

科学研究費助成事業（科学研究費補助金）研究成果報告書

平成 24 年 5 月 28 日現在

機関番号：14401

研究種目：基盤研究（C）

研究期間：2009～2011

課題番号：21550013

研究課題名（和文）反応における分子の再配向に関する反応機構の解明と反応分岐に及ぼす分子配向依存性

研究課題名（英文）Reorientation effect in chemical reaction and orientation dependence for branching ratio of reaction products

研究代表者

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：20273732

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 へ転移し併発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
2009年度	2,200,000	660,000	2,860,000
2010年度	1,000,000	300,000	1,300,000
2011年度	600,000	180,000	780,000
年度			
年度			
総計	3,800,000	1,140,000	4,940,000

研究分野：化学

科研費の分科・細目：基礎化学・物理化学

キーワード：化学反応、立体ダイナミクス、反応分岐

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。

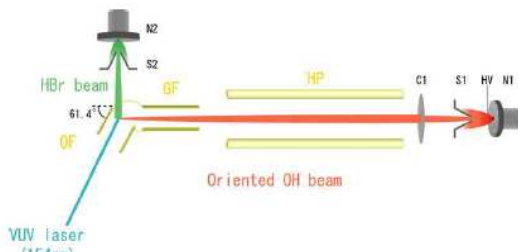
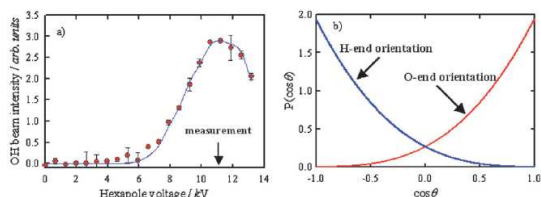


図 1 実験装置図

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別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、



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

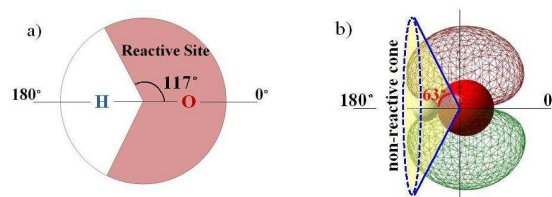
4. 研究成果

六極電場法を用いて 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 ラジカル配向状態依存性を求めた。表 1 に、OH ラジカル配向の 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。



OH ラジカル配向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 ラジカル配向の 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)

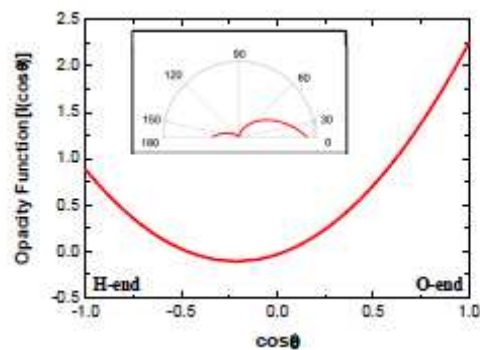


図 4 反応の立体オパシティー関数

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))

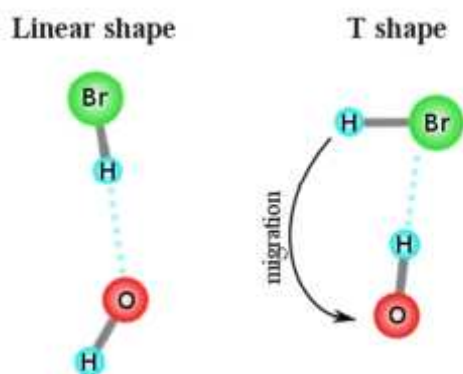


図 5 OH-HBr 衝突錯合体の二つの安定構造

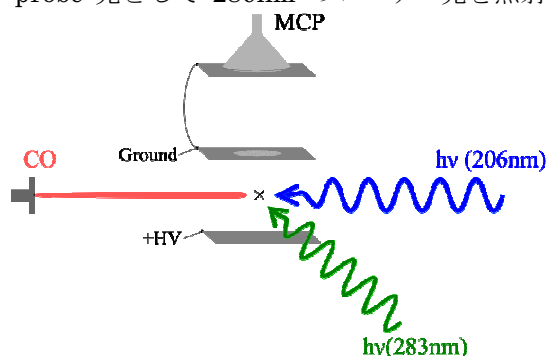
図に示されるように反応の中間状態における錯合体のひとつは直線構造 (Linear shape) で、これは HBr が O 端衝突の際にとると考えられ、OH による H 原子の剥ぎ取り反応機構と見ることができ。一方 T 型の安定構造 (T-shape) は、HBr の H 端衝突の場合に取る安定構造であると期待される。その際、HBr の水素原子は OH ラジカルの O 端に転移 (migration) を起こし、H₂O 分子を生成すると考えるのが適切である。

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。

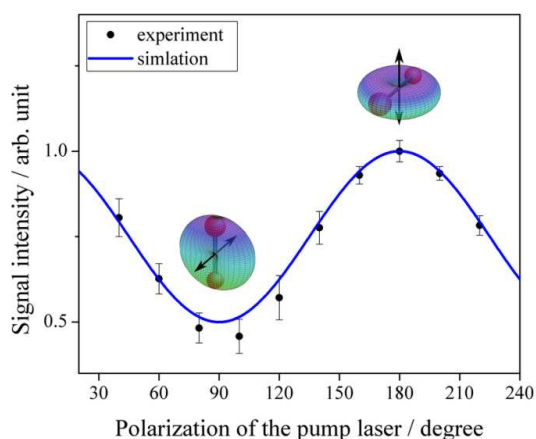
さて、OH+HBr→Br+H₂O 反応において OH ラジカルの配向制御のみならず HBr 分子の配向状態も制御して反応機構を解明することが望ましい。我々は OH ラジカルの配向制御と同時に、偏光レーザーにより HBr 分子のアライメント状態を制御し反応機構をより詳細に解明する研究を進めた。しかしながら HBr の吸光度が非常に小さいため、先ず、吸光度の比較的大きい準安定励起一酸化炭素 CO(a) を用いてアライメント制御実験を行った。実験装置の概略を図 6 に示す。

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、水素原子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 6 件)

- ① T. Kasai, D.-C. Che, P.-Y. Tsai, K.-C. Lin
“Reaction dynamics by beams and oriented molecular beams: Tools for looking closer to chemical and photodissociation reactions”
J. Chinese. Chem. Soc., (印刷中) (査読有)
- ② D.-C. Che, K. Kanda, F. Palazzetti, V. Aquilanti, T. Kasai
“Electrostatic hexapole state-selection of the asymmetric-top molecule propylene oxide: Rotational and orientational distributions”
Chem. Phys., vol. 399, p.180-192 (2012). (査読有)
- ③ P.-Y. Tsai, D.-C. Che, M. Nakamura, K.-C. Lin, 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)
- ④ 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)
- ⑤ 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)
- ⑥ 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)

[学会発表] (計 8 件)

- ① M. Nakamura, D.-C. Che, P.-Y. Tsai, K.-C. Lin, T. Kasai
“Generation for aligned molecular beam of metastable CO(a) and stereodynamics in the reaction of CO(a) + OH reaction”
第 5 回化学反応討論会、東京工業大学
2011 年 6 月 8 日
- ② (国際学会・招待講演) T. Kasai and D.-C. Che, K.-C. Lin,
“Oriented Molecular Beams and Chemical Reactions”
XXIVth International Symposium on Molecular Beams Bordeaux France, May 18th (2011)

- ③ (国際学会・招待講演) D.-C. Che and T. Kasai

“Embedded Sign of Stereodynamics in Overall Chemical Reaction”
Stereodynamics 2010 年 Nov. 28th, Santa Cruz (米国)

- ④ (国際学会・招待講演) D.-C. Che and T. Kasai

“Stereodynamics: Generic Meaning in Chemical Reactions”
III SEEDMOL, Brasilia - DF, Brasil, Oct, 9th (2010).

- ⑤ 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、大阪大学
2010 年 9 月 17 日

- ⑥ 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、広島大学
2010 年 6 月 3 日

- ⑦ 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 名古屋大学
2009 年 9 月 22 日

- ⑧ 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、大宮ソニックシティー
2009 年 6 月 2 日

[図書] (計 1 件)

- ① 物理化学実験法 第 5 版 東京化学同人
千原秀昭 監修 (2011) 蔡 徳七
第 19 章 「一次反応の速度定数」、
第 20 章 「二次反応の速度定数」、
第 35 章 「電子回路」
執筆 総ページ数 21 ページ

6. 研究組織

(1) 研究代表者

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：20273732