

機関番号：14401

研究種目：基盤研究（B）

研究期間：2008～2010

課題番号：20350008

研究課題名（和文）ラジカル燃焼反応の多次元立体ダイナミクスの解明

研究課題名（英文）Multi-dimensional stereodynamics in the radical combustion reaction

研究代表者 大山 浩

(OHYAMA HIROSHI)

大阪大学・大学院理学研究科・准教授

研究者番号：60192522

研究成果の概要（和文）：燃焼反応で重要な  $\text{OH}(^2\Pi)$ ,  $\text{CH}(^2\Pi)$ ,  $\text{CO}(^3\Pi)$  の高強度配向ラジカル分子線の発生に成功し、分子一分子系の多次元立体ダイナミクス研究を可能にした。特に  $\text{CH}(^2\Pi) + \text{O}_2$  の酸化反応においては、回転量子状態の組み合わせに依存した特異な反応性”反応性の回転相関”を見出した。また六極不均一電場・六極不均一電場の併用による多次元立体ダイナミクス研究のための新規手法を開発し、エキシマー生成過程の多次元立体ダイナミクス研究を実現した。

研究成果の概要（英文）：We have developed a high intense oriented radical beam for  $\text{OH}(^2\Pi)$ ,  $\text{CH}(^2\Pi)$ ,  $\text{CO}(^3\Pi)$  radicals and succeeded to study the multi-dimensional stereodynamics on the molecular-molecular systems. Especially, we can verify a novel reactivity, “rotationally correlated reactivity”, that means a specific reactivity depending on the combination of the rotation states between two molecular reactants for the combustion reaction of  $\text{CH} + \text{O}_2$ . In addition, we have developed a novel experimental technique for studying the multi-dimensional stereodynamics by means of the combination of the oriented beam prepared by an electric hexapole and the oriented molecule prepared by a magnetic hexapole. This technique has been successfully applied to the reaction of excimer formation.

交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2008年度	11,100,000	3,330,000	14,430,000
2009年度	2,100,000	630,000	2,730,000
2010年度	2,100,000	630,000	2,730,000
年度			
年度			
総計	15,300,000	4,590,000	19,890,000

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：多次元立体ダイナミクス・燃焼反応・ラジカル・配向

## 1. 研究開始当初の背景

化学反応の立体効果の研究は、これまで分子一原子系のような、反応種的一方のみに関する研究に限られていた。

## 2. 研究の目的

分子一分子反応のような構造を有する分子間の反応は、分子の相対配向や回転状態の組

み合わせに依存した多次元的側面を持つと期待される。本研究では、このような分子一分子反応に特徴的な多次元立体効果の直接研究という新規研究領域の創出を目的とした。

## 3. 研究の方法

六極不均一電場による分子配向(状態)制御と六極不均一磁場による分子配向(状態)制

御を併用し、分子の相対配向や回転状態の組み合わせを独立に制御することで、多次元的側面多次元立体ダイナミクスを行う。

#### 4. 研究成果

##### (1) 多次元立体効果の直接研究領域の創出

①多次元立体効果の測定装置と手法の確立  
ラジカル燃焼反応の多次元立体ダイナミクスを研究するため、六極不均一電場による配向分子と六極不均一磁場による配向分子(原子)の併用による分子(原子)の配向状態の組み合わせに依存した多次元立体効果の測定装置と手法を確立した。(図1)

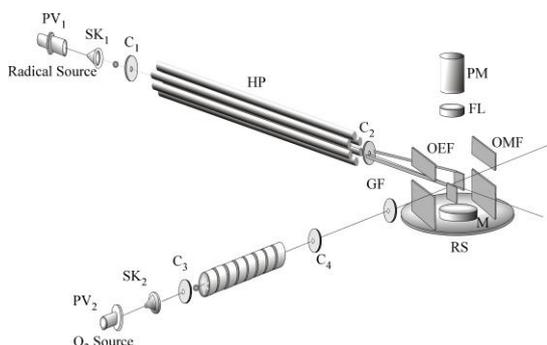


図1 多次元立体ダイナミクス測定装置

##### (2) エキシマー生成過程の多次元立体ダイナミクスの解明

この手法を、確立するため、 $Rg^*+RX \rightarrow RgX^*+R$  のエキシマー生成過程に適用し、反応の立体選択性が分子配向と原子配向の配向状態の組み合わせに大きく依存することを見出した。図2に  $Kr^*+NF_3 \rightarrow KrF^*+NF_2$  のエキシマー生成過程の例を示す。多次元立体ダイナミクスの見地から原子配向によって分子配向依存性が著しく変化することが分かる。この反応は、これまで鋸打ち機構による反応と考えられていたが、多次元立体ダイナミクスの結果から、衝突誘起鋸打ち機構(衝突による分子変形により誘起される電子移動に基づく反応)という新規反応メカニズムの存在を提案した。

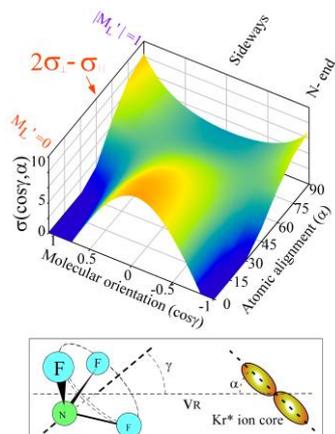


図2  $Kr^*+NF_3 \rightarrow KrF^*+NF_2$  反応の多次元立体オパシティ関数

##### (3) CH ラジカル燃焼反応の多次元立体ダイナミクス

###### ①高密度配向 CH 分子線の発生

高密度 CH ラジカル配向分子線を開発し(図3)、 $CH+O_2$  ラジカル燃焼反応の多次元立体ダイナミクスの研究を遂行し、回転状態選別した CH の反応断面積およびその並進エネルギー依存性の回転量子状態依存性と立体効果を明らかにした。

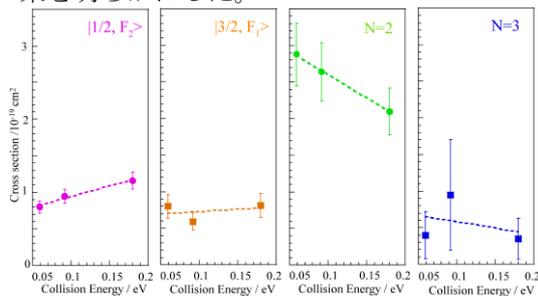


図3 CH ラジカルの回転量子状態選別

###### ②反応断面積の並進エネルギー依存性の CH 回転量子状態依存性の発見

反応断面積の並進エネルギー依存性は、CH 及び  $O_2$  の回転状態分布に大きく依存することを見出した。

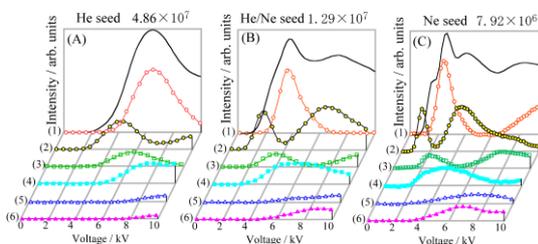


図4 CH 回転量子状態選別反応断面積の並進エネルギー依存性

###### ③CH ラジカル燃焼反応の回転相関の発見

回転状態選別した CH の反応断面積は、 $O_2$  の回転状態分布に大きく依存することを見出した。(図2) 回転の遅い分子間の組み合わせにおいて、特に顕著な特異な反応性の増大が見いされた。この様に、回転状態の組み合わせに依存した特異な反応性“**反応の回転相関**”という新しい現象を見出した。この現象は、CH ラジカルの分子-分子反応に一般的に見られることが期待され、これまで謎であった低温域での反応速度定数の急激な増加の原因を解明した。

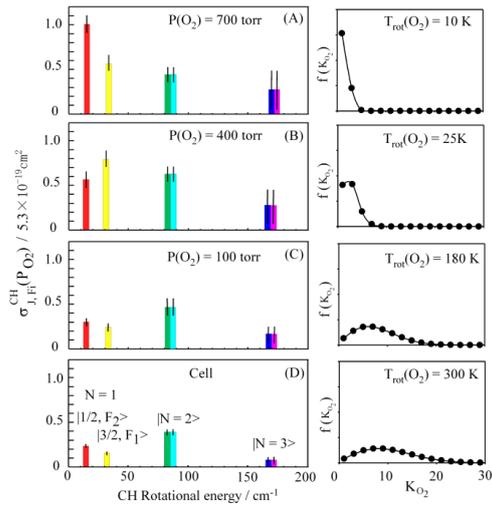


図5 CH の回転状態選別反応断面積の  $O_2$  回転状態分布依存性

また、反応性に立体効果が見られないことから、CHと $O_2$ の回転状態の組み合わせが遷移状態での反応座標に相関するメカニズムを提唱した。(図6)。

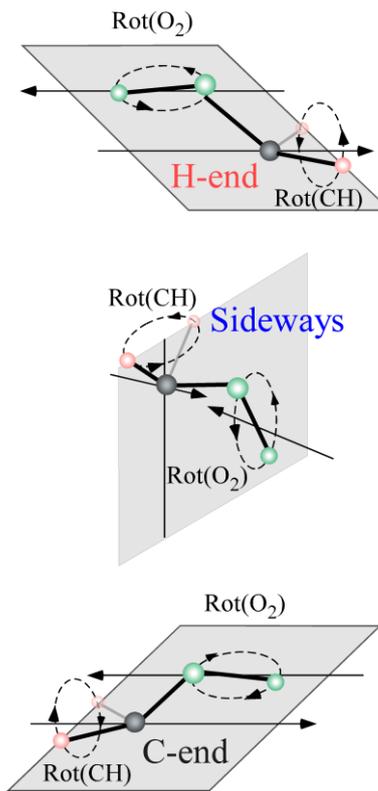


図6 反応の回転相関のメカニズム

#### (4) CO ラジカルエネルギー移動反応の多次元立体ダイナミクス

##### ①分子-分子系のエネルギー移動反応の対生成相関の発見

CO( $a^3\Pi$ )ラジカル配向分子線の発生に成功し、CO( $a^3\Pi$ )からNO(X)へのエネルギー移動過程の、生成物NO( $A^2\Sigma^+$ ,  $B^2\Pi$ )の内部状態分布・反応分岐・反応断面積への立体効果を測定した。

生成物NO(A, B)のスペクトルの立体効果の測定結果を図7に示す。

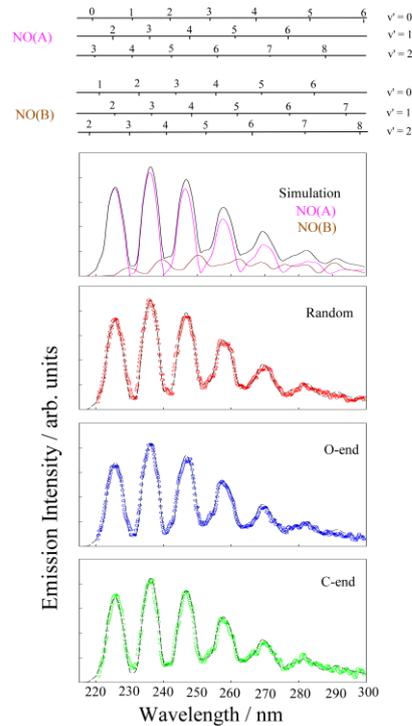


図7 生成物NO( $A^2\Sigma^+$ ,  $B^2\Pi$ )からの発光スペクトルのCO( $a^3\Pi$ )配向依存性

スペクトルシュミレーションより求めた振動分布はCO( $a^3\Pi$ )の配向に依存せず、対生成の状態相関のみで再現できた。これより分子-分子系に特異的に見出される対生成の状態相関の存在を明らかにした。(図8)

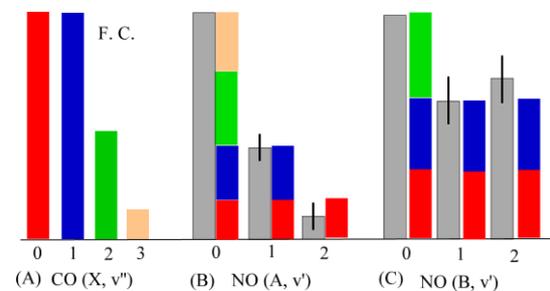


図8 生成物NO(A, B)の振動分布：実測(灰色)と対生成の状態相関から予想される振動分布(色付)の比較

## ②立体効果

反応断面積は  $\text{CO}(a^3\Pi)$  の側方で優勢な立体選択性を見出した。(図9)これより対応する2対の分子軌道間の重なりを反映した電子交換メカニズムの寄与を提案した。(図10)

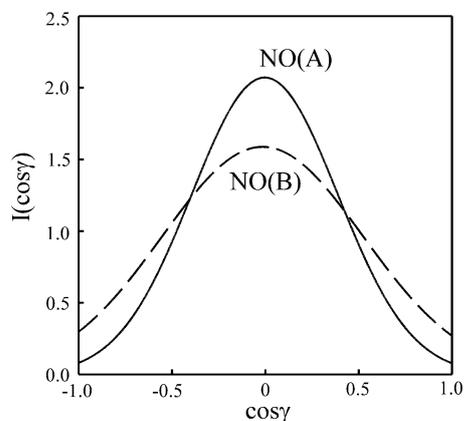


図9 エネルギー移動の立体オパシテイ関数

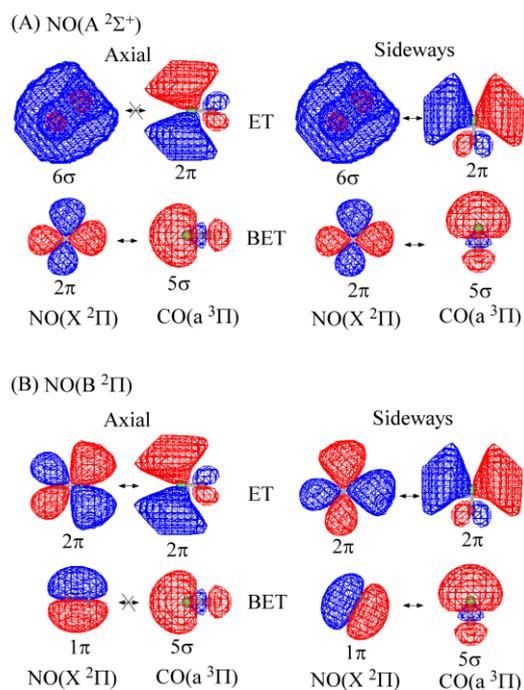


図10 エネルギー移動の電子交換メカニズム

研究結果から、側方で弱く結合した錯合体  $\text{CONO}$  を形成し、その中での電子交換によりエネルギー移動が進行することを明らかにした。

## 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14件)

①Y. Matsuura, H. Ohoyama

Collision-Induced Harpooning Observed in the Excimer Formation in the Oriented  $\text{NF}_3 + \text{Oriented Kr}^* (^3P_2, M_J = 2)$  Reaction

J. Phys. Chem. A, (2011)

DOI: 10.1021/jp200979r 査読有

②H. Ohoyama, K. Yamakawa, R. Oda, Y.

Nagamachi, and T. Kasai

Rotationally Correlated Reactivity in the  $\text{CH} (v = 0, J, F_i) + \text{O}_2 \rightarrow \text{OH} (A) + \text{CO}$  Reaction

J. Chem. Phys. **134**, 114306 (10 pages)

(2011). 査読有

③H. Ohoyama

Multi-Dimensional Steric Effect for the  $\text{XeF}^* (B, C)$  Formation in the Oriented  $\text{Xe}^* (^3P_2, M_J = 2) + \text{Oriented NF}_3$  Reaction

Phys. Chem. Chem. Phys. **13**, 182-189 (2011).

査読有

④H. Ohoyama

Studies on Reaction Dynamics using Oriented Molecular and Atomic Beams

J. Vac. Soc. Jpn. **53**, 654-660 (2010) 査読有

⑤H. Ohoyama

Multi-Dimensional Molecular Steric Opacity Function for the  $\text{XeCl}^* (B, C)$  Formation in the Oriented  $\text{Xe}^* (^3P_2, M_J = 2) + \text{Oriented CCl}_3\text{F}$  Reaction

J. Phys. Chem. A **114**, 11386-11392 (2010) 査

読有

⑥H. Ohoyama, R. Oda, and T. Kasai  
Multi-Dimensional Steric Effect for the  
XeBr\* (B, C) Formation in the Oriented Xe\*  
( $^3P_2$ ,  $M_J = 2$ ) + Oriented CF<sub>3</sub>Br Reaction  
J. Chem. Phys. **132**, 234316 (2010) (8pages)  
査読有

⑦H. Ohoyama, T. Kasai  
Multi-dimensional Steric Effect for the  
XeI\* (B) Formation in the Oriented Xe\* ( $^3P_2$ ,  
 $M_J = 2$ ) + Oriented CH<sub>3</sub>I Reaction  
Phys. Chem. Chem. Phys., **12**, 6949-6955  
(2010) 査読有

⑧H. Ohoyama, K. Yasuda, and T. Kasai  
Steric Effect in the Energy Transfer  
Reaction of Oriented Kr ( $^3P_2$ ,  $M_J = 2$ ) + CO  
J. Phys. Chem. A **113**, 14017-14021 (2009) 査  
読有

⑨H. Ohoyama, Y. Nagamachi, K. Yamakawa,  
and T. Kasai  
Collision Energy Dependence of the  
Rotational-State-Resolved Cross Section  
in the CH ( $v = 0$ ,  $J, F_1$ ) + O<sub>2</sub> → OH (A) +  
CO Reaction  
Phys. Chem. Chem. Phys. (2009), **11**, 10281  
- 10285 査読有

⑩H. Ohoyama, F. Kubo, and T. Kasai  
Multi-Dimensional Steric Effects for the  
XeI\* (B, C) Formations in the Oriented Xe\*  
( $^3P_2$ ,  $M_J = 2$ ) + Oriented CF<sub>3</sub>I Reaction  
J. Chem. Phys. **113**, 134306 (2009) 査読有

⑪H. Ohoyama, K. Yasuda, and T. Kasai

Correlation between the Atomic Alignment  
and the Alignment of XeX\* (B, C) Rotation  
in the Reactions of Oriented Xe ( $^3P_2$ ,  $M_J =$   
2) + Halogen (X)-Containing Molecules  
J. Phys. Chem. A **113**, 10641-10647 (2009)  
査読有

⑫H. Ohoyama, K. Yasuda, and T. Kasai  
Atomic Alignment Effects for the Formation  
of Excimers RgX\* (B, C) in the Reaction of  
Oriented Rg ( $^3P_2$ ,  $M_J = 2$ ) (Rg =Xe, Kr, Ar)  
+ Halogen(X)-Containing Molecules  
J. Phys. Chem. A **131**, 14785-14790 (2009)  
査読有

⑬K. Yasuda, H. Ohoyama, and T. Kasai  
Atomic Alignment Effect on the Branching to  
ArCl\* and CCl<sub>2</sub>\* Formation in the Reaction  
of Oriented Ar ( $^3P_2$ ,  $M_J=2$ ) + CCl<sub>4</sub>  
J. Phys. Chem. A **112**, 11543-11546 (2008)  
査読有

⑭H. Ohoyama, K. Yasuda, and T. Kasai  
Steric Effect in the Energy Transfer  
Reaction of N<sub>2</sub> + Rg ( $^3P_2$ ) (Rg = Kr, Ar)  
J. Phys. Chem. A **112**, 10716-10720 (2008) 査  
読有

[学会発表] (計8件)

① 大山 浩, 山川 潔, 織田 遼, 長町 有起,  
笠井 俊夫  
分子-分子反応 (CH ( $v = 0$ ,  $J, F_1$ ) + O<sub>2</sub>) に  
みられる回転状態の組み合わせに依存した  
特異な反応性の検証  
分子科学討論会、2010. 9. 17、大阪大学

② 松浦 裕介, 大山 浩  
Rg\*+RX 系における RgX 生成過程の多次元立

体効果の研究

分子科学討論会、2010. 9. 16、大阪大学

③H. Ohoyama, T. Kasai

Multi-Dimensional Stereo Selectivity for the Excimer Formation in the Reaction between Oriented  $\text{Xe}^*(^3\text{P}_2, M_J=2)$  and Oriented Halogen-Containing Molecules

化学反応討論会、2010. 6. 3、広島大学

④H. Ohoyama, K. Yamakawa, R. Oda, Y. Nagamachi, T. Kasai

Rotationally Correlated Reactivity in the  $\text{CH}(v=0, J, F_i) + \text{O}_2 \rightarrow \text{OH}(A) + \text{CO}$  Reaction  
化学反応討論会、2010. 6. 2、広島大学

⑤大山 浩, 久保 大, 織田 遼, 笠井 俊夫  
配向分子線と配向原子線を用いた多次元立体効果に基づく反応分岐則の解明

分子科学討論会、2009. 9. 24、名古屋大学

⑥H. Ohoyama, F. Kubo, R. Oda, T. Kasai  
Multi-dimensional Steric Effect on the  $\text{XeX}^*(B, C)$  Formation in the Oriented  $\text{CF}_3\text{X}$  ( $\text{X}=\text{I}, \text{Br}$ ) + Oriented  $\text{X}(^3\text{P}_2, M_J=2)$

第 25 回化学反応討論会、2009. 6. 2、大宮ソニックシティ

⑦織田 遼・安田佳佑・大山浩・笠井俊夫  
 $\text{Xe}(^3\text{P}_2) + \text{RX}$  反応で生成するエキシマー  $\text{XeX}^*(B, C)$  の空間配列に及ぼす原子配向効果

第 24 回化学反応討論会、2008. 6. 3、北海道大学

⑧安田佳佑・織田 遼・大山浩・笠井俊夫  
エキシマー生成過程における反応分岐の立体ダイナミクス

第 24 回化学反応討論会、2008. 6. 2、北海道大学

## 6. 研究組織

### (1) 研究代表者

大山 浩 (OHYAMA HIROSHI)

大阪大学・大学院理学研究科・准教授

研究者番号：60192522

(2) 研究分担者 ( )

研究者番号：

(3) 連携研究者 ( )

研究者番号：