

I<sub>3</sub><sup>-</sup>の光解離 V —非断熱ダイナミクスの解明—

(<sup>1</sup>東大院総合、<sup>2</sup>慶大理工) ○中西隆造<sup>1</sup>、齋藤直哉<sup>1</sup>、藪下 聡<sup>2</sup>、永田 敬<sup>1</sup>

**【序】** 極性溶媒中のポリハロゲン分子 I<sub>3</sub><sup>-</sup>の光解離過程 I<sub>3</sub><sup>-</sup> + hv → I<sub>2</sub><sup>-</sup> + I に関しては、数多くの研究例がある。これに対して我々は、気相中に孤立した I<sub>3</sub><sup>-</sup>の光解離ダイナミクスを実験・理論の両面から調べてきた。これまでの研究では、溶液中の I<sub>3</sub><sup>-</sup>光解離では量子収率Γ ≈ 1 で I<sub>2</sub><sup>-</sup>のみが生成するのに対し、気相では Γ、I<sub>2</sub><sup>-</sup>が生成し Γ : I<sub>2</sub><sup>-</sup>の生成比が励起波長に強く依存することを明らかにし、さらに、Γの生成に 3 体解離 Γ + 2I と 2 体解離 Γ + I<sub>2</sub> のチャンネルが寄与していることを示唆した[1]。これらの結果は、I<sub>3</sub><sup>-</sup>の光解離過程に複数のポテンシャルエネルギー面(PES)が関与し、光解離ダイナミクスが複雑な非断熱過程を含んでいることを示している。

本研究では、気相 I<sub>3</sub><sup>-</sup>の非断熱解離ダイナミクスの全容を明らかにすることを目的として、光解離過程で生じるフラグメントイオン、中性フラグメントの速度・角度分布をこれまでより高い分解能で測定した。これにより、フラグメント上の電荷の位置を含めた複数の解離チャンネルを同定し、各チャンネルへの分岐比を決定した。さらにスピナー軌道相互作用を考慮した CI 計算の結果と比較することにより、解離過程に関与するポテンシャルエネルギー面を同定し、非断熱解離ダイナミクスに関する詳細な情報を得た。

**【実験】** 測定にはタンデム型 TOF 質量分析計を用いた。電子衝撃イオン化超音速ジェット法によって真空中に生成した I<sub>3</sub><sup>-</sup>にレーザー光を照射し、光解離フラグメントの TOF スペクトルを測定した。励起波長は 380~345 nm (3.25~3.6 eV)、および 290 nm (4.27 eV)とした。前者は I<sub>3</sub><sup>-</sup>の C 吸収帯(<sup>3</sup>Π<sub>u</sub> ← <sup>1</sup>Σ<sub>g</sub><sup>+</sup>遷移)、後者は D 吸収帯(<sup>1</sup>Σ<sub>u</sub><sup>+</sup> ← <sup>1</sup>Σ<sub>g</sub><sup>+</sup>遷移)に相当する。目的とするフラグメントは静電リフレクターを用いて分離・検出した。さらに検出器の前面に設置した口径 3 mm のスキマーで検出系の立体角を制限し、飛行軸方向に散乱するフラグメントを選択的に切り出した(core extraction 法)。これにより、フラグメントの飛行軸方向の速度分布が TOF スペクトルの形状に直接反映され、速度・角度分布の測定分解能が向上した。角度分布はレーザーの偏向ベクトルをイオンビームの向きに対して、θ = 0~90° の範囲で変化させて測定した。

**【計算】** Christiansen 等による ECP と基底関数[4s4p1d1f][2]を用いて SOCI 計算を行い、I<sub>3</sub><sup>-</sup>の電子基底状態から光学遷移可能な全てのΩ = 0<sup>+</sup>状態について、共線形の 2 体解離および 3 体解離の反応座標に沿ってポテンシャルエネルギー曲線を求めた。さらに、それらのポテンシャルエネルギー曲線から <sup>3</sup>Π<sub>u</sub> 励起状態と相互作用する電子状態を抜き出し、C 吸収帯を経由する光解離過程に関与するポテンシャルエネルギー面(PES)を求めた。

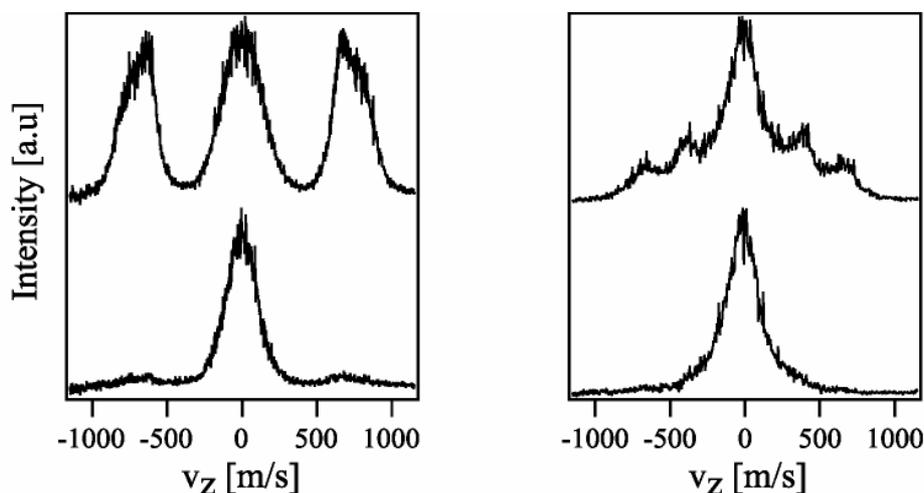
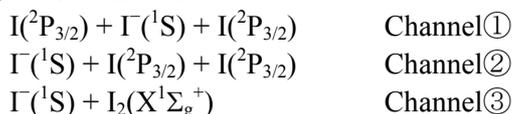


図 1. 355 nm 光解離によって生成した I<sup>-</sup>フラグメント (左)、中性フラグメント (右) の TOF スペクトル。それぞれ上段が θ = 0°、下段が θ = 90°。

**【実験結果】** 図1に励起波長 355 nm (3.49 eV)、 $\theta=0^\circ, 90^\circ$ で観測した  $\Gamma$  および中性フラグメントの TOF スペクトルを示す。  $\Gamma$  のスペクトルは、中央のピークと肩をもつ両端のピークから成っており、  $\Gamma$  の生成に3つの解離チャンネルが関与していることが示唆された。これらの TOF スペクトルの形状を forward convolution 法によって解析し、各フラグメントの速度・角度分布を決定した。さらに、  $I_3^-$  が直線形を保持しながら直接解離することから、運動量保存とエネルギー関係を考慮することによって、次のように解離チャンネルを同定した。



各チャンネルの分岐比の励起波長依存性を図2に示す。これらの結果から、気相  $I_3^-$  の光解離に関して次のことが明らかとなった。

1.  $^3\Pi_u$  励起状態からの解離過程では、  $\Gamma$  の生成に2体解離と3体解離がほぼ等しく寄与している。この結果は、  $\Gamma$  フラグメントは3体解離のみから生成するとした Choi らの結論[3]を覆すものである。
2.  $^1\Sigma_u^+$  励起状態からの解離過程では、3体解離が  $\Gamma$  の主な生成チャンネルである。
3. 3体解離では末端の I 原子に負電荷が残る確率が高い。
4. 2体解離によって生成する  $I_2$  は強く振動励起しており、  $\langle v \rangle \sim 70$  である。

**【計算結果】** 図3に SOCI 計算によって得られた PES を示す。これらは C 吸収帯を経由する光解離過程に関与する PES である。低エネルギー側から順に  $S_1, S_2, S_3$  とすると、  $S_1$  が電子基底状態  $^1\Sigma_g^+$ 、  $S_3$  が光励起によって生成する  $^3\Pi_u$  状態である。  $S_2, S_3$  は  $R_1 = R_2 \approx 6.92a_0$ 、基底状態から約 1.87 eV のエネルギー位置で円錐交差をしている。  $S_2$  面は最もエネルギーの低い3体解離のチャンネル  $\Gamma(^1S) + I(^2P_{3/2}) + I(^2P_{3/2})$  へ漸近するが、基底状態の  $I_2$  フラグメントを生成する2体解離  $\Gamma(^1S) + I_2(X^1\Sigma_g^+)$  の方向へ勾配を持ち、  $R_1, R_2$  の何れかが大きな領域では  $I_2^-(X^2\Sigma_u^+) + I(^2P_{3/2})$  に相関する  $S_1$  面との間でシームを形成している。

**【C 吸収帯経由の光解離ダイナミクス】** これらの PES の形状と実験結果から、C 吸収帯を経由する光解離過程に関して、次のような光解離の描像が得られた。  $S_3$  面に励起された  $I_3^-$  は最大勾配を持つ3体解離座標 ( $R_1 = R_2$ ) に沿って進み、その殆どが円錐交差近傍で  $S_2$  面に遷移する。約 50% のトラジェクトリーはそのまま3体解離方向に進み、  $\Gamma(^1S) + I(^2P_{3/2}) + I(^2P_{3/2})$  へ至る。残りのトラジェクトリーは  $S_2$  面の勾配に従って2体解離限界に至る。このとき  $S_1, S_2$  間で非断熱遷移が起り、  $I_2^-(X^2\Sigma_u^+) + I(^2P_{3/2})$  と  $\Gamma(^1S) + I_2(X^1\Sigma_g^+)$  に分岐する。C 吸収帯領域では  $I_2^-$  生成の分岐比が小さいことから、2体解離限界に至るトラジェクトリーの大部分は  $S_1$  面に遷移したと考えられる。

**【文献】** [1] L. Zhu *et al.* *Chem. Phys. Letters* **350**, 233(2001). [2] L.A. LaJohn *et al.* *J. Chem. Phys.* **87**, 2812 (1987). [3] H. Choi *et al.* *J. Chem. Phys.* **113**, 2255 (2000).

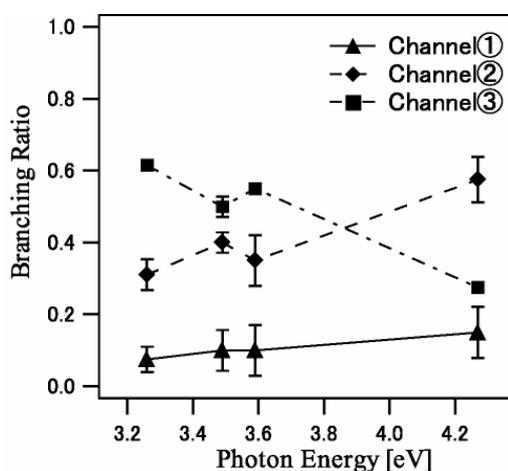


図2.  $\Gamma$  生成チャンネルの分岐比の励起エネルギー依存性

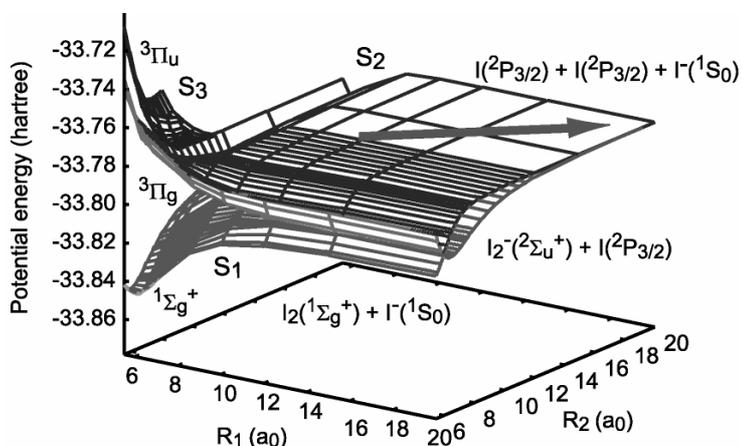


図3.  $^3\Pi_u$  励起状態を経由する光解離過程に関与する3つのポテンシャルエネルギー面