

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	2-3. 化学反応速度論
小項目	2-3-14. 高振動励起分子の反応速度論

概要（200字以内）

レーザーの利用により高振動励起分子の生成効率および準位選択性は飛躍的に向上したが、他分子との衝突による緩和過程および反応過程それぞれの精度の高い速度定数（あるいは分岐比）は報告例がなく、速度論的研究は動力学的研究に比べて遅れている。2 原子分子の振動励起状態については、特定 2 準位間の緩和速度が決定されるようになったが、多量子緩和過程 ($\Delta v \geq 2$) を実証するデータの蓄積とその機構解明が望まれている。

振動緩和 化学反応

5
4
3
2
1
v=0

始原系 生成系

反応障壁

現状と最前線

高振動励起分子の定義は明確ではないが、反応速度論の視点では、他分子との化学反応や解離・異性化などの単分子反応を進行するに足るエネルギーを振動運動の形で保有している分子であるといえる。高振動励起分子を生成する方法には、(1) 直接光励起、(2) 化学反応（再結合や光解離を含む）、(3) 誘導放出励起、(4) 赤外多光子励起、(5) 内部転換などがある。(1) は、光照射により分子を単一高倍音準位に励起する方法であり、HOD 分子と H 原子との反応において、HOD 分子の O-H（または O-D）結合を高倍音励起すると、励起しない場合に比べて 2 桁以上反応性が増大することを見出した

電子励起状態 B

電子励起状態 A

PROBE (検出)

DUMP (誘導放出)

PUMP (励起)

電子基底状態 X

v

v=0

誘導放出励起法の概念図

- ・電子励起状態 A, B が同じ電子状態の場合もある
- ・通常、検出にはレーザー誘起蛍光法や多光子共鳴イオン化法が用いられる

Crim ら(90 年)による先駆的研究があまりにも有名であるが、その後現在に至るまで、類似の反応に関する速度定数の報告例はない。(4)および(5)は励起準位の検出・同定が容易ではなく、速度論的研究よりも動力的研究に主に利用されている。反応速度論という観点で最前線と呼べる研究のほとんどが(2)または(3)を利用している。(2)が複数振動準位を同時に生成するのに対して、(3)は、2 波長光照射による電子励起-誘導放出過程を利用して単一高振動励起準位を生成する方法である(図参照)。検出まで含めると、通常、波長可変光源(レーザ)が3 台必要であるため高額機器が必要となるが、準位選択性および時間分解能の点から見て、現在最も洗練された手法である。最近、交差分子線や六極子電場との併用により準位選択性が格段に向上しているが、これらの工夫は速度論的情報よりも動力的知見を得るための有効策である。振動量子数 ν が 20 を超えるような高励起準位を選択的に分光検出する形で行われている速度論的研究の大部分は、2 原子分子(I_2 , NO, O_2 など)を対象としたものであるが、これらの研究の成果は化学反応よりも振動緩和(振動エネルギー移動)に集中している。最近、速度解析法の進歩により、手法(2)を利用して特定 2 準位間の緩和速度を決定することが可能となり、低振動準位でも多量子緩和($\Delta\nu \geq 2$)が進行していることが明らかになりつつある。単一振動準位から進行するエネルギー移動過程としての振動緩和と物質転換過程としての化学反応両方の速度定数は、振動準位の高低にかかわらず、化学反応素過程に対する分子振動の影響や未知の効果を見出す上で必須の情報であるが、これら 2 過程の絶対値を正確に決定した例はない。

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
 1. 高振動励起分子特有の化学反応の総括速度定数決定と振動準位依存性の測定
 2. 多量子振動緩和過程($\Delta\nu \geq 2$)の実証データ蓄積と特定準位間緩和速度定数の決定
(例: $O_2(\nu \geq 23) + O_2 \rightarrow O_2(\nu - \Delta\nu) + O_2$ ($\Delta\nu \approx 9$)の原因解明)
 3. 高振動励起分子のエネルギー移動および反応の速度を評価しうる量子化学的計算法の確立

- ・ 10 年後までに解決・実現が望まれる課題
 1. 単一高振動励起分子の振動緩和過程と化学反応過程の速度定数の絶対値測定
 2. 振動励起を利用する、特定生成物の収率(および生成物分岐比)制御

キーワード

振動励起、誘導放出励起、振動緩和、エネルギー移動、速度定数

(執筆者: 山崎 勝義)