

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 26 年 6 月 6 日現在

機関番号：82401

研究種目：若手研究(B)

研究期間：2012～2013

課題番号：24750028

研究課題名(和文) 複数の微視的反応経路を持つ励起酸素原子反応の動力学的研究

研究課題名(英文) Reaction dynamics study on multiple microscopic pathways of electronically excited O(1D) reaction

研究代表者

小城 吉寛(Ogi, Yoshihiro)

独立行政法人理化学研究所・光量子工学研究領域・上級研究員

研究者番号：60339108

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,100,000円、(間接経費) 930,000円

研究成果の概要(和文)：交差分子線実験における2つの分子線のキャリアガスの組み合わせを変えることで、衝突エネルギーを制御する実験手法を確立した。特に、分子線の速度プロファイルを光イオン化速度マッピングで測定することで、衝突エネルギーを正確に見積ることに成功した。この手法を、O(1D) + CH₄反応に適用し、挿入反応、引き抜き反応という異なる微視的反応経路それぞれについて、衝突エネルギー依存性、同位体効果を測定し、反応ダイナミクスに関する新たな知見を得た。

研究成果の概要(英文)：The collision-energy controlled crossed molecular beam experiment by using different combination of carrier gases for two molecular beams has been established and applied to the O(1D) + methane reaction. In this method, evaluation of the collision energy between two beams is quite important. For this purpose, the velocity map ion imaging of the chemical species in the beams was utilized. New insights into the chemical reaction dynamics of two microscopic reaction pathways, namely, insertion and abstraction, were obtained from the observed collision energy dependence and isotope effects.

研究分野：化学反応動力学、レーザー分光学

科研費の分科・細目：基礎化学・物理化学

キーワード：化学反応動力学 交差分子線 微分散乱断面積 一重項酸素原子 同位体効果

1. 研究開始当初の背景

成層圏のオゾン分子 (O_3) は、太陽光紫外線により光分解され $O(^1D)$ を生成する。極めて反応性の高い $O(^1D)$ は、周囲の安定分子と直ちに反応し、成層圏化学の中心的な役割を担っている。 $O(^1D)$ とメタンの反応 ($O(^1D) + CH_4 \rightarrow OH + CH_3$) も代表的反応の一つである。反応の主経路は、ジラジカルである $O(^1D)$ が C-H 単結合に挿入し、短寿命の CH_3OH (メタノール) を形成後に OH と CH_3 に崩壊する「挿入反応」であるとされている。この機構は、5重に縮重した 1D 状態が相手分子との相互作用で形成した複数の PES のうち、反応障壁のない深い井戸型の電子基底状態 PES で進行する。加えて、他の励起状態 PES のうち少なくとも一つは、 $O(^1D)$ が C-H 結合に同軸上で近づき、O-H- CH_3 共線構造の遷移状態を経由する「引抜き反応」の PES を形成する。しかしながら、挿入反応の反応断面積が非常に大きいために、実験で引抜き反応を選択的に観測し、同定することは困難であると考えられていた。

我々は、交差分子線イメージング法により、生成物の振動・回転の量子状態分布、速度分布、角度分布、すべてを同時に観測する実験を行った。その結果、衝突エネルギー 6.8 kcal/mol の条件下で、「引抜き型」を実験的に同定することに成功し (PCCP 10, 7222-7225 (2008))、メチルの回転状態分布測定や、散乱分布のメチル振動モード依存性を測定し、2つの反応機構と生成物の運動状態との相関について様々な知見を得た (PCCP 13, 8371-8378 (2011))。しかしながら、励起状態 PES 上での反応を考察する上で最も基本的かつ本質的な物理量である「反応障壁の高さ (閾エネルギー)」の測定に到っていなかった。上述の実験は、衝突エネルギー 6.8 kcal/mol の単一条件で行なわれた。よって、反応障壁はこれより低いはずである。*Ab initio* 計算では 1.2 kcal/mol 程度と予測されていたが (Yu and Muckermann, J. Phys. Chem. A 108(2004)8615)、これを直接測定することが求められていた。

2. 研究の目的

本研究では、生成物の量子状態を選別した散乱分布測定を、様々な衝突エネルギーに測定を拡張して行うことで、エネルギー閾値の直接測定を行う。そのために、原子・分子線のキャリアガスを選択してその速度を変えることで、それらが真空中で交差する際の衝突エネルギー条件を変化させる手法を確立する。

3. 研究の方法

(1) 交差分子線イメージング

交差分子線イオンイメージング法は現在、分子同士の衝突により誘起される化学反応に関する最も詳細な研究方法である。生成物の振動回転状態を選別した散乱画像 (微分

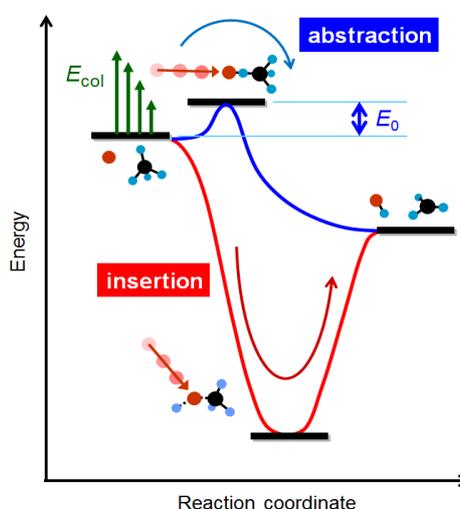


図1 挿入反応と引抜き反応

散乱断面積) を測定することで、2つの微視的反應経路、すなわち基底状態 PES での「挿入反応」と励起状態 PES での「引抜き反応」(図1) を、区別して観測することができる。

実験には、理化学研究所和光キャンパスに設置されている装置を用いた (図2)。速度の規定された $O(^1D)$ と CH_4 (および同位体 CD_4)、2本のパルスビームを交差するように真空中に導入する。交差角は90度である。 $O(^1D)$ は、 F_2 エキシマーレーザーを用いた O_2 の VUV 光解離法によって生成させた。衝突点で反応・生成した CH_3 が真空中に散乱される様子を画像として観測する。生成メチルラジカルは、波長約 333 nm のナノ秒紫外パルス光を衝突点に照射し、(2+1)共鳴多光子イオン化した。このとき紫外光波長を選択することで、特定の振動・回転状態にある CH_3 だけをイオン化させる。3次元的に散乱するイオン雲を電場により加速し、2次元位置敏感型 MCP で検出、背後に設置したスクリーンで可視化し、CCD カメラで撮像する。得られた2次元投影像を3次元分布の断面像に変換することで、目的の散乱画像 (微分散乱断面積) が得られる。

(2) キャリアガス選択による分子ビーム速

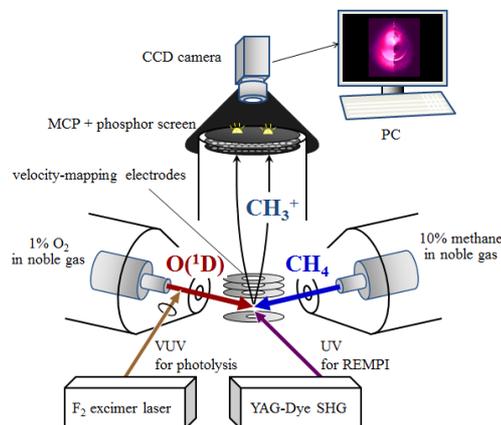


図2 交差分子線イオンイメージングの模式図

度の制御と、衝突エネルギー条件の設定

本研究では、超音速パルス分子線の速度が、希ガスの分子量 M として近似的に $(1/M)^{1/2}$ に比例する（定温条件下）ことを利用し、衝突エネルギー条件を変化させた。具体的には、2つのパルスビームのキャリアとして用いる希ガスの組み合わせを変えることで、衝突エネルギー $E_{\text{col}} = 1 \sim 7$ (kcal/mol) の範囲で8条件を設定することができた。CH₄（および CD₄）側には He、Ne、Ar、Kr、Xe の4種をキャリアガスとして用いた。一方、O(¹D)側は、キャリアガスとの衝突による O(¹D)の失活（Shi and Barker, Int. J. Chem. Kinet. 22 (1990) 1283）が問題となるが、本研究以前まで用いていた He に加え、Ne でも反応実験に十分なフラックスが得られることがわかり、He および Ne を利用した。

衝突エネルギーの見積もりには、分子線速度と速度幅の正確な測定が必要である。分子線速度は、高速応答イオンゲージを分子線進行軸上の数点に設置して到達時刻を測定する方法と、次に述べるイオンイメージングを利用した方法で見積もった。図3は、CD₄分子線および O(¹D)原子線に、紫外光パルス（334.18 nm）を照射した際に観測された質量数18のイオンの速度マッピング画像である。これは、試料ガスに不純物として微量含まれた水分子が多光子イオン化されたものと帰属した。CD₄分子線のスポット状の画像は、4種のキャリアガスについて、直線上に並んでおり、これがCD₄分子線の進行軸に相当する。O(¹D)ビームについても同様である。2本の直線の交差角度は90度であり、実際の実験系に一致している。そして、画像上の交差点（=イオン化点）から各スポットまでの距離が、その原子・分子線の速度に相当する。従って、画像から各ビームの速度および速度幅を見積もることができる。このようにして、 $E_{\text{col}} = 1 \sim 7$ (kcal/mol)の範囲で8条件での測定を行った。各 E_{col} の幅は概して $\pm 10\%$ であった。

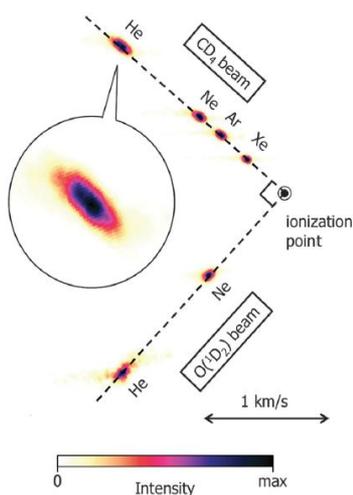


図3 異なるキャリアガスを用いた原子・分子ビームのイオン化速度マッピング画像

4. 研究成果

(1) 引抜き反応のダイナミクス

図4は、O(¹D) + CD₄反応で生成した CD₃ の散乱画像（微分散断面積）で、異なる衝突エネルギー条件で測定されたものである。画像の上側から O(¹D)が、下側からメタンが相対的に近づき、画像の中心で衝突・反応して生成したメチルラジカルの散乱分布を表している。散乱画像には、挿入反応による強い前方散乱（図4、各画像の上側のブロードな成分）と、引抜き反応によるリング状の後方～側方散乱が現れている。

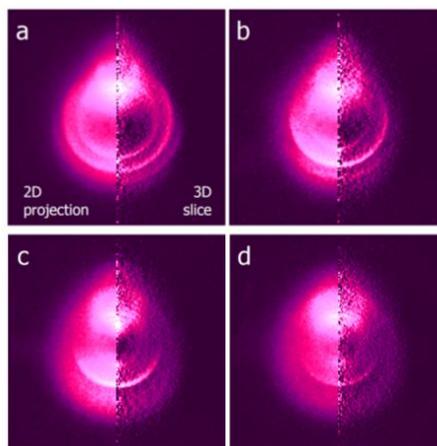


図4 CD₃ ($v = 0$, low N)の散乱画像。 $E_{\text{col}} =$ (a)6.9, (b)3.9, (c)1.6, and (d)1.3 kcal/mol.

第一励起状態PES上でのH原子引抜き反応には、O-H-CH₃共線配置のエネルギー障壁が存在する（図1青）。図4の散乱画像に現れているリング構造は、共線的な引抜き反応により、CD₃がリバウンドして後方～側方に散乱されたものである。離散的な構造は、対生成ODの振動準位に対応し、ODが回転励起していないことを示している。衝突エネルギー依存性を見ても、 E_{col} の低下とともに、明らかにリング状構造の成分比が低下していることが見て取れる。解析によって挿入成分と引抜き成分を分離し、引抜き成分比がゼロとなる $E_{\text{col}} (= \text{エネルギー障壁 } E_0)$ を見積もった結果、CD₄では 0.8 ± 0.1 、CH₄では 0.7 ± 0.3 , kcal/molであった。両者は誤差範囲内で一致し、明瞭な同位体効果または量子力学的トンネル効果は認められなかった。一方、この引抜き反応成分の並進エネルギー分布は、衝突エネルギーに対してほぼ比例して大きくなることがわかった（図5(a)）。これは、衝突エネルギーの増加分が生成物の（内部エネルギーではなく）並進エネルギーに引き渡されていることを意味しており、反応初期に共線配置の遷移状態を経由する反応の特徴である。ただし、その傾きが1ではなくやや大きくなっていることは、引抜き反応が完全な一次元の共線反応ではなく、ある程度の“cone-of-acceptance”を有することを反映し

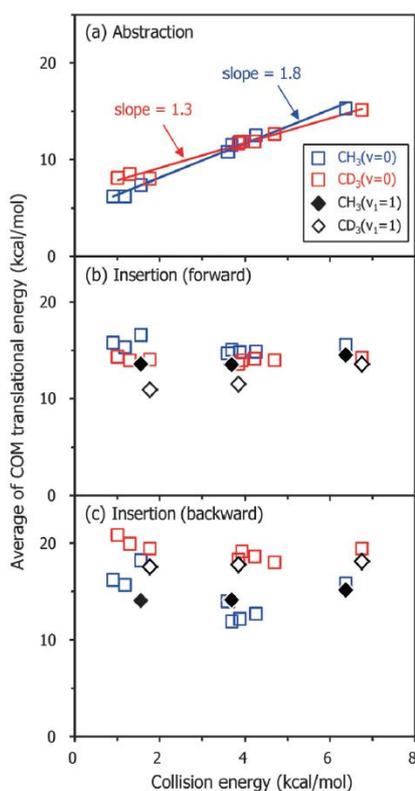


図5 生成物の並進エネルギーの衝突エネルギー依存性

ている。リング構造が、衝突エネルギーの増加とともに前方にまで回り込んでいることも、この解釈を支持している。

(2) 挿入反応のダイナミクス

挿入反応は大きな衝突パラメータで起こり、メタノール型中間体がほとんど回転する間もなく解離する。そのため、メチルラジカルは元のメタン分子ビームの進行方向、つまり前方散乱が強く観測される。詳細な画像解析の結果、 CH_3 と CD_3 とで異なる角度および並進エネルギー分布を示すことがわかった。散乱角度分布は、 CH_3 の方が CD_3 よりも前方に偏っていた。中間体の回転が速いほど、また寿命が長いほど、散乱分布は後方まで広がる。実験結果は(回転が相対的に速い) CH_3OH^* が(遅い) CD_3OD^* よりも短寿命であり、 CH_4 の方が反応時間が短いことを示している。また、並進エネルギー分布(図5(b)挿入反応の前方散乱成分、(c)挿入反応の後方散乱成分)は、 CH_3 は前方・後方を比べて大きな差が見られないのに対し、 CD_3 では明らかに前方よりも後方散乱成分の方が大きい並進エネルギーを示している。これは即ち、短寿命中間体での分子内エネルギー再分配(IVR)は限定的であるが、同位体で比較した場合、 CH_3OH^* よりも CD_3OD^* でその寄与が相対的に大きいことを示している。挿入反応では、並進エネルギーの衝突エネルギー依存性は明瞭には現れなかった。これは、観測した振動基底状態および ν_1 モード(対称伸縮)が励起されたメチルラジカルに対し、対

生成するヒドロキシラジカル(OH/OD)の内部エネルギーに衝突エネルギー増加分が移行していることを示している。

以上のように、本研究において異なるキャリアガスを用いた分子ビームの組み合わせによる衝突エネルギー制御法と、その速度プロファイルのイオンイメージング法による評価法を確立し、 $\text{O}(^1\text{D})+\text{CH}_4$ 複数の反応経路を観測する交差分子線実験に適用し、ダイナミクスの詳細を明らかにした。本手法は $\text{O}(^1\text{D})$ 反応のみならず、様々な二分子衝突反応への適用が可能であり、気相反応ダイナミクス研究の強力な実験手法として位置づけられる。

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1件)

“Deuterium isotope effects in the polyatomic reaction of $\text{O}(^1\text{D}_2) + \text{CH}_4 \rightarrow \text{OH} + \text{CH}_3$ ” Yoshihiro Ogi, Hiroshi Kohguchi, and Toshinori Suzuki, Phys. Chem. Chem. Phys. 15, 12946-12957 (2013), DOI: 10.1039/C3CP51680F, 査読有。

〔学会発表〕(計3件)

「交差分子線イメージングによる $\text{O}(^1\text{D}) + \text{CH}_4 \rightarrow \text{OH} + \text{CH}_3$ 反応の動力学的研究」小城吉寛、高口博志、鈴木俊法、原子衝突学会第38回年会(和光)、2013年11月17日

「 $\text{O}(^1\text{D}_2) + \text{CH}_4 \rightarrow \text{OH} + \text{CH}_3$ 反応の衝突エネルギー依存性と同位体効果」小城吉寛、高口博志、鈴木俊法、第7回分子科学討論会(京都)、2013年9月26日

“Reaction dynamics study on $\text{O}(^1\text{D}) + \text{CD}_4 \rightarrow \text{OD} + \text{CD}_3$: Estimation of the barrier height for the abstraction pathway”, Yoshihiro Ogi, Hiroshi Kohguchi, and Toshinori Suzuki, 第28回化学反応討論会(福岡県春日市)、2012年6月6日

〔図書〕(計0件)

〔産業財産権〕

○出願状況(計0件)

名称：
発明者：
権利者：
種類：
番号：
出願年月日：
国内外の別：

○取得状況（計 0 件）

名称：
発明者：
権利者：
種類：
番号：
取得年月日：
国内外の別：

〔その他〕
ホームページ等

6 . 研究組織

(1)研究代表者

小城 吉寛 (OGI, Yoshihiro)
理化学研究所・光量子工学研究領域・上級
研究員
研究者番号：60339108