

Elucidation of the O-N bond cleavage pathway of CH_3ONO
by product state correlation

(Hiroshima Univ.) ○Shu Masumoto, Yasunori Kohge, Katsuyoshi Yamasaki, Hiroshi Kohguchi

亜硝酸メチル(CH_3ONO)は、紫外光領域において $S_0 \rightarrow S_2(\pi-\pi^*)$ 遷移に帰属される 210 nm を中心とする強い吸収帯を持つ。これまでの研究例として、248 nm 光解離実験により CH_3ONO の O-N 結合が開裂して CH_3O ラジカルと $\text{NO}(v=0 \sim 2)$ が生成すると報告され[1]、この O-N 結合開裂経路が主要経路として知られている。一方で我々はこれまでに、 $S_0 \rightarrow S_2$ 遷移のピーク付近の 213 nm 光解離実験を行い、解離生成物として CH_3O と NO 以外に CH_3 及び O 原子を検出し、複数の解離経路が競合した反応系であることを明らかにした。しかしながら、各解離生成物の生成メカニズムの詳細は未解明のままである。本研究では、生成物の状態間相関を利用することにより、主要経路の生成物である NO の生成メカニズムの解明を目的とした。 NO の終状態分布及び状態選別した散乱分布を測定することにより、 NO 放出のエネルギー分配が決定できる。また、状態選別した散乱分布から得られる並進エネルギー分布にエネルギー保存則及び運動量保存則を適用することにより、対生成物である CH_3O の内部エネルギー分布が得られる。これらの動力的測定から、2次解離過程を含めた各解離生成物の詳細な生成メカニズムが解明されると期待される。

YAG レーザーの第五高調波 (213 nm) を解離光として、光解離 pump-probe 実験を行った。押し圧 2 気圧の 0.5 % $\text{CH}_3\text{ONO} / \text{He}$ 気体試料をパルスバルブによって真空チェンバー ($\sim 10^{-8}$ Torr) 内に噴出し、超音速分子線を発生させた。発生した超音速分子線に解離光を照射し、 CH_3ONO を解離させた。約 20 ns の遅延時間後に、生成した NO に対して紫外レーザー光を照射し、 $A^2\Sigma^+, v$ 状態を経由した(1+1)共鳴多光子イオン化(REMPI)法を用いて、状態選別イオン化して MCP 検出器により検出した。紫外光レーザーの波長を掃引することにより REMPI スペクトルを測定した。また、得られたスペクトルの回転線に波長を固定して、画像観測法により、単一量子状態の散乱分布を測定した。

(1) NO の終状態分布

生成した NO の $A^2\Sigma^+, v' \leftarrow X^2\Pi, v''$ 遷移の $0 \leftarrow 1, 2, 3$ band に対応した紫外光 (218 ~ 257 nm) を用いて振動状態 $v = 0 \sim 3$ の NO の REMPI スペクトル(図 1)を測定した。各振動状態に生成した NO は高回転励起しており、回転スペクトルはガウス型の分布を示した。振動状態 $v = 1$ の NO の回転状態分布 $N(J)$ (図 2)は、おおよそ $J = 70.5$ まで高回転励起していた。フィッティング関数

$$N(J) = \text{const} \times \exp \left[\frac{-(J - J_{\text{center}})^2}{(\Delta J/2)^2} \right]$$

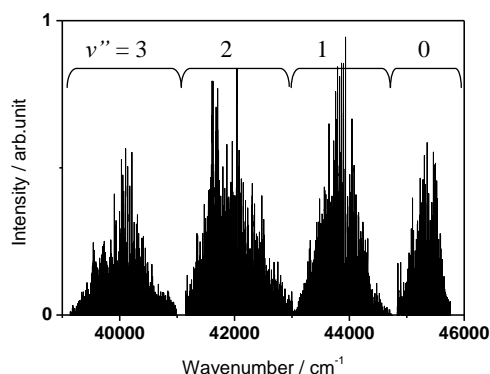


図 1. CH_3ONO の 213 nm 光解離反応により生成した $\text{NO}(v''=0 \sim 3)$ の REMPI スペクトル

を用いると、 $\text{NO}(v=1)$ の終状態回転分布は、中心の回転線の値 $J_{center} = 55.5$ 及び回転分布幅 $\Delta J = 21$ 、平均の内部エネルギー $\langle E_{int}(\text{NO}_{v=1}) \rangle = 87.8 \text{ kJmol}^{-1}$ と見積もられた。 $v=0, 2$ の振動状態でも同様にシミュレーションを行った(表 1)。いずれの振動状態も、回転エネルギーが振動エネルギーよりも $20 \sim 40 \text{ kJmol}^{-1}$ 多く分配されていた。

(2) NO の散乱分布

生成した NO の各振動状態の中心の回転線に波長を固定($v=0: 220.48 \text{ nm}$, $v=1: 227.62 \text{ nm}$, $v=2: 237.85 \text{ nm}$)し、散乱分布を測定した(図 3)。各振動・回転状態の散乱分布は、正の異方性パラメーター($\beta \approx 1.4$)を持つ同様のリング状分布を示した。また、散乱分布画像から得られた並進エネルギー分布は、振動状態によらず一定(142 kJmol^{-1})だった(図 4)。この結果は、生成物 NO と CH_3O ラジカルの内部エネルギー分配が反相関の関係にあることを示している。

以上の結果を表 1 にまとめた。 NO の高回転励起は、 O-N 結合が CH_3O 部分に余剰エネルギーが再分配されるよりも速く開裂していることを反映している。つまり、 S_0 状態の $\text{CH}_3\text{O-N-O}$ の屈曲構造を保持したまま $S_0 \rightarrow S_2$ 遷移直後のフランク=コンドン領域で CH_3O 及び NO の内部エネルギー分配が決定しており、内部エネルギーの再分配が解離領域で起こらずに O-N 結合が解離しているということを示唆している。これは、高回転励起した NO の異方性を持つリング状の散乱分布、つまり狭い内部エネルギー分布をもった対生成物 CH_3O の生成からも支持される。

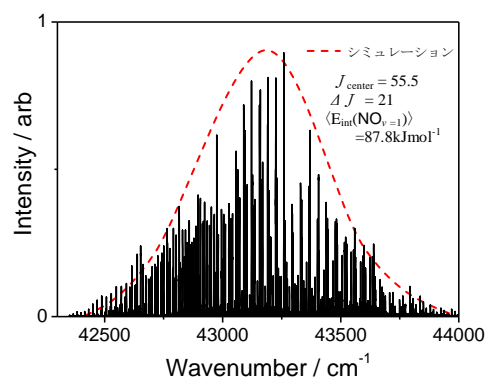


図 2. CH_3ONO の 213nm 光解離反応により生成した $\text{NO}(v=1)$ の回転状態分布

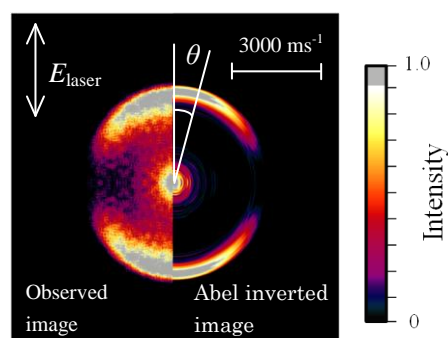


図 3. CH_3ONO の 213 nm 光解離反応により生成した $\text{NO}(v=1)$ 散乱分布画像(左)と三次元断面層像(右)

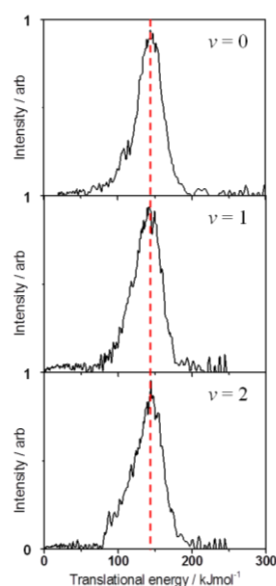


図 4. 各振動状態の NO の並進エネルギー分布

表 1. $\text{CH}_3\text{ONO} + h\nu_{213\text{nm}} \rightarrow \text{NO}(v,J) + \text{CH}_3\text{O}$ 反応の全エネルギー分配 ($E_{avl} = 389.4 \text{ kJmol}^{-1}$)

NO	$E_{vib}(\text{NO})$	J_{center}	ΔJ	$E_{rot}(\text{NO})$	$\langle E_{int}(\text{NO}) \rangle$	$\langle E_{trans}(\text{CM}) \rangle$	$E_{int}(\text{CH}_3\text{O})$
$v=0$	0	44.5	15	43.2	43.2	280	66.8
$v=1$	22.4	55.5	21	65.4	87.8	280	18.2
$v=2$	44.5	52.5	27	62.4	106.9	280	3.1