

## ArF レーザー励起による気相メチルアニソールの解離ダイナミクス

(青学院・理工) ○神永 匠, 高山 俊郎, 磯崎 輔, 鈴木 正

Photodissociation dynamics of methylanisole in the gas phase with ArF laser excitation  
(Aoyama Gakuin Univ.) ○Takumi Kaminaga, Toshiro Takayama, Tasuku Isozaki, Tadashi Suzuki

【序】 気相芳香族分子は真空紫外レーザー励起により光解離反応を起こすことが知られている。その反応機構として直接解離、前期解離、及びホット分子機構が報告されている。ホット分子とは電子基底状態の高振動励起状態にある分子であり、2000 ~ 4000 K という高い振動温度を有する [1]。基本的な芳香族分子であるトルエンやアニソールについて 193 nm 又は 248 nm 励起による光反応の研究が報告されている。トルエンはホット分子機構でベンジルラジカルを生成し [2]、アニソールは前期解離でフェノキシラジカルを生成する [3]。メチルアニソール (MA) はメチル基とメキシ基の両方の置換基を有する分子であり (Fig.1)、励起状態のポテンシャル曲面と反応チャンネルを詳細に検討するのに適した分子と考えられる。そこで、本研究では MA の 3 つの異性体の光反応を調べ、その反応機構を解明することを目的とした。

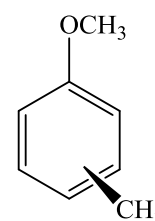


Fig.1 メチルアニソール.

【実験】 過渡吸収スペクトルの測定には励起光源として ArF エキシマーレーザーを用いた。また Xe ランプを検出光として用い、励起光に垂直に試料を封入したセルに照射した。試料蒸気は真空にしたセルの中に封入した。

量子化学計算は Gaussian 09 を用いて分子の基底状態の構造最適化と振動数計算を行った。

【結果と考察】 気相 *p*-MA の 193 nm レーザー照射後 100 ns の過渡吸収スペクトルと、極大吸収波長である 240 nm における過渡吸収強度の時間変化を示す (Fig.2)。吸収はレーザーパルス内に立ち上がり、観測した時間内で減衰は見られなかった。このことから過渡種は非常に短い時間内で生成し、 $\mu\text{s}$  以上の長い寿命をもつことがわかった。この過渡種は、芳香環に直接結合しているメチル基の水素原子が解離して生成した *p*-メキシベンジルラジカルか、メキシ基のメチル基が解離して生成した *p*-メチルフェノキシラジカルのどちらかと考えられる。メチルラジカルは 216 nm に強い吸収帯を有することが報告されている [4]。しかしスペクトル中にメチルラジカルに起因する吸収帯は観測されなかった。また、凝縮相において、*p*-MA の光分解で *p*-メキシベンジルラジカルが生成することが報告されている [5]。以上のことから Fig.2 で観測された過渡種は *p*-メキシベンジルラジカルであると考えられる。

レーザー照射後 100 ns 後の 250 nm における過渡吸収強度の窒素圧力依存性を Fig.3 に示す。窒素の圧力の上昇とともに、*p*-メキシベンジルラジカルの生成量が減少することがわかった。これは *p*-メキ

シベンジルラジカルの生成にホット分子が関与していることを示している。全圧 700 Torr における窒素分子とホット分子との衝突頻度は  $1.2 \times 10^{10} \text{ [s}^{-1}\text{]}$  と見積もった。過渡吸収法によって得られたベンジルラジカルの生成速度定数は  $1.4 \times 10^8 \text{ [s}^{-1}\text{]}$  である。したがって、窒素の分圧を高くするとホット分子との衝突頻度が増加し、V-T エネルギー移動によってホットな *p*-MA 分子は冷却され、その結果 *p*-メトキシベンジルラジカルの生成が減少すると考えられる。しかし、ホットな *p*-MA 由来の吸収スペクトルは観測できなかった。

過渡吸収強度のレーザー光強度依存性を測定

したところ *p*-MA は 193 nm の光子を 2 光子吸収し、ホット分子機構で解離反応が進行することがわかった。量子化学計算によって 51 個の基準振動の振動数を求め、振動温度計算を行い 3800 K と見積もった。

RRKM 理論を用いて MA の解離速度定数を見積もった。状態と状態密度の計算は古典振動子に零点振動エネルギーを考慮に入れた半経験的な Whitten-Rabinovitch の方法を用いて計算した。193 nm 光子を 2 光子吸収した時の *p*-MA の解離速度定数を求めたところ、 $2.0 \times 10^8 \text{ [s}^{-1}\text{]}$  であった。*o*-, *m*-MA についても同様に計算を行ったところほぼ同じ値が得られた。これは *p*-MA の過渡吸収測定で得た  $1.4 \times 10^8 \text{ [s}^{-1}\text{]}$  に近い値であった。このことから、*p*-MA の光反応はホット分子機構で *p*-メトキシベンジルラジカルを生成することを支持している。メチル基における水素原子の解離エネルギー、及びメトキシ基におけるメチル基の解離エネルギーは、それぞれ 370 [kJ/mol]、267 [kJ/mol] である。解離反応機構を理解する為にはポテンシャルエネルギー曲面に関する知見が必要である。

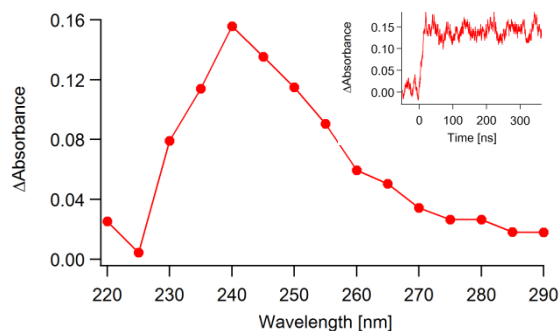


Fig.2 レーザー照射後 100 ns 後の *p*-MA の過渡吸収スペクトル. Inset : 240 nm における *p*-MA の過渡吸収強度の時間変化.

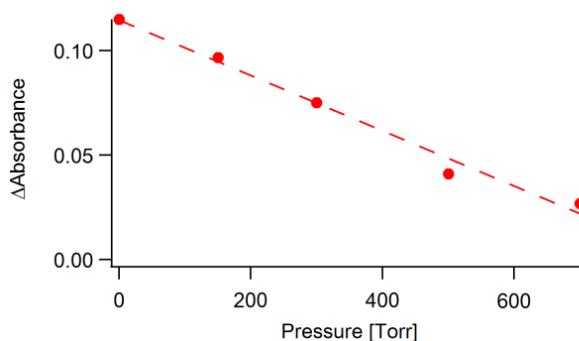


Fig.3 レーザー照射 100 ns 後の *p*-MA の 250 nm における過渡吸収強度の窒素圧依存性.

- [1] N.Nakashima, K.Yoshihara, *J.Phys.Chem.*, **1989**, 93, 7763.
- [2] N.Nakashima, N.Ikeda, K.Yoshihara, *J.Phys.Chem.*, **1988**, 92, 4389.
- [3] Y.Kajii, K.Obi, N.Nakashima, K.Yoshihara, *J. Chem. Phys.*, **1987**, 87, 5059.
- [4] N.Nakashima, K.Yoshihara, *Laser Chem.*, **1987**, 7, 177.
- [5] M.Fujiwara, K.Toyomi, *J. Chem. Phys.*, **1997**, 107, 9354.