

## 4A04

# 分子—分子反応 ( $\text{CH} (v = 0, J, F_i) + \text{O}_2$ ) にみられる回転状態の組み合わせに依存した特異な反応性の検証

(阪大院理) ○大山 浩・山川潔・織田遼・長町有起・笠井俊夫

【序】 分子—分子系の反応では、分子の回転状態の組合せに依存した分子間ポテンシャルの平均化が行われるため、反応性もまた回転状態の組合せに依存した多次元的側面を持つと期待される。本研究では、炭化水素の燃焼反応の素反応として重要な  $\text{CH}$  ラジカルの酸化反応における、回転状態の組合せに依存した反応性と配向依存性についての研究結果を報告する。

【実験】 六極不均一電場により、 $\text{CH}$  ラジカルの回転状態  $\text{CH}(J, F_i)$  を選別した。一方、酸素分子線の回転状態分布  $f(K_{\text{O}_2})$  は、ノズル背圧  $P(\text{O}_2)$  を変えて変化させた。(700 torr, 400 torr, 100 torr, Cell; 回転温度は、それぞれ 10 K, 25 K, 180 K, 300 K)。回転状態選別した  $\text{CH}(J, F_i)$  分子線と酸素分子線を反応させ、生成した  $\text{OH}(A)$  強度の六極不均一電場強度依存性  $I_{\text{chemi}}(P_{\text{O}_2}, V_0)$  を測定した。異なる  $\text{O}_2$  ビーム条件間の相対反応断面積  $F(P_{\text{O}_2}, V_0)$  は、四重極質量分析計で求めた  $\text{O}_2$  フラックス  $I(\text{O}_2)$  で  $I_{\text{chemi}}(P_{\text{O}_2}, V_0)$  を規格化して評価した。  $I_{\text{chemi}}(P_{\text{O}_2}, V_0)$  を  $I_{J, F_i}^{\text{CH}}(V_0)$  を用いて再現することで  $\text{CH}$  の各回転状態の反応断面積  $\sigma_{J, F_i}^{\text{CH}}(P_{\text{O}_2})$  を求め、その酸素分子の回転状態分布依存性を求めた。この結果より、 $\text{CH}$  と  $\text{O}_2$  の回転状態の組合せ ( $\text{CH}(J, F_i) \times \text{O}_2(K_{\text{O}_2})$ ) に依存した反応性を検証した。合わせて、 $\text{CH}(1/2, F_2, M=1/2) + \text{O}_2(K_{\text{O}_2}=1)$  の回転状態の組合せに対して、 $\text{CH}$  配向依存性を測定した。

【結果と考察】 回転状態  $\text{CH}(J, F_i)$  の集束曲線  $I_{J, F_i}^{\text{CH}}(V_0)$  を図1に示す。(1) (○)  $|1/2, F_2\rangle$ , (2) (●)  $|3/2, F_1\rangle$ , (3) (□)  $|3/2, F_2\rangle$ , (4) (■)  $|5/2, F_1\rangle$ , (5) (△)  $|5/2, F_2\rangle$ , (6) (▲)  $|7/2, F_1\rangle$ 。この  $\text{CH}$  分子線条件下で求めた六極不均一電場印加電圧  $V_0 = 6\text{kV}$  および  $4\text{kV}$  における相対  $\text{OH}(A)$  生成反応断面積  $F(P_{\text{O}_2}, V_0)$  の酸素分子線のノズル背圧  $P(\text{O}_2)$  依存性を図 2(A)に、また  $\text{OH}(A)$  の強度の六極不均一電場強度依存性  $I_{\text{chemi}}(P_{\text{O}_2}, V_0)$  の

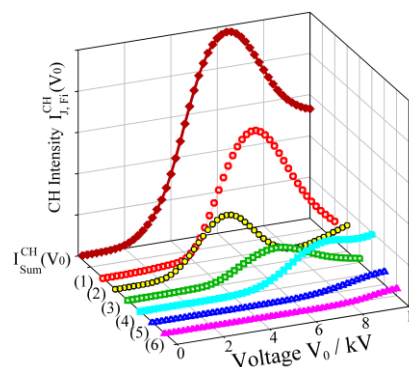


図1 回転状態  $\text{CH}(J, F_i)$  の集束曲線

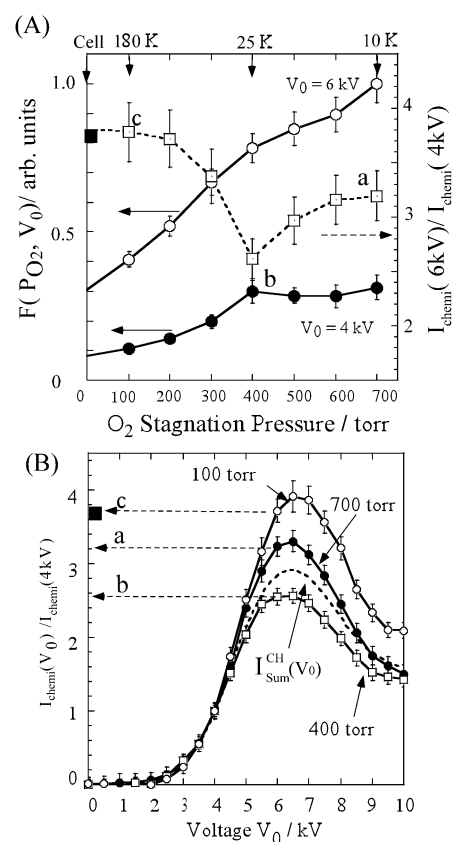


図 2  $\text{OH}(A)$  強度の六極不均一電場強度依存性の酸素分子線のノズル背圧  $P(\text{O}_2)$  依存性

ノズル背圧  $P(O_2)$  依存性 ( $V_0 = 4\text{ kV}$  で規格化) を図 2 (B) に示す。これより反応性および  $I_{\text{chemi}}(P_{O_2}, V_0)$  の形状が酸素分子線のノズル背圧(回転状態分布  $f(K_{O_2})$ ) により大きく変化していることが分かる。言い換えれば、CH の回転状態選別反応断面積  $\sigma_{J,F_i}^{\text{CH}}(P_{O_2})$  が  $O_2$  の回転状態に大きく依存することが分かる。 $I_{\text{chemi}}(P_{O_2}, V_0)$  を  $I_{J,F_i}^{\text{CH}}(V_0)$  を用いて再現することで求めた CH の回転状態選別反応断面積  $\sigma_{J,F_i}^{\text{CH}}(P_{O_2})$  の酸素分子線の回転分布  $f(K_{O_2})$  の変化に伴う様子を図 3 に示す。 $\sigma_{J,F_i}^{\text{CH}}(P_{O_2})$  は、 $f(K_{O_2})$  に大きく依存し、酸素分子線の回転温度  $T_{\text{rot}}(O_2)$  の低下に伴って、最も反応性の高い CH の回転状態は、 $|N=2\rangle$  から  $|N=1\rangle$  に変化することが分かった。これより CH と  $O_2$  の回転状態の組合せによって、反応性が大きく異なることが分かる。 $\sigma_{J,F_i}^{\text{CH}}(P_{O_2})$  の  $f(K_{O_2})$  依存性より、下記の特定の回転状態の組合せにおいて、特に反応性が高いことが分かった。

$$\sigma[\text{CH}|1/2, F_2\rangle \times O_2 |K_{O_2} = 1\rangle], \sigma[\text{CH}|3/2, F_1\rangle \times O_2 |K_{O_2} = 3\rangle]$$

ここでは、回転状態の組合せに依存した反応性を **反応の回転相関** と呼ぶことにする。加えて、回転相関の要因を明らかにする目的で、顕著な回転相関が見られた回転状態の組合せに関して CH ラジカルの配向依存性を測定したところ、立体選択性は見られなかった。

これらの結果より、反応の回転相関の要因として、以下の2つの可能性が考えられる。

1. 回転状態の組合せに依存した高効率な再配向
  2. 回転状態の組合せに依存した反応ダイナミクス
- これらの可能性の詳細については当日発表する。

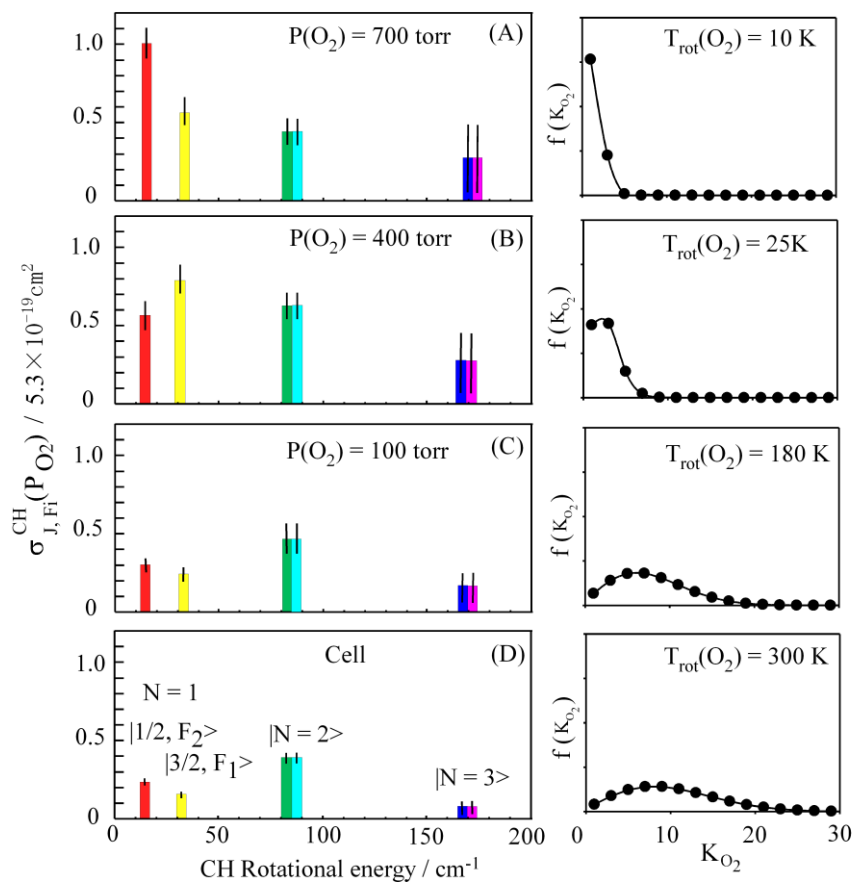


図 3 状態選別反応断面積  $\sigma_{J,F_i}^{\text{CH}}(P_{O_2})$  の酸素分子線の回転状態分布  $f(K_{O_2})$  依存性