

3Dp06

ハロゲン化アルキル化合物の2次元ペニングイオン化電子分光： イオン化過程と立体反応ダイナミクス (東北大院理) ○岸本直樹、松村栄一、大野公一

【序】我々はこれまでに、準安定励起原子 $\text{He}^*(2^3\text{S})$ と分子の衝突イオン化反応(ペニングイオン化反応)の立体反応ダイナミクスを、衝突エネルギー E_c と電子エネルギー E_e の2次元計測によって研究してきた。ペニングイオン化反応の遷移確率は、主に電子放出する分子軌道と $\text{He}^*(2^3\text{S})$ 原子の1s軌道の重なりに支配されるため、分子軌道の立体的拡がりが必要である。ハロゲン化アルキル化合物のペニングイオン化スペクトルには、イオン化エネルギーの小さな領域に、ハロゲン原子由来のスピン-軌道相互作用によるバンドの分裂やハロゲン原子の軌道相互作用による複数のバンドなどが観測されるが、続いて、He I UPS(紫外光電子スペクトル)にも観測されないバンドや分子軌道の拡がりではその強度を説明できないバンドが観測された。本研究では、 He^* や Ne^* を用いた2次元ペニング電子分光法によって、励起原子とハロゲン化アルキル化合物の立体反応ダイナミクスやイオン化過程について検討した。

【実験】既報の時間相関2次元ペニングイオン化電子分光装置[1]を用いた。ノズル放電型励起原子ビーム源で生成した励起原子ビームを擬似ランダムチョッパーで変調し、504mm下流の衝突セルに導いた。 $\text{He}^*(2^3\text{S})$ ビームの場合には、 $\text{He}^*(2^1\text{S})$ 成分を除去するためクエンチランプを用いた。試料が充満した衝突セル内で放出された電子の運動エネルギー E_e と励起原子がチョッパーを通過してからの時間 t の2変数に依存する検出電子数を、2パラメーター対応のマルチチャンネルスケラーで積算した。測定した2次元データを、擬似ランダムチョッパーのスリット配列で決定される変換行列を用いて2次元飛行時間(TOF)スペクトルとした後、励起原子ビームのTOF分布を用いて規格化し、TOFを衝突エネルギー E_c に換算することで、 E_e と E_c を変数とする2次元ペニングイオン化電子スペクトル(2D-PIES)を得た。2D-PIESから、イオン化状態を選別した部分イオン化断面積の衝突エネルギー依存性(CEDPICS)と衝突エネルギー分解ペニングイオン化スペクトル(CERPIES)を得ることが出来る。

【結果と考察】図1と図2に、量子化学計算(OVGF法)によるイオン化ポテンシャル(IP)とHe I UPS、衝突エネルギー分解ペニングイオン化電子スペクトル(CERPIES)をそれぞれ CH_3I と CH_2I_2 について示した。3つのスペクトルは、エネルギー軸は励起エネルギー(He I: 21.22 eV、 $\text{He}^*(2^3\text{S})$: 19.82 eV、 $\text{Ne}^*(3^2\text{P}_0)$: 16.72 eV)の差だけシフトさせて示してある。2つの化合物で、IP値9~11eVにバンド構造が観測され、これらのバンドはOVGF法によって4つのイオン化状態に帰属された。CERPIESでは、どのバンドも負の衝突エネルギー依存性が観測された。これは、分子中のI原子近傍で励起原子との相互作用が引力的であり、低衝突エネルギーの励起原子が反応しやすいためと考えられる。また、 He^* CERPIESで、このバンド構造の低電子エネルギー側に、UPSでは見られないバンドが観測された(図中S印)。このSバンドは負の衝突エネルギー依存性を示し、 Ne^* CERPIESではバンド構造に対する相対強度が小さくなった。さらに CH_3I や CH_2I_2 と同様に、 CHBr_3 においても低電子エネルギー側のバンド構造が観測されたが、ヨウ化メチル(CH_3I)の He^* CERPIESでは観測されなかった[2]。このSバンドは、複数のハロゲン原子の近傍で、 He^* では Ne^* よりも高い確率で標的分子へ励起移動し、それに続いてエネルギーの安定化とイオン化状態への遷移が起こっていると説明することができる。

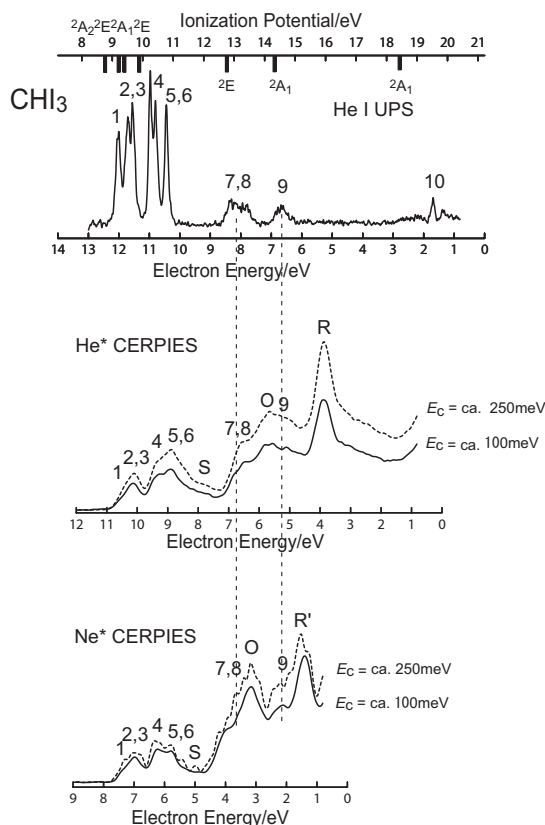


図 1 . CH_3 の He I UPS, He* CERPIES, Ne* CERPIES (OVGF 法によるイオン化エネルギーを上に示した。)

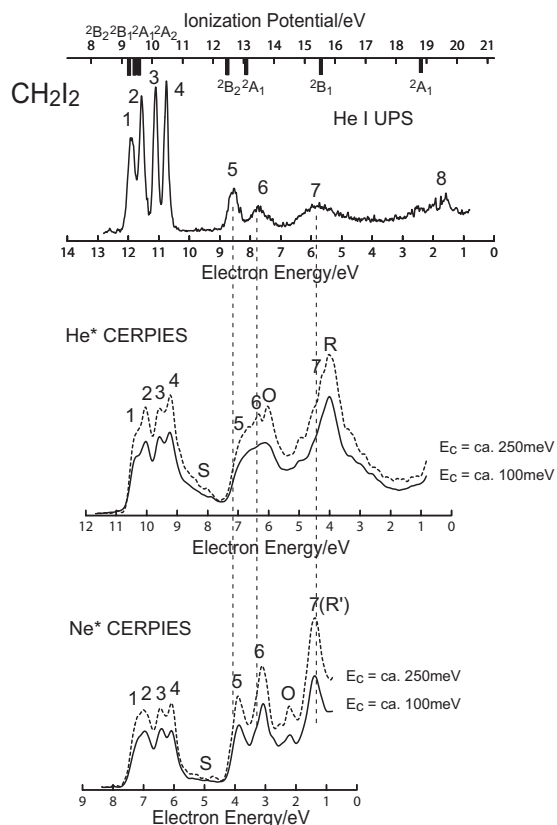


図 2 . CH_2I_2 の He I UPS, He* CERPIES, Ne* CERPIES (OVGF 法によるイオン化エネルギーを上に示した。)

He* CERPIESでは、さらに低電子エネルギー領域に、He I UPSとOVGF計算ではイオン化状態に帰属できない強いバンドが CH_3 と CH_2I_2 で観測された(図中R印)。このバンドは、負の衝突エネルギー依存性を示し、約4 eVの電子運動エネルギーを持つ、という点で CH_3 と CH_2I_2 に共通している。同様のバンドが CH_3I のHe* CERPIESにも観測された[2]。OVGF計算からは、IP値18.43 eV(CH_3)と18.81 eV(CH_2I_2)のイオン化状態で0.8以下の低いpole strengthが得られ電子相関バンドの存在の可能性が示唆されたが、Rバンドの際立って大きな強度と、電子エネルギーの一致を説明し難い。また、 CHBr_3 と CH_2Br_2 のHe* PIESにおいても、対応するイオン化状態の帰属がつかない強いバンドが観測された。この場合には、電子エネルギー約2 eVで共通していた。これらのバンドは、He*原子から分子へ励起移動し、解離したハロゲン原子のイオン化状態に収斂するRydberg状態からの自動イオン化過程によるものと考えられ、IP値9-11 eVのバンドとの相対強度比から、 CH_2I_2 よりも CH_3 でその反応確率が高いと考えられる。

一方、 CH_3 のNe* CERPIESでは、約1.4 eVに強いバンドが観測された(図中R'印)が、He* CERPIESとNe* CERPIESでバンド位置が約0.5 eV高電子エネルギー側に観測された。なお、 CH_2I_2 では、これらのエネルギーに近接するイオン化状態が存在するために判然としない。また、スペクトル中には、未帰属のバンドがいくつか観測された(図中O印)。

【参考文献】

- [1] N. Kishimoto, J. Aizawa, H. Yamakado, and K. Ohno, J. Phys. Chem. A, **101**, 5038(1997).
- [2] 松村、岸本、大野、化学反応討論会、1p23 (仙台、2003)。