

(阪大院理) ○池尻和正・大山浩・長町有起・笠井俊夫

【序】化学反応がどのようなプロセスで進行するか、また、化学反応の素過程をどこまで制御できるかなど、化学反応ダイナミクスに関連する課題は分子科学において重要で魅力的なテーマであり、興味は尽きない。特に、ラジカルは化学反応において重要な役割を果たしていると考えられている。しかし、ラジカルの反応性は極めて高く、ラジカルを純粹にかつ高密度に生成させるのが非常に困難であるため、これまで実際にラジカルの反応ダイナミクスを実験的に確かめた例は非常に少なく、その詳細は分かっていない。我々はラジカルの反応ダイナミクスを実験的に解明するために新たにラジカル反応チャンバーを設計し、ラジカル源の開発に取り組んでいる。

【実験】高電圧パルス放電により前駆体(OH には H_2O 、CH には $\text{CHBr}_3, \text{CH}_3\text{OH}, \text{CH}_3\text{COCH}_3$ 等)を放電分解し、ラジカルを生成した。この時、ノズルを含む全ガスラインを温度制御し、前駆体の蒸気圧を制御した。蒸気圧を高めた前駆体を Ar ガスでシードし、超音速分子線としてチャンバー内に導入した。高電圧パルス放電により生成したラジカルは六極不均一電場により単一量子状態 $|J, \Omega, M\rangle = |3/2, 3/2, 3/2\rangle, |3/2, 3/2, 1/2\rangle$ 等を選別し、それらを飽和 LIF により検出し、ラジカル濃度を直接決定した。

【結果】放電部分の形状、パルス放電電圧、ノズル背圧、前駆体蒸気圧等の様々な生成条件を

変化させ、ラジカル生成に最適な条件を探索し、超高強度の OH ラジカル分子線を生成することに成功した。図 1 は前駆体である H_2O の蒸気圧を変化させ、OH ラジカルの強

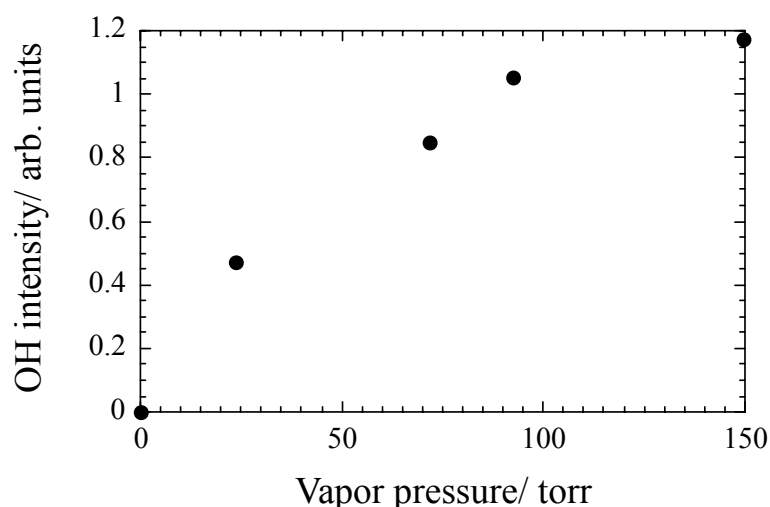


図 1 OH ラジカル強度の H_2O 蒸気圧依存性

度をとったものである。蒸気圧に対して OH ラジカルの強度が直線になっていないのは OH ラジカル同士が反応しているためである。図 2 は、OH ラジカルの $|J, \Omega\rangle = |3/2, 3/2\rangle$ の集束曲線である。図 2(a) は、最高密度の条件下での集束曲線であり、ノズル下流 1.5 m の反応交点における単一量子状態 $|3/2, 3/2, 3/2\rangle$ の OH ラジカルの密度は、 $1.1 \times 10^{10} \text{ molecules cm}^{-3}$ にまで高密度化することができた。また、図 2(b)

は高分解能条件下での集束曲線であり、図 2(b) 中のピーク A, C, D は $|3/2, 3/2, 3/2\rangle$ 状態が六極不均一電場中でそれぞれ 1、2、3 周期集束された状態に対応する。また B の構造は、 $|3/2, 3/2, 1/2\rangle$ の状態が $|3/2, 3/2, 3/2\rangle$ と分かれて観測されたものである。このことから、新たに製作した六極不均一電場ラジカル分子線源で極めて良い集束条件が達成されていることがわかる。

CH ラジカルに関しては、前駆体や放電部分の形状を変え、ラジカル生成に最適な条件を探索中である。しかしながら、高電圧パルス放電で生成した CH ラジカルは非常に振動・回転励起しており、状態選別を行うに十分な冷却が困難な上に、冷却過程で反応性が高い CH ラジカル同士が高い確率で反応してしまうために、高密度の状態選別 CH ラジカル源を開発するのを困難にしている。現在、上記の問題点を解決するため新たに C と H_2 との反応による CH ラジカルの生成を試みている。その詳細は当日発表する予定である。

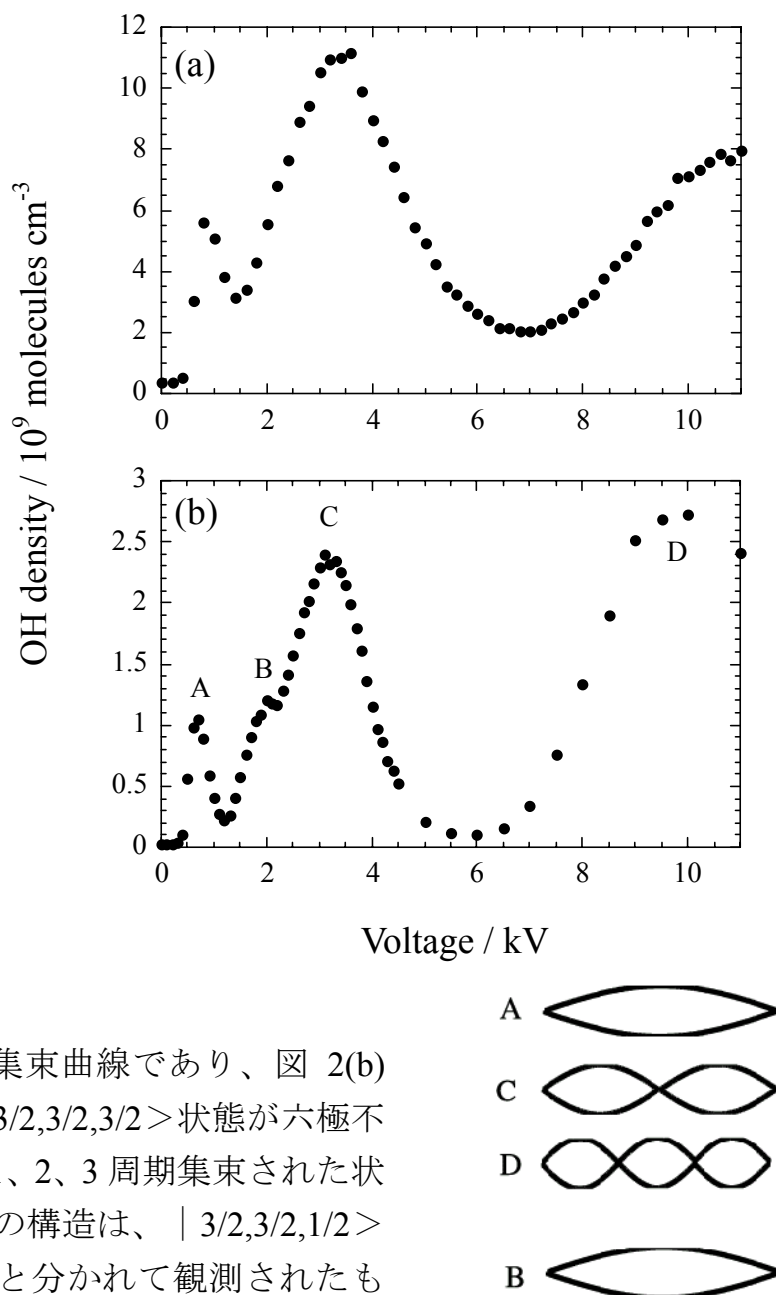


図 2 OH ラジカルの集束曲線