

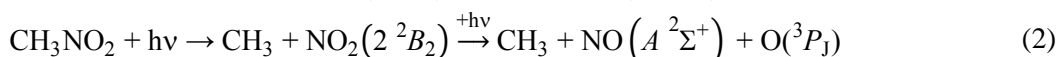
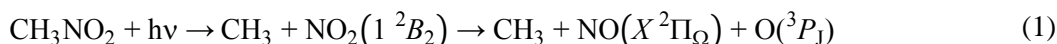
解離生成物の全自由度測定による ニトロメタンの多経路光解離反応の動力的研究

(広島大院・理) ○住田 聖太, 山崎 勝義, 高口 博志

Dynamics study of the multichannel photodissociation of nitromethane by the measurement of all degrees of freedom of the photofragments

(Hiroshima Univ.) ○Masataka Sumida, Katsuyoshi Yamasaki, Hiroshi Kohguchi

ニトロアルカン(R-NO₂)のπ→π*遷移に帰属される紫外領域の解離性吸収帯(190–230 nm)は、-NO₂ 部位に局在化した光励起に起因する。この局在化した電子遷移の性質のため、全ての R-NO₂ は類似した光解離機構を示すことが予測されている。そのため、R-NO₂ の中で最も単純な構造をもつニトロメタン(CH₃NO₂)の解離メカニズムを解明することは、ニトロ化合物の光化学過程を理解する上で重要な指標となる。これまでに CH₃NO₂ の 193 nm 光解離実験[1]によって、異なる電子励起状態の NO₂ を生成する 2 つの C-N 結合解裂経路が提案された。



これに対し、近年の理論研究[2][3]では、(2)の NO₂(2²B₂)の生成がエネルギー的に禁制であること、NO(A)が NO₂ 生成物の光解離で生成できないこと、さらに、ππ*状態(S₃)からの電子緩和が効率的に進行し、より低エネルギーの電子状態(S₂, S₁, S₀)から C-N 結合解裂以外の多様な解離経路が開くことが予測された(図 1)。本研究では、CH₃NO₂ の光解離ダイナミクスを解明するために、主な解離フラグメントである CH₃、NO(X, A)、O(³P_J)原子の内部状態分布測定および内部状態を選別した散乱分布画像観測を行い、全自由度の運動エネルギー分布を決定した。

0.1% CH₃NO₂/He 気体試料をピエゾ素子駆動型パルスバルブによって高真空チェンバー内に噴出し、超音速分子線を発生させた。この分子線に YAG レーザーの第 5 高調波(213 nm)を照射し、解離フラグメント(CH₃、NO(X, A)、O(³P_J)原子)を発生させた。CH₃ と O(³P_J)原子は、3*p* Rydberg 状態を経由した[2+1]共鳴多光子イオン化(REMPI)法によりイオン化検出を行った。さらに、円偏光を検出光として用いることで、回転状態選別した CH₃ の散乱分布の観測に成功した。NO(X, A)はそれぞれ、A←X 遷移および A 状態から高 Rydberg 状態への遷移を経由した [1+1] REMPI 法により検出した。

CH₃(*v*=0) の REMPI スペクトルは、比較的穏やかな回転状態

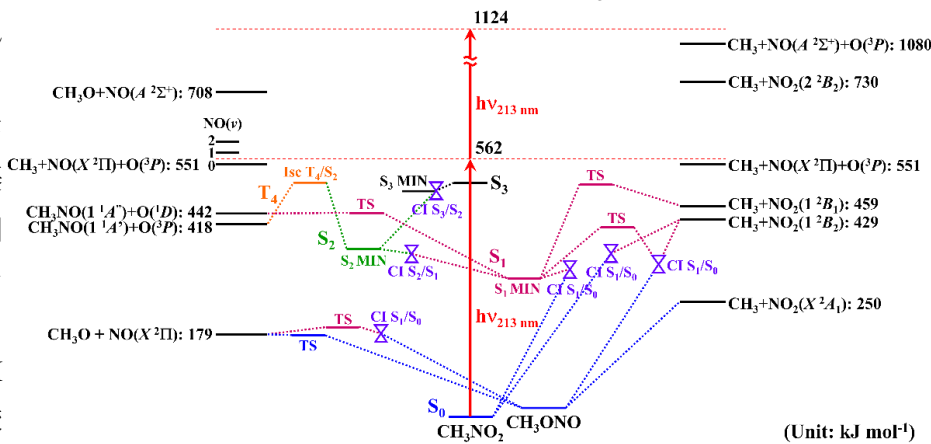


図 1. CH₃NO₂ 光解離反応のエネルギーダイアグラム

分布を示した。これは、電子励起が-NO₂部位に局在化したππ*状態からの解離ダイナミクスの性質を反映している。CH₃の速度分布は以前の報告と同様に低速・高速の2成分をもち[4]、それぞれ等方的、レーザー偏光方向に対して垂直方向に強く分布した散乱角度分布を示した。これは、CH₃には2つの異なる生成起源が存在することを示している。さらに CH₃(ν=0)の回転状態を選別した速度分布測定(図2(上))から、低速成分の割合が回転準位の上昇に伴って減少することが明らかになった。振動基底状態のNO(ν=0)は、等方的な角度分布をもつ低速・高速の2成分の速度分布を示し、低速成分の割合はCH₃と同様に回転準位の上昇に伴って減少した(図2(下))。さらに、振動励起状態のNO(ν=1, 2)はNO(ν=0)と比較して高回転励起状態に分布しており、その散乱分布は高速成分のみからなる単一の速度分布を示した。これらの結果は、低速NOと低速CH₃はともに高速成分と比較して内部的に冷えた分布をしていることを表している。NO(A)のREMPIスペクトルは複雑な振動・回転構造を示し、散乱分布はNO(X)の高速成分とほぼ一致した。また、O(³P)原子の速度分布は主に低速・高速の2成分で構成されていた。高速成分は非常に大きな並進エネルギーをもつことから、同一レーザーパルス内での二次光解離の生成物であることが示唆された。

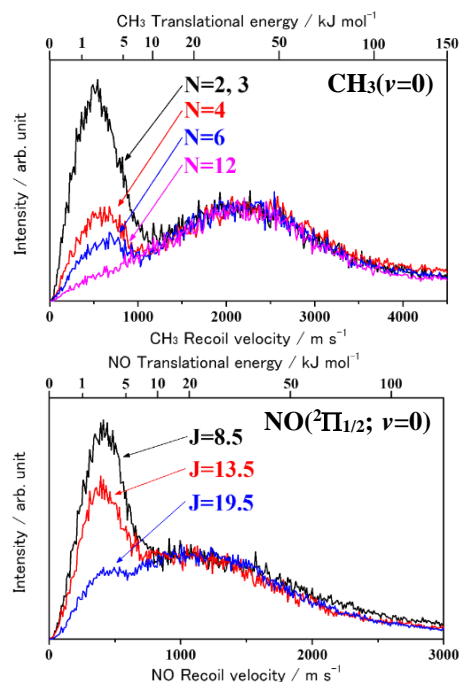
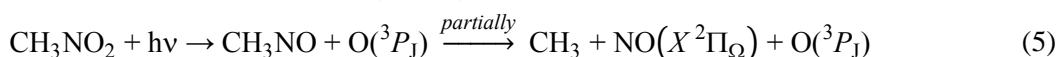


図2. 回転状態選別した CH₃(ν=0)(上)、NO(ν=0)(下)の反跳速度分布

以上の実験結果は最近の理論研究の予測を支持しており、以下の解離経路が競合して CH₃NO₂ の光解離反応は進行していることを示唆している。



高速 CH₃ は C-N 結合解裂経路(3)、高速 NO は CH₃O 生成経路(4)、低速 O(³P)原子は CH₃NO 生成経路(5)にそれぞれ帰属できる。内部的に冷えた振動・回転状態分布をもつ低速 CH₃ と低速 NO は、全分配可能エネルギーが 11 kJ mol⁻¹ と小さい段階的な三体解離反応経路(5)に帰属できる。また、高速 O(³P)原子は(3)で生成した NO₂ の二次光解離によって生成していると考えられる。高速 NO(A)に関しては、以前の報告[2]で提案された(2)の経路への帰属がエネルギー的に禁制であり、NO(X)の高速成分と類似した散乱分布を示したことから、光解離反応の直接生成物ではなく、高速 NO(X)の偶発的な共鳴励起(A←X)によって生成している可能性が示唆された。

参考文献

- [1] D. B. Moss, K. A. Trentelman, and P. L. Houston, *J. Chem. Phys.* **96**, 237 (1992).
- [2] J. F. Arenas, J. C. Otero, D. Peláez, and J. Soto, *J. Chem. Phys.* **122**, 084324 (2005).
- [3] M. Isegawa, F. Liu, S. Maeda, and K. Morokuma, *J. Chem. Phys.* **140**, 244310 (2014).
- [4] Y. Kohge, T. Hanada, M. Sumida, K. Yamasaki, and H. Kohguchi, *Chem. Phys. Lett.* **556**, 49 (2013).