

科学研究費助成事業（学術研究助成基金助成金）研究成果報告書

平成 24 年 5 月 28 日現在

機関番号：14401

研究種目：挑戦的萌芽研究

研究期間：2011～2011

課題番号：23655013

研究課題名（和文） 極低温ラジカルラジカル反応の多次元立体ダイナミクス研究の創出

研究課題名（英文） Construction of new research field on multi-dimensional stereodynamics in the ultracold radical-radical 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）：

非対称に空間変調された不均一磁場を用いた並進冷却装置を試作した。ネオジウム磁石を用いて試作した並進冷却装置の性能評価を、準安定ヘリウム原子を用いて行った。準安定ヘリウム原子線の飛行時間スペクトルは、並進冷却装置を通すことで、3つのピークに分かれて観測できた。これより、量子状態に依存して分子線全体にわたって一定速度分の加減速化が実現できていることを確認でき、新規手法の有効性を確認できた。

研究成果の概要（英文）：

We produced a new type of velocity decelerator which is constructed with 200sets of asymmetrically spatial modulated magnetic fields by using neodymium magnets. For the performance examination of the designed decelerator, we studied the action of the velocity decelerator on the metastable He (3S). The velocity distribution of He(3S) after passing the velocity modulator separates into three components, which correspond to the three different magnetic quantum number (M) states. It is verified that we succeeded in the state selection of the paramagnetic species by deceleration and acceleration of the velocity depending on the quantum state.

交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
交付決定額	3,200,000	960,000	4,160,000

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：並進冷却、立体ダイナミクス、極低温

1. 研究開始当初の背景

極低温でのラジカル燃焼反応の動力学研究を強力に推進するには、高密度低速ラジカル源を開発する必要がある。純粋かつ高密度なラジカル分子線の発生および中性分子の低速度化は、ともに困難な課題であり、その両方を満たす分子操作法が完成すれば、低温ラジカル反応、特に、燃焼反応の動力学過程についての詳細な知見を与えることができ、動力学的研究のブレークスルーが期待できる。

低温域でのラジカル燃焼反応の動力学研究を強力に推進するには、ラジカル強度を減らすことなく減速でき、かつ長時間の安

定した使用が可能な新たな手法が必要であった。

2. 研究の目的

本研究は、極低温でのラジカルラジカル反応の多次元立体ダイナミクス研究という新規研究領域を創出することを目的としている。

この実現のため、ラジカル強度を減らすことなく減速でき、かつ長時間の安定した使用が可能な新たなラジカル分子線の並進冷却の一般的手法を開発し、数十K以下の低エネルギー領域での反応動力学研究に対して実用可能な強度を持った高密度低速ラジカル源を開発することを目的とする。

3. 研究の方法

ラジカル種のゼーマンエネルギーの詳細な理論計算に基づき、有限要素法により非対称に空間変調された不均一磁場の設計を行い、提案した新手法の検証のために、ネオジウム磁石を用いた非対称に空間変調された不均一磁場を用いた並進減速装置を試作した。

試作した並進冷却装置の性能評価を、準安定ヘリウム原子を用いて行った。試作した並進冷却装置に短パルス化した準安定ヘリウム原子線を通し、飛行時間スペクトルの変化をMCPにより測定した。準安定ヘリウム原子線の飛行時間スペクトルは、3つの磁気量子状態に対応した並進エネルギーの減加速を受けた結果、3つのピークとして観測できた。これより、量子状態に依存して分子線全体にわたって一定速度分の加減速化が実現できていることを確認できた。この結果より、本手法の有効性を確認でき、本研究課題の第一の目的を達成できたと言える。

極低温でのラジカルラジカル反応の多次元立体効果に向けた前段階として配列 $N_2(A) + \text{配向NO}(X)$ 反応の多次元立体効果の研究を行った。

4. 研究成果

本研究では、ラジカル分子線の並進冷却の一般的手法を確立し、極低温でのラジカルラジカル反応の多次元立体ダイナミクスを直接観測をめざした。

(1) ラジカル種のゼーマンエネルギーの詳細な理論計算法の確立

非対称に空間変調された不均一磁場内でのラジカル種の運動を正確に理解し評価するため、ゼーマンエネルギーの詳細な理論計算プログラムを作成した。図1に $N_2(A, N=5)$ 状態への適用の結果を示す。

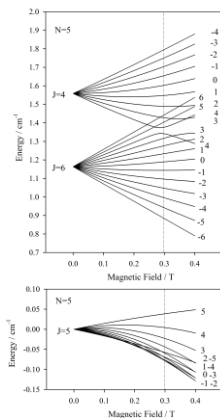


図1 $N_2(A, N=5)$ 回転量子状態のゼーマンエネルギー

(2) ラジカル並進冷却装置の開発

ラジカル種のゼーマンエネルギーの詳細な理論計算に基づき、有限要素法により非対称に空間変調された不均一磁場の設計を行った。提案した新手法の検証のために、ネオジウム磁石を用いた非対称に空間変調された不均一磁場を試作した。試作した並進冷却装置を図2に示す。



図2 試作した並進冷却装置

装置は、空間変調された不均一磁場50ユニットを4組連結している。必要により、ユニットを自由に連結・脱着可能とした。

試作した並進冷却装置の性能評価を、準安定ヘリウム原子を用いて行った。並進冷却装置に短パルス化した準安定ヘリウム原子線を通し、飛行時間の変化をMCPにより測定した。準安定ヘリウム原子線は、3つの磁気量子状態に対応した並進エネルギーの減加速を受けた結果、3つのピークとして観測できた。これより、量子状態に依存して分子線全体にわたって一定速度分の加減速化が実現できていることを確認できた。この結果より、本手法の有効性を確認でき、本研究課題の第一の目的を達成できたと言える。

O_2 や NO などの安定ラジカル種以外の不安定ラジカルへの状態選別と並進制御への展開を行うため、検出の容易な準安定 $N_2(A)$ の状態選別と並進制御の測定を試みた。しかしながら、現段階では、十分な分解能が得られていない。この原因として、放電により生成した準安定 $N_2(A)$ 分子線の超音速冷却が十分でないため、回転状態分布が広く分布していること・速度幅が広いなどが考えられる。このように安定種以外のラジカル分子系への展開への実用上の問題点として、分子線の回転状態分布の低下・初期パルス幅及び速度幅を小さくする必要があり、ラジカル線源の改良が必要である。現在、最適なラジカル線源の開発を試みている。他方、超音速分子線での冷却の容易な O_2 や NO などの安定ラジカル種での並進冷却は、可能な段階にあると言える。

提案した新手法では、分子線中の速度の差により量子状態を選別できる。この特徴を利用した酸素分子や一酸化窒素のような安定ラジカル種のラジカルラジカル反応の多次元

立体効果のマルチ同時計測法の開発も進行中である。

(3) ラジカル-ラジカル反応の多次元立体ダイナミクス

極低温でのラジカル-ラジカル反応の多次元立体効果に向けた前段階として、以下の2つの予備的研究を行った。

① 配列 $N_2(A) + NO(X)$ 反応の研究

放電により生成した準安定 $N_2(A)$ 分子線を六極磁場で状態選別し、配列 $N_2(A)$ 分子線とした。モンテカルロ軌道計算より、配列 $N_2(A)$ 分子線の回転状態分布をもとめ配向分布を決定した(図2)。

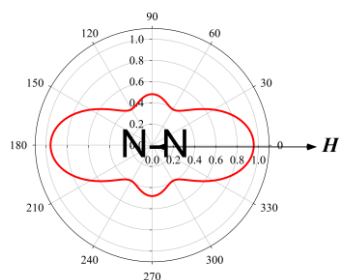


図2 $N_2(A)$ の配向分布

六極磁場で状態選別し配列させた配列 $N_2(A)$ と無配向 $NO(X)$ の反応の実験結果を図3に示す。反応性の配列磁場角依存性($N_2(A)$ 配列依存性)は、 $P_2(\cos\Theta)$ 依存性に比べ急激に変化し、顕著な $P_4(\cos\Theta)$ 依存性を示した。

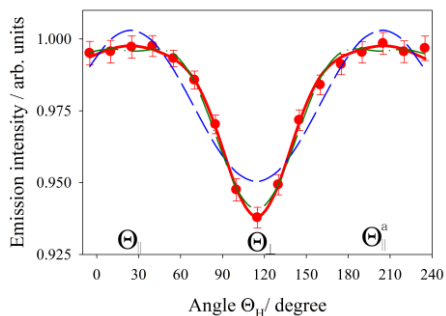


図3 反応性の配列角依存性

配列角依存性と配向分布から求めた配向オパシティ関数を図4に示す。反応断面積は配向角45度において優勢であることがわかる。この配向オパシティ関数の形状は $N_2(2p\pi_g^*)$ と良い相関を示すことが分かった。これより電子移動過程は、近距離での電子交換($N_2(2p\pi_g^*)$ と $NO(6\sigma)$ の重なり)などの直接的なポテンシャル交差により進行していることが予想される。この場合、近距離での分子間相互作用による配向相関が期待されるため二重配向実験を

行った。

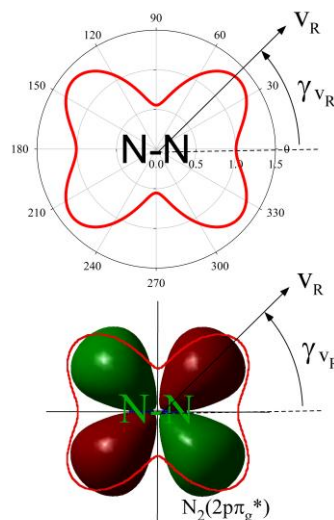


図4 配向オパシティ関数と $N_2(2p\pi_g^*)$ 分子軌道の相関

② 配列 $N_2(A) +$ 配向 $NO(X)$ 反応の多次元立体効果の研究

六極不均一電場による配向 NO 分子線と六極不均一磁場による配列 $N_2(A)$ 分子線を用い、図5に示した $NO(X^2\Pi)$ の3配置(Φ_N : N-end), (Φ_O : O-end), (Φ_{off} : random orientation)、 $N_2(A^3\Sigma_u^+)$ の3配置 parallel (Θ_0), oblique (Θ_{45}), and perpendicular (Θ_{90})で測定を行った。

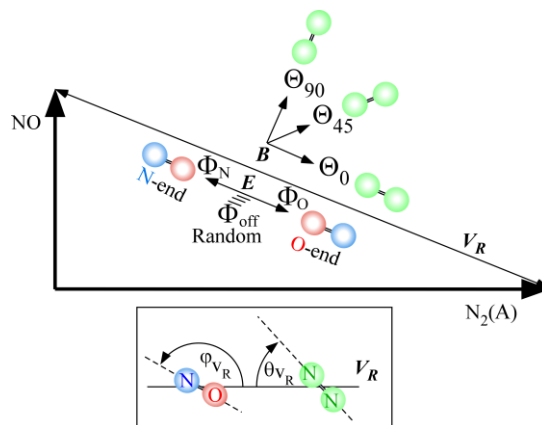


図5 $N_2(A)$ と $NO(X)$ の多次元立体効果測定配置

反応性の $N_2(A)$ と $NO(X)$ の相対配向配置依存性を図6に示す。立体異方性の顕著な多次元的様相が見て取れる。特に NO の配列効果が N_2 の配列により逆転する様子が見られる。

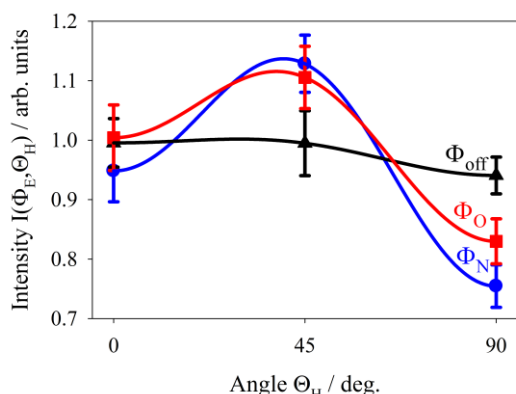


図6 反応性の $N_2(A)$ と $NO(X)$ の相対配向配置依存性

相対配向配置依存性と $N_2(A)$ と $NO(X)$ の配向分布から求めた多次元配向オパシテイ関数を図7に示す

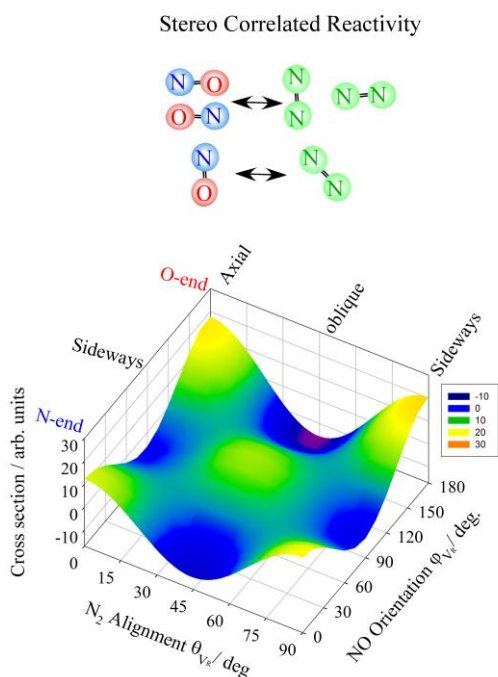


図7 多次元立体配向オパシテイ関数

多次元配向オパシテイ関数より、以下の配向の組み合わせに依存した反応性を見出した。

$NO(X^2\Pi)$ (sideways, $\phi_{v_R} \sim 90$ deg.) $\leftrightarrow N_2(A^2\Sigma^+)$ (oblique, $\theta_{v_R} \sim 45$ deg.).

$NO(X^2\Pi)$ (axial, $\phi_{v_R} \sim 0$ & 180 deg.) $\leftrightarrow N_2(A^2\Sigma^+)$ (axial & sideways, $\theta_{v_R} \sim 0$ & 90 deg.).

これらの反応性の配向相関は、近距離相互作用下でのダイナミクスによる分子変形により誘起されるフランク-コンドン因子の緩和と共鳴条件の改善を反映したものと考え

られる。

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5件)

① H. Ohoyama, Y. Matsuura

Atomic Alignment Effect in the Dissociative Energy Transfer Reactions of Metal Carbonyls [$Fe(CO)_5$, $Ni(CO)_4$] with Oriented Ar (3P_2)
J. Phys. Chem. A, **115**, p10888–10893 (2011).
DOI: 10.1021/jp206670w

査読有

② H. Ohoyama, Y. Matsuura

Steric Effect in the Energy Transfer Reaction of Oriented CO ($a^3\Pi$, $v' = 0$, $\Omega = 1$ & 2) + NO ($X^2\Pi$) \rightarrow NO ($A^2\Sigma^+$, $B^2\Pi$) + CO ($X^1\Sigma^+$)
J. Phys. Chem. A., **115**, p8055–8063 (2011).
DOI: 10.1021/jp202781g

査読有

③ Y. Matsuura, H. Ohoyama

Collision-Induced Harpooning Observed in the Excimer Formation in the Oriented NF_3 + Oriented Kr^* (3P_2 , $M_J = 2$) Reaction
J. Phys. Chem. A, **115**, p4583–4591 (2011).
DOI: 10.1021/jp200979r

査読有

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

Rotationally Correlated Reactivity in the $CH(v = 0, J, F_i) + O_2 \rightarrow OH(A) + CO$ Reaction
J. Chem. Phys., **134**, p114306(10 pages) (2011).
doi.org/10.1063/1.3560660

査読有

⑤ H. Ohoyama

Multi-Dimensional Steric Effect for the XeF^* (B, C) Formation in the Oriented Xe^* (3P_2 , $M_J = 2$) + Oriented NF_3 Reaction
Phys. Chem. Chem. Phys., **13**, p182–189 (2011).
DOI: 10.1039/C0CP00648C

査読有

[学会発表] (計2件)

① Ohoyama, Hiroshi; Matsuura, Yusuke

Steric Effect in the Energy transfer Reaction of Oriented CO ($a^3\Pi$, $v' = 0$, $\Omega = 1$ & 2) + NO ($X^2\Pi$) \rightarrow NO ($A^2\Sigma^+$, $B^2\Pi$) + CO ($X^1\Sigma^+$)

第27回化学反応討論会

2011. 6. 9

東京工業大学

② Matsuura, Yusuke, Ohoyama, Hiroshi
Collision-Induced Harpooning Observed in the
Excimer Formation in the Oriented $\text{NF}_3 +$
Oriented $\text{Kr}^* (^3\text{P}_2, M_J = 2)$ Reaction
第 27 回化学反応討論会
2011. 6. 8
東京工業大学

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：