

N,N-ジメチルホルムアミドのN-CHOおよびN-CH₃結合における 光解離反応の動力的研究

広島大院理

○井上昂輔, 鬼塚侑樹, 山崎勝義, 高口博志

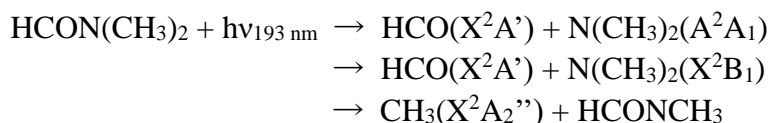
Dynamics study of N-CHO and N-CH₃ bonds cleavage in the photodissociation of N,N-Dimethylformamide

○Kosuke Inoue, Yuuki Onitsuka, Katsuyoshi Yamasaki, Hiroshi Kohguchi
Department of Chemistry, Hiroshima University, Japan

【Abstract】 Photodissociation dynamics of N,N-Dimethylformamide (DMF, HCON(CH₃)₂) has been investigated by resonantly-enhanced multi-photon ionization (REMPI) spectroscopy and ion-imaging. The ultraviolet absorption of DMF causes dissociation of both N-CHO and N-CH₃ bonds, generating HCO and CH₃ fragments. In the present experiment at a photodissociation wavelength of 200 nm, we measured the final state distributions and state-resolved scattering distributions of the two dissociation pathways. The CH₃ photofragments generate in the $\nu=0$, $\nu_1(\text{CH-str.})=1$ and $\nu_2(\text{out-of-plane bend.})=1$ vibrational states, whose scattering distributions show nearly isotropic angular distributions with a single velocity component. On the other hand, the HCO photofragments generated the vibrational ground state show anisotropic ($\beta=0.4\sim 0.7$) angular distributions. The observed translational energy distribution of the HCO pathway consists of two components, indicating further branching to HCO + N(CH₃)₂(A²A₁) and HCO + N(CH₃)₂(X²B₁) pathways. The marked difference in the competing dissociation pathways of the DMF photochemistry is experimentally elucidated in the present study.

【序】 N,N-ジメチルホルムアミド(DMF)は紫外領域に、S₀→S₁(n_oπ*)および S₀→S₂(ππ*)遷移の2つの吸収帯を持つ。N-CHO 結合および N-CH₃ 結合に対して S₂ 状態は反発的であり、S₁ 状態は長距離に反応障壁を持つといった定性的な形状は複数の量子化学計算によって一致して示されているが[1,2]、吸収帯はエネルギー的に重なっており、光励起による S₁/S₂ の比率は波長に依存する。Fig. 1 に示した DMF の紫外吸収スペクトルにおいて、200 nm 付近のブロードなピークは

S₀→S₁(n_oπ*)遷移が主成分とされている。Forde[3]らと Lipciuc[2]らによって行われた193 nm における光解離では、次の3つの反応経路への分岐が報告されている。



これらの先行研究では電子衝撃および真空紫外イオン化法を検出に用いており、光解離生成物の内部状態分布については未観測である。また、異なる波長での光解離実験によって、解離反応に前後する電子ダイナミクスの関与についての知見が得られると期待できる。本研究では、DMF 光解離ダイナミクスの解明を目的として、200 nm の

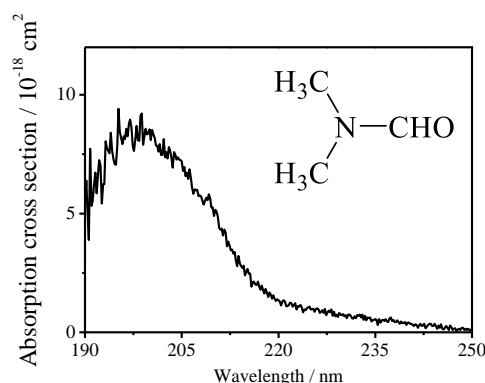


Fig. 1 UV absorption spectrum of DMF at a room temperature.

光で解離生成した CH_3 と HCO の終状態分布および内部状態を選別した散乱分布の観測を行った。

【実験方法】 試料室中で DMF 液体試料を加熱・気化させ、He とともに高真空チャンバ一内に噴出した。これをスキマーで切り出して超音速分子線を発生させ、そこへ和周波発生法により得た 200nm の深紫外解離光を照射した。解離生成した CH_3 および HCO フラグメントを、それぞれ $3p$ -Rydberg 状態を経由した[2+1]共鳴多光子イオン化 (REMPI)法により状態選別イオン化した。特定量子状態からイオン化した生成物を、velocity-map 型電極により前方へ加速し、飛行時間型(TOF)質量選別後に MCP 検出器で検出した。蛍光スクリーンの発光量を検出光の波長を掃引しながら光電子増倍管で観測することで、終状態分布を与える REMPI スペクトルを得た。また検出光を REMPI スペクトル上のピーク波長に固定し、イオンの衝突による蛍光スクリーン上の輝点の分布を CCD カメラで観測することで、状態選別散乱分布画像を得た。

【結果・考察】 CH_3 の REMPI スペクトルは、振動基底状態($v=0$)、C-H 対称伸縮振動励起状態(v_1 ; 3005 cm^{-1})および C-H 面外変角振動状態(v_2 ; 606 cm^{-1})に分布していることを示した。 $\text{CH}_3(v=0)$ の散乱分布画像を Fig. 2(a)に示す。 CH_3 の散乱分布は測定した全ての振動状態において、等方的な角度分布($\beta=0.2\sim 0.3$)と 1 つのピークからなる速度成分を持つ散乱分布を示し、状態依存性は見られなかった。これらより、 CH_3 は分子内振動再分配を経た長寿命の光解離過程より生成していることが示唆された。また測定した HCO の REMPI スペクトル(Fig. 3)は複雑なバンド構造を示したが、ほとんどのバンドは振動基底状態からの遷移に帰属された。 $\text{HCO}(v_{i=1,2,3}=0,0,0)$ の散乱分布画像を Fig. 2(b)に示す。 HCO の散乱角度分布は CH_3 とは異なり、明瞭な異方性($\beta=0.4\sim 0.7$)を示した。これは、 HCO が高速の光解離過程により生成することを示唆しており、時間分解分光法[4]によって示されている電子緩和より速い時間スケールでの結合解離として説明できる。

以上の結果から、DMF の紫外光励起直後に N-CHO 結合が伸長し、その一部が直接解離することで異方的な散乱分布を示す HCO を生じたと解釈できる。 HCO 解離に至らなかった励起状態上の DMF は、電子状態緩和を伴う長寿命の過程を経て N- CH_3 結合解離反応を起こすと考えられる。 CH_3 が等方的な散乱分布を示し、かつ複数の振動状態に分布していた測定結果はこれに対応する。

【参考文献】

- [1] D. Liu *et al.*, *J. Chem. Phys.*, **117**, 9241 (2002).
- [2] M. L. Lipciuc *et al.*, *J. Chem. Phys.*, **147**, 013941 (2017).
- [3] N. R. Forde *et al.*, *J. Chem. Phys.*, **110**, 8954 (1999).
- [4] X. Qiu *et al.*, *Phys. Rev. A*, **89**, 033405 (2014).

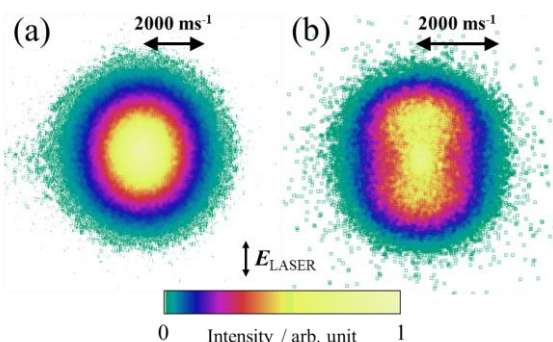


Fig. 2 State-resolved scattering images of (a) $\text{CH}_3(\text{X}^2\text{A}_2'' v=0)$ and (b) $\text{HCO}(\text{X}^2\text{A}' v=0,0,0)$ products.

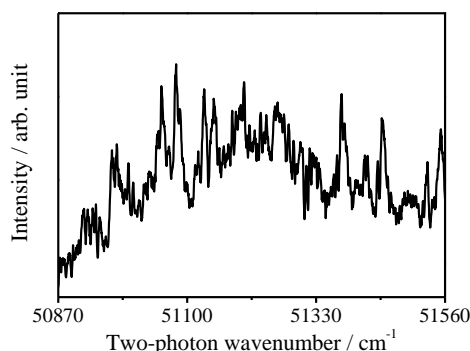


Fig. 3 [2+1] REMPI spectrum of the HCO product.