

3P002

ヨウ化アリの紫外光解離におけるスピン軌道状態分岐機構の解明

(広島大院・理) ○住田聖太, 花田拓也, 山崎勝義, 高口博志

ヨウ化アリル(C_3H_5I)は 220 nm と 270 nm 付近をピークとした 2 つの解離性吸収帯をもつ(図 1)。これらの吸収帯は、最も単純なヨウ化アルキル(R-I)である CH_3I のポテンシャルエネルギー曲面の構造と照らし合わせると、反発型ポテンシャルエネルギー曲面 3Q_1 , 3Q_0 , 1Q_1 状態への遷移に相当する。 3Q_1 と 1Q_1 状態は $R + I(^2P_{3/2})$, 3Q_0 状態は $R + I(^2P_{1/2})$ の生成経路に断熱的に漸近している。生成する異なるスピン-軌道状態のヨウ素原子 I と I^* の間のエネルギー差(0.94 eV)は、 C_3H_5I の紫外光解離における有効エネルギー(解離光波長 266 nm, 213 nm に対してそれぞれ 2.81 eV, 3.98 eV)に対して大きな割合を占める分裂幅である。このため、 C_3H_5I の解離ダイナミクスは、解離に伴う I と I^* の大きなスピン-軌道状態分岐によって特徴づけられる。解離におけるスピン-軌道状態分岐比は、 C_3H_5I の電子基底状態から電子励起状態への光吸収過程と、各電子励起状態のポテンシャルエネルギー曲面間の電子的断熱性によって決定される。共鳴多光子イオン化(REMPI)スペクトルから得られる生成物終状態分布と、各共鳴波長における生成 I 原子の散乱分布は、光吸収から漸近領域への解離に至るまでの解離ダイナミクスを反映する。本研究では、2 つの吸収帯におけるスピン-軌道状態分岐機構の違いを解明することを目的に、これらのピークに相当する 213 nm と 266 nm の紫外光を解離光として用いて生成物の散乱分布の画像観測を行なった。

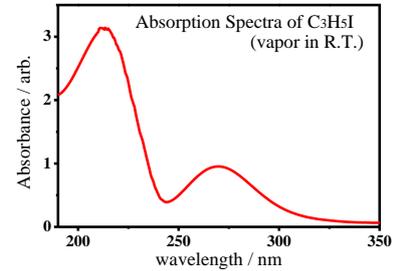
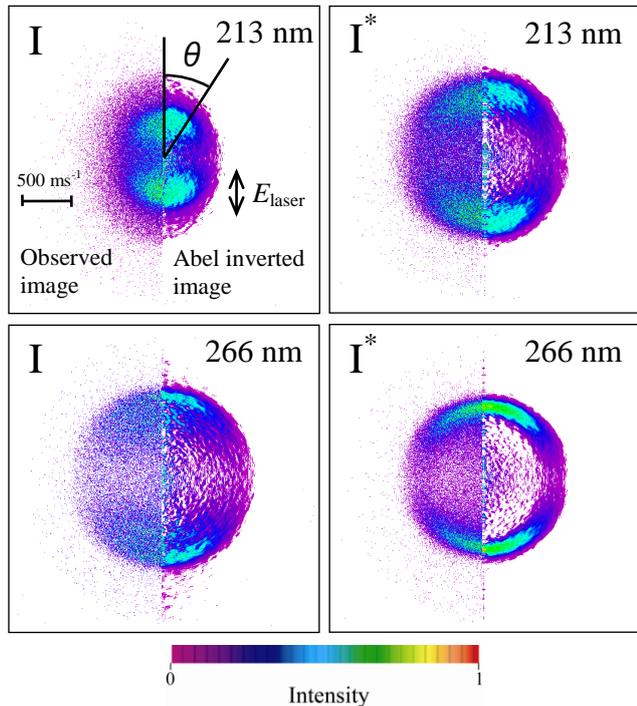


図 1. C_3H_5I の紫外光吸収スペクトル

YAG レーザーの第四高調波(266 nm)と第五高調波(213 nm)を解離光として、光解離 pump-probe 実験を行なった。ピエゾ素子駆動型のパルスバルブによって、He で 0.1 % に希釈した C_3H_5I の気体試料を真空チェンバー($\sim 10^{-6}$ Torr)内に 10 Hz で噴出し、超音速分子線を発生させた。この超音速分子線に解離光を照射し、 I と I^* を生成した。この I と I^* に 303.5~307 nm の紫外レーザー光を照射し、 $6p$ Rydberg 状態を経由した(2+1)共鳴多光子イオン化(REMPI)法を用いることで、状態選択的にヨウ素生成物を検出した。得られた REMPI スペクトルの強度から、どちらの解離波長でも I^* のスピン-軌道状態分岐比は 70 % 以上であり、 I^* が優先的に生成していることが確認された。REMPI スペクトル上の I と I^* のピークに検出レーザー光の波長を固定し、MCP 検出器上に二次元射影されたそれぞれの散乱分布を CCD カメラで画像観測した(図 2)。



266 nm 光解離における散乱分布では、 I^* の狭い速度幅をもつ分布に対し、 I の分布は

図 2. C_3H_5I の 213 nm, 266 nm 紫外光解離で生成した $I(^2P_{3/2})$, $I^*(^2P_{1/2})$ の散乱分布画像(左)と三次元断層像(右)

比較的広がった速度分布であった。また、213 nm 光解離では、266 nm 光解離とは異なり、 I^* より低速な I が生成していることを示した。

散乱分布画像(図 2)から得られた角度分布を微分散乱断面積の式

$$\frac{d\sigma}{d\Omega} = \frac{\sigma}{4\pi} \left[1 + \beta \left(\frac{3}{2} \cos^2\theta - \frac{1}{2} \right) \right]$$

にフィッティングし、異方性パラメーター β を決定した(図 3)。いずれの解離波長の角度分布も、 I と I^* はともに解離光偏光方向 E_{laser} に関して正の異方性をもつ分布をしていたが、213 nm 光解離では、266 nm 光解離に比べて低い β 値を示した。得られた β 値に対して、解離に伴う反跳運動量が解離する C-I 結合方向のみに作用すると仮定した反発型モデルを適用して C-I 結合と遷移双極子モーメントのなす角を算出した結果、213 nm 光解離の I 、 I^* ではそれぞれ 36° 、 33° 、266 nm 光解離ではそれぞれ 24° 、 21° であった。この解離波長による角度の違いは、266 nm と 213 nm の吸収帯励起状態の異なる電子的性質を反映していることを示唆していた。一方で、スピン-軌道状態の異なる I 、 I^* 間では β 値の大きな変化は見られず、 C_3H_5I の電子励起状態のポテンシャルエネルギー曲面の形状が I 原子の散乱方向に影響を及ぼさない解離反応の出口領域で、スピン-軌道状態分岐が起こっていることが示唆された。

散乱分布画像(図 2)から、解離反応で I と I^* それぞれと対生成する C_3H_5 ラジカルの内部エネルギー分布を求めた(図 4)。表 1 には、 I 、 I^* と対生成する C_3H_5 ラジカルの平均内部エネルギーと有効エネルギーに対する内部エネルギー分配比を記した。213 nm 光解離における分配比は、266 nm 光解離に比べて、それぞれ 25 % 程度大きいことが示された。このことから、散乱角度分布(図 3)において 213 nm 光解離が 266 nm 光解離に比べて低い β 値を示した原因として、フランクコンドン領域での各バンドの電子的性質を反映しているだけでなく、解離の際により大きな割合の有効エネルギーが C-I 結合を含む結合角の変角振動の励起に寄与したことも考えられた。また、213 nm 光解離では、生成する大半の C_3H_5 が単分子解離($C_3H_5 \rightarrow C_2H_2 + CH_3$)するために必要なエネルギー 2.75 eV 以上のエネルギーをもつことから、C-I 解離とともに解離を生じる可能性が示唆された。

参考文献

- [1] H. Fan and S. T. Pratt, *J. Chem. Phys.* **125**, 144302 (2006).
 [2] A. T. J. B. Eppink and D. H. Parker, *J. Chem. Phys.* **109**, 4767 (1998).

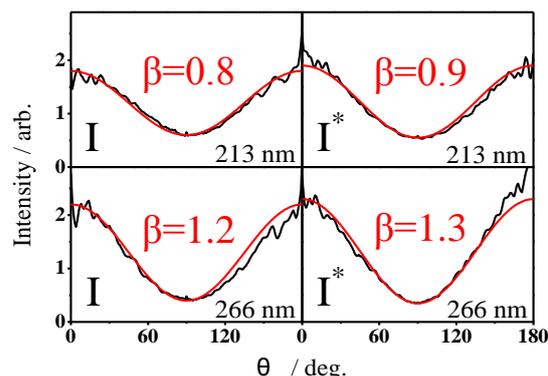


図 3. C_3H_5I の 213 nm、266 nm 紫外光解離で生成した I ($^2P_{3/2}$)、 I^* ($^2P_{1/2}$) の角度分布(黒線)と微分散乱断面積の式によるフィッティング曲線(赤線)

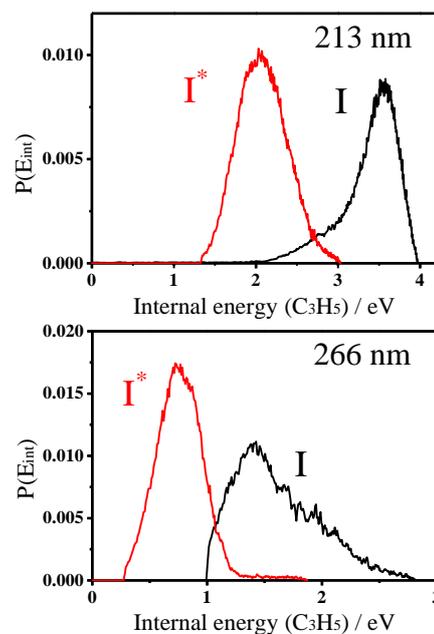


図 4. C_3H_5I の 213 nm、266 nm 紫外光解離で I ($^2P_{3/2}$)、 I^* ($^2P_{1/2}$) と対生成した C_3H_5 ラジカルの内部エネルギー分布

表 1. C_3H_5 ラジカルの平均内部エネルギーと内部エネルギー分配比

解離波長 / nm	対生成物	平均内部エネルギー / eV	分配比 (%)
213	I	3.47	88
	I^*	2.15	53
266	I	1.70	60
	I^*	0.80	28