

### 3P079 $\text{Ar}(^3\text{P}) + \text{CF}_3\text{X}(\text{X}=\text{H}, \text{Br})$ 反応の磁気量子数及び衝突エネルギー依存性

(阪大院理) 渡辺 大裕, 大山 浩, 高橋 学, 笠井 俊夫

【序】我々の研究室では準安定希ガス原子の反応(ペニングイオン化など)における分子配向依存性については明らかにしてきた。しかし、希ガス原子の原子軌道の配向が反応に与える影響、即ち磁気量子数( $M_J$ )依存性についてはわかっていない。今回、パルス化した不均一磁場を用いて準安定アルゴン原子  $\text{Ar}(^3\text{P})$  を  $M_J$  の値による分離と検出を行った。これを利用して  $\text{Ar}(^3\text{P}) + \text{CF}_3\text{H}$  反応の脱励起断面積の  $M_J$  依存性を調べた。その結果  $M_J = 0$  の脱励起断面積が他のものに比べて小さいという  $M_J$  依存性が明らかになった。またその衝突エネルギー依存性も明らかになった。

今回、 $\text{CF}_3\text{H}$  とは異なる  $M_J$  依存性が期待される  $\text{Ar}(^3\text{P}) + \text{CF}_3\text{Br}$  反応の脱励起断面積の  $M_J$  依存性及び衝突エネルギー依存性を測定した。また  $\text{CF}_3\text{H}$  で得られた結果と比較し、詳細な反応ダイナミクスの解明を試みた。

【実験】パルス放電によって生成した  $\text{Ar}(^3\text{P})$  を試料ガス( $\text{CF}_3\text{Br}$ )で満たし 1000G の均一磁場をかけた反応セルに導き反応させた。その後反応せずに反応セルを通過した  $\text{Ar}(^3\text{P})$  を不均一磁場によって  $M_J$  の値に応じて分離し MCP の位置を変化させて検出した。MCP への各位置、各到達時間(飛行時間)における試料ガスの有無による  $\text{Ar}(^3\text{P})$  強度の減少から各  $M_J$  状態の脱励起断面積を求め、反応の  $M_J$  依存性及び衝突エネルギー依存性を決定した。

【結果及び考察】図 1 に今回得られた  $\text{Ar}(^3\text{P}) + \text{CF}_3\text{Br}$  における脱励起断面積の  $M_J$  及び衝突エネルギー(飛行時間)依存性を示す。飛行時間の短い領域(高エネルギー領域)では不均一磁場による  $M_J$  の分離がやや不十分だが、飛行時間の長い領域(低エネルギー領域)では非常によく分離されている。また明るさの変化から  $M_J = 0$  の衝突エネルギー依存性は他のものと異なっていることがわかる。

図 2 に  $\text{Ar}(^3\text{P}) + \text{CF}_3\text{Br}$  反応における各  $M_J$  での脱励起断面積の衝突エネルギー依存性を示す。 $|M_J| = 1, 2$  とともに衝突エネルギーが高くなるにつれて断面積が小さくなっている。また  $M_J = 0$  は衝突エネルギーの増大とともに断面積が一度減少した後再び増加するという他のものとはかなり異なる依存性を示している。 $\text{CF}_3\text{H}$  と比較するとこれらの脱励起断面積の  $M_J$  依存性は  $\text{CF}_3\text{H}$  の場合と似ている。しかし、 $\text{CF}_3\text{Br}$  で最も大きく異なる点は  $M_J = 0$  での反応性がかなり小さいということである。

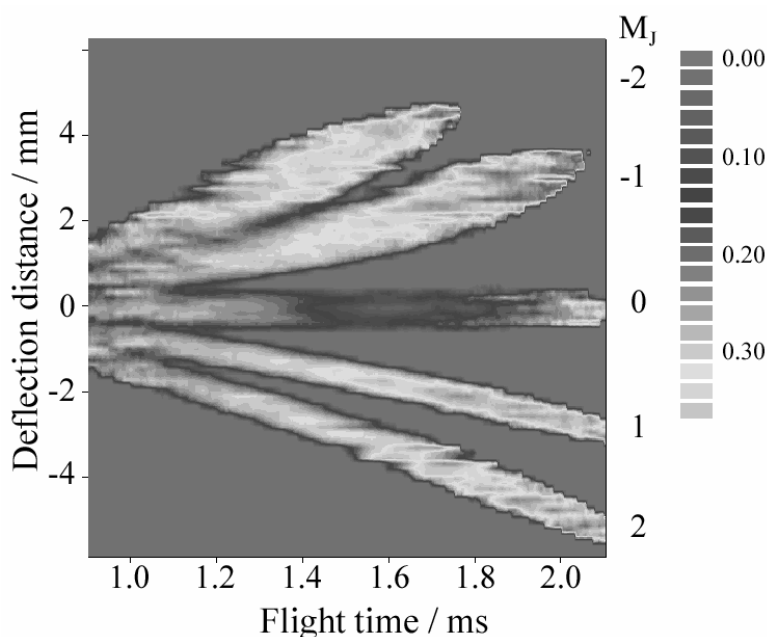


図 1  $\text{Ar}(^3\text{P}) + \text{CF}_3\text{Br}$  脱励起断面積の  $M_J$  及び衝突エネルギー(飛行時間)依存性

ここで絶対値が同じで符合の異なる  $M_J$  の脱励起断面積の比  $[\sigma(-M_J)/\sigma(M_J)]$  を計算してみる。 $|M_J|=2$  では比の平均が 1.1 と 1 より大きくなっていることから  $M_J=2$  より  $M_J=-2$  の方が反応性が高いことがわかる。一方、 $|M_J|=1$  では比の平均が 1.0 であることから  $M_J=1$  と  $M_J=-1$  の反応性はほぼ等しいといえる。

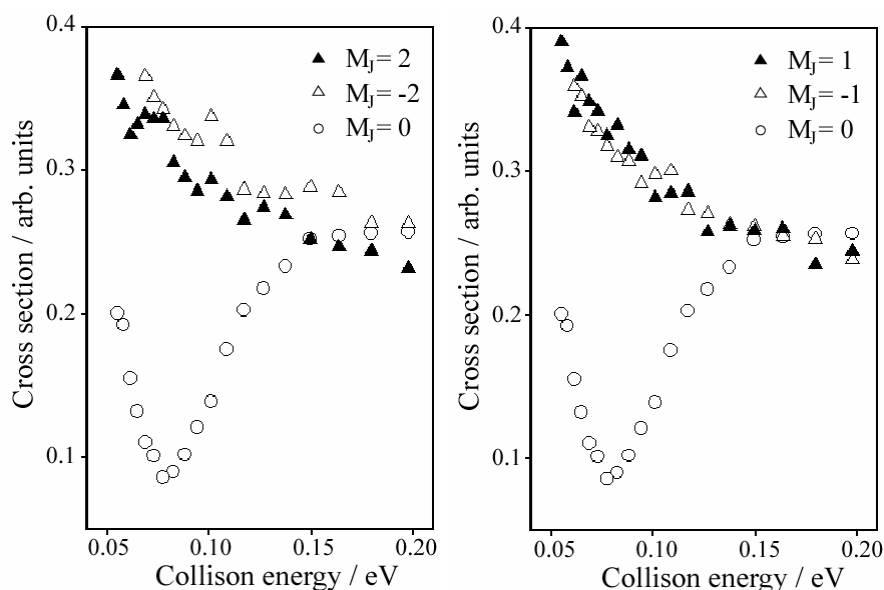


図2 各  $M_J$  における脱励起断面積の衝突エネルギー依存性

これに対して  $\text{CF}_3\text{H}$  では  $|M_J|=1, 2$  ともに  $\sigma(-M_J)/\sigma(M_J)$  の比は 1 より小さく、正の符号をもつ  $M_J$  のものの方が高い反応性を有しているという結果が得られている。

今回得られた脱励起断面積の  $M_J$  及び衝突エネルギー依存性の詳細については現段階では明らかではない。 $\text{Ar}(^3\text{P}) + \text{CF}_3\text{Br}$  反応では図3のようなポテンシャル曲面が考えられ、関連する出口チャンネルは(1) $\text{CF}_3\text{Br}^+$ 生成のペニングイオン化、(2) $\text{CF}_3\text{Br}^*$ の解離、及び(3)別の surface での excimer 生成チャンネルであると思われる。そして  $\text{CF}_3\text{Br}$  のイオン化や excimer 生成の確率が極めて小さい<sup>1)</sup>ことから主チャンネルは(2) $\text{CF}_3\text{Br}^*$ の解離チャンネルであると考えられる。現在これらのチャンネルの寄与を含めた  $M_J$  及び衝突エネルギー依存性の解明を進めている。

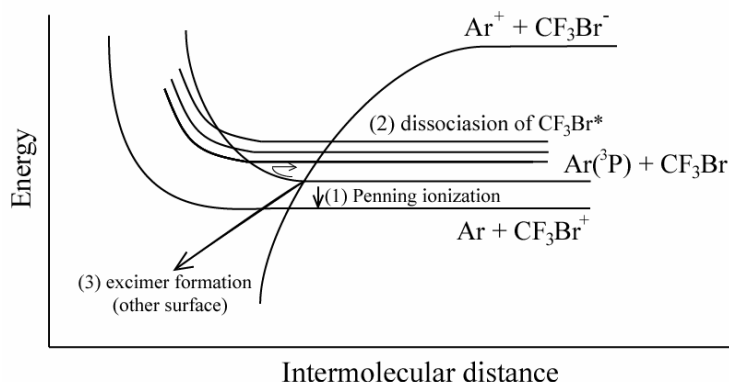


図3  $\text{Ar}(^3\text{P}) + \text{CF}_3\text{Br}$  反応のポテンシャルエネルギー曲面概略図

また準安定クリプトン原子  $\text{Kr}(^3\text{P})$  と  $\text{CF}_3\text{Br}$  の反応における脱励起断面積の  $M_J$  及び衝突エネルギー依存性の測定を行っている。

### 【参考文献】

1) M. F. Golde, Y. Ho and H. Ogura, *J. Chem. Phys.*, **76**, 3535(1982).