

エネルギー移動反応の反応分岐に及ぼす原子配向効果

(阪大院理) 安田佳祐、 織田遼、 大山浩、 笠井俊夫

【序】構造を有する粒子同士の反応過程は、粒子相互の量子状態や配向の組み合わせに依存すると考えられることから、多様性を示すことが期待される。我々は、配向分子線及び配向原子線を用いた研究により、分子配向及び原子配向の両面からエネルギー移動過程の立体ダイナミクス研究を推進している。[1] 今回、配向分子線法により既に分子配向効果が研究されているエネルギー移動反応 $\text{Ar}(^3\text{P}_2) + \text{CX}_3\text{CN}$ ($X = \text{H}, \text{D}$) を取り上げ、その立体ダイナミクスおよび同位体効果を原子配向効果の立場に立って別の角度から立体ダイナミクスの解明を行い、分子配向効果との比較検討を行った。

【実験】配向準安定 $\text{Ar}(^3\text{P}_2, M_J=2)$ 原子は、パルス放電により生成した $\text{Ar}(^3\text{P}_{2,0})$ から六極不均一磁場によって $M_J=2$ のみを選別し生成した。 (CX_3CN) 分子線は、ノズル背圧が異なる条件で発生させるで、二量体に関する研究も合わせて行った。反応交点に設置した配向磁場内で配向準安定 $\text{Ar}(^3\text{P}_2, M_J=2)$ 原子線と無配向 (CX_3CN) 分子線を交差させ、生成した $\text{CN}(\text{B}^2\ ^+)$ の化学発光強度の配向磁場回転角依存性を測定した。化学発光強度の配向磁場回転角依存性から相対速度ベクトル方向に対する磁気量子数 M'_J に依存した断面積を決定した。

【結果及び考察】生成した $\text{CN}(\text{B}^2\ ^+)$ の化学発光強度の配向磁場回転角依存性を図1に示す。図中の二量体の結果は、高いノズル背圧で得られた化学発光強度の配向磁場回転角依存性から単量体の寄与を差し引くことで得た。

図1より単量体および二量体の反応断面積および配向磁場回転角依存性に顕著な同位体効果があることがわかる。また単量体と二量体の化学発光強度の配向磁場回転角依存性が大きくことなることが分かる。

一般に、化学発光強度の配向磁場回転角依存性 $I_{H(D)}(\Theta)$ は次式のように表すことが出来る。

$$I_{H(D)}(\Theta) = a_{0,H(D)} + a_{2,H(D)} \langle \cos 2(\Theta_{\text{VR}} - \Theta) \rangle + a_{4,H(D)} \langle \cos 4(\Theta_{\text{VR}} - \Theta) \rangle$$

ここで、 Θ_{VR} および Θ は、それぞれ $\text{Ar}(^3\text{P}_2)$ ビーム

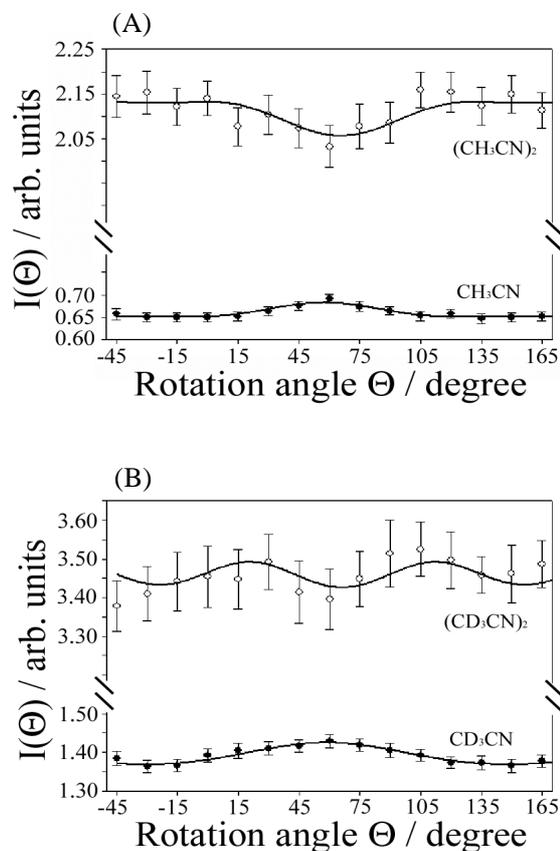


図1 $\text{CN}(\text{B}^2\ ^+)$ の化学発光強度の配向磁場回転角依存性

と磁場とのなす角度、相対速度ベクトルと Ar(3P_2)ビームのなす角度である。実験より求めた $a_{0,H(D)}$ 、 $a_{2,H(D)}$ 、 $a_{4,H(D)}$ は相対速度方向に対する磁気量子数 M'_j に依存した反応断面積 $\sigma_{H(D)}^{M'_j}$ により表すことができるため、 $\frac{\sigma_{H(D)}^{M'_j}}{\sigma_{H(D)}^{M'_j=0}}$ を求めることが出来る。得られた結果を図2に示す。ここで、図中の m は同位体置換による反応断面積の増加分を示している。

これまでの配向分子線による分子配向依存性の実験では、 CH_3CN 反応において大きな立体異方性が存在することから、CN基を囲むように存在する $7a_1$ 分子軌道が関係している励起状態 $CH_3CN^*(1)$ が生成すると帰属した。また同位体置換による反応断面積の増分には分子配向効果が見られなかったことから、側方からの衝突において同位体効果の大きい別な励起状態 $CH_3CN^*(2)$ が生成すること、および、この $CH_3CN^*(2)$ の生成については、CN基の側方に張り出した $2e$ 軌道の関与が存在すると帰属した。[2]

一方、今回得られた原子軌道配向の効果は、同位体置換による反応断面積の増分（側方からの衝突）において $M'_j=0$ の反応性の減少が観測された。側方に張り出した $2e$ 軌道への分子側方からの衝突で

は、軌道の重なるの観点から $M'_j=0$ の反応性が高くなることが予想されるため、原子軌道配向の効果の観点から、 $CH_3CN^*(2)$ の生成が $2e$ 軌道に基づくとする従来の帰属と矛盾する結果が得られる。さらに CH_3CN 二量体形成による分子間ポテンシャルの変化の観点から、二量体形成は、CN方向に張り出した $7a_1$ 分子軌道との軌道の重なりを大きく阻害するのに対して、側方に張り出した $2e$ 軌道への寄与は小さいと考えられる。このため $CH_3CN^*(2)$ 生成に $2e$ 軌道が寄与する場合には、二量化により、著しい $M'_j=0$ の寄与の増大が期待される。実際に、この予想は、類似の軌道広がりをもつ N_2O 二量体に関しては観測されている。しかしながら、 CH_3CN 二量体形成では、この予想に反して、図2に示したように、 $M'_j=0$ の寄与の減少が見られている。この結果は、 $CH_3CN^*(2)$ の生成に関しては $2e$ 軌道が関与するのではなく、分子配向と原子軌道配向の組み合わせが反応分岐に大きな影響を与えていることを示唆している。

【参考文献】

- [1] Matsumura, T.; et al. *J. Phy. Chem. A* 2007, *111*, 3069
 [2] Che, D. C.; et al. *J. Phy. Chem.* 1991, *95*, 8159

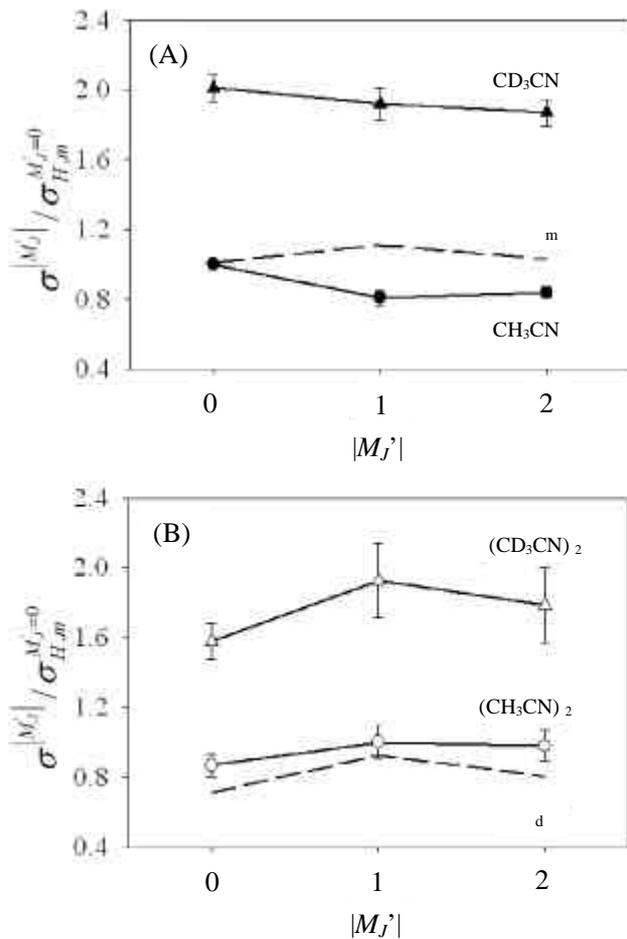


図2 相対速度方向に対する磁気量子数 M'_j に依存した断面積 $\sigma_{H(D)}^{M'_j}$