

## 1A21

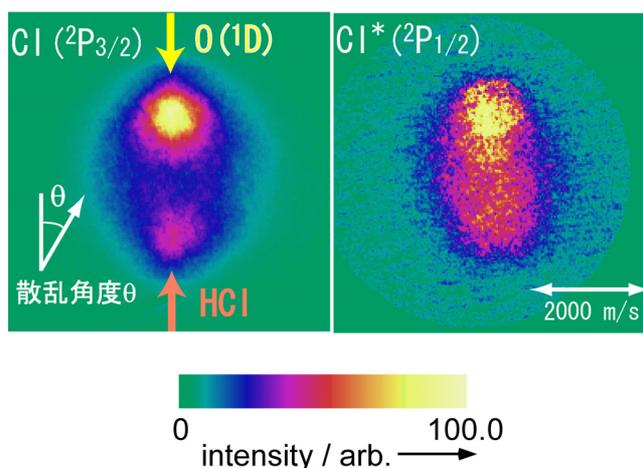
### $O(^1D) + HCl \rightarrow OH + Cl$ 反応の二重微分断面積に現れた 微視的反応機構の解明

(理研、分子研\*) ○高口博志、Ponmile Oloyede\*、Gennady Mil'nikov\*、南部伸孝\*、  
中村宏樹\*、鈴木俊法

励起酸素原子  $O(^1D)$  と塩化水素 ( $HCl$ ) の反応は、Norrish らによって強く振動励起した生成  $OH$  が検出されて以来、その反応機構解明のために多くの動力的実験と理論計算による研究が行われてきた。基底状態 ( $1^1A'$ ) の反応ポテンシャルエネルギー曲面 (PES) は、 $O$  原子が  $H-Cl$  結合に挿入した  $HOC1$  配置と  $Cl$  原子外側に付加した  $HClO$  配置に対応する二重井戸型ポテンシャルによって特徴づけられ、これらに捕捉された不安定中間体を經由して反応が進行すると考えられてきた。一方、 $O(^1D)$  の縮重した電子状態から生成する励起状態 PESs ( $1^1A''$ ,  $2^1A'$ ) は、各反応障壁の高さと衝突エネルギーとの大小関係に敏感に依存して、基底状態とは異なる機構で反応に寄与すると考えられる。本研究は、これまで推測されてきた基底状態 PES 上での反応経路の探索と、これと競合する励起状態 PESs 上での反応過程を解明し、反応機構の全容を明らかにすることを目的とした。実験手法として交差分子線画像観測法を  $O(^1D)+HCl$  反応に適用し、 $Cl$  生成物の状態選別散乱分布を測定した。また、高精度量子化学計算によって得られた基底・励起状態 PESs 上で動力的理論計算を行い、実測の散乱速度・角度分布を、これらの理論計算結果との比較に基づいて考察した。

$O(^1D)$  原子線は、 $O_2$  分子線に対する真空紫外レーザー光解離法 [ $O_2 + hv(157nm; F_2$  レーザー)  $\rightarrow O(^1D) + O(^3P)$ ] により生成した。 $HCl$  分子線は、試料気体に異なるキャリアガス (希ガス) を用いることで分子線速度を選択し、衝突エネルギー 6 kcal/mol (He キャリアガス) と 4 kcal/mol (Ar キャリアガス) における散乱実験を行った。生成した  $Cl$  原子のスピ軌道状態は、[2+1] 共鳴多光子イオン化法を用いて分離し、スピ軌道基底状態 ( $^2P_{3/2}$ ) と励起状態 ( $^2P_{1/2}$ ) それぞれに対する散乱分布を、2次元検出器により画像観測した。

測定された散乱分布 (図1) には、 $HCl$  入射方向に  $Cl$  原子が生成される前方散乱成分が強く現れており、このことは基底状態 PES の深い井戸に捕捉されず、仮想的な  $HOC1$  錯合体の平均回転周期 ( $\sim ps$ ) 以下の短い反応時間内に終了する反応機構を示している。測定画像から得た  $OH$  内部エネルギー分布 (全角度積分値) は、これまで報告された反応セル実験の結果と同様に高い内部励起を示していたが、二重微分断面積 (散乱速度・角度相関) には、後方散乱成分に  $OH$  内部エネルギーの緩和が見



(図1)  $O(^1D) + HCl \rightarrow OH + Cl$  反応から生成した  $Cl(^2P_{3/2, 1/2})$  散乱分布 (衝突エネルギー; 6 kcal/mol)

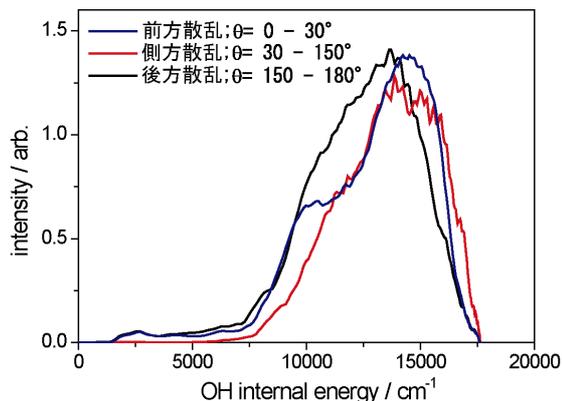
い出された(図2;-)。最近の理論研究では、後方散乱が前方散乱より時間的に遅れて生成されることが報告されており、この測定結果により、反応経路が二つの井戸領域を複数回往復する過程でエネルギー分配が促進され、付加形 H-Cl-O 配置井戸領域の通過を反映して後方散乱成分に寄与することが実証された。

始原系から反応系に至る 4600 点の原子配置(グリッド)における CASSCF-MRCI 計算により、励起状態 PESs の反応障壁の高さは 1.6 kcal/mol ( $1^1A''$ ) および 6.5 kcal/mol ( $2^1A'$ ) と評

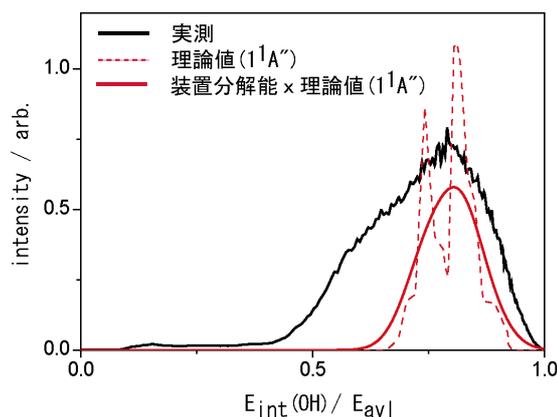
価された。また、これらの PESs 上での量子散乱計算は、 $2^1A'$  状態の反応性は小さいが、 $1^1A''$  状態の反応性は基底状態 ( $1^1A'$ ) に比べて無視できず、特定の OH 内部状態を生成する性質があることを示した。衝突エネルギー 6 kcal/mol で得られた OH 内部エネルギー分布の実測値と、理論計算値との比較を図3に示した。励起状態の寄与として理論予測された特異的な OH 分布 (---) は、測定装置分解能により検出が制限され (-)、またそのピーク位置も大きな基底状態からの寄与を含む実測値 (-) と同じエネルギー領域に対応するため、 $1^1A''$  励起状態の反応への関与は実証に至っていない。励起状態 PES を経由した反応経路は、反応障壁の高さと同程度の範囲内の衝突エネルギー掃引を行った際の散乱速度・角度相関の変化として実験的に立証される。衝突エネルギー 4 kcal/mol で行った散乱実験では、相対的に全散乱信号強度が低く、また 6 kcal/mol において弱く観測されていた後方散乱成分 ( $\theta = 180^\circ$ ) が減少する傾向が見られた。 $1^1A''$  状態上で行った擬古典トラジェクトリー計算では、側方から後方 ( $\theta > 60^\circ$ ) に強度を持つことが予測されたのみで、また  $1^1A''$  状態の鞍点(遷移状態)が H-O-Cl 屈曲配置であることと合わせて、この励起状態の寄与が  $\theta = 180^\circ$  の後方散乱成分として現れる動力学の根拠は得られておらず、反応途中での  $1^1A''$  励起  $\rightarrow$   $1^1A'$  基底状態間の非断熱遷移によってもたらされる散乱分布の変化の可能性を含めて、 $1^1A''$  状態での反応過程に関してはさらに検討を要する。異なる衝突エネルギーでの本測定結果は、基底状態上の反応が支配的であることを定性的に表している一方で、励起状態経由の反応経路の同定するためには、散乱分布の小さな変化を検出する高精度測定が必要であることを示唆している。

References: (1) S. Nanbu *et al*, J. Theo. Comp. Chem. 1, 263 (2002).

(2) H. Kohguchi and T. Suzuki, ChemPhysChem 7, 1250 (2006).



(図2) 散乱角度選別 OH 内部エネルギー分布



(図3) OH 内部エネルギー分布 (衝突エネルギー; 6 kcal/mol) 横軸は全獲得エネルギーで規格化。