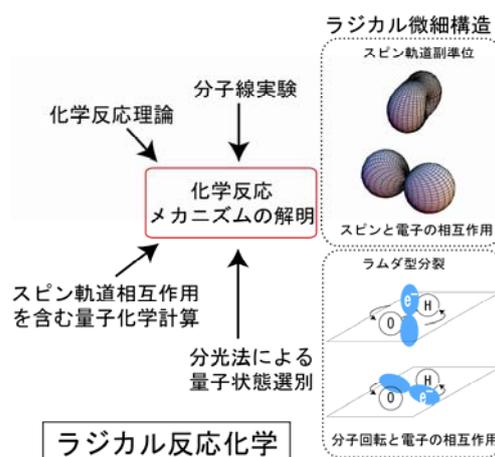


ディビジョン番号	1
ディビジョン名	物理化学

大項目	2. 化学反応ダイナミクス
中項目	2-3. 化学反応速度論
小項目	2-3-6. 開殻系分子衝突反応

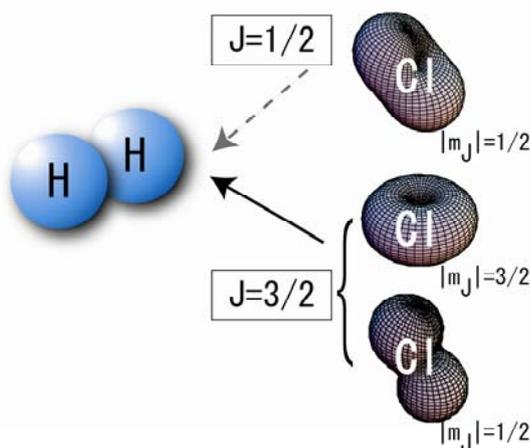
概要（200字以内）

化学反応の最重要活性種であるラジカル分子は、エネルギー準位の微細構造により開殻系分子に特有な反応性を示す。近年の分子線技術と量子状態選別手法の進展は、ラジカルの微細分裂した内部状態を分離した化学反応実験を可能とした。散乱実験と量子化学計算・化学反応理論の連携により、ラジカル反応機構の化学動力学的解明が進められている。現在の少数原子反応系の詳細な理解を、有機化学・材料科学へ展開することが期待される。



現状と最前線

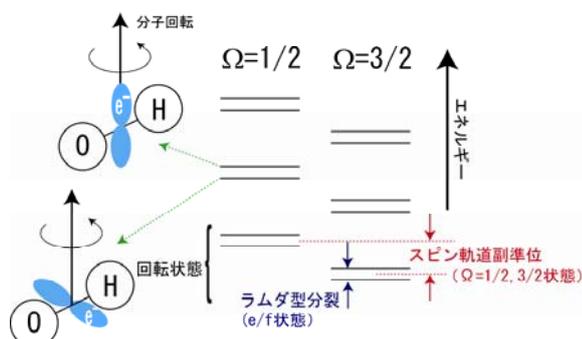
気相・凝縮相を問わず、化学反応の最も重要な活性種は開殻系電子構造を持つフリーラジカル種である。ラジカル種の化学活性の要因である不対電子は、その内部エネルギー準位構造に対して、スピン軌道相互作用に代表される特徴的な微細構造を付加する。不対電子の軌道角運動量とスピン角運動量に起因するエネルギー分裂の大きさは、一般に化学反応に伴う熱エネルギーと比較すると小さい。しかし、化学結合の形成・開裂を決定する電子分布は微細構造副準位



(図1)ハロゲン原子様 $2P_j$ 状態のスピン軌道副準位と化学反応

により異なり(図1)、また、断熱的反應過程を規定する反應ポテンシャルエネルギー曲面上で、各副準位は異なる電子状態に相関する。この結果として反応性・反応機構に開殻系分子特有の状態依存性がもたらされるが、反応速度定数によって化学反応を記述する速度論的考察では、ラジカル原子・分子の微細内部状態の立体的・動的な役割は温度平均され、詳細な反応機構は

未解決のまま残されている。分子同士の衝突・散乱過程として化学反応を理解する化学反応動力学研究の現在の主要テーマとして、ラジカル分子・原子の特異的反応性の定量化およびその反応機構の解明に向けた実験的・理論的研究が活発に行われつつある。



(図2) ヒドロキシラジカルの内部エネルギー構造と不対電子軌道

開設系分子衝突の動力学的研究は、反応中間体であるラジカル種を気相中に発

生させる実験技術とともに進展してきた。近年の分子線技術の発展に加えて、レーザー分光法を併用した状態選別検出を用いることで、生成物状態分布および散乱方向分布の測定が可能となり、偏光特性を利用したラジカル立体化学に関する動力学考察も行われている(図2)。ラジカル散乱実験で得られる測定量は、量子化学計算されたポテンシャルエネルギー曲面上での核運動を厳密に取り扱う化学反応理論との比較・検証を経て、詳細な反応機構の解明に用いられる。衝突エネルギー／反応物始状態／生成物終状態／散乱角度・速度／分子配向等を多重に分離した実測値と理論計算値との比較は、現在の計算精度の実証とともに、新しい化学反応理論の発展を促してきた。ラジカル原子のスピン軌道状態を選別した反応性散乱実験と、二分子衝突過程にスピン軌道相互作用を考慮した第一原理量子化学計算は、いずれもごく限られた簡単な反応系への適用にとどまっているが、これらの反応ダイナミクス研究は、分子線散乱実験、量子化学計算、動力学理論のそれぞれの要素において、当該項目に関する現在の最先端に位置する。

将来予測と方向性

5年後までに解決・実現が望まれる課題

- ・ 任意の単一量子状態を持つラジカル分子線の発生法が確立され、これを用いた反応性散乱実験により、各微細構造状態ごとの反応性と反応機構が定量的に解明される。
- ・ 少数原子系のラジカル反応過程が量子力学的に理解され、第一原理計算により現実系のラジカル反応の高精度理論予測が可能になる。
- ・ 電子軌道角運動量・電子スピンを空間的に規定するラジカル分子線源が開発され、これを用いた散乱実験が可能になる。

10年後までに解決・実現が望まれる課題

- ・ 有機ラジカル分子の化学反応研究に、少数原子系で得られた化学動力学的方法論が適用され、従来の有機反応論(有機電子論)と遷移状態理論に対する動力学的検証が行われる。
- ・ 有機合成化学・材料科学の分野に反応動力学的知見が導入される。

キーワード

フリーラジカル、不対電子、量子状態選別、微細構造、スピン軌道相互作用

(執筆者: 高口 博志)