

2A09

配列 $N_2(A^3\Sigma_u^+)$ + 配向 $NO(X^2\Pi, \Omega = 1/2)$ 反応における多次元立体効果

(阪大院理) 大山 浩, 丸山 哲士

Multi-dimensional steric effect in the reaction of aligned $N_2(A^3\Sigma_u^+)$ + oriented $NO(X^2\Pi, \Omega = 1/2)$

(Osaka Univ.) Hiroshi Ohoyama, Satoshi Maruyama

[序] 反応系の自由度の増加に伴い、反応動力学過程にとって重要な自由度を反映した選択性は、統計的振る舞いの中に隠れてしまい、観測が困難となる。速度—速度ベクトル相関としての微分散乱断面積も等方的分布へ移行し、選択性の観測に有効でなくなると考えられる。他方、分子—分子系の衝突過程は、大自由度系でも常に分子の相対配向の組み合わせに依存した多次元的側面を持つと期待される。このため、ベクトル相関としての配向—配向相関は、複雑な多体系の研究においても選択性測定の有効な手法であると考えられる。このような見地から、大自由度系への動力学の展開を視野に入れて、今回、分子—分子系での配向—配向相関の測定を初めて試みた。

[実験] 放電励起で生成した $N_2(A^3\Sigma_u^+)$ を六極不均一磁場で状態選別し配列 $N_2(A^3\Sigma_u^+)$ 分子線とした。他方、 $NO(X^2\Pi, \Omega = 1/2)$ を六極不均一電場で状態選別し配向 $NO(X^2\Pi, \Omega = 1/2)$ 分子線とした。衝突座標系での $N_2(A^3\Sigma_u^+)$ の配列は磁場により、 $NO(X^2\Pi, \Omega = 1/2)$ の配向は電場により独立に制御した。代表的な 3 つの $N_2(A^3\Sigma_u^+)$ 配列配置 Θ (平行(0°)、斜め(45°)、垂直(90°))、3 つの $NO(X^2\Pi, \Omega = 1/2)$ 配向配置 Φ (N—端、O—端、ランダム) の計 9 つの相対配置の組み合わせにおいて (図 1 参照)、配列 $N_2(A^3\Sigma_u^+)$ と配向 $NO(X^2\Pi, \Omega = 1/2)$ を交差させ、生成した $NO(A^2\Sigma^+)$ からの発光を光子計数した。

[結果] **配向分布:** 配列 $N_2(A^3\Sigma_u^+)$ 分子線及び配向 $NO(X^2\Pi, \Omega = 1/2)$ 分子線の配向分布は、不均一磁(電)場内での軌跡シミュレーションにより求めた。得られた結果を図 2 に示す。

N₂ 配列依存性: 配向—配向相関の測定に先立ち、無配向 NO を用いた $N_2(A^3\Sigma_u^+)$ の配列依存性を測定した (図 3)。衝突座標系での配列磁場角依存性は、顕著な Rank4 依存性を持つことがわかる。配向分布関数をもとに求めた $N_2(A^3\Sigma_u^+)$ の立体オパシティ関数を図 4 に示す。 NO 配向で平均化した $N_2(A^3\Sigma_u^+)$ の配列依存性は配向角 $\theta_{VR} \sim 45^\circ$ において反応活性であることがわかる。この $N_2(A^3\Sigma_u^+)$ の配列依存性は、分子軌道 $N_2(2p\pi_g^*)$ の形状と良い相関を示すことから、 $NO(6\sigma) - N_2(2p\pi_g^*)$ の分子軌

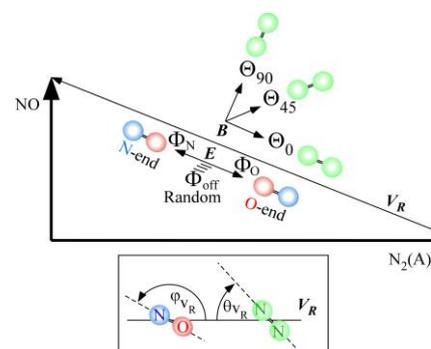


図 1 衝突座標系での $N_2(A^3\Sigma_u^+)$ 配列配置と $NO(X^2\Pi, \Omega = 1/2)$ 配向配置 Φ

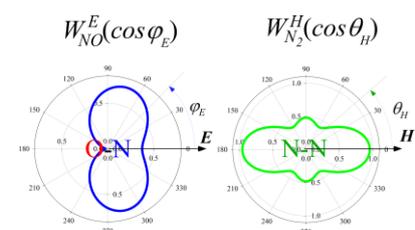


図 2 配列 $N_2(A^3\Sigma_u^+)$ 分子線及び配向 $NO(X^2\Pi, \Omega = 1/2)$ 分子線の配向分布

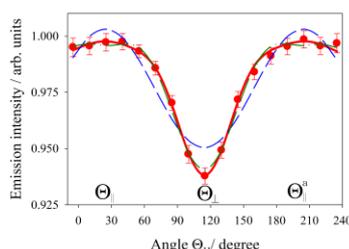


図 3 $NO(A^2\Sigma^+)$ 発光強度の $N_2(A^3\Sigma_u^+)$ 配列磁場角依存性

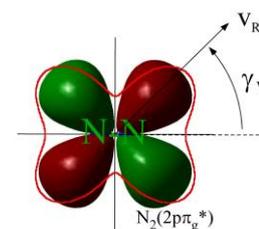


図 4 $N_2(A^3\Sigma_u^+)$ の立体オパシティ関数

道の重なりに支配される電子交換過程が重要であることが示唆される。

配向-配向相関 : 3つの $N_2(A^3\Sigma_u^+)$ 配列配置 Θ 、3つの $NO(X^2\Pi, \Omega = 1/2)$ 配向配置 Φ の計 9 つの相対配置の組み合わせにおける $NO(A^2\Sigma^+)$ 発光強度の測定結果を図 5 に示す。
 $NO(X^2\Pi, \Omega = 1/2)$ を配向させたことで、衝突座標系での $N_2(A^3\Sigma_u^+)$ 配列磁場角依存性の Rank4 依存性がより顕著になることがわかる。また、 $NO(X^2\Pi, \Omega = 1/2)$ の配向効果が小さいのに対して配列効果が顕著であることがわかる。さらに $NO(A^2\Sigma^+)$ の配列依存性が $N_2(A^3\Sigma_u^+)$ 配列により反転することがわかる。配列 $N_2(A^3\Sigma_u^+)$ 及び配向 $NO(X^2\Pi, \Omega = 1/2)$ の配向分布関数をもとに求めた多次元立体オパシティ関数を図 6 に示す。これより、下記の配向相関した反応性が見出された。(図 7 参照)

$NO(X) (\varphi_{v_R} \sim 90^\circ) \leftrightarrow N_2(A) (\theta_{v_R} \sim 45^\circ)$

$NO(X) (\varphi_{v_R} \sim 0^\circ \& 180^\circ) \leftrightarrow N_2(A) (\theta_{v_R} \sim 0^\circ \& 90^\circ)$

電子交換モデルとの比較 : $NO(A^2\Sigma^+)$ の生成には、(ET) $NO(6\sigma) - N_2(2p\pi_g^*)$ 、(BET) $NO(2\pi) - N_2(2p\pi_u)$ 間の電子移動が必要である。得られた配向-配向相関を軌道重なるの側面から考察した (図 8)。 $NO(6\sigma) - N_2(2p\pi_g^*)$ の分子軌道の重なり (ET) は、 $NO(6\sigma)$ が等方的分布であることから、 $N_2(A) (\theta_{v_R} \sim 45^\circ)$ で最大となり、 $N_2(A) (\theta_{v_R} \sim 0^\circ \& 90^\circ)$ では大きな衝突径数でのみ可能であると期待される。一方、上記の配置での $NO(2\pi) - N_2(2p\pi_u)$ の分子軌道の重なり (BET) は、実験で得られた配向相関と一致しない。図 8 の配置(1)(1')及び(2)(2')

は $NO(2\pi) - N_2(2p\pi_u)$ の分子軌道の重なるの観点からはそれぞれ同じ配置であるが、実験的には全く異なった反応性を示すことが分かる。このように、 $N_2(A^3\Sigma_u^+)$ のみに関する立体オパシティ関数 (図 4) では、 $NO(6\sigma) - N_2(2p\pi_g^*)$ の分子軌道の重なりに支配される電子交換過程により説明可能と思われていた結果が、配向-配向相関からは矛盾する結果となった。このように結合の組み換えのない比較的単純なエネルギー移動過程においても、静的なモデルによる反応予測が極めて困難であることが分かる。得られた配向-配向相関は、衝突座標系での分子の相対配置や衝突径数の違いがもたらす Franck-Condon 因子の緩和やエネルギー共鳴条件の改善などへの分子変形を伴う近距離での衝突ダイナミクスを反映したものと考えられる。

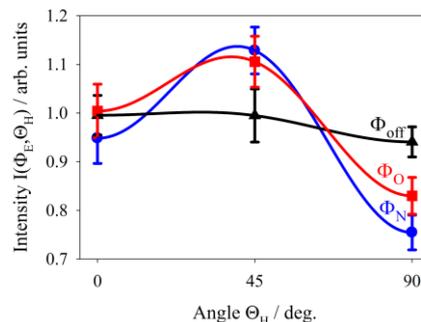


図 5 $NO(A^2\Sigma^+)$ 発光強度の相対配置依存性

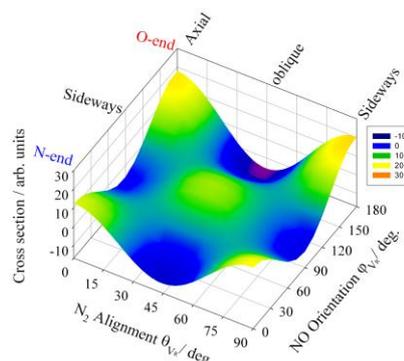


図 6 多次元立体オパシティ関数

Stereo Correlated Reactivity

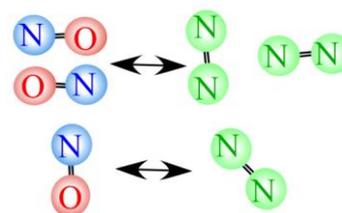


図 7 配向-配向相関

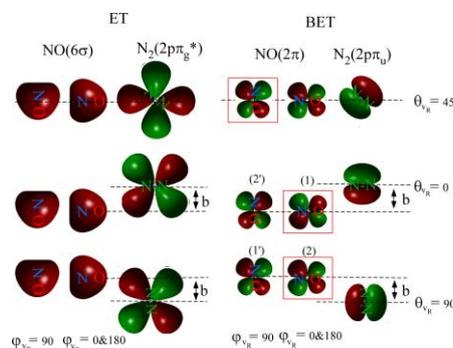


図 8 電子交換モデルと配向-配向相関の比較