

1P016

アライメント状態を選別した CO(a) と CS(X) の反応における立体効果

(阪大院理) ○蔡 徳七

Steric effects for the formation of excited CS*radicals in the reaction of CS(X) radicals with the aligned CO(a) molecules

(Osaka Univ.) Dock-Chil CHE

【序】分子の光子吸収確率 P は光の電場ベクトル E と分子の遷移双極子モーメント μ のなす角 θ に依存するため、偏光レーザーを用いれば分子のアライメント状態を選別できる。我々は偏光レーザーを用い準安定励起 CO(a) 分子を生成した場合、分子のアライメント状態を選別できることを既に示した^[1]。更に、アライメント状態を選別した CO(a) 分子と NO との反応における分子のアライメント状態依存性を調べたところ CO(a) 分子の側方からの衝突が分子軸方向からの衝突に比べ反応性に富むことを明らかにした。今回、我々は CO(a) 分子と CS(X) の反応に着目した。この反応では励起 CS(A) 及び CS(a) の両方の励起ラジカルが生成可能であり、両者は光学フィルターにより各々検出可能である^[2]。(図1) 本研究では、それぞれの励起ラジカル生成のアライメント依存性を調べることで生成物の反応分岐比と立体効果の関係を明らかにすることを目的として実験を行った。

【実験】実験装置図を図1に示す。206nm のレーザー光を CO 分子に照射し $a^3\Pi(J=1, \Omega=1) \leftarrow X^1\Sigma^+(J=0)$ の遷移による励起で準安定励起 CO(a) 分子を生成した。この光励起過程は垂直遷移であり、レーザーの偏光方向を変えることで分子のアライメント状態を制御できる。レーザーの偏光方向と分子のアライメント状態の分布の関係を図3に示した。一方、20%CS₂/He を真空中に放出し分子線としたのち、電気放電により CS(X) ラジカルを生成した。反応により生成した励起 CS(A)

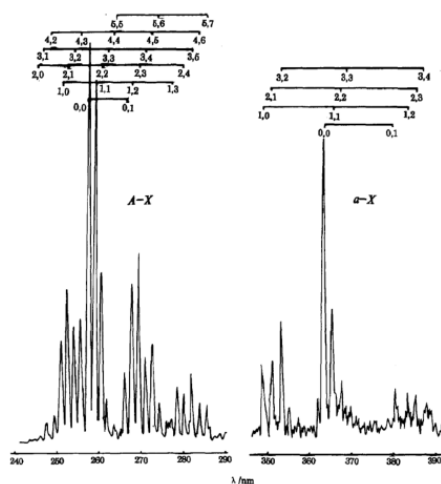


図1. CS(A,a)の発光スペクトル

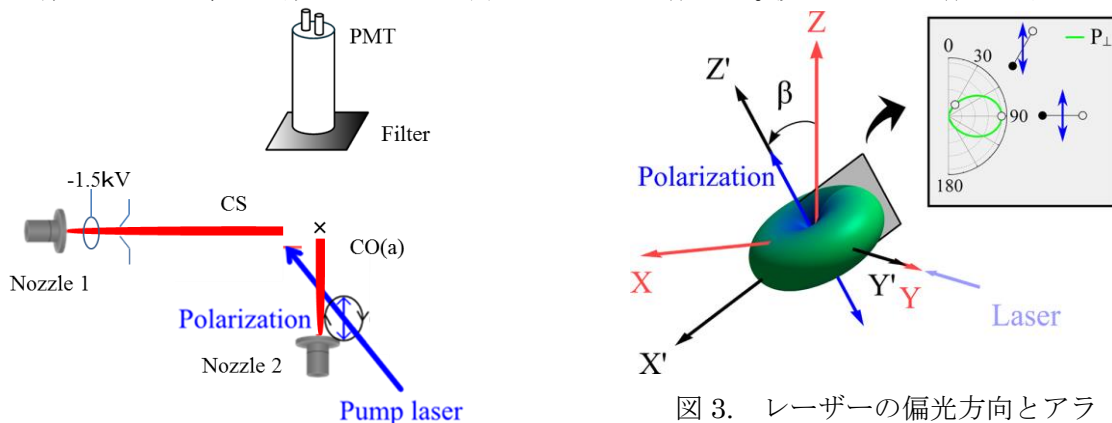


図2. 実験装置図

図3. レーザーの偏光方向とアライメント状態分布の関係

及びCS (a)からの化学発光を光学フィルターを通して光電子増倍管により測定した。

【結果と考察】今回の実験ではまず、励起CS(A)及びCS(a)の両方の化学発光を区別せず、同時に測定した。レーザーの偏光方向を変化させた場合の生成物の化学発光強度の変化を測定した結果を図4の丸印で示した。図中の角度はCS及びCOの分子線の相対速度方向をゼロと定義した場合の変化を示している。実験結果から明らかなように、励起CSラジカル生成はCS(a)分子のアライメント状態に強く依存していることがわかった。より定量的な議論を進めるため、分子のアライメント状態分布を考慮し実験結果を再現するためのシミュレーションを実施した。

CS(a)分子のアライメント状態分布を $P(\beta; \cos\theta)$ と表した場合、図4で得られた結果は次式の形であらわされる。

$$I(\beta) = \int_{-1}^1 \sigma(\cos\theta)P(\beta; \cos(\theta)) d\cos(\theta) \quad (\text{eq. 1})$$

ここで、 $\sigma(\cos\theta)$ は反応のオパシティー関数である。(eq. 1)を用いて測定結果を再現した結果を図4の実線で示している。また、解析により得られた反応のオパシティー関数を図5に示す。結果から明らかなようにCO(a)+CS反応における励起CS*生成では、CO(a)の側方からの衝突が軸方向からの衝突に比べ反応性に富むことがわかった。我々はCO(a)+NOの反応における立体効果の結果を既に報告した。その際、CO(a)分子のCO(2 π)とCO(5 σ)の電子軌道の空間的広がりが反応の立体効果に影響していることを指摘した。今回の結果も同様に励起CO(a)分子の電子状態の広がりが反応機構に影響していると考えられる。

現在、励起CS(A)及び励起CS(a)のそれぞれの生成物の立体効果について各々調べ、反応分岐に及ぼす立体ダイナミクスを解明するための実験を進めている。

参考文献

- [1] M. Nakamura, et al., *J. Phys. Chem. A*, **117**, 8157, (2013).
- [2] Y. Chen et al., *Chem. Phys. Lett.*, Vol.211, 449, (1993).

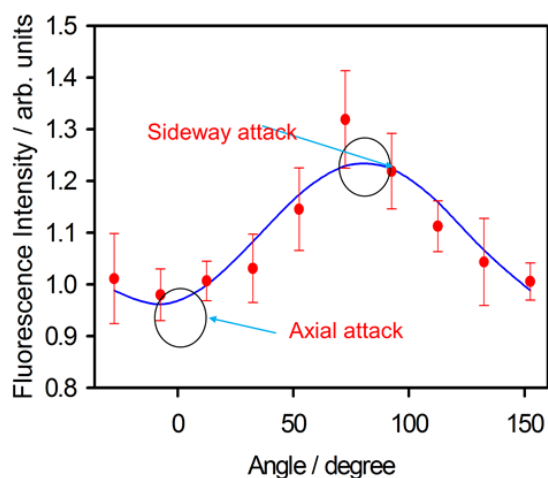


図4. CO(a)+CS反応におけるアライメント依存性

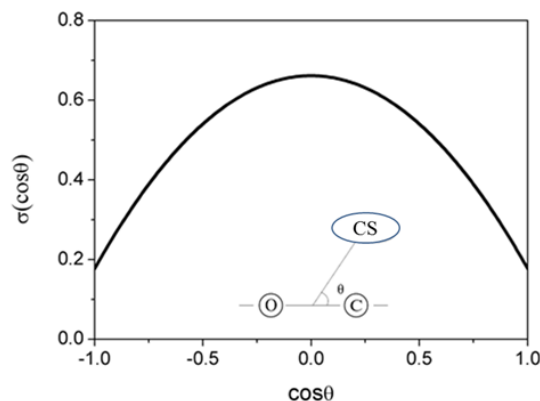


図5. 反応のオパシティー関数