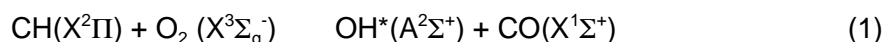


ラジカル燃焼反応の立体ダイナミクス: $\text{CH} + \text{O}_2$ 反応における回転効果

(阪大院理) 山川 潔、大山 浩、安田 佳祐、長町 有起、笠井 俊夫

【序】我々は六極電場によって回転状態選別される純粋な速度可変 CH ビームを開発し[1]、この CH ビームを用いてビーム-セル法によって以下の化学発光チャンネルを観測した。



この反応では O_2 の回転温度は室温であり、 CH の回転量子数が $N = 2$ (N はスピンを除いた全角運動量)で反応断面積が最大となった。この事をより詳しく調べるため CH の並進エネルギー及び O_2 の回転状態を変化させて(1)の反応を行った。

【実験】ビーム-セル条件で CH の並進エネルギーを変化させて(1)の反応を行い、化学発光の六極電場印可電圧依存曲線(集束曲線)を測定した。次に交差分子線法を用いて、断熱膨張により O_2 を回転冷却して同様に集束曲線を測定した。この時の O_2 の圧力は 400torr と 700torr で測定した。

【結果と考察】図 1 に示すように、 CH の並進エネルギーを変化させてこの反応の化学発光を観測したところ、やはり $N = 2$ で反応断面積が最大となった。これから、並進エネルギーによって反応断面積の CH 回転状態依存性は変化しないことがわかった。

一般に、反応物の回転量子数が大きくなると、反応に不利な配向をとる場合が増えるので反応性は小さくなる。従って(1)の反応は特異的な反応と言える。このような挙動を示す原因として考えられるのは CH と O_2 の回転の組み合わせによる効果である。回転分布がボルツマン分布に従うとして、 CH は慣性モーメントが小さいので、 N が小さい状態でも回転速度が比較的速く、(1)の反応の相互作用時間内で十分に回転していると見なせる。ビーム-セル条件の O_2 は室温条件であり、 O_2 と CH の回転速度との相関

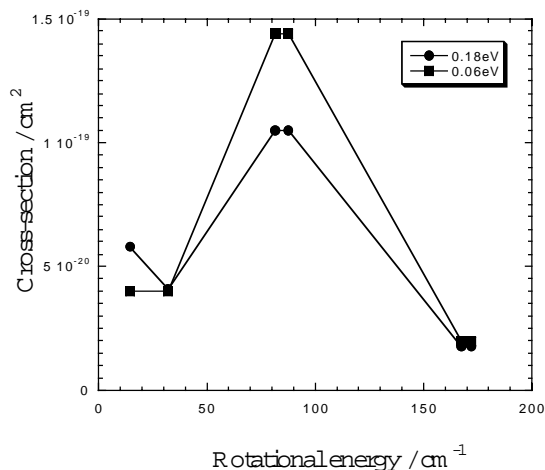


図 1 各並進エネルギーでの反応断面積の回転状態依存性

によって、 $N = 1$ よりも $N = 2$ の方が有利な状態だったと考えられる。図 2(a)(b)は、ビーム-セル条件及び交差分子線法(O_2 圧 400torr)で測定した化学発光の六極電場印可電圧

依存性(菱点)集束曲線を CH の各単一量子状態に反応断面積の重みを掛けて再現したものである。(a)(b)を比較すると明らかに反応断面積の CH 回転状態依存性が O₂ ビームの条件によって異なっていることがわかる。図 3 は O₂ の各圧力での CH の各回転状態での反応断面積の比を示したものである。O₂ のノズル背圧の上昇により O₂ の回転温度が低くなるにつれて(cell 400torr 700torr)相対的に CH の N = 2 の反応断面積が減少して N = 1 が大きくなっている。これはビーム-セル条件の際に CH の N = 2 に有利だった O₂ の回転分布が、回転温度が低くなるにつれて小さい J にシフトして、それに連れて CH もより小さい N の時に反応が起こりやすくなるためと考えられる。

【参考文献】

[1] Y. Nagamachi, H. Ohoyama, K. Yamakawa, and T. Kasai, Chem. Phys. Lett. 421, 124(2006)

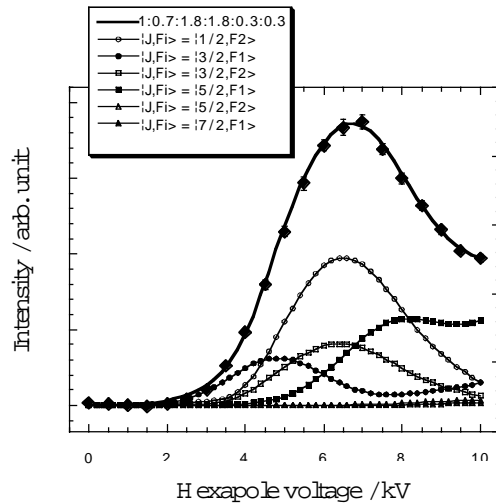


図 2(a) ビーム-セル条件での OH(A)の六極印可電圧依存性

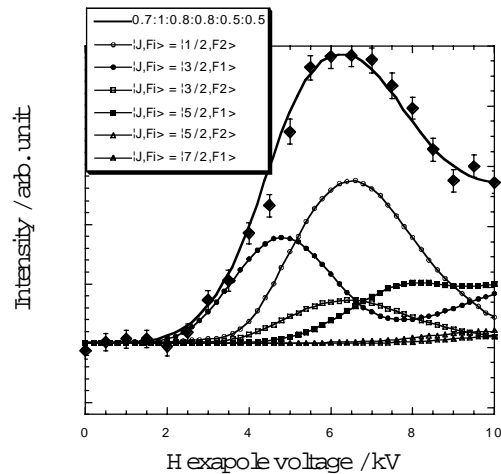


図 2(b) O₂ 圧 400torr での OH(A)の六極印可電圧依存性

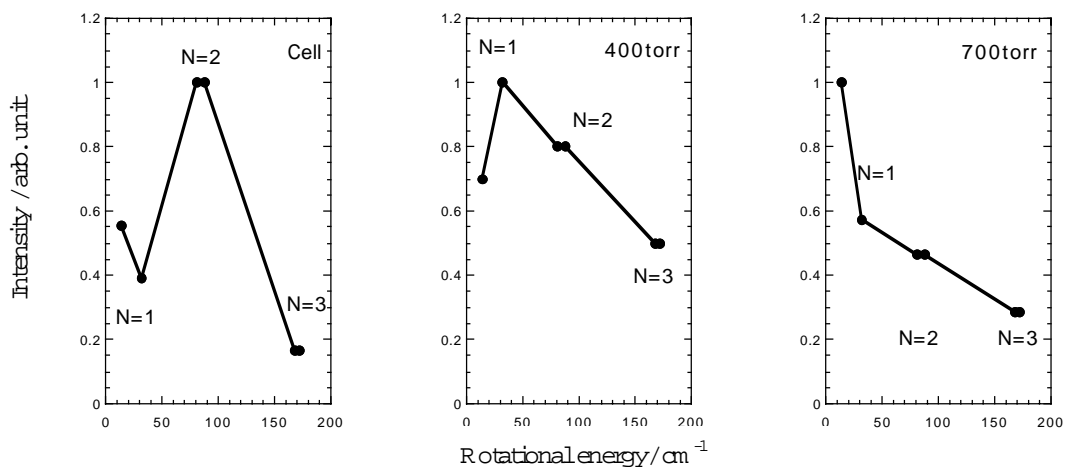


図 3 O₂ の回転状態を変化させた時の反応断面積の CH 回転状態依存性