

## 4P129

配向準安定希ガス原子を用いた電子移動過程における電子スピン及び原子配向効果

(阪大院理) 安田 佳祐、大山 浩、織田 遼、笠井 俊夫

**[序]**アルカリ原子( $^2P_J$ )などの二重項(doublet)の反応ダイナミクスでは  $p$  軌道の方向( $L_z$ )によって反応性が左右されるという実験結果が得られており、原子の電子スピンは反応ダイナミクスに寄与しないとされている。これに基づけば電子移動過程においても、交換に關与する電子を独立に取り扱い、さらに電子スピンの寄与を無視することができる。しかしながら、他のスピン多重度を持つ原子の反応系については、電子スピンや原子配向の効果がわかっていない。そこで本研究では、三重項(triplet)の反応系である準安定希ガス原子( $\text{Ar}(^3P_2)$ ,  $\text{Kr}(^3P_2)$ )に注目し、イオン対を形成して反応が進行する準安定希ガス原子反応について、電子スピンの寄与及び原子配向効果が反応ダイナミクスに与える影響を解明した。

**[実験]** 準安定希ガス原子( $\text{Ar}(^3P_2)$ ,  $\text{Kr}(^3P_2)$ )の  $M_J = 2$  の状態のみを六極不均一磁場で選別し、配向磁場内で磁場方向を変化させながら対象分子と衝突させた( $\text{Ar}(^3P_2) + \text{N}_2$ ,  $\text{Kr}(^3P_2) + \text{CO}$ )<sup>[1]</sup>。励起生成物からの発光による衝突相対速度ベクトルに平行及び垂直な偏光の配向磁場の回転角度依存性を測定した。測定した偏光より、励起生成物の生成過程における各  $M_J'$  (衝突フレームにおける  $\text{Ar}(^3P_2)$ ,  $\text{Kr}(^3P_2)$  の磁気量子数) による反応断面積及び偏光異方性を調べた。

**[結果及び考察]**  $\text{Ar}(^3P_2) + \text{N}_2$  反応系における、衝突相対速度ベクトルに対して平行( $\parallel$ )及び垂直( $\perp$ )に偏光した  $\text{N}_2(C^3\Pi_u)$  の発光強度の配向磁場角度依存性を図 1 に示す。図 1 から、平行偏光と垂直偏光とで、配向磁場角度依存性が異なることが分かる。平行偏光が垂直偏光より強度が強いことから、生成物の全角運動量が選択的に衝突相対速度ベクトルに対して垂直に配列していることが分かる。各偏光状態による  $M_J'$  ごとの反応断面積を見積もるために、式(1)を用いてフィッティングを行った。

$$I(\Theta) = a_0 + a_2 \times \langle \cos 2(\Theta_{V_R} - \Theta) \rangle + a_4 \times \langle \cos 4(\Theta_{V_R} - \Theta) \rangle \quad (1)$$

ここで、 $\Theta$  : 実験室系における配向磁場角度、 $\Theta_{V_R}$  : 実験室系における衝突相対速度ベクトルの角度である。また、式(1)の係数  $a_0, a_2, a_4$  は反応断面積と次のような関係がある。

$$a_0 = \frac{1}{280} (39s^{M_J'=0} + 88s^{|M_J'|=1} + 153s^{|M_J'|=2}), \quad a_2 = \frac{1}{16} (-3s^{M_J'=0} - 4s^{|M_J'|=1} + 7s^{|M_J'|=2}),$$

$$a_4 = \frac{1}{64} (3s^{M_J'=0} - 4s^{|M_J'|=1} + s^{|M_J'|=2}) \quad (2)$$

フィッティングによって得られた係数  $a_0, a_2, a_4$  から相対的な反応断面積を計算すると、

$$s_{\parallel}^{M_J'=0} : s_{\parallel}^{|M_J'|=1} : s_{\parallel}^{|M_J'|=2} : s_{\perp}^{M_J'=0} : s_{\perp}^{|M_J'|=1} : s_{\perp}^{|M_J'|=2} = 1.00 : 0.80 : 0.50 : 0.82 : 0.78 : 0.49 \text{ が得られた。}$$

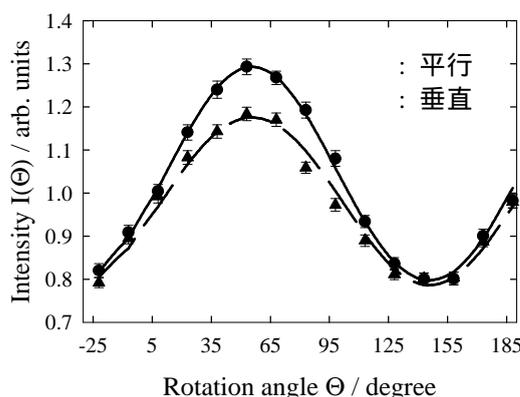


図 1 各偏光における発光強度の配向磁場角度依存性( $\text{Ar}(^3P_2) + \text{N}_2$ )

各偏光状態での  $M_J'$  ごとの反応断面積を基に偏光異方性  $R_{M_J'} = (I_{\parallel} - I_{\perp}) / (I_{\parallel} + 2I_{\perp})$  を算出したものを図 2 に示す。破線は各  $M_J'$  において、電子スピンの寄与を考慮せずに、 $L_Z$  のみから算出した偏光異方性である。破線が実測値と大きく異なることから、反応ダイナミクスが  $L_Z$  ではなく  $M_J'$  によって支配されていることがわかる。さらに偏光異方性の大きな  $M_J' = 0$  のみで、 $N_2$  が Alignment していることがわかる。従って、これまでの反応ダイナミクスにおいて、寄与はないと考えられてきた原子の電子スピンの寄与が、スピン多重度系では非常に重要であることを示唆している。

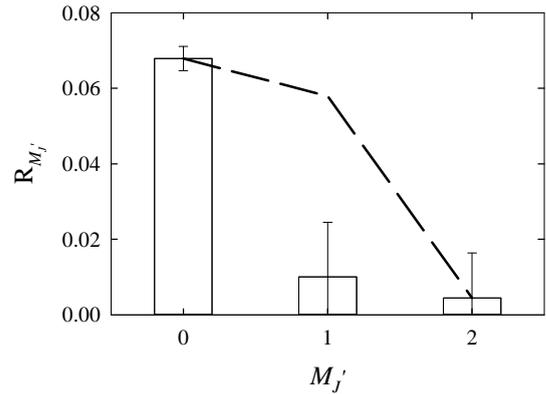


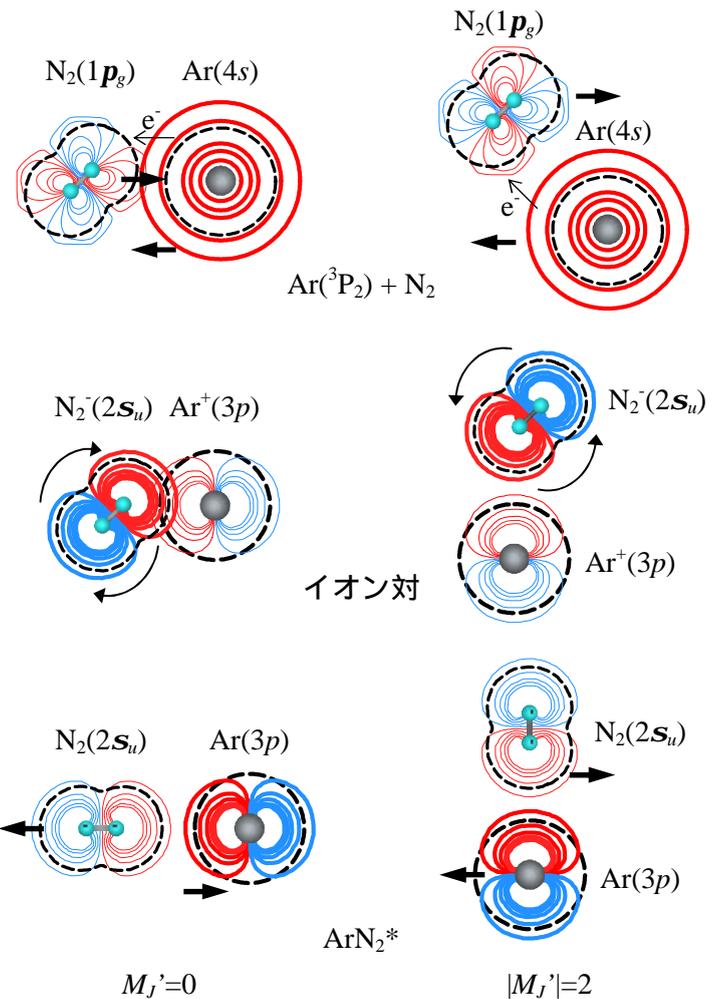
図 2 各  $M_J'$  における偏光異方性

$Ar(^3P_2) + N_2$  反応系における反応メカニズムを図 3 に示す。この反応系は、まず  $Ar$  の  $4s$  軌道の電子が  $N_2$  の  $1p_g$  軌道に移動し、 $N_2^-Ar^+$  のイオン対を形成する。イオン対を形成後に  $N_2$  の  $2s_u$  軌道の電子が  $Ar$  の  $3p$  軌道に逆電子移動し、励起生成物  $N_2(C^3\Pi_u)$  が生成する。イオン対を形成するのに有利な配置では、 $Ar$  の  $3p$  軌道と  $N_2$  の  $2s_u$  軌道の重なりが小さくなる。そのため逆電子移動を起こすには、イオン対内での  $N_2$  が回転しなければならない。両方の軌道の重なりを考慮に入れることで、 $N_2$  の回転方向が  $M_J'=0$  及び  $|M_J'|=2$  において図 3 の中段に示した方向に選択されることが分かる。さらに、このモデルによれば、各偏光状態の配向磁場角度依存性(図 1)を生じるには、逆電子移動までの間、イオン対内で  $Ar$  の  $3p$  軌道の配向が保持されていなければならない。

また、それぞれの軌道の重なりを考えると  $M_J'=0$  の場合は小さい impact parameter の衝突で反応するのに対して、 $|M_J'|=2$  の場合は大きな impact parameter を持った衝突で反応すると考えられる。このことにより、 $M_J'$  による impact parameter の差が偏光異方性に影響していると考えられる。

当日は、 $Kr(^3P_2) + CO$  反応系についても発表を行う。

当日は、 $Kr(^3P_2) + CO$  反応系についても発表を行う。



[1] D.Watanabe et al., *J. Chem. Phys.*, **125**, 084316 (2006)

図 3  $Ar(^3P_2) + N_2$  反応メカニズム