

3P003

## Rg\* + RX 系における RgX 生成過程の多次元立体効果の研究

(大阪大・院理) 松浦 裕介, 大山 浩

【序】準安定希ガス原子 (Rg\*) と含ハロゲン分子 (RX) からの RgX\* (B, C) 生成機構として、銚打ち機構が知られているが、その立体選択性の研究例はほとんどない。銚打ち機構においては、RX<sup>·</sup> を経由するため、RX の電子親和力が反応に重要な役割を果たすと予想される。しかしながら銚打ち機構に基づく電子親和力から予想される消光断面積と実験値との間に大きな差異が見られる場合が多々ある。実際のところ原子配置によってさまざまな値をとり得る多原子分子の電子親和力を銚打ち機構において如何に定義できるのかという問題がある。そこで、今回、電子親和力から予想される消光断面積は同程度 (~100<sup>-2</sup>) であるが、実測値が大きくことなる分子 (CF<sub>3</sub>Br (~100<sup>-2</sup>), NF<sub>3</sub> (~20<sup>-2</sup>)) からのエキシマー生成過程において、原子配向および分子配向が反応性に及ぼす影響について比較研究を行った。

【実験】RX (CF<sub>3</sub>Br, NF<sub>3</sub>) を六極電場により回転状態を選別し配向させた。一方、グロー放電により生成した Rg\* (<sup>3</sup>P<sub>2</sub>, M<sub>J</sub>=2) を六極磁場により選別し配向させた。これらを衝突させ、原子配向および分子配向の組み合わせに依存したエキシマー生成過程の多次元立体効果の測定を行った。配向分布関数と測定値をもとに原子配列選別立体オパシティ関数を決定した。

### 【結果と考察】

#### CF<sub>3</sub>Br + Xe\* (<sup>3</sup>P<sub>2</sub>, M<sub>J</sub>=2)

原子配列選別立体オパシティ関数を図 1 に示す。Br 端での反応性が高く側方での反応性が低いことがわかった。分子軸方向での原子軌道配列依存性は、B 状態では、L<sub>z</sub>' = 1 優勢であり、逆に、C 状態では、L<sub>z</sub>' = 0 優勢であることがわかる。通常、衝突径数 (b) が小さい場合 B 状態では L<sub>z</sub>' = 0 優勢、C 状態では L<sub>z</sub>' = 1 優勢であると予想される。よって Rg\*-CF<sub>3</sub>Br 間の距離が長いところでの反応の寄与が大きいといえる。このことは電子親和力から予想される長距離電子移動と対応している。側方での反応性が低いのは、CF<sub>3</sub>Br<sup>·</sup> からの逆電子移動による中性解離が競争しているためであると考えられる。

#### NF<sub>3</sub> + Xe\* (<sup>3</sup>P<sub>2</sub>, M<sub>J</sub>=2)

原子配列選別立体オパシティ関数を図 2 に示す。この系では CF<sub>3</sub>Br の場合とは反対に側方での反応性が高いことがわかった。さらに B 状態では、L<sub>z</sub>' = 0 優勢であり、逆に、C 状態では、L<sub>z</sub>' = 1 優勢であることがわかる。このことから、Rg\*-NF<sub>3</sub> 間の距離が短いところでの反応が大きく寄与しているといえ、消光断面積の実測値が小さいことと対応している。すなわち、一般的な電子親和力に基づくメカニズムは不適當であり、このような系では、銚打ち機構における電子親和力を考え直す必要がある。NF<sub>3</sub> の電子付着過程には、活性化エネルギーが存在することが知られている。電子付着に活性化エネルギーを要することを考慮すると、NF<sub>3</sub> のポテンシャルと NF<sub>3</sub><sup>·</sup> のポテンシャルは、NF<sub>3</sub> のフランク・コンドン領域で交差していないと考えられる。つまり、NF<sub>3</sub> への電子移動には、衝突による NF<sub>3</sub> の変形が必要であると考えられる。言い換えれば、実験で得られた立体オパシティ関数の形状は、電子移動に有利な NF<sub>3</sub> の変形に対する立体効果と対応しているのかもしれない。現在、Xe\* (<sup>3</sup>P<sub>2</sub>, M<sub>J</sub>=2) より第一イオン化エネルギーが 0.2eV 大

きい  $\text{Kr}^* ({}^3\text{P}_2, M_J=2)$  を用いた実験を行っている。イオン化エネルギーの差や分子間ポテンシャルの差が立体選択性に与える影響を通して、より詳細な情報を得られるものと期待される。また  $\text{NF}_3$  の変形による電子親和力の変化などの量子計算を行なっている。これらの結果についても合わせて当日報告する。

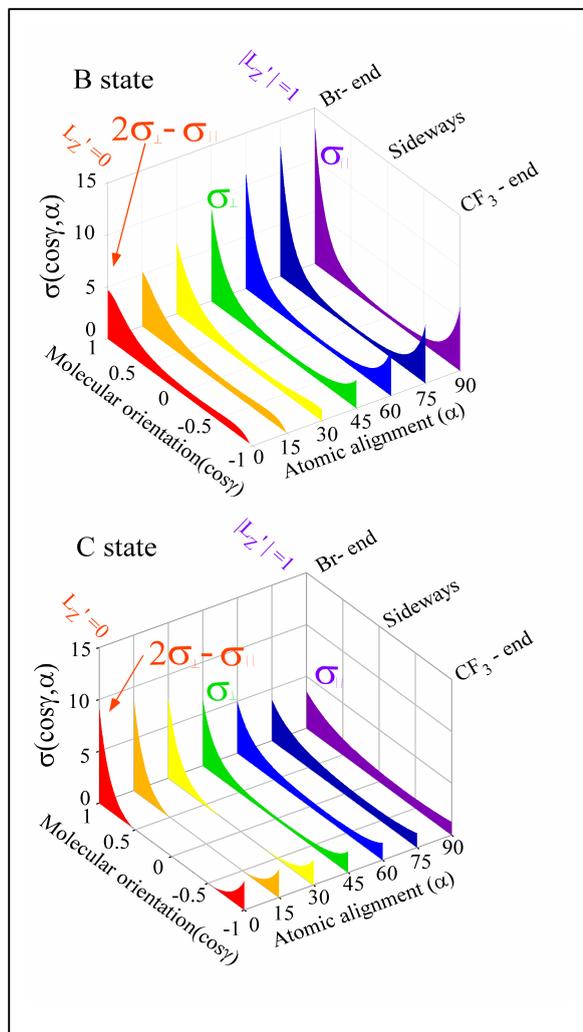


図1  $\text{CF}_3\text{Br} + \text{Xe}^* ({}^3\text{P}_2, M_J=2)$  系の原子配列選別立体オパシティ関数

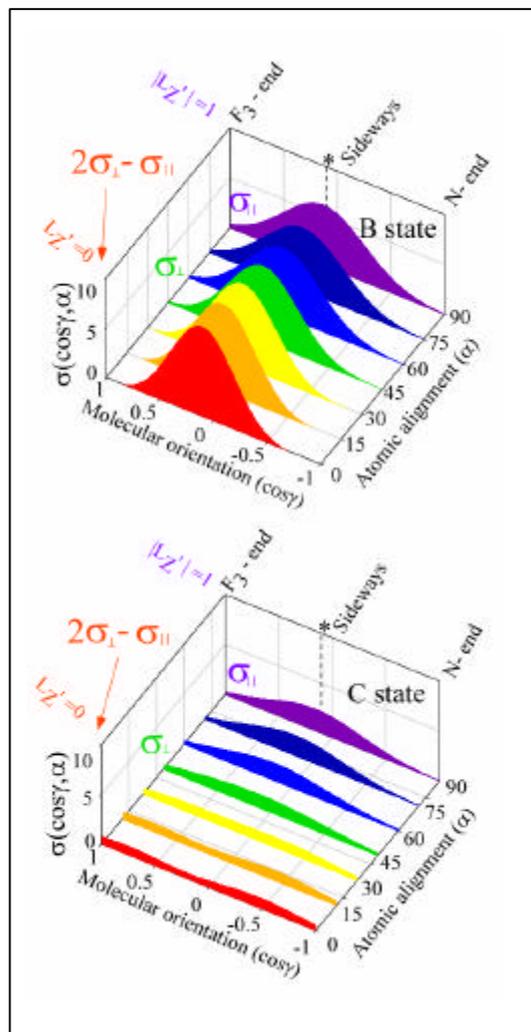


図2  $\text{NF}_3 + \text{Xe}^* ({}^3\text{P}_2, M_J=2)$  系の原子配列選別立体オパシティ関数