

氏名	加藤立久 かとう たつ ひさ
学位の種類	理学博士
学位記番号	論理博第 870 号
学位授与の日付	昭和 59 年 7 月 23 日
学位授与の要件	学位規則第 5 条第 2 項該当
学位論文題目	State selected charge transfer reactions in the $BC^+ + Ar \rightleftharpoons BC + Ar^+$ systems: Comparison among $BC = H_2, O_2,$ and NO ($BC^+ + Ar \rightleftharpoons BC + Ar^+$ 系における状態を選別した電荷移動反応の研究: BC として H_2, O_2, NO を用いた時の比較)
論文調査委員	(主査) 教授 志田忠正 教授 波多野博行 教授 廣田 襄

論文内容の要旨

原子、分子の二分子的電荷移動反応の機構については従来、現象論的に「直接機構」と「複合体機構」があるとされてきたが詳細な分子論的解析はほとんどなされていなかった。本研究では H_2, O_2, NO 分子に Ar イオンを衝突させたときの電荷移動反応とその逆反応をとりあげ、反応機構を解明する目的で二原子分子イオンについてはその振動状態、また Ar イオンについては全電子角運動量を指定した上で両方向反応の相対的反応断面積を測定した。実験結果は反応ポテンシャル面によって解析し、その結果、「直接機構」、「複合体機構」の内容についての理解を得ることができた。

まず $H_2^+ + Ar \rightleftharpoons Ar^+ + H_2$ は「直接機構」で起ることが知られている系であるが、この系については始状態と終状態の ($Ar \cdots H_2$) 間距離が無限大でのエネルギー差 (ΔE) が小さく、また、フランク-コンドン因子 (FC 因子) が大きい内部状態 (H_2^+ は $\tilde{X}^2\Sigma_g^+, v=2$, Ar^+ は $^2P_{3/2}$) の反応において断面積が共鳴的に大きくなることを実験的に見出した。この結果は Rapp-Francis の取扱いを拡張したモデルによる計算でもよく再現されることが判った。反応が ($Ar \cdots H_2$) 間距離無限大での ΔE と FC 因子で支配される理由は、次の様に考えられる。 ($H_2 + Ar$)⁺ 系の始状態と終状態の 2 枚のポテンシャルは、 ($Ar \cdots H_2$) 間距離 (分子間距離) 無限大で H-H 核間距離方向 (分子振動方向) にもともと crossing をもち、大きな分子間距離で非交叉する。そのため、電荷移動はこの分子振動方向の avoided crossing を経由して大きな分子間距離で始まり、分子間距離方向の avoided crossing と無関係に直接、電子が長距離移動するためとして理解された。

次に $O_2^+ + Ar \rightleftharpoons Ar^+ + O_2$ については $O_2^+(\tilde{a}^4\Pi_u, v) + Ar$ から出発する反応は ΔE , FC 因子で支配される「直接機構」であるが、逆の $Ar^+(^2P_J) + O_2$ から出発する反応については J 依存性がないことが判った。この結果を説明するために $Ar^+(^2P_J) + O_2(\tilde{X}^3\Sigma_g^-)$ から生成する直線型複合体には二つの四重項の他に二つの二重項状態があり得ることに着目し、正方向の $O_2^+(\tilde{a}^4\Pi_u, v) + Ar \rightarrow$ は四重項ポテンシャル面上で進行するものの、逆方向の $Ar^+(^2P_J) + O_2(\tilde{X}^3\Sigma_g^-) \rightarrow$ については二重項ポテンシャル面上で進むものと

推論した。この逆反応は先ず $\text{Ar}^+(\text{}^2\text{P}_J) + \text{O}_2(\tilde{\text{X}}^3\Sigma_g^-)$ とエネルギー的に近接した別の二重項状態、 $\text{O}_2^+(\tilde{\text{A}}^2\Pi_u) + \text{Ar}$ が相互作用して反応系を安定化させ、その結果として終状態、 $\text{O}_2^+(\tilde{\text{X}}^3\Pi_g) + \text{Ar}$ と avoided crossing を起こし、この交叉点で非断熱的に電荷移動するものと考えた。このような遷移は $(\text{O}_2 \cdots \text{Ar})$ 間距離が小さくなったときに起るため、 $(\text{H}_2 + \text{Ar})^+$ 系のように ΔE と FC 因子とに関係づけて議論することは無意味の筈で、事実、上の逆反応は ΔE 、FC 因子と無関係で、従来からの「複合体機構」に対応するものと見做せる。

最後に $\text{NO}^+(\tilde{\text{a}}^3\Sigma^+, v) + \text{Ar} \rightleftharpoons \text{Ar}^+ + \text{NO}$ の正反応については実験およびモデル計算ともに大略は ΔE 、FC 因子で支配される「直接機構」を示唆するが詳細に検討すると正反応の一部および逆反応は $(\text{NO} \cdots \text{Ar})$ が垂直および直線状に配置した複合体を経由する機構も存在することを示している。この点を明らかにする目的で藤永の MIDI-4 基底関数 (GTO) を用いた ab initio MO 計算を行い、 $\text{NO}^+(\tilde{\text{a}}) + \text{Ar}$ に漸近する垂直型複体と、 Π 状態の平行型複体が形成されることを確かめることができた。結局、上のように 2 種類の複合体が生成することが $(\text{NO} + \text{Ar})^+$ 系の反応の特長を説明することが判った。

論文審査の結果の要旨

化学反応は一般に非常に多くの量子状態に熱的に分布した分子の間で統計的過程として進むのでその分子論的解析は容易でない。本論文は最近の化学反応研究の最先端である量子状態を指定した原子、分子間の反応を扱い、その機構を分子論的に解析したものである。

具体的には H_2 、 O_2 、 NO 分子に Ar イオンを衝突させたときに起る電荷移動反応とその逆反応をとり上げ、「しきい電子、二次イオン同時計数法」(通称 TESICO 法)を用いて二原子分子イオンについてはその振動量子数を、また Ar イオンについては全電子角運動量量子数を指定した上で上記の正逆反応の相対的断面積を測定し、その結果を衝突理論および分子軌道理論によって解析した。TESICO 法は反応系の原子、分子を光イオン化するに足る最小のエネルギーの光子で照射し、発生する親イオンを電場内で加速して一定の運動エネルギーを与えた上で反応相手の原子、分子と衝突させ、電荷移動反応で生成する二次イオンの内、親イオンと共に生じた運動エネルギーがゼロのしきい電子と同期した二次イオンのみを計数することで状態を選別した電荷移動反応の断面積を求める方法である。この方法は申請者が考案、製作し現在、世界的に見ても比肩するものが見当たらないものである。申請者はこの方法を用いて精力的に実験を行い、また理論的解析の方法を工夫し従来、現象論的に「直接機構」と「複合体機構」に分類されていた電荷移動反応の内容に分子論的解釈を与えた。具体的な知見はつぎの通りである。

- 1) $(\text{Ar} + \text{H}_2)^+$ 系での電荷移動は正逆両反応とも Ar と H_2 の距離が比較的大きい領域で電子の長距離移動によって完了する。このため Ar と H_2 の距離が大きいときのエネルギー差と、フランク-コンドン因子とで断面積を議論することが可能で、エネルギー差がゼロに近いとき共鳴的に断面積が大きくなる。この系は従来「直接機構」の典型例となっている。
- 2) $(\text{Ar} + \text{O}_2)^+$ 系では、四重項状態の $\text{O}_2^+(\tilde{\text{a}}^4\Pi_u)$ から出発する反応は $(\text{Ar} + \text{H}_2)^+$ 系と同様に「直接機構」で進むが、 Ar イオン ($\text{}^2\text{P}_J$) から出発する反応は二重項ポテンシャル面上で進み、始状態、終状態とは別の第三の二重項状態の影響を受けて $(\text{O}_2 \cdots \text{Ar})$ 間距離の小さな avoided crossing point

で非断熱的に電荷移動する。この反応は従来の「複合体機構」の一つの例となっている。

- 3) $(\text{Ar}+\text{NO})^+$ 系では、「直接機構」で反応が進むと並行して「複合体機構」による反応も起り、且つ複合体としては NO 分子に接近する Ar が NO の分子軸に平行か或は垂直かによって異なる複合体を経由した反応を起こす。

以上、本論文は状態選別化学反応を高度な実験方法により研究し、大胆なモデルで解析して反応の本質を把握することに成功したもので理学博士の学位を授与する価値のあるものと認める。

なお、主論文および参考論文に報告されている研究業績を中心としてこれに関連した研究分野について試問した結果、合格と認めた。