまま (~0.8 nm) N<sub>2</sub> の終状態全てが選別可能になった。



深紫外光を波長掃引し、N<sub>2</sub> 解離生成物の [2+1] REMPI スペクトルを測定することで各回転準位の相対強度すなわち終状態分布を得た。また、内径 1 μm の細孔を束ねたキャピラリーノズルから生成した連続 effusive beam (純 N<sub>2</sub>O, 背圧 ~100 torr) を用いて、内部温度を 300 K に規定した条件下での N<sub>2</sub> 解離生成物 j = 74 の画像を得た。測定した画像にボルツマン分布を仮定し、分子線中に存在する N<sub>2</sub>O の振動温度を評価した。

例として N<sub>2</sub> 解離生成物 j = 82 の測定画像を図 1 に示す。N<sub>2</sub> の並進速度に対応する画像の動径分布には複数の環状構造が観測された。それぞれ

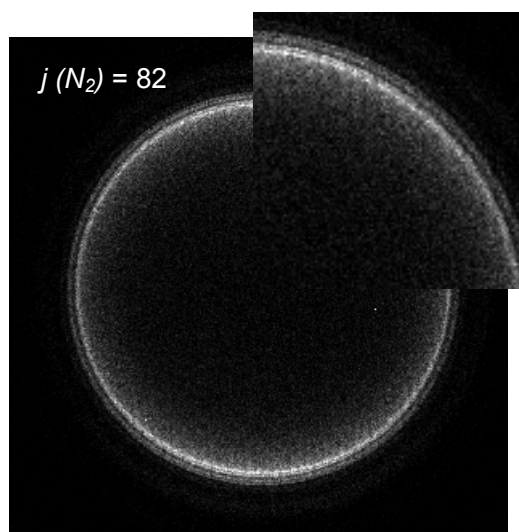


図 1 N<sub>2</sub> 解離生成物 (j = 82) の画像

れの輪は始状態  $N_2O$  (000), (010), (020) からの解離に対応し、実験装置の高分解能化によって親分子の初期変角振動状態からの解離生成物が明瞭に分離されている。 $N_2$  の各回転準位 ( $j = 60-90$ ) に対する同様の画像から、基底状態に対する信号強度比, (010)/(000) および (020)/(000), を得た。この各  $j$  における初期状態ごとの強度比を  $N_2$  の REMPI スペクトルから直接得られた終状態  $j$  分布に適用することで、異なる始状態 ( $0v_20$ ) から生じた  $N_2$  解離分子の終状態回転分布を求めた (図2)。ただし、 $j = 76$  および  $80$  における前期解離を考慮して分布を補正した。初期変角振動が (000)→(020) へと励起されるにつれて、分布のピークは  $j = 74 \rightarrow 76$  へと移動しており、変角振動がより励起された始状態はより回転励起した  $N_2$  分子を生成している。分布から計算される  $N_2$  の平均回転エネルギーは変角振動励起 ( $v_2 = 0 \rightarrow 2$ ) に伴って  $10530$  から  $11380 \text{ cm}^{-1}$  まで増加し、結果として、余剰エネルギーの増加分  $1178 \text{ cm}^{-1}$  の  $72\%$  が回転に分配されていることがわかった。同様に、解離後の回転へのエネルギー分配率も  $0.529$  から  $0.539$  まで大きくなった。また、補正前の(010)からの終状態分布は  $j = 74$  にピークを持つものの、(000)からの分布と比べると高回転準位側にシフトしており、先に Janssen らが不均一六極電場法によって得た、(010)由来の  $N_2$  解離分子だけから測定された REMPI スペクトル [3] の特徴をよく再現している。得られた終状態分布において各 ( $0v_20$ ) ごとに全ての回転準位の強度を足し合わせ、さらに振動温度を考慮することで相対吸収断面積を求めた。吸収断面積は (000)→(010) 励起では約  $6.5$  倍, (000)→(020) 励起では約  $18$  倍増大しており、理論計算からの予測, すなわち前者では  $3-8$  倍, 後者は  $10$  倍程度, と良い一致を示した。結論として、 $N_2O$  の同位体濃縮に関与する深紫外吸収のホットバンドについて、変角振動励起の寄与を初めて実験的に評価した。その結果、南部らの *ab initio* 量子化学計算の予測と矛盾しない結果を得た。

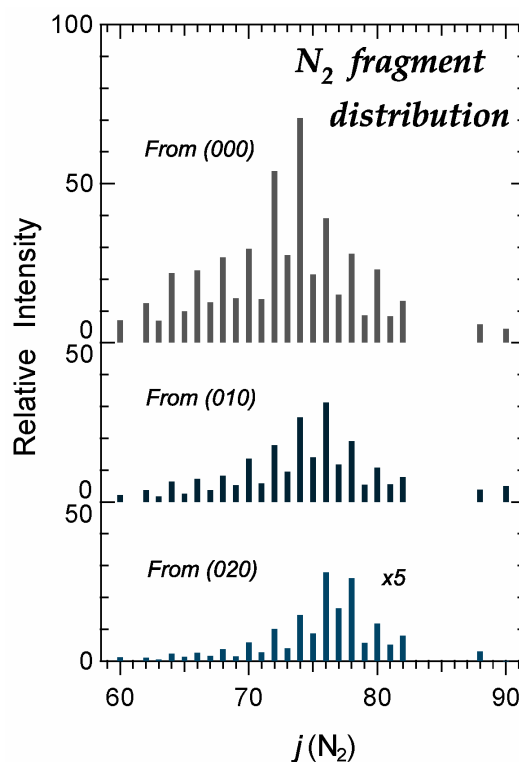


図 2 異なる始状態 ( $0v_20$ ) から解離生成した分子の終状態回転分布 ( $j = 76, 80$  は前期解離を考慮して補正)

† 現 首都大学東京 理学研究科 化学専攻

[1] S. Nanbu and M. S. Johnson, J. Phys. Chem. A 108, 8905 (2004).

[2] M. Daud, G. Balient-Kurti, and A. Brown, J. Chem. Phys. 122, 054305 (2005).

[3] M.H.M. Janssen *et al.* Atomic and Molecular Beams ~The State of the Art 2000~, Springer-Verlag Berlin Heidelberg, p.317 (2001).