

1B07

O(¹D)+HCl→OH+Cl 反応の微分断面積測定による反応機構の検討

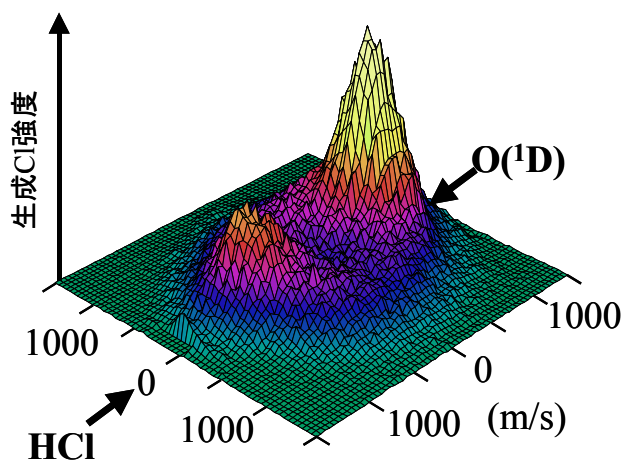
(理化学研究所) ○高口博志、鈴木俊法

励起酸素原子(O(¹D))は、安定分子種との反応において、活性化エネルギーのない($E_a \sim 0$ K) 大きな反応速度定数($k_{\text{reac}} \sim 10^{10}$ cm³/mol/s)を持つ重要な化学活性種である。酸素原子の縮重した開殻電子構造に由来して、反応ポテンシャルエネルギー曲面としては、結合性(井戸型)の基底状態と、反応障壁を持つ複数の励起状態が生成される。塩化水素(HCl)を標的とした反応の主要な反応経路は、基底状態上の深い井戸領域に対応したHOCl 不安定中間体を経由するとされてきたが、最近の理論計算では励起状態からの電子的非断熱遷移の重要性が示唆されている。基底状態曲面上には、挿入配置であるH-O-Clのほか、非挿入配置のH-Cl-Oに第二のポテンシャル井戸があることが量子化学計算により示されており、これら2つのポテンシャル井戸領域の果たす動力的役割と、2つの生成系(→OH+Cl; $\Delta H_f = -6$ kcal/mol、→ClO+H; $\Delta H_f = -44.4$ kcal/mol)の分岐機構を中心に、これまで反応過程が議論されてきた。また、生成系OH+Clには、エネルギー差2.5 kcal/mol離れたCl原子のスピ軌道状態分岐(→OH+Cl(²P_{J=3/2}), →OH+Cl*(²P_{J=1/2}))があり、Cl*(²P_{J=1/2})生成は反応途中のスピ軌道誘起型非断熱遷移に起因することが、スピ軌道状態の相関から明らかにされている。本研究では、O(¹D)+HCl→OH+Cl反応の詳細な反応機構の解明を目的として、交差分子線画像観測法により、生成Cl原子のスピ軌道状態を選別した微分散乱断面積の測定を行った。

O(¹D)原子線は、O₂分子を前駆体とした真空紫外レーザー光解離法(O₂+hv(157nm)→O(¹D)+O(³P))により生成した。1%O₂/He試料を噴出するパルスバルブのノズル直下にエキシマーレーザー光(F₂レーザー、157nm)を照射して、O₂のSchumann-Runge吸収帯を利用することでO(¹D)原子を効率よく発生させた。他方のHCl分子線発生には5%HCl/He試料を用いた。いずれの分子(原子)線ともスキマーにより切り出した後、散乱チェンバー内で交差させた。衝突エネルギーは各分子線速度により規定され、本散乱実験は6 kcal/molの条件で行った。生成Cl原子の終状態選別検出には、紫外領域での[2+1]共鳴多光子イオン化法

(235.326 nm; Cl(²P_{J=3/2}), 237.795 nm; Cl*(²P_{J=1/2}))を用いた。レーザーイオン化したCl⁺を、イオン光学系により2次元検出器方向に加速し、終状態を選別した散乱分布を画像観測した。

測定された生成Cl原子(Cl(²P_{J=3/2}))の状態選別散乱画像を図1に示す。散乱画像は、入射HCl分子線方向に生成Cl原子が強く放出される特徴的な角度分布(前方散乱)を示していた。こ



(図1) O(¹D)+HCl反応から生成したCl(²P_{J=3/2})原子散乱画像

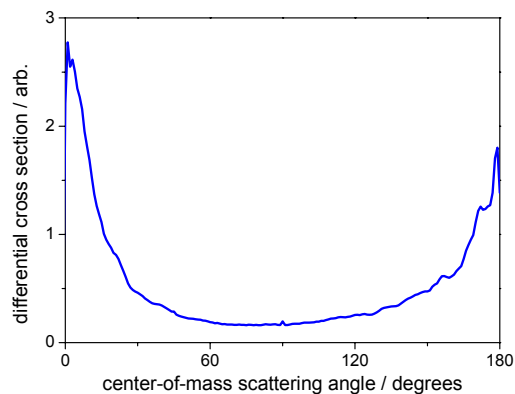
の測定画像の解析から得た微分散乱断面積を図2に示す。初期の研究では、基底状態曲面上の深いポテンシャル井戸に捕捉された長寿命 HOCl 中間体が生成し、その後単分子的に分解する反応過程が提案されていた。この場合には、前方後方対称な散乱角度分布が予測されるが、今回測定された前方に偏った微分散乱断面積は、中間体配置の回転周期 (~10 ps) より十分短い時間スケールでの直接的な反応が支配的であることを示している。量子化学計算と擬古典トラジェクトリー法による最近の理論研究¹⁾では、基底状態曲面上で2つの井戸領域は反応経路に大きな影響を及ぼすが、反応時間は 400 fs 以下と短く、本測定と同様に生成物が前方散乱される計算結果が報告されている。

散乱画像の並進速度分布から得られた生成 OH の内部エネルギー分布を図3に示す。生成 OH は振動基底状態 ($v_{OH}=0$) および低い振動励起状態には分布せず、生成系での全獲得エネルギー $E_{avf}=17600\text{ cm}^{-1}$ に対して、

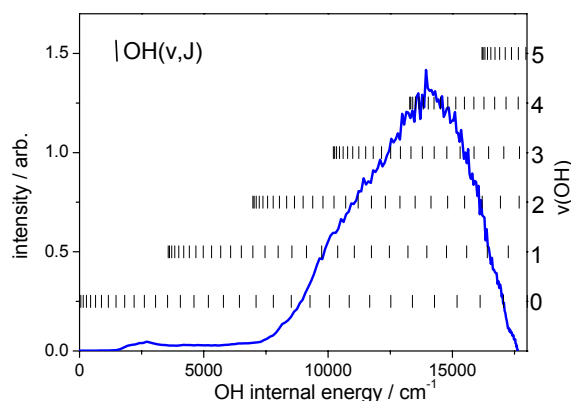
$E_{int}(OH)=14000\text{ cm}^{-1}$ 付近を分布のピークとする高い内部エネルギー分配比を持って放出されていることが測定された。量子化学計算²⁾によると、第一 ($1^1A''$)、第二 ($2^1A'$) 電子励起状態上の反応エネルギー障壁の高さは、それぞれ 1.6 kcal/mol、6.5 kcal/mol であり、本衝突エネルギー条件下での散乱実験結果には励起状態が寄与している可能性が考えられた。これら $1^1A''$ 、 $2^1A'$ 状態のポテンシャルエネルギー曲面上での動力学的理論計算は、励起状態の関与が生成 OH の振動励起を促進すると予測している³⁾。この理論予測に対して本測定値による検証を行ったが、OH 振動とともに回転分布も大きく反転分布していることから、内部エネルギー分布の比較においては、電子的非断熱遷移の明らかな証拠は得られなかった。

スピン軌道励起状態 ($^2P_{J=1/2}$) の生成 Cl* 原子についても同様に散乱画像を測定した。Cl ($^2P_{3/2}$) と Cl* ($^2P_{1/2}$) の信号強度比と検出効率の比から、スピン軌道誘起型の非断熱遷移確率を約 1 割程度と評価した。また、測定した生成 Cl 原子の2つのスピン軌道状態の散乱分布には、有意の差は見出されなかった。このことは、スピン軌道相互作用に由来する非断熱遷移は、ポテンシャルエネルギー曲面の形状が相対的に大きく変化している領域ではなく、生成系への漸近領域で生じていることを示している。

References ; ¹T. Martinez *et al*, J. Chem. Phys. **119**, 7871 (2003). ²S. Nanbu *et al*, J. Theo. Comp. Chem. **1**, 263 (2002). ³H. Kamisaka *et al*, J. Theo. Comp. Chem. **1**, 275 (2002).



(図2) O(1D)+HCl 反応の微分散乱断面積



(図3) 生成 OH の内部エネルギー分布
(| は OH の(v,J)状態のエネルギー)