

励起酸素原子の反応ダイナミクス研究
(理化学研究所・鈴木化学反応研究室) 高口 博志

一重項励起酸素原子 $O(^1D)$ は化学結合に挿入することができ、深い井戸をもつポテンシャルエネルギー曲面を形成する。 $O(^1D)$ 反応の速度定数 ($k(T) \sim 10^{-10} \text{ cm}^3/\text{mol/s}$) は温度依存性を持たず、引力型の基底状態反応が支配的であることを示唆する。一方、 $O(^1D_2)$ の縮重電子状態から同時に派生する励起状態曲面はエネルギー障壁を持ち、高い衝突エネルギーにおいてのみ反応に寄与する。このように、 $O(^1D)$ の反応メカニズムには、引力的(基底状態)・斥力的(励起状態)ポテンシャルが関与し得る。

本研究では、 $O(^1D) + \text{HCl} \rightarrow \text{OH} + \text{Cl}(^2P_{3/2})$ 反応の衝突エネルギーを制御した交差分子線実験を行い、状態選別散乱分布に基づいて、(i)基底状態反応ダイナミクス、(ii)励起状態の寄与、(iii) Cl 原子のスピン軌道状態分岐を考察した¹⁻²⁾。観測された散乱分布(図1)は、強い前方散乱と小さな並進速度分布により特徴づけられる。この結果は、基底状態の深いポテンシャル井戸に捕捉された反応中間体の寿命が短いことと、大きな衝突径数(b)での反応確率が高いことを示している。Osculating complex モデルを用いて、反応時間は 1070 fs (衝突エネルギー= 4.2 kcal/mol)、340 fs (6.4 kcal/mol) と推定した。また、速度分布からは全エネルギーの 77 % が OH の内部エネルギーに分配されていることがわかり、錯合体分子の振動数周期程度の短い時間スケールで反応が終了することと対応している。基底状態 ($1^1A'$) ポテンシャルエネルギー曲面上で行われた擬古典トラジェクトリー理論結果も、数百 fs の反応時間と $b = 2.5 \text{ \AA}$ で最大値を持つオパシチ関数を示しており、実験と一致する。また、測定した散乱速度・角度相関分布から、後方散乱される OH の内部エネルギーが前方散乱成分に比べて低いことが見出された。これは、後方散乱成分が前方成分から ~200 fs 遅れて生成するとの理論計算結果と対応している。励起状態に対して行われた *ab initio* 計算によれば、本実験で用いた衝突エネルギーは反応エネルギー障壁 ($1^1A'$ 状態; 1.6 kcal/mol、 $2^1A'$ 状態; 6.5 kcal/mol) 近傍である。しかし、測定した散乱角度・速度相関分布は、励起状態反応に期待されるものとは正反対に、高エネルギー領域で前方散乱が強くなった。このことは、基底状態反応のエネルギー依存性として説明される。基底状態の反応断面積はエネルギーに対して遞減する依存性を持つことから、励起状態反応の寄与は、本散

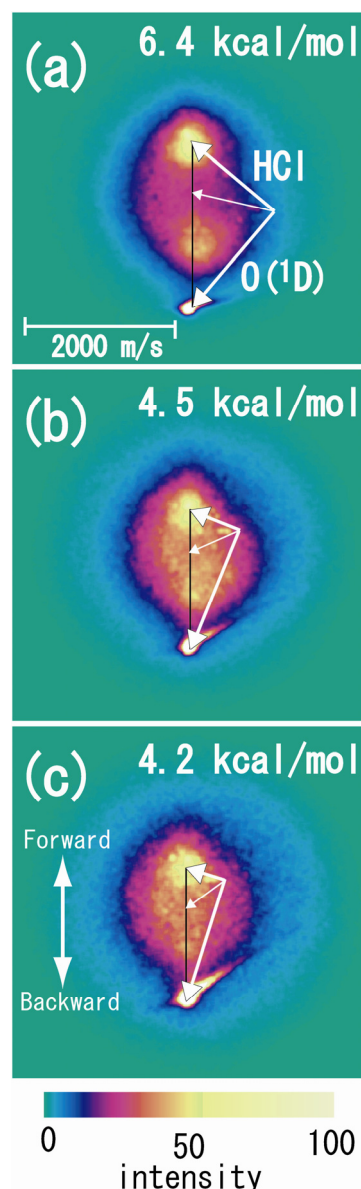


図1 $O(^1D) + \text{HCl} \rightarrow \text{OH} + \text{Cl}(^2P_{3/2})$ 反応のエネルギー選別散乱画像
衝突エネルギー: (a) 6.4 kcal/mol, (b) 4.5 kcal/mol, (c) 4.2 kcal/mol

乱実験条件よりもさらに高いエネルギー領域でのみ検出されると予測される。

$O(^1D) + HCl$ と $OH(^2\Pi) + Cl(^2P_{J=3/2,1/2})$ の電子状態相関から、スピン軌道励起状態 $Cl^*(^2P_{1/2})$ の生成は、スピン軌道相互作用による非断熱遷移と判断される。 $Cl^*(^2P_{1/2})$ 原子散乱分布は、 $Cl(^2P_{3/2})$ 原子のそれとほぼ同一であることから、非断熱遷移は散乱分布に変化を及ぼさない領域、すなわち $OH + Cl$ 生成系に近い反応出口領域で起きていると結論される。

$O(^1D) + CH_4$ 反応では、 CH_3 が四面体から平面へと構造変化する為、その面外振動 (v_2) 励起に興味を持たれる。赤外ダイオードレーザーを用いたバルクの実験では v_2 には反転分布はなく³⁾、 OH の LIF 測定で OH の振動分布に反転分布があることが報告されている⁴⁾。その相関を明らかにする為には、単一振動回転準位を選別した CH_3 の速度角度分布を測定する必要がある。過去の交差分子線実験では、このような詳細な研究は為されていない。我々は、 CD_4 を用いた交差分子線実験で図2に示す散乱画像を観測した。 $CD_3(v_2=0)$ の散乱分布は、強い前方散乱成分とともに後方散乱を示し、万能検出器によって観測された分布⁵⁾ と良い一致を示すが、分布は CD_3 の振動励起と共に変化する可能性もあり⁶⁾、さらに詳細な研究が必要である。速度分布には対生成する相手である OD の振動構造が現れている(図2)。明瞭な振動構造からは、生成 OD の低い回転励起が推察される。この反応の基底状態も、 HCl 反応と同様に、酸素原子が挿入した CD_3-O-D (メタノール) 配置に深いポテンシャル井戸を持つ。 CD_3 の散乱分布測定によって、多次元反応ダイナミクスの詳細な解明が可能になると期待される。

$N_2O + O(^1D) \rightarrow NO + NO$ 反応は HCl 、メタン反応同様に大きな発熱反応であり、 $v_{NO} = 0$ から ~15 までの振動状態に NO を生成する。振動励起状態 ($v_{NO}=2$) に生成した NO の散乱分布は、大きな後方散乱成分を示し(図3)、共線配置での衝突が反応機構を決定していると推察される。

謝辞 本研究は、鈴木俊法博士との共同研究の成果である。

参考文献

1. H. Kohguchi and T. Suzuki, *ChemPhysChem* **7**, 1250 (2006).
2. H. Kohguchi, T. Suzuki, S. Nanbu, T. Ishida, G. Mil'nilov, P. Oloyede, and H. Nakamura, *J. Chem. Phys.* submitted (2007).
3. T. Suzuki and E. Hirota, *J. Chem. Phys.* **98**, 2387 (1993).
4. C. R. Park and J. R. Wiesenfeld, *J. Chem. Phys.* **95**, 8166 (1991)
5. J. J. Lin, J. Shu, Y. T. Lee, and X. Yang, *J. Chem. Phys.* **113**, 5285 (2000).
6. J. J. Lin, J. Zhou, W. Shiu, and K. Liu, *Science* **300**, 966 (2003)

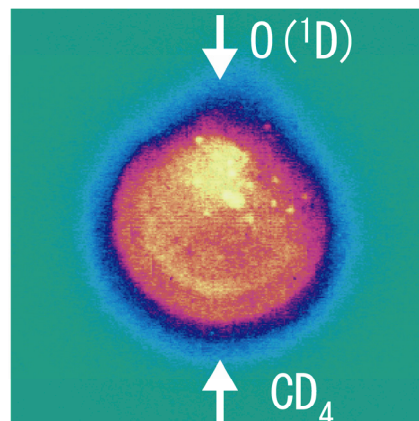


図2 $O(^1D) + CD_4 \rightarrow CD_3 + OD$ 反応の状態選別散乱画像:
 CD_3 $v_2=0$ 振動基底状態

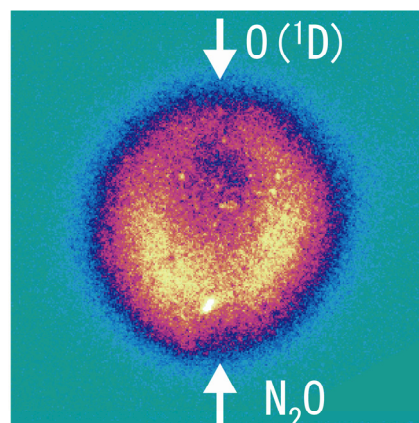


図3 $O(^1D) + N_2O \rightarrow NO + NO$ 反応の状態選別散乱画像:
 NO $v=2$ 振動励起状態