

## 対生成物の状態間相関測定によるニトロメタンの紫外光解離機構の解明

(広島大院・理) ○高下 慶典, 花田 拓也, 住田 聖太, 山崎 勝義, 高口 博志

ニトロ基を有する有機化合物は、紫外光領域においていずれも解離性電子状態への遷移である 270 nm 付近の  $\pi^* \leftarrow n$  遷移と、210 nm 付近の  $\pi^* \leftarrow \pi$  遷移による吸収帯を持つ。最も基本的なニトロ化合物であるニトロメタン ( $\text{CH}_3\text{NO}_2$ ) では、これらの遷移に伴い C-N 結合開裂による  $\text{NO}_2$  生成のほか、三体解離により  $\text{NO}$  と  $\text{O}$  が生成する複数の解離経路をもつことが知られている。しかし、これらの競合する各生成経路の詳細な反応機構は未解決である。本研究では、解離機構を敏感に反映する解離生成物の内部状態分布と散乱角度分布を実験的に観測し、得られた結果から、ニトロメタンの詳細な解離機構を解明することを目的とした。解離生成物の内部状態分布と状態ごとの解離の異方性を観測するために、散乱分布画像観測法を用いて、ニトロメタンの光解離生成物の速度分布・角度分布を観測した。また、強い吸収強度を持つ  $\pi^* \leftarrow \pi$  遷移の吸収領域では、560 kJ/mol ( $=h\nu_{214\text{ nm}}$ ) で三体解離する経路がエネルギー的に開かれるため、この波長よりも(a)短波長と(b)長波長の解離光による散乱分布の比較により、解離性中間体生成のダイナミクスの知見が得られる。散乱分布画像観測法では、状態選別して観測した生成物の速度分布から、対生成物の内部状態分布が得られる。これにより、状態選別検出が困難な解離性電子励起状態にある対生成物の内部状態分布を観測することができる。(a)と(b)の波長領域で異なる解離機構を解明するために、それぞれの領域の解離光を用いて生成物の散乱画像観測を行った。

0.5%  $\text{CH}_3\text{NO}_2$  / He 試料を用いて、パルスバルブによってニトロメタンの超音速分子線を発生させた。この超音速分子線に解離光を照射し、ニトロメタンを解離させた。(a)の実験では YAG レーザーの第五高調波 (213 nm) を、(b)の実験では色素レーザーの第二高調波 (226 nm) を解離光としてそれぞれ照射した。解離生成物である  $\text{CH}_3$  および  $\text{NO}(X^2\Pi)$ 、 $\text{O}(^3P_{J=2,1,0})$  を、それぞれのイオン化光の波長を選択することで振動・回転・スピン軌道状態を選別し、MCP 検出器上で二次元射影された散乱分布画像を得た。

(a)(解離光: 213 nm)の条件でニトロメタンを解離させ、生成した  $\text{CH}_3$  に 333 nm の紫外レーザー光を照射し、 $3p$  Rydberg 状態の  $0_0^0$  バンドの Q 枝を経由した (2+1) 共鳴多光子イオン化法を用いて、その散乱分布画像 (図1) を得た。散乱分布画像から得られた並進エネルギー分布には、並進エネルギーが約 4 kJ/mol のシャープな成分と、平均並進エネルギー約 40 kJ/mol の半値全幅約 60 kJ/mol を持つブロードな成分がみられた。この二成分分布は、193 nm の解離光を用いた飛行時間型一次元並進エネルギー測定法によって、Houston ら [1] と Butler ら [2] が観測した  $\text{CH}_3$  並進エネルギー分布にも見られている。Houston らは、この二つ

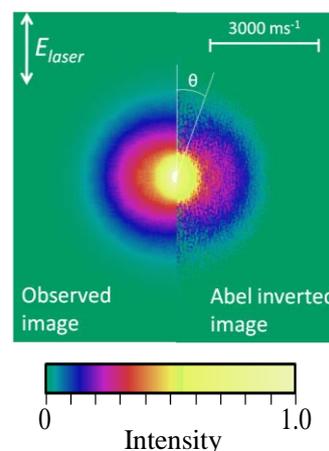


図1  $\text{CH}_3\text{NO}_2$  の 213 nm 光解離により生成した  $\text{CH}_3$  の散乱分布画像 (左) と三次元断層像 (右)

の成分が、低い電子励起状態 $\text{NO}_2^*$ と、高い電子励起状態 $\text{NO}_2^{**}$ の生成に対応する、と解釈している。本測定で得られた $\text{CH}_3(v=0)$ と、対生成された $\text{NO}_2$ の内部エネルギー分布(図2)から、 $\text{NO}_2^*$ の平均内部エネルギーは250 kJ/mol、 $\text{NO}_2^{**}$ の内部エネルギーは298 kJ/molであることが分かった。これは、電子エネルギー130 – 180 kJ/mol ( $\lambda = 920 - 660$  nm) を持つ三つの $\text{NO}_2$ 電子励起状態( $1^2A_2$ 、 $1^2B_2$ 、 $1^2B_1$ )よりもさらに~100 kJ/mol以上エネルギーが大きい。このことは、213 nm紫外光吸収に伴うC-N解離直後には、複数の電子励起状態の高振動励起状態の $\text{NO}_2$ が生成していることを示している。250 kJ/molと298 kJ/molにピークを持つ二成分はそれぞれ負と正の異方性を持つ角度分布(図3)を示しており、異なる電子励起状態の $\text{NO}_2^*$ 、 $\text{NO}_2^{**}$ 生成を裏付けている。

(b)では226 nmの紫外レーザー光でニトロメタンを解離させ、生成した $\text{O}^3P_{J=2,1,0}$ を同一レーザーパルス内で(2+1)共鳴多光子イオン化法によって状態選別して、散乱分布画像(図4)を観測した。この解離光では一光子三体解離による $\text{O}^3P$ はエネルギー的に生成しないことから、(a)の実験結果を合わせると、これは解離生成直後の電子励起状態の $\text{NO}_2$ が同一レーザーパルスを吸収して解離した $\text{O}^3P$ の散乱分布である。散乱分布画像から得られた速度分布(図5)は、いずれのスピ軌道状態でも、平均速度が1900 m/sと4300 m/sの角度分布の異なる二成分から構成されていた。この分布は、C-N解離直後に生成した $\text{NO}_2$ が、異なる二つの電子励起状態であることを示唆している。しかし、この解離光では、(a)で観測された $\text{NO}_2^{**}$ (シャープなピーク)はエネルギー的に生成しない。ここで見られた二成分は、(b)の $\text{NO}_2^*$ 分布(ブロードなピーク)に異なる二つの電子励起状態が含まれていることを示している。

## 参考文献

- [1] D. B. Moss, K. A. Trentelman, and P. L. Houston, *J. Chem. Phys.* **96**, 237 (1992)
- [2] L. J. Butler, D. Krajanovich, Y. T. Lee, G. Ondrey, and R. Bersohn, *J. Chem. Phys.* **79**, 1708 (1983)

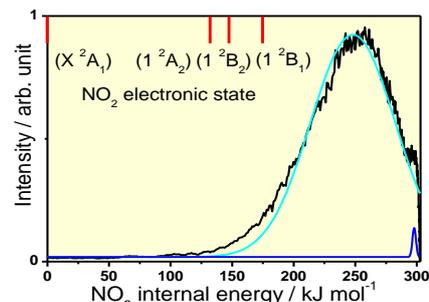


図2  $\text{CH}_3\text{NO}_2$ の213 nm光解離により、 $\text{CH}_3(v=0)$ と対生成した $\text{NO}_2$ の内部エネルギー分布

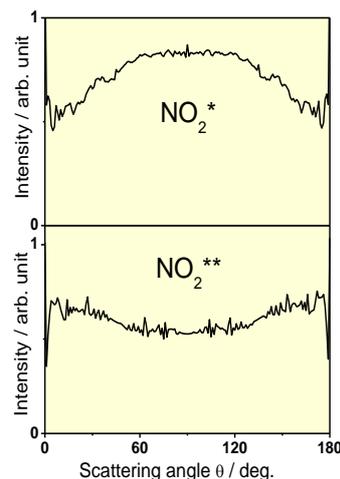


図3  $\text{CH}_3\text{NO}_2$ の213 nm光解離により、 $\text{CH}_3(v=0)$ と対生成した $\text{NO}_2$ の状態選別散乱角度分布

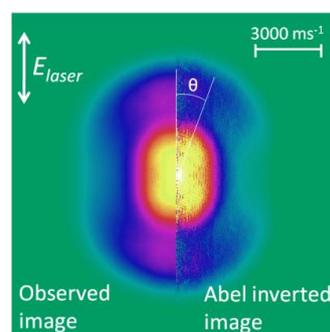


図4  $\text{CH}_3\text{NO}_2$ の226 nm光解離により生成した $\text{O}^3P_2$ の散乱分布画像(左)と三次元断層像(右)

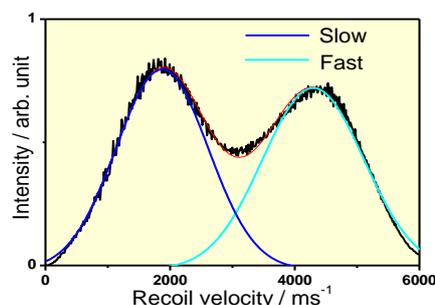


図5  $\text{CH}_3\text{NO}_2$ の226 nm光解離により生成した $\text{O}^3P_2$ の速度分布