

## 3P002

### アルキルアンモニウムラジカルの生成過程及び構造と電子状態

(福岡大院理\*、神戸大院理\*\*) ○山田勇治\*、藤原亮正\*\*、戸名正英\*\*、石川春樹\*\*、富宅喜代一\*\*

**[序]** アンモニウムラジカル ( $\text{NH}_4$ ) は、水素原子移動反応やポリアミドイオンの電子再結合過程の重要な反応中間体として知られている超原子価ラジカルである。これらの反応過程の詳細な理解を目指して、アンモニアや水、メタノールなどとの溶媒和  $\text{NH}_4$  クラスタ内におけるラジカルの電子構造や生成緩和過程が盛んに調べられ、ラジカルの安定性の議論から反応中間体としての役割の重要性が示唆されてきた[1]。本研究では、実在系ポリアミドイオンの電子再結合過程に議論を発展させるために、ラジカルの性質に及ぼすアルキル化の影響について知見を得ることを目的とした。系としてはアルキルアミン( $\text{NH}_n(\text{CH}_3)_{4-n}$ )に注目し、イオン化エネルギー(IP)の測定及び量子化学計算の結果から、アンモニアクラスター形成によるラジカルの電子構造への影響及び溶媒和構造について調べた。加えて、これらのアルキルアンモニウムラジカルの生成ダイナミクスを検討するため、フェムト秒レーザーを利用した時間分解ポンプ-プローブ法によりラジカルの生成過程を実時間観測したので、その結果も併せて報告する。

**[実験]** アルキルアミン( $\text{NH}_n(\text{CH}_3)_{3-n}$ ;  $n = 1-3$ )の気体とアンモニアとの混合ガス(約 10%)を 3 気圧の背圧で真空中に噴出し、スキマーでジェットを切り出すことで超音速分子線中にアルキルアミン-アンモニアクラスターを生成した。これらの中性クラスターに ArF エキシマーレーザー(193 nm)を照射し、光解離によってアルキルアミンラジカル-アンモニアクラスターを生成した。また、テトラメチルアンモニウムラジカル( $\text{N}(\text{CH}_3)_4$ )の生成には、Nd:YAG レーザーの 2 倍波によるレーザーアブレーションを利用した。  $\text{N}(\text{CH}_3)_4\text{Br}$  塩をプレスして作成したサンプルロッドに照射し、その蒸気をパルスバルブから噴出させた He ガスとともに超音速分子線に取り込んだ。これらのラジカル及びそのアンモニアクラスターにプローブ光である波長可変紫外または可視光を照射し、生成したイオン種をリフレクトロン型質量選別器で質量選別し、イオン信号を検出した。

ラジカルの生成過程は、Ti :サファイアレーザーを用いたフェムト秒時間分解ポンプ-プローブ法により調べた。超音速分子線中のアルキルアミン-アンモニアクラスターを Ti :サファイアレーザー(790 nm, 6 mJ/pulse, FWHM 250 fs)の 4 倍波(197 nm)により  $S_1$  状態に励起し、その励起状態及び解離などを伴って生成する超原子価ラジカル状態を 3 倍波(263 nm)でイオン化した。二つのレーザーパルス間の遅延時間を操作しながらイオン強度をモニターすることで、超原子価ラジカルの生成過程を実時間観測した。

**[結果と考察]** (1)アルキルアンモニウムラジカルのイオン化エネルギー測定

超音速分子線中に生成したジメチルアミン(DMA)- $\text{NH}_3$ 混合クラスターを 193 nm のポンプ光で光解離後、生成したラジカルクラスターを各プローブ波長でイオン化して得られた質量スペクトルを図 1 に示す。明らかに短波長のプローブ光では、サイズの小さなクラスターの信号が観測されるようになる。すなわち、クラスターのサイズの増大とともに IP が減少していることが予想される。図 2 に様々なアンモニウムラジカル及びそのアンモニアクラスターの IP 測定から得られた結果

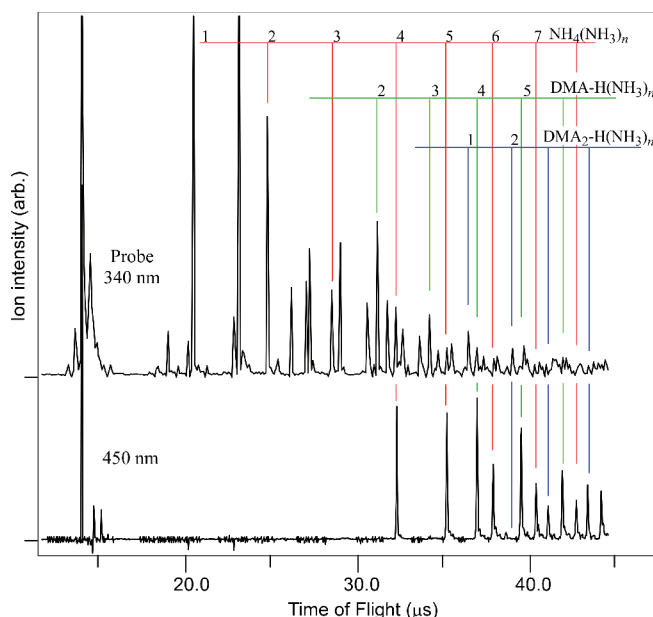


図1 各プローブ波長での質量スペクトル

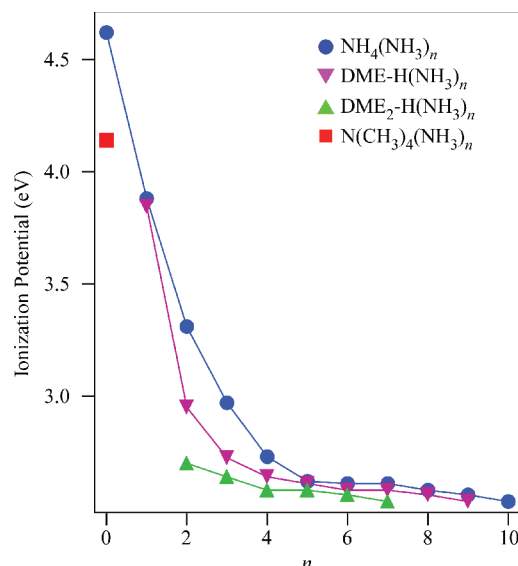


図2 アルキルアンモニウムラジカルクラスターにおける IP のサイズ依存性

を示す。NH<sub>3</sub> 付加に伴う IP の単調な減少は、NH<sub>4</sub>(NH<sub>3</sub>)<sub>n</sub> クラスター中では中心の NH<sub>4</sub> に NH<sub>3</sub> が直接配位していき、イオン対状態の生成を伴った溶解が起こることによって説明されている[2]。サイズが小さな領域では、NH<sub>4</sub>(NH<sub>3</sub>)<sub>n</sub> よりも DMA-H-(NH<sub>3</sub>)<sub>n</sub> の IP が小さいことから、水素原子は溶媒分子の NH<sub>3</sub> ではなく、DMA に局在化していると考えられる。さらに、n=5 以降ではほぼ一致していることから、大きなサイズでは DMA から溶媒分子側に電子が移動し、イオン対状態を形成していることが分かる。

## (2) 超原子価ラジカル生成過程の実時間観測

超音速分子線中の DMA クラスターにフェムト秒パルスのポンプ-プローブ法を適用して得られた各イオン種の時間発展を図3に示す。図中に単一指数関数  $\{F(t) = \exp(-t/\tau)\}$  でフィッティングして得られた時定数も載せている。DMA<sup>+</sup> の非常に速い減衰は、NH<sub>3</sub> の励起状態と同様に DMA の励起状態での水素原子脱離に由来すると考えられる。一方、DMA<sub>n</sub><sup>+</sup> (n=2, 3) やその水素原子付加体では、寿命が5倍以上に延びている。これは、上記の単一指数関数で減衰する成分だけではなく、水素原子移動によって生成したラジカル対 [NH<sub>2</sub>(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>-N(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] などからの寄与が考えられる[3]。討論会では、これらのダイナミクスに関する詳細なモデルの構築を行い、それぞれの過程における時定数のクラスターサイズ依存性も含めて議論する予定である。

### [参考文献]

- [1] Y. Yamada, et al., *J. Phys. Chem. A* **113**, 2734 (2009).
- [2] K. Daigoku, et al., *Chem. Phys. Lett.* **346**, 81 (2001).
- [3] K. Fuke, and R. Takasu, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **68**, 3309 (1995).

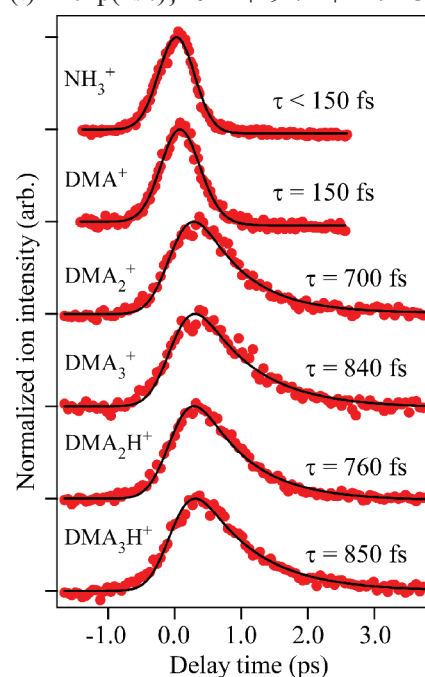


図3 各イオン信号の時間発展