

メチルアミンの紫外光解離における電子励起状態NH₂の検出

広島大院・理

○鬼塚侑樹, 山崎勝義, 後藤寛貴, 高口博志

Detection of Excited-State NH₂(\tilde{A}^2A_1) in the Ultraviolet Photodissociation of Methylamine○Yuuki Onitsuka, Katsuyoshi Yamasaki, Hiroki Goto, Hiroshi Kohguchi
Department of Chemistry, Hiroshima University, Japan

【Abstract】 Ion-imaging and dispersed fluorescence spectroscopy are employed for the photodissociation dynamics study of methylamine in the photolysis wavelength range 205–240 nm. The methyl radical product is found to populate in a wide range of ro-vibrational states, among which the CH₃ fragment generated in the $\nu = 0$ state shows a bimodal kinetic energy distribution. The internal energy analysis of NH₂ counterproduct indicates that a lower kinetic energy component, which was observed only with the CH₃($\nu=0$) fragment, energetically matches the electronically excited \tilde{A}^2A_1 state. The dispersed fluorescence spectrum, whose band structure is assigned to the $\tilde{A}^2A_1 \rightarrow \tilde{X}^2B_1$ transition, provides evidence of the CH₃($\nu=0$) + NH₂(\tilde{A}^2A_1) pathway. The branching mechanism of the product pathway is discussed in term of nuclear dynamics in the long-range region, where the conical intersection between the excited- and ground-state potential energy surface can play a significant role.

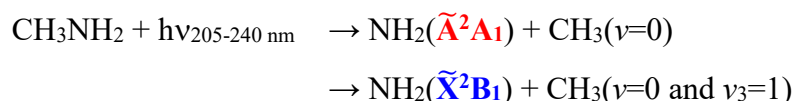
【序】 複数の反応経路が競合する多原子分子の光解離反応では、2つのポテンシャルエネルギー曲面(PES)がなす円錐交差(CI)において解離経路が分岐する。典型的な例として、アンモニア(NH₃)の光解離経路はN-H結合が伸長した位置にあるCIで分岐し、電子状態の異なるNH₂($\tilde{X}^2B_1/\tilde{A}^2A_1$)ラジカルを生成することが報告されている[1]。最も単純なNH₃誘導体であるメチルアミン(CH₃NH₂)のC-N結合解離反応についても、CIにおいて光解離経路の分岐が予測される。しかし、光解離生成物の並進エネルギー測定による研究[2]では、電子励起したNH₂(\tilde{A}^2A_1)の支配的生成が示唆されている。一方で、CH₃ラジカルの終状態分布測定による研究[3]では、振動励起したCH₃の生成が報告された。振動励起したCH₃と電子励起したNH₂(\tilde{A}^2A_1)の共生成はエネルギー的に不利であるとされ、電子基底状態のNH₂(\tilde{X}^2B_1)のみが生成することが示唆された。これらの先行研究では、生成NH₂の電子状態が決定されておらず、CI付近でのC-N結合解離ダイナミクスが明らかになっていない。そこで本研究では、生成NH₂の電子状態を実験的に同定するために、生成CH₃の振動状態を選別した散乱分布を測定する分子線実験とガスセルを用いたNH₂(\tilde{A}^2A_1)の分散蛍光測定を行った。

【実験手法】 超音速分子線中のCH₃NH₂に解離光(205-240nm)を照射した。生成したCH₃を共鳴多光子イオン化法(REMPI)により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分布を測定した. 観測した CH_3 の散乱分布に, エネルギー・運動量保存則を適用して, 対生成物 NH_2 の内部エネルギー分布を得た. また, ガスセル(298K)中の CH_3NH_2 に解離光を照射し, 解離生成した電子励起 $\text{NH}_2(\tilde{\text{A}}^2\text{A}_1)$ ラジカルの蛍光を分光器に集光して検出することで, 分散蛍光スペクトルを得た.

【実験結果】 REMPI スペクトルは, C-H 反対称伸縮振動モード(ν_3 , 3164 cm^{-1})が高く励起した CH_3 が生成することを示した. 同程度の振動数を持つ C-H 対称伸縮振動モード(ν_3 , 3004 cm^{-1})および, それより低い振動数の面外変角振動モード(ν_2 , 606 cm^{-1})のピークはスペクトル上には現れなかった. この CH_3 の振動状態分布は, 解離波長に依存せず一様であった. CH_3 の振動状態を選別した散乱画像の解析から得られた対生成物 NH_2 ラジカルの内部エネルギー分布を図 1 に示す. この対生成物 NH_2 ラジカルの内部エネルギー分布(図中赤線・青線)と $\text{NH}_2(\tilde{\text{A}}^2\text{A}_1)$ の生成しきい値(図中破線)の比較より, $\text{CH}_3(\nu=0)$ 生成経路(図 1 左)のみが電子状態の異なる $\text{NH}_2(\tilde{\text{A}}^2\text{A}_1/\tilde{\text{X}}^2\text{B}_1)$ 生成経路に分岐することが示唆された. また, ガスセルを用いた分散蛍光スペクトルは, $\text{NH}_2(\tilde{\text{A}}^2\text{A}_1 0, \nu_2, 0 - \tilde{\text{X}}^2\text{B}_1 0, 0, 0)$ 遷移に帰属された($\nu_2 < 10$, ν_2 : 変角振動). この結果は, C-N 結合解離反応によって電子励起状態 $\text{NH}_2(\tilde{\text{A}}^2\text{A}_1)$ が生成することを裏付けた.

【考察】 分子線とガスセルを用いた相補的な測定により, C-N 結合解離経路が次の 2 つの経路に分岐することが明らかになった.



光励起された $\text{CH}_3\text{NH}_2(\text{S}_1)$ は, 内部転換により高内部励起した $\text{CH}_3\text{NH}_2(\text{S}_0\text{-hot})$ が生成した後に C-N 結合が解離するため[3][4], 振動励起した CH_3 と $\text{NH}_2(\tilde{\text{A}}^2\text{A}_1)$ が生成すると解釈される. また, 生成 CH_3 の振動状態分布が解離波長に依存しないことは, 内部転換を伴う S_0 PES 上での長寿命の解離ダイナミクスに起因していると考えられる[5].

【参考文献】

- [1] J. Biesner *et al.*, *J. Chem. Phys.* **88**, 3607 (1998).
- [2] G. C. G. Waschewsky *et al.*, *J. Phys. Chem.* **99**, 2635 (1995).
- [3] J. O. Thomas *et al.*, *J. Phys. Chem. A* **118**, 9844 (2014).
- [4] H. Xiao *et al.*, *J. Phys. Chem. A* **117**, 5757 (2013).
- [5] Y. Onitsuka *et al.*, *J. Phys. Chem. A* **120**, 8584 (2016).

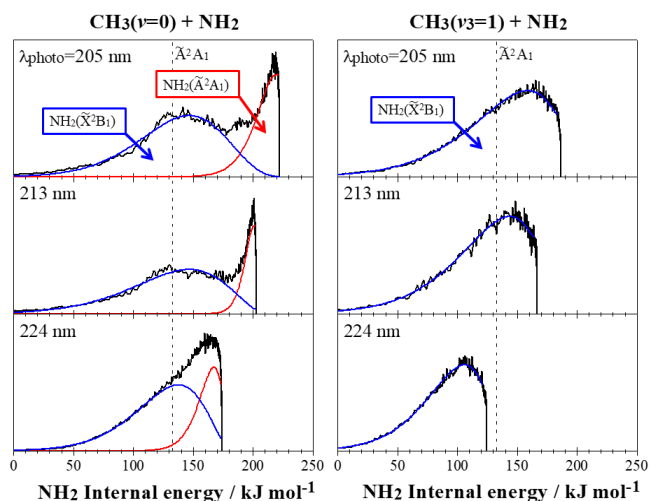


Fig.1 Internal energy distribution of NH_2 product
 Left: $\text{CH}_3(\nu=0) + \text{NH}_2$ pathway
 Right: $\text{CH}_3(\nu_3=1) + \text{NH}_2$ pathway
 Broken line: Threshold of $\text{NH}_2(\tilde{\text{A}}^2\text{A}_1)$ generation