

Rg*($^3P_2, M_J = 2$) + NF₃ 反応における多次元立体ダイナミクス

(大阪大院・理) ○松浦 裕介, 大山 浩, 松本 卓也

Multi-dimensional Stereo Dynamics in the Rg*($^3P_2, M_J = 2$) + NF₃ Reaction

(Osaka Univ.) ○Yusuke Matsuura, Hiroshi Ohoyama, Takuya Matsumoto

【序】 エキシマー生成反応 $\text{Kr}^*(^3P_2, M_J = 2) + \text{NF}_3 \rightarrow \text{KrF}^* + \text{NF}_2$ の反応断面積は、原子のイオン化エネルギーと分子の電子親和力をもとに銚打ち機構から予想される値よりも遥かに小さい。この点に着目し、銚打ち機構の電子移動ダイナミクスを解明し、相互作用下にある多原子分子における電子親和力の意味について考察することを目的として、立体効果の観点から研究を行った。

【実験】(1) 六極不均一電場法による配向 NF₃ 分子線と、六極不均一磁場法による配向 $\text{Kr}^*(^3P_2, M_J = 2)$ 原子線を衝突させ、分子配向および原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い、多次元立体オパシティ関数（反応断面積の分子配向および原子配向依存性）を決定した。

(2) 無配向 NF₃ 分子線と、 $\text{Kr}^*(^3P_2)$ 原子線を衝突させ、 KrF^* の発光を、衝突座標系で垂直偏光(I_{\perp})と平行偏光(I_{\parallel})に分け計数した。その際に、 $\text{Kr}^*(^3P_2)$ 及び KrF^* 発光の両方の飛行時間測定を行い、各偏光での速度選別反応断面積(σ_{\parallel} , σ_{\perp})を算出した。

【結果と考察】(1) 得られた多次元立体オパシティ関数を図 1 に示す。 M_L' は、衝突座標系における $\text{Kr}^*(^3P_2, M_J = 2)$ の磁気量子数である。 $M_L' = 0$ では側方のみで反応性がみられるのに対し、 $|M_L'| = 1$ では分子軸方向で反応性が高くなっていることが分かる。多次元立体オパシティ関数から、電子移動の立体選択性は、LUMO の空間形状とは直接関連しないことが分かった。多次元立体効果の結果を理解するため量子化学計算を行った。断熱電子親和力の計算により、NF₃ の平衡構造を保持した状態では、電子移動

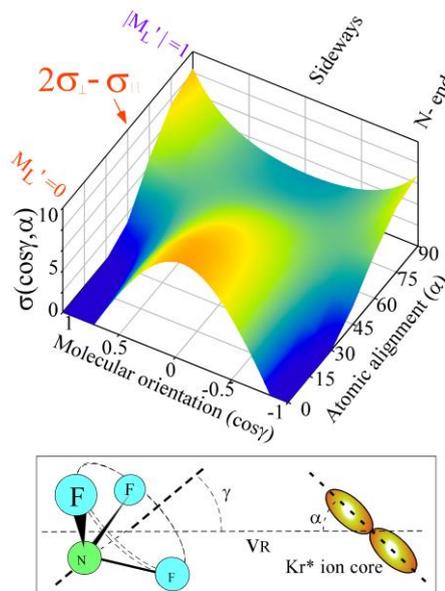


図 1 $\text{Kr}^*(^3P_2, M_J=2) + \text{NF}_3$ 反応の多次元立体オパシティ関数

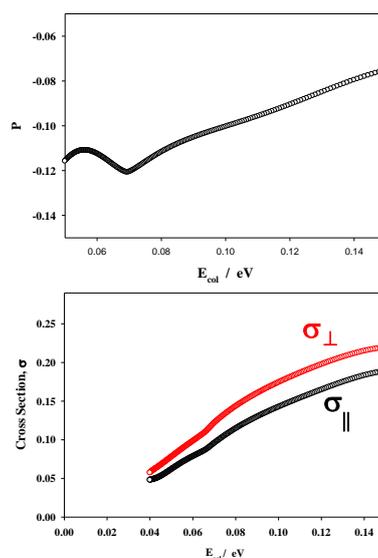


図 2 速度選別反応断面積(σ_{\perp} , σ_{\parallel})と偏光度(P)の衝突エネルギー依存性

が起こらないことが分かった。さらに、側方での反応性が高いということから、衝突による NF_3 の非対称構造変形が電子移動過程において重要な役割を果たすと期待される。これを確認するために、 NF_3 の構造の変化が電子親和力に与える影響についての量子化学計算を行った¹⁾。その結果、 NF_3 の分子構造の対称性がわずかに低下することによって電子親和力が著しく大きくなることが分かった。加えて、 C_s 対称構造の NF_3^- では、1つの N-F 結合が伸長し、負電荷が最近接な1つの F 原子に局在化し、分子間ポテンシャル曲面を大きく変化させることが分かった。すなわち、電子移動に

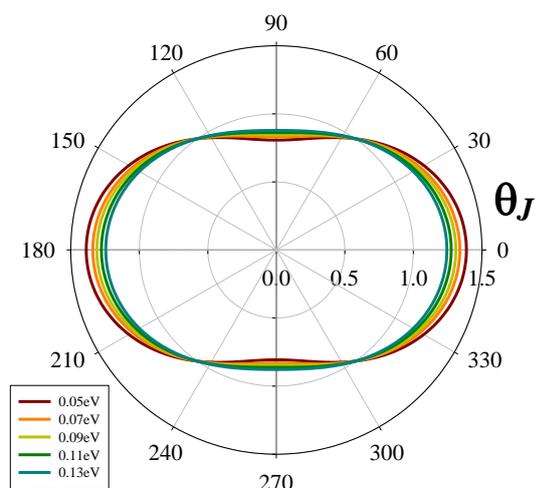


図3 KrF^* の回転角運動量 \mathbf{J} の衝突座標系での配列分布 $F(\theta_J)$

は、 $\text{Kr}^*(^3\text{P}_2)$ との相互作用による NF_3 分子の非対称構造変形が必要であり、それに伴う電子親和力の増大と分子間ポテンシャルの変化が重要であることが明らかになった。¹⁾

(2) 図2に示したように、速度選別反応断面積 (σ_{\parallel} , σ_{\perp}) は、いずれも、明確な閾値は示さずに並進エネルギーとともに増加した。これより、弱い斥力領域において小さい衝突径数で反応が起こっていることが予想される。また、衝突エネルギーが高くなるにつれて、偏光度 $P = (I_{\parallel} - I_{\perp}) / (I_{\parallel} + I_{\perp})$ の絶対値は小さくなった。偏光度から KrF^* の回転角運動量 \mathbf{J} の衝突座標系での配列分布 $F(\theta_J)$ を算出した。(図3) \mathbf{J} が、衝突軸に対して大きく平行に配列 ($\theta_J = 0: \mathbf{J} \parallel \mathbf{V}_R$) していることが分かった。この結果は Xe^* で得られた結果 ($\mathbf{J} \perp \mathbf{V}_R$) と反対であった。²⁾

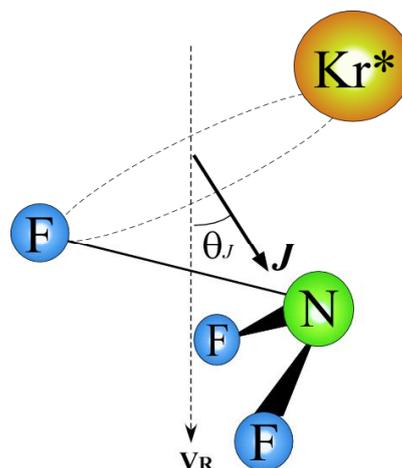


図4 衝突誘起電子移動モデルにおけるエキシマー配列の概念図

以上の結果から、 $\text{Kr}^*(^3\text{P}_2) + \text{NF}_3$ 系では、 $\text{Kr}^*(^3\text{P}_2)$ が NF_3 側方から近づくと初めに、N-F 結合が伸長し、その後、比較的近距离において電子移動が誘起されるため、衝突軸と垂直な向きに回転面を持つエキシマーが生成すると考えられる。(図4) これに対して、 $\text{Kr}^*(^3\text{P}_2)$ よりも原子半径の大きい $\text{Xe}^*(^3\text{P}_2)$ では、原子-分子間距離のより遠いところで電子移動が起こるため、衝突軸と平行な向きに回転面を持つエキシマーが生成すると考えられる。

【参考文献】

- 1) Y. Matsuura and H. Ohoyama, J. Phys. Chem. A, 115, p4583-4591 (2011)
- 2) H. Ohoyama, K. Yasuda, and T. Kasai, J. Phys. Chem. A, 113, p10641-10647 (2009)