

二硫化炭素 $S_3(^1B_2)$ 状態からの高速前期解離過程の研究

京大院理

○堀尾琢哉, 鈴木俊法

Ultrafast predissociation dynamics from the $S_3(^1B_2)$ state of CS_2

○Takuya Horio and Toshinori Suzuki

Department of Chemistry, Graduate School of Science, Kyoto University, Japan

【Abstract】 We present femtosecond time-resolved photoelectron imaging of ultrafast predissociation dynamics from the $S_3(^1B_2)$ state of CS_2 . The S_3 state was prepared with 198-nm pulses, and subsequent dynamics were probed using single-photon ionization with 133-nm pulses. The photoelectron signal from dissociating CS_2 molecules starts to decrease at 100 fs, while that of $S(^1D_2)$ photofragments produced via $CS_2^*(S_3) \rightarrow CS(X^1\Sigma^+) + S(^1D_2)$ channel appeared with a delay time of 389 ± 26 fs. This suggests that the S_3 state undergoes internal conversion to lower-lying electronic states, $S_2(^1\Delta_u)$ or $S_1(^1\Sigma_u^-)$, prior to the CS bond dissociation.

【序】二硫化炭素 $CS_2(^1\Sigma_g^+)$ の $S_3(^1B_2)$ 状態は屈曲型(C_{2v})の平衡構造を持つが、198 nm では linear-bent のポテンシャル障壁を越えるため擬直線分子となる[1]。 S_3 は、 $CS(X^1\Sigma^+) + S(^1D_2)$ または $S(^3P_{2,1,0})$ に解離することが知られているが[2]、その機構は複雑であり、超高速光電子分光[3-5]や動力学計算[5,6]でも、その反応機構は解明されていない。

Fig.1 は、SCS が直線構造を保ったまま一つの CS 結合距離を伸ばした場合の多次元ポテンシャル曲面の断面である。図の通り、 $S_3(^1\Sigma_u^+)$ 状態は $CS(X^1\Sigma^+) + S(^1S_0)$ に相関するため非解離性だが、 $^1\Pi_g$ との円錐交差により断熱解離経路が開くことが分かる。ただ、 CS_2 の紫外吸収スペクトルは明瞭な信号構造を示し(Fig. 2 [7])、光励起された分子が振動運動をするだけの寿命を有することが分かる。

本研究では、我々が開発した時間幅サブ 20 fs、中心波長 133 nm (9.3 eV) の真空紫外パルスを利用し、 $S_3(^1B_2)$ 状態からの解離過程について時間分解光電子イメージングによって研究した[8]。図中の緑の矢印のように、133 nm の真空紫外光を用いれば、分子領域に加えて $S(^1D_2)$ もリアルタイムに検出することが可能である。

【方法 (実験)】

超音速分子線中の CS_2 分子に対し、198 nm

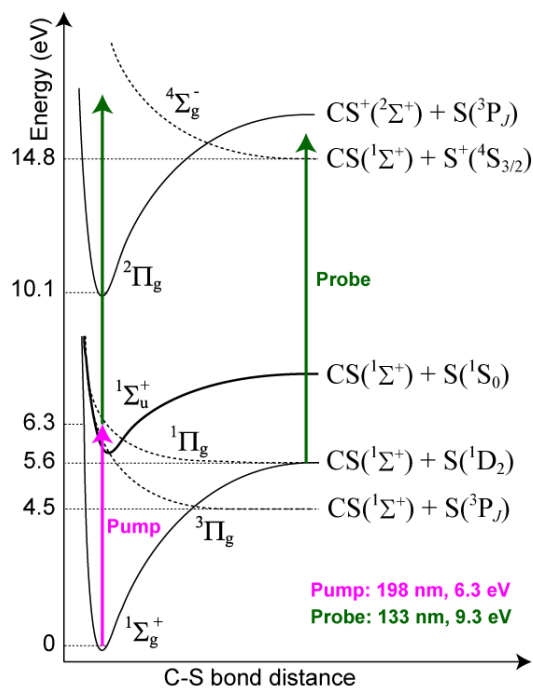


Fig. 1. Schematic potential energy curves of CS_2 in linear geometry.

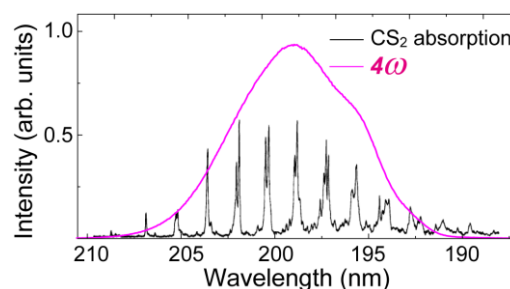


Fig. 2. Photoabsorption spectrum of CS_2 [7] overlaid with the 198-nm pump spectrum.

(6.3 eV, < 20 fs) の励起パルスを照射し $S_3(^1B_2)$ 状態に励起した。光学遅延を設けた 133 nm (9.3 eV, < 20 fs) のイオン化パルスを CS_2 分子に照射し光電子の散乱分布を velocity map imaging 法により可視化し、光電子の運動エネルギー分布および放出角度分布の時間発展を観測した。

【結果・考察】

Fig. 3 に、4 つの異なる遅延時間で観測した光電子画像 (2 次元断層像) を示す。遅延時間 1900.6 fs で測定された画像では、半径の小さい細い輪が観測されている。これらは $S(^1D_2)$ 原子の光電子信号である。遅延時間が最も短い場合の光電子画像は解離前の分子領域からの光電子画像であるが、中間の時間では分子領域と解離後の原子からの信号が重なって現れる。

そこで、光電子画像を光電子運動エネルギー分布に変換し、まず分子領域からの光電子信号を抽出した (Fig. 4(a))。信号強度は、光励起直後に比較的平坦な特徴を示した後、指数関数減衰した。一方、Fig. 4(b) は $S(^1D_2)$ の信号が現れるエネルギー領域での信号強度を示しており、Fig. 4(a) と同様の分子領域の信号強度の減衰に加えて、 $S(^1D_2)$ の信号が増大する様子が見て取れる。そこで、Fig. 4(a) の時間プロファイルを利用して、Fig. 4(b) のプロファイルをもとに分子領域の信号 (青の点線) と原子の信号 (赤の実線) に分離した。その結果、 $S(^1D_2)$ は S_3 生成後 (平均) 389 ± 26 fs 後に出現することが明らかとなった。この結果は、 S_3 からの断熱的な解離経路の寄与が小さいことを意味し、断熱解離経路の寄与を示唆した動力学計算[6]とは矛盾する。分子領域の信号減衰が、 $S(^1D_2)$ の信号増大と直接対応しないことから、 S_3 は一旦低エネルギーの電子状態 $S_2(^1\Delta_u)$ もしくは $S_1(^1\Sigma_u)$ に内部転換し、その後 C-S 結合が開裂することを示唆している。

【参考文献】

- [1] A. E. Douglas and I. Zanon, *Can. J. Phys.* **42**, 627 (1964).
- [2] I. M. Waller and J. W. Hepburn, *J. Chem. Phys.* **87**, 3261 (1987).
- [3] P. Hockett, C. Z. Bisgaard, O. J. Clarkin, A. Stolow, *Nat. Phys.* **7**, 612 (2011).
- [4] R. Spesyvtsev, T. Horio, Y.-I. Suzuki, and T. Suzuki, *J. Chem. Phys.* **142**, 074308 (2015).
- [5] D. Bellshaw et al, *Chem. Phys. Lett.* **683**, 383 (2017).
- [6] K. Wang, V. Mckoy, P. Hockett, A. Stolow, and M. S. Schuurman, *Chem. Phys. Lett.* **683**, 579 (2017).
- [7] R. J. Hemley et al, *J. Chem. Phys.* **79**, 5219 (1983).
- [8] T. Horio, R. Spesyvtsev, Y. Furumidou, and T. Suzuki, *J. Chem. Phys.* **147**, 013932 (2017).

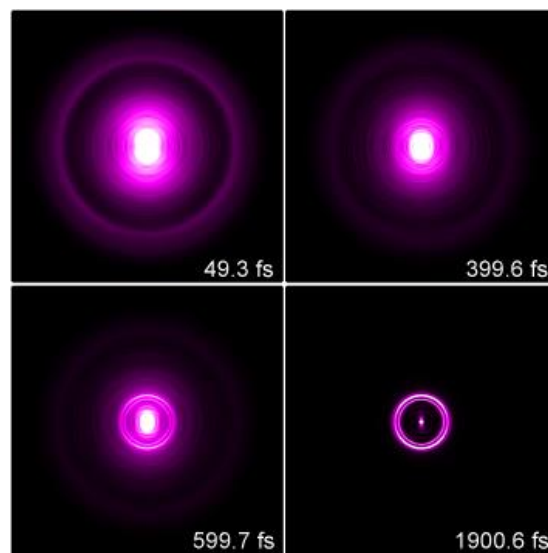


Fig. 3. Representative 2D slices of the 3D photoelectron scattering distributions at the delay times of 49.3, 399.6, 599.7, and 1900.6 fs.

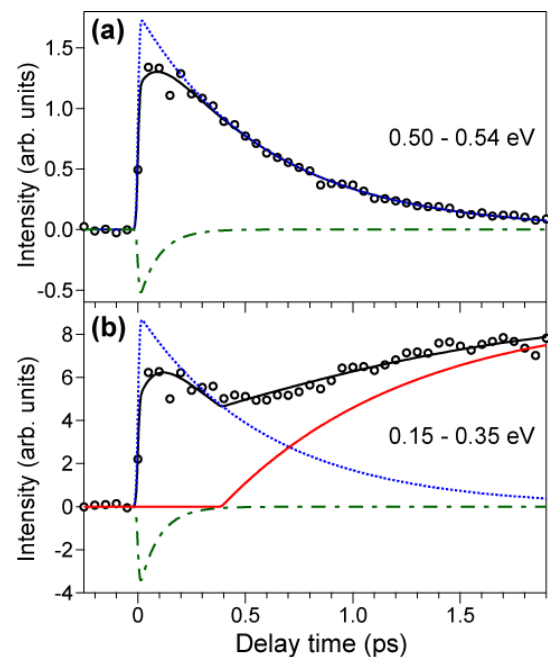


Fig. 4. Photoelectron time profiles for the PKE subsections: (a) 0.50–0.54 and (b) 0.15–0.35 eV. The results of least-squares fittings are also shown.