

特異的終状態分布を示すメチルアミンの前期解離ダイナミクスの観測

(広島大院・理) ○鬼塚 侑樹, 柳井谷 拓馬, 山崎 勝義, 高口 博志Observation of the predissociation dynamics of methylamine
showing the specific final state distribution(Graduate School of Science, Hiroshima Univ.) ○Yuuki Onitsuka, Takuma Yanaidani,
Katsuyoshi Yamasaki, and Hiroshi Kohguchi

メチルアミン(CH_3NH_2)は、紫外光を吸収して S_1 状態で前期解離することが報告されている^[1]. 一般的に前期解離では、分子内振動再分配(IVR)の後に解離が進行するため、生成物は反応物の光励起された振動状態によらず統計的な状態分布を示すと解釈される. 近年、C-N 結合解離経路($\text{CH}_3\text{NH}_2 + h\nu \rightarrow \text{CH}_3 + \text{NH}_2$)について、解離生成物 CH_3 は CH_3NH_2 の光励起された振動状態に依存しない統計的終状態分布を示すが、優先的に C-H 結合の励起状態に分布する特異的終状態分布を示すことが報告された^[2]. この二面性をもつ C-N 結合解離機構の解明のためは、 CH_3 の対生成物 NH_2 の状態分布及び、生成物への並進・内部エネルギーへの有効エネルギー分配を明らかとする必要がある. そこで本研究では、 CH_3NH_2 の ν_9 モード(NH_2 wagging; 636cm^{-1})と ν_7 モード(CH_3 rocking; 1008cm^{-1})の倍音・結合音の 8 つの振動状態に対して、解離生成 CH_3 の終状態分布及び振動状態を選別した散乱分布観測を行い、それぞれの光励起された振動状態における生成 NH_2 の内部エネルギー分布及び有効エネルギーの分配について考察した.

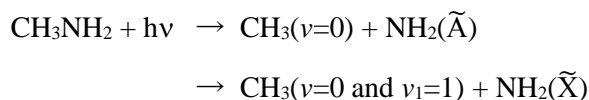
He で希釈した CH_3NH_2 気体試料を高真空チェンバー内に噴出し、超音速分子線を発生させた. 分子線に 205~240nm の解離光を照射することで、 CH_3NH_2 を 8 つの振電バンドに選択的に励起させ解離させた. 解離生成した CH_3 フラグメントに検出光を波長掃引しながら照射することで、 $3p$ Rydberg 状態を経由した(2+1)共鳴多光子イオン化(REMPI)スペクトルを得た. また、検出光の波長をスペクトルの振動バンドのピーク波長に固定することで、振動状態選択的に CH_3 をイオン化し、位置検出器(MCP 検出器)に二次元射影された CH_3^+ イオンの散乱分布を CCD カメラで観測した.

8 つの CH_3NH_2 の光励起された振動状態に対するそれぞれの REMPI スペクトルは、 CH_3 が振動基底状態($\nu=0$)と C-H 対称伸縮振動励起状態(ν_1 ; 3005cm^{-1})に分布していることを示した. スペクトルの振動バンドの面積に遷移強度を考慮することで、光励起された各振動状態に対する $\text{CH}_3(\nu=0)$ と $\text{CH}_3(\nu_1=1)$ の相対生成比を算出した(表 1). 相対生成比は光励起された振動状態に依存せず一定の値を示した. また、光励起された各振動状態において CH_3 の面外変角振動励起状態(ν_2 ; 606cm^{-1})の検出を試みたが、 CH_3 は ν_2 振動励起状態には分布していなかった. CH_3 の終状態分布が CH_3NH_2 の光励起された振動状態に依存しないことは、IVR が起きていることを示している. しかし、 CH_3 が ν_2 モードより高い振動数をもつ ν_1 モード振動励起状態にのみ分布する特異的な終状態分布を示したことは、IVR による反応物の光励起された振動状態の再分配が完全に終わる前に C-N 結合が解離していることを示している.

表 1 CH₃($\nu=0$)と CH₃($\nu_1=1$)の相対生成比

$\lambda_{\text{photolysis}}$	205nm	211nm	213nm	224nm	230nm	234nm	236nm	240nm
CH ₃ NH ₂ の 振動状態	$7_0^7, 9_0^{11},$ $7_0^5 9_0^3$	$7_0^5 9_0^1$ $7_0^3 9_0^4$	$9_0^8, 7_0^4 9_0^2$	$7_0^1 9_0^4,$ $7_0^3 9_0^1$	$7_0^1 9_0^1$	7_0^1	9_0^1	0_0^0
CH ₃ ($\nu=0$)	0.53	0.49	0.56	0.49	0.52	0.48	0.45	0.54
CH ₃ ($\nu_1=1$)	0.47	0.51	0.44	0.51	0.48	0.52	0.55	0.46

CH₃NH₂ の 0_0^0 バンド ($\lambda_{\text{photolysis}}=240\text{nm}$) 励起状態から解離生成した CH₃($\nu=0$) と CH₃($\nu_1=1$) の散乱分布を図 1 に示した。得られた散乱分布から抽出された CH₃($\nu=0$) の速度分布は 2 成分の速度成分、CH₃($\nu_1=1$) は 1 成分の速度成分から構成されていた。他の CH₃NH₂ の振動状態に対しても速度成分の構成は同じであった。運動量保存則とエネルギー保存則を速度分布に適用して得られた対生成物 NH₂ の内部エネルギー分布を図 2 に示した。全解離波長に対して、より高内部励起した NH₂ の内部エネルギー分布(赤線)の大部分が電子励起状態の NH₂ の生成しきい値(点線: 123kJmol⁻¹)を越えていることから、この成分を NH₂(\tilde{A}) 生成経路と帰属した。もう一方の NH₂ の内部エネルギー分布(青線)は、長波長領域の解離光では、内部エネルギー分布がしきい値を越えていないことから NH₂(\tilde{X}) 生成経路と帰属した。短波長領域の光解離反応では、123kJmol⁻¹ を越える内部エネルギーをもつ NH₂ が生成しているが、解離波長とともに NH₂(\tilde{X}) 生成経路に連続的につながっていることから、高振動回転励起した NH₂(\tilde{X} , $\nu_{\text{high}}, J_{\text{high}}$) の生成経路と帰属した。つまり、C-N 結合解離経路は以下の二つの経路を含むことが示唆された。



CH₃NH₂ の S₁ PES は断熱的に NH₂(\tilde{A}) 生成経路とつながっていて、NH₂(\tilde{X}) 生成経路は S₀ PES とつながっている。理論研究では反応の出口付近に S₀ と S₁ PES の円錐交差(CI)が存在することが示されている^[1]。本測定で示された NH₂(\tilde{X}) 生成経路は、光励起された CH₃NH₂ の S₁ PES から S₀ PES へ CI を通して非断熱遷移していると考えられる。

本研究により、CH₃NH₂ の C-N 結合解離は、IVR による振動エネルギーの完全な再分配が終了する前に進行し、出口付近の円錐交差によって NH₂(\tilde{A}) と NH₂(\tilde{X}) の生成に分岐することが示唆された。

参考文献

- [1] H. Xiao, S. Maeda, and K. Morokuma, *J. Phys. Chem. A* **117**, 5757 (2013).
 [2] J. O. Thomas, K. E. Lower, and C. Murray, *J. Phys. Chem. A* **118**, 9844 (2014).

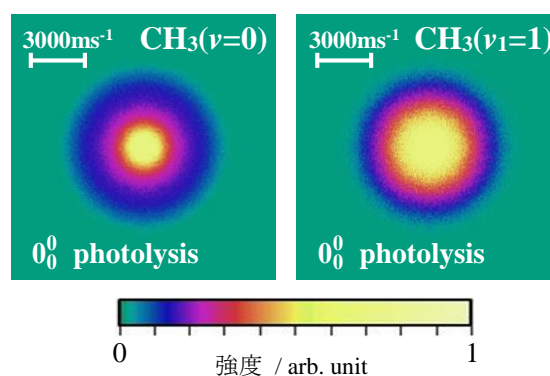


図 1 CH₃NH₂ の 0_0^0 バンドにおける解離生成物 CH₃($\nu=0$), CH₃($\nu_1=1$) の散乱分布

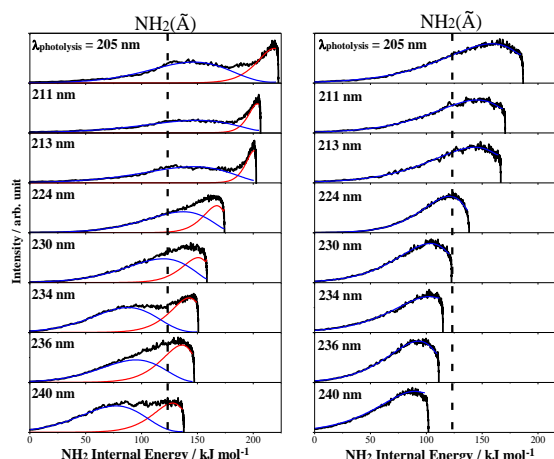


図 2 対生成物 NH₂ の内部エネルギー分布
 左; CH₃($\nu=0$; slow and fast) + NH₂
 右; CH₃($\nu_1=1$) + NH₂
 点線; NH₂(\tilde{A}) の生成しきい値