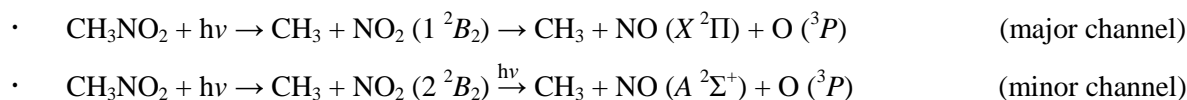


ニトロメタンの紫外光解離反応における三体解離経路の検証

(広島大院・理) 高下 慶典, 益本 修, 山崎 勝義, 高口 博志

ニトロメタン(CH_3NO_2)は紫外光領域の 200 nm 付近に強い解離性の吸収帯($\epsilon \sim 5000 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$)を持つ。この吸収帯は NO_2 基に局在化した光吸収であるため、最も基本的なニトロ化合物であるニトロメタンの光解離ダイナミクスの解明は、ニトロ化合物(R-NO_2)全体の光化学過程の理解の基礎となる。ニトロメタンは紫外光吸収に伴い、初期解離過程として C-N 結合開裂による NO_2 を生成し、この NO_2 は化学発光のほか、二次解離により NO と O が生成する段階的な三体解離経路をもつことが知られている。193 nm 光解離・飛行時間型一次元並進エネルギー測定法を用いたニトロメタンの紫外光解離に関する研究[1]では、三体解離機構として電子励起状態の NO_2 が関与する以下の二つの反応機構が挙げられている。



major channel では紫外光吸収による C-N 結合開裂の後、 $\text{NO}_2(1^2B_2)$ が単分子解離し、 $\text{NO}(X^2\Pi)$ と $\text{O}(^3P)$ が生成する。一方、minor channel は生成 $\text{NO}_2(2^2B_2)$ がさらに一光子吸収し、 $\text{NO}(A^2\Sigma^+)$ と $\text{O}(^3P)$ に解離する二次光解離機構である。しかし、これら NO_2 の初期振電状態や C-N、N-O 二つの結合解離過程の詳細は未確定である。

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観測し、得られた結果から、ニトロメタンの三体解離機構を詳細に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散乱の異方性を得るために、ニトロメタンの光解離生成物(CH_3 , NO , O)に共鳴多光子イオン化法(REMPI)を用いた量子状態選別と、散乱分布画像観測法を適用し、散乱速度分布・角度分布を観測した。速度分布からは解離生成物の並進エネルギーと、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 NO_2 の内部状態分布を観測することができる。角度分布からは各フラグメントの起源が同定でき、解離機構解明への知見を与える。

0.5% $\text{CH}_3\text{NO}_2/\text{He}$ 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(213 nm; Nd:YAG レーザーの第五高調波)を照射し、ニトロメタンを解離させた。解離生成物である CH_3 および $\text{NO}(X^2\Pi, v=0)$ 、 $\text{O}(^3P_{J=2,1,0})$ を、それぞれ REMPI により状態選別イオン化し、MCP 検出器上で二次元射影された散乱分布画像を得た。

(1) CH_3 散乱分布測定

生成した 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) REMPI を用いて、その散乱分布画像 (図1) を得た。散乱分布画像が

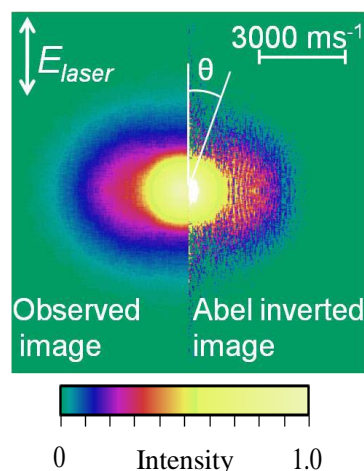


図1 CH_3NO_2 の 213 nm 光解離反応により生成した $\text{CH}_3(v=0)$ の散乱分布画像 (左) と三次元断層像 (右)

ら得られた角度分布は低速成分が等方性、高速成分は負の異方性を示していた。並進エネルギー分布には、平均並進エネルギーが約4 kJ/molのシャープな成分と、約30 kJ/molのブロードな成分がみられた (図2(a))。この二成分分布は、193 nmの解離光を用いたHoustonら[1]のCH₃並進エネルギー分布でも観測されている。Houstonらは、この二つの成分が初期過程C-N解離後のNO₂ (2 ²B₂)とNO₂ (1 ²B₂)の生成に対応する、と解釈している。CH₃の回転励起状態 (図2(b)) 及び振動励起状態 (図2(c)) の速度分布では、高速成分に対する低速成分の比が小さくなっていった。

(2) NO散乱分布測定

生成したNO(X ²Π_{3/2}, v=0)に226 nmの紫外レーザー光を照射し、A ²Σ⁺状態を経由した(1+1)REMPIを用いて、その散乱分布画像を得た。REMPIスペクトルから得たBoltzmannプロットにより、平均内部エネルギーが3 kJ/molであることを得た。散乱分布画像から得られた速度分布 (図3) は低速一成分分布であった。また、角度分布は等方的であった。

(3) O原子散乱分布測定

生成したO(³P₂)に226 nmの紫外レーザー光を照射し、(2+1)REMPIを用いて、その散乱分布画像を得た。散乱分布画像から得られた速度分布 (図4) はNOと同様に低速一成分分布であり、平均並進エネルギーは5.8 kJ/molであった。また、角度分布は等方的であった。

CH₃(v=0)の低速ピークが三体解離するときの余剰エネルギーは11 kJ/molであり、測定したNO、O原子の並進・内部エネルギーの和と一致する。状態依存性分布より、余剰エネルギーがCH₃の内部エネルギーに分配された場合に、この経路が開かれないことは、余剰エネルギーが限られたものであることを示している。さらに、低速CH₃、NO及びOの角度分布は等方的である。以上のことは、これまで二光子解離経路と帰属されていた低速成分が、協奏的にC-N、N-O結合の解離が起こる一光子三体解離反応: CH₃NO₂ + hν → CH₃ + NO (X ²Π) + O (³P)であることを示唆している。

参考文献

- [1] D. B. Moss, K. A. Trentelman, and P. L. Houston, *J. Chem. Phys.* **96**, 237 (1992)

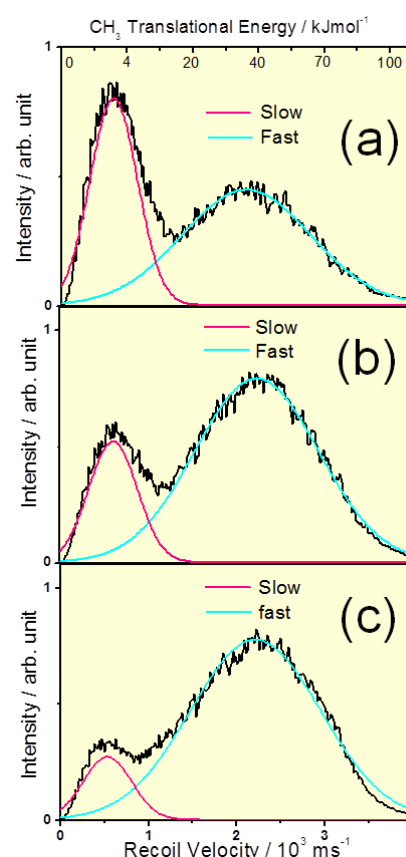


図2 生成 CH₃ の状態選別速度分布 (a) v=0, low J (b) v=0, high J (c) v₂=1, low J

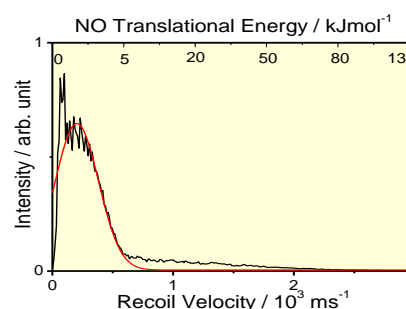


図3 生成 NO(X ²Π_{3/2}, v=0) の速度分布

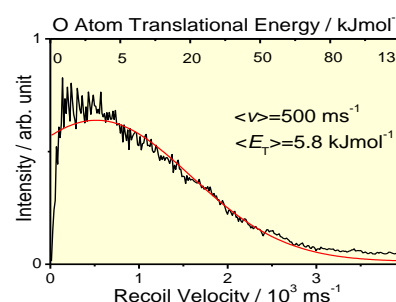


図4 生成 O(³P₂) の速度分布