

ヨウ素分子のイオン対状態における衝突過程—希ガス原子との電子移動反応

(東理大理) ○山本桜路・西道大地・星野翔麻・築山光一

Collisional process of I_2 in the ion-pair state: Electron-transfer reaction with rare-gas atoms

(Tokyo University of Science) Oji Yamamoto, Daichi Nishimichi, Shoma Hoshino, and Koichi Tsukiyama

Halogen molecules have a series of electronically excited states called ion-pair states that correlate with the pairs of negative and positive atomic ions at the dissociation limits. The energy transfer dynamics in the ion-pair states has been studied in the both field of quantum chemical calculations and experiments. Recently we reported the collisional energy transfer by self-quenching in the 2_u (1D_2) ion-pair state of I_2 ¹. In this work, we report the collisional process of I_2 with rare-gas atoms (Ar, Kr, Xe). We measured the decay rate of the 2_u (1D_2) state by using an optical-optical double resonance technique and estimated the collisional cross section. The very large cross-section was explained by harpoon mechanism.

【序】ハロゲン分子はイオン対状態と呼ばれる、解離極限において正負の原子イオン対に相関する、電荷分離型の電子励起状態を持つ。古くからイオン対状態の電子構造については多くの研究が行われ、レーザー励起法の開発とともにその詳細が解明されてきた。このような状況のもと、近年ではイオン対状態における緩和ダイナミクスに注目が集まってきた。我々はこれまでに、ハロゲン分子のイオン対状態において、自然放射増幅過程や自己消光過程を観測し、それら過程の重要性を評価してきた。例えば、ヨウ素分子の 2_u (1D_2) 状態励起に際しては、エネルギー的周辺に存在する 2_g (1D_2) 状態への衝突誘起エネルギー移動過程の観測をおこない、そのメカニズムに関して議論をしてきた¹。本研究ではヨウ素分子の 2_u (1D_2) イオン対状態における、希ガス原子との衝突過程について速度論的解析を行った。

【実験】 2_u (1D_2) イオン対状態への励起は、価電子状態である $c^1\Pi_g \sim B^3\Pi(0_u^+)$ 混合状態を中間状態とする光-光二重共鳴法により行った。光源には Nd^{3+} :YAG レーザー励起の 2 台の色素レーザーを使用した。1 台目の色素レーザーからの出力光 ($\sim 19885.0 \text{ cm}^{-1}$) を $c^1\Pi_g$ ($\nu_c = 13, J_c = 23$) $\sim B^3\Pi(0_u^+)$ ($\nu_B = 59, J_B = 22$) $\leftarrow X^1\Sigma_g^+$ ($\nu_X = 0, J_X = 23$) 遷移の励起光とし、2 台目の色素レーザーからの出力光の第 2 高調波 (34638.6 cm^{-1}) を 2_u (1D_2) ($\nu = 3, J = 23$) $\leftarrow c^1\Pi_g$ ($\nu_c = 13, J_c = 23$) 遷移の励起光とした。これらのレーザー光を、気体のヨウ素分子および希ガス原子 (Ar, Kr, Xe) を封入した石英セル中で空間的に重ね合わせた。電子励起状態からの蛍光を分光器で波長分散し、光電子増倍管で検出した。

【結果・考察】 検出した 2_u (1D_2) 状態からの蛍光の時間波形を図 1 に示す。図中の (a) は励起レーザーパルスの時間波形、(b) は Kr 原子を 0.86 Torr で封入した際の 2_u (1D_2) 状態から時間波形である。これらの時間波形をデコンボリューション解析することで (図 1. (c))、 2_u (1D_2) 状態の寿命の測定を行った。

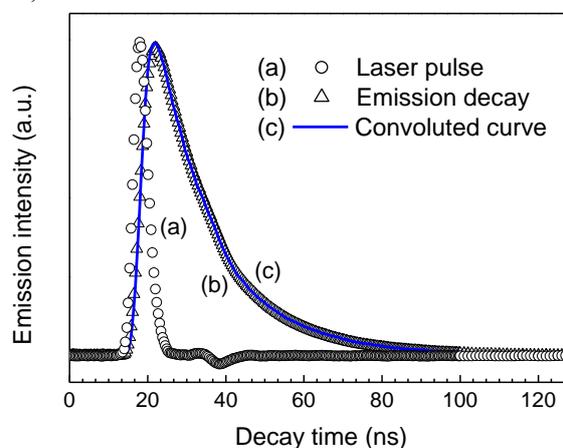


図 1. 2_u (1D_2) ($\nu = 3$) 状態からの蛍光の時間波形、励起光パルスの時間波形、およびコンボリューション波形

任意の消光原子(分子)数密度における蛍光寿命 τ は Stern-Volmer 式より次のように与えられる。

$$\frac{1}{\tau} = k_R + k_q^{I_2} [I_2(X)] + k_q^{Rg} [Rg]$$

2_u (1D_2)イオン対状態における蛍光寿命を、様々な希ガスの圧力下で測定することで得られた Stern-Volmer プロット(図 2)から希ガスとの衝突による消光速度定数 k_q^{Rg} を求めた。また消光係数 k_q^{Rg} の値から、次の関係を用いて衝突断面積 σ および衝突半径 R^* の値を決定した(表 1)。

$$\sigma = \frac{k_q^{Rg}}{c_{rel}}$$

ここで、 c_{rel} は励起ヨウ素分子-希ガス間の平均相対速度であり、Maxwell 速度分布を仮定して計算した。

表 1. 各消光原子(分子)の消光速度定数 k_q 、衝突断面積 σ 、および衝突半径 R^*

消光原子(分子)	消光速度定数 k_q [$\text{cm}^3 \text{molcul}^{-1} \text{s}^{-1}$]	衝突断面積 σ [\AA^2]	衝突半径 R^* [\AA]
Ar	$(4.55 \pm 0.42) \times 10^{-10}$	107 ± 9	5.84
Kr	$(4.23 \pm 0.11) \times 10^{-10}$	135 ± 4	6.55
Xe	$(6.83 \pm 0.16) \times 10^{-10}$	255 ± 6	9.01
I_2 (基底状態) ^[1]	$(1.30 \pm 0.01) \times 10^{-10}$	583 ± 4	13.6

ヨウ素分子の 2_u (1D_2)イオン対状態は、剛体球モデルと比較して非常に大きな衝突断面積を有している。このような大きな断面積を持つ衝突過程は、銚打ち反応によって解釈できる。銚打ち反応の臨界反応半径 R_{harp} は、消光原子(分子)のイオン化エネルギー E_{ip} およびイオン対状態のヨウ素分子の電子親和力 E_{ea} を用いて

$$\frac{1}{R_{harp}} = \frac{4\pi\epsilon_0}{e^2} (E_{ip} - E_{ea}(\text{IPS}))$$

と表すことができる。図 3 に示すように、実験的に得られた衝突半径 R^* は消光分子のイオン化エネルギーに対して線形的な依存性を示す。以上より 2_u (1D_2)イオン対状態における消光過程は銚打ち反応によって進行していることが考えられる。

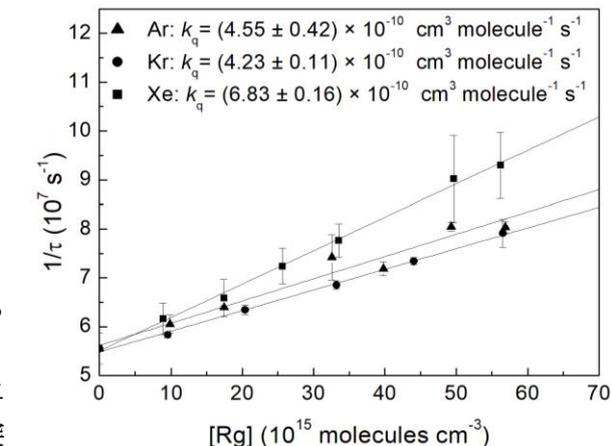


図 2. 各消光原子における Stern-Volmer プロット

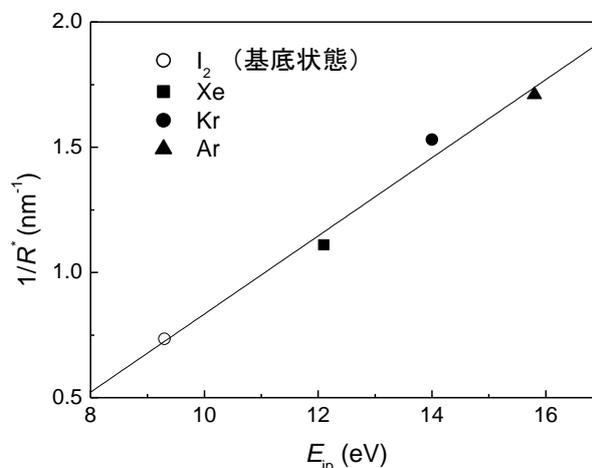


図 3. 各消光原子(分子)のイオン化エネルギーと衝突半径(逆数 $1/R^*$)

[1] S. Hoshino, Y. Nakano, M. Araki, T. Ishiwata, K. Tsukiyama, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **18**, 14292 (2016).