

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

理研での所属研究室名 : 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リクス研究グループ 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、極めて反応性が高く、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。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 (CD_4) の反応でも、メタノール型中間体 CD_3-O-D を形成後に、 CD_3 と OD を生成する挿入型機構が主経路である。一方、 $O(^1D)$ が C-D 結合に同軸上で近づき、D 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。図 1 に 2 つの経路の反応機構の概念図を示す。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ている。

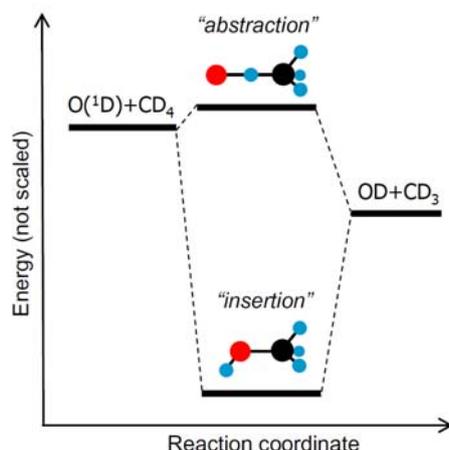


図 1 $O(^1D)+CD_4 \rightarrow OD+CD_3$ 反応における、挿入型・引き抜き型経路の概念図

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、前任者が作成したプログラムを用いて 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・時間的分布を実際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 CD_4 分子線とを衝突エネルギーを 0.5~7 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、衝突エネルギー $E_{col} = 6.9$ (kcal/mol) について計算された装置関数である。計算には約 2700CPU・時間を要したが、これは 2008 年に RSCC で同様の計算を行った際の約 1/6 であった。図には、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関係を表す Newton 図を重ねて示している。図の上下から $O(^1D)$ と CD_4 が相対的に近づき、中心が衝突 (反応) 点となり、ここから散乱された生成物の速度 (中心からの距離) 角度に応じて、検出感度がどのように異なるかを色で表している。低速

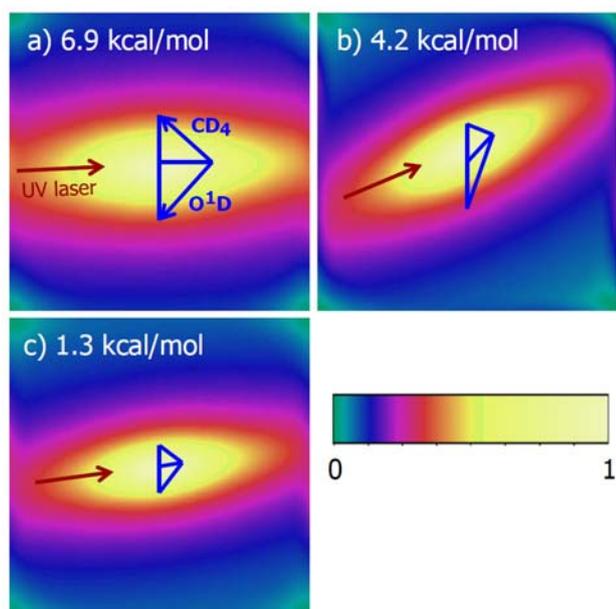


図 2 計算された装置関数(検出感度分布)の例

の生成物(中心付近に現れる)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が見て取れる。またレーザーの進行する軸上(茶色の矢印の方向)は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 2b および 2c は、それぞれ $E_{\text{col}} = 4.2$ および 1.3 (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 辺の長さが a~c で異なっている。図 2a と同様、2b、2c 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ても感度分布が正しく計算されていると考えられる。

図 3 は $E_{\text{col}} = 6.9$ (kcal/mol) で測定された CD_3 生成物の散乱画像を、装置関数(図 2a) で感度補正した後の画像である。様々な振動・回転状態の CD_3 生成が確認された中から、振動基底状態の低回転量子数 ($N \sim 3$) を例として示した。画像は、元々の CD_4 分子線の進行方向(前方)に集中した強い分布と、側方から後方にかけての複数の環状構造という 2 つの特徴を示している。解析の結果、前方散乱は基底状態 PES で進行する挿入型機構、環状構造を引き抜き型機構に帰属した。現在様々な衝突エネルギーでの散乱分布測定と、計算した装置関数を適用した解析を進めている。

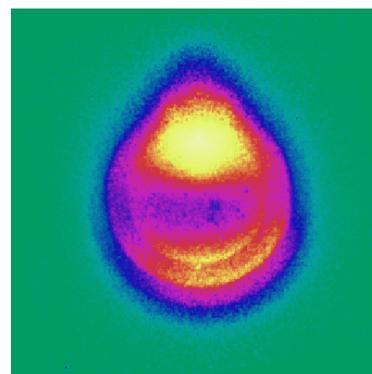


図 3 測定された散乱分布の例($E_{\text{col}} = 6.9$ (kcal/mol)、装置関数補正後)

$\text{O}(^1\text{D}) + \text{CD}_4 \rightarrow \text{CD}_3 + \text{OD}$ 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面積測定を、様々な衝突エネルギー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。

5. 今後の計画・展望

今年度は、衝突エネルギーを変化させた実験手法を試行するとともに、対応した装置関数の計算が問題なく行われていることを確認した。しかしながら、反応ダイナミクスに関してさらに決定的な議論を展開するために必要な、引き抜き機構の反応障壁の高さの測定までは至っておらず、実験が継続中である。従って、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。