

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 29 年 6 月 3 日現在

機関番号：14401

研究種目：挑戦的萌芽研究

研究期間：2015～2016

課題番号：15K13624

研究課題名(和文) 極低温ラジカル反応の配向ベクトル相関と散乱部分波共鳴の多次元観測

研究課題名(英文) multidimensional observation of orientational vector correlation and the resonance on the scattering partial wave in the cold radical reaction

研究代表者

大山 浩 (Ohoyama, Hiroshi)

大阪大学・理学研究科・准教授

研究者番号：60192522

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,000,000円

研究成果の概要(和文)：極低温域での配向-配向ベクトル相関実験の実現のために、分子偏向器を用いた分子線偏向型合流衝突実験装置を開発し、分子線を低速化することなく極低衝突エネルギー領域での反応研究を可能とする新手法の開発を行った。この達成のために、湾曲した四極子分子偏向器を開発し、その性能評価を行った。これにより本手法の有効性と実用上の問題点を明らかにした。

研究成果の概要(英文)：We developed an experiment apparatus for the study on the orientational vector correlation in the radical-radical reaction at the extremely low collision energy region without lowering the molecular beam velocity. For this purpose, we developed a molecular beam deflector for the merging beam technique. A curved quadrupole molecular deflector was developed and its performance was evaluated. In this study, we clarified the effectiveness of this technique and its practical problems.

研究分野：反応動力学

キーワード：極低温 散乱部分波 分子偏向器

1. 研究開始当初の背景

反応動力学研究において、分子-分子反応では、反応系の自由度の増加に伴い複雑な非線形性・量子効果による新規現象の発現が期待されるが、反応動力学過程にとって重要な自由度を反映した選択性は、統計的振る舞いの中に隠れてしまい観測が困難となる。例えば、微分散断面積も自由度の増加に伴い等方的なものに移行し、反応動力学の有効な研究手法でなくなると予想される。一方、分子-分子系のポテンシャル曲面は、分子間の相対配置に強く依存する多次元ポテンシャル曲面であるため、配向-配向ベクトル相関は、複雑な多自由度系のダイナミクスにおいても選択性検出の有効な手法であると考えられる。実際に、申請者は、近年、二分子-二分子系の配向-配向ベクトル相関の測定に成功し、2つの6次元ポテンシャル曲面の関与した複雑な多自由度系の反応においても、配向-配向ベクトル相関が極めて有効であることを示した。本研究は、配向-配向ベクトル相関研究を、極低衝突エネルギー領域のラジカル反応に展開することを目的とする。この様な研究例は現在のところ皆無である。

2. 研究の目的

運動エネルギーよりも相互作用が反応を優位に支配する、極低衝突エネルギー領域でのラジカル反応の反応動力学研究を、分子線偏向型合流衝突実験法を開発し実現することが本研究の最終目的となる。特に、多自由度系の研究に有効と期待される反応分子間の相対配向を制御したもとの極低衝突エネルギー反応の実現を目指す。極低衝突エネルギーの散乱では、散乱状態が角運動量の小さい部分波状態に限定されるため、相対配向の組合せに依存した異方的相互作用を敏感に反映して、散乱部分波に依存した共鳴が期待される。本研究は、散乱部分波共鳴の多次元構造の観測に基づく多自由度系の反応ダイナミクス研究の新規手法を確立し、「極低衝突エネルギー領域での配向-配向ベクトル相関に基づく多自由度系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する。

3. 研究の方法

複雑な多自由度系の反応ダイナミクスの研究には、反応分子間の相対配向を制御したもとの極低衝突エネルギー実験による、散乱部分波共鳴の多次元構造の直接観測が極めて有効であると期待される。この実現に向けて、極低衝突エネルギー領域での研究の可能性の中で、2つの分子線を浅い角度で衝突させるいわゆる合流型分子線衝突が有効ではとの着想にいたった(図1)。合流型分子線衝突は、イオン反応などで低エネルギー衝突を実現するのにしばしば用いられる手法である。本研究では、磁場-電場併用による配向-配向ベクトル相関の測定を視野にいれて、磁場型の四極子分子線偏向器を開発した。図1

に示したような湾曲したコイル様四極子分子線偏向器を試作した。湾曲不均一磁場に入射したラジカル種は、不均一磁場によるゼーマン効果により力を受け、図1に示したように速度方向を徐々に変え、ターゲット分子線と合流角 0° で衝突する。偏向器に流す電流値を調整し、磁場強度を掃引することで速度選別を行う。衝突エネルギー分解能は、ターゲット分子線の速度分布に依存するので、超音速分子線(数ケルビンまで冷却)を用いる。更に、図1に示した様に、2つの短パルス分子線を併用した飛行時間法により、ターゲット分子の速度($V_{Fast} - V_{Slow}$)を飛行時間の違いにより選別(V_{Select})した後、合流分子線($V_{Marging}$)のタイミングを調整すれば、測定可能な衝突エネルギーを、サブケルビンにまで低減化できると期待される。

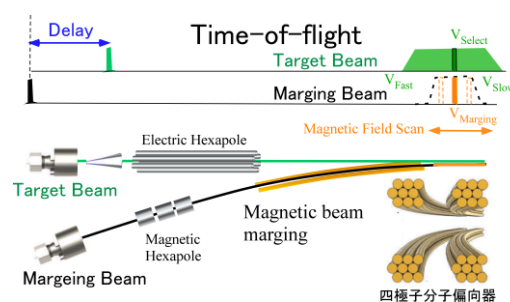


図1 合流型分子線衝突実験の概略

4. 研究成果

四極子分子線偏向器の試作と特性評価
 四極子分子線偏向器は、長さ 1000 mm の 2 mmΦ 銅電極を歪曲させ、現有装置の制約上、偏向角 20 度になるよう設計試作した。(図2)



図2 四極子分子線偏向器

偏向に十分な 3T 以上の磁場強度を得るとともに通電加熱の問題を回避するため、IGBT モジュール(1600A, 1ms)を用いたパルス電源を自作した。

試作した分子線偏向器の特性評価は、パルス準安定 Rg 原子線(He*, Ar*) (パルス幅 10μs)を用いて行った。実験装置の概略を図3に示す。分子線軸と 20 度の偏向方向の偏向器下流に、0.8 mmΦ のコリメーターを設置し、MCP 二次元検出器により、偏向した He* 原子の強度を磁場掃引しながら測定した。この際に、短パルス Rg* 分子線(10μs)を用いた飛行時間測定から Rg* 原子の速度分布を決定し、

偏向器の電流掃引による速度選別の程度を確認した。

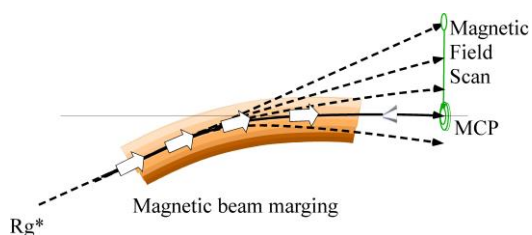


図3 四極子分子線偏向器の性能評価実験

飛行時間測定より得た偏極 He*原子線の速度分布の分子線偏向器印加電流依存性を図4に示す。

偏向器への印加電流による磁場掃引に伴って選別される速度成分が変化することが分かる。

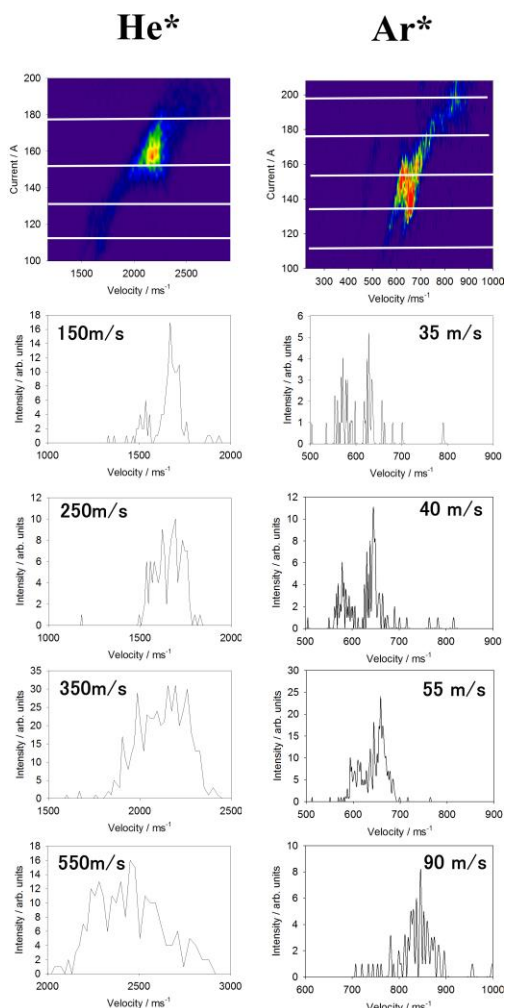


図4 偏極 He*原子線の速度分布の分子線偏向器印加電流依存性

測定された分子線速度と速度半値幅の関係を図5に示す。

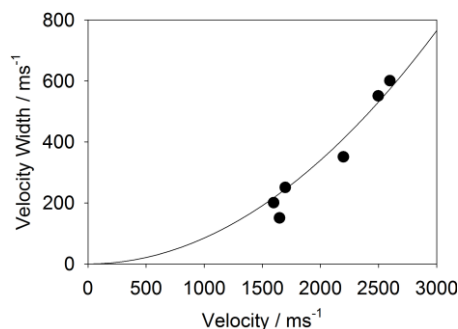


図5 偏極 He*原子線の分子線速度と速度半値幅の関係

これより選別速度幅は分子線速度の低下とともに良くなることが分かる。しかしながら速度の速い He*においては、不均一磁場の理想的分布からずれた部分の寄与のため、速度選別が十分でないことが分かる。このことを確認するため Ar*でも同様の測定をおこなった (図4)。

測定された分子線速度と速度半値幅の関係を図6に示す。

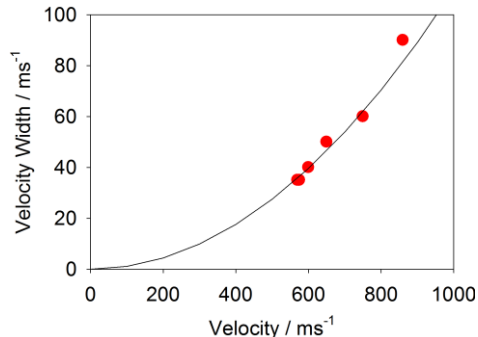


図6 偏極 Ar*原子線の分子線速度と速度半値幅の関係

He*に比べ分子線速度の遅い Ar*では、速度分解能が良くなることが分かる。これより、試作器は、300ms⁻¹程度以下の速度を持つラジカル分子線に有効であり、本手法の有用性を確認でき、当初の目的である本手法の検証と手法の確立に成功した。

しかしながら、現有の CH 等のラジカル分子線では、放電等を用いて生成するため、初期速度が高くなってしまいうため、速度選別の際の分子線強度の低下と速度分解能が実験遂行上十分でなく、ラジカル反応への応用は、現段階では困難であることが分かった。現在、この問題の解決に向けて 300ms⁻¹以下の速度を持つ高密度ラジカル源の開発を進めている。

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 6 件)

(1) H. Ohoyama

Atomic Alignment Effect on Reactivity and on Product Alignment in the Energy-Transfer Reaction of Oriented Ar (3P_2 , $4s [3/2]_2$, $M_J = 2$) + Kr ($4p^6$, 1S_0) \rightarrow Ar ($3p^6$, 1S_0) + Kr ($5p [3/2]_2$)
J. Phys. Chem. A, **119**, 1820-1829 (2015).
DOI: 10.1021/jp509989x

査読 有

(2) H. Matsuo, S. Sumida, D. C. Che, H. Ohoyama, I. Nakamura, R. Tsunashima, T. Matsumoto

Conductance of Single $\{Mo_{154/152}\}$ -ring Probed by Conductive AFM
Surface Science **36**, 454-458 (2015).

査読 有

(3) H. Ohoyama, T. Teramoto

Initial dissolution of D_2O at the gas-liquid interface of the ionic liquid $[C_4min][NTf_2]$ associated with hydrogen-bond network formation
Phys. Chem. Chem. Phys. **18**, 28061-28068 (2016).

DOI: 10.1039/C6CP03448A

査読 有

(4) Y. Usami, K. Imamura, T. Akai, D.-C. Che, H. Ohoyama, H. Kobayashi, T. Matsumoto

Intra-grain conduction of self-doped polyaniline
J. Appl. Phys. **120**, 084308 (7pages) (2016).

DOI: 10.1063/1.4961610

査読 有

(5) T. Matsumoto, H. Matsuo, S. Sumida, Y.

Hirano, D. C. Che, H. Ohoyama

Nonlinear electric transport in macromolecular system for stochastic computing

Int. J. Parallel, Emergent and Distributed systems (2006).

DIO: 10.1080 / 17445.2006.1144186.

査読 有

(6) S. Sumida, H. Ohoyama, T. Matsumoto

I-V Measurement of Lysozyme Single molecule by Conductive-AFM
Surface Science **37**, 294-298 (2016).

査読 有

[学会発表] (計 5 件)

(1) MATSUURA, Yusuke; TERAMOTO, Takahiro; OHYOYAMA, Hiroshi

Study on collision dynamics at the gas-liquid interface by using an ionic liquid beam

第 31 回化学反応討論会

2015/6/3

北海道大学工学部フロンティア応用科学研究棟 (北海道札幌市)

(2) 松浦 裕介, 寺本 高啓, 大山 浩

イオン液体分子線を用いた気-液界面溶解ダイナミクスの研究

第 9 回分子科学討論会

2015/9/19

東京工業大学 大岡山キャンパス

(3) H Ohoyama, T. Teramoto

Initial gas dissolution dynamics at the gas-liquid interface studied by using an ionic liquid beam

"Symposium on Surface Science & Nanotechnology -25th Anniversary of SSSJ Kansai-" (SSSN-Kansai)

2017/1/25 Kyoto City International Foundation (Kyoto, Japan)

(4) Matsuura Yusuke, Teramoto Takahiro,

Ohoyama Hiroshi

Study on gas dissolution dynamics at the gas-liquid interface by using an ionic liquid beam

第 32 回化学反応討論会

2016/6/1 大宮ソニックシティソニックシティホール(埼玉県さいたま市)

(3) 連携研究者 ()

研究者番号 :

(4) 研究協力者 ()

(5) 松浦 裕介、寺本 高啓、大山 浩

イオン液体分子線を用いた気-液界面での初期ガス溶解過程の研究

第 10 回分子科学討論会 2016

2016/9/15 神戸ファッションマート(兵庫県神戸市)

[図書] (計 0 件)

[産業財産権]

○出願状況 (計 0 件)

名称 :

発明者 :

権利者 :

種類 :

番号 :

出願年月日 :

国内外の別 :

○取得状況 (計 0 件)

名称 :

発明者 :

権利者 :

種類 :

番号 :

取得年月日 :

国内外の別 :

[その他]

ホームページ等

6. 研究組織

(1) 研究代表者

大山浩 (Ohoyama Hiroshi)

大阪大学・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 :