

## 状態選別散乱分布測定によるメチルアミンの光解離機構の動力学研究

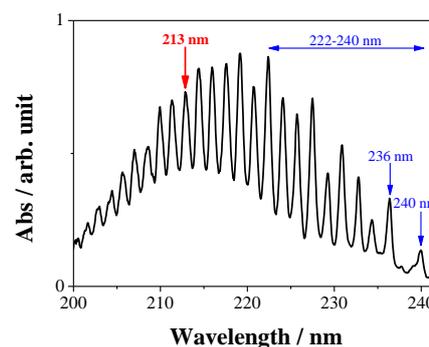
(広島大院・理) ○鬼塚 侑樹, 高下 慶典, 山崎 勝義, 高口 博志Dynamics Study of Photodissociation Mechanism of Methylamine  
by Measuring the State-resolved Scattering Distribution(Hiroshima Univ.) ○Yuuki Onitsuka, Yasunori Kohge, Katsuyoshi Yamasaki, Hiroshi Kohguchi

メチルアミン( $\text{CH}_3\text{NH}_2$ )は、紫外領域に明瞭な振動構造をもつ吸収帯(図1)を示し、アンモニア( $\text{NH}_3$ )と同様に、紫外光吸収により前期解離すると考えられている。N-H結合が前期解離する $\text{NH}_3$ から類推すると、 $\text{NH}_3$ のメチル基置換体である $\text{CH}_3\text{NH}_2$ は、C-N結合解離( $\text{CH}_3\text{NH}_2 + h\nu \rightarrow \text{CH}_3 + \text{NH}_2$ )、もしくはN-H結合解離( $\text{CH}_3\text{NH}_2 + h\nu \rightarrow \text{CH}_3\text{NH} + \text{H}$ )が起こると予想される。長波長端領域(240 nm, 236 nm)での光解離実験では、H原子のトンネル効果によるN-H結合解離が主要経路と報告された<sup>[1]</sup>。し

かしながら、近年、222-240 nm領域での光解離実験で、上記の予想とは異なる三重項電子基底状態の $\text{NH}(\text{X}^3\Sigma^-)$ が生成する“Roaming”機構( $\text{CH}_3\text{NH}_2 + h\nu \rightarrow \text{CH}_4 + \text{NH}(\text{X}^3\Sigma^-)$ )が主要経路として提唱された<sup>[2][3]</sup>。今回、我々は $\text{CH}_3\text{NH}_2$ の光解離実験を行い、C-N結合解離により生成する $\text{CH}_3$ を探索するとともに、 $\text{NH}(\text{X}^3\Sigma^-)$ 生成経路も含めた生成物の状態選別散乱分布を測定することで生成物への有効エネルギーの分配を決定し、 $\text{CH}_3\text{NH}_2$ の前期解離ダイナミクスの解明を目指した。

YAGレーザーの第五高調波(213 nm)を解離光として、pump-probe実験を行なった。Heで1%に希釈した $\text{CH}_3\text{NH}_2$ の気体試料をパルスバルブから10 Hzで噴出し、スキマーで切り出して超音速分子線を発生させた。この超音速分子線に解離光を照射し、生成したフラグメントをREMPI法によって状態選別イオン化の後、二次元位置検出器であるMCP検出器を用いて検出した。検出光の波長を掃引することにより、生成物の終状態分布を示すREMPIスペクトルを測定し、また、得られたスペクトルのピークに波長を固定して、CCDカメラを用いて単一量子状態の散乱分布を二次元射影像として測定した。その二次元射影像に逆アーベル変換を施して復元した三次元断層像から解離生成物の速度分布と角度分布を抽出した。速度分布に全エネルギー保存則および運動量保存則を適用することで、有効エネルギー分配を得た。また、角度分布からは解離生成物の散乱を特徴付ける異方性パラメータを得た。これらの物理量は光解離機構の解明への知見を与える。

今回我々は、生成が報告された $\text{NH}(\text{X}^3\Sigma^-)$ に加えて、 $\text{NH}_3$ のN-H結合解離と対応づけられるC-N結合解離により生成した $\text{CH}_3$ を新たに検出した。 $\text{CH}_3$ には、検出波長が333 nm付近の3p Rydberg状態を経由する(2+1) REMPI法を適用し、 $\text{NH}(\text{X}^3\Sigma^-)$ には336 nm付近の $\text{D}^3\Pi$

図1.  $\text{CH}_3\text{NH}_2$ の紫外吸収スペクトル

状態を経由する(3+1) REMPI 法を適用した。

#### A) $\text{CH}_3$ 終状態分布・散乱分布

生成  $\text{CH}_3$  の REMPI スペクトル (図 2) から,  $\text{CH}_3$  が振動基底状態( $0_0^0$  band)と, C-H 対称伸縮振動励起状態( $1_1^1$  band)に分布していることがわかった. 各振動状態で測定した散乱分布から抽出した速度分布より, この経路では, 有効エネルギー( $203 \text{ kJmol}^{-1}$ )の多く( $v=0$ ; 約 60%,  $v_1=1$ ; 約 70%)が対生成物  $\text{NH}_2$  の内部状態に分配されており, 電子励起状態の  $\text{NH}_2(\tilde{\text{A}}^2\text{A}_1)$  を生成しうることが示唆された. さらに,  $\text{CH}_3$  が振動励起すると,  $\text{NH}_2$  への内部エネルギー分配が増加することがわかった. また, 角度分布は負の異方性パラメータを示した.

#### B) $\text{NH}(\text{X}^3\Sigma^-)$ 終状態分布・散乱分布

生成  $\text{NH}(\text{X}^3\Sigma^-)$  の散乱分布を図 3 に示した. 得られた速度分布は, この経路の有効エネルギー( $242 \text{ kJmol}^{-1}$ )の約 85%が対生成物  $\text{CH}_4$  の内部状態に分配され,  $\text{CH}_4$  は高振動・回転励起状態であることを示した. また, 角度分布は等方的であった.

本研究により,  $\text{CH}_3\text{NH}_2$  の光解離経路としてこれまでに報告された  $\text{NH}(\text{X}^3\Sigma^-)$  生成経路と N-H 結合解離経路のほかに, C-N 結合解離経路が競合していることが明らかとなった. そして, C-N 結合解離経路と  $\text{NH}(\text{X}^3\Sigma^-)$  生成経路についての生成物への有効エネルギー分配(表 1)より, 両経路とも有効エネルギーを生成物の内部状態に優先的に分配していることがわかった. このことは, 解離光照射によって振電励起した  $\text{CH}_3\text{NH}_2$  が, 部分的な振動再分配(IVR)の進行とともに解離することを示唆している.

表 1. C-N 結合解離経路と  $\text{NH}(\text{X}^3\Sigma^-)$  生成経路の有効エネルギー分配

C-N 結合解離経路 ; $\text{CH}_3\text{NH}_2 + h\nu_{(213 \text{ nm})} \rightarrow \text{CH}_3 + \text{NH}_2$ ( $E_{\text{av1}} = 203 \text{ kJmol}^{-1}$ )				
$\text{CH}_3$	$\langle E_{\text{trans-tot}} \rangle$	$\langle E_{\text{int}}(\text{CH}_3) \rangle$	$\langle E_{\text{int}}(\text{NH}_2) \rangle$	$\langle E_{\text{int}}(\text{NH}_2) \rangle / E_{\text{av1}}$
$v=0$	80 kJ/mol	0 kJ/mol	123 kJ/mol	0.60
$v_1=1$	29 kJ/mol	36 kJ/mol	138 kJ/mol	0.68
$\text{NH}(\text{X}^3\Sigma^-)$ 生成経路 ; $\text{CH}_3\text{NH}_2 + h\nu_{(213 \text{ nm})} \rightarrow \text{CH}_4 + \text{NH}(\text{X}^3\Sigma^-)$ ( $E_{\text{av1}} = 242 \text{ kJmol}^{-1}$ )				
$\text{NH}(\text{X}^3\Sigma^-)$	$\langle E_{\text{trans-tot}} \rangle$	$\langle E_{\text{int}}(\text{NH}) \rangle$	$\langle E_{\text{int}}(\text{CH}_4) \rangle$	$\langle E_{\text{int}}(\text{CH}_4) \rangle / E_{\text{av1}}$
$v=0$	37 kJ/mol	0 kJ/mol	203 kJ/mol	0.84

#### 参考文献

- [1] S. J. Baek, K. W. Choi, Y. S. Choi, and S. K. Kim, *J. Chem. Phys.* **118**, 11025 (2003).
- [2] J. O. Thomas, K. E. Lower, and C. Murray, *J. Phys. Chem. Lett.* **3**, 1341 (2012).
- [3] H. Xiao, S. Maeda, and K. Morokuma, *J. Phys. Chem. A* **117**, 5757 (2013)

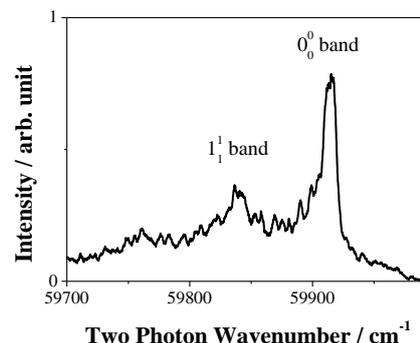


図 2. 生成  $\text{CH}_3(\tilde{\text{X}}^2\text{A}_2^-, v=0 \text{ and } v_1=1)$  の (2+1)REMPI スペクトル

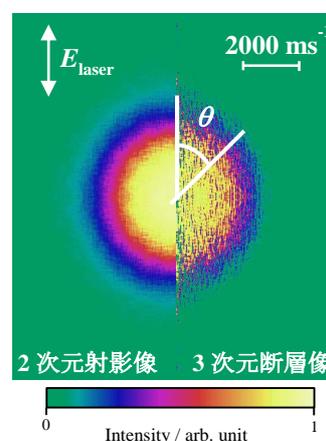


図 3. 生成  $\text{NH}(\text{X}^3\Sigma^-)$  の散乱分布の 2次元射影像(左)と3次元断層像(右)