

3P006

トリメチルアミンの励起状態ダイナミクスと光解離機構の解明

広大院理

○門脇悠稀, 鬼塚侑樹, 高口博志, 山崎勝義

Examination of the photodissociation mechanism following the excited state dynamics of trimethylamine

○Yuki Kadowaki, Yuuki Onitsuka, Katsuyoshi Yamasaki, Hiroshi Kohguchi
(Hiroshima Univ.)

【Abstract】 The ultraviolet absorption spectrum of trimethylamine has two broad absorption bands. In the previous studies, two dissociation pathways generating the ground and excited electronic states of the $N(CH_3)_2$ radical were indicated by mass spectrometry, whereas a fast and efficient electronic relaxation free from the dissociation was shown by the ultrafast spectroscopic experiment. The relation between the sequential electronic-state dynamics and the dissociation mechanism is not yet clear from these studies. Translation energy distribution of the CH_3 product has been measured to determine the internal energy of the $N(CH_3)_2$ counter-product in this study. The scattering distributing of the CH_3 product showed a distinct state-specificity. The $CH_3(v=0)$ product showed an isotropic component with the high translational energy, whereas the angular distributions of the fast and slow $CH_3(v=1)$ product were anisotropic. These results indicate competition of the electronic dynamics and the dissociation after the photoabsorption, the latter of which has the branching product pathways in the course of the reaction.

【序】トリメチルアミン($N(CH_3)_3$)は紫外領域に200nmをピークとする $S_0 \rightarrow S_2$ バンドと230nmをピークとする $S_0 \rightarrow S_1$ バンドの2つの吸収帯を持つ(Fig.1)。 S_2 状態は中心窒素原子の $n \rightarrow 3p$ 電子配置に、 S_1 状態は $n \rightarrow 3s$ 電子配置にそれぞれ対応する。Butlerらは193nmの解離光を用いたTOF質量分析法によって生成物並進エネルギー分布を測定して、トリメチルアミンの光解離反応から電子基底・励起状態の $N(CH_3)_2$ ラジカルが生成する2つの解離

経路を報告している[1]。一方、Weberらは時間分解光電子・光イオン分光法によって、2.9psの時定数で S_2 状態から S_1 状態への電子緩和が起こり、さらに S_1 状態は10ps以降も分布が変化していないことを示している[2]。

これらの以前の研究からは競合・分岐する解離機構と逐次的な電子状態ダイナミクスとの関係は明らかになっていない。解離反応が起こる電子状態の同定には生成物の内部エネルギー分配と並進エネルギー放出の観測が有効である。本研究では解離光のエネルギーを変えながら解離生成物の内部エネルギーを観測し、生成する CH_3 と

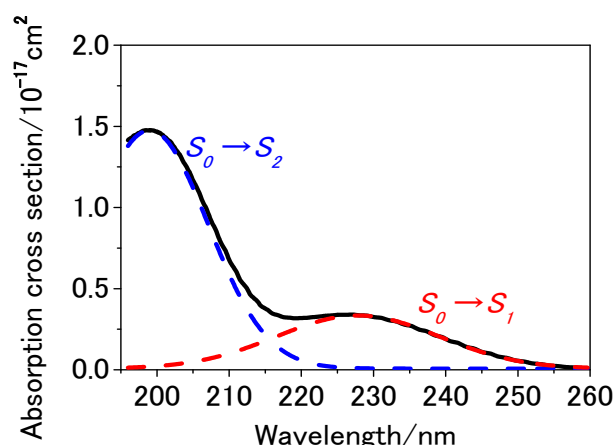


Fig.1 Ultraviolet absorption spectrum of trimethylamine

$\text{N}(\text{CH}_3)_2$ の並進エネルギー分布の解析に基づいて、解離反応に至る電子ダイナミクスの考察を行った。

【方法 (実験・理論)】 0.5% トリメチルアミン気体試料をピエゾバルブで真空チャンバー内に噴出した。これに和周波発生法により得た $\text{S}_0 \rightarrow \text{S}_2$ バンドのピーク波長である 200nm から $\text{S}_0 \rightarrow \text{S}_1$ バンドのピーク波長である 230nm までの解離光を 2nm ごとに変えながら照射した。その後解離生成 $[\text{N}(\text{CH}_3)_3 + h\nu \rightarrow \text{N}(\text{CH}_3)_2 + \text{CH}_3]$ した CH_3 ラジカルに共鳴多光子イオン化(REMPI)を適用してスペクトルを測定し、 CH_3 ラジカルの終状態分布を決定した。REMPI スペクトルの各ピークに検出光波長を固定し、画像観測法により状態選別散乱分布を測定した。散乱分布を解析して得られた並進エネルギー分布に運動量・エネルギー保存則を適用することで対生成物 $\text{N}(\text{CH}_3)_2$ の内部エネルギー分布を得た。

【結果・考察】 観測した REMPI スペクトルから得られた CH_3 フラグメントは、すべての解離波長において C-H 振動基底状態 ($v=0$) および振動励起状態への ($v_2=1$) 生成を示した。散乱分布 (Fig.2 左) は振動基底状態において異方的な低速成分と等方的な高速成分を示し、振動励起状態において等方的な低速成分と高速成分を示した。等方的成分の β 値は 0.2-0.3 であり異方的な成分は 0.5-0.7 を示した。並進エネルギー分布 (Fig.2 右) は、解離波長が長波長になるにつれて高速成分の生成比率が大きくなる傾向を示した。

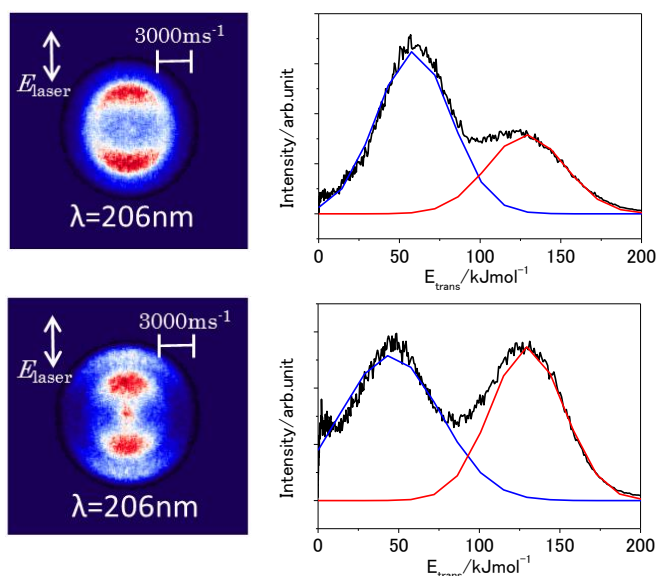


Fig.2 Image and translational energy spectrum of CH_3 ($v=0$) (top) and CH_3 ($v=1$) (bottom)

また、全生成 CH_3 信号量は解離波長 200nm 側の短波長領域では大きく、230nm 側の長波長領域で非常に小さくなった。

$\text{S}_0 \rightarrow \text{S}_2$ 遷移に対応する 193nm 光分解実験では S_1 、 S_2 電子状態での解離生成経路が報告されており [1]、本測定結果における CH_3 の並進エネルギー分布の低速・高速成分はそれぞれ電子励起状態の $(\text{CH}_3)_2\text{N}^*$ と電子基底状態の $(\text{CH}_3)_2\text{N}$ の対生成を示している。一方、散乱角度分布は CH_3 ($v=0$) の高並進エネルギー成分のみ等方性を示し、その他の成分は全て異方的であった。この散乱分布の状態特異性は反応における高速解離過程と長寿命解離過程の競合を示している。さらに信号量が長波長領域で低下したことから解離反応は S_1 状態ではなく S_2 状態で起こると解釈される。 S_2 状態から S_1 状態への高効率の電子緩和が報告されているが [2]、本研究で S_2 状態から解離反応が起こることが示唆されたことと合わせると、光励起後の S_2 状態からは S_1 状態への電子緩和と S_2 状態上での解離過程が競合し、解離反応の出口領域で生成経路の電子的分岐が生じていると考えられる。

【参考文献】

- [1] R. Forde, and J. Butler, *J. Chem. Phys. Lett.* **113**, 3088 (2000).
 [2] D. Cardoza, M. Rudakov, and M. Weber, *J. Chem. Phys. Lett.* **112**, 10736 (2008)