

回転状態選択微分断面積測定による O(¹D)+CD₄→OD+CD₃反応の複数経路の実験的検出

(理研¹、広大院理²) ○小城吉寛¹、高口博志^{1,2}、鈴木俊法¹

励起酸素原子 O(¹D)と多くの安定分子種との反応において、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は障壁が無く、大きな断面積を有することが知られている。O(¹D)+CD₄ 反応においても、メタノール型中間体 CD₃-O-D を形成後に、CD₃+OD を生成する挿入型機構が主経路である。一方、O(¹D)が C-D 結合に同軸上で近づく引き抜き型機構は、電子励起状態 PES で進行する。引き抜き型には反応障壁が存在するが、*Ab initio* 計算ではその高さは数 kcal/mol とされている[1]。図1に2つの経路の反応機構の概念図を示す。今回我々は、交差分子線法画像観測法による反応性散乱の研究を行った結果、挿入型機構に加え、引き抜き型機構の実験的検出に初めて成功した。

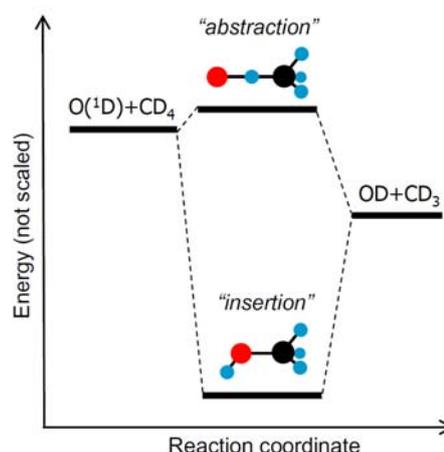


図1 O(¹D)+CD₄→OD+CD₃反応における、挿入型・引き抜き型経路の概念図

ヘリウム希釈した CD₄ (10%CD₄/He) 分子線と、O₂ の真空紫外レーザー光解離法 (O₂+hν(157nm)→O(¹D)+O(³P)) によって生成した O(¹D)原子線を、衝突エネルギー5.6±0.8 kcal/mol の条件下で交差させた。波長約 333nm の紫外レーザー光を衝突点に集光し、生成した CD₃ ラジカルを、3p Rydberg 状態を経由した(2+1)共鳴多光子イオン化 (REMPI) (3p ²A₂''←← \tilde{X} ²A₂''(ν, N, K)) によりイオン化させ、紫外光を波長掃引することで終状態分布を測定した。振動・回転状態選別イオン化された CD₃⁺を、飛行時間による質量選別後に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 カメラで撮像することで、その散乱分布を測定した。

イオン化レーザー光を振電バンド全域にわたって波長掃引して得られた生成 CD₃ の REMPI スペクトルには、面外振動(ν₂ = 0-3)に相当する振電バンド(0₀⁰、2₁¹、2₂⁰、2₃¹)が明確に現れた。これは、反応過程でピラミッド型 CD₄ が平面型 CD₃ へ構造変化することに伴い、主に ν₂ 振動が励起された結果である。測定した REMPI スペクトルの内、振動基底状態の生成を示すオリジンバンドの回転構造を図2に示す。強い2光子遷移強度を持つ Q 枝の複数回転状態間遷移が重なった大きなピークが特徴的であるが、比較的弱い遷移強度を持つ O、P、R、S 枝では単一の回転量子数(N, K=0)に帰属できるピークが観測された。スペクトルは連続的なバックグラウンドに乗っているが、これは K≠0 の K 準位を含む遷移や、1₁¹ (図中*)など他の振電バンドが重なっているものと考えられる。

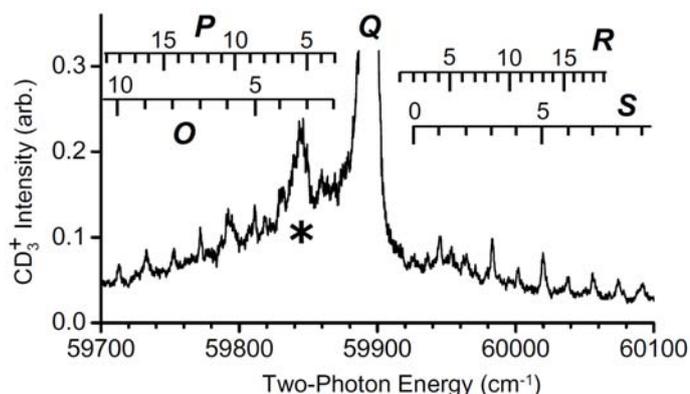


図2 生成 CD₃ ラジカル の 3p←← \tilde{X} 遷移オリジンバンド (2+1)REMPI スペクトル。Q 枝のピーク強度 1.0 で規格化。

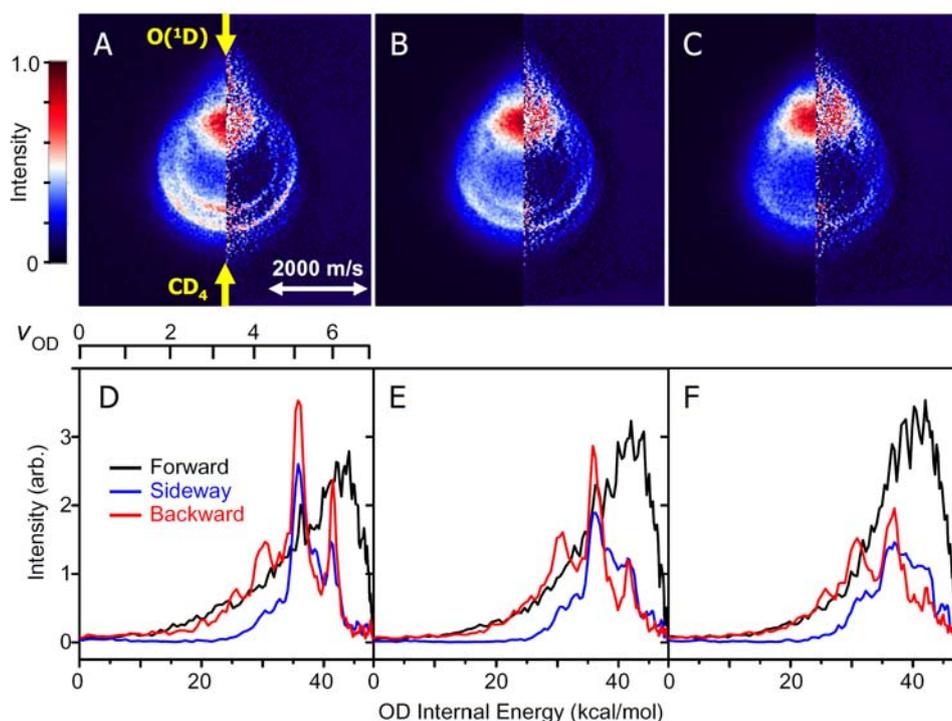


図 3 S 枝(A: $N=1$, B: $N=5$, C: $N=7$) で検出した生成 CD_3 の散乱画像。測定画像(左半分)とその断層像(右半分)。分子線の相対速度ベクトルの向きを A に矢印で示した。C, D, E はそれぞれ A, B, C から計算された生成 OD ラジカルの内部エネルギー状態分布。黒: 散乱角 5-60 度、青: 60-120 度、赤: 120-175 度。

我々はまず、信号強度の高い Q 枝で散乱画像測定を行った。結果、Q 枝内の僅かな検出波長の違いによって敏感に変化する角度・速度分布を観測し、 CD_3 の回転量子数 N と、対生成 OD の量子状態分布との間に、強い相関があることを見出した[2]。今回、単一 N 準位での測定を行うために、S 枝を採用した。S 枝共鳴波長とその裾の非共鳴波長それぞれで画像測定を行い、差をとることで、バックグラウンドの影響を取り除いた。S(3)、S(5)、S(7)枝での散乱画像(差をとった後)をそれぞれ図 3 A、B、C に示す。散乱分布の特徴は、前方(CD_4 ビームの方向)に集中して現れている強い分布と、側方から後方にかけての明瞭な環状構造であり、環状構造は $A \rightarrow B \rightarrow C$ の順に(CD_3 の回転励起と共に)徐々に弱くなっている。図 3 D、E、F は、それぞれ A、B、C 画像の 3 つに区切った角度領域について得られた、対生成 OD ラジカルの内部エネルギー状態分布である。前方散乱はいずれも連続的なエネルギー分布を示している。これは、大きな衝突パラメータで反応が起こった結果 CD_3 が衝突前の速度方向に優先的に散乱され、かつ OD が強く回転励起したものと解釈でき、基底状態 PES で進行する挿入型機構に帰属される。一方、側方・後方散乱に現れている離散的な構造は、主に振動量子数 $\nu = 4, 5, 6$ の OD が生成し、その回転励起は弱いことを示している。また離散的分布が N の増加と共に徐々に消失していくことは、対生成物量子状態間の強い相関を示している。以上のような特徴と、既報の $\text{O}(^1\text{D}) + \text{D}_2$ 反応[3]や $\text{F} + \text{CD}_4$ 反応[4]の散乱実験研究と比較した議論から、我々はこの散乱分布を引き抜き型機構によるものと同定した。

参考文献

- [1] J. Hernando, J. Millán, R. Sayós, and M. González, *J. Chem. Phys.* **119**, 9504 (2003).
- [2] 第 24 回化学反応討論会(2008)、**3A6**
- [3] X. Liu, J. J. Lin, S. A. Harich, and X. Yang, *Phys. Rev. Lett.* **86**, 408 (2001).
- [4] K. Liu, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **9**, 17 (2007).