Mg⁺-CH₃Iイオンの電子励起状態における

電荷移動及び解離反応

(東北大院理)〇古屋亜理、角山寛規、美齊津文典、大野公一

【序】クラスターは凝縮相の微視的モデルとみなせる一方で、衝突反応における反応中間体 という観点からも多くの研究が行われてきた。特に種々の系において光解離反応を観測する ことによって、入ロチャンネルを特定した反応ダイナミクスに関する知見が得られている[1]。 一方、価電子が一つであり紫外領域に吸収を持つ2族原子一価イオンと種々の分子からなる クラスターの光解離では、電子励起状態における金属イオンと分子間の電荷移動(Charge Transfer; CT)を伴う解離反応が報告されている[2]。本研究では Mg⁺とヨウ化メチル(CH₃I)から なる1対1クラスターMg⁺-CH₃Iの光解離において、電荷移動やクラスター内反応による解 離イオンを観測した。さらに解離イオン飛行時間分布の解離光偏光方向依存性を観測し、そ の放出角度分布について特徴的な結果を得た。

【実験】パルス分子線とレーザー蒸発法を組み合わせて、クラスターイオン Mg⁺-(CH₃I)_nを 生成し、反射型飛行時間質量分析計を用いて検出した。n=1 の親イオンのみを選別して反射 電極の手前で解離光を照射し、生成した解離イオンを質量選別して検出した。また、いくつ かの解離光波長において娘イオン飛行時間分布の解離光偏光方向依存性を測定した。

【結果】図1に解離光のエネルギーに対して全解 離イオン強度をプロットして得た光解離スペクト ルと各解離イオンの生成分岐比を示す。スペクト ル中には、 Mg^+ の ${}^2P \leftarrow {}^2S$ 遷移に由来する3 つのバ ンドが27200(band I), 29600(band II)および38100 cm⁻¹ (band III)に観測された。これらのバンドはCIS 計算によって予測された Mg^+ -CH₃I イオンの吸 収スペクトル(図1の棒グラフ)と良い一致を示し ており、 Mg^+ の3s電子が3 p_x , 3 p_y , 3 p_z 軌道へ励起さ れた状態(2²A', 1²A'', 3²A')への遷移にそれぞれ帰



図 1. Mg⁺-CH₃Iの光解離スペクトル

属された。また、光解離において観測された娘イオンは CH_3^+ , Mg^+ , I^+ , CH_3I^+ , MgI^+ の5つであり、以下の解離過程が存在することが分かった。

Mg ⁺ -CH ₃ I	\rightarrow	$\mathrm{CH_3}^+$	+	MgI	(CT + 反応)	3.69 eV	(1)
	\rightarrow	Mg^+	+	$\mathrm{CH}_{3}\mathrm{I}$	(蒸発(分子間結合開裂))	1.03 eV	(2)
	\rightarrow	I^+	+	MgCH ₃	(CT + 反応)	5.62 eV	(3)
	\rightarrow	$CH_{3}I^{+}$	+	Mg	(CT)	3.10 eV	(4)
	\rightarrow	MgI^+	+	CH_3	(反応)	1.46 eV	(5)

ここで、式中の値は DFT 計算によって得られた各娘イオンの生成エネルギーである。これらの娘イオンの生成比は解離光のエネルギーに大きく依存し(図 1)、 Mg^+ と MgI^+ は全てのバンドで観測されたのに対し、 CH_3^+ と I⁺は band III、 CH_3I^+ は band II でそれぞれ主に生成している。

これらの解離過程に関する情報を得る ために、解離イオン飛行時間分布の解離 光 偏 光 方向 依存性を解離 光波長 266 nm(band III に対応)において測定した(図 2)。この図において、CH₃I⁺と MgI⁺の飛行 時間分布が大きな偏光方向依存性を示し ているが、その傾向は異なっている。こ れは、Mg⁺の ${}^{2}P \leftarrow {}^{2}S$ 遷移と、励起状態か らの速い解離および Mg⁺-CH₃I の特徴的 な折れ曲がり構造(図 3)によって説明でき た。すなわち、純粋な Mg⁺原子イオンの 遷移を仮定すると band III への遷移モー

メントベクトル(μ)の方向は p_z(分子固定 z 軸)方向となり、解 離光偏光方向(E)と平行となる配向で飛行しているイオンの 遷移確率が最大となる。励起後の解離過程として axial recoil を仮定すると、イオンの飛行方向(Z)と μ が平行となる場合 ($E//\mu//Z$)に CH₃I⁺がイオンの進行方向と平行な方向に並進速 度を獲得し、飛行時間分布が分裂する。一方 \angle Mg-I-C が直

角に近いために、 $Z \ge \mu$ が垂直な場合($E //\mu \perp Z$)に MgI⁺の飛行時間分布が分裂するこ とになる。また、band I, II に対応した 355 nm における解離の結果もこの考え方で説明で きることが分かった。以上の飛行時間分布 は、分子の回転速度に比べ充分速い解離過 程においてのみ観測されるものであり、 CH₃I⁺および MgI⁺は解離性のポテンシャル を経て生成していると予想される。そこで、 Mg⁺-CH₃I の Mg と I の結合距離に対する ポテンシャルエネルギー曲線を CIS 計算に よって求めた。得られた結果を図 4 に示す。 図において、I の 5p 軌道から Mg⁺の 3s 軌道 への励起に対応する解離性の CT 状態(図 4



図 2.266 nm における解離イオン飛行時間分布



図 3. Mg⁺-CH₃Iの平衡構造



の太線)が R_{Mg-I}≈4Åで 2²A', 1²A"および 3²A'と交差している。従って、CH₃I⁺はこの CT 状態へのポテンシャルの乗り移りによって生成していると考えられる。一方、MgI⁺の生成に関与していると考えられる反結合性軌道σ^{*}_{C-I} への励起に対応する状態(図 4 の太い破線)も予測されており、この状態を介して生成していると考えられる。

[1] C. Wittig, S. Sharpe, and R. A. Beaudet, Acc. Chem. Res. 21, 341 (1988).

[2] M. A. Duncan, Annu. Rev. Phys. Chem. 48, 69 (1997).