

1B4b 複数の手法による振動状態分布決定にもとづく オゾン光解離ダイナミクスの解明

(広島大院理) O碓田真也・渡辺信嗣・山崎勝義

1. はじめに 光解離ダイナミクスを明らかにするためには、生成分子のエネルギー状態分布の情報が不可欠である。本研究では、 $O_3/266\text{ nm}$ 光解離系において生成する $O_2(X^3\Sigma_g^-)$, $6 \leq v \leq 15$ の初期振動状態分布を、2種類の手法[レーザ誘起蛍光(LIF)強度解析および Profile 積分緩和速度解析(IPM)¹]により決定した。

2. 実験 フローセル中(全圧: 50 Torr)の O_3 (9 mTorr)を YAG レーザ 4 倍高調波光(266 nm)により光解離し、 $O_2(X^3\Sigma_g^-)$ を生成した。波長可変レーザを用いて、 $O_2(X^3\Sigma_g^-)$, $6 \leq v \leq 15$ の各振動準位を選択的に励起し、 $B^3\Sigma_u^- - X^3\Sigma_g^-$ 遷移にもとづく LIF を検出した。また、解離レーザと検出レーザの照射時間間隔を連続的に掃引して LIF 強度の経時変化を記録した。

3. 結果および考察 LIF 励起スペクトルの例を図 1 に示す[(a): 0-10 バンド, (b): 0-11 バンド]。LIF 強度解析では、すべての振動準位について同一の回転線 P(3), P(5), R(7), R(9)を励起し、振動バンドごとに Franck-Condon 因子による補正を加えて初期振動状態分布を決定した。一方、速度論的解析では、隣接 2 準位間の LIF 強度の経時変化(図 2)に Profile 積分解析を適用して得られた各準位の相対検出感度から初期振動状態分布を決定した。

本研究で決定した初期振動状態分布を、既報値とともに図 3 に示す($v = 6 - 11$ の総和占有数を等しくなるように描画してある)。Geiser ら²は、光解離で生成した酸素原子 $O(^3P_2)$ を、(2+1) REMPI/TOF-imaging 法により検出している。本研究結果との差の原因として、彼らが、 O_2 の回転励起を考慮に入れていないこと、 $O(^3P_{0,1})$ の結果を考慮していないこと、および親分子温度の相違が考えられる。また、Marcus ら³は、270 nm 光により生成した $O_2(X^3\Sigma_g^-)$ の初期振動状態分布を、位相空間理論計算により決定し、本研究結果と同様の v の増加にともなう単調減少を報告している。また、LIF 強度解析と Profile 積分解析の間の差異については、LIF 強度解析において遷移双極子モーメントの r -centroid 依存性が未補正であることが原因であると考えられる。

【文献】

1. Yamasaki and Watanabe, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **70**, 89 (1997).
2. Geiser et al., *J. Chem. Phys.*, **112**, 1279 (2000).
3. Marcus et al., *J. Chem. Phys.*, **102**, 8887 (1995).

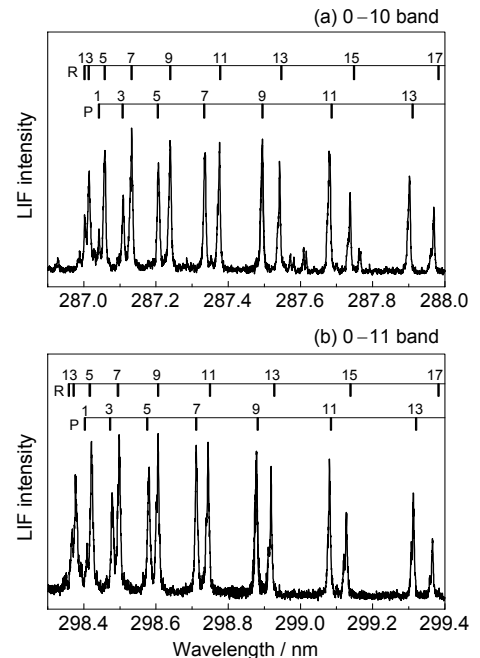


図1. $O_2(B^3\Sigma_u^- - X^3\Sigma_g^-)$ LIF励起スペクトル

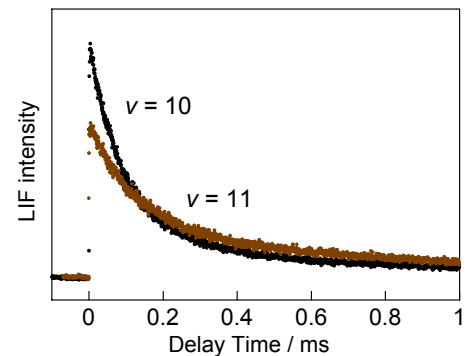


図2. 振動準位($v = 10, 11$)のLIF強度経時変化
全圧(Ar): 50 Torr, O_2 : 5 Torr

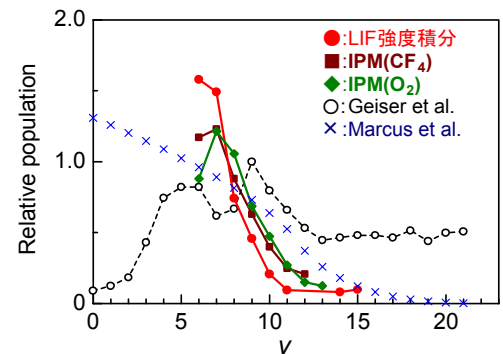


図3. $O_3/266\text{ nm}$ 光解離により生じる $O_2(X^3\Sigma_g^-)$ の初期振動状態分布