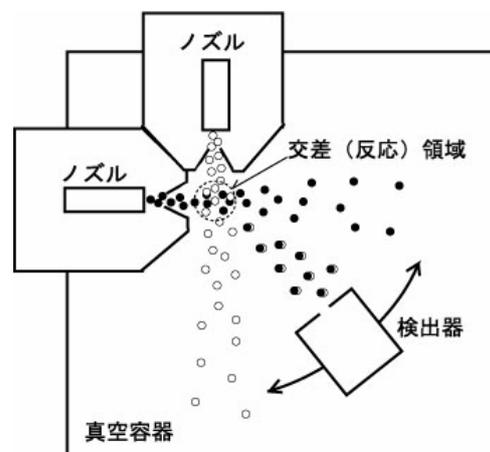


ディビジョン番号	1
ディビジョン名	物理化学

大項目	2. 化学反応ダイナミクス
中項目	2-2. 反応動力学
小項目	2-2-1. 交差分子線による反応動力学研究

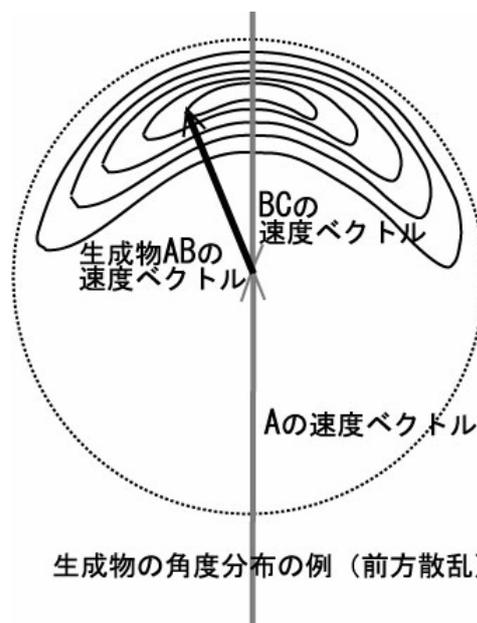
概要（200字以内）

化学反応は分子レベルからとらえると、原子・分子が互いに衝突し化学結合が組み替えられる過程であると考えられる。分子レベルから化学反応の速度・メカニズムを解明することが反応動力学の役割である。交差分子線法は、図に示すように求めたい反応物のみを分子線として取り出し、交差領域で単一衝突後生成した生成物を観測する。反応メカニズムを直接反映する観測結果（微分反応断面積）が得られる最も進んだ実験手法である。



現状と最前線

反応動力学の観点から見て交差分子線法の最も優れた点は、反応メカニズムを直接反映する「生成物の角度分布（微分断面積）」が得られることである。右図に示すように、反応生成物が強い異方性を持っていれば、反応は直接原子・ラジカルの引き抜き反応ですすんでいると考えられる。また、等方的であれば寿命の長い中間体を経た反応であり、反応のポテンシャル面にはエネルギーの低い「井戸」があると結論される。実験手法としての交差分子線法は、その基礎が確立されてから30年以上たつが様々な新しい技術の導入によって近年大きな発展を見せている。



生成物の角度分布の例（前方散乱）

(1) 対象となる反応系が飛躍的に広がった。レーザー技術の応用で原子やフリーラジカルなど不安定化学種を選択的に生成することが容易になり、

これまで難しかったラジカルラジカル反応や遷移金属原子の反応を交差分子線法で観測できるよ

うになった。また、電子基底状態だけではなく励起状態も選択的に生成し、その反応を観測することも可能となった。異なる電子状態の反応を比較することで複数のポテンシャルエネルギー面が関与する反応のメカニズムを議論できるようになった。

(2)より詳細な情報が得られるようになった。検出技術の進歩によって反応生成物の角度分布(微分断面積)だけではなく、生成物の内部状態の分布を決定できるようになった。生成物のイオン化にシンクロトロン放射光を用いることで、これまでの電子衝撃イオン化では同時に起こる解離反応のために区別できなかった1つの反応で並行して起こる反応経路を区別でき、経路によって反応メカニズムが異なることなどが明らかになってきた。更に、レーザー励起・イオン化と画像技術を併用することで、内部状態を選別した角度分布(二重微分断面積)の観測が可能になった。この観測結果には反応の遷移状態の構造などを反映する微細構造が見いだされ、反応のポテンシャルエネルギー面全体にわたる理解が進んでいる。

化学反応は数限りなくあり、反応動力学の目で観測されるべき反応の数も非常に多い。主に検出器の感度の制約から、交差分子線法では比較的効率の良い反応のみが今のところ研究の対象になっている。近年の検出技術の進歩が交差分子線法の研究対象を更に飛躍的に広げていくと期待される。

#### 参考文献

- (1)「はじめての化学反応論」土屋荘次著(岩波書店)
- (2)“Crossed-Beam Studies of Neutral Reactions:State-Specific Differential Cross Sections”, Kopin Liu, Ann. Rev. Phys. Chem. **52**, 139-164 (2001).

#### 将来予測と方向性

##### ・5年後までに解決・実現が望まれる課題

原子に比べ、フリーラジカルのように選択的に生成することの困難な活性種を選択的・効率的に生成できる分子線源の開発によって、大気化学など応用面で重要な反応へ交差分子線法が適用できるようになるであろう。また、比較的短時間で状態選別した微分断面積を観測できる画像観測法は、レーザー技術のさらなる発展とともに応用範囲を広げると期待される。

##### ・10年後までに解決・実現が望まれる課題

化学反応は反応のポテンシャル面によって支配されているので、分子レベルの情報を与える反応動力学にとって得られた結果はポテンシャル面とその上の動力学に対する理論的な研究と密接に結びつくことになる。多原子系の反応や、特に電子励起状態の関与する反応について理論研究との共同が重要になるであろう。

#### キーワード

交差分子線、微分断面積、反応メカニズム

(執筆者: 本間 健二 )