

交差分子線一画像観測法による反応ダイナミクスの解明

兵庫県立大院物質理

○本間 健二

Reaction dynamics studied by a crossed-beam ion-imaging technique

Kenji Honma

Graduate School of Material Science, University of Hyogo

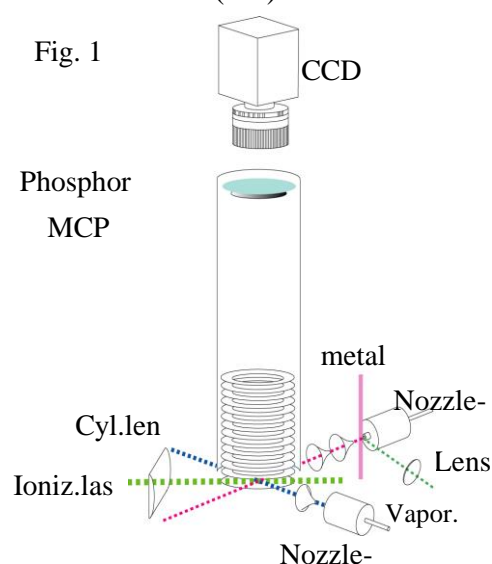
Abstract: Crossed-molecular beam technique is one of the most powerful tool to clarify reaction dynamics. Angular and speed distributions obtained by this technique are direct information related to reaction mechanisms and the dynamics of them. Recent progress enables us to obtain internal state selective angular-speed distribution of some simple reaction systems. In this presentation, I would like to present some experimental results obtained by the crossed-beam time-sliced ion imaging technique.

序: 交差分子線法は速度の揃った反応種を定まった角度で衝突させ、反応生成物の速度・角度分布を観測するもので、反応機構・反応ダイナミクスを直接反映する情報を与えることができ、化学反応ダイナミクスを実験的に研究する重要な手段である。近年は、レーザーイオン化イオン速度画像観測法と併用して、内部状態を選別した生成物について速度・角度分布を観測することも可能になり、きわめて詳細な情報が得られるようになってきている。本発表では、以下の反応について交差分子線一画像観測法によって明らかになった化学反応ダイナミクスについて報告する。



実験: 実験装置は Fig. 1 に示したようなものである。2つのノズルから反応化学種を噴出し、スキマーで絞った後に衝突領域に導かれ反応する。交差領域に照射したレーザーで生成物をイオン化し、MCP-Phosphor screen-CCD camera を検出器とした飛行時間型質量分析計で検出し、速度・角度分布を決定する。

Reaction (1): 我々は30年近く前に反応(1)を取り上げ、2量体(N₂O)₂に193nm解離光を照射して反応対O(¹D)・N₂Oに変換し、その分子内反応による生成物NOを観測し、振動回転状態分布を決定した[1]。NOの回転状態分布を規定する温度は振動状態によらず100K程度で、振動状態分布にはv=0とv=5付近に2つのピークが見られ、引き抜き反応を示唆する結果であった。しかし、その後いくつかのグループが、通常の2分子衝突条件で生成するNOの回転状態分布を決定したが、その結果は非常に高い回転温度(~10000K)を示しており、反応対からの「定まった配向からの反応」という運動学的な制約からは説明が難しいのではないかという危惧が

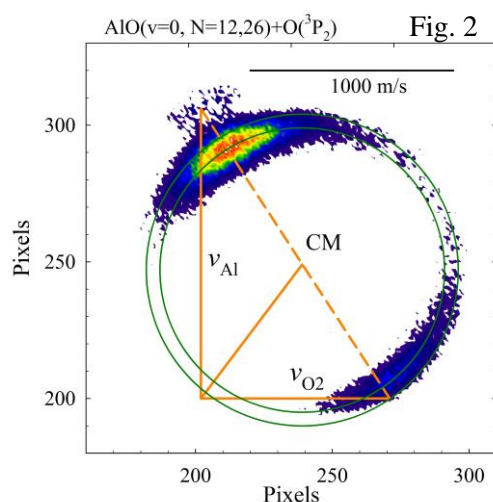


持たれていた。最近、生成 NO の角度分布を画像観測法で測定し、この反応に関する新しい情報を得ることができた[2]。(1)生成物の角度・速度分布を観測することによって、 N_2O 二量体からの反応と三量体以上の大きなクラスターからの反応を区別し、(2)二量体からの反応で生成する NO には、 $O(^1D)$ が N 原子を引き抜いて生成するものが観測され、(3)その回転状態分布は前に報告したものと同じく 100K 程度の低い温度の分布を持つことなどが明らかになった。

反応(1)には、ポテンシャル障壁のない A' と低い障壁のある A'' 曲面があることが報告されている。 N_2O の解離にはやはり A' と A'' 曲面を経るものがあるが、通常の二分子反応条件では、どちらから生成した $O(^1D)$ もよりエネルギーの低い A' 反応曲面で反応すると考えられる。しかし、二量体から反応を開始すると、解離の時の対称性が保存されて A'' 反応曲面の寄与も観測されると解釈された。

Reaction(2): 私たちは、交差分子線法を用いて気相金属原子の酸化反応を研究してきた。本発表では、気相アルミニウム原子の酸化反応について紹介する。アルミニウム原子の酸化反応は反応速度の速く発熱量も大きい「激しい反応」として知られている。私たちは、レーザー蒸発で生成したアルミニウム原子と酸素分子の反応(2-1)について、(1)レーザー誘起蛍光による生成物 AIO の振動回転状態分布の決定、(2)真空紫外レーザー誘起蛍光による O 原子のスピン軌道準位分布の決定、(3)共鳴多光子イオン化—イオン速度画像観測法による振動回転状態を選別した角度・速度分布の決定などを行い、その反応機構がある程度の寿命をもつ中間体 AlO_2 を経るものであることを明らかにしてきた[3]。Fig. 2 に AIO の画像を示すが、前方—後方にピークが見られることから、中間体を経る反応で散乱平面が保存されていることが示唆された。前方散乱の強度と後方散乱の強度の比は、AIO の内部エネルギーと共に 1 に近づき、中間体の寿命は生成する AIO の内部エネルギーに依存していることが示唆された。また、側方散乱の強度はやはり AIO の内部エネルギーと共に増加しているように見え、次第に散乱平面の保存が崩れていくことも示唆された。

最近、OX として CO_2 を用いた反応(2-2)観測した[4]。共鳴多光子イオン化—イオン画像観測法では、一方の生成物(AIO)の内部状態に関する情報はすべて得られており、生成系の相対並進運動エネルギーも決定されているので、対生成物(CO)の内部状態分布を決定することができた。その結果、CO の回転エネルギーは非常に低く、OCO が直線型の遷移状態を通ることが示唆された。



References

- [1] K. Honma, Y. Fujimura, O. Kajimoto, and G. Inoue, *J. Chem. Phys.* **88**, 4739-4747 (1988).
- [2] Kenji Honma, *J. Chem. Phys.* **139**, 044307(9 pages) (2013).
- [3] Kenji Honma, *J. Chem. Phys.* **119**, 3641-3649 (2003), Masayuki Ishida, Tomohiko Higashiyama, Yoshiteru Matsumoto, and Kenji Honma, *J. Chem. Phys.* **122**, 204312 (2005) Kenji Honma, Kazuki Miyashita, and Yoshiteru Matsumoto, *J. Chem. Phys.* **140**, 214304(2014).
- [4] Kenji Honma and Daiki Hirata, *J. Chem. Phys.* **146**, 013903 (2017).