

Recent Progress in Experimental Studies of Chemical Reaction Dynamics

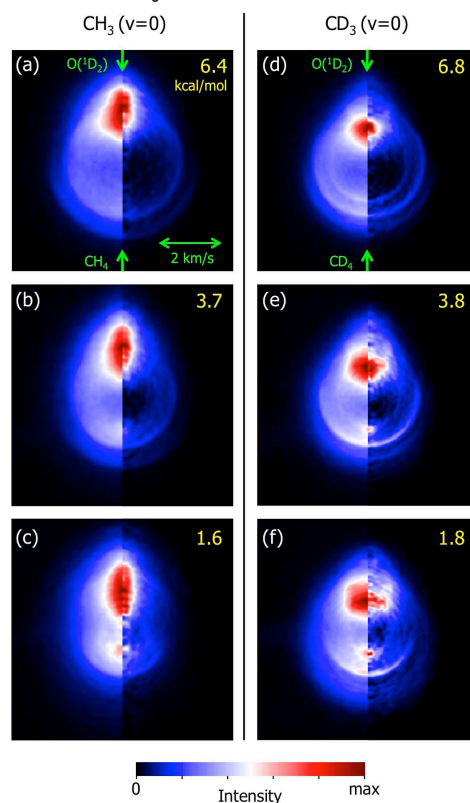
(Kyoto University) Toshinori Suzuki

速度論的研究による素過程への還元と rate の決定、さらに動力学的研究（ダイナミクス）によるポテンシャル曲面や核の運動状態の解明により、化学反応に関する我々の理解は深化してきた。最も基礎的な $\text{H}+\text{H}_2\rightarrow\text{H}_2+\text{H}$ ですら複数のポテンシャルが関与しており、多原子分子の光化学反応では内部転換や項間交差のため例外なく反応が分岐する。したがって、現代の反応ダイナミクス実験および理論は、非断熱遷移を含む反応の道筋の同定や反応に決定的な核の運動解析に向けられている [1]。

$\text{A}+\text{B}\rightarrow\text{C}+\text{D}$ について考えてみよう。速度論では C と D の化学種の同定、分岐比や rate の評価がなされるが、ダイナミクスでは A, B, C, D の速度ベクトルや量子状態を規定し、反応性散乱を詳細に調べる必要がある。分光実験や散乱実験に共通する究極の課題は、in-coming と out-going の全ての粒子の量子状態を完全に調べること。そして、それらの相関を明らかにすることである。

① 二分子反応 Zewail のノーベル賞受賞に代表される超高速分光の発展は印象的だが、二分子反応について原子・分子の衝突時間を制御することは不可能なため、リアルタイム観測はできない。 $\text{O}(^1\text{D}_2)+\text{CH}_4\rightarrow\text{OH}+\text{CH}_3$ を例にとろう [2]。OH や CH_3 は様々な並進振動回転状態に生成するが、量子状態の相関は求まるか？ 可能である。 CH_3 の振動回転状態を選択した上で運動エネルギーを測り、運動量保存則を使って相手の OH の運動エネルギーを算出する。そして、系の全エネルギーから、 CH_3 の振動回転エネルギーと CH_3+OH の全運動エネルギーを差し引けば、 CH_3 と対生成した OH の振動回転エネルギーを逆算できる。 CH_3 を高分解能レーザーで量子状態選択的にイオン化し、運動量ベクトルを画像化する方法が、このような高度な実験を可能にした。

ところで、ジラジカルである $\text{O}(^1\text{D}_2)$ は C-H 単結合に挿入するが、 $\text{O}(^1\text{D}_2)+\text{CH}_4$ には、もう一つの引き抜き反応経路も存在すると推定されてきた。同定できるだろうか？我々は $\text{O}(^1\text{D}_2)$ の高密度原子線を開発し、メチルラジカルの散乱分布を可視化して、二つの反応経路の



存在を明らかにした。前ページの図には挿入経路と引き抜き経路が現れているが、分かるであろうか？かつて Polanyi が生成物の量子状態分布、Lee, Hershbach が生成物の散乱分布から反応機構を研究したが、現代ではその両者が融合された実験が行われている。

② **単分子反応** 超高速光電子分光は多原子分子内に起こる電子ダイナミクスを解明する決定的手段の一つと言える[3]。一重項、三重項を問わずあらゆる電子状態を観測できるからである。1960 年前後に開発された光電子分光は、通常電子の運動エネルギーだけを測定してきたが、光電子の角度分布は電子軌道の時間変化を調べる上で重要である。我々は、交差分子線実験に用いた画像観測技術を導入して光電子角度分布の可視化を実現し、フェムト秒レーザーと結合して超高速光電子時間イメージングを実現した。ただ同時に、基底電子状態への内部転換を含むあらゆるダイナミクスを一挙に観測するためには、分子のイオン化エネルギーを超える真空紫外域の極短パルスを開発する必要があると感じた。長年の R&D の結果、希ガスセル中で二色のフェムト秒パルスを混合するフィラメンテーション四光波混合によって真空紫外光を発生し[4]、基底状態を含む超高速内部転換まで観測できるようになった。超高速真空紫外光電子分光は、(核酸塩基を含む)多原子分子の光物理・光化学研究に広く展開される段階にある。

③ **溶液反応** 生命現象にも必須な水溶液中での化学反応を研究することは重要である。水は極性溶媒として溶質の電子状態に影響するだけでなく、水素結合の秩序形成と崩壊を繰り返しながら、電子、プロトン、水素の供与・受容を通じて反応に主体的に参加する魅力的な液体である。我々は、超高速光電子分光を水溶液に適用し、水和と電子波動関数の渾然一体となったダイナミクスや酸化還元反応の解明を目指している。既に時間・角度分解光電子分光も実現し[6]、レーザーのみならず、放射光、自由電子レーザー等の多様な光源と光子エネルギーの領域で急速に発展しつつある。この若い研究領域には解くべき問題が山積しており、水中を通過する電子が非弾性散乱を受けずに、どの程度の距離飛行するのかという基本的問題から研究を行っている[5]。このような液体と電子の基本的問題は、放射線化学や医学にも深く関連する。

ここに述べた実験はいずれも十年以上基礎研究が投入されている。この間、研究を一緒になって進めて頂いた共同研究者・学生の皆さんに心から感謝する。

[1] T. Suzuki, *Proc. Japan Acad. Ser. B* 89, 1-15 (2013). [2] Y. Ogi, H. Kohguchi, and T. Suzuki, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 15, 12946-12957 (2013). [3] T. Suzuki, *Int. Rev. Phys. Chem.* 31, 265-318 (2012). [4] T. Horio, R. Spesyvtsev, and T. Suzuki, *submitted*. [5] Y. Suzuki et al., *Phys. Rev. E* 90, 010302R (2014). [6] Y. Yamamoto et al., *Phys. Rev. Lett.* 112, 187603 (2014).