

課題名 (タイトル) :

交差分子線画像観測法を用いた化学反応機構の研究

利用者氏名 : 小城 吉寛

所属 : 和光研究所 基幹研究所 先端光科学研究領域 エクストリームフォトンクス研究グループ
分子反応ダイナミクス研究チーム

1. 本課題の研究の背景、目的、関係するプロジェクトとの関係

一重項励起状態酸素原子 $O(^1D)$ は、その極めて高い反応性から、成層圏大気化学の中心的役割を担っている。そのため $O(^1D)$ と他の安定分子種との反応機構の動力学的理解を目指した様々な実験的・理論的研究が継続されている。それらの主たる反応機構は、井戸型の基底状態ポテンシャル曲面 (PES) 上で進行する挿入型機構であるとされ、これはジラジカルである $O(^1D)$ が相手分子の原子間結合に入り込むことで開始する機構である。この反応経路にはエネルギー障壁が無く、大きな断面積を有することが知られている。本研究のメインターゲットである $O(^1D)$ と重水素メタン (CH_4) の反応でも、メタノール型中間体 $CH_3 \cdot O \cdot H$ を形成後に、 CH_3 と OH を生成する挿入型機構が主経路である。一方、 $O(^1D)$ が C-H 結合に同軸上で近づき、H 原子を引き抜いていく機構は、電子励起状態 PES で進行するとされている。この引き抜き型機構には反応障壁が存在し、*Ab initio* 計算ではその高さは数 kcal/mol とされている。これまでに我々は、交差分子線法画像観測実験による反応性散乱の研究を行った結果、挿入型機構に加え、引き抜き型機構を実験的に検出することに成功し、反応ダイナミクスのより詳細な理解を目指した実験研究を進めている。

2. 具体的な利用内容、計算方法

交差分子線画像観測法は、真空中で反応物の 2 本の分子線を内部状態・衝突エネルギーを規定した条件下で単一衝突させ、衝突点から散乱する生成物をレーザーイオン化して、生成物の散乱分布を画像として観測する手法である。得られた状態選別微分散乱断面積の解析により、化学素過程の解明に結論的な実験データを提出することができる。交差する 2 つの分子線および検出レーザー光は、いずれも有限の時間的・空間的広がりを持つパルスビームである。これにより、観測

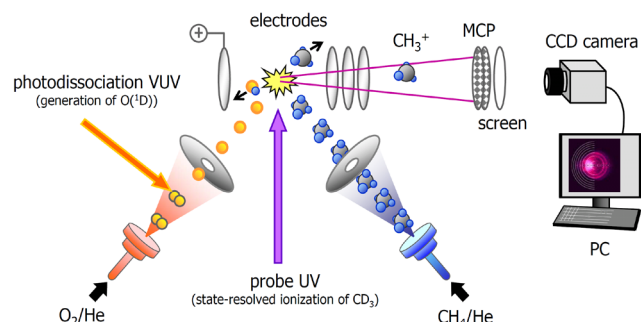


図1 交差分子線イメージング実験の概略

される散乱画像は微分散乱断面積そのものではなく、分子線とレーザー光の時間的・空間的重なりに依存する。観測画像から正確に微分散乱断面積を抽出するためには、装置関数 (2次元画像検出感度分布) を数値的にシミュレーションすることが不可欠である。

シミュレーションは、RICC 並列機上で計算を行った。交差させる 2 つの分子線の空間的・時間的分布を実験の実験パラメータとして、この交差領域から検出パルスレーザー照射時に放出される生成分子の 3次元分布を計算する。本年度は $O(^1D)$ 原子線と CH_4 (または CD_4) 分子線とを衝突エネルギーを 0.9~6.8 kcal/mol の範囲の様々な条件で実験を行い、これに対応した装置関数シミュレーションを行った。

3. 結果

図 2a は、 $O(^1D)+CD_4$ 反応について衝突エネルギー $E_{col} = 6.8$ (kcal/mol) の条件で計算された装置関数である。実験室系で 90 度の角度で衝突する 2 本の分子線と、それらの重心固定系でのベクトルの関係を表す Newton 図を重ねて示している。図の上から $O(^1D)$ が、下から CD_4 が相対的に近づき、中心が衝突 (反応) 点である。衝突点から散乱された生成物の速度 (中心からの距離) および角度の関数として、検出感度がどのように異なるかをカラーマップで表している。中心付近に現れる低速の生成物の検出効率は高く、高速になるにつれて感度が低くなることわかる。またレーザ

一の光軸に沿って検出感度が高くなっており、期待された検出感度分布が得られている。図 2(b)および(c)は、それぞれ $E_{\text{col}} = 3.8$ および 1.8 (kcal/mol) について計算された装置関数である。実験では、衝突エネルギーは分子線の速度を制御することで、変化させた。従って、Newton 図では直角を挟む 2 辺 (CD_4 および $\text{O}(^1\text{D})$ ビームの速度ベクトル) の長さが(a)~(c)で異なっている。図 2(a)と同様、(b)、(c)でもレーザー進行軸に沿って検出感度が高くなっており、衝突エネルギー条件を変えた各実験条件での感度分布が正しく計算されていると考えられる。

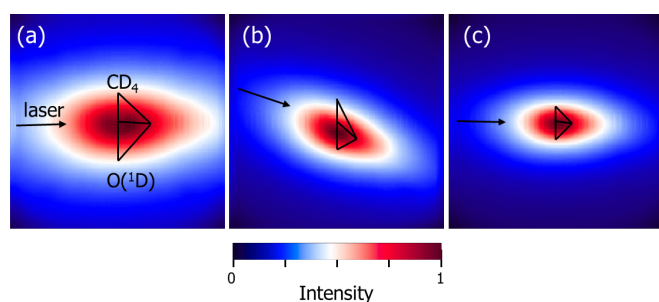


図 2 異なるビーム条件 (衝突エネルギー) で計算された装置関数。(a) 6.8 kcal/mol、(b) 3.8、(c) 1.8。

図 3(a)~(c)は、測定された CD_3 生成物の散乱画像である。これらを、図 2 の装置関数で感度補正した後の画像がそれぞれ図 3(d)~(f)である。補正前の画像に比べ、感度補正後の画像は衝突軸に対する左右対称性が明らかに高くなっており、感度補正が良好に行われていることを示している。

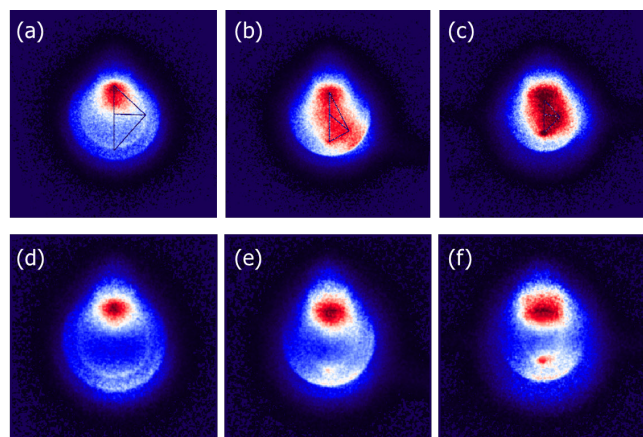


図 3 (a)~(c) 異なる衝突エネルギー (図 2 に対応) で測定された $\text{CD}_3(v=0, N\sim 5)$ の散乱画像。(d)~(f)は、(a)~(c)をそれぞれ装置関数補正した後の画像。

強いブロードな前方散乱 (画像の中心から上方向へ

の散乱) が挿入反応、リング状の後方散乱 (画面下方向への散乱) が引き抜き反応の成分である。リング強度が a→c と徐々に弱くなっていることは、衝突エネルギーの低下と共に障壁乗り越え反応である引き抜き反応の寄与が低下していることを表している。もし測定範囲内でリング成分が消失するようであれば、反応障壁位置を直ちに決定することが出来たが、測定した最低エネルギーである 0.95 kcal/mol でも、わずかながらリング成分は存在した (つまり、反応障壁は 0.95 kcal/mol 以下である)。そこで、散乱分布中の引き抜き反応成分比の衝突エネルギーに対する変化から、成分比が 0 となるエネルギーを外挿したところ、 0.8 kcal/mol という値が得られた。この値は、類似の $\text{O}(^1\text{D})$ 反応である $\text{O}(^1\text{D}) + \text{H}_2$ (1.8 kcal/mol) よりはやや低く、より近い反応である $\text{F} + \text{CD}_4$ 反応 (0.5 kcal/mol、基底状態 PES 上での引き抜き反応) と同等の値である。理論研究では、Hernand らによる Ab initio 計算により $\text{O}(^1\text{D}) + \text{CH}_4$ 反応の第一励起状態 2^1A の PES の反応障壁が、 1.2 (CASPT2) または 12 (CASSCF) kcal/mol と計算されている。計算方法により大きな違いがあるものの、前者は、本研究での実測結果に近い妥当な値を予測したものと言える。

4. まとめ

$\text{O}(^1\text{D}) + \text{CD}_4 \rightarrow \text{CD}_3 + \text{OD}$ 反応について、交差分子線画像観測法による生成物の微分散乱断面積測定を、様々な衝突エネルギー条件で行うための実験手法と、これに伴う生成物分子の検出感度分布計算法を確立した。共存する複数の反応経路を区別して観測し、引き抜き反応のエネルギー障壁を決定することに成功した。

5. 今後の計画・展望

本年度までに確立された $\text{O}(^1\text{D})$ と安定分子との反応について、他の分子系へ適用した研究を展開したい所存である。反応系に即した、分子線特性 (速度、速度幅、空間幅)、イオン化レーザー光の集光条件、その他の実験条件の変更・最適化に伴い適宜入力パラメータを変えた装置関数の計算が不可欠である。以上の理由から、来年度の継続使用を希望する。

平成 24 年度 RICC 利用研究成果リスト

【論文、学会報告・雑誌などの論文発表】

“Reaction dynamics study on $O(^1D) + CD_4 \rightarrow OD + CD_3$: Estimation of the barrier height for the abstraction pathway” Yoshihiro Ogi, Hiroshi Kohguchi, Toshinori Suzuki, 28th Symposium on Chemical Kinetics and Dynamics, June 2012, Fukuoka