

2B12 交差分子線によるイットリウム原子の反応ダイナミクスの解明：



(兵庫県立大院物質) 東山 友彦・石田 雅幸・本間 健二

【序】遷移金属原子の反応は触媒作用の原子・分子レベルからの認識を与えると考えられ、また、複数の電子状態が反応に関与する素反応系であるため化学反応ダイナミクスの観点からも興味ある系であるといえる。私達の研究室では、第1列遷移金属原子を中心にして気相遷移金属原子を反応速度論的に研究してきた。遷移金属原子では、衝突によって電子状態が容易に変化するため、電子状態を選別した反応のダイナミクスを解明するためには単一衝突条件が必要である。ここでは、交差分子線を用いて次の反応を研究した結果を報告する。



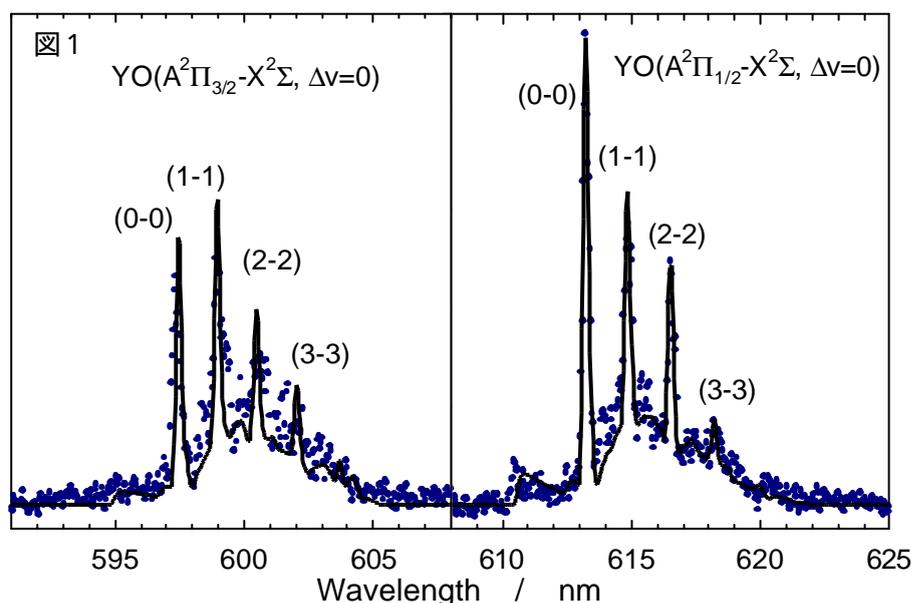
この反応は $YO(X^2\Sigma)$ 生成に対して 221kJ/mol の発熱反応で、 YO の $A^2\Pi$ 、 $A^2\Delta$ 状態を生成することがエネルギー的に可能である。本研究では、 $YO(A^2\Pi)$ からの化学発光を観測しその振動回転状態分布を決定した。また、真空紫外レーザー誘起ケイ光(LIF)法を用いて $O(^3P_J)$ のスピン - 軌道準位の分布を決定し、反応機構について考察した。

【実験】実験は交差分子線装置を用いて行った。イットリウム(Y)原子は Y ロッドへ 266nm レーザー光(YAG レーザー第4高調波)を集光しレーザー蒸発させることによって得た。ノズルからのキャリアガスによって冷却し、スキマーによって切り出して Y 原子ビームとした。別のノズル - スキマーによって生成した酸素(O_2)ビームと 90° で交差し、交差領域からの化学発光・レーザー誘起ケイ光を観測した。 Y 原子の観測は原子の吸収線による LIF 法によって行った。化学発光は分光器 (NIKONP-250) で分光し光子計数器 (SRS400) によって測定した。酸素原子は2台の色素レーザー (YAG レーザー励起) を用いて差周波発生により 130nm 付近の真空紫外光を得、その領域の LIF によって観測した。

化学発光の解析に必要なフランクコンドン因子は $YO(A^2\Pi)$ および $YO(X^2\Sigma)$ の原子間ポテンシャルをモース関数で表して計算した。

【結果と考察】

(1) 反応原子の状態: Y 原子の LIF を観測するとその励起状態は観測されず、基底状態だけからなっていることがわかる。基底状態の2つのスピン - 軌道準位 $a^2D_{3/2}$ 、 $a^2D_{5/2}$ の分布はキャリアガスやその背圧条件によってほとんど変わらず、ここでは両方の状態の寄与を分けずに観測している。また、ここではキャリアガスとして N_2 を用いた結果



(衝突エネルギー 20.7 kJ/mol) について主に報告する。

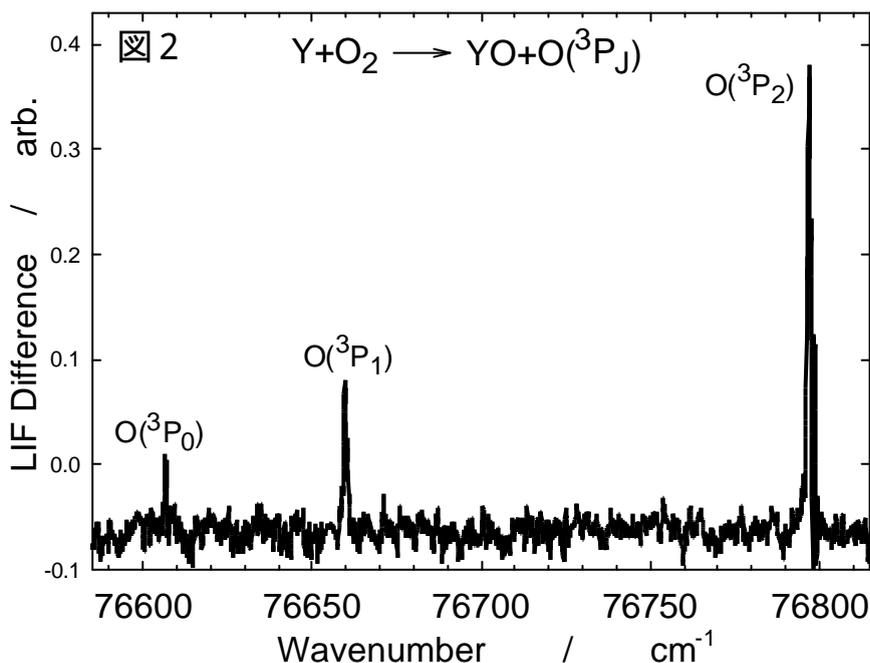
(2)化学発光スペクトル：発光スペクトルを観測すると、YOの $A^2\Pi_{3/2,1/2} X^2\Sigma$ 遷移の $\Delta v=0$ sequence と同定される強いバンドを中心としてYOの $A^2\Delta_{3/2,5/2} X^2\Sigma$ 遷移が観測され、衝突エネルギーが高い場合にはYO($B^2\Sigma$)からの発光も観測される。N₂キャリアーガス(衝突エネルギー 20.7 kJ/mol)で、YO($A^2\Pi_{3/2,1/2} X^2\Sigma$)遷移の $\Delta v=0$ sequence を分解能をあげて測定したものを図1に示す。この図にはスペクトルシミュレーションの結果も示した。分解能が回転線を分けられるほど高くはないので、回転状態分布は統計分布を仮定してスペクトルシミュレーションを行った。これによって得られた振動状態分布は下の表のようになる。

	v	0	1	2	3	4
$A^2\Pi_{3/2}$	statistical	1.000	0.68	0.40	0.176	0.026
	observed	1.000	0.69 ± 0.10	0.54 ± 0.11	0.27 ± 0.09	0.10 ± 0.04
$A^2\Pi_{1/2}$	statistical	1.000	0.710	0.457	0.244	0.082
	observed	1.000	0.53 ± 0.06	0.38 ± 0.09	0.10 ± 0.02	0.03 ± 0.04

この表からわかるように、振動状態分布は統計的なエネルギー分配から期待されるものからわずかにずれている。

(3) $O(^3P)$ スピン - 軌道準位の分布：反応によって生成するO原子のLIFスペクトルを図2に示す。Yビーム中にはYO分子が不純物として存在し、その光分解でO原子が生成するため、反応によって生成したO原子の寄与を取り出すためにO₂ビームと同期したシグナルだけを取り出して示してある。

これから、O原子のスピン - 軌道状態分布を決定すると $O(^3P_2)$: $O(^3P_1)$: $O(^3P_0) = 5.0$: 3.0 : 0.84 となり、ほぼ統計的な分布となった。ここで観測されているO原子は同時に生成するYOとしてA、A'、X状態全てを含んでいるので、化学発光で観測されたYO(A)の結果と比較するためにはYO(A)生成に対応する寄与を抽出して議論する必要があるが、得られた結果は反応がほぼ統計的に進んでいることを示唆していると考えられる。



(4)反応機構：この研究で得られたYO(A)の振動状態分布は統計分布とのずれを示している。一方O原子のスピン - 軌道準位の分布は統計分布を示しており、両者は辻褃が合っていないように見える。簡単に反応物と生成物の相関を考慮すると基底状態の反応物からYO(A)が生成するには非断熱遷移が必要なことが示唆される。また、YO(A)とエネルギーの近いYO(A)とは強く相互作用しており、それによってYO($A^2\Delta - X^2\Sigma$)遷移が許容となると報告されており、YO(A)からの化学発光スペクトルの解析にそれを考慮する必要がある。これによってYO(A)の振動状態分布はより統計的なものになるのではないと思われる。即ち、YとO₂の衝突はイオン性のポテンシャルとの交差を通して長い寿命を持つ中間体($Y^+ - O_2^-$)を生成し、そこでエネルギー分配は統計的になった後にYO(A、A'、X)+Oを生成すると考えられる。