

## 科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 26 年 6 月 2 日現在

機関番号：14401

研究種目：挑戦的萌芽研究

研究期間：2012～2013

課題番号：24655013

研究課題名(和文) 気-液界面における溶解ダイナミクスの反応動力学による解明

研究課題名(英文) Study on the dissolution dynamics at the gas-liquid interface

研究代表者

大山 浩 (Ohoyama, Hiroshi)

大阪大学・理学(系)研究科(研究院)・准教授

研究者番号：60192522

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,100,000円、(間接経費) 930,000円

研究成果の概要(和文)：気-液界面での動的過程に関する直接研究はほとんどない。本研究は、「気-液界面でのエネルギー移動・分子移動・反応過程のダイナミクス研究という新規研究領域を創出し、液相-気相界面での溶解過程及び反応過程を直接研究解明する」ことを目的とし、この実現のために、蒸気圧の極めて低いイオン液体等を液体フィルム(分子線)として真空中に噴出し、これに量子状態制御した分子線を照射し、内部状態選別微分散乱断面積の時間発展の測定及びその液体流速・温度及びパルス強磁場電場印加効果から研究するための実験手法を開発した。

研究成果の概要(英文)：Our goal in this study is to generate a new research field on the collision dynamics at the gas-liquid interface which related to energy transfer, mass transfer, reaction, and so on. For this purpose, we developed a new technique to generate a liquid sheet beam in vacuum for the liquid sample having low vapor pressure like an ionic liquid. In addition, we succeeded to control the structure of the liquid at the interface by changing the beam conditions like flow rate, temperature, and applying a pulse magnetic and electric field. By the combination of the newly developed liquid sheet beam and the state-selected molecular beam, we succeeded to develop a new research technique for the collision dynamics on the gas-liquid interface.

研究分野：化学

科研費の分科・細目：基礎科学・物理化学

キーワード：気-液界面 イオン液体

1. 研究開始当初の背景

気-液界面での動的過程(エネルギー移動・分子移動・反応)は、不均一系での基礎的かつ重要な多くの現象(例えば、溶解過程、蒸留過程さらには生物の呼吸・細胞膜の分子移動等)と深く関わっている。しかしながら、これら基礎的過程のダイナミクスに関する直接研究はほとんどない。

2. 研究の目的

本研究は、蒸気圧の極めて低いイオン液体等を液体フィルム(分子線)として真空中に噴出し、これに量子状態制御した分子線を照射し、内部状態選別微分散乱断面積の時間発展の測定及びその液体流速・温度及びパルス強磁場電場印加効果から「気-液界面でのエネルギー移動・分子移動・反応過程におけるダイナミクス研究という新規研究領域を創出し、液相-気相界面での溶解過程及び反応過程を直接研究解明する」ことを目的とする。

3. 研究の方法

真空中でイオン液体をスリットノズルより噴出させ、液体フィルム(分子線)とした上で、パルス強磁場(電場)を加える。この液体フィルムに量子状態制御した分子線を照射し、散乱分布の時間発展を測定することで、イオン液体へのエネルギー移動・トラップ確率(溶解のしやすさ)・反応確率の違いを詳細に測定し、気-液界面の立体ダイナミクスの解明と溶解過程の分子論的解明を目指す。更に溶解過程の液体温度・液体フィルム流速・磁場電場強度依存性を通して液体構造との関係を明らかにする。以上の目的のために必要な装置開発を行う。

4. 研究成果

(1) イオン液体分子線の開発

イオン液体の液体フィルム(分子線)発生のため、図1に示す循環システムを有する分子線発生装置を製作した。

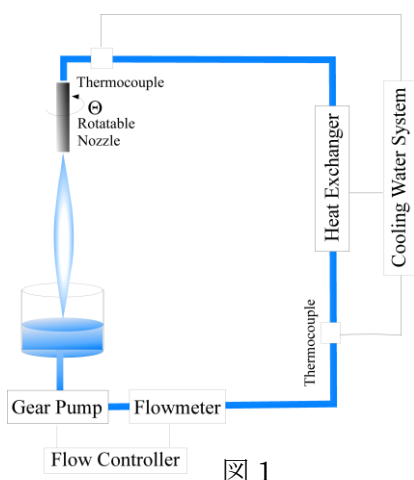


図 1

真空中では、循環ポンプの引き込み圧が無く、うまく循環しない等の諸問題を解決し、液体フィルム(分子線)の発生に成功した。また液体フィルム(分子線)の流速をあげて、印加磁場の効果を増大させるため、安定した薄い膜厚の液体フィルムの発生を可能にするため、様々な形状のノズルチップを試作し、最適化した。さらにイオン液体の粘性が、温度に非常に敏感であるため、熱電対及び冷却水循環系を組み合わせた制御システムを構築し、これにより安定した液体フィルムの発生を実現した。イオン液体[ $c_{2min}$ ][NTf $_2$ ]に対して得られた液体フィルムの写真を図2に示す。

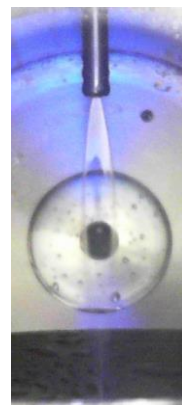


図 2

微分散乱断面積の測定を可能とするため、ノズルを回転可能とし、分子線入射角を自動制御した。液体フィルム(分子線)の回転の様子を図3に示す。

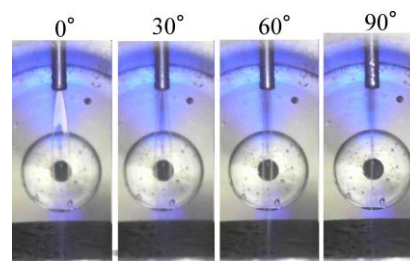


図 3

(2) 膜厚測定法の開発

液体フィルムの特性評価を行うため、図4に示す白色光の反射率スペクトルによる液体フィルムの特性評価システムを構築した。真空装置内の液体フィルムに、光導入窓より、レンズ系により平行にコリメートした白色光を照射した。光入射角を45度に固定し、冷却マルチチャンネル分光器により光源及び反射光のスペクトルを測定し、これより反射率スペクトルを求めた(図5)。

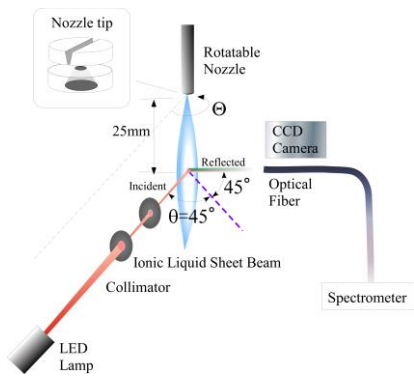


図 4

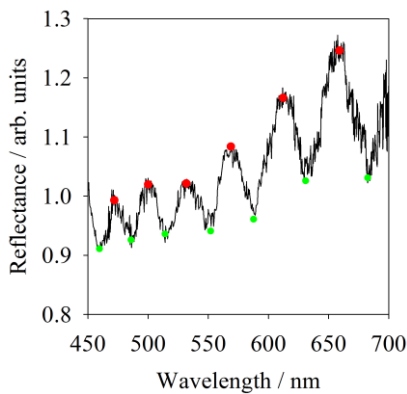


図 5

図 5 の反射率スペクトルには、図 6 に示すように液体フィルム表面と裏面からの反射光の干渉縞が観測され、光学精度の均一な膜が生成していることが分かった。

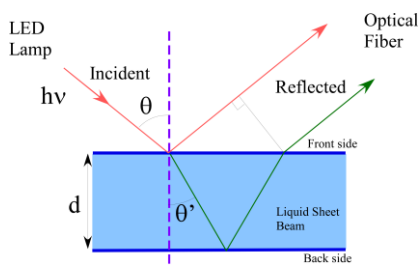


図 6

干渉パターンより次式により膜厚を算出した結果を図 7 に示す。

$$d = \frac{\Delta m}{2\sqrt{n^2 - \sin^2\theta}} \times \frac{1}{\left(\frac{1}{\lambda_2} - \frac{1}{\lambda_1}\right)}$$

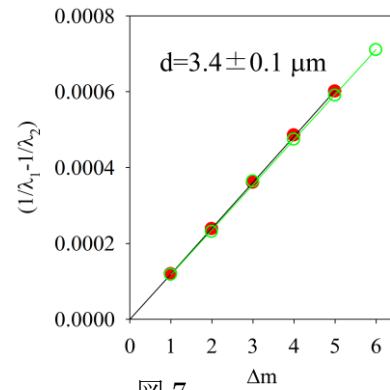


図 7

流量(1 mLs<sup>-1</sup>)・液温(28 °C) における膜厚は 3.4 μm となった。膜厚は、循環の際の流速・温度条件を変えることで 2–4μm の範囲で制御可能である。このように気-液界面での衝突ダイナミクスに必要な不可欠な光学精度の均一なイオン液体フィルム(分子線)を真空中で発生させることに成功し、本申請課題の主目的を達成できた。

### (3) 界面分析用電子分光装置の開発

イオン液体表層の構造を評価するため、磁気ボトル型の光電子分光装置(図 8)を試作し、偏向希ガス原子線を用いたペニングイオン化分析装置を開発した。



図 8

### (4) 気-液界面でのダイナミクス研究装置の開発

開発したイオン液体分子線を状態選別分子線に組み込み(図 9)必要な装置開発が完成し、本申請課題の目的を達成できた。

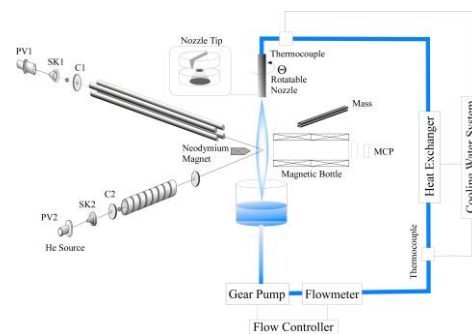


図 9

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 3 件)

1.

H. Ohoyama

Vector correlation between the alignment of reactant  $N_2$  ( $A^3\Sigma_u^+$ ) and the alignment of product NO ( $A^2\Sigma^+$ ) rotation in the energy transfer reaction of aligned  $N_2$  ( $A^3\Sigma_u^+$ ) + NO ( $X^2\Pi$ )  $\rightarrow$  NO ( $A^2\Sigma^+$ ) +  $N_2$  ( $X^1\Sigma_g^+$ )

J. Chem. Phys. Vol.139, pp. 234308, 2013

DOI: org/10.1063/1.4844315 査読有

2.

H. Ohoyama, S. Maruyama

Stereo correlated dynamics in the energy transfer process of aligned  $N_2$  ( $A^3\Sigma_u^+$ ) + oriented NO ( $X^2\Pi, \Omega=1/2$ )  $\rightarrow$  NO ( $A^2\Sigma^+$ ) +  $N_2$  ( $X^1\Sigma_g^+$ )

J. Chem. Phys. Vol.137, pp. 64311(11pages), 2012

DOI:10.1063/1.4739273 査読有

3.

H. Ohoyama, S. Maruyama

Reaction of Aligned  $N_2$  ( $A^3\Sigma_u^+$ ) + NO ( $X^2\Pi$ )  $\rightarrow$  NO ( $A^2\Sigma^+$ ) +  $N_2$  ( $X^1\Sigma_g^+$ )

J. Phys. Chem. A Vol.116, pp.6685-6692, 2012

DOI: 10.1021/jp303735e 査読有

[学会発表] (計 5 件)

1.

松浦 裕介, 大山 浩

$Rg^*$  ( $^3P_2, M_1 = 2$ ) +  $NF_3$  反応における多次元立体ダイナミクス

第7回分子科学討論会

京都テルサ (京都府民総合交流プラザ)

2013年9月27日

2.

大山 浩, 松浦 裕介

配向-配向ベクトル相関による多自由度系反応ダイナミクスの研究

第7回分子科学討論会

京都テルサ (京都府民総合交流プラザ)

2013年9月26日

3.

OHOYAMA, Hiroshi

Stereodynamics on chemical reaction using the oriented beams

第29回化学反応討論会 (招待講演)

東北大学片平キャンパス

2013年6月7日

4.

大山浩、丸山哲士

配列  $N_2$  ( $A^3\Sigma^+$ ) + 配向 NO ( $X^2\Pi, \Omega=1/2$ ) 反応における多次元立体効果

第6回分子科学討論会

東京大学 2012年9月19日

5.

Ohoyama Hiroshi, Maruyama Satoshi

Multi-Dimensional Steric Effect in the Energy Transfer Reaction of Aligned  $N_2$  ( $A^3\Sigma_u^+$ ) + Oriented NO ( $X^2\Pi, \Omega=1/2$ )  $\rightarrow$  NO ( $A^2\Sigma^+$ ) +  $N_2$  ( $X^1\Sigma_g^+$ )

第28回化学反応討論会

九州大学 2012年6月7日

[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 (OHYAMA 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:

(3) 連携研究者

( )

研究者番号: