

電子励起状態の NH₂ を生成するメチルアミンの光解離ダイナミクス

(広島大院・理) ○鬼塚 侑樹, 山崎 勝義, 高口 博志

Photodissociation Dynamics of Methylamine
Producing the NH₂ fragment in the electronically excited state

(Hiroshima Univ.) ○Y. Onitsuka, K. Yamasaki, H. Kohguchi

複数の生成経路が競合する多原子分子の光解離反応では、2つのポテンシャルエネルギー曲面(PES)の円錐交差(CI)が解離反応の分岐に重要な役割を果たしている。アンモニア(NH₃)のN-H結合解離は、出口領域のCIによって電子状態の異なるNH₂($\tilde{X}^2B_1/\tilde{A}^2A_1$)を生成する二つの経路に分岐することが報告されている[1,2]。NH₃と類似した電子構造を持つメチルアミン(CH₃NH₂)は、C-N結合解離方向の出口領域にCIが存在することが報告されており[3]、電子状態の異なるNH₂フラグメントの生成が予想される。しかし、光フラグメントの並進エネルギー分光実験[4]において、C-N結合解離反応は排他的に電子励起状態のNH₂(\tilde{A}^2A_1)を生成することが示唆された。一方で、共鳴多光子イオン化法(REMPI)によるCH₃フラグメントの終状態分布測定[5]では、CH₃フラグメントが振動励起していることが報告された。エネルギー的考察により、振動励起したCH₃とNH₂(\tilde{A}^2A_1)が共生成する経路は不利であるとされ、NH₂(\tilde{X}^2B_1)生成経路のみが進行することが示唆された。今回我々は、生成物NH₂の電子状態をエネルギー的・分光学的に明らかにするために、CH₃の振動状態を選別した散乱分布観測とフローセルを用いたNH₂(\tilde{A}^2A_1)の分散蛍光測定を行った。

超音速分子線中のCH₃NH₂に、和周波発生法により得た深紫外領域の解離光(205-240 nm)を照射した。生成したCH₃フラグメントをREMPIによって状態選別イオン化して、REMPIスペクトルと振動状態を選別した散乱画像を測定した。散乱分布から抽出された速度分布に、エネルギー・運動量保存則を適用して対生成物NH₂フラグメントの内部エネルギー分布を得た。分散蛍光測定では、フローセル(298 K)中のCH₃NH₂に解離光(213 nm)を照射して、生成したNH₂(\tilde{A}^2A_1)フラグメントからの蛍光を、分光器を通して検出することで分散蛍光スペクトルを得た。

測定したREMPIスペクトル(図1)は、解離生成したCH₃フラグメントのC-H伸縮振動が励起されていることを示した。REMPIスペクトルをローレンツ関数でフィッティングして得られたCH₃フラグメントの振動状態分布は、解離光の波長に依存せず一定の値を示した。振動状態を選別した散乱分布から抽出した速度分布はすべての解離波長に対して、CH₃($\nu_{\text{CH}}=0$)は2成分、CH₃($\nu_{\text{CH}}=1$)は1成分の速度成

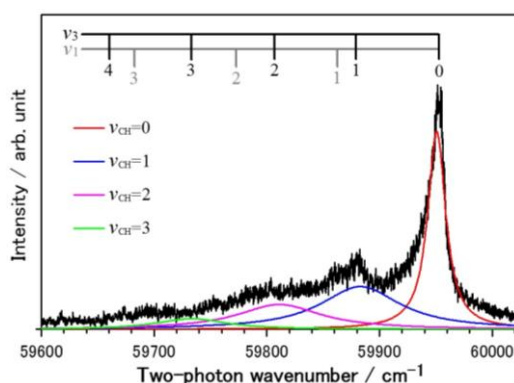
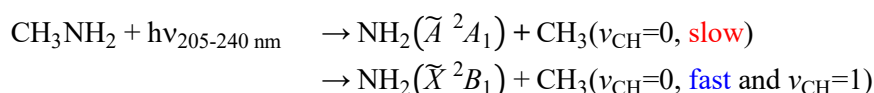


図1 生成CH₃の[2+1] REMPI スペクトル (解離光波長 213 nm)

分で構成されていた。それぞれの速度分布から算出した対生成物 NH_2 フラグメントの内部エネルギー分布を図 2 に示す。 $\text{CH}_3(\nu_{\text{CH}}=0)$ の対生成物 NH_2 (図 2 左) では、より高エネルギーかつ狭い分布幅をもつ NH_2 の内部エネルギー分布(赤線)は $\text{NH}_2(\tilde{A}^2A_1)$ の生成しきい値(破線)を超えているため、 $\text{NH}_2(\tilde{A}^2A_1)$ 生成経路に起因していると考えられる。もう一方の内部エネルギー分布(青線)は、生成しきい値を超えていないため、 $\text{NH}_2(\tilde{X}^2B_1)$ 生成経路に対応している。振動励起した $\text{CH}_3(\nu_{\text{CH}}=1)$ の対生成物 NH_2 の内部エネルギー分布(図 2 右)も同様に、生成しきい値を超えていないため、 $\text{NH}_2(\tilde{X}^2B_1)$ 生成経路に対応している。

$\text{NH}_2(\tilde{A}^2A_1)$ の分散蛍光測定の結果を図 3 に示す。スペクトル中のピークは、 $\text{NH}_2(\tilde{A}^2A_1, 0, \nu_2, 0 - \tilde{X}^2B_1, 0, 0, 0)$ 遷移(ν_2 ; 変角振動)で帰属された。このスペクトルは、C-N 結合解離反応によって $\text{NH}_2(\tilde{A}^2A_1)$ が生成することを分光学的に証明している。

以上の実験結果は、C-N 結合解離反応は電子状態の異なる NH_2 を生成する以下の 2 つの経路に分岐することを明らかにした。



近年、C-N 結合解離が非断熱遷移を経由して S_0 PES 上で進行することが報告されている[5]。今回測定した CH_3 の終状態分布と速度分布が解離波長に依存しないことは、非断熱遷移を伴う S_0 PES 上での長寿命の解離ダイナミクスを支持している。また、 CH_3 の速度分布と終状態分布から算出した反応分岐比(\tilde{A}/\tilde{X})は、解離波長依存性を示さなかった。これは、反応の分岐比が出口領域の CI で決定されているためであると解釈される。

参考文献

- [1] J. Biesner, L. Schnieder, G. Ahlers, X. Xie, K. H. Welge, M. N. R. Ashfold, and R. N. Dixon, *J. Chem. Phys.* **88**, 3607 (1988).
- [2] J. D. Rodriguez, M. G. Gonzalez, L. Rubio-Lago, and L. Banares, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **16**, 406 (2014).
- [3] H. Xiao, S. Maeda, and K. Morokuma, *J. Phys. Chem. A* **117**, 5757 (2013).
- [4] G. C. G. Waschewsky, D. C. Kitchen, P. W. Browning, and L. J. Butler, *J. Phys. Chem.* **99**, 2635 (1995).
- [5] J. O. Thomas, K. E. Lower, and C. Murray, *J. Phys. Chem. A* **118**, 9844 (2014).

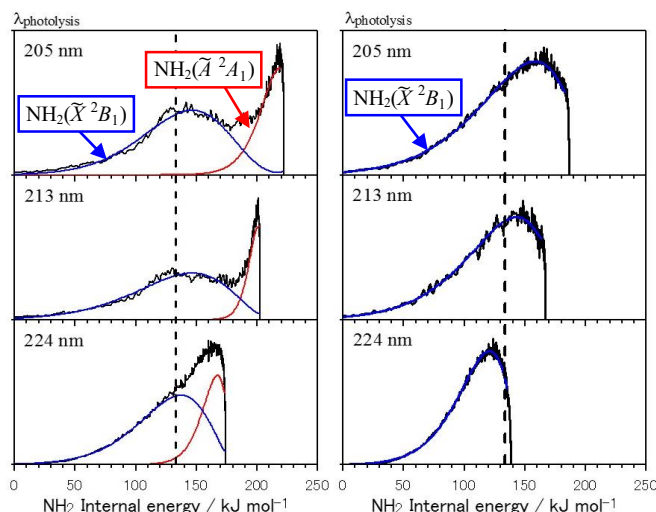


図 2 対生成物 NH_2 の内部エネルギー分布

左: $\text{CH}_3(\nu_{\text{CH}}=0, \text{slow and fast}) + \text{NH}_2$

右: $\text{CH}_3(\nu_{\text{CH}}=1) + \text{NH}_2$

破線: $\text{NH}_2(\tilde{A}^2A_1)$ の生成しきい値 (133 kJ mol^{-1})

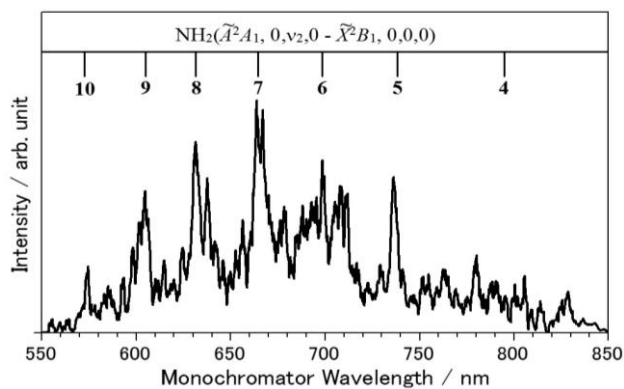


図 3 生成 $\text{NH}_2(\tilde{A}^2A_1)$ の分散蛍光スペクトル