

画像観測法による大気化学反応の研究 Ion Imaging of Atmospheric Chemical Reactions

申請者 分子科学研究所 助教授 鈴木 俊法
共同研究者 助手 戸野倉 賢一

Principal Investigator: Toshinori Suzuki, Associate Professor, Institute for Molecular Science
Collaborator: Kenichi Tonokura, Research Associate, Institute for Molecular Science

Summary of the project

This project is aimed at the development of a novel ion imaging apparatus to measure state-resolved differential cross sections for the reactions important in atmospheric chemistry. Starting from the construction of a molecular beam machine, we have succeeded in obtaining the images of Cl atoms produced from the UV photodissociation of chloroethylenes. The method is ready to be applied for the investigation of UV photofissionation of Freon. The report was submitted to *The Journal of Physical Chemistry*.

研究成果報告

1. 研究目的

本研究は、レーザー分子分光学と画像観測法を融合した新しい実験技術を開発し、これを化学反応機構の研究、特に大気、燃焼反応などの研究に展開することを目的とした。この研究により、化学反応が起こった際に、生成物がどのように振動、回転し、どの方向へどの程度の速度で反応中心から離脱するかが可視化されるようになる。本研究は、化学反応機構の研究として、前例を見ない詳細なものであり、反応動力学の研究に大きなインパクトを与えるものと考えられる。

2. 研究経過および成果

本研究は、申請者が平成四年6月に研究室を発足させたとほぼ同時に採用されたものであり、名実共にゼロからのスタートとなった。したがって、まず分子線装置、各種の制御装置、さらに中心となる画像観測装置などの建設から研究に取り組んだ。これらを急ピッチで進めた結果、平成五年4月に分子線装置を稼働させることができるようになり、レーザー蛍光法や共鳴多光子イオン化法が使用できるようになった。平成五年6月からは、画像の観測ができるようになり、8

月には日常的に稼働できるようになった。一方、得られる画像の数値解析は、いささか複雑であるため、プログラムの開発には多少時間を要した。9月から1月までの4カ月間に、画像解析用のコンピューター環境を整備し、プログラムを開発した。1月からは、得られたデータの解析をすすめて、理論研究者による量子力学的計算との比較などを参考にしながら、データの解釈を行った。これらの結果は、平成六年度に、日本化学会、化学反応討論会、画像観測法国際会議（イスラエル）、ヨーロッパ原子分子衝突会議（スペイン）、分子構造討論会などにおいて発表された。

本研究の成果の第一は、化学反応の画像観測装置を製作し、これを稼働させることに成功した点である。加圧された試料の気体を真空中に断熱膨張させて極低温（ $< 10\text{ K}$ ）に冷却し、この噴流を細孔から切り出すことによって、直径1 mmの分子ビームを生成する。これに、レーザー光を照射すると、分子の結合が開裂し、そのかけらは強く反発しあって空間に散乱する。この様子を撮像するために、これらのかけら（生成原子、分子）をレーザー光によってイオン化し、そのイオンの雲を電場によってスクリーンに当てる。そして、この画像を積算して3次元分布の2次元射影像を観測し、射影像を逆Abel変換（数値変換）することによって、3次元分布が再構成された。

本研究の成果の第二は、塩素原子を含む分子の光分解に画像観測法を初めて適用し、その分解機構を明らかにした点にある。本研究では、最初の例として、塩化エチレンをとりあげた。塩化エチレン類では、塩素原子を3つ持つトリクロロエチレンが機械加工品の脱脂作業によく使われている。本研究では、モデル化合物として、塩素原子を1つあるいは2つ持つモノ、ジクロロエチレンを対象に研究を行った。これらの化合物は、 200 nm 付近に (π, π^*) に由来する強い紫外吸収を持つ。そこで、この吸収帯での光分解を検討した。研究の結果、（1）解離は、基底電子状態を経由する分子回転よりも遅い過程と、 (n, σ^*) 状態を経由する速い過程の二つが存在すること。（2）この二つの比は、波長の関数として変化すること。（3）塩素原子のスピン-軌道状態（ $^2P_{1/2}$ ）の分岐比は、二つの解離過程で異なること等を初めて見いだした。放出される塩素原子の速度が遅いほど、原子の反応活性度は高くなる。塩化エチレンの (π, π^*) 状態からの解離では、長波長の紫外光の方が、活性な塩素原子が生成されると言える。この実験は、現在臭化エチレンについて継続されている。

本研究の第三の成果は、二原子分子の回転状態がフリスピー型であるか、プロペラ型である

か、即ち、並進と回転ベクトルが垂直であるか、平行であるかを画像観測から区別できることを示した点にある。実験では、NO₂を355 nmで光分解し、生成するNOを画像観測した。NOをイオン化する際のレーザーの偏光を変えて画像を観測すると顕著な画像の変化が見られた。3原子分子の解離では、3つの原子の位置によって定義される平面上で解離が起こり、分子を散乱させる力と回転を起こすトルクはこの面上にある。このため、並進ベクトルは面内に回転ベクトルは面に垂直になる。この結果、フリスビー型の回転が期待される。画像観測では、このフリスビー型の回転が確認された。この技術は、分子衝突におけるエネルギー移動や化学反応の研究を極めて微視的なレベルに前進させる画期的なものであり、今後の大気化学反応の研究に応用される。

本研究は、画像観測法を用いた新しい化学反応の研究として萌芽的なものであるが、今後の急速な発展、関連分野への波及、展開が期待される。我々は、本研究の成果を踏まえ、さらに、重要な大気化学反応の研究に挑戦していかなければならない。具体的には、今後、オゾン層において重要な、酸素原子の反応を、交差分子線法と画像観測法によって研究する計画である。

最後に、本研究助成はこのような研究の意義を最初に認めて頂いた忘れがたい研究援助であり、この意味で、予算面での援助のみならず、大いなる激励を与えていただいたものと受けとめている。ここに、財団ならびに選考委員の方々に心より感謝の言葉を申し上げたい。

3. 発表論文リスト

1. "Photodissociation of *trans*-Dichloroethylene: State-Resolved Speed and Angular Distributions of Cl Atoms", Toshinori Suzuki, Kenichi Tonokura, Lizla S. Bontuyan, and Nobuhisa Hashimoto, *submitted to The Journal of Physical Chemistry*
2. "Predissociation Dynamics of Acetylene in the A state; H-atom Action Spectrum", Nobuhisa Hashimoto and Toshinori Suzuki, *to be submitted to The Journal of Molecular Structure*
3. "Imaging of vector correlation in NO fragment produced from 355 nm photodissociation of NO₂", Toshinori Suzuki and Kenichi Tonokura, *to be submitted to Chemical Physics Letters*

参考論文

1. "Slicing the Photofragment Spatial Distribution by Laser Sheet Ionization", Kenichi Tonokura and Toshinori Suzuki, *Chemical Physics Letters*, **224**, 1 (1994)