

機関番号：14401
 研究種目：基盤研究 (B)
 研究期間：2008～2010
 課題番号：20350006
 研究課題名 (和文)「遷移状態を配向制御した化学反応による立体効果の直接観測と発現機構の解明」
 研究課題名 (英文) “Direct observation of the steric effect in chemical reactions by controlling the orientation at transition state”
 研究代表者
 笠井 俊夫 (KASAI TOSHIO)
 大阪大学・名誉教授
 研究者番号：20152613

研究成果の概要 (和文)：配向制御した OH と無配向の HBr の交差分子線反応における立体効果の直接観測を行いその発現機構の解明を行った。その結果、OH の O 端では HBr から H 原子を引き抜く反応機構で反応が優位に進み、また H 端衝突では HBr の H 原子が OH へ転移し併走する反応機構で反応が進むことが解明できた。また、偏光レーザーによる CO(a)分子のアライメントを行うことに成功し、新たな遷移状態の配向制御への道を切り開いた。

研究成果の概要 (英文)：Direct observation of the steric effect in the OH + HBr chemical reaction was made by controlling the OH radical orientation in order to clarify mechanisms for stereo-anisotropy. We find that the HBr collision at the O-end of OH radical is more favorable than that at the H-end. The theoretical analysis suggested that there are at least two mechanisms play roles to give the observed steric effect. One is the H atom abstraction at the O-end of OH and another is the H atom migration at the H-end of OH. Alignment of CO(a) was performed using a linearly polarized laser at 206 nm. This success will allow us to control molecular orientation at transition state in a novel way.

交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2008 年度	9,800,000	2,940,000	12,740,000
2009 年度	2,300,000	690,000	2,990,000
2010 年度	3,000,000	900,000	3,900,000
総計	15,100,000	4,530,000	19,630,000

研究分野：化学

科研費の分科・細目：基礎科学・物理化学

キーワード：化学反応、立体ダイナミクス、分子配向

1. 研究開始当初の背景

化学反応は反応系から遷移状態を経て生成系へと至る。したがって反応遷移状態は、における化学種の構造や内部状態分布は反応速度と反応分岐に決定的な影響を及ぼす。例えば $\text{H}_2 + \text{I}_2 \rightarrow 2\text{HI}$ 反応の遷移状態は4原子が四辺形の構造をとると考えられている。であれば衝突時の相対配向が反応性を左右することは容易に予測できる。もし遷移状態における衝突錯合体の幾何構造や内部状態分布を制御した研究が可能となれば、反応速度や反応分岐の発現機構を解明することが可

能である。しかし現在に至るまで4原子反応系反応において、遷移状態の構造を制御し、反応性について実験検証した例はない。

我々は長年 A+BC 型 3 原子系の化学反応における立体効果の影響について明らかにしてきた。理論計算の目覚ましい発展により AB+CD 型 4 原子系の立体反応ダイナミクスの理論および実験研究が可能となってきた。本研究では、4 原子系の立体反応ダイナミクスの実験研究に挑戦し、遷移状態の配向を制御することで反応速度と反応分岐の発現機構の解明を目指した。

2. 研究の目的

本研究では、反応分子の配向状態を六極電場により制御したうえで反応を開始することで、遷移状態における衝突錯合体の構造を規定して化学反応を調べることが目的である。OH+HBr→Br+H₂O 反応を取り上げる。

OH ラジカルは、大気反応における OH 連鎖反応など、環境問題においてもきわめて重要な役割を果たす。OH ラジカルは開殻系に特有の異方的な不対電子空間分布を有しており、化学反応において顕著な立体選択性が期待できる。しかし現在まで OH ラジカル反応の立体効果に関する実験研究の報告はない。本研究では分子の配向状態を制御して反応を開始させることで反応分岐比や反応速度がどのように変化するかを定量的に求め、立体効果の発現機構について解明することを目的としている。

3. 研究の方法

本研究で用いた実験装置図を図 1 に示す。

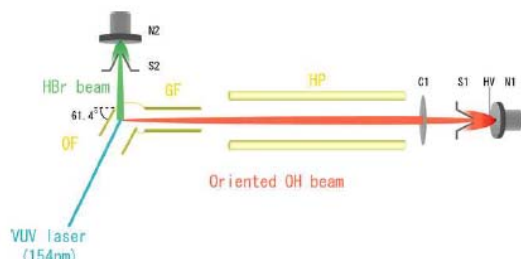


図 1 実験装置図

He シードした H₂O を直流放電法で OH ラジカルを高密度に発生させ、六極電場を用いて OH ラジカルを単一量子状態を選択し反応交点に収束させた。反応交点に設置した均一電場で OH ラジカルを配向状態を制御した。OH ラジカルには Λ -二重項が存在するため配向制御には 8 kV/cm 以上の配向電圧が必要であった。OH ラジカルビーム強度の六極電場印加電圧依存性を図 2 a) に示す。また、状態選択された OH の配向分布関数を図 2 b) に示す。OH+HBr 反応の立体効果の観測は、

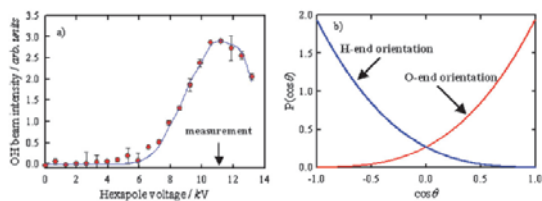


図 2 a) OH ラジカルの集束曲線
b) 配向分布関数

無秩序な HBr と配向制御した OH を衝突させ、反応で生成し Br 原子を VUV-LIF 法により検出することで行った。

4. 研究成果

六極電場法を用い OH の単一量子状態ラジカルビームを発生させ、OH+HBr 反応における OH ラジカルの配向状態依存性を求めた。表 1 に、OH ラジカルの O 端、H 端及び無秩序配向の衝突反応で得られた反応断面積を示す。その結果、無秩序配向衝突を基準に O 端衝突は反応性が高く、H 端衝突は反応性に乏しいことが明らかとなった。

表 1 OH+HBr 反応の分子配向依存性

OH 配向状態	反応断面積
O-端	2.2 ± 0.8
無秩序配向	1.0
H-端	0.7 ± 0.5

実験で得られた立体効果を剛体球モデルで解析し、反応が起こり得る衝突角 (cone of reaction) を求めた結果 117° となった。図 3 a) に見られるように O 原子端で反応している。

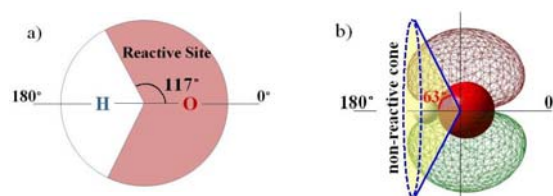


図 3 a) 剛体球モデルで得た反応確率 b) OH ラジカルの分子軌道

OH ラジカルの不対電子密度を理論計算により求めた結果、図 3 b) に示すように O 原子に局在しており、今回の実験結果とよい一致を示し、OH ラジカルの π 電子が反応性に富むことを示唆している。

つぎに、Legendre 多項式を用いて表 1 の結果から立体オパシティー関数を求めた。(図 4)

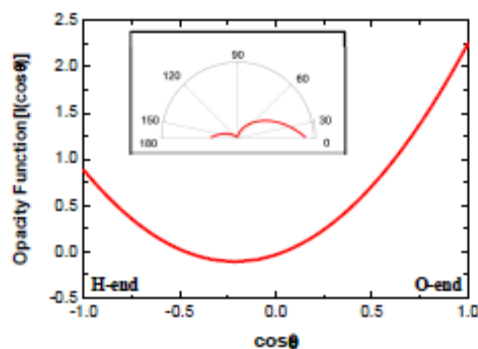


図 4 反応の立体オパシティー関数

その結果、OH の O 端衝突が最も反応性に富むことがわかる。同時に H 端衝突も反応性を有し、OH の側面衝突は反応性に欠けること

が明らかとなった。

図5に Wormer らの理論計算により得られた OH+HBr 反応で予想される OH-HBr 衝突策剛体の二つの安定な構造を示す。(J. Chem. Phys., vol. 122, 244325, (2005))

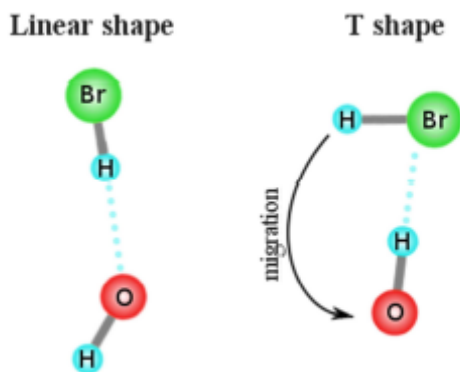


図5 OH-HBr 衝突錯合体の二つの安定構造

図に示されるように反応の中間状態における錯合体のひとつは直線構造 (Linear shape) で、これは HBr が O 端衝突の際にとると考えられ、OH による H 原子の剥ぎ取り反応機構と見ることが出来る。一方 T 型の安定構造 (T-shape) は、HBr の H 端衝突の場合に取る安定構造であると期待される。その際、HBr の水素原子は OH ラジカルの O 端に転移 (migration) を起こし、H₂O 分子を生成すると考えるのが適切である。

以上、理論計算により予想される反応の中間状態の衝突錯合体の二つの安定構造と本研究で得られた立体効果の特徴とは良い一致している。このように OH ラジカルの配向状態を制御した OH+HBr→Br+H₂O 反応における立体効果の直接観測から、その立体効果の発現機構を詳細に解明することができた。

さて、OH+HBr→Br+H₂O 反応において OH ラジカルの配向制御のみならず HBr 分子の配向状態も制御して反応機構を解明することが望ましい。我々は OH ラジカルの配向制御と同時に、偏光レーザーにより HBr 分子のアライメント状態を制御し反応機構をより詳細に解明する研究を進めた。しかしながら HBr の吸光度が非常に小さいため、先ず、吸光度の比較的大きい準安定励起一酸化炭素 CO(a) を用いてアライメント制御実験を行った。実験装置の概略を図6に示す。

本アライメント制御実験では、CO 分子線軸方向にアライメント励起光を照射することによって高密度の CO(a³Π, Ω=1, J=1) 分子線を得られるようにした。まず偏光レーザーによる分子線の偏光特性を調べるために、probe 光として 280nm のレーザー光を照射し、CO(a³Π, Ω=1, J=1)→CO(b)→CO⁺の遷移

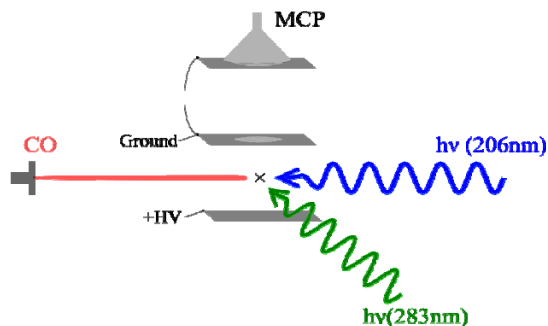


図6 CO(a)分子線のアライメント制御装置図

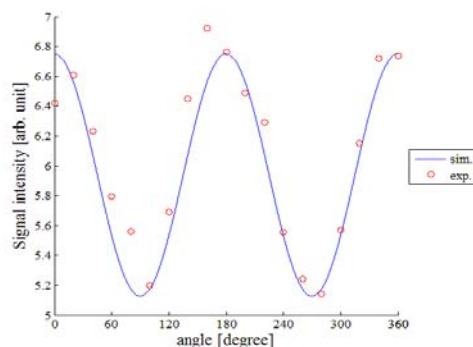


図7 CO(a)分子線の偏光特性

を通して CO イオンを生成し検出した。Probe 光の偏光方向を変化させることで得られた CO イオン生成の励起レーザー偏光角依存性の結果を図7に示す。

Probe 光の偏光角を変化させることで CO イオンの生成量が規則的に大きく変化していることがわかる。図中の青の曲線は理論計算から得られる CO(a) 経由のイオン生成の励起レーザー偏光角依存性の予想値である。両者はよく一致している。この結果から CO(a) 生成は垂直遷移であることがわかる。分子が核スピンを有している場合、通常は分子の回転と核スピンとのカップリングにより偏光依存性が小さくなるが、CO 分子は核スピンのゼロであるため、偏光レーザーによる分子励起はレーザーの偏光方向だけに依存するので解析が容易である。更に、CO(a) 生成は準安定励起状態であり、通常は光学禁制の遷移であるが幸い隣接する CO (A¹Π) 状態を経て生成するため、高強度レーザー光を必要としないという利点がある。現在、六極電場を用いて配向した OH ラジカルと、偏光レーザー励起によりアライメント状態を制御した CO(a³Π, Ω=1, J=1) 分子の反応により生成する、励起 OH(A) 生成物の二重配向依存性の実験研究を継続している。

5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者に

は下線)

[雑誌論文] (計 18 件)

- ① P.-Y. Tsai, D.-C. Che, M. Nakamura, K.-C. Kin, T. Kasai
“Orientation dependence for Br formation in the reaction of oriented OH radical with HBr molecule” *Phys. Chem. Chem. Phys.*, vol. 13, p1419-1423, (2011). (査読有)
- ② P.-Y. Tsai, D.-C. Che, M. Nakamura, K.-C. Lin, T. Kasai
“Orientation dependence in the four-atom reaction of OH + HBr using the single-state oriented OH radical beam” *Phys. Chem. Chem. Phys.*, (Communications) vol. 12, p2532-2534, (2010). (査読有)
- ③ D.-C. Che, F. Palazzetti, Y. Okuno, V. Aquilanti, T. Kasai
“Electrostatic Hexapole State-Selection of the Asymmetric-Top Molecule Propylene Oxide” *J. Phys. Chem. A*, vol. 114, p3280-3286 (2010). (査読有)
- ④ V. Aquilanti, K. C. Mundim, M. Elango, S. Kleijn, T. Kasai,
“Temperature dependence of chemical and biophysical rate processes: Phenomenological approach to deviations from Arrhenius law” *Chem. Phys. Lett.*, vol. 498 p209-213, (2010). (査読有)
- ⑤ 笠井俊夫
「配向分子線と化学反応」、629-634, *J. Vacuum Sci. Jpn*, No.11, p55-59, (2010) 小特集 (査読有)
- ⑥ 橋之口道宏, 角本雄一, 戸出真由美, James Harries, 岡田美智雄, 寺岡有殿, 笠井俊夫,
“TiAl 表面酸化のシンクロトロン放射光を用いた光電子分光研究”,
電気学会誌 C, **130**, p1723-1729 (2010). (査読有)
- ⑦ M. Okada and T. Kasai,
“Molecular Orientation Effects in Gas-Surface Dynamical Processes”,
Euro. Phys. J. B, vol. **75**, p71-79 (2010). (査読有)
- ⑧ H. Ito, M. Okada, D. Yamazaki, and T. Kasai,
“Steric effects in the scattering of oriented CH₃Cl molecular beam from a Si(111) surface”,
J. Phys. Chem. A, vol. **114**, p3080-3086 (2010). (査読有)
- ⑨ H. Ohoyama, R. Oda, T. Kasai
“Multi-Dimensional Steric Effect for the XeBr* (B, C) Formation in the Oriented Xe* (³P₂, M_J = 2) + Oriented CF₃Br Reaction”
J. Chem. Phys., vol. 132, p234316-(1-8) (2010). (査読有)
- ⑩ H. Ohoyama, T. Kasai
“Multi-dimensional Steric Effect for the XeI* (B) Formation in the Oriented Xe* (³P₂, M_J = 2) + Oriented CH₃I Reaction”
Phys. Chem. Chem. Phys. vol. 12, p6949-6954, (2010). (査読有)
- ⑪ P. Casavecchia, F. Vecchiocattivi, R. W. Anderson, T. Kasai
“His Arrows and His Targets: A Tribute to Vincenzo Aquilanti”
J. Phys. Chem. A Enzo Special Issue, vol. 113, p14181-14183, (2009)
- ⑫ D.-C. Che, A. Doi, Y. Yamamoto, Y. Okuno, T. Kasai
“Collision energy dependence for the Br formation in the reaction of OD + HBr”
Phys. Scr., vol. 80, p048110-048114, (2009) (査読有)
- ⑬ K. Moritani, M. Okada, Y. Teraoka, A. Yoshigoe, and T. Kasai,
“Kinetics of Oxygen Adsorption and Initial Oxidation on Cu(110) by Hyperthermal Oxygen Molecular Beams”,
J. Phys. Chem. A, **113**, p15217-15220 (2009). (査読有)
- ⑭ T. Fukuyama, M. Okada, T. Kasai
“Steric effects in the scattering of oriented CH₃Cl molecular beam from a graphite surface: weak interaction of physisorption”,
J. Phys. Chem. A, **113**, p14749-14755 (2009). (査読有)
- ⑮ 宗和誠, 山崎大地, 岡田美智雄, 吉越章隆, 寺岡有殿, 笠井俊夫,
“Cu₃Au 表面自然酸化のシンクロトロン放射光を用いた光電子分光研究”,
電気学会誌 C, 129-C, p229-232 (2009). (査読有)
- ⑯ H. Ohoyama,* Y. Nagamachi, K. Yamakawa, and T. Kasai
“Collision Energy Dependence of the Rotational-State-Resolved Cross Section in the CH (v = 0, J) + O₂ → OH (A) + CO Reaction
Phys. Chem. Chem. Phys. vol. 11, p10281-10285. (2009). (査読有)
- ⑰ D.-C. Che, T. Matsuo, Y. Yano, L. Bonnet, T. Kasai
“Negative collision energy dependence of the Br formation in the OH + HBr four-atom reaction”
Phys. Chem. Chem. Phys., vol. 10, p1419-1423, (2008). (査読有)
- ⑱ M. Okada, S. Goto, T. Kasai,
“Steric Effects in Dissociative Adsorption of Low Energy CH₃Cl on Si(100): Orientation and Steering Effects”,
J. Phys. Chem. C, **112**, p19612-19616 (2008). (査読有)

[学会発表] (計 12 件)

① Toshio Kasai

“Embedded Sign of Stereodynamics in Overall Chemical Reaction”

Stereodynamics Santa Cruz, 米国

2010年11月5日

② Toshio Kasai

”Stereodynamics: Generic Meaning in Chemical Reactions”

III SEEDMOL, Brasilia - DF, Brasil,

2010年10月25日

③ 中村雅明、蔡徳七、P.-Y. Tsai, K.-C. Lin, 笠井俊夫

“OH の配向制御による OH+HBr の反応機構の解明 “

分子科学討論会 2010、大阪

2010年 9月17日

④ V. Aquilanti, K.C. Mundim, T. Kasai,

“Chemical Reaction Rates Beyond Arrhenius”

MOLEC Curia-Anadia, Portugal

2010年9月7日

⑤ M. Nakamura, D.-C.Che, P.-Y. Tsai, K.-C.

Lin T. Kasai

“OH orientation dependence of the OH + HBr reaction”

第4回化学反応討論会、広島

2010年 6月3日

⑥ 笠井 俊夫

“Stereodynamics: Searching for a bridge to link micro- and macroscopic concepts of chemical reactions”

第25回化学反応討論会、大宮

2009年 6月2日

⑦ 笠井俊夫

「立体ダイナミクス：化学反応論における意義とその位置づけ」

日本物理学会 第65回年次大会 大阪府立大学中百舌鳥キャンパス 大阪

2010年3月29日、

⑧ Toshio Kasai,

“Stereodynamics aiming at ecological reaction control: a bridge to link micro- and macroscopic view of chemical reactions”, NTU/IAMS Joint Special Lecture, 台北 (台湾)

2009年10月2日

⑨ 蔡 徳七、奥乃康弘、笠井俊夫

“六極不均一電場を用いた非対称コマ分子の回転状態選別”

第3回分子科学討論会 名古屋

2009年9月22日

⑩ D.-C. Che, Y. Okuno, T. Kasai

“Collision energy dependence of Br atom formation in the OH+HBr and the OD+HBr reactions”

第25回化学反応討論会、大宮

2009年 6月2日

⑪ M. Hashinokuchi, M. Okada, H. Ito, T. Kasai, K. Moritani, Y. Teraoka

“Stereodynamics of Chemical Reactions in Heterogeneous Systems: Dissociative Adsorption of NO on Si(111)”

Stereodynamics 大連 China

2008年11月3日

⑫ D.-C. Che and T. Kasai

“Dynamics of the OH+HBr four-atom reaction by using electrostatic hexapole state-selection and VUV-LIF product detection”

XVII MOLEC European Conference on Dynamics of Molecular Systems, Russia, St. Petersburg Aug. 26, (2008)

6. 研究組織

(1) 研究代表者

笠井 俊夫 (KASAI TOSHIO)

大阪大学・名誉教授

研究者番号：20152613

(2) 研究分担者

蔡 徳七 (CHE DOCK-CHIL)

大阪大学・大学院理学研究科・助教

研究者番号：20373732