

|              |   |
|--------------|---|
| Title        | Theoretical Study on Stereo-Dynamics in Collisional Energy Transfer Reactions   |
| Author(s)    | 高橋, 英明  |
| Citation     | 大阪大学, 1996, 博士論文  |
| Version Type |   |
| URL          | <a href="https://hdl.handle.net/11094/39968">https://hdl.handle.net/11094/39968</a>   |
| 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、 <a href="https://www.library.osaka-u.ac.jp/thesis/#closed">〈a href="https://www.library.osaka-u.ac.jp/thesis/#closed"〉</a> 大阪大学の博士論文について <a href="https://www.library.osaka-u.ac.jp/thesis/#closed">〈/a〉</a> をご参照ください。 |

***Osaka University Knowledge Archive : OUKA***

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

Osaka University

|               |   |         |         |         |
|---------------|---|---------|---------|---------|
| 氏 名           | たか<br>高   | はし<br>橋 | ひで<br>英 | あき<br>明 |
| 博士の専攻分野の名称    | 博 士 (理 学)   |         |         |         |
| 学 位 記 番 号     | 第 1 2 6 9 0 号   |         |         |         |
| 学 位 授 与 年 月 日 | 平成 8 年 9 月 30 日   |         |         |         |
| 学 位 授 与 の 要 件 | 学位規則第 4 条第 1 項該当<br>理学研究科 無機及び物理化学専攻  |         |         |         |
| 学 位 論 文 名     | Theoretical Study on Stereo-Dynamics in Collisional Energy Transfer Reactions<br>(衝突性エネルギー移動反応における立体ダイナミクスの理論的研究) |         |         |         |
| 論 文 審 査 委 員   | (主査)<br>教 授 笠 井 俊 夫<br>(副査)<br>教 授 山 口 兆 教 授 大 野 健 教 授 馬 場 宏  |         |         |         |

## 論 文 内 容 の 要 旨

### 1. はじめに

博士課程に於いては、一貫して衝突性のエネルギー移動反応である  $\text{CF}_3\text{H} + \text{Ar}(^3\text{P}) \rightarrow \text{CF}_3^* + \text{H} + \text{Ar}$  について、その立体異方的なダイナミクスが研究された。この系は当研究室において、配向分子線を用いた実験により反応分岐及び反応確率の配向依存性が明らかにされている。実験によれば、アルゴンが H 端から接近するときに較べて  $\text{CF}_3$  端から接近するときのほうが反応にはるかに有利であることがわかっている。本研究の目的は実験で得られた結果を、(1)量子化学的な解析により説明することであり、(2)反応の立体異方的なダイナミクスを計算によりシミュレートすることである。

### 2. ab initio 計算

衝突により誘起される非断熱遷移においては始状態と終状態間の電子的結合の大きさが重要な役割をつとめる。電子的結合エネルギーはポテンシャル面の交差付近での gap の大きさに相当する。計算は始状態と終状態の電子状態について(1)単一励起配置近似と(2)多電子励起配置描像の二つの手法により行った。具体的には前者は電子相関を含まない HF-SCF であり後者は CASSCF-SI (State Interaction) である。

#### (1) 単一励起配置近似

電子的結合エネルギーは反応に関与する分子軌道間の二電子積分の形で求めた。その結果、“ $\text{CF}_3$  端での反応優位性”及び“反応分岐の配向角依存性”が見いだされ、実験結果を定性的に説明することに成功した。またこれは、先に電子密度解析によって得られた結果をも支持するものであった。

#### (2) 多電子励起配置描像

始状態及び終状態を CASSCF 波動関数により記述し、電子的結合エネルギーを状態間相互作用の形で求めた。この結果、 $\text{CF}_3$  端での反応優位性がさらに支持されただけでなく、反応には  $\text{CF}_3\text{H}$  の C 状態が主に関与するということが明らかにされた。

### 3. 核波束のシミュレーション

この計算の目的は核波束のダイナミクスの立体異方性を調べることである。とくに、H 端での衝突では軽い水素原子が重いアルゴンと  $\text{CF}_3$  の間にはさまれる格好になり、最近注目されつつある光解離などにおける“かご効果 (cage effect)”との関連からも興味深いものがある。この計算で主な役割を果たすのが、時間依存のシュレーディンガー方程式である。我々の行ったことはこの方程式を数値的に解くことである。ハミルトニアン表現には、差分法を用い、時間発展には時間発展演算子をチェビシェフ多項式で展開するという Kosloff らの方法を用いた。この計算の結果、解離物生成の過程において著しい配向依存性が見られた。すなわち、アルゴンが H 端から接近する場合、その解離過程は  $\text{CF}_3$  端のときのように一様ではなく、量子力学的な干渉を伴うことが分かった。これは先に Gerber らによって提唱されたかご効果の全反応での現れであるということが出来る。

## 論文審査の結果の要旨

衝突性エネルギー移動反応  $\text{CF}_3\text{H} + \text{Ar}^* \rightarrow \text{CF}_3^* + \text{H} + \text{Ar}$  は、顕著な立体効果を示すことが、近年の配向分子線法を用いた研究で見出されたが、その立体効果の要因(1)、および立体ダイナミクス(2)は明らかではなかった。高橋英明君は、(1)に関し、状態間相互作用を種々の *ab initio* の分子軌道計算で求め、反応確率の分子配向依存性を理論的に解明した。また(2)に関し、核波束のダイナミクス計算を行い、 $\text{Ar}^*$  の  $\text{CF}_3$  端への衝突では見られないが、H 端への衝突で顕著に生じる反応確率の量子力学的干渉を発見し、全反応における「かご効果 (cage effect)」の重要性を実証した。また  $\text{Ar}^*$  による H 原子の立体異方的な散乱と「かご効果」の関係について解明した。

以上のように本論文は、化学反応の立体ダイナミクス研究に大きく貢献した。よって、博士(理学)の学位論文として十分価値あるものと認める。