

## 笠井俊夫(教授)\*)

A-1) 専門領域：化学反応論、分子ビーム化学

A-2) 研究課題：

- a) 分子クラスター構造の決定と光解離ダイナミクス解明
- b) 二分子反応の立体ダイナミクス解明
- c) 超高真空下の表面での分子吸着・吸蔵・化学反応の原子レベル解明

A-3) 研究活動の概略と主な成果

- a) 分子クラスター構造の決定と光解離ダイナミクス解明: 超音速分子線やレーザー蒸発法によりファンデルワールスクラスターや有機分子と金属原子とを人工的に組み合わせた新規な分子クラスターを生成することが可能となり、それらのクラスター構造の決定、さらにクラスター化の反応性に及ぼす影響についての系統的解明が必要となってきた。我々は通常の分光学的方法では困難な中性分子クラスターの双極子モーメント及びその構造を、六極電場法を用いて非破壊選別する実験手法を開発した。例えばレーザー蒸発法で合成したAl-NH<sub>3</sub>(1-1)及びAl-CH<sub>3</sub>CN(1-1)の双極子モーメントはそれぞれ2.7 Dと1.2 Dで、前者はクラスター化でアンモニアの双極子モーメントは増大し、反対に後者は減少した。その結果から結合形成に伴う電荷移動効果と分極効果の競合的作用が明らかとなった。また塩化水素二量体(HCl)<sub>2</sub>は水素結合型のL型構造を持つクラスターで、研究の結果、トンネル反転運動を伴うホモ二量体とトンネル反転運動を伴わないヘテロ二量体が存在することを発見にした。さらにヘテロ二量体のみを選択的に六極電場で選別し、121.6 nmレーザー光によるドブラー選別飛行時間法を用いて、二量体から解離した水素原子の空間散乱分布を測定し、その結果、[ClHCl]中間体フラグメントの電子及び振動状態に関する新しい知見を得た。
- b) 二分子反応の立体ダイナミクス解明: 準安定励起希ガス原子と分子のエネルギー移動反応では、衝突する軌道電子の空間的重なりが反応速度と反応分岐に関与するので、それは原子レベルの機構解明に適したモデル系である。とりわけペニングイオン化反応は電子交換機構により進行するので、その過程における立体効果を直接実験的に観測できれば、理論との比較が可能である。我々は、六極電場を用いた配向分子線法を駆使して、Ar\* + CH<sub>3</sub>Cl → CH<sub>3</sub>Cl<sup>+</sup> + e<sup>-</sup> + Ar 反応と類似反応 Ar\* + CHCl<sub>3</sub> → CHCl<sub>2</sub><sup>+</sup> + Cl + e<sup>-</sup> + Ar における立体効果を観測した。その結果、前者では平均衝突エネルギー0.09 eVでCH<sub>3</sub>Cl分子のCl原子端で反応性が高く、CH<sub>3</sub>基端で反応性が低いことがわかった。そのことから、CH<sub>3</sub>ClのHOMO分子軌道3pπ<sub>z</sub>の張り出した空間分布と非常に良い相関があることが判明した。また後者の反応系においては、平均衝突エネルギー0.13 eVでCHCl<sub>3</sub>分子のCCl<sub>3</sub>基端で反応性が高く、H原子端で低いことが、さらにこれらの分子共軸衝突よりも分子側面衝突の方が反応に有効であることも観測できた。このような反応の立体異方性の起源は、CHCl<sub>3</sub>のHOMO分子軌道2a<sub>2</sub>の張り出した空間分布と再び良い相関があることが判明した。以上の配向分子線による直接観測から、低い衝突エネルギー領域ではペニングイオン化反応は電子交換機構で反応が進行することを実験的に検証できた。
- c) 超高真空下の表面での分子吸着・吸蔵・化学反応の原子レベル解明: 表面における水素吸着反応は表面の反応ダイナミクスを考える上で最も単純で基礎となる系である。なかでも気相水素原子による表面に吸着した水素原子の引き抜き反応は、触媒反応において重要な役割を担っている。この反応は従来、Eley-Rideal機構によって理解されてきたが、近年この機構に加えて、表面近傍で分子から生成するホット原子が重要な役割を果たしていることが我々の研究で

明らかとなった。本研究では一定量のD原子が吸着してIr{100}表面をH<sub>2</sub>雰囲気中に露出する実験を行うことで、Ir{100}-(1×5)再構成表面における同位体置換反応について調べた。その結果、H<sub>2</sub>以外にも、D<sub>2</sub>、DHが表面より脱離することが質量分析測定により観測できた。即ちH<sub>2</sub>分子を表面に導入すると同時に、D<sub>2</sub>、DHの脱離量は急激に増加し、その後指数関数的に減少することが判明した。これは気相H<sub>2</sub>分子が表面で解離するときにホット水素原子が生成し、そのホット水素原子は表面に吸着してD原子と反応しHD分子として脱離するか、あるいはホット水素原子からのエネルギー移動によりホットD原子が二次的に気相に放出されそれが表面に吸着している別のD原子と反応し、その結果D<sub>2</sub>分子として脱離すると結論できた。これがいわゆる「ホット原子反応機構」で、今回初めて実験的に検証することができた。

#### B-1) 学術論文

**K. IMURA, H. OHOYAMA, R. NAAMAN, D.-C. CHE, M. HASHINOKUTI and T. KASAI**, “Tunneling Motion in (HCl)<sub>2</sub> Hydrogen-Bonded Dimer Probed by Electrostatic Hexapole and Doppler-Selected TOF Measurement for the Internal Energy Distribution of [ClHCl],” *J. Mol. Struct.* **552**, 137 (2000).

**M. YAMATO, S. OKADA, V. W.-K. WU, H. OHOYAMA and T. KASAI**, “Direct Observation of Steric Effect in Penning Ionization Reaction of Ar\* + CHCl<sub>3</sub> → CHCl<sub>2</sub><sup>+</sup> + Cl + e<sup>-</sup> + Ar,” *J. Chem. Phys.* **113**, 6673 (2000).

**M. OKADA, K. MORITANI, M. NAKAMURA, T. KASAI and Y. MURATA**, “Hot Atom Mechanism in Hydrogen Exchange Reaction on Ir{100} Surface,” *Chem. Phys. Lett.* **323**, 586 (2000).

**K. MORITANI, M. OKADA, T. KASAI and Y. MURATA**, “Hydrogen Adsorption and Reaction on the Ir{100}-(1×5) Surface,” *Surf. Sci.* **445**, 315 (2000).

**H. OHOYAMA, H. KAWAGUCHI, M. YAMATO, T. KASAI, B. G. BRUNETTI and F. VECCHIOCATTIVI**, “Evidence for Steric Effect in Methyl Chloride Ionization by Metastable Argon Atoms,” *Chem. Phys. Lett.* **313**, 484 (1999).

**K. IMURA, M. VENEZIANI, T. KASAI and R. NAAMAN**, “The Reaction of O(<sup>1</sup>D) with H<sub>2</sub>O, D<sub>2</sub>O Monomers and Clusters and the Intracomplex Reaction in N<sub>2</sub>O–X<sub>2</sub>O (X = H, D) Photo-Initiated at 193 nm and 212.8 nm,” *J. Chem. Phys.* **111**, 4025 (1999).

**K. IMURA, T. KASAI, H. OHOYAMA and R. NAAMAN**, “Focusing of DCl and HCl Dimers by an Electrostatic Hexapole Field- The Role of the Tunneling Motion,” *J. Chem. Phys.* **110**, 355 (1999).

#### B-3) 総説、著書

**K. IMURA, M. VENEZIANI, T. KASAI and R. NAAMAN**, “Photodissociation of water cluster” in *Advances in Atomic and Molecular Beams*, Compargue, Ed., Springer Verlag, pp. 647–656 (2000).

#### B-4) 招待講演

**H. OHOYAMA, S. TSUBOI, T. SAWAI, V. W.-K. WU and T. KASAI**, “Possible Mechanisms for the OH(A) Formation in Photo-initiated Intra-cluster HBr–N<sub>2</sub>O Reaction and in its Hot H-atom Reaction,” European Geophysical Society XXV General Assembly, Nice (France) April 2000.

**H. OHOYAMA, M. YAMATO, T. KASAI, B. G. BRUNETTI and F. VECCHIOCATIVI**, "Resonance-type oscillation appears in  $\text{Ar}(^3\text{P}) + \text{CH}_3\text{Cl}$  Penning ionization under orientation and velocity specified collisions," Stereodynamics of Chemical Reactions, El Escorial (Spain), December 2000.

**T. KASAI and H. OHOYAMA**, "Orientation fixed collision energy dependence reveals detailed pictures of Penning ionization," International Chemical Congress of Pacific Basin Societies, Honolulu (U. S. A.), December 2000.

#### B-6) 学会および社会的活動

平成12年度分子科学研究所研究会「立体反応ダイナミクスの新展開」, 岡崎, 2000年7月18日 - 19日, 提案者.

学協会役員、委員

超微粒子とクラスター懇談会理事(2000-03).

文部省、学術振興会等の役員等

日本学術振興会特別研究員等審査会専門委員(2000-01).

#### B-7) 他大学での講義、客員

大阪大学大学院理学研究科, 「化学反応特論」, 「化学反応セミナーI」, 「化学反応セミナーII」, 併任教授, 2000年4月1日 - 2001年3月31日.

大阪大学理学部化学科, 「化学反応論1」, 「化学反応論2」, 「化学実験2」, 併任教授, 2000年4月1日 - 2001年3月31日.

姫路工業大学理学部, 非常勤講師「物質科学特論」, 2000年10月1日 - 2001年3月31日.

電気通信大学レーザー新世代研究センター共同研究員, 2000年4月1日 - 2001年3月31日.

#### C) 研究活動の課題と展望

分子配向は反応速度や反応分岐をゼロにも百パーセントにもする大きな反応制御の潜在力を持っており、化学反応において制御すべき重要なパラメータである。このパラメータはクラスター反応及びクラスター内反応などの複雑反応系においても重要である。この主旨に沿って以下の研究課題を取り上げ、A-3)で述べた研究をさらに発展させたい。

- (HCl)<sub>2</sub>にはホモとヘテロ二量体が存在し、それらが六極電場で分離可能であることを利用して、分子クラスター内におけるトンネル反転運動速度の違いが化学反応にどの様に影響するのかについて明らかにする。
- Al-NH<sub>3</sub>やAl-CH<sub>3</sub>CNのクラスター構造決定に引き続いて、Al-C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>などの新規な有機金属中性クラスターを合成し、六極電場法を用いて構造決定する。さらに配向クラスタービームを用いてクラスター反応における立体効果を解明する。
- 六極電場法と直線偏光レーザー励起法を組み合わせ、AB + CD四中心反応系の立体ダイナミクス研究を新しく展開する。
- 金属やシリコン表面と配向した気相分子との反応における立体効果を観測し、配向分子ビームによる表面反応機構の解明と表面反応制御法を開発する。

これらの研究成果をふまえ、分子構造と分子結合状態の変化のありさまを時間的・空間的に解読し、そのベクトル的描像に基づいた「立体反応ダイナミクス」の新しい反応論の確立を行う。

\* 2000年4月1日着任