

大学院理学研究科 化学専攻物理化学講座 反応物理化学研究室



笠井俊夫*

Laboratory of Chemical Reaction Dynamics
Department of Chemistry, Graduate School of Science

Key Words: Steric effect in chemical reaction, Sterodynamics, Oriented molecular beam, Reaction control, Atomic level reaction mechanism

1. はじめに

原子・分子レベルまでさかのぼって化学反応の本質を明らかにし、そこで見出した法則に基づいて反応を制御する方法論を確立することが当研究室の究極目標である。原子・分子レベルという一見遠回りに思える基礎的研究によって将来の新しい生産と技術の発展に寄与することができ、その結果長い時間尺度で社会貢献できるとするのが理学部の研究ではないかと考えている。このような研究路線に沿って我々のグループでは、分子ビーム実験とりわけ分子方向の揃った配向分子ビームと呼ばれる特殊な分子ビームを用いて気相反応や表面反応における立体効果の解明を行っている¹⁾。歴史を振り返れば、分子ビーム実験は現代科学の基礎を築いて来たと言っても過言ではない。その理由のひとつは分子ビーム実験では、原子・分子衝突過程や化学反応を真空中で孤立させて観測できるので素過程や素反応のありのままの現場をつきとめることができ、周りの分子や二次的反應の影響を考慮する必要のない極めて情報量の高いデータを提

供することができることである。その結果、実験と理論の直接比較が可能となり化学反応の解明の有力な研究武器となっている。さらに六極電場を用いて分子の配向(方向)を選択して気相反応を開始させる配向分子ビーム実験が最近出来るようになり、反応における立体効果の存在が次々と明らかになってきた。その結果、反応論は個々の分子の電子状態や量子状態をはっきりとラベルし分子構造と結合状態の変化のありさまを時間的・空間的に理解する「立体ダイナミクス」反応論へと進化しようとしている。この反応の立体ダイナミクス研究は、大気反応、燃焼反応、そして物質を合成する多くの表面反応が原子スケールで議論される今日益々その重要性が認識されている。次に立体ダイナミクス研究の中で特に面白いと思われる二つの研究例を紹介し研究概要としたい。

2. 研究概要

[研究例1] CH_3Cl 分子の電子衝突イオン化における立体効果：電子衝突で分子をイオン化する方法は質量分析で最も広く使われている方法である。このイオン化で分子配向を区別して電子を衝突させればどんなことが起こるのか？ またその時、親イオン、娘イオン生成効率はどう変わるのか？ と言った疑問は基礎・応用面で興味深い。この問いに対するひとつの答えを、配向した CH_3Cl 分子ビーム実験により得ることが出来た²⁾。図1に見られるように、 CH_3Cl 分子の Cl 端に電子が衝突する時メチル基端に

*Toshio KASAI
1946年9月19日生
現在、大阪大学大学院理学研究科、
化学専攻、物理化学講座、反応物
理化学研究室、教授、理学博士、
化学反応論・分子ビーム化学
TEL 06-850-5400
FAX 06-850-5403
E-Mail tkasai@chem.sci.
osaka-u.ac.jp



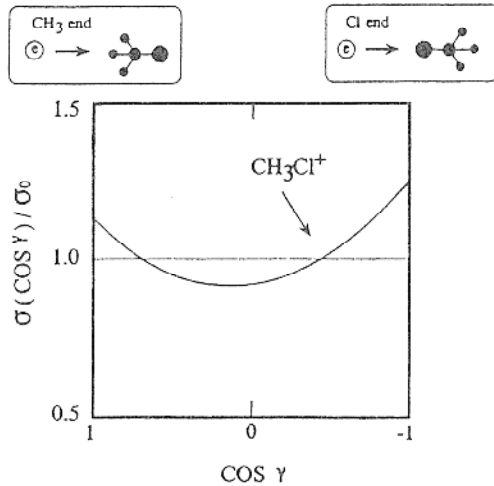
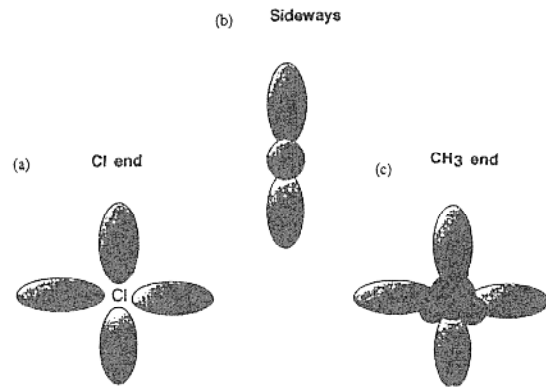


図1 CH_3Cl^+ 間接イオン化の立体オバシティー関数と HOMO 軌道の断面



較べて CH_3Cl^+ 親イオンが効率よく生成し、また分子側面への電子衝突が最も効率の悪いイオン化であることが明らかになった。この結果、電子衝突イオン化過程で電子は分子の形を認識することがはじめて判明した。また *ab initio* 分子軌道計算で求められる最高被占軌道 (HOMO) の電子密度の違いで実験結果を説明できることがわかった。このような電子衝突イオン化における立体効果の発見は電子分子相互作用の本質を解明する上で重要となるであろう。

〔研究例2〕希ガスハライドエキシマー生成反応における大きな立体効果：多くの希ガス原子の脱励起過程と同様、希ガスハライドエキシマー生成は、図2にある概念的ポテンシャルエネルギー曲面の交差点①における電子ジャンプで開始すると考えられる。最近行った CF_3Br 配向分子ビームと励起 Xe^* ビームを用いた実験の結果、図3に見られるように XeBr^* エキシマーは分子の CF_3 端では生成せず、反対に Br 端でほとんどすべて生成することがわかった³⁾。このような大きな立体効果は出口チャンネルでの反応分岐(図2の交差点②)におけるポテンシャル曲面の乗り移りの確率に衝突径数依存性(オバシティー関数)が生じ現れたと説明できる。このような配向分子ビーム実験により、原子レベルで始まりから終わりまで反応を詳細に追跡することができ、その結果からポテンシャル曲面上の反応ダイナミクスの理論的解明に結びつく有益な情報が得られることがわかる。またこ

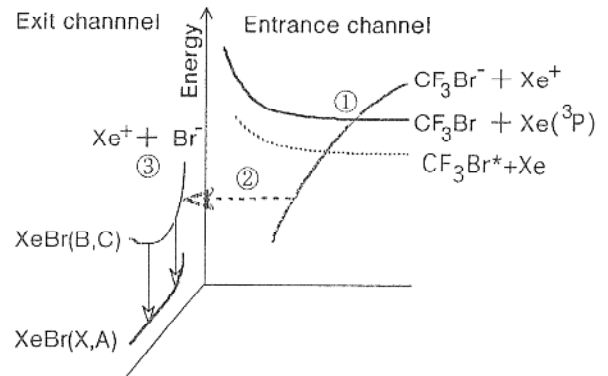


図2 希ガスハライドエキシマー生成反応の概念図

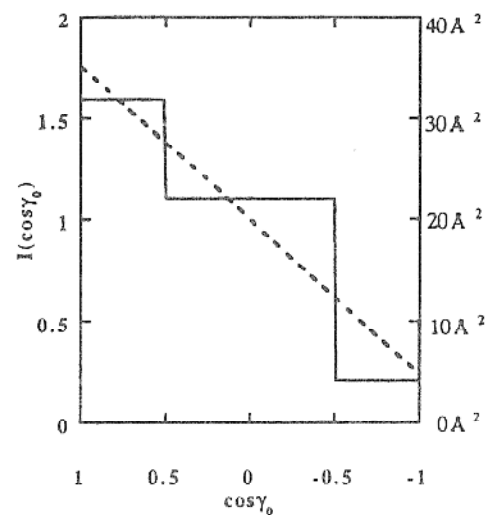


図3 XeBr^* 生成反応の立体オバシティー関数 (Legendre 関数(破線)と3-ステップ関数(実線)による解析)

これらの立体ダイナミクス研究は、高輝度配向分子ビームと高感度光検出の組み合わせによって

はじめて可能となったもので、将来分子の配向制御に基づく反応制御の有効性を示すものである。

配向分子ビーム法のもう一つの有効性は、通常の分光学的方法では測定が困難とされている分子クラスターの構造決定である。例えば水素結合型クラスター(HCl)₂二量体の電気双極子モーメント値を超音速分子ビームを用いた六極電場法で決定することが出来た。詳細な解析の結果二量体の2個の水素のトンネル運動は、塩素質量が等しいホモ二量体($(\text{H}^{35}\text{Cl})_2$ や $(\text{H}^{37}\text{Cl})_2$)においてのみ可能で、塩素質量が異なるヘテロ二量体($\text{H}^{35}\text{Cl} \cdot \text{H}^{37}\text{Cl}$)では、不可能であることが結論できた。これらの事実は、分子クラスターの「やわらかな分子構造」に特有なダイナミクスを知る上で重要である。

3. おわりに

化学反応における立体効果の重要性はアウレニウス式で古くから知られていたが、アルカリ金属の電子移動反応に関するパイオニア的研究が立体ダイナミクスの発端を築いたと言える⁴⁾。このような研究の流れは今後さらに裾のを広げ、分子を配向する方法も六極電場のみならず強電場やレーザー場を利用して、より多種多様な反応における立体効果・立体ダイナミクスが明らかにされ反応制御への新たな道が開かれるものと期待できる。現在、研究室構成メンバーは大山浩助教授、蔡徳七助手、岡田美智雄助手と私の教官4名と学生約10名である。装置開発と微弱信号を追いかけていなければならない分子ビーム実験の性格上この程度の小規模な研究グループがチームワーク面がかえってよいのではないかと考えている。今後の研究展望を次に記して

今回の研究室紹介としたい。

- (1) 最後に残された自由度である分子配向をすべてコントロールした完全配向制御実験を行い化学反応の究極的解明を行う。
- (2) 有機分子、クラスターなどより複雑な分子の複雑反応系における立体効果・立体ダイナミクスの解明を行う。
- (3) 配向分子ビームを用いた表面反応の原子レベル解明と配向制御に基づく新物質創製の表面反応制御法の構築を行う。

参 考 文 献

- 1) K. Kuwata and T. Kasai : *The Chemical Dynamics and Kinetics of Small Radicals, Part II*, Ed. by. K. Liu and A. Wagnner, in "Advanced Series in Physical Chemistry" (World Scientific), Vol.6 (1995) 842-935.
- 2) T. Kasai, T. Matsunami, T. Fukawa, H. Ohoyama, and K. Kuwata : Effect of Molecular Orientation on Indirect Ionization by Electron Impact of CH_3Cl in the $|111\rangle$ Eigenstate, *Phys. Rev. Lett.* 70 (1993) 3864-3867.
- 3) H. Ohoyama, R. Midorikawa, and T. Kasai : Observation of a Large Steric Effect on the XeBr^* Formation in the Reaction of Oriented CF_3Br with $\text{Xe}(^3\text{P})$, *J. Phys. Chem.*, A101 (1997) 7463-7467.
- 4) G. Xing, T. Kasai, and P. R. Brooks : Evidence for Preferential Electron Transfer to the Br End of Oriented CF_3Br ., *J. Am. Chem. Soc.* 116 (1994) 7421-7422.

