

## OH+HBr 反応において衝突エネルギーが 生成物の内部励起に及ぼす影響

(阪大院理) 蔡 徳七、松尾 貴、吉田 孝、矢野 雄也、笠井 俊夫

【序】 構造を持つ分子と分子の反応は両方の反応物の内部状態や多様な分子間の相対配向など、球対称な原子と分子の反応に比べ複雑である。分子-分子反応を詳細に理解するには単一量子状態の反応物がどのような反応ダイナミクスを示すかを各々取り上げ調べる必要がある。近年、分子-分子反応ダイナミクスに関する量子計算に関する研究が幾つか報告されている。例えば、Clarly 等は OH+HBr 反応において、OH ラジカル各回転状態に対する反応の衝突エネルギー依存性についての計算結果を報告している。[1] 得られた結果に基づき反応速度の温度依存性を求め、マクロレベルでの実験結果と比較し良い一致を得ている。しかし、OH ラジカル各単一量子状態を選別した実験結果は現在までのところ報告されておらず理論計算の検証は行われていない。今回、我々は六極不均一電場を用いて単一量子状態を選別した OH ラジカルと HBr 分子の反応における衝突エネルギー依存性について調べ理論計算との比較を行った。

【実験】 図 1 に OH+HBr 反応の実験装置図を示す。H<sub>2</sub>O の電気放電により OH ラジカルを高密度で発生した。1-m 長六極不均一電場に 8kV の電圧を印加することで単一量子状態  $|J\Omega M_J\rangle = |\frac{3}{2} \frac{3}{2} \frac{3}{2}\rangle$  の OH ラジカルを選別した。[2] 超音速 HBr 分子線(60kPa)は状態選別後の OH ラジカルと直角に交差し反応する。OH+HBr 反応では基底状態の Br 及び電子励起状態の Br\*がエネルギー的に生成可能であるが今回は Br 原子生成過程に着目した。真空紫外

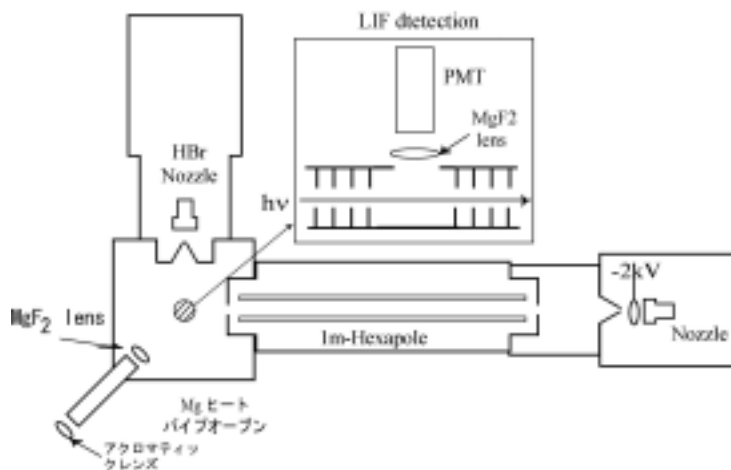


図 1. OH+HBr 反応実験装置図

光(154nm)は Mg 蒸気発生のためのヒートパイプオーブンを用い四波混合により発生した。反応により生成した Br 原子は 154 nm のレーザー光による LIF 法で検出した。LIF 信号は光子計数法により積算した。各衝突エネルギーにおいて約 10,000 shots 積算を繰り返した。衝突エネルギーを変化させるために OH ラジカルは Ar 又は He でシードし、一方、HBr 分子は He との混合比をかえ分子線の速度を制御した。

【結果と考察】 衝突エネルギーに依存した反応断面積  $S(E)$  は次のように表される。[3]

$$S(E) = \frac{I_{SIG} \cdot v_{Br}}{I_{VUV} \cdot flux^{OH} \cdot flux^{HBr} \cdot v_{rel}} \quad (\text{eq.1})$$

ここで、 $I_{SIG}$ 、 $I_{VUV}$ は観測された LIF 信号及び VUV レーザー光強度、 $flux^{OH}$ 、 $flux^{HBr}$  は各分子線のビームフラックス、 $v_{Br}$ 、 $v_{rel}$  は生成物 Br 及び反応系の相対速度である。OH 及び Hb 分子線のビームフラックスは LIF 法及びイオンの飛行時間法により決定した。

図 2 に OH+HBr 反応における衝突エネルギー依存性の実験結果を示す。結果から衝突エネルギーの増大とともに反応断面積が減少することがわかる。また、衝突エネルギーが小さな場合でも大きな反応断面積を持つ。これは OH+HBr 反応においては引力性のポテンシャルエネルギーが作用しており、反応障壁が存在しないことを示すものである。Clarly 等が行った OH ラジカルの回転状態に依存した反応の衝突エネルギー依存性に関する量子計算の結果を図 3 に示す。結果は基底状態の OH ラジカルの衝突エネルギーに依存せず一定であった。実験と量子計算の結果は明らかに異なる。報告されている量子計算では OH ラジカルのスピンに関する取り扱いを無視しており、また、反応生成物が基底状態の Br 原子のみであると仮定している。これらの仮定が実験との不一致をもたらしていると考えられる。Br\*生成の衝突エネルギー依存性を調べ、Br\*/Br の生成分岐比を求めればより詳細な議論が可能となる。

現在、Br\*生成の衝突エネルギー依存性の実験、及び反応における OH ラジカルの分子配向依存性の実験を計画しており詳細な反応ダイナミクスへの理解に向けた研究を進めている。

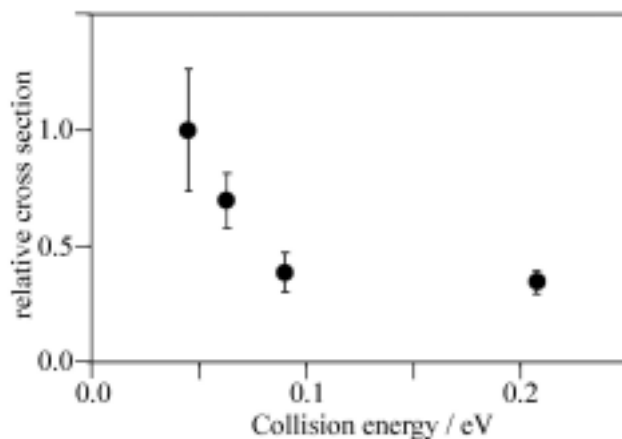


図 2 . OH+HBr 反応における衝突エネルギー依存性

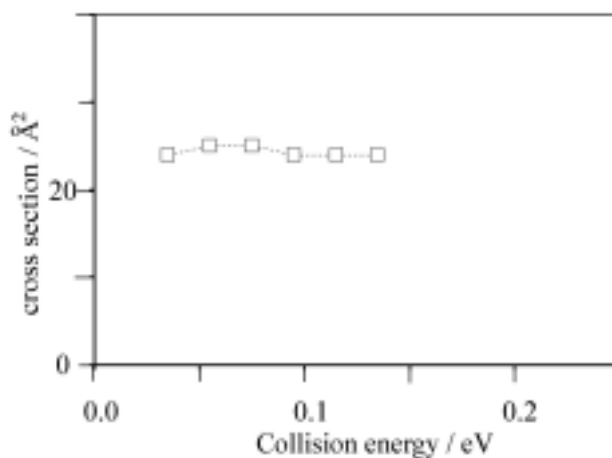


図 3 . 量子計算により求められた衝突エネルギー依存性

- [1] D. C. Clarly, G. Nyman, R. Hernandez, *J. Phys. Chem.*, **101**, (1994) 3704.
- [2] M. Hashinokuchi, D. -C. Che, D. Watanabe, T. Fukuyama, I. Koyano, Y. Shimizu, A. Woelke, T. Kasai, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **5**, (2003) 3911.
- [3] J. W. Hepburn, D. Klimek, K. Liu, R. G. Macdonald, F. J. Northup, J. C. Polanyi, *J. Chem. Phys.*, **74**, (1981) 6226.