

## 2A16 高振動励起分子の紫外光照射による同位体選択的水素原子脱離 —HOD 分子の選択的 D 原子脱離—

(原研東海) ○赤木 浩、深澤 裕、横山啓一、横山 淳

【序】 部分重水素置換した水分子 HOD に対して、OH 伸縮の高振動励起状態( $4\nu_{\text{OH}}$ )に一旦励起した後、さらに紫外光分解することで、H 原子が選択的に脱離することが、Crim らのグループによって 1990 年に報告された[1]。それ以降、振動励起 + 電子励起の 2 段階励起による光分解の研究が盛んに行われ、HOD 分子[1-3]や  $\text{NH}_2\text{D}$  および  $\text{NHD}_2$  分子[4]に対しては、振動状態や分解光波長を変えることで、H 原子脱離と D 原子脱離の分岐比が大きく変化することが分かってきた。

HOD では、OH 伸縮振動状態( $4\nu_{\text{OH}}$ および  $5\nu_{\text{OH}}$ )を経由した光分解により、H 原子がほぼ 100 % の高確率で脱離することが知られている[1,3]。一方、OD 伸縮振動状態( $3\nu_{\text{OD}}$ )からの光分解では、D 原子が H 原子よりも 2~3 倍多く脱離することが報告されている[2]が、D 原子のみを選択的に脱離させることは未だに出来ていない。

本研究[5]では、D 原子の選択的脱離を目標に、過去の研究例よりも高い OD 伸縮振動状態( $5\nu_{\text{OD}}$ )からの 243 nm 光分解を行い、D 原子と H 原子の生成比を測定した。また、量子波束計算を行い、選択性発現の原因について検討を行った。

【実験方法】 光分解および H/D 原子検出スキームを図 1 に示す。 $\text{H}_2\text{O}$  と  $\text{D}_2\text{O}$  を混合して HOD を含む試料を作成し、真空装置内にパルスバルブを用いて導入した。785 nm 付近の波長を持つ近赤外レーザー光を照射することで HOD 分子のみを  $5\nu_{\text{OD}}$  振動状態へ励起した後、243 nm の紫外レーザー光を照射して  $\tilde{A}$  電子状態へ励起し、光分解した。脱離生成した H および D 原子は、共鳴(2+1)光子イオン化し、飛行時間型質量分析装置で質量選別して検出した。

【実験結果】 HOD( $5\nu_{\text{OD}}$ )の 243 nm 光分解の結果を図 2 に示す。D 原子の生成は確認されたが、H 原子の信号強度は検出限界以下であった。H 原子検出波長におけるノイズ強度から、D/H 原子生成比を  $>12$  と決定した。この結果は、 $5\nu_{\text{OD}}$  振動状態からの 243 nm 光分解で、D 原子が 9 割以上の高い確率で脱離したことを示しており、D 原子の選択的な脱離が実現したと言える。

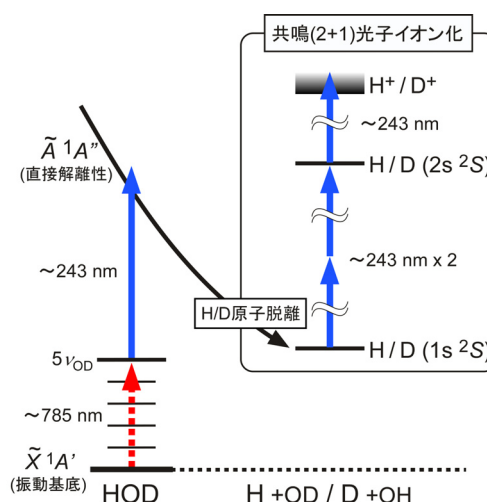


図 1. 実験で用いた光分解および H/D 原子検出スキーム

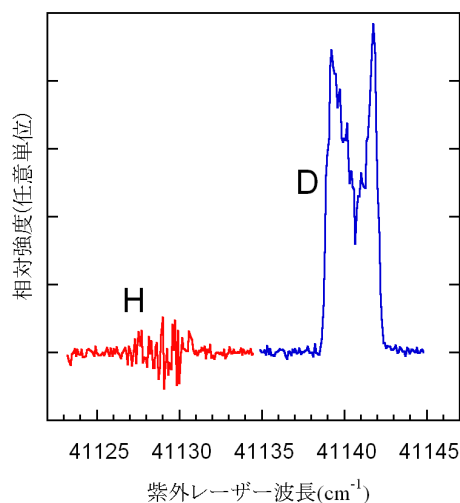


図 2. HOD( $5\nu_{\text{OD}}$ )の 243 nm 光分解により生成した H および D 原子のスペクトル

【考察】今回観測された高い選択性の発現機構を明らかにするために、まず、HODの $5\nu_{OD}$ 振動状態の振動波動関数を計算した。その結果を図3に示す。波動関数は、 $r_{OD}$ 軸にほぼ平行に広がっており、この振動状態がローカルモードであることを示している。

この波動関数の $\tilde{A}$ 状態ポテンシャル曲面上での時間発展を計算することにより、HおよびD原子脱離の部分断面積を算出した。その結果を図4に示す。H原子脱離断面積は、5.4 eVより低い励起エネルギーではほぼ0であるのに対し、D原子脱離断面積は5.3 eV付近でピークを持っている。243 nm光励起(5.1 eV)では、D原子脱離断面積がH原子脱離の $6 \times 10^3$ 倍と算出され、観測された高い選択性をよく再現している。

243 nm光励起における2つの断面積の差は、フランク-コンドン重なるの観点から解釈できる。この解釈を模式的に表したものを図5に示す。HODの $\tilde{A}$ 状態は直接解離性であり、2つの解離チャンネルの間にエネルギー障壁が存在する。このエネルギー障壁は、 $5\nu_{OD}$ 振動状態の5.4 eV上方にあり、243 nm光励起(5.1 eV)では到達できない。しかし、OHあるいはOD結合が伸びた領域では、ポテンシャルエネルギーが大幅に低下するため、エネルギー的に励起可能となる。一方で、 $5\nu_{OD}$ 振動状態は $r_{OD}$ 軸方向に広がった波動関数を有するので、その243 nm光励起では、OD結合の伸びた領域への選択的な励起(図5の黒塗り部分)が起きる。この領域からH原子脱離が進行することは、エネルギー障壁があるために不可能であり、D原子脱離のみが進行することになる。

講演では、振動励起+電子励起による選択的な原子脱離の、より一般的な分子系に対する適応可能性についても議論する予定である。

#### 【参考文献】

- [1] R. L. Vander Wal, J. L. Scott, and F. F. Crim, *J. Chem. Phys.* **92**, 803 (1990).
- [2] Y. Cohen, I. Bar, and S. Rosenwaks, *J. Chem. Phys.* **102**, 3612 (1995).
- [3] M. Brouard and S. R. Langford, *J. Chem. Phys.* **106**, 6354 (1997).
- [4] H. Akagi, K. Yokoyama, A. Yokoyama, *J. Chem. Phys.* **120**, 4696 (2004).
- [5] H. Akagi, H. Fukazawa, K. Yokoyama, A. Yokoyama, *J. Chem. Phys.* 投稿中.

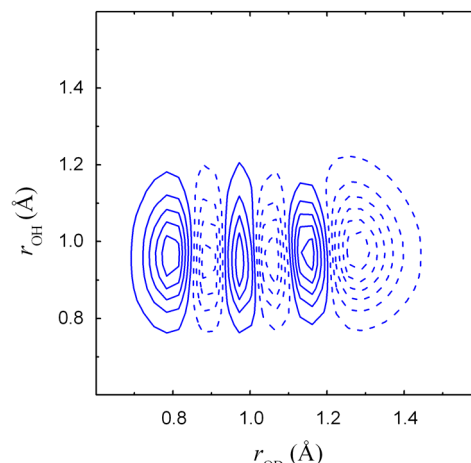


図3.  $\tilde{A}$ 状態ポテンシャル曲面上に描かれたHOD( $5\nu_{OD}$ )の振動波動関数

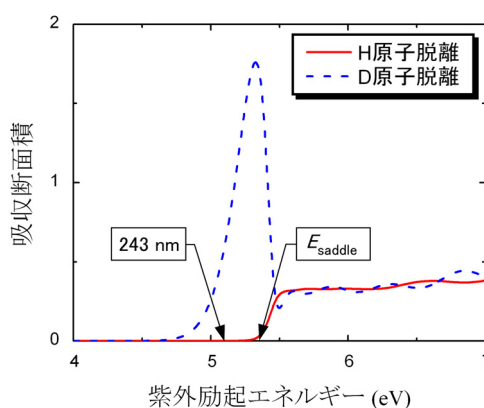


図4. HOD( $5\nu_{OD}$ )の紫外光分解に対して計算された部分断面積

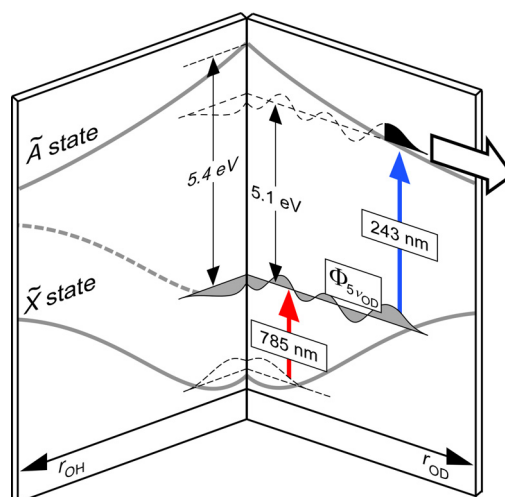


図5. HOD( $5\nu_{OD}$ )の243 nm光分解における選択性発現機構