

ハロタンの光解離による Br 及び Cl 原子生成の反応分岐機構の解明

Branching mechanism of Br and Cl formations by photodissociation of halothane

阪大院理¹, 台湾大学², ペルージャ大学³ ○蔡 徳七¹, 中村 雅明² 笠井 俊夫², K.-C. LIN²,

F. Palazzetti³, V. Aquilantti³,

Osaka Univ.¹, NTU.², Perugia Univ.³ ○D.-C. Che¹, M. Nakamura² T. Kasai², K. -C. Lin², F.

Palazzetti³, V. Aquilantti³,

E-mail: che@chem.sci.osaka-u.ac.jp

【序】 一般に化学反応は多様な反応分岐を示す。反応分岐機構の解明は“欲しいものだけを選択的に生成する”という反応制御の研究に直結する。我々は、ハロタン分子(CF₃CHClBr)の紫外光照射により競争的に生成する Br 原子及び Cl 原子を独立に検出することで、光解離反応における生成物の反応分岐機構の解明を目指した。本研究では生成物の散乱分布と速度分布を同時に決定するために二次元画像イメージング法を採用した。これにより、光吸収の遷移双極子モーメントと生成物の反跳方向に関するベクトル相関から生成物の反応機構を解明した。[1]

【実験】 1m長六極不均一電場を用いてハロタン分子の状態選別を行った。六極不均一電場を用いることで単一の回転状態を持つ分子を選別した。直線偏光の紫外光レーザー(235nm)を分子線方向に対し直角に照射した。生成物である Br および Cl 原子は多光子イオン化法によりイオン化した。生成したイオンは電場により加速し、スライス型二次元画像検出法により計測した。観測されたイメージング画像を処理することで生成物の散乱分布と速さ分布を決定した。

【結果と考察】 図 1 に光解離フラグメントである Br*の散乱分布の二次元イメージング画像、及び画像処理により得られた角度分布と速さ分布を示す。Br 原子生成では異方性パラメーター(β)が 1.82 という値を示す一方、速さ分布は大きな値を示した。 β 値が 2 に近いことと反応の並進エネルギー分配が大きいという結果は、Br 原子生成の反応機構が直接解離によるものであることを明確に示すものである。一方、Cl 原子生成の散乱分布は Br とまったく異なる。 β 値は 0.57 であり、並進エネルギーへの分配が小さいことが分かった。更に、C-Cl の解離エネルギーは C-Br 結合に比べ大きな値を持つにも関わらず信号強度比からは求めた Cl 原子生成の反応断面積は Br の場合に比べ約 4 倍大きいことが分かった。これらの結果から、Cl 原子生成は分子の光吸収による直接解離ではなく、別の解離ポテンシャルを経由したものであると考えられる。本講演では、C-Cl 結合の解離メカニズムの詳細を解明のため分子の配向状態を規定した状態での光解離の結果を合わせて紹介する。遷移双極子モーメントと生成物の反跳速度、分子の双極子モーメントの方向を規定したベクトル相関から光解離ダイナミクス議論を行うことで反応機構の詳細を解明する。

[1] Nakamura, M, et al., *J. Chem. Phys.* **147**, 13917 (2017).

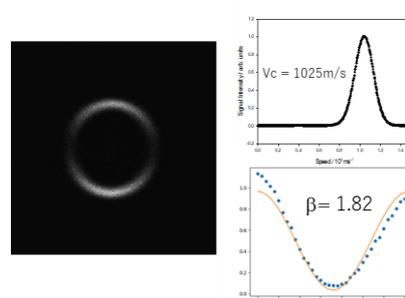


Fig.1. Fragment images for Br* formations. Right panel shows speed and angular distribution.

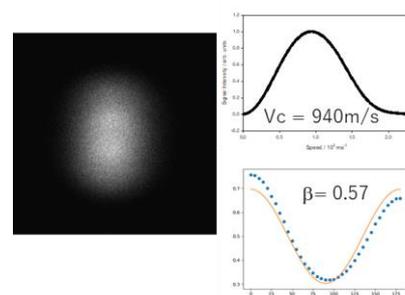


Fig.2. Fragment images for Cl* formations. Right panel shows speed and angular distribution.