

1C02 立体ダイナミクス解明のための六極電場・磁場を用いた二重配向制御法の開発
(阪大院理) 渡辺 大裕、大山 浩、松村 貴史、笠井 俊夫

【序】準安定希ガス原子反応はペニングイオン化や中性解離など多様な反応チャンネルを持ち、電子移動やエネルギー移動を解明するためのモデル反応系として重要である。この反応の立体ダイナミクスは分子配向と原子軌道配の2つの依存性があり、これらは反応分岐比などを大きく左右する。我々はこれまでに幾つかの系について六極不均一電場を用いてその分子配向依存性を明らかにしてきた。しかし、もう一方の原子軌道の配向依存性、即ち磁気量子数(M_J)依存性はまだ明らかにしていない。これまでの研究で、パルス化した Stern-Gerlach 型不均一磁場による M_J の分離を利用し、 $\text{Ar}(^3\text{P})+\text{CF}_3\text{X}(\text{X}=\text{H}, \text{Br})$ 反応の消光断面積の M_J 依存性を確認した。さらに、反応の M_J 依存性の詳細な研究を行うため、六極不均一磁場を用いた原子軌道の配向選別した準安定希ガス原子ビーム源を作成し、その特性評価を行った。この配向準安定希ガス原子ビーム源を用いた $\text{Ar}(^3\text{P}_2)+\text{N}_2$ 反応において反応断面積が原子軌道配向に大きく依存することを初めて直接観測することに成功した。⁽¹⁾ さらに、今回、六極不均一磁場による配向分子ビームと組み合わせることによって反応物の状態を完全に規定した二重配向実験を行い、より詳細な立体ダイナミクスの解明を行った。

【実験】図1に二重配向実験装置の概略図を示す。原子軌道の配向状態は六極不均一磁場によって、分子の配向は六極不均一電場によって選別した。六極不均一磁場は準安定 Ar 原子 $\text{Ar}(^3\text{P}_2)$ の $M_J = 2$ のみが反応交点に集束するよう集束条件の最適化がされて

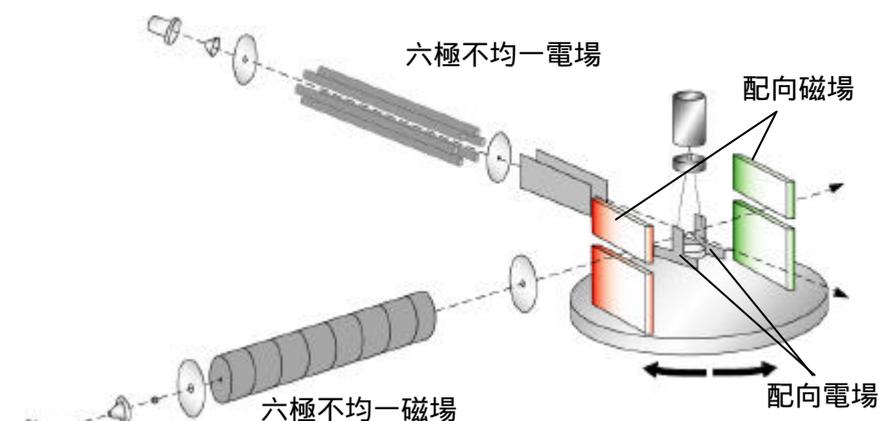


図1 二重配向実験装置概略図

いる。反応系は $\text{Ar}(^3\text{P}_2)+\text{CF}_3\text{H}$ を用い、 $\text{CF}_3(2A_2', 1E \rightarrow 1A_1')$ の発する化学発光を測定した。

[測定 1] 無配向の CF_3H ビームを用いて原子軌道の配向依存性のみを調べる時は六極電場を通さずに CF_3H を入射し、準安定 $\text{Ar}(^3\text{P}_2, M_J = 2)$ と反応させた。この際、配向磁場を回転させることによって、量子化軸(磁場, B)方向に対して選別された M_J を衝突軸(相対速度, v_R)方向に対して任意の方向に変化させ、化学発光強度の回転角度依存性を測定した。この化学発光強度の回転角度依存性から各 M_J の反応性を見積もった。

[測定 2] 六極不均一電場によって配向選別した配向分子ビームと組み合わせた二重配向実験では配向磁場の向きが相対速度方向と垂直(θ_{\perp})、平行(θ_{\parallel})、逆平行(θ_{\parallel}')となる位置に固定し、それぞれの位置で配向電場の極性を変化させることによって CF_3 端、 H 端、無配向状態で化学発光の強度がどのように変化するかを測定し、それぞれの配向状態での異方性を求めた。

【結果及び考察】

[測定 1] 図 2 に $\text{Ar}(^3\text{P}_2, M_J = 2) + \text{CF}_3\text{H}$ 反応によって生成する CF_3^* からの可視光領域の化学発光強度の回転角度依存性を示す。配向磁場が相対速度と垂直になった時が最も反応性が高くなっていることが分かる。この結果から各 M_J の反応断面積を見積もるため式(1)を用いてフィッティングを行った。

$$I(\dot{E}) = a_0 + a_2 \cos 2\mathbf{q} + a_4 \cos 4\mathbf{q} \quad (1)$$

また、式(1)の係数は反応断面積と次のような関係がある。

$$a_0 = \frac{1}{280}(39s^{M_J=0} + 88s^{|M_J|=1} + 153s^{|M_J|=2}), \quad a_2 = \frac{1}{16}(-3s^{M_J=0} - 4s^{|M_J|=1} + 7s^{|M_J|=2}),$$

$$a_4 = \frac{1}{64}(3s^{M_J=0} - 4s^{|M_J|=1} + s^{|M_J|=2}) \quad (2)$$

フィッティングによって得られた係数の比、 $a_2/a_0, a_4/a_0$ の値と式(2)から相対的な反応断面積を計算すると、 $s^{M_J=0} : s^{|M_J|=1} : s^{|M_J|=2} = 1.00 : 0.75 : 0.83$ が得られた。

[測定 2]

図 3 に二重配向実験によって得られた配向磁場の各配置での反応性の結果を示す。まだ積算途中のため誤差が少々大きいですが、分子配向と原子軌道配向の組み合わせによって反応性に違いがあることがわかる。

M_J の符号によって異方性が異なっていることから、原子軌道の配向効果が確認できた。これは反応プロセスに磁氣的相互作用が関与していることを示唆している。さらに、分子配向(CF_3 端、H 端)によって M_J 依存性が逆転していることから、この磁氣的相互作用は分子配向にも依存していることがわ

かる。また、分子配向効果は $M_J = 0, -2, 2$ の順に大きいことがわかる。

このようにして分子配向と原子軌道配向の組み合わせによる反応性の違いを初めて観測し、立体ダイナミクスの詳細な知見を得た。

【参考文献】

(1) D. Watanabe et al., *J. Chem. Phys.* (2006) *in press*

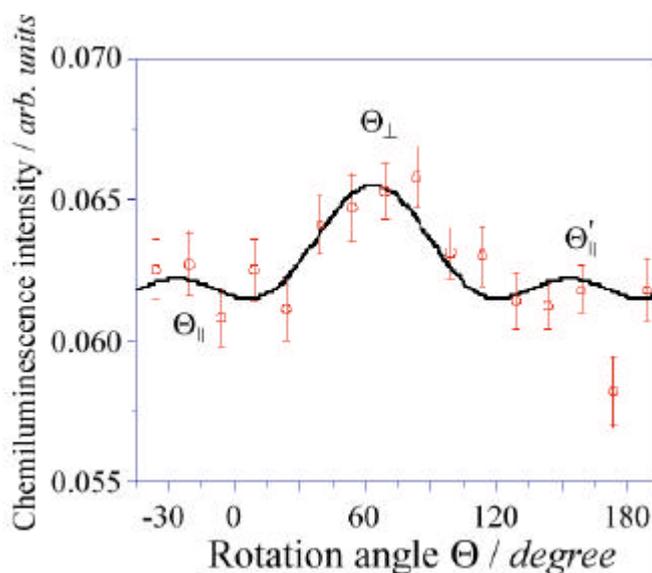


図 2 CF_3^* 化学発光の回転角度依存

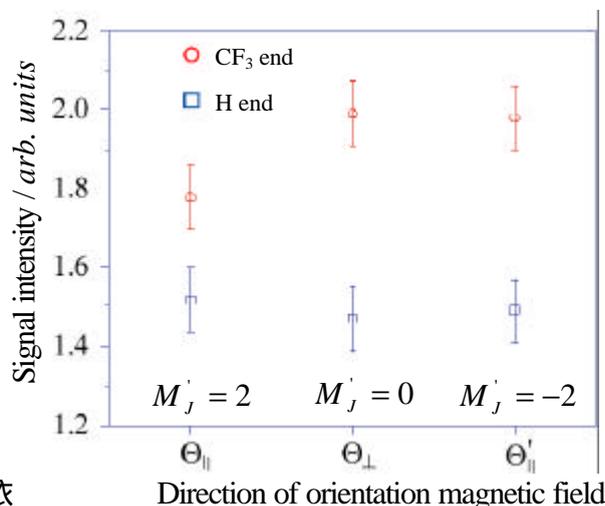


図 3 原子軌道配向と分子配向の組み合わせによる反応性の変化