

4A07

配向分子線と配向原子線を用いた

多次元立体効果に基づく反応分岐則の解明

(阪大院理) ○ 大山 浩、久保 大、織田 遼、笠井 俊夫

[序] 反応過程における立体効果は、古くより知られている概念であるが、実際に実験で観測される立体効果の意味するところは、最も広く研究されているアルカリハライド生成反応 ($M + RX \rightarrow MX + R$) においても、十分理解されているとはいいがたい。更に、構造を有する粒子同士の反応過程の立体効果は、粒子の相対配向の組み合わせによって多彩に変化すると予想されるが、この様な相対配向の組み合わせに依存した多次元立体ダイナミクスの研究は、未だ実現されていない。本研究では、配向分子線と配向原子線の併用により、 $Xe(^3P_2) + RX \rightarrow XeX^*(B,C) + R$ 反応における多次元立体効果を検証するとともに、反応分岐及び反応断面積に関する多次元立体効果に基づき、エキシマー生成過程を考察した。

[実験] 六極不均一電場法により配向分子 RX (CF_3I , CF_3Br , CH_3I , $CFCI_3$, NF_3) を生成し、これに六極不均一磁場法により生成した配向原子 $Xe^*(^3P_2, M_J=2)$ を衝突させた。相対衝突速度方向への9つの配向の組み合わせ [分子配向 (X-端, Random, R-端) 及び原子配向 ($\Theta_{\parallel}(M_J'=2)$), $\Theta_{\perp}(M_J'=0 \& 1)$), $\Theta_{\parallel}'(M_J'=-2)$] に関して各生成物 $XeX^*(B)$ 及び $XeX^*(C)$ の反応断面積を測定した。得られた立体異方性と集束曲線より求めた配向分布関数から、原子配列ごとの分子立体オパシテイ関数を求め、反応性及び反応分岐に関する相対配向の組み合わせに依存した多次元立体効果を明らかにした。

[結果と考察] 一例として $CF_3I + Xe^*(^3P_2) \rightarrow XeI^*(B,C) + CF_3$ に関する測定結果を図1に示す。全体として、I端で優勢な顕著な分子配向効果・分子軸方向で優勢な分子配列効果・エキシマーのスピン-軌道状態 ($XeI^*(B)$ と $XeI^*(C)$) に依存した原子配向効果 (衝突座標系での磁気量子数 M_J' 依存性) が見て取れる。この結果と配向分布関数をもとに、Engel-Levine 関数

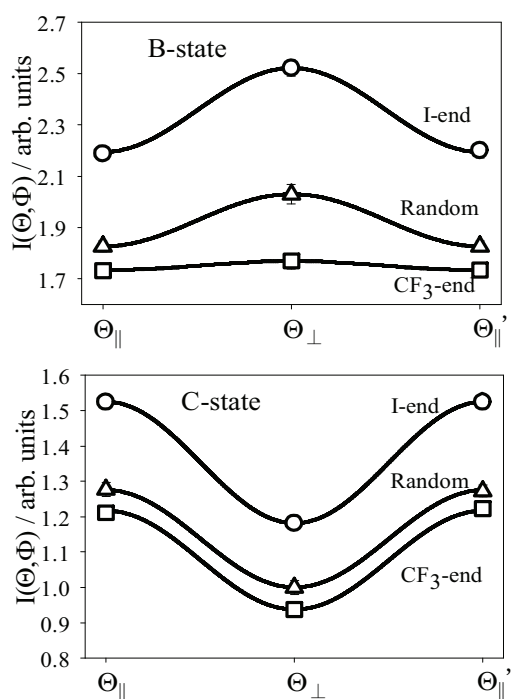


図1 $XeI^*(B, C)$ 生成断面積の CF_3I と $Xe^*(^3P_2)$ の配向の組み合わせ依存性

により求めた原子配列ごとの分子立体オパシテイ関数を図 2 に示す。原子配列により分子立体オパシテイ関数が大きく異なることが分かる。このように、エキシマー生成過程の反応断面積及び反応分岐は、分子配向と原子配列の組み合わせにより多彩に変化することが分かった。

各原子配列での $\text{XeI}^*(\text{B})$ と $\text{XeI}^*(\text{C})$ に関する分子立体オパシテイ関数を比較すると、反応断面積（反応分岐）は著しい原子配列依存性を示すのに対して、分子立体オパシテイ関数の形状（分子配向効果）は、反応チャンネルにあまり依存しないことが分かる。 $L_z'=1$ 原子配列では、分子軸方向で優勢な分子配列効果が見られるのに対して、 $L_z'=0$ 原子配列では、I 端で優勢な顕著な分子配向効果が見られる。

エキシマー生成が鉅打ち機構によるとした場合、 $\text{Xe}^*(^3\text{P}_2)$ の $5s$ 電子の電子移動に対してイオンコア (Xe^+) の影響は小さいと考えられる。このため、反応分岐の著しい原子配列依存性から、イオン対 ($\text{Xe}^+-\text{CF}_3\text{I}^-$) 形成時の Xe^+ の電子配置が XeI^* 生成時まで保持されていることが期待される。また分子配向効果が反応チャンネルにあまり依存しないことから、分子配向効果は、主に電子移動過程に起因すると期待される。この場合、 $L_z'=1$ 原子配列にみられる大きな分子配列効果は、エキシマー生成への大きな衝突径数の寄与を示唆しており、この分子配向依存性は、 $\text{CF}_3\text{I} + \text{K} \rightarrow \text{KI} + \text{CF}_3$ 反応の立体効果（分子配向は KI の散乱方向のみに大きな影響を与え反応確率には影響しない）との類似性を示している。一方 $L_z'=0$ 原子配列で見られる I 端で優勢な顕著な分子配向効果は小さい衝突径数の寄与を示唆している。これより原子配列ごとに有利な衝突径数が選択され、それに伴い原子配列に依存した反応分岐と分子配向選択性が生じることが期待される。

なお、他の反応系の結果についても合わせて当日発表する。

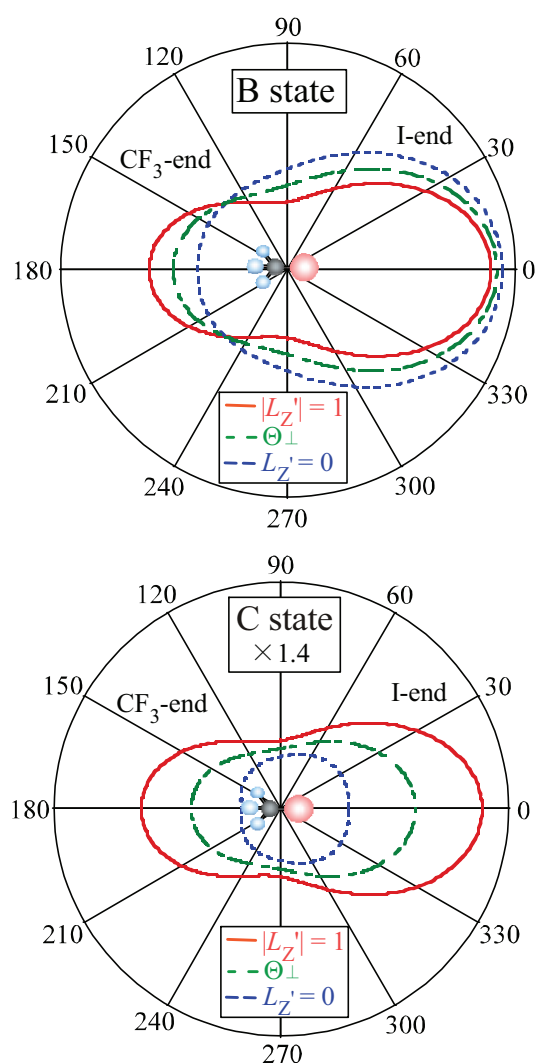


図 2 $\text{XeI}^*(\text{B}, \text{C})$ 生成過程の分子立体オパシテイ関数の原子配列依存性