

Title	Stereodynamics on energy transfer reaction using oriented atomic and oriented molecular beams
Author(s)	渡邊, 大裕
Citation	大阪大学, 2007, 博士論文
Version Type	
URL	https://hdl.handle.net/11094/47666
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"〉 大阪大学の博士論文について <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	わた なべ だい すけ 渡 邊 大 裕
博士の専攻分野の名称	博 士 (理 学)
学位記番号	第 20864 号
学位授与年月日	平成 19 年 3 月 23 日
学位授与の要件	学位規則第 4 条第 1 項該当 理学研究科化学専攻
学位論文名	Stereodynamics on energy transfer reaction using oriented atomic and oriented molecular beams (配向原子線及び配向分子線を用いたエネルギー移動反応の立体ダイナミクス)
論文審査委員	(主査) 教授 笠井 俊夫 (副査) 教授 山口 兆 教授 渡曾 仁

論 文 内 容 の 要 旨

エネルギー移動は化学反応において基礎的かつ重要は反応プロセスである。今回、その一例として電子エネルギー移動に着目した。電子エネルギー移動を左右する要因の一つとして軌道の空間異方性がある。この重要性に注目したのが電子交換モデルであり、このモデルでは電子交換確率は関与する軌道の重なりに左右されることとなる。軌道の重なり（空間異方性）は双方の反応物の配向に依存するため、その影響を測定するには、双方の反応物の配向を制御した二重配向実験を行う必要がある。本研究においてこの二重配向実験の実現に初めて成功し、詳細な配向依存性を解明した。

また、電子交換モデルでは無視されている電子スピンも電子エネルギー移動を左右する要因のひとつであると考えられるが、原子を含む反応系において原子の電子スピンは反応ダイナミクスに寄与しないという『Percival-Seaton 仮説』がある。実際に二重項 (doublet) の反応系ではこの仮説が成り立つことがわかっている。しかし、異なるスピン多重度を持つ反応系でもこの仮説が成り立つのかどうかということはわかっていない。

本研究では、配向原子線を用いた軌道の重なりと原子の電子スピンの寄与を直接同時に決定する手法を開発した。今回、軌道角運動量とスピン角運動量を持ち三重項としては最も簡単な化学種である準安定希ガス原子に着目し、この手法を $\text{Ar}(^3\text{P}_2) + \text{N}_2$, N_2O , CF_3H 反応に適応して、その立体ダイナミクス解明を行った。

まず、六極不均一磁場を用いた配向準安定希ガス原子ビーム源の開発とその特性評価を行った。 $\text{Ar}(^3\text{P}_2)$ の $M_J=2$ のみが集束されるよう最適化された六極不均一磁場によって、一桁以上のビーム強度の増大と $M_J=2$ 状態の純度が 93% 以上のビームが得られた。

このビーム源を用いて $\text{Ar}(^3\text{P}_2) + \text{N}_2$ 反応の立体ダイナミクスを調べた。得られた回転角度依存性から電子スピンの寄与が確認された。また主に p 軌道の配向に基づく立体選択性によって反応プロセスが左右されることが分かった。

次に反応に N_2O 及び H_2O との反応について実験を行った。この反応系ではどちらの場合もモノマーでは回転角度依存性は観測されなかった。しかし、ダイマーとの反応では回転角度依存性が観測され、電子スピンの寄与が認められた。また、ダイマーとの反応では分子間ポテンシャルの変化による $M_J=1, 2$ 状態の反応性の著しい減少が観測された。

次に $\text{Ar}(^3\text{P}_2) + \text{CF}_3\text{H}$ 反応では無配向状態の回転角度依存性から、この反応でも電子スピンの寄与が無視し得ないことが分かった。さらに二重配向実験の結果から原子配向と分子配向の相関が確認された。全ての M_J 状態において H 端よりも CF_3 端において反応活性であることがわかった。また、立体オパシティー関数から、 $M_J=0$ では C-H 結合と垂直な方向に、 $|M_J|=2$ では C-H 結合軸に沿った方向に対してそれぞれ反応性が高いことがわかった。この結果は、過去に得られた実験結果に対応するものである。

本研究で取り扱った全ての反応において、電子スピンの寄与が確認された。無配向分子線を用いた実験から原子配向と分子配向の相関を間接的に示唆する結果が得られた。二重配向実験によって直接原子配向と分子配向の相関を観測することに初めて成功した。観測された相関は軌道の重なりに、電子スピンの寄与や分子間ポテンシャルといったダイナミクスの情報も含めた包括的なものであった。

論文審査の結果の要旨

本論文は、配向原子線及び配向分子線を用いたエネルギー移動反応の立体ダイナミクスを解明するのを目的とした研究論文である。励起原子と分子との反応は、多くの場合、電子交換機構を介してまずエネルギー移動が起こり、反応が開始される。このようなエネルギー移動反応においては原子軌道と分子軌道の相互の空間的重なりとそれらの電子スピン状態が反応速度と反応分岐を与える大きな要因となる。渡邊大裕君は、このようにエネルギー移動反応を左右する要因である原子、分子軌道の空間異方性と電子スピンの寄与を直接観測する実験手法を新たに開発した。まず六極不均一磁場を用いた配向原子線源を制作し、それを準安定励起アルゴン $\text{Ar}(^3\text{P}_2)$ に適用して配向原子線とし所定のビーム特性を持つことを明らかにした。引き続き、発生させた配向 $\text{Ar}(^3\text{P}_2)$ 原子線を用いて、(1)無配向 N_2 分子、(2)無配向 N_2O (あるいは無配向 H_2O) 分子およびその二量体クラスター、そして(3)配向 CF_3H 分子との反応 (二重配向実験) に適用し、反応生成物からの化学発光測定を行うことによりエネルギー移動の立体ダイナミクスを解明した。その結果、(1)無配向 N_2 の反応においては、相対速度方向に対する原子軌道の配列 (alignment 項) の立体選択性が明らかとなった。(2)無配向 N_2O 反応では、 N_2O クラスターサイズによって反応の立体選択性が変化することを発見した。(3)配向 CF_3H 分子との反応では、配向原子線と配向分子線を用いた二重配向実験が可能になったことにより、衝突時の反応系の幾何構造が完全に制御することができ、そのことから原子軌道配向と分子軌道の空間分布の相関を初めて直接観測することに成功した。その結果、電子移動に関与する軌道間の重なりが重要であることに加えて、原子-分子間相互作用ポテンシャルもエネルギー移動反応のダイナミクスを大きく左右していることが明らかとなった。また、実験を行った3つの反応系において原子の電子スピンの反応性への寄与が明確となった。本論文は、今後より複雑な反応系に関する立体ダイナミクス解明を行うための礎となるものであり化学反応論の発展へ大きく貢献するものである。

よって、本論文は博士 (理学) の学位論文として十分価値あるものと認める。