

「配向分子ビームを用いた 立体ダイナミクス研究と反応制御」

特集 プロジェクト研究

笠井俊夫*

stereodynamics studies and reaction control by
using oriented molecular beams

Key Words : steric effect, stereodynamics, oriented molecular beam,
reaction control, atomic level reaction mechanism

はじめに

分子の配向が化学反応に及ぼす効果は、立体効果と呼ばれている。このことの重要性は古くより知られており、溶液中の S_N2 求核置換型有機反応が代表例であろう。たとえば $Cl^- + CH_3I \rightarrow ClCH_3 + I^-$ 反応は塩素イオンが分子のメチル基端から衝突する立体配置で、もっぱら反応が進行し、遷移状態 $[Cl-CH_3-I]^-$ を経由していると考えられている。また反応速度論では、アレニウス式における立体因子が立体効果を数値化し、平衡論の考えに従って熱力学エントロピーとして反応の遷移状態の構造変化と結びつけられている。このようにして反応論は、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するようになり、立体効果の分子レベルの理解は実験的にも理論的にもますます重要となってきた。また、分子レベルの基礎解明の研究過程において見出された法則に基づいて近い将来、反応を制御する新しい方法論を確立することができるのではないかと期待されている。このような一見遠回りに見える理学的な基礎研究が、将来の新しい生産と技術の発展を促すことができ、これがいわゆる自然現象を理解(post-dict)すると同時にそれを予測(pre-dict)するサイエンスの不可欠な両論で、両者

がそろって初めてサイエンスとして成り立つのではないかと考えている。

このような観点から我々の研究グループでは、分子ビーム、特に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の解明を行い、さらにその成果をふまえて表面反応における立体効果の解明を試みようとしている¹⁾。分子ビーム実験では、原子と分子の衝突として化学反応を真空中で観測できるので本来の素反応のありのままの現場をつきとめることができ、周りの分子による二次的反應の影響を考え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、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。そして先に述べたように配向分子ビームを用いた化学反応の研究が最近出来るようになり、気相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・分子レベルで論議されている今日、益々その重要性が認識されている。以下に配向分子ビームとはどのようなものかを簡単に解説し、続いて配向分子ビームを用いて我々がやっている立体ダイナミクス研究の一部を紹介したい。

1. 配向分子ビームとは

図1は六極電場を使った分子ビーム配向法のイメージ絵である。分子の並進速度が揃い内部温度が冷却した超音速分子ビームを発生させて六極電場を通過



*Toshio KASAI
1946年9月19日生
1971年大阪大学・理学部・化学科卒業
現在、大阪大学・大学院理学研究科・
化学専攻・物理化学講座、教授、理学
博士、化学反応論・分子ビーム化学
TEL 06-6850-5400
FAX 06-6850-5403
E-Mail tkasai@chem.sci.osaka-u.
ac.jp

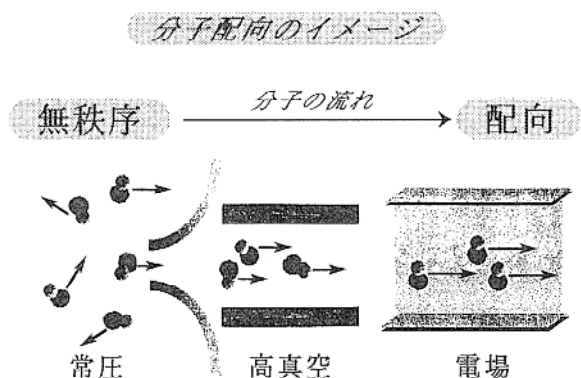


図1 六極電場を使った分子ビーム配向法のイメージ絵

させると電場はシュタルク効果に基づく状態選択の役割をして、特定の回転状態(ひいては特定の配向状態)にある分子のみを通過させるフィルターとすることができる。次に配向選択した分子を第二の電場内に導き電場軸に沿って分子を配向させる²⁾。ここで反応相手の原子ビームまたは電子ビームと交差させ生成物からの化学発光や生成物の散乱分布を観測する。次に分子配向を180度反転させた条件で同様の観測を行う。このような分子の配向方法は六極電場法と呼ばれ Brooks³⁾と Bernstein⁴⁾が化学反応の立体効果の直接観測にこの方法をはじめて用い成功を取めた。またこの方法と相補的な分子配向法である BruteForce 法は強電場を用いて分子回転を押さえ込み、振り子運動状態(pendular-state)にすることで分子を配向させる方法^{5),6)}で、レーザー光に

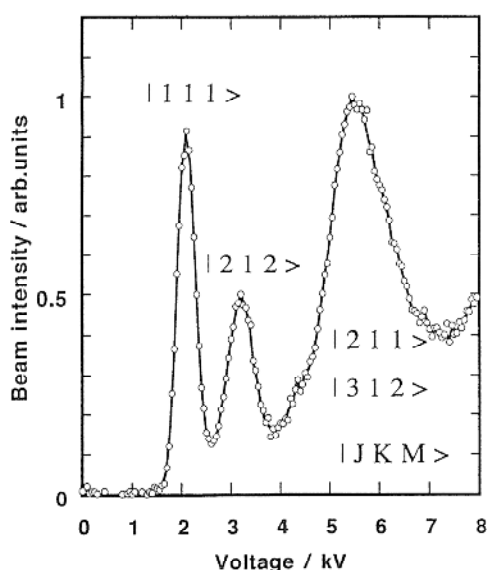


図2 六極電場を用いてCH₃I分子の単一回転状態まで分離した完全配向選択

よる配向法^{7),8)}と並んでこれらの分子配向法は将来立体ダイナミクス研究と反応制御に益々必要とされるところと考えられる。

六極電場法で配向状態選択した分子ビームの配向度は、電極長と配向させるべき分子の分光学特性により決まるが、我々が行った2メートル六極電場を用いたCH₃I分子の配向では、図2に見られるように分子の単一回転状態まで分離した完全配向選択が可能となっている⁹⁾。他方、60cm程度の短い六極電場は交差ビーム反応実験に用いるがこの場合にはさまざまな配向状態の集合として選別される程度の配向分布の広がりをもつ反面、高輝度の配向分子ビームが得られるため交差ビーム実験が行いやすくなる。

2. 配向分子ビームを用いた立体ダイナミクス研究

$$I(\cos \gamma) = P(b, \gamma) / \int P(b, \gamma) d\cos \gamma = P(b, \gamma) / P(b) \quad (1)$$

このような配向分子ビーム法を用いれば実験から直接、反応における立体効果の存在を見出せる大きな特徴がある。また定量的に解析したい場合、(1)式の立体オパシティー関数 $I(\cos \gamma)$ で表現することもできる。ここでは γ は衝突する原子(または電子)と標的分子とのなす角度、 $P(b)$ はオパシティー関数と呼ばれる衝突径数 b を変数とする反応確率で立体オパシティー関数と密接にしている。立体オパシティー関数は実験データをもとに、分子を剛体球で近似したり適当な衝突モデルを仮定してステップ関数やルジャンドル関数で記述するのが普通である。表1に準安定励起アルゴン原子と簡単な分子の衝突で励起CNラジカルが生成するエネルギー移動反応における実験で得られた立体効果を、剛体球モデルに基づいて解析した結果を示してある。これらの立体効果は、反応に関与する分子軌道の空間分布と密接にすることが量子化学計算の結果わかっ

表1 励起CNラジカル生成反応に見られる立体効果(剛体球モデルによる)

反応分子	CN端とアルキル基端との反応確率の比
CH ₃ CH	2.9
CD ₃ CN	1.6
CF ₃ CN	1.5
<i>t</i> -BuNC	1.8

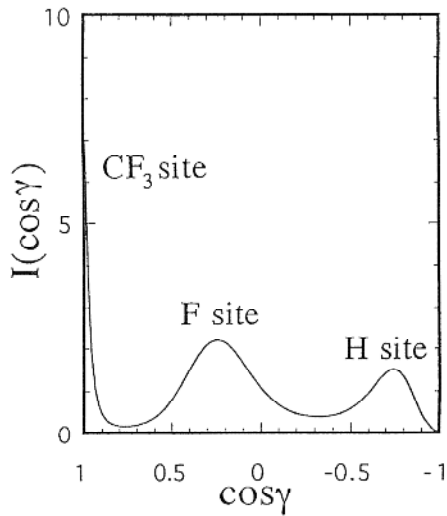


図3 励起CF₃ラジカル生成反応 Ar* + CF₃H → Ar + CF₃* + Hの立体オパシティー関数(ルジャンドル関数による解析)

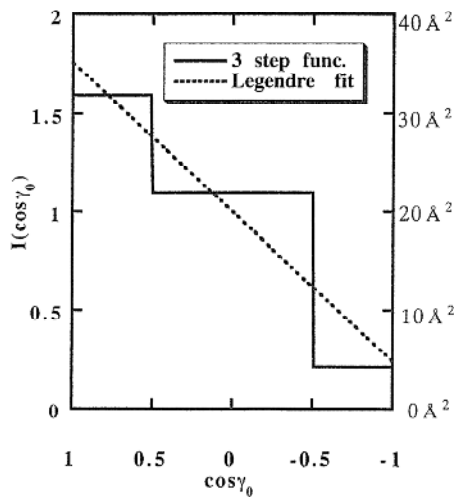


図4 XeBr*エキシマー生成反応 Xe* + CF₃Br → XeBr* + CF₃の立体オパシティー関数(ルジャンドル関数(破線)とステップ関数(実線)による解析)

た. このような立体効果と分子軌道の空間分布の密接な関係は, 図3, 4の励起CF₃ラジカル¹⁾やXeBr*エキシマー生成反応¹⁰⁾についても顕著に表れている. これらの研究結果から励起原子と分子の衝突によるエネルギー移動反応は電子交換や, ポテンシャルエネルギー曲面上の交差点における電子移行により進行することが判明した.

近年の分子ビームを用いた研究で最も盛んにおこなわれた化学反応のひとつは, 金属原子と分子の衝突過程における電子ジャンプがある. この過程は共

有性ポテンシャル・エネルギー局面とイオン性のそれが交差する距離での電子ジャンプ即ち電子鉈打(harpooning)が起こるという考えでうまく説明されている. 通常, harpooningが起こる距離はr_cは(2)式で表される. ここではIPはイオン化ポテンシャル, EAは電子親和力である.

$$e^2/r_c = IP(\text{金属原子}) - EA(\text{分子}) \quad (2)$$

一般にはr_cは比較的大きいので標的分子の異方的な形を区別することなく等方的に起こると考えられている. ところが最近Brooksらの配向分子ビームを用いたK + CH₃Br反応で, その考え方はいつも正しいわけではなく電子は分子の配向を認識してジャンプすることを初めて明らかにした¹¹⁾.

電子ジャンプに関連した問題として電子衝撃の分子をイオン化がある. このイオン化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か? といった疑問は基礎・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CH₃Cl分子ビーム実験により得ることが出来た¹²⁾. 図5に見られるように, CH₃Cl分子のCl端に電子が衝突する時メチル基端に較べてCH₃Cl + 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

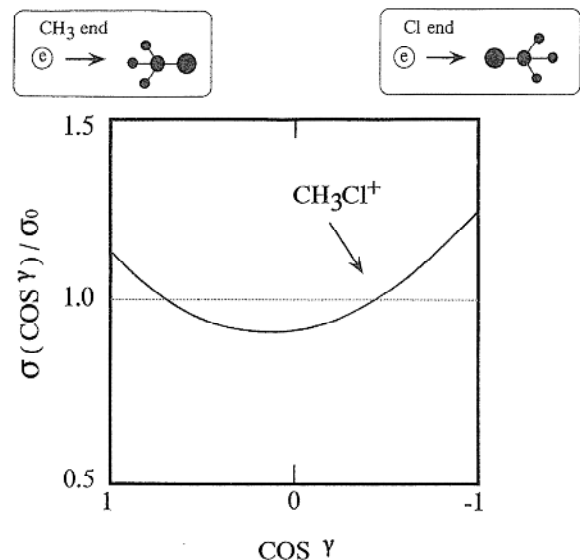


図5 CH₃Cl分子の電子衝撃イオン化の立体オパシティー関数

かとなった。この結果から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。

3. お わ り に

はじめに述べたよう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、アルカリ金属原子の harpooning 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。このような研究の流れは今後さらに裾野を広げ、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る反応制御への新たな道が開かれるものと期待できる。今後の我々の研究展望は、分子の配向をすべてコントロールした完全配向制御反応を行わせ立体ダイナミクスの究極的解明を行うことである。また有機分子、クラスターなど複雑な分子や反応系に発展させその立体効果の解明を行いたい。更にそれらの研究成果に基づいて配向分子ビームを用いた表面反応の原子レベル解明に発展させ、配向制御に基づく新物質創製のための反応制御法の構築を行いたい。このように研究の夢は、はてしなく続く。

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. Wagner, in "Advanced Series in Physical Chemistry" (World Scientific), Vol.6 (1995) 842-935.
- 2) P. R. Brooks, *Science* 193, 11 (1976)
- 3) P. R. Brooks, E. M. Jones, *J. Chem. Phys.* 45, 3449 (1966)
- 4) R. J. Beuhler, R. B. Bernstein, K. H. Kramer, *J. Am. Chem. Soc.* 88, 5331 (1996)
- 5) H. J. Loesch, A. Remscheid, *J. Chem. Phys.* 93, 4779 (1990)
- 6) B. Friedrich, D. R. Herschbach, *Z. Phys. D18*, 183 (1991)
- 7) M. Hottmeister, R. Schleysing, H. J. Loesch, *J. Phys. Chem.* 91, 5441 (1987)
- 8) M. S. de Vries, V. I. Srdanov, C. P. Hanrahan, R. M. Martin, *J. Chem. Phys.* 78, 5582 (1983)
- 9) H. Ohoyama, T. Ogawa, T. Kasai, *J. Phys. Chem.* 99, 13606 (1995)
- 10) H. Ohoyama, R. Midorikawa, T. Kasai, *J. Phys. Chem.* A101, 7463 (1997)
- 11) G. Xing, T. Kasai, P. R. Brooks, *J. Am. Chem. Soc.* 116, 7421 (1994)
- 12) T. Kasai, T. Matsunami, T. Fukawa, H. Ohoyama, and K. Kuwata, : *Phys. Rev. Lett.* 70 (1993) 3864