

OH の配向制御による OH+HBr の反応機構の解明

(大阪大学¹, IAMS²) ○中村雅明¹, Po-Yu Tsai^{1,2}, 蔡徳七¹, King- Chuen Lin², 笠井俊夫¹

【序】我々は OH + HBr 反応における衝突エネルギー依存性の研究をすでに報告し、衝突エネルギーの増大に伴い反応断面積が減少することを報告した。[1] 一方で、この反応の分子配向依存性に関する研究も行い、O 端からの反応が H 端からの衝突に比べ反応性に富むことを明らかにした。得られた結果から O 原子に局在する不対電子が反応に大きな影響を及ぼすことを示唆した。[2] 本研究ではより詳細な実験報告と Legendre 多項式による解析を行い、反応機構の詳細な解明を試みた。

【実験】He でシードした H₂O 蒸気の電気放電により高密度で OH ラジカルを発生させ、OH ラジカルの分子線を発生した。六極不均一電場及び配向電場中を通すことにより単一の量子状態 $|J\Omega M\rangle = |3/2, \pm 3/2, \mp 3/2\rangle$ を選別し、OH ラジカルの配向方向を制御した。配向電場内で HBr 分子線と直角に交差させて、反応により生成した Br 原子を 154nm (Br: $^2P_{3/2} \rightarrow ^4P_{3/2}$) のレーザーを用いて VUV-LIF 法により観測した[1]。

【結果と考察】配向電場を変化させて OH ラジカルが HBr に、O 側から衝突した場合、H 側から衝突した場合、更に無秩序配向の三つの場合について各々測定を行った。実験結果を表1に示す。結果から O 端からの衝突が H 端からの衝突に比べ約3倍反応性に富むことが分かった。

結果をより詳細に理解するために反応確率関数をルジャンドル多項式の線形結合により表わされる関数でフィッティングした。

$$I(\cos\theta) = \sum_{n=0}^2 a_n P_n(\cos\theta)$$

$$\frac{S_{\text{H-end}}}{S_{\text{random}}} = \int_{-1}^1 I(\cos\theta) W_{J\Omega M}(\cos\theta) d\cos\theta$$

$$\frac{S_{\text{O-end}}}{S_{\text{random}}} = \int_{-1}^1 I(-\cos\theta) W_{J\Omega M}(-\cos\theta) d\cos\theta$$

ここで、 $I(\cos\theta)$ が反応確率関数、 P_n がルジャンドル多項式、 a_n がルジャンドル多項式の展開係数、 $W_{J\Omega M}$ が OH ラジカルの配向分布関数である。本研究では OH の単一量子状態の選別を行っているので $n \leq 2$ としている。

結果を図1に示す。 $\cos\theta = 1$ が O 端、 $\cos\theta = -1$ が H 端に対応している。また、図1中の枠内に示したのは反応確率関数を度数法で極座標プロットした図である。これより反応において O 側からの衝突が最も反応性に富み、H 側からの衝突の場合も反応確率が存在することが分かった。更に、OH ラジカルの側面衝突に関してはほとんど反応性が見られないことが分かった。

Table1 Orientation dependence in reaction of OH + HBr

Orientation	Reactivity
H-end	2.2 ± 0.8
Random	1.0
O-end	0.7 ± 0.5

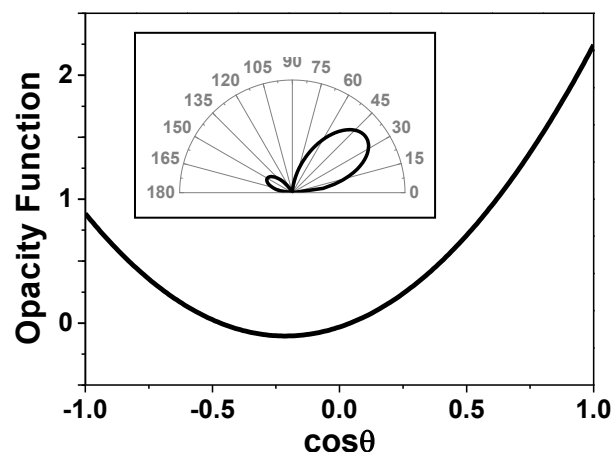


Fig.1 Steric opacity function
obtained the Legendre polynomial fitting.

一方で、理論計算や配向状態を選別した非弾性衝突における実験結果からは、反応の遷移状態の potential energy surface (PES) において二つの異なる potential well が存在し、それぞれ異なる配座をとることが示唆されている。[3] 図 2 に示すように、二つの配座のうち一方は HBr 分子の H 原子は O 端に水素結合している直線構造 (a)、もう一方は、OH ラジカルの H 端が Br 原子に水素結合した T 型構造 (b) である。直線構造に対応する potential well は T 型構造のものよりも深いため前者を経由する反応が優勢に進行すると予想される。この推測は本研究で得られた結果と良い一致をしめす。即ち、O 端での高い反応性は直線構造を持つ遷移状態での構造を経由しており、H 端での反応性は T 型構造を経た反応経路を経由していると結論付けられる。

更に詳細な議論を行うためには OH ラジカルだけでなく、HBr 分子のアライメント状態を選別した研究が不可欠である。現在、HBr アライメント状態を選別する実験を進めており、さらなる反応機構の解明を目指している。

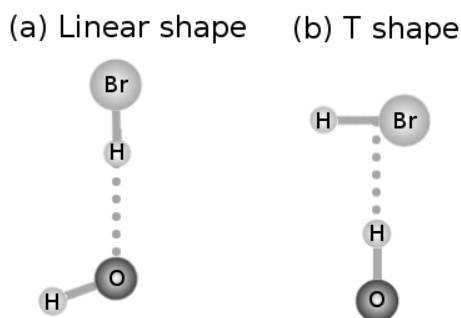


Fig.2 Transition state complex of OH + HX reaction

【参考文献】 [1] D.-C. Che, et. al., *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **10**, 1419 (2008).

[2] P.-Y. Tsai, et. al., *Phys. Chem. Chem. Phys.* (communication), **12**, 2532, (2010).

[3] D. Brandt and J. C. Polanyi, *Chem. Phys.*, **45**, 65, (1980). ; P. E. S. Wormer, J. A. Klos, G. C. Groenenboom, and A. van der Avoird, *J. Chem. Phys.*, **122**, 244325 (2005) ; A. Moise, D. H. Parker, and J. J. ter Meulen, *J. Chem. Phys.*, **126**, 124302 (2007).