

### 3P123

配向 Ar( $^3P_2$ )原子ビームを用いたクラスター反応における立体ダイナミクス  
 ( 阪大院理 ) 松村 貴史, 大山 浩, 渡辺 大裕, 笠井 俊夫

**[序]** 我々は配向準安定希ガス原子ビームを用いて、クラスター化に伴う立体異方性の変化から、クラスター内の反応サイトの分布を実験的に探索する新たな研究手法の開発を試みている。本研究では H<sub>2</sub>O、N<sub>2</sub>O 及び CH<sub>3</sub>CN のモノマー・ダイマーに関して配向実験を行った。

**[実験]** Ar( $^3P_2$ )ビームを六極不均一磁場中に通すことにより磁気量子数  $M_J = 2$  の状態のみを選別した。これを配向磁場の角度を変化させながら (H<sub>2</sub>O)<sub>n</sub>、(N<sub>2</sub>O)<sub>n</sub>、及び (CH<sub>3</sub>CN)<sub>n</sub> と反応させることにより生成した OH(A<sup>2</sup>  $\Sigma^+$ ), N<sub>2</sub>(B<sup>3</sup>  $\Sigma_g^-$ ), CN(B<sup>2</sup>  $\Sigma^+$ ), それぞれの発光強度の配向磁場依存性を様々な圧力の下で測定した。

**[結果と考察]** 図 1 に示すように、反応において生成した OH(A)発光強度はノズル背圧が高くなると、次第に傾きが小さくなっていく。この理由としては、圧力と共にダイマーの割合が増加するからであると考えられる。ここで圧依存式

$$I(P) = s_{mon}(P - 2k_d P^2) + s_{dim}k_d P^2$$

( $I(P)$ :発光強度、 $P$ :ノズル背圧、 $s_{mon, dim}$ :モノマー、ダイマーの断面積、 $k_d$ :ダイマー生成定数)を用いて、実験値をフィットすることにより各圧力におけるモノマーとダイマーの割合を求め、18 Torr における OH(A)発光強度の配向磁場角度依存性 (図 2)を純粋なモノマー成分とダイマー成分に分けたものを図 3 に示す。モノマーでは磁場角度依存性が殆ど無く、ダイマーを形成することにより発光強度は落ちるが、磁場角度依存性が大きくなったことがわかる。

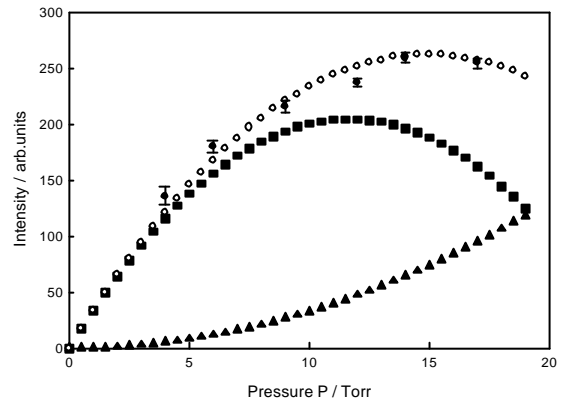


図 1. OH(A)発光強度のノズル背圧依存性。実験値(○)、モノマー+ダイマーの寄与(□)、モノマーの寄与(△)、ダイマーの寄与(▲)。

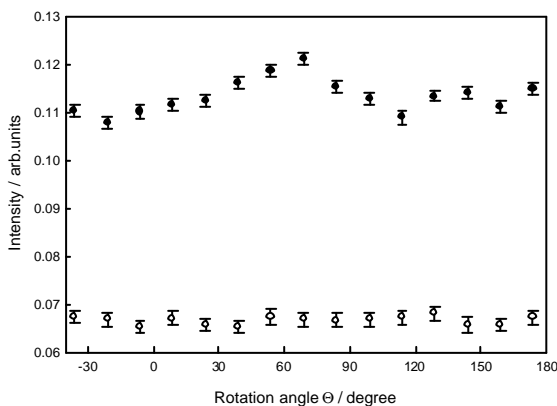


図 2. ノズル背圧 5 Torr(○) 18 Torr(□) における OH(A)発光強度の配向磁場角度依存性。

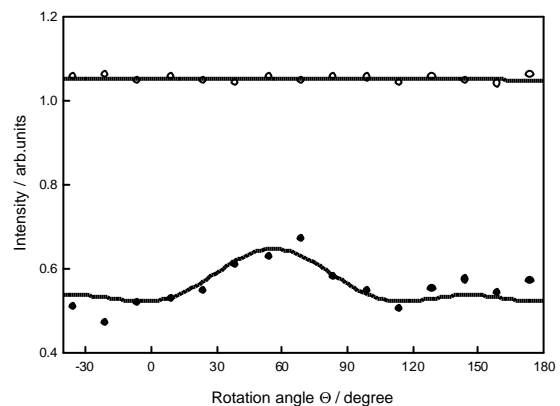


図 3. モノマー(○)、ダイマー(□)における OH(A)発光強度の配向磁場角度依存性。

観測した発光強度  $I(\Theta)$  は以下の式で表される。

$$I(\Theta) = \frac{D\bar{I}}{(2J+1)} \sum_{kq} g_k(J) S_{kq}(B, J) T_{kq}(B, J)$$

ここで、実験室系における配向磁場角度、 $D$  検出係数、 $\bar{I}$  偏向平均した断面積、 $g_k$   $Jk$  によって決まる係数、 $S_{kq}(B, J)$  配向  $\text{Ar}(^3P_2)$  の密度行列のマルチポールモーメント  $T_{kq}(B, J)$  衝突密度行列のマルチポールモーメントである。さらにこの式を書き換え、 $(\Theta_{VR} - \Theta)$  によって展開すると

$$I(\Theta) = a_0 + a_2 \times \langle \cos 2(\Theta_{VR} - \Theta) \rangle + a_4 \times \langle \cos 4(\Theta_{VR} - \Theta) \rangle$$

となる。ここで、 $a_n$  ( $n=0, 2, 4$ ) : 反応断面積 ( $|M_J|$  衝突フレームにおける  $\text{Ar}(^3P_2)$  の各磁気量子数 ( $M_J = 2, 1, 0, -1, -2$ ) における断面積) を含む展開係数、 $\Theta_{VR}$  : 実験室系における相対速度の角度である。よって、この式における  $a_n$  をパラメーターとして、発光強度をフィッティングしたものが図 3 におけるフィッティング曲線であり、ダイマーでは反応断面積比が  $|^0| : |^1| : |^2| = 0.75:0.38:0.3$  のときに、モノマーに関しては、 $|^0| : |^1| : |^2| = 1:1:1$  のときに最もよく再現できた。

衝突する際の  $\text{Ar}(^3P_2)$  の  $3p$  軌道の配向 ( $3p$  軌道が相対速度に対して平行な状態  $L_z=0$ 、垂直な状態  $L_z=1$ ) によって、 $\text{H}_2\text{O}$  の  $p$  型の反応性軌道 ( $1b_1$ ) との軌道の重なりが異なるため、反応性は配向磁場の角度によって変化すると考えられる。しかし、モノマーでは図 4a に示すように、 $\text{Ar}(^3P_2)$  の  $3p$  軌道の各配向に対して分子は有利な配向を自由にとることができ、反応性が平均化されたことにより反応の異方性が現れなかったと考えられる。一方、ダイマーの場合は  $\text{Ar}(^3P_2)$  の  $3p$  軌道の配向によって反応性が大きく変化し、異方性が確認された。このことは、クラスターでは分子の構造が固定された結果、 $1b_1$  軌道が  $\text{Ar}(^3P_2)$  に対して有利な配向を自由にとることができなくなり、図 4b に示すように、特に  $L_z=1$  型の衝突において反応が阻害されたことが原因であると考えられる。従って、この系に関しては反応をエネルギー移動の観点、即ち、反応性軌道の重なりから説明することが可能である。また、ダイマーを形成することによって反応性が減少した理由としてはダイマーを形成することによって新たな消光チャンネルが生じたからであると考えられる。

$\text{N}_2\text{O}$ 、 $\text{CH}_3\text{CN}$  に関して同様の傾向が現れ、ダイマー化することによって異方性が大きくなった。このことの詳細については当日発表を行う

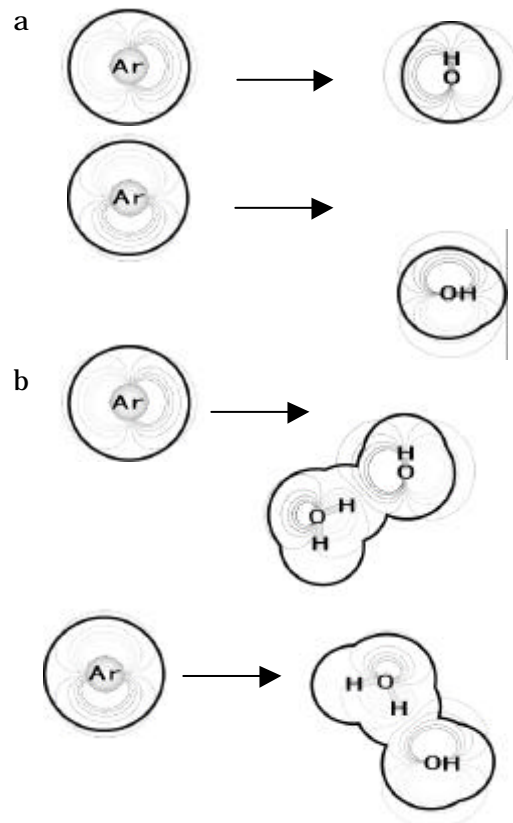


図 4.  $\text{H}_2\text{O}$  モノマー (a) 及びダイマー (b) と  $\text{Ar}(^3P_2)$  の衝突。

