

令和 5 年 5 月 30 日現在

機関番号：14401

研究種目：基盤研究(B) (一般)

研究期間：2020～2022

課題番号：20H02691

研究課題名(和文) 反応遷移状態における励起化学種の構造制御による反応分岐発現機構の解明

研究課題名(英文) Control of branching ratio of reaction products by regulating the orientation of reactive complex in the transition state

研究代表者

蔡 徳七 (Che, Dock-Chil)

大阪大学・大学院理学研究科・講師

研究者番号：20273732

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 13,700,000円

研究成果の概要(和文)：六極不均一電場と均一電場を組み合わせることでイソハロエタン分子の配向状態を実験室系に対して選別することに成功した。配向状態を規定した条件下で、234nmの光解離について調べた。生成物の散乱分布の結果から、Br原子生成は直接解離で生成する一方で、競争的に生成するCl原子は長寿命の励起状態から生成することが分かった。分子の双極子モーメントとレーザー偏向ベクトルとの相関から分子が光を吸収する遷移モーメントの方向を実験的に決定した。BrとCl原子生成のベクトル相関を求めたところ、両者は一致した。この結果は両方の生成物は同じ励起状態を経由して生成していることを示すものであった。

研究成果の学術的意義や社会的意義

分子の配向状態を規定した条件下で反応を追跡すれば、反応機構の詳細な解明だけでなく、競争的に生成する生成物の反応分岐比の制御が可能となる。今回、分子の配向状態を規定した条件下で光解離により競争的に生成する生成物の散乱分布を測定した。分子の双極子モーメントの方向とレーザー電場ベクトルとのベクトル相関から分子が光を吸収した後の励起状態へ至る遷移モーメントの方向を実験的に初めて決定することに成功した。本研究手法を用いれば、競争的に生成する生成物のそれぞれの生成機構について明らかにすることが可能であり、長寿命励起状態を経由した光励起の遷移モーメントの方向も決定することが可能である。

研究成果の概要(英文)：Photodissociation dynamics of isohaloethane at 234 nm was studied by a sliced imaging technique combined with an oriented molecular beam. The speed and angular distributions of the competitive products Br and Cl atoms were determined by analysis of the obtained images. It was found that the Br atoms were generated by direct formation after excitation. In contrast, the Cl atoms may form through long-lived parent molecules after photoexcitation. The branching ratio for Br and Cl atom formation was found to be approximately 1.2, that is, Br atom formation occurred preferentially. A vector correlation study between the laser polarization axis and the direction of the dipole moment revealed a similar tendency for all photofragments, suggesting that the fragments were formed through a common excited state of isohaloethane. The vector correlation was also studied theoretically for comparison with the experimental results.

研究分野：反応物理化学

キーワード：分子の配向制御 光解離 ベクトル相関 光吸収の遷移モーメントの方向 反応分岐比

1. 研究開始当初の背景

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。例えば、 $H_2 + I_2$

$2HI$ 反応では遷移状態における立体構造が四辺形型であることが知られており、衝突時の分子間の相対配向が反応速度を左右する要因であることが知られている。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。

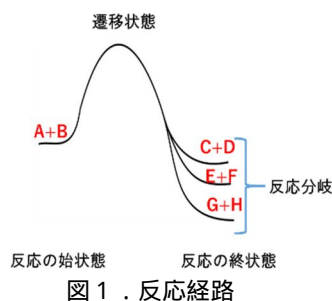


図1. 反応経路

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。

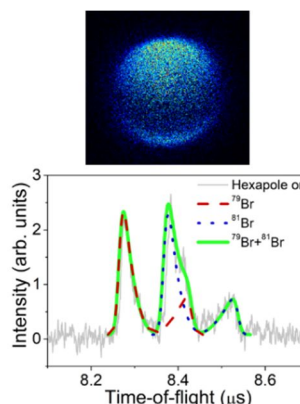


図2 配向制御した光解離

一方で我々は、新しい研究手法として、偏光レーザーによる準安定励起 CO(a)分子のアライメント状態選別法の開発に成功した。核スピンを持たないCO分子に206nmの直線偏光レーザーを照射すると励起CO(a)分子が生成する。CO(a)遷移はレーザー電場ベクトルに対して垂直の場合にのみ起こるため、レーザーの電場ベクトルに沿った分子軸の回転方向を制御することができる。我々は、アライメント状態を制御したCO(a)とNO分子の反応における分子アライメントの効果に関する研究に成功し、報告した。[3]

反応分岐機構:

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。[4] しかし、二重結合を含む分子や幾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、励起状態のポテンシャルエネルギー局面から生成系へ至る機構の詳細は未解明である。

2. 研究の目的

本研究の目的は、反応に關与する両方の分子の配向を制御し、遷移状態における励起化学種の幾

何構造を規定し反応させることで、生成物の反応分岐比の制御を実現することである。両方の分子の初期相対配向を制御すれば、遷移状態における衝突錯合体の直線型、T型、四辺形型などの励起化学種の構造を制御できる。それぞれの配向状態を規定した条件下で反応を開始し、生成物へ至るまでの反応速度や反応分岐との相関を調べる。競争的に生成する反応生成物の散乱分布と生成量を独立に計測し、反応分岐の発現機構を解明する。これは「**欲しいものだけを選択的に生成**」するという、「**反応制御**」に直結した研究である。単一分子レベルで**両方の分子の配向状態を制御**した実験を実施すれば、「**分子模型を見るように化学反応を追跡**」できる。このような研究は世界的に我々のみが実施可能な独自性を有している。

3. 研究の方法

本研究では、1-プロモ-2-クロロ-1,1,2-フルオロエタン (慣用名; イソハロエタン) を主たる研究対象とした。イソハロエタン分子はキラル分子であり、励起 CO(a) との反応では C-X (X=Br or Cl) 結合の解離により Br 原子または Cl 原子が競争的に生成する。

本研究で用いる実験装置を

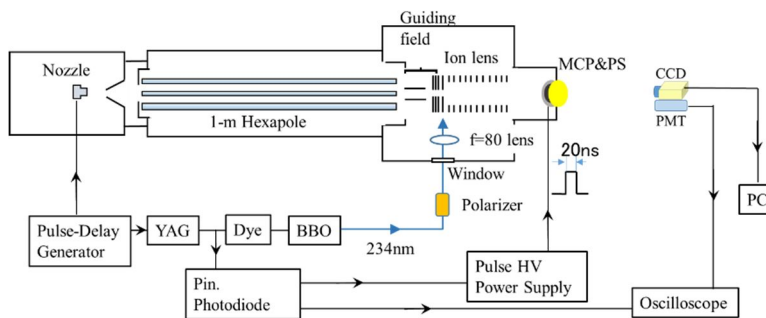


図3. 実験装置図

図3に示す。[5] 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。配向電場の極性とレーザーの電場ベクトルをそれぞれ、独立に変化させ分子の双極子モーメントの方向とレーザー電場ベクトルのベクトル相関を求めた。分子の配向状態を選別した状態で光解離生成物の散乱分布を観測することで、分子が光を吸収する遷移モーメントの方向を実験的に求めることを試みた。

4. 研究成果

A. イソハロエタンの光解離ダイナミクス[6]

分子の配向状態選別: 図4に、六極電場を用い、イソハロエタン分子を配向状態選別した結果を示す。図a)は無秩序配向(均一電場をオフ)の場合の結果であり、図c)は配向状態を選別した状態の結果である。無秩序配向の場合、上下で同じ強度を示しているが、分子を配向した場合、下側の信号強度が大きくなっていることがわかる。飛行時間スペクトルを図b)およびc)に示した。無秩序配向の場合、両方の強度比は同程度の強度を示すが、分子を配向した場合、速度の遅い成分の強度が小さくなっている。これは分子の配向状態選別に成功していることを明確に示す測定結果である。

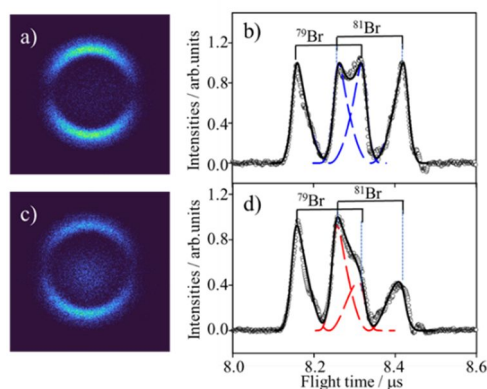


図4. イソハロエタンの配向状態選別

ベクトル相関の研究結果: 分子の配向を選別し条件下で、レーザーの偏向ベクトルを変化させ分子軸とレーザー偏向方向のベクトル相関を調べた。結果を図5に示す。図5中の実線は理論計算により得た結果である。実験結果と理論計算の比較から、分子の遷移モーメントの方向は、双極子モーメントの方向に対して $42 \pm 15^\circ$ であることが求められた。さらに、すべてのベクトル相関は同じ傾向を示した。これは生成したBr原子およびCl原子が同じ励起状態を経由していることを示唆している。

通常、対称性を持たない複雑な構造を持つイソハロエタン分子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本手法は、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。

生成物の反応分岐比と生成機構: 234nmにおけるBrおよびCl原子の散乱分布を求めた。結果を図6に示す。得られた画像を詳細に解析したところ、Br原子は直接解離で生成していることが分かった。散乱分布の画像解析から異方性パラメータは2.0と求められた。一方、ベクトル相関の実験結果は遷移モーメントの方向がほぼ、C-Br軸に平行出ることが示された。このため直接解離で生成していると予測された結果とよく一致している。しかし、Cl原子生成の散乱分布では等方的な散乱分布を示した。これはCl原子が長寿命の励起状態を経由して生成していることを示すものである。さらに、Br原子生成とCl原子生成の反応分岐比を求めたところ、Br原子生成は1.2倍優勢である、即ち主生成物はBr原子生成であることが分かった。これはすでに報告しているハロタン分子の場合と大きく異なる。ハロタン分子の光解離では、Cl原子生成過程として断熱ポテンシャルを経由した生成経路が主であるためであると考えられる。

B. χ -イソハロエタン(CF₂ClCHF₃)の光解離ダイナミクス[7]:

同様の研究をヨウ化イソハロエタンの光解離について行った。配向状態を選別した χ -イソハロエタンの結果を図7に示す。上段の結果は無秩序配向の場合のヨウ素原子の散乱分布であり、下段の結果は分子の配向状態を選別した場合の結果である。先ほどと同様に六極不均一電場により分子の配向状態を選別できることを明確に示している。ベクトル相関の研究結果から、遷移モーメントの方向は分子の双極子モーメントの方向に対してほぼ垂直であることが分かった。

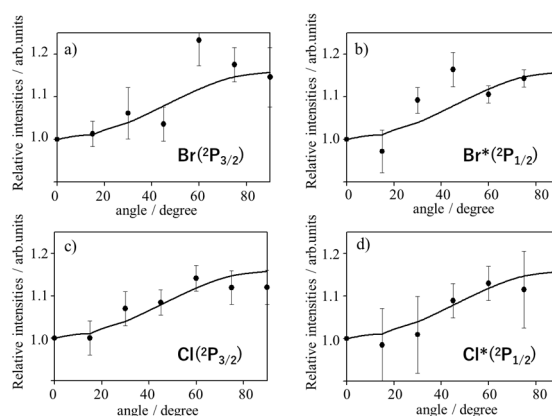


図5. ベクトル相関に関する研究結果

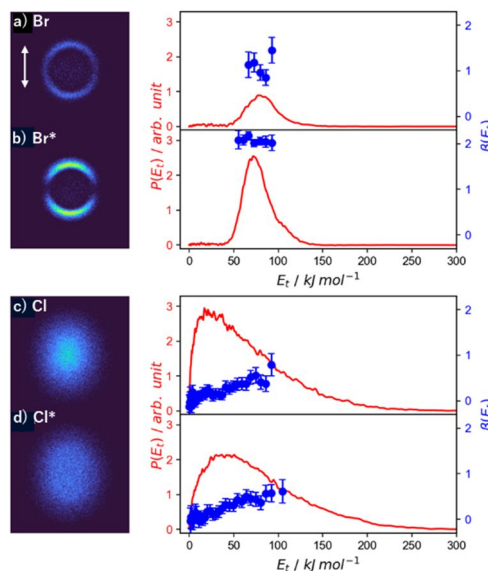


図6. イソハロエタンの光解離散乱分布

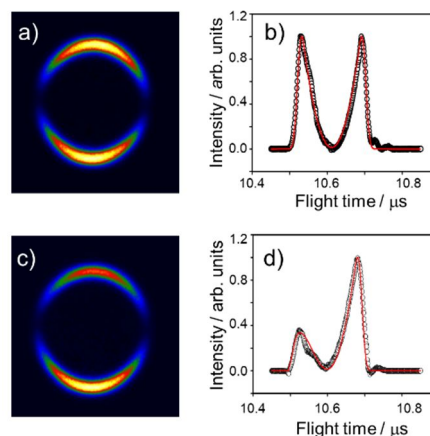


図7. イソハロエタンの配向状態選別

図7に実験で得られた基底状態の I 原子およびスピン励起状態の I 原子 (I^*) の散乱分布の結果を示す。(図8)生成したヨウ素原子のエネルギー分布はどちらも Gaussian 型の分布を示し、かつ大きな異方性パラメータを持つことが分かった。この結果から I 原子は直接解離で生成していることがわかる。

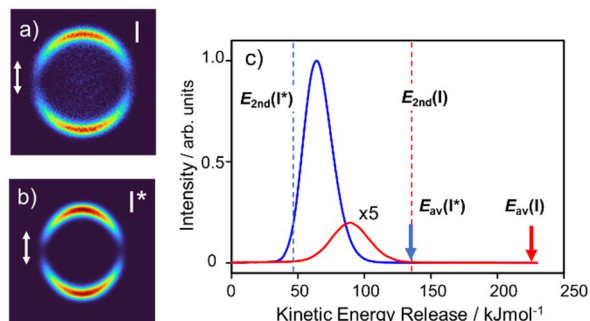


図8. イソハロエタンの光解離散乱分布

χ -イソハロエタンの光解離研究で興味深い点は、I 原子と Cl 原子が同時に生成可能である

ことである。図中の矢印で示した E_{av} は、I および I^* 生成の有効エネルギーであるが、生成した I 原子は直接生成にも関わらず、それよりかなり小さい。即ち、解離後の $CF_2ClCHF\cdot$ ラジカルは大きな余剰エネルギーを持つ。I 原子と Cl 原子が同時に起こった場合の余剰エネルギーを図中の点線で示した。一方で、Cl 原子生成の散乱分布は等方的であり、かつ小さなエネルギーのみを持つことが分かった。これらの結果から、Cl 原子の生成は I 原子がまず、光解離により生成し、その後、不安定な $CF_2ClCHF\cdot$ ラジカル分子から Cl 原子が生成しているものと考えられる。即ち、Cl 原子は二次的な反応により生成していることが分かった。反応機構を図9に示した。

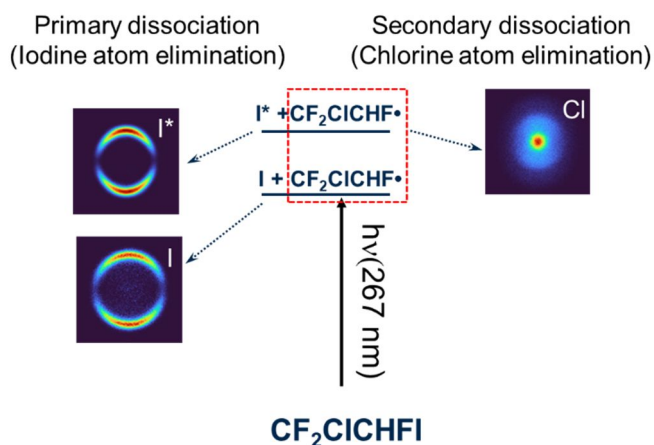


図9. χ -イソハロエタンの光解離ダイナミクス

引用文献

- [1] “Vectorial Imaging of the Photodissociation of 2-Bromobutane Oriented via Hexapole State Selection”. *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”, *J. Phys. Chem. A* **123**, 6635-6644, (2019).
- [2] “Hexapole-Oriented Asymmetric-Top Molecules and Their Stereodirectional Photodissociation” *J. Phys. Chem. A* **21**, 14164 (2016).
- [3] “Alignment selection of the metastable CO(a) molecule and the steric effect in the aligned CO(a) + NO reaction” *J. Phys. Chem. A* **117**, 8157, (2013).
- [4] “The electronic state-selective photodissociation of CH_2BrI at 248, 210, and 193 nm”. *J. Chem. Phys.*, **86**, 2051-2074, (1987).
- [5] “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” *J. Phys. Chem. A* **124**, 26, 5288-5296 (2020).
- [6] “Vector correlation study using a hexapole-oriented molecular beam: Photodissociation dynamics of oriented isohaloethane” *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **24**, 5914, (2022).
- [7] “Photodissociation Dynamics of $CF_2ClCHF I$ using Slice Imaging Combined with a Hexapole-oriented Molecular Beam” *J. Phys. Chem. A* **126**, 8844, (2022)

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計6件（うち査読付論文 6件/うち国際共著 5件/うちオープンアクセス 6件）

| | |
|--|---------------------------|
| 1. 著者名 Che Dock-Chil, Kawamata Hiroshi, Nakamura Masaaki, Kasai Toshio, Lin King-Chuen | 4. 巻 24 |
| 2. 論文標題 A vector correlation study using a hexapole-oriented molecular beam: photodissociation dynamics of oriented isohaloethane | 5. 発行年 2022年 |
| 3. 雑誌名 Physical Chemistry Chemical Physics | 6. 最初と最後の頁 5914 ~ 5920 |
| 掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1039/D1CP05788J | 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 Caglioti Concetta, Nakamura Masaaki, Che Dock-Chil, Tsai Po-Yu, Palazzetti Federico | 4. 巻 14 |
| 2. 論文標題 Conformer Selection by Electrostatic Hexapoles: A Theoretical Study on 1-Chloroethanol and 2-Chloroethanol | 5. 発行年 2022年 |
| 3. 雑誌名 Symmetry | 6. 最初と最後の頁 317 ~ 317 |
| 掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.3390/sym14020317 | 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 Che Dock-Chil, Nakamura Masaaki, Chang Hsiu-Pu, Lin King-Chuen, Kasai Toshio, Aquilanti Vincenzo, Palazzetti Federico | 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 The Journal of Physical Chemistry 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 Kawamata Hiroshi, Che Dock-Chil, Nakamura Masaaki, Kasai Toshio | 4. 巻 126 |
| 2. 論文標題 Photodissociation Dynamics of CF ₂ ClCHF ₂ Using Slice Imaging Combined with a Hexapole-Oriented Molecular Beam | 5. 発行年 2022年 |
| 3. 雑誌名 The Journal of Physical Chemistry A | 6. 最初と最後の頁 8844 ~ 8850 |
| 掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acs.jpca.2c06494 | 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 Kasai Toshio, Lin King-Chuen, Tsai Po-Yu, Nakamura Masaaki, Che Dock-Chil, Palazzetti Federico, Muthiah Balaganesh | 4. 巻 Chapt.2 |
| 2. 論文標題 Chemical Reaction Kinetics and Dynamics Re-Considered: Exploring Quantum Stereodynamics:From Line to Plane Reaction Pathways and Concerted Interactions | 5. 発行年 2022年 |
| 3. 雑誌名 Quantum Science | 6. 最初と最後の頁 67 ~ 156 |
| 掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1007/978-981-19-4421-5_3 | 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 Maehira Ai, Che Dock-Chil, Matsumoto Takuya | 4. 巻 61 |
| 2. 論文標題 Change in surface properties of hemoglobin induced by heme reaction with O ₂ and CO | 5. 発行年 2022年 |
| 3. 雑誌名 Japanese Journal of Applied Physics | 6. 最初と最後の頁 075003 ~ 075003 |
| 掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.35848/1347-4065/ac77cc | 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 - |

[学会発表] 計3件 (うち招待講演 0件 / うち国際学会 1件)

| |
|---|
| 1. 発表者名 H. Kawamata, D.-C. Che, M. Nakamura |
| 2. 発表標題 Photofragment imaging of oriented isohaloethene (CBrF ₂ CHClF) correlated with laser polarization |
| 3. 学会等名 36th Symposium on Chemical Kinetics and Dynamics (国際学会) |
| 4. 発表年 2021年 |

| |
|--|
| 1. 発表者名 村野 佑馬、蔡 徳七、松本 卓也 |
| 2. 発表標題 Langmuir-Blodgett 法による導電性高分子薄膜の形成 |
| 3. 学会等名 第69回応用物理学会春季学術講演会 |
| 4. 発表年 2022年 |

| |
|---|
| 1. 発表者名 村野 佑馬, 蔡 徳七, 永野 修作, 松本 卓也 |
| 2. 発表標題 サブフェーズにおけるイオン結合を用いた水溶性高分子 LB膜の形成 |
| 3. 学会等名 第70回応用物理学会春季学術講演会 |
| 4. 発表年 2023年 |

〔図書〕 計0件

〔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 |
|---------|---------|
| | |