

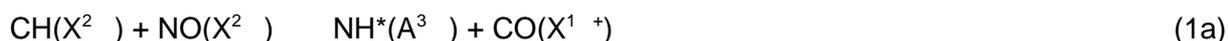
1B05

ラジカル-ラジカル(CH+NO)反応の回転量子状態依存の解明:

回転状態で異なる並進エネルギー依存

(阪大院理) 長町 有起、大山 浩、山川 潔、笠井 俊夫

【序】我々は六極電場によって集束された純粋な CH ビームを開発し[1]、この CH ビームを用いて以下の化学発光チャンネルを直接観測した。



また、回転量子数 $N = 1$ と $N = 2$ (N はスピンを除いた全角運動量)での著しい反応断面積の変化と、(1a)と(1b)の分岐比には回転状態依存性が見られないことを明らかにした。これらの結果から共通の反応中間体を経由して反応が進むことを提唱した。[2] さらに、配向 CH ビームを用いて立体効果の測定を行ったところ、

$J, F, M > = 3/2, 1, 3/2 >$ と $N = 2$ ($3/2, 2, 3/2 >$ と $5/2, 2, 5/2 >$)でアライメントの効果が逆転することがわかった。これらの結果をまとめたものが図 1 である。Bocherel らによって $\text{CH} + \text{NO}$ 反応の全反応速度定数は負の速度依存性を示すことが報告された。[3] (1a)のチャンネルも同様に負の速度依存性を持つとすると、引力ポテンシャルで進行する反応において反応断面積、立体効果が回転状態によって変化するという特異な現象を見いだしたことになる。今回、この点を検証するため回転選別された CH ビームを飛行時間法で速度選別

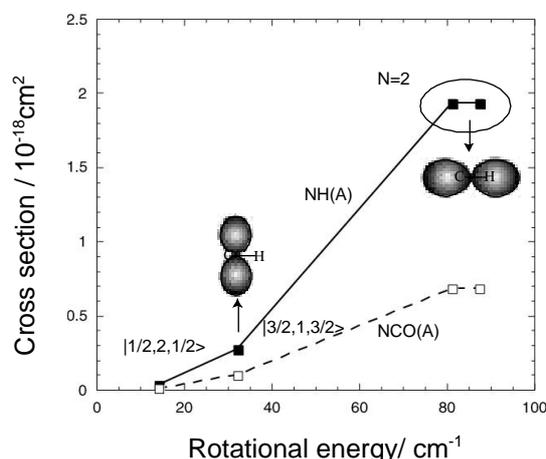


図 1 反応断面積と立体オパシチ関数の回転状態依存性

することで、(1a)の反応における反応断面積の並進速度依存性の回転状態依存性を測定した。

【実験】回転状態 $J, F, M > = 3/2, 1, 3/2 >$ ($N = 1$)のみが集束する六極電場印加電圧 3 kV と主に $N = 2$ が集束する 5 kV の条件で測定を行った。六極電場で回転状態選別された CH を回転チョッパーで切り出し速度選別した。この速度選別された CH の TOF スペクトルは LIF 法のレーザーの遅延時間を変えることによって、一方、NH(A)化学発光の TOF スペクトルは CH を NO で満たされたセル内に通し、NH(A)の発光を時間分解することによって得た。これらを用いて反応断面積の並進速度依存を決定した。

【結果と考察】図 2 は CH と NH(A)の TOF スペクトルであり、(a)は $J, F, M > = 3/2, 1, 3/2 >$ の場合、(b)は $N = 2$ の場合である。この図から CH と NH(A)のスペクトルは大きく異なり、低速部分で CH が LIF で検出できない程微量であるにもかかわらず、NH(A)が生成しているこ

とがわかる。従って、この反応には反応断面積の著しい並進速度依存性があることがわかる。この依存を図示したものが図 3 であり、高速域では全く反応しない顕著な負の速度依存が明らかになった。また、 $N = 2$ の方が $J, F, M > = 3/2, 1, 3/2 >$ よりも反応性が高いことがわかる。この結果から図 1 の回転状態による反応断面積の変化は、回転状態によって反応断面積の並進速度依存性が異なることによるものだとわかる。

反応断面積が負の速度依存性を示したことが引力性ポテンシャルを経る反応過程を反映しているとすれば、引力性ポテンシャルによる中間体生成過程において、生成確率とその速度依存性、立体効果が回転状態により変化するという結果を示している。従って、ラジカル-ラジカル反応である $\text{CH} + \text{NO}$ 反応では、原子-分子系のようなポテンシャルの単純な平均化はおこらず、ラジカル-ラジカル間の回転相関により回転状態を反映した不均一な平均化が起こると期待される。

著しい反応断面積の負の速度依存性を解明するためにはより低速域での研究が不可欠である。このために現在、単一量子状態選別可能な低速 CH ラジカル源の開発に取り組んでいる。反応断面積の並進速度依存の回転状態依存性から高速域では反応しなかった $J, F > = 1/2, 2 >$ も低速では反応するのではないかと予測される。当日はこちらの結果も含めて議論していきたい。

【参考文献】

- [1] K. Ikejiri, H. ohoyama, Y. Nagamachi, and T. Kasai, Chem. Phys. Lett. **401**, 465(2005)
- [2] Y. Nagamachi, H. ohoyama, K. Ikejiri, and T. Kasai, J. Chem. Phys. **122**, 064307(2005)
- [3] P. Bocherel, L. B. Herbert, B. R.owe, I. R. Sims, I. W. M. smith, and D. travers, J. Phys. Chem. **100**, 3063(1996)

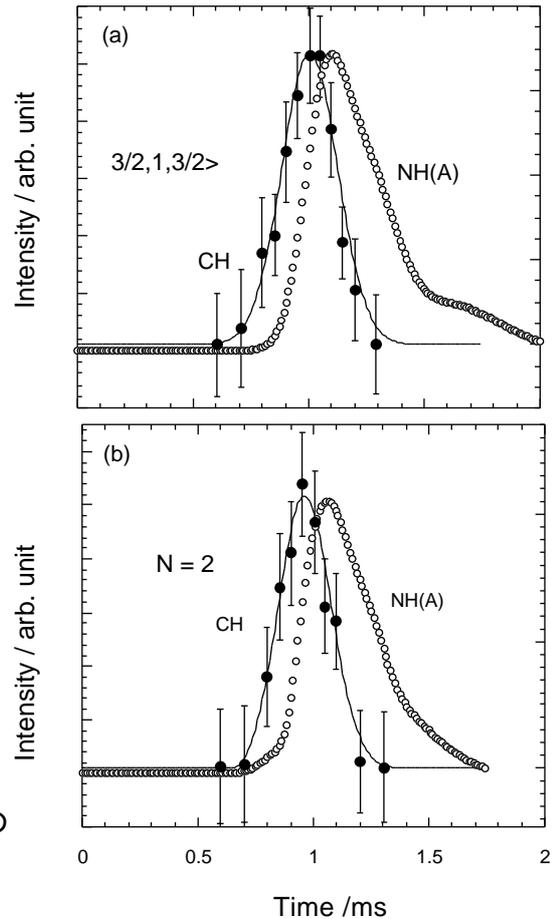


図 2 CH (●) と NH(A) (○) の TOF スペクトル

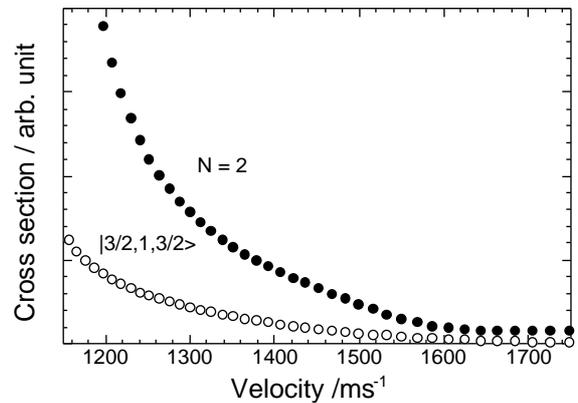


図 3 各回転状態における反応断面積の並進速度依存性