

## Dynamics Study on Dissociation of Polyatomic Molecules Initiated by Photoexcitation of Chromophores

(発色団の光励起に起因した多原子分子解離反応の動力的研究)

理学研究科化学専攻 住田 聖太

反応動力学研究は、化学反応の素過程を分子の核運動レベルで解明することを目標としている。化学反応はポテンシャルエネルギー曲面上 (Potential Energy Surface: PES) の原子核の運動として表されるが、多原子分子の反応系では互いにエネルギーが接近した複数の PES が存在し、PES 間で非断熱遷移が起こる。複数の PES 上の異なる生成経路の競合と非断熱遷移による生成物電子状態の分岐は、多原子化学反応に特有の現象であり、これらを明らかにすることは化学反応の本質を理解する上で重要である。化学反応の中でも、光励起による単分子解離は最も基礎的な反応である。一般に多原子分子は可視-紫外領域に吸収帯を持ち、多くの場合解離性の電子励起状態への励起に対応する (図 1)。この特徴的な波長領域に現れる吸収帯は、分子がもつ「発色団」と呼ばれる官能基の局所的な励起として古くから定性的に理解されてきた。量子化学計算によって、分子の電子励起過程は詳細に理解されるようになったが、光励起後に起こる解離の過程については、核運動のレベルでは未だに明らかにされていないことが多い。

同じ発色団をもつ多原子分子は、類似した解離ダイナミクスを示すことが予測される。本研究では、多原子分子の光解離反応を発色団単位で系統的に理解するために、発色団を含む 2 つの置換基から構成される多原子有機分子の解離ダイナミクスの解明を行った。

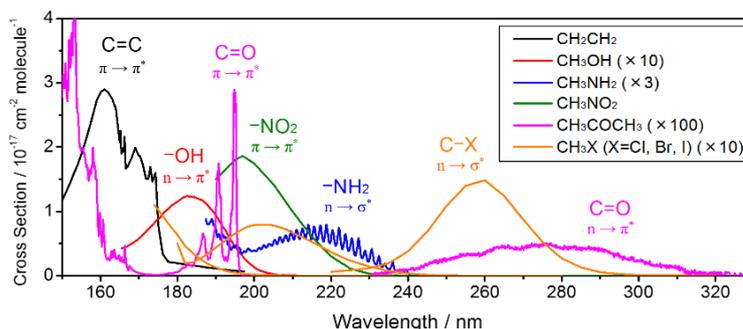


図 1. 発色団をもつ多原子分子の紫外光吸収スペクトル

反応生成物の振動・回転・スピン状態分布および放出される散乱速度・角度分布は、PES 上の多原子分子の核運動を敏感に反映し、反応構造の同定に重要な情報を与える。本博士論文研究では、レーザー分光技術を応用してこれらの情報を測定するために、新たに解離生成物の状態を選別した光イオン化散乱分布画像観測装置の設計・開発を行った。それぞれ異なる発色団の光励起に起因した解離反応が進行する 3 種類の多原子分子 ( $C_3H_5I$ 、 $CH_3NO_2$ 、 $CH_3ONO$ ) の詳細なダイナミクスを解明するために、開発した装置を用いてポンプ-プローブ実験を行った。

### 1. 近紫外領域のヨウ化アリル( $C_3H_5I$ )の光解離ダイナミクス<sup>[1]</sup>

$C_3H_5I$  が近紫外領域にもつ 270 nm と 200 nm をピークとする 2 つの分離した吸収帯は、それぞれ 2 つの発色団 (C-I 結合、C=C 結合) の局所的な光励起として帰属されている。発色団の位置と励起後の C-I 結合解裂ダイナミクスの関係を解明するために、各吸収帯に位置する 266 nm と 213 nm の波長のレーザー光を解離光として用いて、 $C_3H_5I$  の光解離実験を行った。266

nm の解離光で生じた  $I(^2P_{3/2,1/2})$  原子のスピン-軌道状態分岐比は、典型的な  $n_1\sigma_{C-1}^*$  状態から解離が進行するヨウ化アルキルと同じ傾向を示した。光解離生成 I 原子の散乱分布 (図 2) は、解離波長によって全く異なる散乱分布を示した。光励起された各発色団から始まる光化学反応の実験結果を直接比較することで、 $C_3H_5I$  のサイト選択的な光解離ダイナミクスを明らかにした。

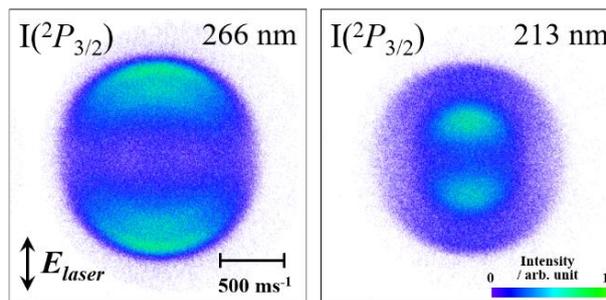
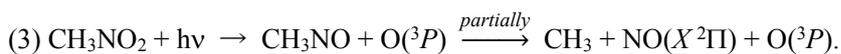


図 2. 266 nm、213 nm 光解離で生成した I 原子の内部状態を選別した散乱分布画像

## 2. ニトロメタン( $CH_3NO_2$ )の 213 nm 光解離の複数の生成物経路<sup>[2]</sup>

$CH_3NO_2$  の  $\pi \rightarrow \pi^*$  遷移は、 $\pi\pi^*$  状態 ( $S_3$ ) へ光励起後に低エネルギー電子状態 ( $S_2$ ,  $S_1$ ,  $S_0$ ) への効率的な緩和が起こり、複数の生成物経路の反応が進行することが近年の理論計算によって予測されている。この競合する  $CH_3NO_2$  の光解離反応を解明するために、解離生成物 ( $CH_3$ 、 $NO(X^2\Pi, A^2\Sigma^+)$ 、O 原子) の内部状態を選別した散乱分布画像観測を行った。観測画像を解析した結果、以下に示す解離経路の競合した反応が進行することが示唆された。



さらに、過去の研究で生成が示唆された電子励起状態の  $NO(A^2\Sigma^+)$  が、 $CH_3NO_2$  の光解離で直接生成するのではなく、生成  $NO$  の偶発的な光励起で生成することを明らかにした。

## 3. 亜硝酸メチル( $CH_3ONO$ )の $S_2$ 状態光解離ダイナミクス: 光解離フラグメントの内部状態分布および反跳速度分布測定<sup>[3,4]</sup>

$CH_3ONO$  の  $S_0 \rightarrow S_2$  光励起は、前期解離機構で進行する  $S_0 \rightarrow S_1$  光励起とは異なり、非常に速い O-N 結合の直接解離が進行する。この  $S_0 \rightarrow S_2$  光解離ダイナミクスの詳細を明らかにするために、全生成物 ( $CH_3O$ 、 $NO$ ) の内部状態分布観測と  $NO$  の内部状態を選別した散乱分布画像観測を行った。観測した  $NO(v''=0-3)$  の REMPI スペクトル (図 3) は、高回転励起した  $NO$  の生成を明示していた。さらに、生成  $NO$  の各振動・回転状態線ごとに散乱分布を観測し、並進エネルギー分布を  $NO$  の内部エネルギーの関数として表すことで、これら 2 つのエネルギー間に強い相関があることを明らかにした。観測した  $CH_3O$  の LIF スペクトルは、低温の回転状態分布をもつ  $CH_3O$  の生成を示唆していた。

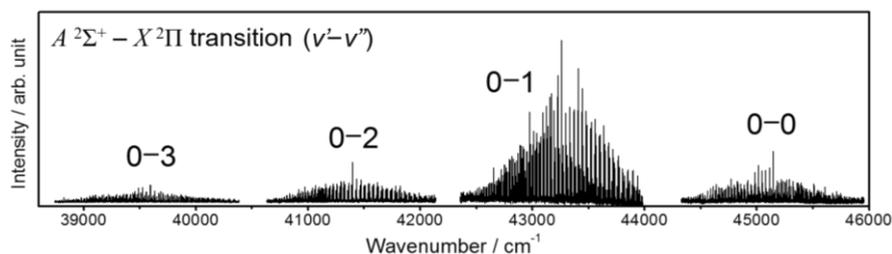


図 3. 213 nm 光解離生成  $NO(v=0-1)$  の [1+1] REMPI スペクトル

### 【参考文献】

- [1] M. Sumida, T. Hanada, K. Yamasaki, H. Kohguchi, *J. Chem. Phys.* **141**, 104316 (2014).
- [2] M. Sumida, Y. Kohge, K. Yamasaki, H. Kohguchi, *J. Chem. Phys.* **144**, 064304 (2016).
- [3] M. Sumida, S. Masumoto, M. Kato, K. Yamasaki, and H. Kohguchi, *Chem. Phys. Lett.* (accepted).
- [4] M. Sumida, K. Yamasaki, and H. Kohguchi (in preparation).