

令和 2 年 6 月 5 日現在

機関番号：14401

研究種目：基盤研究(B) (特設分野研究)

研究期間：2016～2019

課題番号：16KT0056

研究課題名(和文) 多次元配向ベクトル相関による反応制御と遷移状態探索

研究課題名(英文) Reaction control and transition state search via the multidimensional orientational vector correlation

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) 14,300,000円

研究成果の概要(和文)：磁場掃引型六極不均一磁場を開発し、配向 $O_2(|K=1, S=1, MJ=-2\rangle$ 分子線の発生に成功した。

配向 $CH(J, F_1, MJ\rangle$ 分子線と配向 $O_2(|K=1, S=1, MJ=-2\rangle$ 分子線の反応を実現し多次元配向ベクトル相関の測定を可能にした。予備的結果として CH 回転と O_2 回転が垂直の組み合わせの優位性を見出した。この結果は、瞬間ベクトル射影モデルでの予想(CH と O_2 の垂直な相対配向での回転運動が反応座標に相当し、反応性が高い)を支持すると期待される。このように、本研究によって、多次元配向ベクトル相関が、反応選択性と遷移状態探索への有効な手法であることを明らかにできた。

研究成果の学術的意義や社会的意義

燃焼反応は、実生活で最もなじみ深く重要な反応である。この化学反応を理解・制御するには、遷移状態の実験的・理論的理解が不可欠となる。本研究は、遷移状態を探索する新しい実験法として多次元配向ベクトル相関法を提案・実現し、その有効性と瞬間ベクトル射影モデル理論の検証を行った。

研究成果の概要(英文)：We succeeded in generating an oriented O_2 beam ($|K=1, S=1, MJ=-2\rangle$) by using a magnetic hexapole state selector operated by magnetic fields sweeping mode. The reaction between $CH(J, F_1, MJ\rangle$ with $O_2(|K=1, S=1, MJ=-2\rangle$ was studied.

The preliminary result indicates the preference of the specific mutual orientation in which the rotation of CH and O_2 have the orthogonal configuration. This result is consistent with the expectation from the sudden vector projection model in which orthogonal configuration of mutual rotation between CH and O_2 is favorable. We can recognize that the multidimensional vector correlation is a powerful method for the reaction control and transition state search.

研究分野：反応動力学

キーワード：配向ベクトル相関

様式 C-19、F-19-1、Z-19 (共通)

1. 研究開始当初の背景

遷移状態の特性と化学反応における反応物及び生成物のモード選択性（反応物の運動モードと反応性の関係）及び結合選択性（反応で開裂する結合の選択性）の関係が、瞬間ベクトル射影モデル（Sudden vector projection model : SVP）により理論的に体系化（一般則化）されつつある。このモデルによれば、反応のモード選択性は、反応物の各運動モードの遷移状態の反応座標との結合のしやすさに関係している。反応物運動モードと遷移状態の反応座標の結合は、反応物モードの反応座標への射影によって近似できるため、遷移状態の反応座標の特性評価により、動力学計算を得ることなく、反応に有効な反応物の運動モードと開裂する結合を予測することが可能となっている。

2. 研究の目的

遷移状態がポテンシャルエネルギー曲面上の反応系の特定の構造を指すとすれば、立体化学的アプローチは、反応に重要な自由度の抽出とその制御による遷移状態への最も効率的なアプローチ法の一つと成り得ると期待される。

瞬間近似の下では、多次元配向制御により、ポテンシャルエネルギー曲面上の反応系の特定の構造が規定され、同時に反応物運動モードのベクトル化が行われる。また、反応分子の回転量子状態の組み合わせは、分子配向を制御したもとの、遷移状態近傍の対称性のことなる構造を混合し、遷移状態に至る有効な反応座標に沿った競争的運動を誘起する上で重要であると思われる。配向ベクトル相関の多次元構造と反応物モード及び生成物モードとの相関を見出すことは、実験による反応座標の探索と遷移状態の探索による反応制御へとつながると期待される。言い換えれば、反応制御と遷移状態の探索のためには、反応物運動モードに依存した多次元配向ベクトル相関の測定へと研究を展開する必要がある。本研究では、反応分子の回転量子状態と衝突配向角の組合せを同時に制御できる二重配向制御法を開発し、反応物運動モードに依存した多次元配向ベクトル相関の多次元構造に基づく反応制御と遷移状態の探索を行うことを目的とした。

3. 研究の方法

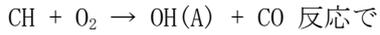
本研究は、反応物の運動モードに依存した多次元配向ベクトル相関の測定により、反応制御と遷移状態の探索を行うことを目標とする。このために、六極不均一電場による配向分子線と六極不均一磁場による配向分子線を併用し、配向電場-配向磁場により、これら配向分子の衝突配向角をそれぞれ独立に制御することで、衝突配向角の組合せを制御した二重配向実験手法を確立し、分子-分子反応の多次元立体ダイナミクスの研究の実現に向けて研究を遂行する。

現有の六極不均一電場を用いた配向分子線では、実用強度を有するCH, OH, NO, CO(³a)等の単一回転量子状態選別に成功している。他方、ネオジウム永久磁石を用いた現有の六極不均一磁場による配向分子線では、単一回転量子状態の選別が困難である。このため、反応物運動モードに依存した多次元配向ベクトル相関の測定のために、多くの回転量子状態の選別が可能な磁場掃引型連結六極不均一磁場を開発する。この完成により、二重配向制御法を回転量子状態の組み合わせを制御した下での、分子-分子反応研究へと発展させる。

反応物運動モードに依存した多次元配向ベクトル相関に基づく反応制御と遷移状態の探索の可能性を検証するため下記の研究を行う。

実験および理論の両面から、共通に深く研究できる最適な反応系として、CH + O₂ 等のラジカル燃焼反応を取り上げ、回転量子状態の組み合わせに依存した多次元配向ベクトル相関の研究

を行う。



は、理論的考察から遷移状態に至る有効な反応座標がCH とO₂ の相対回転運動に対応していると考えられる。(図1) 瞬間ベクトル射影モデル (Sudden vector projection model: SVP) によれば、CH とO₂ の垂直な相対配向での回転運動が反応座標に相当し、反応性が高いと期待される。

CH の回転量子状態 $|J, \Omega, M\rangle$ とO₂

の回転量子状態 $|J, M\rangle$ の組合せを順次変えながら多次元配向ベクトル相関を測定し、反応物運動モードに依存した多次元配向ベクトル相関法の、反応座標の抽出と遷移状態の探索への有用性を検証することを目指した。

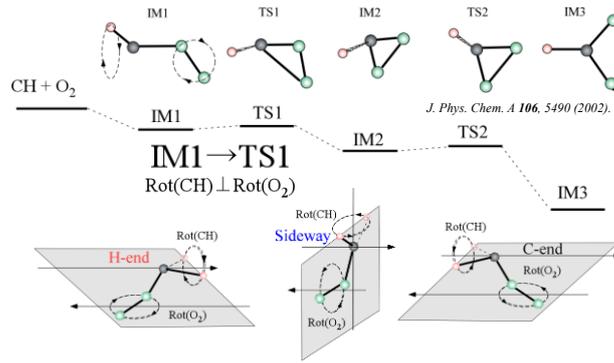


図1 遷移状態と反応座標と反応物運動モード

4. 研究成果

単一量子状態選別O₂分子線の発生

磁場掃引型六極不均一磁場の開発。

多次元配向ベクトル相関法の確立には、分子の単一量子状態選別が必要となる。本研究では、さらに回転状態の組み合わせによる研究が必要であるため、回転分布を広げる必要から分子線の回転温度を高くする必要がある。一方、この要請は、同時に分子線の並進温度を高くし、並進分布の広がりは一量子状態選別を困難にする。

この解決のために Evan-Lavie バルブを用いた短パルス分子線(30 μ s)を用い飛行時間による速度選別とパルス駆動磁場掃引型六極不均一磁場による選択的集束法を考案し、ネオジウム磁石を用いた磁場強度固定の六極不均一磁場と電磁石を用いた磁場掃引型六極不均一磁場を併用した磁場掃引型六極不均一磁場を開発した(図2)。飛行時間に合わせた電磁石へのパルス通電には自作したIGBTパルス回路(0-800 A, 1-1000 μ s)を用いた。この導入により、コイルの加熱を極力押さえるとともに、任意の磁場強度・パルス幅および通電タイミングを制御可能にすることで分子線の速度選別による状態選別の先鋭化を実現した。

O₂分子は回転角運動量(K)とスピン角運動量(S)をもつため、 $J = K + S$ とM_Jが良い量子数となる。

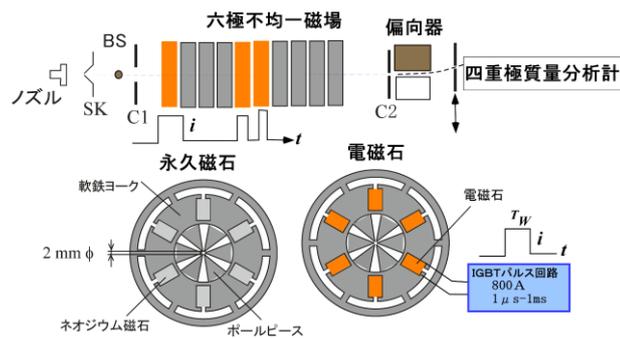


図2 磁場掃引型六極不均一磁場

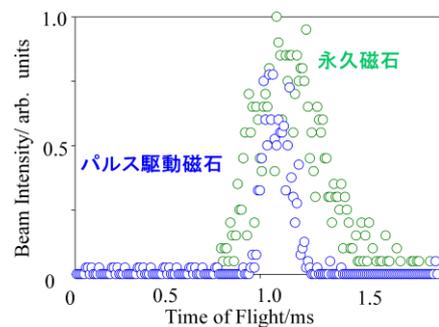


図3 パルス駆動による速度の先鋭化

しかしながら、Clebsch-Gordan係数 $\langle J M_J | K M_K, S M_S \rangle$ の評価から、 $|J, M\rangle = |2, \pm 2\rangle$ 状態では、 K, S が近似的に良い量子数とみなせる。このため、これらの量子状態を選択的に選別することにした。スピン-回転結合によりを含めたゼーマンエネルギーを用いた軌道計算により集束条件を見積もった。

図 3 に永久磁石のみで構成された六極不均一磁場の場合の集束分子線の飛行時間スペクトル (緑) とパルス調整 (200A, 35 μ s) した磁場掃引型六極不均一磁場による集束 (青) とを示す。集束可能なパルス分子線の並進幅を 1/4 まで狭めることができ並進選別が有効に機能していることが確認できた。

並進精鋭化条件下での最適パルス幅制御下での O_2 分子線の集束状態を図 4 に示す。駆動電流を掃引することで、特定の単一回転状態が選別されていることが確認できた。

集束 O_2 分子線の配向制御を確認するため分子線下流に Stern-Gerlach 型の偏向器を設置し、偏向状態を確認した (図 5) 低電流で集束したのが $|J=2, M_J = -2\rangle$ 量子状態であることが分かる。高電流で集束したのが $|J=2, M_J = -1\rangle$ 量子状態であることが分かる。

これより、駆動電流を調整することで、異なる量子状態が選別できることを確認した。

量子状態選別CH分子線の発生

CH 分子線源は既に独自に開発したものを用いた。本 CH 分子線源は、放電による $C(^1D)$ の発生 $Rg^* + C \rightarrow Rg + C(^1D)$ と $C(^1D) + H_2 \rightarrow CH + H$ 反応を用いて CH を生成している。

単一量子状態選別 CH 分子線の発生には、六極不均一電場を用いた。CH 分子線の特長評価は、レーザー誘起蛍光法によりおこなった。 $|1/2, F_2\rangle, |3/2, F_1\rangle, |3/2, F_2\rangle, |5/2, F_1\rangle, |5/2, F_2\rangle, |7/2, F_1\rangle$ の 6 つの単一量子状態の選別に成功した。(図 6)

一方で、放電励起の際の分子線加熱により、分子線並進冷却が不十分であり、完全な単一量子状態の分離が困難であった。並進冷却効率を上げるための分子線源の改良を試みたが、生成効率と並進冷却を両立することが困難であったため、並進冷却は断念した。

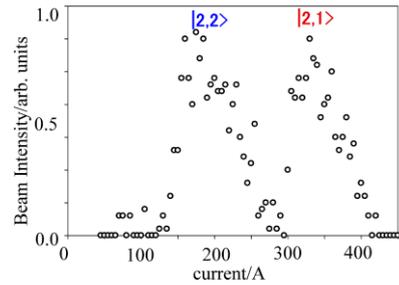


図 4 磁場掃引型六極不均一磁場による状態

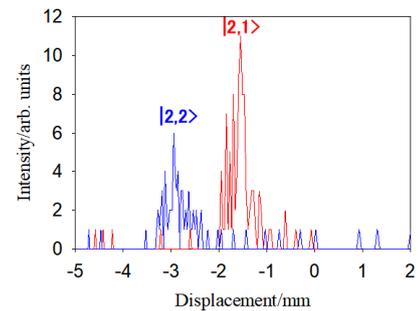


図 5 Stern-Gerlach 偏向器による集束分子線

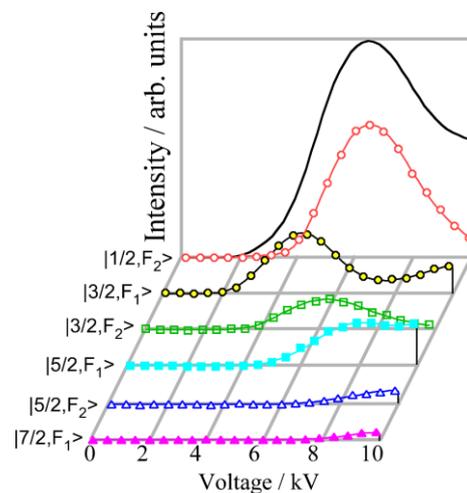


図 6 CH の単一量子状態の集束曲線

CH (J, F_i, M_J) + O₂ ($K = 1, S = 1, M_J = -2$) 反応

二重配向交差分子線装置 (図 7) に磁場掃引型六極不均一磁場を組み込み回転量子状態の組み合わせに依存した多次元配向ベクトル相関の研究を試みた。CH (J, F_i, M_J) + O₂ ($K=1, S=1, M_J=-2$) 反応の相対配向の組み合わせ (全部で 9 通り) の内の 3 つの組み合わせに関する予備的結果を示す。(図 8) OH(A) 集束曲線 (OH(A) 強度の六極不均一電場印加電圧依存性) は、衝突座標系での CH (J, F_i, M_J) の側方衝突に対する O₂ ($K=1, S=1, M_J=-2$) の条件での結果である。各測定点は 4×10^5 パルス積算を行った。状態選別に伴う OH(A) 強度の減少のため、現状では十分な S/N 比を得るのが困難であり、確定的結果を得るに至っていないが CH の集束曲線 (図 6) の総和 (青線) と比較すると、相対的に印可電圧 6 kV 以上の寄与が大きく、図 5 の集束曲線との比較から、微細構造状態 F₂ の反応性が F₁ より高いことが考えられる。印可電圧 6 kV において CH (J, F_i, M_J) の C-端、H-端、側方衝突の結果を枠内に示す。また確定的結果ではないが、側方衝突の優位性が見て取れる。この結果は、遷移状態の反応座標と反応物の運動モードとの結合のしやすさに関係していると考えられ、CH 回転と O₂ 回転方向の直交の組み合わせ (図 9) の優位性を示している。この結果は、瞬間ベクトル射影モデルでの予想 (CH と O₂ の垂直な相対配向での回転運動が反応座標に相当し、反応性が高い) を支持する結果といえる。

この様に、S/N は十分ではないが、CH + O₂ ラジカル燃焼反応の多次元ベクトル相関の測定に成功した。その結果、**本研究によって、多次元配向ベクトル相関が、瞬間ベクトル射影モデルを支持するとともに、反応選択性と遷移状態探索への有効な手法であることを明らかにできた。**

詳細かつ確定的結果を得るには、高い S/N 比で、9 つの相対配向の組み合わせでの OH(A) 集束曲線を得る必要がある。残念ながら、現状では、この実現には 1 年以上にわたる安定した積算が必要であり、実現に至っていない。さらに、より厳密な直接的結果を得るには、CH 分子線源の並進単色化による CH 線の単一量子状態選別分解能の向上も必要である。さらなる分子線の改良と検出効率の向上により実現を目指したい。

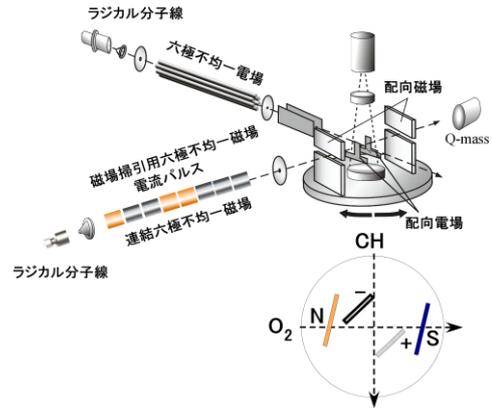


図 7 交差分子線多次元ベクトル相関測定装置

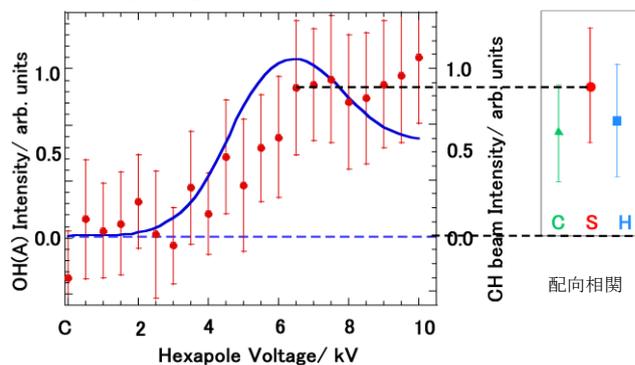
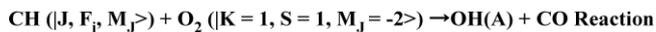


図 8 OH(A) 集束曲線と配向相関

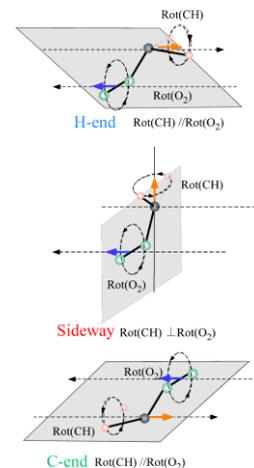


図 9 O₂ 回転と CH 回転の配向相関

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計4件（うち査読付論文 4件/うち国際共著 0件/うちオープンアクセス 1件）

1. 著者名 Kento Araki, Yutaka Ie, Yoshio Aso, Hiroshi Ohoyama, Takuya Matsumoto	4. 巻 2
2. 論文標題 Time-resolved electrostatic force microscopy using tip-synchronized charge generation with pulsed laser excitation	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 Communications Physics	6. 最初と最後の頁 10
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) doi.org/10.1038/s42005-019-0108-x	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている (また、その予定である)	国際共著 -
1. 著者名 Satoshi Nishijima, Yoichi Otsuka, Hiroshi Ohoyama, Kentaro Kajimoto, Kento Araki, Takuya Matsumoto	4. 巻 29
2. 論文標題 Resonant tunneling via a Rudye complex using a nanoparticle bridge junction	5. 発行年 2018年
3. 雑誌名 Nanotechnology	6. 最初と最後の頁 29 245205 (6pp)
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) org/10.1088/1361-6528/aab7ba	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -
1. 著者名 H. Ohoyama, T. Teramoto	4. 巻 18
2. 論文標題 Initial dissolution of D2O at the gas liquid interface of the ionic liquid [C4min][NTf2] associated with hydrogen-bond network formation	5. 発行年 2016年
3. 雑誌名 Phys. Chem. Chem. Phys.	6. 最初と最後の頁 28061 - 28068
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1039/C6CP03448A	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -
1. 著者名 Yuki Usami, Kentaro Imamura, Tomoki Akai, Dock-Chil Che, Hiroshi Ohoyama, Hikaru Kobayashi and Takuya Matsumoto	4. 巻 120
2. 論文標題 Intra-grain conduction of self-doped polyaniline	5. 発行年 2016年
3. 雑誌名 J. Appl. Phys.	6. 最初と最後の頁 84308
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1063/1.4961610	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

〔学会発表〕 計7件（うち招待講演 1件/うち国際学会 2件）

1. 発表者名 OHYAMA, Hiroshi
2. 発表標題 Study on the stereo-vector correlations in the reaction of $Kr^* (3P_2) + NF_3 \rightarrow KrF^* + NF_2$
3. 学会等名 第34回化学反応討論会（国際学会）
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 大山 浩、寺本高啓
2. 発表標題 イオン液体分子線を用いた気-液界面での衝突ダイナミクスの研究
3. 学会等名 第12回分子科学討論会2018
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 大山 浩
2. 発表標題 液薄膜分子線を用いた気-液界面衝突ダイナミクスの研究
3. 学会等名 2018年日本表面真空学会（招待講演）
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 OHYAMA, Hiroshi; TERAMOTO, Takahiro
2. 発表標題 Study on collision dynamics at the gas-liquid interface by using an ionic liquid beam
3. 学会等名 33rd Symposium on Chemical Kinetics and Dynamics（国際学会）
4. 発表年 2017年

1. 発表者名 大山 浩, 寺本 高啓
2. 発表標題 イオン液体分子線を用いた気-液界面での衝突ダイナミクスの研究
3. 学会等名 第11回分子科学討論会
4. 発表年 2017年

1. 発表者名 松浦裕介、寺本高啓、大山浩
2. 発表標題 イオン液体分子線を用いた気 液界面でのガス溶解過程の研究
3. 学会等名 第10回分子科学討論会
4. 発表年 2016年

1. 発表者名 H Ohoyama, T. Teramoto
2. 発表標題 Initial gas dissolution dynamics at the gas-liquid interface studied by using an ionic liquid beam
3. 学会等名 "Symposium on Surface Science & Nanotechnology -25th Anniversary of SSSJ Kansai-" (SSSN-Kansai)
4. 発表年 2017年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

-

6. 研究組織	氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考
---------	---------------------------	-----------------------	----