

散乱分布測定による CH_3ONO の光解離反応経路の探索

(広島大院・理) ○益本 修, 高下 慶典, 山崎 勝義, 高口 博志

亜硝酸メチル(CH_3ONO)は、紫外光領域において $\text{S}_0 \rightarrow \text{S}_2 (\pi-\pi^*)$ 遷移に帰属される 210 nm を中心とする強い吸収帯と、 $\text{S}_0 \rightarrow \text{S}_1 (n-\pi^*)$ 遷移に帰属される 300-380 nm のわずかに振動構造を持った弱い吸収帯を持つ。いずれの波長領域も光吸収に伴い O-N 結合が開裂して、効率よく CH_3O ラジカルと NO が生成することが知られている。 CH_3ONO の光化学については、これまで $\text{S}_0 \rightarrow \text{S}_1$ 遷移の光解離反応の研究が数多く行われてきた。300-380 nm 領域の解離反応でエネルギー的に可能な生成経路は、初期解離過程として O-N 結合が開裂する経路のほか、C-O 結合開裂経路、 $\text{CH}_3 + \text{O} + \text{NO}$ を同時生成する三体解離経路が考えられる。2次解離経路を含む過程としては、生成した CH_3O の C-O 結合が開裂する経路と生成した NO_2 の N-O 結合が開裂する経路もエネルギー的に許容である。しかし、これまで O-N 結合開裂経路の報告例しかなく、他の生成経路の存在は明らかにされていない。一方で、 $\text{S}_0 \rightarrow \text{S}_2$ 遷移は $\text{S}_0 \rightarrow \text{S}_1$ 遷移よりも余剰エネルギーが大きく、吸収強度が大きいため、O-N 結合開裂経路以外の解離過程も起こると期待されるが、研究例は少なく、未解決である。本研究では、 $\text{S}_0 \rightarrow \text{S}_2$ 遷移のピーク付近の 213 nm の解離光を使用することで、 CH_3ONO の紫外光吸収に伴う解離メカニズムの詳細な解明を目的とした。光解離生成物の共鳴多光子イオン化法 (REMPI) による量子状態を選別した散乱法と画像観測法を組み合わせた実験を行い(図 1)、対生成物の状態間相関を利用することにより光解離反応経路の探索を行った。

CH_3ONO は試薬として市販されていないため、酸触媒の脱水反応による合成 ($\text{CH}_3\text{OH} + \text{NaONO} \rightarrow \text{CH}_3\text{ONO} + \text{NaOH}$) を行った。紫外吸収スペクトルで純度を確認した後に CH_3ONO をヘリウムで濃度 1% に希釈して実験を行った。

押し圧 2 気圧に加圧した試料気体からパルスバルブによって亜硝酸メチルの超音速分子線を発生させた。発生した超音速分子線を直径 0.8 mm のスキマーで切り出し、加速電極のリペラー電極を通過させた後に YAG レーザーの第 5 高調波である 213 nm の紫外光を照射し、 CH_3ONO を解離させた。約 20 ns の遅延時間後に解離生成物に対する紫外光レーザーを照射し、状態を選別してイオン化した。イオン化した解離生成物を電極により加速させ、TOF 法により質量選別した。生成物の散乱分布を MCP 検出器で検出し、散乱分布画像を観測した。以前の研究より主要生

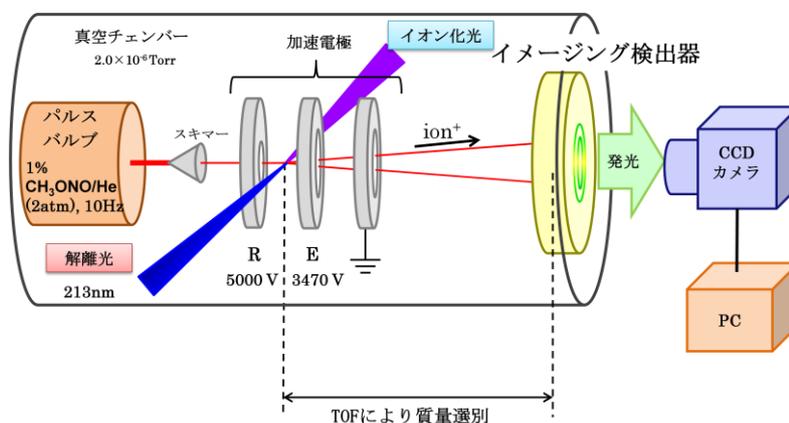


図 1. 光解離散乱分布観測装置概略図

成物として報告されていた、 CH_3O と $\text{NO}(X^2\Pi)$ だけではなく、 $\text{CH}_3(v=0)$ と $\text{O}(^3P_2)$ 原子の生成が観測された。観測した散乱分布画像は、逆アーベル変換法を用いて三次元の断層像として解析を行った。

(1) NO : $A^2\Sigma^+ - X^2\Pi$ 遷移を経由する (1+1)REMPI を用いて、 $v=0,1$ に生成される NO の散乱分布画像 (図 2) を観測した。測定画像には、2つの速度成分が見られた。角度分布はいずれも正の異方性を示した。

(2) CH_3O : $\tilde{A}^2A_1 - \tilde{X}^2E$ 遷移に対応した 308 nm の紫外光レーザーを照射し、散乱分布画像 (図 3) を観測した。散乱画像には単一の速度成分のみが見られ、角度分布は正の異方性を示した。

(3) CH_3 : 0_0^0 バンドの Q 枝に共鳴する 333 nm の紫外光レーザーを照射し、 $3p$ Rydberg 状態を経由する (2+1)REMPI を用いて、 $v=0$ に生成される CH_3 の散乱分布画像を観測した。速度分布は約 $150\text{--}7000 \text{ ms}^{-1}$ の広い速度幅を持っており、等方的な角度分布を示した。

(4) $\text{O}(^3P_2)$: 226 nm の紫外光レーザーを照射し、(2+1)REMPI を用いて、散乱分布画像を観測した。速度分布は約 $80\text{--}7500 \text{ ms}^{-1}$ の広い速度幅を持っており、角度分布は正の異方性を示した。

NO の速い成分の運動量と CH_3O の運動量は約 $86000 \text{ ms}^{-1}\text{amu}$ で一致していた。運動量保存則や異方性が類似していることから、 NO の速い成分と CH_3O は対生成物であることが示唆された。また、 NO に見られる遅い成分が CH_3O に存在しないことや $\text{CH}_3(v=0)$ と $\text{O}(^3P_2)$ 原子の検出されたことにより、生成した CH_3O の C-O 結合が開裂する経路や三体解離経路が存在する可能性が示唆された。

以上より、 CH_3ONO の光解離反応は、これまでに示唆された O-N 結合開裂経路だけではなく C-O 結合開裂経路や三体解離経路、2 次解離経路などの複数の反応経路がそれぞれ競合する反応機構を持つ複雑な反応系であることが明らかにされた。

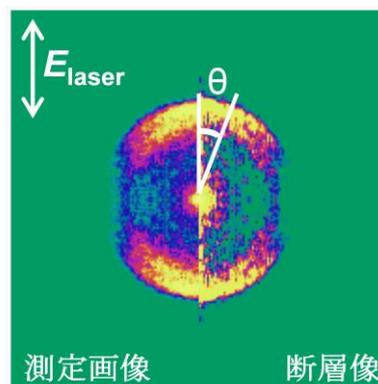


図 2. CH_3ONO の 213nm 光解離によって生成した NO の散乱分布画像(左)と三次元断層像(右)

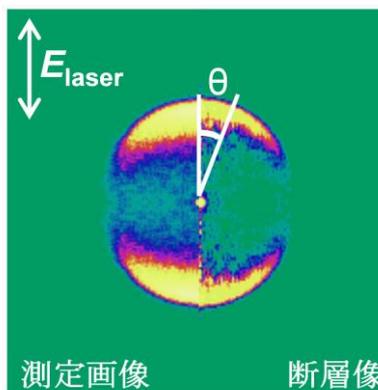


図 3. CH_3ONO の 213nm 光解離によって生成した CH_3O の散乱分布画像(左)と三次元断層像(右)

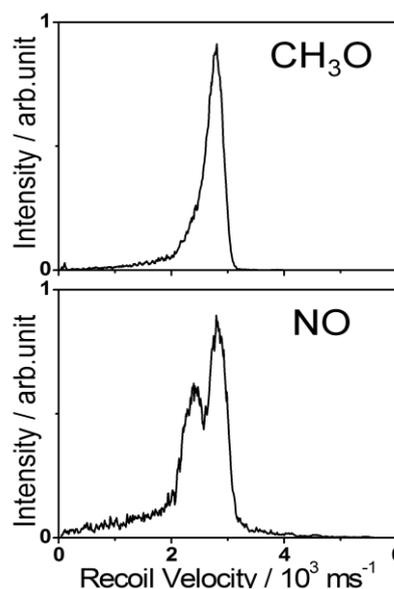


図 4. CH_3ONO の 213nm 光解離によって生成した CH_3O (上)と NO (下)の速度分布