

## 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 24 年 5 月 12 日現在

機関番号：15401

研究種目：基盤研究(B)

研究期間：2009～2011

課題番号：21350017

研究課題名（和文） 微視的有機反応系としてのイオン・分子反応ダイナミクスの研究

研究課題名（英文）

Chemical Dynamics Study on Ion-Molecule Reactions as Microscopic Organic Reactions

研究代表者

高口 博志 (KOHGUCHI HIROSHI)

広島大学・大学院理学研究科・准教授

研究者番号：40311188

研究成果の概要（和文）：

本研究では、有機化学反応論を反応動力学的に検証することを目的として、量子状態と衝突エネルギーを同時制御した分子イオンビーム反応装置を開発した。振動・回転状態を規定したメチルラジカルカチオン、アリルラジカルカチオンなどの有機イオン分子ビームを発生させ、多重極型イオンガイドによって反応領域に効率よく導入するシステムを完成させた。衝突エネルギーの制御能は1 eV 程度までの低エネルギー領域においても高い分解能を示し、有機イオン分子反応の微視的挙動を考察するための反応性散乱測定が可能となった。

研究成果の概要（英文）：

We have developed the ion beam scattering apparatus in which both the internal state and translational energy of the molecular ions can be controlled. The methyl radical cations and ally radical cations in specific rovibrational states were generated by the ion source, and they were efficiently transferred into the reaction cell through the RF octapole ion guide. The resolution of the collision energy was fairly good even in the low collision energy region down to 1 eV. The energy width was narrow enough to enable us to elucidate the organic ion-molecular reaction systems from the view point of the gas-phase reaction dynamics by applying the apparatus.

交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2009 年度	9,400,000	2,820,000	12,220,000
2010 年度	4,500,000	1,350,000	5,850,000
2011 年度	1,300,000	390,000	1,690,000
年度			
年度			
総計	15,200,000	4,560,000	19,760,000

研究分野：化学反応論

科研費の分科・細目：基礎化学・物理化学

キーワード：化学物理、原子・分子物理、化学反応動力学、イオン・分子反応、有機反応論、状態選別イオンビーム

## 1. 研究開始当初の背景

イオン・分子反応研究は、有機化学、材料化学、生体化学と密接に関連しており、そのためこれまで多くの研究が行われてきた背景を持つ。これらの反応機構の解釈に用いられる有機反応論は、求核性、求電子性といった静電的指標を基準として、電荷の偏り( $\delta^+$ 、 $\delta^-$ )が反応の原動力であるとした分子衝突論的モデルである。一般に有機化学反応は凝縮相を主な反応場とするが、化学結合組み換えの時間スケールで進行する遷移状態近傍の反応機構に関しては、二分子衝突論的描像を適用し、実在の反応結果を体系的に説明している。このような観点から、化学反応における溶媒効果の解明は溶媒のない状態、すなわち孤立系素過程の知見が不可欠であり、反応機構解明という目的に対して気相反応研究とは相補的な関係にある。化学反応における凝縮相と気相の本質的な相違点についての考察は、理論的研究が先行しているが、手法が大きく異なることもあり、実験的研究は未開拓である。

気相反応ダイナミクス研究では、生成物終状態分布測定と散乱分布測定の方法論が確立し、少数原子系からなる基本的な中性反応系に対しては、遷移状態理論を越えた新たな反応メカニズムが見出されている。先端的な反応ダイナミクス研究によって、質量分析測定による速度論的考察が主流であったイオン・分子反応研究に対して、新しい反応機構が提案されつつある状況にあった。

## 2. 研究の目的

本研究では、イオン・分子反応を、電荷分布によって反応性を解釈する有機反応論の微視的モデルと捉え、その反応機構を核運動のレベルで解明することを目標とした。これを実現するために、気相反応ダイナミクス研究で発展している状態選別散乱実験法を活用した新機軸の反応実験装置の開発に取り組んだ。測定対象は、光分解反応や光イオン化といった単分子過程とは異なり、時間分解的アプローチが適用できない二分子反応系である。このために、反応種(分子イオン)の振動・回転自由度と並進エネルギーを能動的に制御して、反応座標との結合強度を評価する手法を採用した。

開発した手法を適用する有機イオン分子種として、主にメチルラジカルカチオン( $\text{CH}_3^+$ )とアリルラジカルカチオン( $\text{C}_3\text{H}_5^+$ )を取り上げた。これらはいずれも典型的な有機活性種であるが、有効な生成法が異なる。本研究手法を多くの有機イオン種に適用することを見据えて、レーザー光解離法とパルス放電法の2つを、光イオン化法と併用するラジカル生成法として開発要素に加えた。

## 3. 研究の方法

本研究計画は下記(1)～(4)の開発要

素から構成されている。以下にそれぞれの開発内容を示す。

### (1) イオンビーム反応装置の開発

本研究で製作した自由度制御型有機イオンビーム反応装置の概略図を図1に示した。反応装置全体は、①イオン発生領域、②反応領域、③検出領域、の3つの領域から構成されている。①は2400 L/s、②③は600 L/sのターボ分子ポンプにより $10^{-8}$  Torr以下まで真空排気され、この高真空条件により無衝突イオンビーム実験を可能とする。超音速分子線としてイオン発生チェンバーに噴出した前駆体中性分子に、イオン化レーザー光を照射する。このイオン化位置はエネルギー制御電極内部にある。イオン発生と同時に、この位置に与えられた静電ポテンシャルによって、並進エネルギーが制御(付与)される。その直後の収束イオンレンズ群で8重極イオンガイドに引き込まれたイオンを、RF電場( $f_{\text{RF}} = 5.17$  MHz、 $V_{\text{pp}} = 112$  V)によりその発散を抑制して反応セルを通過させ、さらに再加速電極領域まで輸送させた。反応セル内でのイオン・分子反応( $\text{R}^+ + \text{M} \rightarrow \text{P}^+ + \text{M}'$ )で発生した生成物イオン( $\text{P}^+$ )は、入射した反応物イオン( $\text{R}^+$ )と同様に再加速電極領域までガイドされる。反応物・生成物イオンをパルス再加速して、検出器までの飛行時間法により質量分析して、その相対比( $[\text{R}^+]/[\text{P}^+]$ )を測定する。これにより、反応物の量子状態と衝突エネルギーの関数として、反応断面積が得られる。8重極イオンガイドは全長480 mmであり、反応セルを貫通する仕様とした。

装置全体の設計は、電場中のイオン経路の数値シミュレーション結果を参照しながら行った。特にRF電場とパルス再加速電場に関しては、時間に依存する数値シミュレーションによって、イオンビームの発散に重大な影響を与えることが示され、これを全イオン

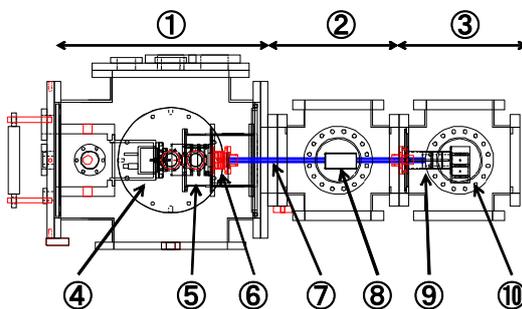


図1 自由度制御型有機イオンビーム反応装置

- ①イオン発生領域、②反応領域、③検出領域、
- ④パルスバルブ、⑤エネルギー制御電極、⑥収束電極群、
- ⑦⑧重極イオンガイド、⑧反応セル、⑨アイソトープレンズ、
- ⑩直交再加速電極

光学系製作における指針とした。また、RF イオンガイド法では、レーザー分光法によって状態選択された分子イオンが、イオンガイドの RF 電場によって揺動され、実効的な衝突エネルギー分解能が大きく低下することが指摘されていた。これに関しても、室温反応セル中での反応性散乱を考慮した数値シミュレーションを行い、この RF 加熱が問題とならない条件(RF 電圧、RF 周波数、イオン質量、衝突エネルギー領域)を明らかにした。

(2) 量子状態選別した有機イオン種の生成  
状態選別したイオンビームの発生は、リドベルグ状態を経由する共鳴多光子イオン化(REMPI)分光法によって実現した。この方法では、中性前駆体分子に対して、そのリドベルグ電子励起状態の特定の振動・回転状態に共鳴させて多光子イオン化する。リドベルグ状態からイオン化状態への遷移においては、構造変化が一般に小さいことから、 $\Delta v=0$ の遷移が支配的となる。この結果として、リドベルグ状態で選択した振動状態の分子イオンが生成できる。回転状態の選択性は、振動自由度ほど高くないが、イオン化に伴う角運動量の変化は、本測定装置のエネルギー分解能に比べて大きくない。

アリルラジカル( $C_3H_5$ )の REMPI には、240 nm 領域の  $3s_B^2A_1$ 、あるいは  $3p_r^2B_2$  状態の振電バンドを共鳴準位とした。このイオン化法は、光電子分光法による生成アリルラジカルカチオン( $C_3H_5^+$ )の状態を含めて、多くの分光学的データが得られている。紫外光による一光子共鳴一光子イオン化([1+1] REMPI)と、可視光による二光子共鳴二光子イオン化([2+2] REMPI)を適用した。メチルラジカル( $CH_3$ )に対しては、330 nm 領域の  $3p_2^2A_2'$  状態を共鳴状態とする REMPI 法を適用した。 $v_1$ (CH 対称伸縮)と  $v_2$ (面外変角)モードの励起状態を含む各振電状態を経由させた[2+1]REMPI法により、( $v_1, v_2$ )振動励起状態のメチルラジカルカチオン( $CH_3^+$ )を生成した。

(3) 不安定有機前駆体種の生成

上記の状態選別イオン化の原理は、これまで  $NH_3^+$ や  $C_2H_2^+$ などの安定分子種を中性前駆体としたイオン発生法に利用した研究例がある。多くのラジカルカチオン種にこのイオン化法の適用を拡張するために、光解離法とパルス放電法を用いたラジカルビーム発生源を製作した。本計画で対象としたアリルラジカルカチオンやメチルラジカルカチオンを状態選択イオン化の前駆体とするためには、内部温度の低いラジカル種を効率よく生成することが必要となる。それぞれの生成には、ヨウ化アリル( $C_3H_5I$ )とヨウ化メチル( $CH_3I$ )の試料として、レーザー光解離法とパルス放電法を適用した。前駆体の内部状態分布の評価のために、REMPI スペクトル測定と画像観

測法による散乱分布測定を行った。

(4) イオンガイド法による並進エネルギー制御と反応領域への輸送効率の評価

発生した状態選択分子イオンの衝突エネルギー分布の評価と、反応領域、検出領域へのガイド輸送損失の評価を、共鳴多光子イオン化法によって生成した  $NO^+$ を用いて行った。8 重極イオンガイドは、入射・出射端面での RF 電場により入射効率に損失が生じ、また出射後のパルス再加速においてイオンが放射状に発散されるために、有効にイオン検出器に到達しない速度成分を持つことが問題とされる。自由飛行領域での損失がない 1 kV 高加速条件での検出イオン量との相対強度から、1 - 10 eV の低速領域におけるイオンガイド損失率を評価した。また、パルス再加速後の飛行時間スペクトル分布から、衝突エネルギー分解能と質量分析能を評価した。

#### 4. 研究成果

本研究で開発した状態選別有機イオンビーム反応装置によって得られた測定結果を以下に示す。メチルラジカルカチオン( $CH_3^+$ )は、光イオン化をパルス放電法と組み合わせた生成法によって、レーザー光解離法との組み合わせよりも 5-10 倍ほど強度の高いイオンビームが得られた。しかし、パルス放電法は、選択した振動状態の  $CH_3^+$ 以外にも荷電粒子(イオン、電子)を副生成し、分子線噴出方向と共線配置としたイオンガイド内でのノイズ源となった。一方、レーザー光解離法を併用した状態選別  $CH_3^+$ ビーム強度は、ノズル直下に照射する解離光パルス強度(266 nm)に制限されていた。このことは、効率のよいレーザー光解離法の適用が、反応性散乱測定のためには望ましいことを示している。この知見に基づき、アリルラジカルカチオン

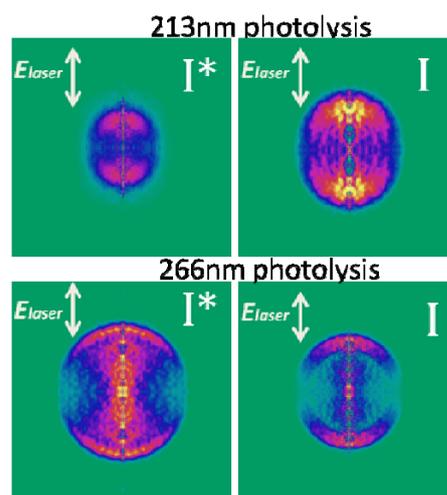


図2  $C_3H_5I$  の紫外レーザー光解離法による生成 I 原子の状態選別散乱分布 (上段)213nm 光解離、(下段)266nm 光解離

( $C_3H_5^+$ )には、 $C_3H_5I$ へのレーザー光解離法を適用したが、測定したREMPIスペクトルは、フラグメンテーションを伴い、また、 $CH_3^+$ ビームより発生効率と状態選別能のいずれもが低いことを示していた。光解離直後の $C_3H_5$ の内部エネルギー分布を示す生成ヨウ素原子の散乱分布を測定したところ、解離波長(213 nm、266 nm)によってイオン化直前の内部エネルギー分布が大きく異なり、また対生成するI原子のスピ軌道状態には、それぞれ同程度が分布されていた。この測定により、前駆体の生成条件が、 $C_3H_5^+$ ビーム特性の劣化の要因であることがわかった(図2)。以上の測定結果は、状態選別した有機ラジカルイオンビーム発生が達成されたことを示す一方で、分子種ごとにそれぞれ適した生成法・条件を探索する必要があることを示唆している。

発生したイオンビームのエネルギー制御能とイオンガイドによる輸送効率は、 $NO^+$ イオンを用いた測定により評価した。自由飛行領域での損失がない高速イオンビームと、エネルギー制御された低速ビームのTOFスペクトルを図3に示した。ここで、低速ビームに対しては、RF8重極イオンガイドによって発散を抑制している。それぞれの並進エネルギーのピーク強度は大きく異なるが、検出器に到達するイオン量を示す面積強度は同程度であった。これはエネルギー制御されたのち、反応セル(100 mm長)を貫通する480 mm長のイオンガイド通過、およびその後のパルス直交再加速において、イオンビームの損失が低い(<10%)ことを示している。

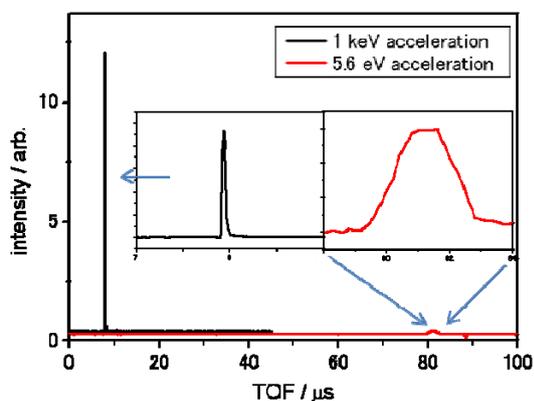


図3 状態選別イオンビームのTOFスペクトル  
黒線:高速(1 keV)、赤線:低速(5.6 eV)

並進エネルギーの分解能は、TOFスペクトルの幅から評価した。並進エネルギーが低くなるにつれて、相対速度幅 $\Delta v/v$ は緩やかに広がっていくが、1 eV領域まではおよそ速度幅 $\Delta v/v$ が10%程度以内であった(図4)。これはパルス超音速分子線の一般的な速度幅である。また、TOFスペクトル上でピークとし

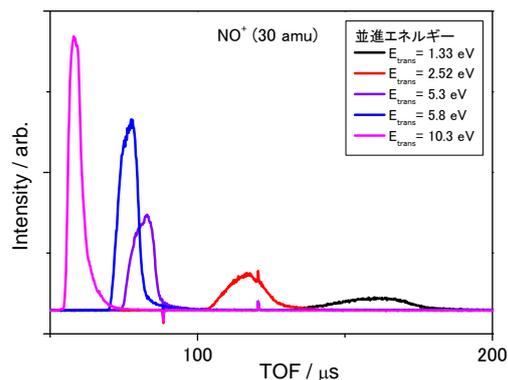


図4 各並進エネルギー領域におけるエネルギー分布

て検出される並進エネルギーの下限は、分子線(キャリアガス)速度に対応するエネルギー程度であった。これらの測定結果は、イオン生成後に静電ポテンシャルによって初期分子線速度から減速させるためには、加速時とは異なる仕様のエネルギー制御電極が必要であることを示唆している。数値シミュレーションでは、低速イオンビーム内の異なる速度成分が空間的に分布したのちに、時間的に変化する電場を印加することによって大幅にイオンビーム速度が減速され、初期速度幅を圧縮することが示された。

直交再加速による質量分析性能を評価するために行った測定結果を図5に示した。イオンガイド通過後に印加するパルス再加速電場の強さに対して、付与される飛行時間差が追従しており、質量分析が可能であることが示された。一方、検出効率は再加速領域のサイズにより制限されていた。特に低速イオンビームは、再加速領域に到達するまでには、一次元方向に数10 mmに伸長する。これより小さい口径の再加速電極を用いた場合には、イオンビームの一部しか検出されない。現仕様の直径20 mmの再加速電極では、並進エネルギーが2 eV( $NO^+$ : 30 amu)以下で、検出効率がエネルギーに顕著に依存し始め、1 eV以

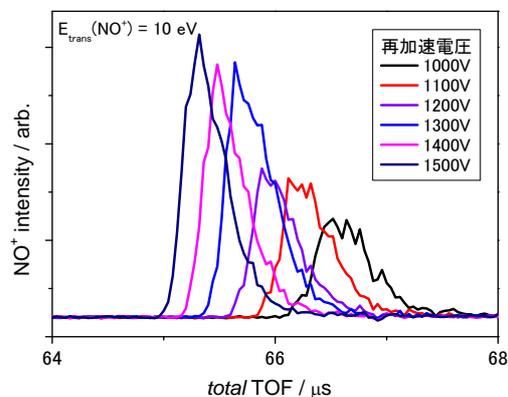


図5 パルス再加速による質量分析性能

下では急激に低下する。これを補償する方策として、共線方向へのパルス再加速などを検討し、その有効度を数値シミュレーションによって評価した。

本研究で開発したイオンビーム反応装置では、①振動・回転状態選別した有機ラジカルカチオンビームが発生できる、②前駆体中性ラジカルの分子種によって放電法と光解離法との併用が選択可能、③反応領域(セル)を含むイオンガイド通過の損失は小さい、④並進エネルギーは 1 eV 程度の低エネルギー領域まで制御され、超音速パルス分子線と同等のエネルギー分解能を持つ、⑤反応領域を含むイオンガイド通過後にパルス再加速による質量分析が可能、といった性能が実現された。これらは、反応断面積の衝突エネルギー依存性と反応物量子状態依存性の測定を目的として、多様な有機イオン反応系を対象にすることができる仕様である。反応物の特定の振動モード励起と衝突エネルギーの規定は、化学反応ポテンシャルエネルギー曲面上の特定の領域、あるいは曲面上の特定の運動様式を選択することに対応する。これらの反応物制御に対する応答を、生成イオン量として本装置で測定することで、よく知られたとされている化学反応機構に新しい知見がもたらされると期待される。

#### 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 8 件)

1. H. Kohguchi, Y. Ogi, and T. Suzuki, "Rovibrational state specific scattering distributions of the  $O(^1D) + CD_4 \rightarrow OD + CD_3$  ( $v_1, v_2, N$ ) reaction" *Physical Chemistry Chemical Physics* **13** (18), 8371 - 8378(2011). (査読あり)
2. Y. Liu, K. Alnama, J. Matsumoto, K. Nishizawa, H. Kohguchi, Y-P. Lee, and T. Suzuki, "He(I) Ultraviolet Photoelectron Spectroscopy in Supersonic Molecular Beams Using Photoelectron Imaging", *Journal of Physical Chemistry A* **115** (14), 2953-2965 (2011). (査読あり)
3. N. Kohno, M. Izumi, H. Kohguchi, and K. Yamasaki, "Acceleration of the Reaction  $OH + CO \rightarrow H + CO_2$  by Vibrational Excitation of OH", *Journal of Physical Chemistry A* **115**(19), 4867-4873 (2011). (査読あり)
4. Y. Liu, Y. Ogi, T. Fuji, K. Nishizawa, T. Horio, T. Mizuno, H. Kohguchi, M. Nagasono, T. Togashi, K. Tono, M. Yabashi, Y. Senba, H. Ohashi, H. Kimura, T. Ishikawa, and T. Suzuki, "Time-resolved photoelectron imaging using a femtosecond UV laser and a VUV free-electron laser", *Physical Review A (RAPID COMMUNICATIONS)* **114** (2), 735-740 (2010). (査読あり)
5. S. Watanabe, S. Usuda, H. Kohguchi, and K. Yamasaki, "Nascent Vibrational Energy Distributions of  $O_2(X^3\Sigma_g^-, v=6-13)$  Generated in the Photolysis of  $O_3$  at 266 nm.", *Journal of Physical Chemistry A* **114** (2), 735-740 (2010). (査読あり)
6. 高口博志、小城吉寛、鈴木俊法、「化学」(化学同人)2009年5月号 38-43 解説「酸素原子とメタンの反応機構に新事実」(査読なし)
7. K. Orimi, S. Watanabe, H. Kohguchi, and K. Yamasaki, "Direct Determination of the Rate Coefficient for the Reaction of  $O(^1D)$  with OCS", *Chemical Physics Letters* **483** 16-20 (2009). (査読あり)
8. Y. Ogi, H. Kohguchi, D. Niu, K. Ohshimo, and T. Suzuki, "Super-resolution photoelectron imaging with real-time subpixelation by field programmable gate array and its application to NO and benzene photoionization" *Journal of Physical Chemistry A* **113**(52), 14536-14544 (2009) (査読あり)

[学会発表] (計 10 件)

1. KOHGUCHI HIROSHI, The 16th East Asian Workshop on Chemical Dynamics, Hsinchu, Taiwan, "Photodissociation dynamics of isomers of nitromethane and methyl nitrite" (*Invited Talk*), 2012年4月18日, National Tsing Hua University, Taiwan.
2. Takuya Hanada, Masataka Sumida, Katsuyoshi Yamasaki and Hiroshi Kohguchi, NaBiT (Nano, Bio and Information-Technology) Symposium, "Spin-orbit Branching Dynamics in Photodissociation of Allyl Iodide at 266 nm and 213 nm", 2011年12月11日 Hiroshima University
3. KOHGUCHI HIROSHI, The 14th Asian Conference of Chemistry, (ACC14) 2011年9月6日、Bangkok, Thailand, "Photodissociation Dynamics of Nitro-Compound" (*Invited Talk*)

4. 高口博志、日本化学会西日本大会 2011 「反跳速度測定によるニトロ化合物の微量分析と光解離ダイナミクス」(依頼講演)、2011年11月12日、徳島大学
5. 高下慶典, 花田拓也, 住田聖太, 山崎勝義, 高口博志、第5回分子科学討論会 2011、「対生成物の状態間相関測定によるニトロメタンの紫外光解離機構の解明」、2011年9月20日、北海道大学
6. 花田拓也、住田聖太、山崎勝義、高口博志、原子衝突研究協会第36回年会、「量子状態選別能を持つイオンビームガイド装置の開発」2011年8月17日 新潟大学五十嵐キャンパス
7. J. Yamashita, N. Kohno, H. Kohguchi, and K. Yamasaki, 第27回化学反応討論会、2010年6月8日、東京工業大学大岡山キャンパス、“Rate Coefficients for Vibrational Relaxation of OH( $X^2\Pi$ ,  $v = 0 - 4$ ) by He and Nascent Vibrational Energy Distributions of OH Generated in  $O(^1D) + H_2$  Reaction”
8. Y. Kohge, T. Hanada, M. Sumida, K. Yamasaki, and H. Kohguchi, 第27回化学反応討論会、2010年6月9日、東京工業大学大岡山キャンパス、“Elucidation of three-body dissociation mechanism of nitromethane by UV absorption”
9. Y. Ogi, H. Kohguchi, T. Suzuki, 第26回化学反応討論会、2009年6月4日、広島大学サタケホール、“State-resolved differential cross sections of  $O(^1D_2) + CD_4 \rightarrow OD + CD_3$  reaction:  $CD_3$  ( $v=0$ ) and ( $v_1=1$ ) channels”
- 10 高口博志、日本分光学会中国四国支部講演会『Probing the Frontiers of Ion Chemistry via Spectroscopy; 分光が拓くイオン化学の最前線』(依頼講演)、2009年5月25日 広島大学学士会館、“Spectroscopy-based Reaction Dynamics Study -From neutral radicals toward ionic species-”

[図書] (計1件)

1. 高口博志 ベーシックマスター物理化学 (オーム社、築山光一 編) 2012年、分担執筆 15章「反応速度の微視的取り扱い」 総ページ数:400、担当執筆ページ:341-362

[その他]

ホームページ等

<http://home.hiroshima-u.ac.jp/pchem/>

6. 研究組織

(1) 研究代表者

高口 博志 (KOHGUCHI HIROSHI)  
 広島大学・大学院理学研究科・准教授  
 研究者番号：40311188

(2) 研究分担者

( )

研究者番号：

(3) 連携研究者

( )

研究者番号：