

## 科学研究費助成事業（科学研究費補助金）研究成果報告書

平成 25 年 5 月 29 日現在

機関番号：14301

研究種目：基盤研究（A）

研究期間：2009～2011

課題番号：21245008

研究課題名（和文）衝突エネルギー可変交差分子線による多次元化学反応ダイナミクスの可視化

研究課題名（英文）Visualization of multi-dimensional chemical dynamics using crossed molecular beam scattering with ion imaging and variable collision energy

研究代表者

鈴木 俊法（SUZUKI TOSHINORI）

京都大学・大学院理学研究科・教授

研究者番号：10192618

研究成果の概要（和文）： $O(^1D_2)$  とメタンの反応で生成するメチルラジカルの量子状態を選択し散乱分布を測定した。引き抜き反応障壁の高さを  $CH_4$  と  $CD_4$  について  $0.7 \pm 0.3$  および  $0.8 \pm 0.1$  kcal/mol と決定した。 $CH_4$  の挿入反応中間体の回転が速いものにもかかわらず生成物の角度分布が前方に偏っていること、また  $CD_4$  との反応ではメチルラジカルの速度が散乱角に依存するのに対して、 $CH_4$  では依存しないことから  $CH_3OH$  中間体の寿命が  $CD_3OD$  よりも短く振動モード間の結合も弱いことがわかった。

研究成果の概要（英文）：The  $O(^1D_2)$  reaction with methane is studied using a crossed molecular beam ion imaging method at collision energies of 0.9 - 6.8 kcal/mol. From the collision energy dependence, the barrier height for the abstraction pathway is estimated as  $0.7 \pm 0.3$  and  $0.8 \pm 0.1$  kcal/mol for  $O(^1D_2)$  with  $CH_4$  and  $CD_4$ , respectively. While the insertion reaction with  $CD_4$  exhibits strong angular dependence of the  $CD_3$  speed distribution,  $CH_3$  exhibits considerably smaller dependence. The result suggests that, although intramolecular vibrational redistribution (IVR) within the lifetime of the methanol intermediate is restrictive in both isotopomers, relatively more extensive IVR occurs in  $CD_3OD$  than  $CH_3OH$ , presumably due to the higher vibrational state density.

交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2009年度	30,400,000	9,120,000	39,520,000
2010年度	3,000,000	900,000	3,900,000
2011年度	4,900,000	1,470,000	6,370,000
年度			
年度			
総計	38,300,000	11,490,000	49,790,000

研究分野：

科研費の分科・細目：

キーワード：励起酸素原子、メタン、交差分子線、化学反応、メチルラジカル、散乱、画像観測、レーザー

## 1. 研究開始当初の背景

分子はどのように接近し、どんな遷移状態を経て化学反応を起こすのか？  $A+BC$  のような 3 原子反応、特に  $F(^2P)$  や  $H(^2S)$  などの単純な引き抜き反応に関する研究は進んだが、

より現実的な多原子が関わる複雑な化学反応の研究はこれからである。多原子分子の反応が 3 原子系のようなモデル反応と異なるのは、ポテンシャル曲面の複雑な地形と多次元の複雑な振動ダイナミクスである。このよう

な多原子分子の化学反応ダイナミクスを明らかにするためには、生成物の量子状態を選択した上で散乱分布を測定する必要がある。研究代表者は交差分子線とレーザーイオン化法を組み合わせる新しい実験手段を開発し、HershbachとLeeが1986年のノーベル化学賞に輝いた従来の交差分子線実験を超える新しい実験を開発した (Rev. Sci. Instrum. 70, 3265 (1999))。

励起酸素原子  $O(^1D)$  は多くの安定化学種との間に大きな反応断面積を有する。その理由は標的の化学結合に挿入して中間体を生成する機構に事実上反応障壁が存在しないからである。しかし、水素化物との反応では  $O(^1D)$  と X-H 結合が共線的な構造を取る遷移状態を経て引き抜き反応も起こりうる。理論研究によると、引き抜き反応は反応の入り口付近に数 kcal/mol 程度の反応障壁がある。挿入型と引き抜き型の反応機構は同一の生成物を与えるため、後者の同定は困難であった。我々は、2008年に、 $O(^1D) + CD_4 \rightarrow OD + CD_3$  によって生成する  $CD_3$  ラジカルの量子状態を選別して散乱分布を観測することに成功し、引き抜き型反応の存在を初めて確認した (PCCP (2008))。

## 2. 研究の目的

本研究では、 $O(^1D) +$  メタン反応の研究をさらに進め、生成物の量子状態を選別して散乱分布を測定するだけでなく、衝突エネルギーを制御した交差分子線実験を実現する。これにより、引き抜き反応のポテンシャル障壁の高さを評価する。また、 $CD_4$  と  $CH_4$  を比較することにより、水素原子のトンネル効果や分子内振動再分配の差を精査する。このような測定により、中間体を形成する多原子分子反応特有のダイナミクスを明らかにする。

## 3. 研究の方法

$O(^1D)$  原子とメタン分子のパルスビームを真空中で直交させ、紫外レーザー光イオン化・速度マッピングにより生成するメチルラジカルの散乱分布を可視化した。また、各パルスビームのキャリアガス種を変えることで、衝突エネルギー変化させた。衝突エネルギーを正確に評価するために、パルスビームイオン化・速度マッピング観測を行い、 $O(^1D)$  ビーム：1900 (キャリアガス He)、880 (Ne)、 $CD_4$  ビーム：1710 (He)、880 (Ne)、660 (Ar)、370 (Xe) (単位 m/s) と見積った。これらの組み合わせにより 1~7 kcal/mol の衝突エネルギー範囲で 8 条件の測定を可能とした。各衝突エネルギー値の幅は約 12% である。

## 4. 研究成果

### (1) 生成物メチルの回転状態分布

$CD_3$  の REMPI スペクトルには、面外変角振動 ( $v_2 = 0 - 3$ ) のホットバンドが観測されたが、その中で、最も強度の大きなオリジンバンド (図 1a) についてシミュレーションによる回転構造解析を行った。まず図 1c と 1d のように極端な  $K$  分布を仮定した計算を行いスペクトルの  $K$  分布に対する依存性を理解した上で、実際のスペクトルを再現する回転温度  $T_N = 500K$  および  $T_K = 50K$  を得た (図 1e)。この結果は、生成する  $CD_3$  が低い  $K$  準位に集中していること、すなわち分子回転の角運動量  $N$  が分子平面に平行になることを示している。

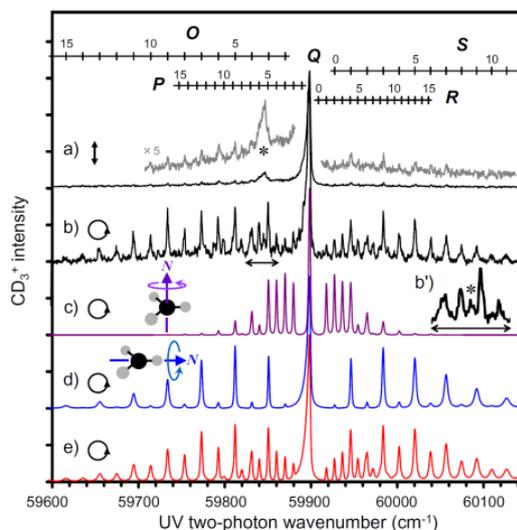


図 1 (a) 直線偏光 (b) 円偏光のレーザー光で測定した  $CD_3$  の REMPI スペクトルのオリジンバンド付近。(c)(d)(e) 円偏光に対するシミュレーション ( $T_N = 500K$ )。 (c) 最大  $K$  値のみ、(d)  $K = 0$  のみ、(e)  $T_K = 50K$ 。

### (2) 振動励起メチルの微分断面積

$CD_3(v = 0)$  の散乱分布には、①前方 ( $CD_4$  ビームの方向) に集中する強い分布と、②後方から側方の明瞭な環状構造が観測された。①は大きな衝突パラメータで起こる挿入反応に由来し、中間体である  $CD_3OD$  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  $OD$  が強く回転励起されてことを示す。一方、②の環状構造は低回転量子数の  $CD_3$  でのみ観測された。離散的な構造は、対生成  $OD$  が回転励起されていないことを示し、励起状態 PES 上で O-D- $CD_3$  の共線配置を経由する引き抜き機構で有ることを示す。強い振動励起は早期障壁に特徴的である。この環状構造は、 $CD_3(v_2 = 2)$  (図 2d,e) でも明瞭に観測されたが、 $v = 0$  と比べて環状構造の成分比が大きく、 $v_2 = 2$  の生成に引き抜き機構が大きく寄与していることがわかる。また、 $v = 0$  の環状構造よりも、さらに前方

まで回り込んでいることは、O-D-CD<sub>3</sub>の共線配置から外れた配置での反応が  $v_2 = 2$  の生成に寄与していることを示している。面内対称伸縮モードが励起された CD<sub>3</sub>( $v_1 = 1$ )の散乱分布 (図 2f) は、構造のない前方散乱が支配的であり、CD<sub>3</sub>( $v_1 = 1$ )の生成は挿入機構が主であることが分かった。 $v = 0$  に対する  $v_1 = 1$  の生成比は数%であり、挿入機構においても C-D 伸縮が反応の最中に傍観者となっていることが推察できる。

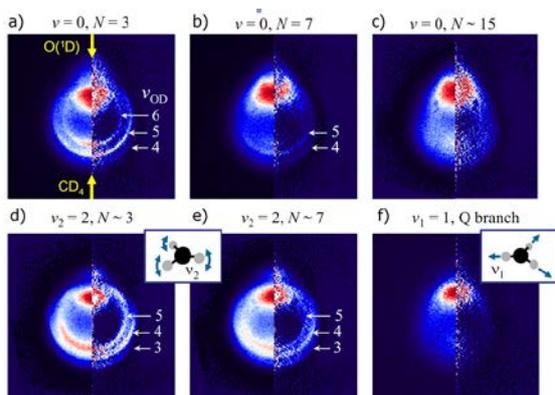


図 2 振動・回転状態に依存した CD<sub>3</sub> の散乱画像

### (3) 同位体効果と引き抜き反応のエネルギー閾値

生成物メチルの散乱分布を、CH<sub>3</sub> と CD<sub>3</sub> それぞれについて測定した (図 3)。CD<sub>3</sub> に比べ、CH<sub>3</sub> の方が挿入反応成分 (前方のブロードな散乱成分) の角度分布が狭く、挿入/引き抜きの比が大きい。これは、CD<sub>4</sub> よりも CH<sub>4</sub> の方が挿入機構の反応断面積が大きく且つ反応に要する時間が短いことを示している。さらに、CD<sub>4</sub> の挿入反応が生成 CD<sub>3</sub> の速度分布に関して強い角度依存性を示したのに対し、CH<sub>3</sub> での角度依存性は低かった。これらの結果は、メタノール型中間体はその寿命内で起こす分子内振動エネルギー再分配 (IVR) について、どちらの同位体種でも IVR 過程は限定的ではあるものの、相対的には CD<sub>3</sub>OD の方が CH<sub>3</sub>OH よりも顕著であることを示している。

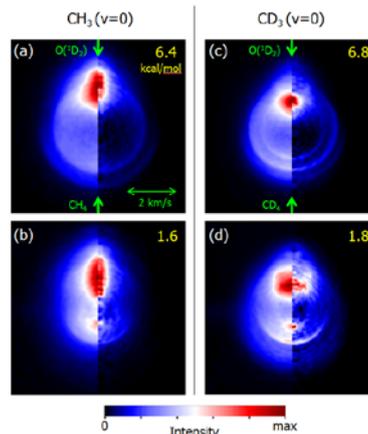


図 3 異なる衝突エネルギーで測定された CH<sub>3</sub> および CD<sub>3</sub> の散乱画像

散乱画像の衝突エネルギーに対する依存性を見てみると、CH<sub>3</sub>、CD<sub>3</sub> ともに衝突エネルギーの低下とともに後方散乱リング成分、すなわち引き抜き反応成分比が低下することがわかった。引き抜き反応のエネルギー閾値を求めるために、衝突エネルギーに対する引き抜き/挿入の成分比をプロットし、成分比が 0 となる衝突エネルギーを外挿したところ、CH<sub>4</sub> では  $0.7 \pm 0.3$ 、CD<sub>4</sub> では  $0.8 \pm 0.1$  kcal/mol という値が得られた。Hernand らによる *Ab initio* 理論計算では、O(<sup>1</sup>D)+CH<sub>4</sub> 反応の第一励起状態 2<sup>1</sup>A の PES の反応障壁が 1.2 (CASPT2) kcal/mol と計算されており、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。測定されたエネルギー閾値は誤差内で同じ値となり、同位体効果あるいは量子力学的なトンネル効果は見いだされなかった。

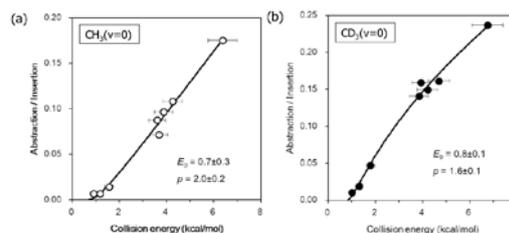


図 4 引き抜き/挿入反応成分比の励起関数

以上を総じて、本研究は O(<sup>1</sup>D<sub>2</sub>)+CD<sub>4</sub> 反応の交差分子線散乱イメージング実験を、衝突エネルギーを変化させて行うことで、引き抜き反応の障壁を評価することに成功した。また、研究を CH<sub>4</sub> にも拡張することで、水素のトンネル反応の寄与を評価すると共に、挿入反応におけるメタノール中間体の分子内振動再分配の議論に初めて成功した。この成果は、多原子分子の反応、特に挿入反応の最も著名な反応である O(<sup>1</sup>D<sub>2</sub>)について新しい知見を与えるもので、今後この実験結果を確認

するための理論計算の展開が期待される。

## 5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文] (計2件)

- ① Yoshihiro Ogi, Hiroshi Kohguchi, and Toshinori Suzuki, “Deuterium Isotope Effects in the Polyatomic Reaction of  $O(^1D_2) + CH_4 \rightarrow OH + CH_3$ ”, Phys. Chem. Chem. Phys. accepted (2013) 査読有
- ② Hiroshi Kohguchi, Yoshihiro Ogi, and Toshinori Suzuki, “Rovibrational State Specific Scattering Distributions of the  $O(^1D) + CD_4 \rightarrow OD + CD_3$  ( $\nu_1, \nu_2, N$ ) Reaction”, Phys. Chem. Chem. Phys. 13 (18), 8371–8378 (2011) 査読有

[学会発表] (計5件)

- ① 小城吉寛 “交差分子線イメージングによる気相二分子反応の動力学的研究”, 分子研究会「次世代分子科学に向けた複合研究討論会」、岡崎 (2012. 3. 15)
- ② 小城吉寛、高口博志、鈴木俊法，“振動回転状態選択散乱分布測定による  $O(^1D) + CD_4 \rightarrow OD + CD_3$  反応メカニズムの解明”，第4回分子科学討論会(大阪)、2010年9月14–17日
- ③ Y. Ogi, H. Kohguchi, T. Suzuki, “State-resolved differential cross sections of  $O(^1D_2) + CD_4 \rightarrow OD + CD_3$  reaction:  $CD_3$  ( $\nu = 0$ ) and ( $\nu_1 = 1$ ) channels”, 第26回化学反応討論会(東広島)、2010年6月2–14日(ポスター)
- ④ Y. Ogi, K. Ohshimo, H. Kohguchi, T. Suzuki, “Reaction dynamics of  $O(^1D_2) + CD_4 \rightarrow OD + CD_3$  studied by state-selected differential cross section measurement”, 第25回化学反応討論会(大宮)、2009年6月1–3日(ポスター)

## 6. 研究組織

### (1) 研究代表者

鈴木 俊法 (SUZUKI TOSHINORI)  
京都大学・理学(系)研究科(研究院)・教授  
研究者番号：10192618

### (2) 研究分担者

小城 吉寛 (OGI YOSHIHIRO)  
理化学研究所・分子反応ダイナミクス研究  
チーム・基幹研究所研究員  
研究者番号：60336108