The University of Osaka
Institutional Knowledge Archive

Title	配向したCF3Hと準安定励起Arの反応におけるCF3の化学発光とそのCF3Hの配向への依存性
Author(s)	大山, 浩
Citation	大阪大学, 1987, 博士論文
Version Type	
URL	https://hdl.handle.net/11094/35331
rights	
Note	著者からインターネット公開の許諾が得られていないため、論文の要旨のみを公開しています。全文のご利用をご希望の場合は、大阪大学の博士論文についてをご参照ください。

The University of Osaka Institutional Knowledge Archive : OUKA

https://ir.library.osaka-u.ac.jp/

The University of Osaka

【7】

氏名・(本籍)	大山　浩（おおやま　ひろし）
学位の種類	理学博士
学位記番号	第　7615　号
学位授与の日付	昭和62年3月26日
学位授与の要件	理学研究所無機及び物理化学専攻 学位規則第5条第1項該当
学位論文題目	**配向したCF_3Hと準安定励起Arの反応におけるCF_3の化学発光とそのCF_3Hの配向への依存性**
論文審査委員	(主査) 教授　桑田　敬治 (副査) 教授　池田　重良　　教授　千原　秀昭　　教授　馬場　宏

論文内容の要旨

分子間ポテンシャルの異方性のため，分子配向が，反応動力学において重要な役割を果すであろう事は，しばしば指摘されている。しかしながら，その研究は状態選択に伴う分子線強度の減少が著しいため，反応断面積が数十$Å^2$と大きく検出感度の良いアルカリ金属原子を含む限られた反応系についてしか行なわれていない。分子配向の反応動力学上の役割を明らかにする上で新しい研究対象を見い出し，さらに多くの総合的研究を行なうことが必要である。

本研究は超音速パルス化配向分子線源及び超音速パルス化準安定励起希ガス原子線源を試作し，分子線強度の増大と残留ガスの軽減を計り，反応断面積が1$Å^2$以下の反応系に対しての測定を可能としたものであり，主にハロゲン化メタンと準安定励起希ガス原子の反応系を研究対象としている。この反応系は様々な反応様式を有しており，反応素過程のプロトタイプとして重要である。

本論文では，CF_3H＋Ar（$^3P_{0,2}$)反応系のCF_3の可視発光チャンネルに関する研究を分光学的手法によって行なった。

実験は，不均一六極場により状態選択したCF_3H分子線を均一電場中で配向させてAr（$^3P_{0,2}$)原子線と交差させ，生成物のCF_3からの可視発光を光子計数法によって測定した。その発光断面積は，均一電場極性及び不均一六極場印加電圧の関数として測定される。あわせて各配向状態での発光スペクトルを測定した。配向CF_3H分子線の配向分布関数は，飛行時間法により求めた並進速度分布及び収束曲線（分子線強度の六極場印加電圧依存性）に基づいて，モンテカルロ軌跡シミュレーション法により決定した。この配向分布関数は，ルジャンドル多項式の低次の項を用いて展開できた。

得られた相対発光断面積から，F端からの衝突に比べH端からの衝突で反応性が低下する事が見出さ

れた。又，この相対発光断面積及び配向分布関数の六極場印加電圧依存性の結果に基づき，様々なモデル関数を用いて，反応断面積の攻撃角依存性を決定した。この解析の結果，$CF_3H + Ar$（$^3P_{0,2}$）反応系のCF_3の可視発光チャンネルには，H端，F端，側面の三つの反応活性点が存在することを見出した。さらに，各配向状態に対して得られた発光スペクトルを配向分布関数に基づいて解析することにより，この可視発光チャンネルにはCF_3の二つの励起状態が関与していることが見出された。又，非経験的ab initio C I計算の結果に基づいて，F端とH端の反応活性点に基づくスペクトルは，1 E状態からの発光，側面の反応活性点に基づくスペクトルは2 A_2状態からの発光であると帰属した。

論文の審査結果の要旨

化学反応において，分子間衝突時の相対的配向が，反応確率に大きな影響を与える可能性は古くから議論されており，最近の量子化学計算においてもしばしばその重要性が指摘されている。

大山君は，準安定励起原子とハロゲン化メタンとの反応を選び，分子の配向を揃えたCF_3H分子線と準安定励起Ar原子線を交差し反応させ，生成したCF_3ラジカルの化学発光を測定してCF_3H分子の反応性に大きな異方性のあることを見出した。

同君は，既設の六極不均一電場による配向分子線反応装置を利用し，新たに試作した超音速パルス化準安定励起Ar原子線発生装置を用いることにより反応断面積が10^2 nm^{2}以下の小さな反応断面積をもつ励起CF_3ラジカル生成過程の測定に成功した。この反応過程において，Ar原子がCF_3H分子のF原子端から衝突する際の反応確率が最も大きく，次いで側方からの衝突，H原子端よりの衝突の順序になる事を見出した。

さらに化学発光スペクトルの測定と偏光の予備的測定を行い，F端，H端からの衝突と側方からの衝突において，それぞれ発光の極大波長が異なる結果を見出した。これらの結果に基づき，CF_3Hと準安定励起Ar原子の反応において少くとも2種類の反応経路があり，分子間衝突時の相対的配向の違いにより，それぞれの反応経路が選択されることを指摘した。

以上のように同君は，配向分子線を用いた交差分子線法による化学反応の配向依存性に関する研究において，新しい興味ある成果を得ると共に，研究の方法論の確立に大きく貢献した。よって本研究は，理学博士の学位論文として十分価値あるものと認める。