

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 : 光量子工学研究領域 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

成層圏反応である励起状態酸素原子  $O(^1D_2)$  とメタンの二分子反応ダイナミクスは、長年、挿入型反応の典型例として興味を集めてきた。主たる反応機構は、エネルギー障壁が無い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り、メタノールの短寿命中間体が解離することで生成物を与える。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 とされているが、これが実測されたことはなかった。今年度は、衝突エネルギー ( $E_{col}$ ) を変化させた実験から引き抜き反応の反応障壁高さを見積もり、さらに  $CH_4$  と  $CD_4$  の比較から反応機構の同位体効果を精査した。

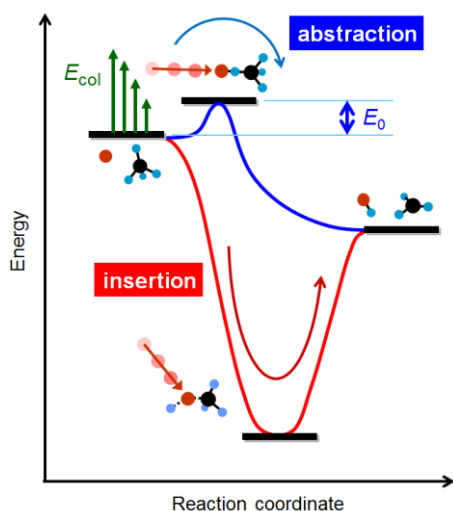


図 1 2つの反応経路 (挿入、引き抜き) の模式図

## 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 (微分散乱断面積) を画像として観測する手法である。交差する 2 本の分

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ため、観測される画像の強度分布は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) の数値的シミュレーションが必要であり、この計算を RICC 並列機上で行った。具体的には、2本の分子線の空間的・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。実験では、各パルスビームのキャリアガス種 ( $O(^1D_2)$  には He、Ne、メタンには He、Ne、Ar、Xe) を変えることで、 $E_{col} = 1 \sim 7$  (kcal/mol) の範囲で 8 条件での測定を行った。

## 3. 結果

図 2 は、 $O(^1D)+CD_4$  反応について  $E_{col} = 6.8, 3.8, 1.8$  (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。図の上側から  $O(^1D)$  が、下側から  $CD_4$  が相対的に近づき、中心が衝突点 (反応点) である。衝突点から散乱された生成物の速度および角度の関数として、生成物  $CD_3$  の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のがわかる。またレーザー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  $E_{col} = 3.8$  および  $1.8$  (kcal/mol) について計算された装置関数である。(a) と同様、レーザー進行軸に沿って検出感度が高くなっており、衝突エネルギー値を変えた各実験条件での感度分布が正しく計算されたものと考えられる。

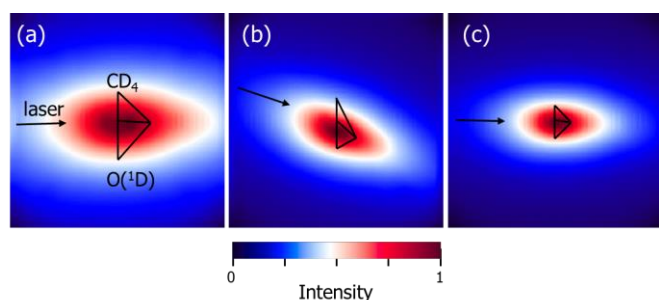


図 2 異なるビーム条件（衝突エネルギー）で計算された装置関数。(a) 6.8 kcal/mol、(b) 3.8、(c) 1.8。

図3は、異なる衝突エネルギーで測定したメチルラジカルの散乱分布である。散乱分布には、①前方（元のメタン分子線の進行方向）に集中する強い分布と、②後方から側方への明瞭な環状構造が観測されている。①は大きな衝突パラメータで起こる挿入反応に由来し、中間体の寿命が回転周期以下であるために散乱分布が前方後方対称にならない。速度分布が連続的であることは、対生成するOH（またはOD）が強く回転励起されていることを示す。一方、②の環状構造は低回転量子数のメチルラジカルでのみ観測された。離散的な構造は、対生成OHが回転励起されていないことを示し、励起状態PES上での共線配置を経由する引抜き機構に帰属される。強い振動励起は早期障壁に特徴的である。CH<sub>4</sub>とCD<sub>4</sub>のどちらも低い $E_{\text{col}}$ では引抜き成分が小さくなることがわかった。本研究で行った $E_{\text{col}} = 1$  (kcal/mol) までの実験では引抜き反応が無くならなかったため、障壁の高さは少なくとも1 kcal/mol以下である。さらに障壁高さを見積もるために、散乱画像から抽出した引抜き／挿入反応成分比を解析関数にフィッティングして、CH<sub>4</sub>では $0.7 \pm 0.3$ 、CD<sub>4</sub>では $0.8 \pm 0.1$  kcal/molと見積もった。測定されたエネルギー障壁は誤差内で同じ値となり、引抜き反応に関する明瞭な同位体効果あるいは量子力学的なトンネル効果は認められなかった。

一方、挿入反応については同位体効果が明らかとなった。①同じ $E_{\text{col}}$ において、CD<sub>4</sub>よりもCH<sub>4</sub>の方が前方散乱が強い。これはCH<sub>3</sub>OHの方がCD<sub>3</sub>ODよりも分子回転が速いことから考えると逆の結果であり、前者の寿命が後者の半分以下であることを示している。②CD<sub>3</sub>よりもCH<sub>3</sub>の方が挿入反応の前方散乱角度分布が狭い。③CD<sub>3</sub>の速度分布が強い角度依存性を示したのに対し、CH<sub>3</sub>では角度依存性はほとんど見られない。これらは、

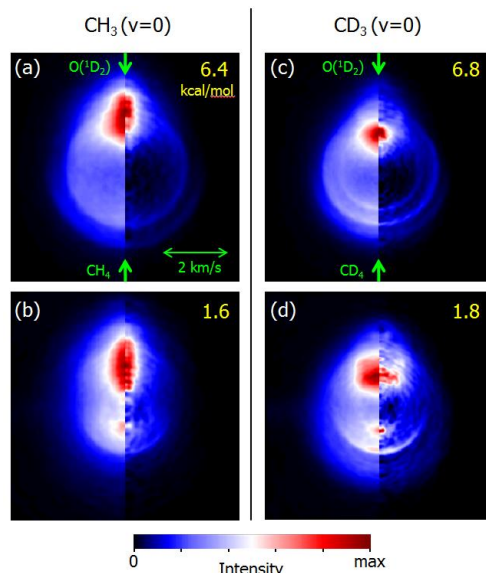


図 3 異なる衝突エネルギーで測定された CH<sub>3</sub> および CD<sub>3</sub> の散乱画像。

どちらの同位体種でも IVR 過程（短寿命中間体における分子内振動エネルギー再分配）は限定的だが、相対的には CD<sub>3</sub>OD の方が IVR が進行するためである。

#### 4. まとめ

O(<sup>1</sup>D) + CH<sub>4</sub> → CH<sub>3</sub> + OH 反応について、交差分子線画像観測法による微分散乱断面積測定を行った。様々な衝突エネルギー条件を設定する実験手法と、これに対応する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の見積もりに成功するとともに、同位体効果から挿入反応に関する新たな知見を得た。

#### 5. 今後の計画・展望

本課題により確立された O(<sup>1</sup>D)とメタン分子の二分子反応ダイナミクスに関する研究手法は、O(<sup>1</sup>D)と他の様々な安定分子との反応のみならず、様々な気相分子反応に適用可能である。

#### 6. 利用がなかった場合の理由

今年度、RICC を用いた装置関数計算は行わなかった。装置関数は分子線特性（速度、速度幅、空間幅）、イオン化レーザー光の集光サイズ、その他の実験条件に応じた計算が必要であるが、今年度の実験・解析には前年度までに計算した装置関数で十分であったため。

平成 25 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】

“Deuterium isotope effects in the polyatomic reaction of  $O(^1D_2) + CH_4 \rightarrow OH + CH_3$ ”

Yoshihiro Ogi, Hiroshi Kohguchi, and Toshinori Suzuki

*Phys. Chem. Chem. Phys.* **15**, 12946-12957 (2013).