

令和 3 年 5 月 25 日現在

機関番号：14401

研究種目：基盤研究(B) (特設分野研究)

研究期間：2017～2020

課題番号：17KT0008

研究課題名(和文) 反応の遷移状態における励起化学種を配向制御した立体効果の直接観測

研究課題名(英文) Direct observation for steric effect in chemical reaction by controlling molecular orientation of reactants

研究代表者

蔡 徳七 (CHE, DOCK-CHIL)

大阪大学・理学研究科・講師

研究者番号：20273732

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 14,100,000円

研究成果の概要(和文)：ハロタン分子を六極不均一電場で状態選別し光解離ダイナミクスを調べた。競争的に生成するBr及びCl原子の散乱分布を二次元画像処理法で検出した。その結果、Br原子は直接解離で生成しており、Cl原子は二つの生成経路が存在することが分かった。Cl原子生成の反応分岐比はBr原子に比べ約2倍大きいことが示された。これは従来の解離エネルギーや吸収スペクトルから予測される結果と異なっており、新しい解離機構を考慮する必要性を示唆するものである。一方で、配向状態を選別しレーザーの偏光ベクトルとの相関を調べることで、イソハロエタン分子の光励起における遷移双極子モーメントの方向を実験的に決定した。

研究成果の学術的意義や社会的意義

ハロタン分子の光解離の研究を実施し、競争的に生成するBr及びCl原子生成の反応機構を解明した。反応分岐比を測定したところ、Cl原子生成はBr原子に比べ反応分岐比が大きいことが明らかとなった。この結果は、結合エネルギーや分子の吸収スペクトルから予測される結果と全く異なり、新しい解離メカニズムの必要性を提案する結果であった。一方で、対象軸を持たない分子の遷移モーメントの方向を調べることは困難とされていた。今回、イソハロエタン分子の双極子モーメントとレーザーの偏光ベクトルのベクトル相関を調べることで分子が光を吸収する際の遷移双極子モーメントの方向を実験的に決定することに成功した。

研究成果の概要(英文)：Photodissociation dynamics of halothane molecule state-selected using a hexapolar was studied at 235 nm laser light. The scattering distribution of competitively formed Br and Cl atoms was determined by a two-dimensional imaging technique. As a result, it was found that the Br atom is formed by the direct dissociation, and the Cl atom has two formation pathways. It was found that the reaction branching ratio of Cl atom formation is about twice as large as that of Br atom. This is different from the results predicted from the conventional dissociation energy and absorption spectrum correlated atoms, and suggests that a new dissociation mechanism needs to be considered. On the other hand, the direction of the transition dipole moment in the photoexcitation of isohaloethane was experimentally determined by selecting the orientation state and examining the correlation with the polarization vector of the laser.

研究分野：反応物理化学

キーワード：配向状態選別 光解離 反応分岐比 ベクトル相関 ハロタン イソハロエタン

1. 研究開発当初の背景

(1) **遷移状態における励起化学種の構造制御**: 化学反応は始状態から遷移状態を経て終状態の生成物へ至る。図1に多様な反応分岐を示す反応経路を模式的に示した。ここで反応の**遷移状態における励起化学種の立体構造**は反応速度や生成物の反応分岐比を決定する最も重要な因子である。もし、**遷移状態における励起化学種の立体構造を制御した研究が実現**できれば、生成系へ至るポテンシャルエネルギー曲面を求め、反応分岐の発現機構を解明する上で重要な情報が得られるはずである。

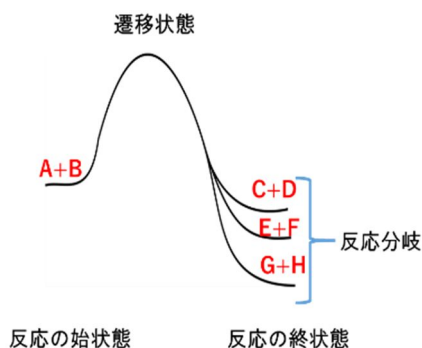


図1 . 反応経路

(2) **反応に關与する分子の配向制御**: 我々は、六極不均一電場を用いた分子の配向状態選別と化学反応の立体ダイナミクスに関する研究を系統的に行ってきた。配向可能な分子は対称コマ分子に限られていたが、最近、六極不均一電場内の分子双極子モーメントと電場の摂動によるStarkエネルギーの完全解を求めることに成功した。その結果、対称軸を持たない分子 (例えばキラル分子)の配向選別が可能となった。成果を基に、2-ブタノールや2-ブロモブタンといったキラル分子の配向状態選別と光解離の研究に成功した。[1] 配向した2-ブロモブタンの光解離実験の結果を図2に示す。[2] 分子が配向しているため上段のイメージ図は上下で非対称になっている。下段に示したTOFスペクトルは左右の強度が非対称となっている。Br原子には質量数79(破線)と81(点線)の同位体がほぼ同量存在するため見かけ上、三つのピークが観測されるが、各同位体の左右強度比は非対称となっており、キラル分子が配向していることを明確に示している。

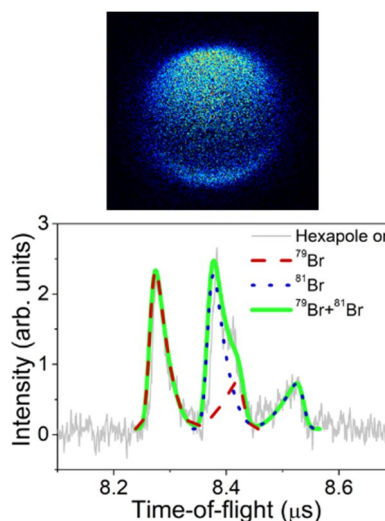


図2 配向制御した光解離

(3) **反応分岐の機構**: 二つのハロゲン原子を含む分子の光解離の反応はこれまで数例が報告されている。競争的に生成するハロゲン原子の反応分岐比は主として、吸収スペクトルから予測される結果とよく一致していた。[3] しかし、二重結合を含む分子やいくつかの光解離研究ではこの予測と異なった結果を示しており、詳細は未解明である。

2. 研究目的

本研究の目的は分子の配向状態を規定した条件下で化学反応を追跡し、反応分岐の機構を解明することである。本研究では2-ブロモ-2-クロロ-1,1,1-フルオロオロエタン (慣用名; ハロタン)分子の光解離に着目した。ハロタン分子の光解離では、Br原子及びCl原子が競争的に生成する。それぞれの生成物の散乱分布と生成分岐比を二次元画像処理法により測定し決定することで反応分岐の機構の解明を試みる。

3. 研究の方法

六極不均一電場を用いて分子の状態選別をしたのち、配向電場により分子の配向状態を実験室系に対して選別した。今回、新たに二次元画像処理法による生成物の散乱分布を計測するための計測装置を新たに作製した。実験装置を図3に示す。

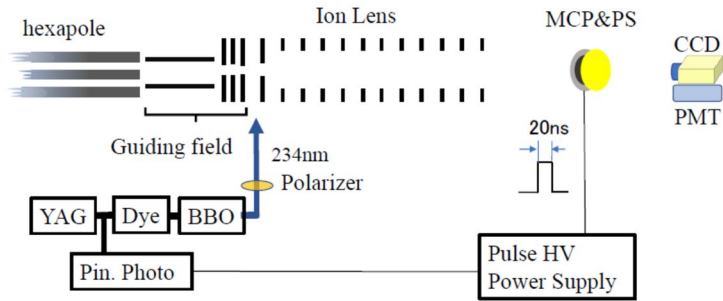


図3. 実験装置図

六極電場通過後に状態選別さ

れた分子は配向電場により分子の配向状態を選別する。配向電場はレーザー光によりイオン化されたイオンの加速電場にも用いる。レーザー光により光解離したBr及びCl原子はそれぞれ多光子イオン化法によりイオン化する。加速電場によりイオンを加速し、MCPで検出する。イオンの到達位置を下流に設置したCCDカメラによりモニターし生成物の散乱分布を決定した。イオン強度から生成物の反応分岐比を決定した。MCPは20nsの超高速パルス電場を用いることで特定の飛行時間を持つ成分のみをスライスし計測することで測定結果から散乱分布を実験的に直接決定することを可能にした。

4. 研究成果

(1) ハロタンの解離研究の結果[4]: 実験により得られたそれぞれの生成物のスライス型二次元画像イメージ図を図4に示す。Br原子は上下方向に偏った明確な分布を持ち、エネルギー分布はGaussina型であった。この結果はBr原子が解離ポテンシャルを通しての直接解離で生成していることを示している。一方で、Cl原子の散乱分布はBrの場合とまったく異なっており、エネルギー分布はBoltzmann型であった。更に、異方性パラメーター(β)は生成物のエネルギーに依存した。詳細に調べたところ、 β 値は2種類存在することが分かった。それぞれの β 値でのエネルギー分布を図中に示した。結果から、Cl原子生成は二つの反応経路が存在することが分かった。

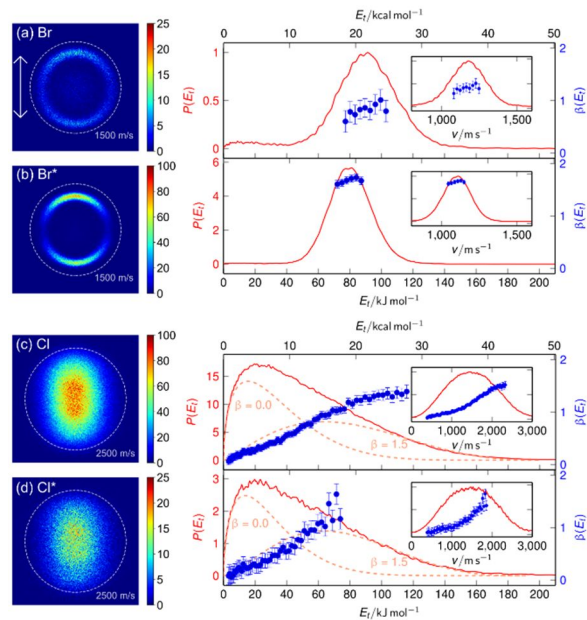


図4. 観測された生成物のイメージとエネルギー分布図

更に、Br原子とCl原子の反応分岐比を調べ

たところ、Cl原子がBrに比べ約2倍大きいことが分かった。既に測定された吸収スペクトルでは235nmでの分子の吸収はC-Brに相関があるが、これは今回の結果とまったく異なる。同時にC-Br結合はC-Cl結

合に比べ結合エネルギーが小さいため一般には、Br原子生成が有利であると予想されるが、本研究結果は、全く異なる結果を与えた。詳細な議論を進めるためには高度な理論計算を行う必要があり、現在、イタリアのペルージャ大学の研究チームとの共同研究を進めている。

(2) **反応機構**: 生成物の散乱分布測定からBr原子は励起分子からの直接解離であり、Cl原子生成には二つの生成経路が存在することが分かった。Cl原子生成は大きな β 値を持つ成分と等方散乱($\beta=0$)を示す成分が存在する。ここで大きな β を持つ成分はGaussian型のエネルギー分布を持つことから直接解離をしていると考えられる。一方、等方的な散乱を示す成分は長寿命の励起状態から生成し

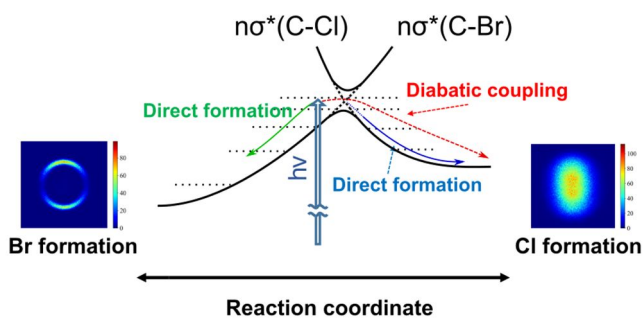


図5. ハロエタンの光解離機構

ていると考えられる。即ち、非断熱遷移から生成していると考えられる。反応機構を図5に示した。

本研究結果から、ハロエタン分子は光を吸収した後、遷移状態におけるポテンシャルエネルギー曲面の交差を考慮する必要があり、それが生成物の反応分岐比に影響していることが示された。これは従来考えられている吸収スペクトルからの分岐比の予測だけでは反応機構を正確に説明することができず、新しい反応ダイナミクスを考慮する必要性を提案するものである。

(3) **分子配向依存性の研究**: 六極不均一電場を用いてハロエタン分子の配向状態を選別したのち光解離の研究を実施した。しかし、優位な分子配向依存性は見いだせなかった。これは分子の双極子モーメントの方向とC-Br軸がほぼ垂直であるためであると考えられる。この結果は、理論計算により求めた分子の構造とよく一致する。

(4) **イソハロエタン分子の光解離研究**: 分子の配向状態を選別した光解離の研究を実施するために我々は1-ブromo-2-クロロ-1,1,2-フルオロオロエタン (慣用名; イソハロエタン)の光解離の研究を行った。理論計算により求めたイソハロエタン分子の双極子モーメントの方向はC-BrあるいはC-Cl軸に対してそれぞれ、65および114°であった。イソハロエタンの無配向状態の結果と配向した場合に得られたイメージを図6に示す。無秩序配向の場合(左)、上下で同じ強度の信号が得られているが、配向した場合(右)、下部の信号強度が強く観測されており分子が配向していることを示している。生成物の飛行時間(TOF)スペクトルを測定した結果を図7に示す。4つのピークが現れているが、これは ^{79}Br と ^{81}Br によるものである。無秩序配向の場合、早い成分と遅い成分の強度はほぼ等しいが、配向状態を選別した場合、早い成分が大きくなっている。これは分子が配向している場合に見られる効果であり、分子の配向状態選別が実現していることを明確に示すものである。

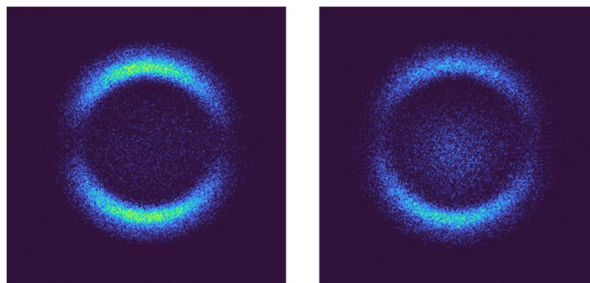


図6. 無秩序配向(左)と配向状態選別(右)した場合のイメージング測定画像

(4) 分子の双極子モーメントレーザー電場ベクトルのベクトル相関: 分子の配向状態を選別した条件下で、分子の双極子モーメントとレーザー電場ベクトルとの相関を調べた。結果を図7に示す。すべてのベクトル相関の結果はレーザーの偏光方向が分子の双極子モーメントに対して垂直(0°)の場合最も小さな信号強度を与え、平行(90°)の場合最も大きな信号強度を与える。この結果は、イソハロタン分子の遷移双極子モーメントは分子の双極子モーメントに対して平行であることを示している。

通常、対称性を持たない複雑な構造を持つイソハロタン分子の遷移双極子モーメントの方向を実験的に決めておくことは困難とされている。分子の配向状態を規定し、レーザー電場ベクトルとの相関を調べる手法は、分子を励起する際の遷移双極子モーメントの方向を実験的に決定する上で極めて有効であることが本研究により示された。

引用文献

- [1] “Vectorial Imaging of the Photodissociation of 2-Bromobutane Oriented via Hexapole State Selection”. M. Nakamura, F. Palazzetti, P.-Y. Tsai, S.-J. Yang, K.-C. Lin, T. Kasai, D.-C. Che, A. Lombardi, V. Aquilanti, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 21, 14164-14172, (2019); “Stereodynamic Imaging of Bromine Atomic Photofragments Eliminated from 1-Bromo-2-methylbutane Oriented via Hexapole State Selector”, M. Nakamura, H.-P. Chang, K.-C. Lin, T. Kasai, D.-C. Che, F. Palazzetti and V. Aquilanti, *J. Phys. Chem. A* 123, 6635-6644, (2019).
- [2] “Hexapole-Oriented Asymmetric-Top Molecules and Their Stereodirectional Photodissociation” Masaaki Nakamura, Shiun-Jr. Yang, Po-Yu Tsai, Toshio Kasai, King-Chuen Lin, Dock-Chil Che, Andrea Lombardi, Federico Palazzetti, Vincenzo Aquilanti *J. Phys. Chem. A* 21, 14164 (2016).
- [3] “The electronic state-selective photodissociation of CH₂BrI at 248, 210, and 193 nm”. Butler, L. J.; Hints, E. J.; Shane, S. F.; Lee, Y.-T. *J. Chem. Phys.*, 86, 2051-2074, (1987).
- [4] “UV Photodissociation of Halothane in a Focused Molecular Beam: Space-Speed Slice Imaging of Competitive Bond Breaking into Spin-Orbit-Selected Chlorine and Bromine Atoms” Dock-Chil Che, Masaaki Nakamura, Hsiu-Pu Chang, King-Chuen Lin, Toshio Kasai, Vincenzo Aquilanti, and Federico Palazzetti, *J. Phys. Chem. A* 124, 26, 5288–5296 (2020).

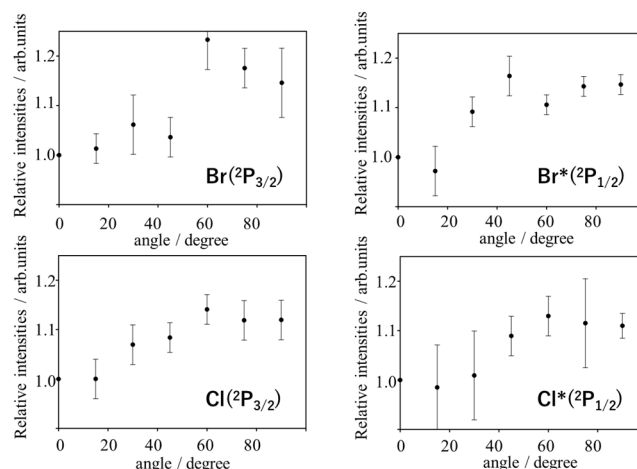


図 6. 各生成物における分子の双極子モーメントとレーザー電場ベクトルとのベクトル相関図

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計8件（うち査読付論文 8件/うち国際共著 7件/うちオープンアクセス 7件）

1. 著者名 Dock-Chil Che, Masaaki Nakamura, Hsiu-Pu Chang, King-Chuen Lin, Toshio Kasai, Vincenzo Aquilanti, and Federico Palazzetti	4. 巻 124
2. 論文標題 UV Photodissociation of Halothane in a Focused Molecular Beam: Space-Speed Slice Imaging of Competitive Bond Breaking into Spin-Orbit-Selected Chlorine and Bromine Atoms	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 J. Phys. Chem. A	6. 最初と最後の頁 5288 ~ 5296
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acs.jpca.0c02800	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている (また、その予定である)	国際共著 該当する
1. 著者名 Nakamura Masaaki, Chang Hsiu-Pu, Lin King-Chuen, Kasai Toshio, Che Dock-Chil, Palazzetti Federico, Aquilanti Vincenzo	4. 巻 123
2. 論文標題 Stereodynamic Imaging of Bromine Atomic Photofragments Eliminated from 1-Bromo-2-methylbutane Oriented via Hexapole State Selector	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 The Journal of Physical Chemistry A	6. 最初と最後の頁 6635 ~ 6644
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acs.jpca.9b04048	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている (また、その予定である)	国際共著 該当する
1. 著者名 Nakamura Masaaki, Palazzetti Federico, Tsai Po-Yu, Yang Shiun-Jr, Lin King-Chuen, Kasai Toshio, Che Dock-Chil, Lombardi Andrea, Aquilanti Vincenzo	4. 巻 21
2. 論文標題 Vectorial imaging of the photodissociation of 2-bromobutane oriented via hexapolar state selection	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 Physical Chemistry Chemical Physics	6. 最初と最後の頁 14164 ~ 14172
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1039/c8cp04270e	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている (また、その予定である)	国際共著 該当する
1. 著者名 Toshio Kasai, Dock-Chil Che, Po-Yu Tsai, Masaaki Nakamura, Balaganesh Muthiah, King-Chuen Lin	4. 巻 29
2. 論文標題 Roaming and chaotic behaviors in collisional and photo-initiated beam reactions: A role of nearby network dynamics in quantum/classical world	5. 発行年 2018年
3. 雑誌名 Rendiconti Lincei. Scienze Fisiche e Naturali	6. 最初と最後の頁 219-232
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1007/s12210-018-0709-4	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている (また、その予定である)	国際共著 該当する

1. 著者名 Reiko Murakami, Hitomi Hokonohara, Dock-Chil Che, Tomoji Kawai, Takuya Matsumoto, Masahiro Ishiura	4. 巻 23
2. 論文標題 Atomic force microscopy analysis of SasA- KaiC complex formation involved in information transfer from the KaiABC clock machinery to the output pathway in cyanobacteria	5. 発行年 2018年
3. 雑誌名 Genes Cells.	6. 最初と最後の頁 294-306
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1111/gtc.12574	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている (また、その予定である)	国際共著 該当する

1. 著者名 Nakamura Masaaki, Yang Shiun-Jr, Lin King-Chuen, Kasai Toshio, Che Dock-Chil, Lombardi Andrea, Palazzetti Federico, Aquilanti Vincenzo	4. 巻 147
2. 論文標題 Stereodirectional images of molecules oriented by a variable-voltage hexapolar field: Fragmentation channels of 2-bromobutane electronically excited at two photolysis wavelengths	5. 発行年 2017年
3. 雑誌名 The Journal of Chemical Physics	6. 最初と最後の頁 013917 ~ 013917
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1063/1.4981025	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている (また、その予定である)	国際共著 該当する

1. 著者名 Palazzetti Federico, Lombardi Andrea, Nakamura Masaaki, Yang Shiun-Jr., Kasai Toshio, Lin King-Chuen, Tsai Po-Yu, Che Dock-Chil	4. 巻 1790
2. 論文標題 Rotational state-selection and alignment of chiral molecules by electrostatic hexapoles	5. 発行年 2017年
3. 雑誌名 AIP Conference Proceedings	6. 最初と最後の頁 20019
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1063/1.4968645	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Paul K. P, Che D. C., Hiroyuki K., Araki K., Matsumoto T	4. 巻 7
2. 論文標題 Adsorption characteristics of Cytochrome c/DNA complex Langmuir molecular assemblies at the air; water interface: a surface area-normalized isotherm study	5. 発行年 2017年
3. 雑誌名 RSC Advances	6. 最初と最後の頁 37755-37764
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1039/C7RA05118B	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている (また、その予定である)	国際共著 該当する

〔学会発表〕 計5件（うち招待講演 0件 / うち国際学会 3件）

1. 発表者名 Che, D.-C., Nakamura, M, K.-C. Lin, T. Kasai, K.-C. Lin, F. Palazzetti, V. Aquilanti
2. 発表標題 Photodissociation dynamics of oriented halot hane
3. 学会等名 反応討論会2019（国際学会）
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 蔡 徳七, 中村 雅明, 笠井 俊夫, K.-C. Lin, F. Palazzetti, V. Aquilanti
2. 発表標題 ハロタンの光解離によるBr及びCl原子生成の反応分岐機構の解明
3. 学会等名 応用物理学会2019
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 蔡 徳七, 中村 雅明, 笠井 俊夫, Lin King-Chuen
2. 発表標題 配向状態を選別したハロタン分子の光解離ダイナミクス
3. 学会等名 第12回分子科学討論会2018福岡
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 CHE Dock-Chil, NAKAMURA Masaaki, KASAI Toshio, LIN King-Chuen
2. 発表標題 Photodissociation dynamics of oriented halothane using hexapole electric field
3. 学会等名 第34回化学反応討論会（国際学会）
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 NAKAMURA Masaaki, CHANG Hsiu-Pu, LIN King-Chuen, KASAI Toshio, CHE Dock-Chil, LOMBARDI Andrea, PALAZZETTI Federico, AQUILANTI Vincenz
2. 発表標題 Photodissociation dynamics of spatially-oriented asymmetric top molecules
3. 学会等名 第34回化学反応討論会 (国際学会)
4. 発表年 2018年

〔図書〕 計1件

1. 著者名 Palazzetti Federico, Lombardi Andrea, Nakamura Masaaki, Tsai Po-Yu, Che Dock-Chil, Toshio Kasai, Ling-Chuen Lin, and Vincenzo Aquilanti	4. 発行年 2021年
2. 出版社 Rendiconti Accademia Nazionale delle Scienze detta dei XL	5. 総ページ数 6
3. 書名 Space-and-Slice Imaging of Molecular Photodissociation; Stereodirectionality and Chirality	

〔産業財産権〕

〔その他〕

-

6. 研究組織

氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考

7. 科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕 計0件

8. 本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

共同研究相手国	相手方研究機関			
イタリア	ペルージャ大学			
その他の国・地域 (台湾)	台湾大学	原子分子科学研究所		