

振動回転状態選択散乱分布測定による O(¹D) + CD₄ → OD + CD₃ 反応メカニズムの解明

(理研・基幹研¹, 広大院・理², 京大院・理³) ○小城吉寛¹, 高口博志^{1,2}, 鈴木俊法^{1,3}

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。これは標的化学種の化学結合への挿入により基底電子状態の中間体を生成し、やがて分解する挿入型機構に反応障壁が存在しないからである。しかし、例えば代表例である O(¹D)+CD₄→CD₃+OD 反応でもメタノール中間体(CD₃-O-D)を経る反応が主経路であるものの、他の経路としてO(¹D)とC-D結合が共線的な遷移状態を経由する引き抜き型機構も存在すると推測される。引き抜き反応はメタノールの電子励起状態のポテンシャルエネルギー曲面(PES)で進行するものであり、理論研究によると入り口付近に数 kcal/mol 程度の反応障壁があると予測される[1]。しかし、挿入型機構と引き抜き型機構の反応生成物は同一であるため、後者の同定は困難であった。我々は、生成物 CD₃ の回転状態を選択した散乱分布測定により、引き抜き型機構の実験的検出に初めて成功し、本討論会で報告した[2,3]。今回は、さらに詳細な反応メカニズム解明を目指し、①振動基底状態 CD₃ の回転状態分布と、②振動励起状態 CD₃ の散乱分布測定を行った。

実験は交差分子線散乱画像観測法で行った。O₂ (1%O₂/He)を真空紫外レーザーで光解離(O₂+hv(157nm)→O(¹D)+O(³P))してO(¹D)原子線を生成し、標的であるCD₄(10%CD₄/He)分子線と交差させた。衝突エネルギーは前回と同様 5.6±0.8 kcal/mol である。生成したCD₃ラジカルを、波長約 333nm の紫外レーザー光により 3p Rydberg 状態を経由した(2+1)共鳴多光子イオン化(REMPI)でイオン化した。そして、レーザー波長を選択することで、CD₃ の振動・回転状態を選別しながらイオン化し、2次元検出器に散乱分布を投影し画像観測した。

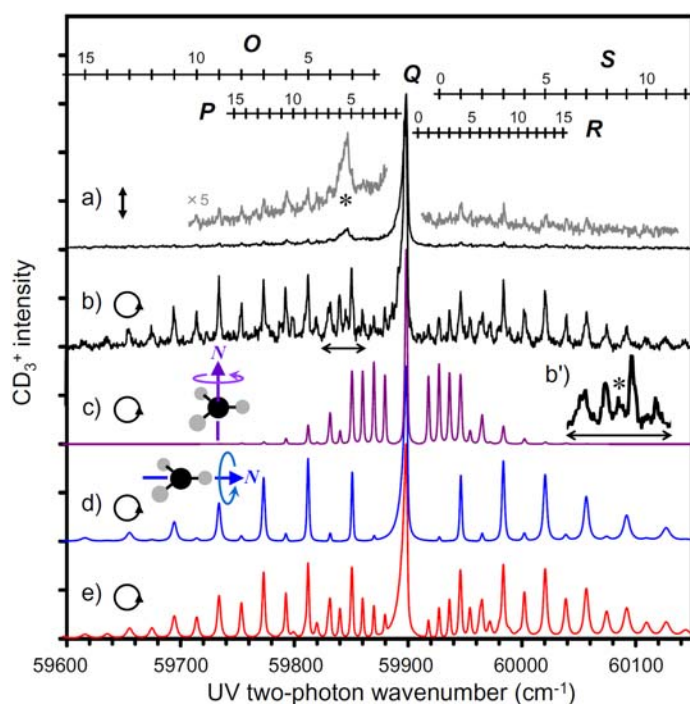


図1 (a) 直線偏光 (b) 円偏光のレーザー光で測定されたCD₃ の REMPI スペクトルのオリジンバンド付近。(c)(d)(e) 円偏光に対するシミュレーション($T_N = 500\text{K}$)。(c) 最大 K 値のみ、(d) $K = 0$ のみ、(e) $T_K = 50\text{K}$ 。(b')は、(b)の矢印領域を拡大したもの。*で示したピークは、 1_1^1 バンドの Q 枝。

CD₃ の REMPI スペクトルには、面外変角振動($\nu_2 = 0-3$)のホットバンド(0_0^0 , 2_1^1 , 2_2^0 , 2_3^1)が観測された。その中で、最も強度の大きな 0_0^0 バンドの回転構造を図 1a, b に示す。直線偏光を用いたイオン化(図 1a)では、Q 枝だけが強く現れ、他の回転枝の回転解析は困難であった。そこで円偏光(図 1b)を用い、明瞭な O, P, R, S 枝を観測することが出来た。この回転構造を、核スピン重率 $g_{N,K}$ 、二光子遷移の回転線強度、共鳴状態の前期解離速度等を考慮して解析した。分子回転の量子数 N およびその対称軸への射影成分 K に関する分布には、有効温度を仮定した Boltzmann 分布を用いた。スペクトルの K 分布に対する依存性を理解するために、図 1c と 1d に極端な K 分布を仮定した場合の計算結果を示す。最大の K 値のみ($K = N$ または $K = N - 1$, 図 1c)が

分布するとした仮定では P、R 枝が優勢となり、逆に $K = 0$ のみ (図 1d) を仮定した計算では O、S 枝が支配的となる (P、R 枝の回転線強度は 0)。図 1d で回転線に強弱が現れる理由は、 $K = 0$ 準位の $g_{N,K}$ が N の偶奇に対して 1:10 となるためである。実際に測定されたスペクトル (図 1b) は、 $T_N = 500\text{K}$ および $T_K = 50\text{K}$ とした計算スペクトル (図 1e) でよく再現されることが分かった。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。

一方、散乱分布測定には、直線偏光による S 枝または Q 枝を経由したイオン化を用いた。図 2a, b, c は、 $\text{CD}_3(v=0)$ の $N=3, 7, \sim 15$ の散乱分布であり、その特徴は、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である。①は連続的な速度分布を示し、 N に対する依存性は小さい。この成分は、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 CD_3 の回転励起と共に弱くなり、c では消失している。c に見られるわずかな後方散乱成分は挿入機構によるものである。離散的な構造は、対生成する OD が回転励起されていないこと、さらに振動量子数が $v_{\text{OD}} = 4, 5, 6$ であることを示している。したがって、この成分は、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に帰属される。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、 $\text{CD}_3(v_2=2)$ の散乱画像 (図 2d,e) にも明瞭に観測された。 $v=0$ 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_3 の共線配置から外れた配置での反応 (すなわち cone of acceptance の中心から

ずれた衝突) が $v_2=2$ の生成に関わっていることを示唆している。対して、面内対称伸縮モードが励起された $\text{CD}_3(v_1=1)$ の散乱分布 (図 2f) は、構造のない前方散乱が支配的であり、 $\text{CD}_3(v_1=1)$ の生成が挿入機構によることが分かった。 $v=0$ 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 伸縮がほぼ傍観者となっていることが推察できる。

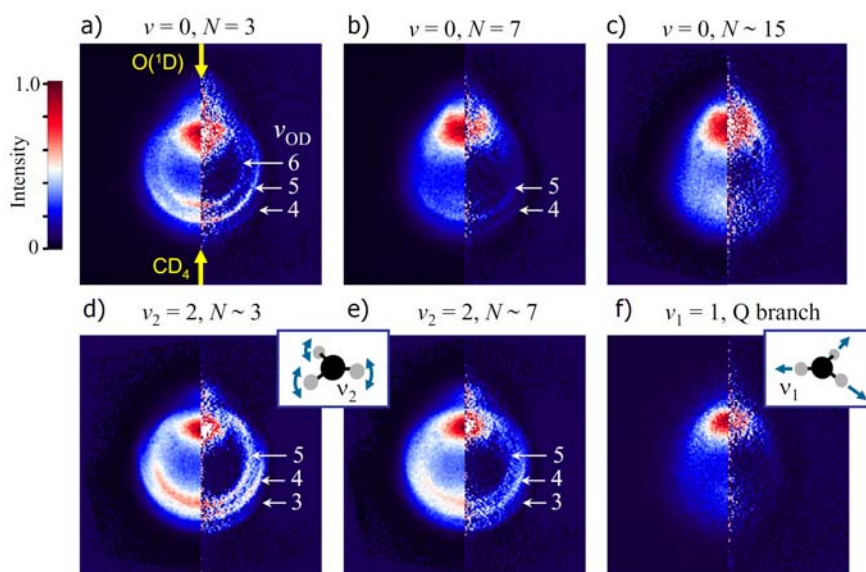


図 2 生成 CD_3 の散乱画像 (左半分: 測定画像、右半分: 断層像)。分子線の相対速度ベクトルの向きを a) に矢印で示した。環状の後方散乱には、対応する対生成 OD の振動量子数 (v_{OD}) を付した。

参考文献

- [1] J. Hernando, J. Millán, R. Sayós, and M. González, *J. Chem. Phys.* **119**, 9504 (2003).
- [2] H. Kohguchi, Y. Ogi, T. Suzuki, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **10**, 7222 (2008).
- [3] 第 2 回分子科学討論会(2008) **4C08**