

二国間交流事業 共同研究報告書

令和4年4月28日

独立行政法人日本学術振興会理事長 殿

[代表者所属機関・部局]
広島大学大学院先進理工系科学研究科・
[職・氏名]
准教授・高口 博志
[課題番号]
JPJSBP1 120193515

1. 事業名 相手国: ドイツ (振興会対応機関: DAAD) との共同研究
2. 研究課題名
(和文) レーザー分光法を基盤とする極低温化学の新規反応実験法の開拓
(英文) Development of New Laser-based Methods for Spectroscopy and Reaction Dynamics in Ultracold Chemistry
3. 共同研究全実施期間 平成31年4月1日 ~ 令和4年3月31日 (3 年 0 ヶ月)
4. 相手国代表者(所属機関・職・氏名【全て英文】)
University of Cologne, Institute of Physics I, Researcher, Oskar Asvany
5. 委託費総額(返還額を除く)

本事業により執行した委託費総額		3,722,875 円
内訳	1年度目執行経費	1,846,625 円
	2年度目執行経費	1,876,250 円
	3年度目執行経費	0 円

6. 共同研究全実施期間を通じた参加者数(代表者を含む)

日本側参加者等	10 名
相手国側参加者等	6 名

* 参加者リスト(様式 B1(1))に表示される合計数を転記してください(途中で不参加となった方も含め、全ての期間で参加した通算の参加者数となります)。

7. 派遣・受入実績

	派遣		受入
	相手国	第三国	
1年度目	6	0	2(2)
2年度目	0	0	0(0)
3年度目	0	0	0(0)
4年度目	—	—	—

* 派遣・受入実績(様式 B1(3))に表示される合計数を転記してください。

派遣: 本委託費を使用した日本側参加者等の相手国及び相手国以外への渡航実績(延べ人数)。

受入: 相手国側参加者等の来日実績(延べ人数)。カッコ内は本委託費で滞在費等を負担した内数。

8. 研究交流実績の概要・成果等

(1) 研究交流実績概要(全期間を通じた研究交流の目的・研究交流計画の実施状況等)

本研究交流事業では、極低温イオン化学を研究対象とする広島大学とケルン大学が、それぞれが持つ実験技術情報を共有して発展させることを目的とした。広島大学では、量子状態を選別した分子イオンの化学反応ダイナミクス研究を進めており、レーザー分光法を用いて活性化した特定の分子内自由度が化学反応過程で果たす役割を解明する実験を行っている。反応分子の特定の振動モード励起の影響は、反応分子が衝突するときの並進エネルギーが低い反応条件で相対的に大きくなり、極低温において最も顕著に観測される。ケルン大学グループは極低温イオントラップ法を先導してきた研究グループであり、分子イオンの冷却および低速制御に関する高い実験技術を持つ。推進されている極低温イオンの高分解能分光研究および反応速度論的研究は、いずれも星間化学の解明に向けられており、明確な研究対象を設定している。異なる研究テーマを対象としながらも、共通の実験技術を持つ日本とドイツの研究グループが共同研究を行うことで、それぞれの研究を発展させるとともに、新たな研究テーマを開拓することを目指した。実験装置の仕様を共有するだけに限らず、研究者および大学院生の相互派遣を行いながら、研究テーマの発掘と研究の進め方について意見を交換して、継続的な交流につなげられるよう交流事業計画を策定した。

広島大学から3名の博士課程学生がケルン大学グループにそれぞれ滞在して、リレー形式で極低温イオントラップ法を用いた分子イオンの高分解能分光実験を行った。うち1名の滞在期間(2020年3月)中には、富山大学グループ2名が合流して高分解能赤外スペクトル測定とその解析を進めた。4 Kまで冷却した22極RFイオントラップに、プロトン付加したヘリウム原子二量体(HHe_2^+)および三量体(HHe_3^+)を生成することに成功して、その高分解能スペクトルを測定した。非常に弱い分子間力で結合したこれらイオン錯体の構造と結合様式に関する考察をまとめて発表した(*Phys. Chem. Chem. Phys. (Comm.)* **22**, 22885-22888, (2020))。星間分子の実験室分光を主要テーマとしている富山大学グループが参加した実験では、星間分子候補とされる CCI^+ の高分解能スペクトルデータを観測した(*Astrophys. J.* **910** 15-19, (2021))。富山大学グループは、新しい星間分子種探索のテーマとして、アルカリ金属・アルカリ土類金属を含む分子イオンの測定をケルン大学グループに提案しており、高温オープンを用いた金属イオン源の開発を行った。

ケルン大学からは1名の博士課程学生が広島大学に2ヶ月間滞在して、イオン・イメージング装置を用いた遷移金属錯体の光解離ダイナミクス研究に参加した。レーザー分光法による状態選別イオン化法にもとづいて、光脱離配位子の振動・回転・並進自由度を分離測定する実験を行い、得られた成果は共著として発表した(*J. Phys. Chem. A* **126**, 306-313 (2022))。1年度目では、日本・ドイツ双方の実験装置を使ってまとまった期間の実験作業を共同で行い、互いの実験技術の理解を深めたことで、新しい量子状態選別式の低温化学反応実験の詳細を議論する環境が整えられた。双方の研究代表者も互いに渡航して、共同研究の計画および進捗について議論を重ね、特に分子イオンの低速制御法について技術情報を交換した。ケルン大学グループの代表者 Asvany 博士は2019年6月に広島大学滞在中に、第35回化学反応討論会に招待講演者として出席して、国内の化学反応研究者と交流の機会を持った。

2年度目(2020年4月～)からは海外渡航が困難になり、相互派遣する機会を得るために交流事業期間を1年間延長した。その後は、メールおよびオンラインでのやり取りに制限されたが、1年度目に共同で行った実験の結果の解析作業を進めて、理論計算を含めた考察に関して議論を行った。ケルン大学グループが主体となって行ったまとめ作業では、いずれも星間分子の実験室分光を主題として発表論文とした。広島大学グループがまとめた共著論文では、鉄錯体の光化学反応における量子状態依存性を新しい知見として示した。渡航制限後は、取りまとめを主体とする研究計画として、作業を分担することで、本交流事業での成果を発表するに至った。

(2)学術的価値(本研究交流により得られた新たな知見や概念の展開等、学術的成果)

プロトンとヘリウム原子間の相互作用は極めて小さく、プロトン-ヘリウム会合体は実験室においては極低温条件でのみ存在する。このため分光学的な検出は困難とされ、高分解能分光スペクトルから得られる分子構造と結合特性の同定は行われていなかった。本研究交流で行った錯形成抑制分光法は特に赤外領域で有効であり、プロトン付加したヘリウム原子二量体 (HHe_2^+) および三量体 (HHe_3^+) を分光学的に同定することができ、高分解能スペクトルの解析により、特異的な結合様式を明らかにした。実験室においては特殊条件でのみ形成されるプロトン-ヘリウム会合体であるが、気体状の水素(プロトン)とヘリウムが星間物質の主成分であることから、得られた分光実験データをもとにして、これらのイオン会合体の星間分子としての存在を提唱した。塩素原子の星間空間での存在比は炭素や窒素に比べても小さいが、特異な光化学特性から星間空間での重要な役割を果たすと予測されている。一方で、塩素を含む星間分子は限られている。本研究で測定した CCl^+ のマイクロ波分光スペクトルは、電波天文観測に対して直接的なデータを提供する。得られたマイクロ波スペクトルをもとにした電波天文観測により、塩素を含む星間化学反応系の新たな知見に結びつくことが期待できる。

遷移金属錯体の光化学では、配位子の光脱離が主要な過程である。一般に遷移金属錯体が示す、等価な複数の配位子脱離の競合と金属 d 軌道に由来する状態密度の高い電子励起構造により、配位子光脱離の反応機構の詳細は未解明である。本研究では代表的な遷移金属錯体である $\text{Fe}(\text{CO})_5$ を対象として、配位不飽和体が逐次的に生成する様子を、脱離配位子の量子状態を分離した散乱分布測定の結果から明らかにした。この結果は、反応生成物の検出にレーザー分光法を適用した状態選択測定が、多次元・多曲面反応ポテンシャルエネルギー上での系の挙動を観察するために有効であることを示している。本研究交流事業では、極低温化学反応と状態選別反応実験を組み合わせた実験アプローチの確立と新規研究テーマの開拓を目標として掲げた。それぞれの研究グループが持つ実験手法の長所・利点を互いに参加した実験研究で共有したことで、自由エネルギー面の実験的探索を行う新しい研究テーマの着想につながった。

(3)相手国との交流(両国の研究者が協力して学術交流することによって得られた成果)

双方の研究代表者および博士課程学生が相互滞在して行った実験結果をまとめた成果は、以下の学術論文として発表した。

- (1) K. Nagamori, M. Haze, H. Nakata, O. Zingsheim, K. Yamasaki, and H. Kohguchi, "Generation of Highly Vibrationally Excited CO in Sequential Photodissociation of Iron Carbonyl Complexes", *Journal of Physical Chemistry A* **126**, 306-313. DOI: 10.1021/acs.jpca.1c09922 (2022).
- (2) O. Asvany, C. Markus, K. Nagamori, H. Kohguchi, J. Furuta, K. Kobayashi, S. Schlemmer, and S. Thorwirth, "Pure rotational spectrum of CCl^+ ", *Astrophysical Journal*, **910** 15-19, DOI: 10.3847/1538-4357/abe53 (2021).
- (3) M. Töpfer, A. Jensen, K. Nagamori, H. Kohguchi, T. Szidarovszky, A. G. Császár, S. Schlemmer, and O. Asvany, "Spectroscopic signatures of HHe_2^+ and HHe_3^+ ", *Physical Chemistry Chemical Physics (Communication)*, **22**, 22885-22888, DOI: 10.1039/D0CP04649C (2020).

本研究交流事業で重視していたイオン制御実験技術の情報交換に対しては、特に RF 貯蔵式イオン源と 8 重極 RF イオンガイドについて進展があった。RF 貯蔵式イオン源はケルン大学グループが開発した実験装置であり、長い間に改良が加えられた仕様が現在使われている。研究代表者を含む広島大学の参加者は、ケルン大学グループにおいてこのイオン源を使った実験を行うとともに、その設計と動作条件についての技術情報を得た。広島大学にある 8 重極 RF イオンガイド反応装置に適用する仕様に変更して、RF 貯蔵式イオン源を完成させることができた。広島大学ではパルスレーザーを用いた光イオン化源を使ってきたが、出力される反応物イ

オン種および生成物イオンの時間的・空間的分布に関して、相補的な利点を持つ 2 つのイオン源を併用できるようになった。

既存の 8 重極 RF イオンガイド反応装置は、低エネルギー反応を実現するための分子イオンの減速制御において、イオンビーム強度の急激な低下という技術的課題があった。ケルン大学グループで使用されているイオンの低速化機構は、多段階の減速ステージを持つ仕様であり、イオン強度の損失を抑制しながら極低温イオントラップで効率よく冷却できる設計になっている。この仕様を RF イオンガイド機構に適用した改良を施したことにより、レーザー光イオン化源から生成した状態選別された分子イオンと、炭化水素分子とのイオン・分子反応による生成物の検出効率が向上した。

いずれも RF 電場によるイオン制御に関連する技術供与であり、ケルン大学グループとの交流によって推進することのできた装置開発である。パルスレーザーを用いた状態選別イオンの生成は、広島大学グループの実験装置の特長であり、両国の研究者の交流・協力によって新しい実験アプローチの開発が進められた。

(4)社会的貢献(社会の基盤となる文化の継承と発展、社会生活の質の改善、現代的諸問題の克服と解決に資する等の社会的貢献はどのようにあったか)

本研究課題は、現代生活における具体的な社会的問題の直接的な解決に向けた事業というより、化学反応研究の実験技術を共有対象とした国際交流研究である。広い意味での基礎科学研究との観点からは、分子論的物質観と量子力学に基づく微視的世界の理解が、本研究の社会の基盤となる文化的価値として挙げられる。この分子論的物質観には、人間を含むすべての物質は分子から構成され、化学反応によりその組成を変化させていることとともに、本研究においては特に、宇宙空間に存在する分子種が化学反応を介して地球上の生命体になり得ることが含まれる。また、量子力学に基づく微視的世界の理解は、分子は必ずある状態を持ち、その量子状態によって性質が異なることを前提としている。分光学を基礎とする化学反応ダイナミクス研究が持つこうした文化的側面は本研究独自のものではないが、広く化学の分野においては、これら物質観と微視的世界観がより鮮明に具体化された研究内容および成果である。

(5)若手研究者養成への貢献(若手研究者養成への取り組み、成果)

本研究では、研究体表者ととともに、日本・ドイツの博士課程学生が互いの研究室に実験に参加することで、ケルン大学がもつ極低温イオン制御技術を、広島大学で製作する状態選別イオンビーム法に適用する際の課題点と解決策を検討することに重点を置いた研究計画とした。この検討作業の前提として、日本人学生はケルン大学の極低温イオントラップ装置を使った高分解能実験と反応セル実験を行い、またドイツ人学生は広島大学の散乱画像観測装置を使った光解離実験を行い、それぞれの実験技術を使いながらその特性を理解することで、最終的に目指している量子状態を制御した極低温イオン反応実験の実現に向けた取り組みを行った。互いの研究室で実験装置の使用法だけでなく、研究内容の背景と自身の基礎科学研究への取り組み方を相手に示し合ったことは、対等な研究者として理解し合う作法を経験する機会となった。特に海外学生との交流が日常的ではない日本人学生にとっては、ケルン大学に滞在することでドイツ人学生の日常に触れ、ヨーロッパ(ドイツ)で学位を取得して研究者を目指す同世代の考え方と姿勢を知る貴重な機会となった。異なる制度と研究環境の実情を知ることで、次世代の研究者として日本の学術環境を客観的に捉えられたことは、今後の進路についての指針となった。参加した博士課程学生は、それぞれの大学で博士学位を取得して、研究者あるいは技術者として新しい挑戦を続けている。双方の学生が具体的に共有したのはイオン制御の実験技術であり、目に見える形で残したのは発表論文であるが、違う環境に単身でできるだけ長い一定期間滞在して研究活動を共にすることを、双方の研究代表者は重要なことと位置づけ、事業計画を立案した。全体の相互派遣の期間は社会情勢により大きな制約を受けたが、この当初の目標は十分に達成された。

(6)将来発展可能性(本研究交流事業を実施したことにより、今後どのような発展の可能性が認められるか)

本研究交流事業では、互いの実験装置の理解のもとに、新しい実験手法を共同開発することを目的とした。第一段階の相互理解については、極低温イオントラップ法を用いた高分解能分光研究と、イオン・イメージング法による状態選別反応ダイナミクス研究をそれぞれ実施することができ、成果に結びつけることができた。第二段階の新規実験法の共同開発は、渡航制限のため当初の計画通りには進められなかったものの、1年度目の技術交流をもとにして、新たにイオン源とイオンガイド反応装置を製作することができた。広島大学で行ったレーザー分光による状態選別法を理解した上での技術的な議論に基づいた仕様を策定することができた。製作した実験装置を使った、レーザー分光法を取り入れた新しい低温化学反応研究が今後展開される。研究テーマの開拓は、製作した測定装置の性能評価と平行して進められていく。研究交流により、ケルン大学グループが主要テーマとしている星間化学研究の進め方について理解が深まり、特に対象とする反応系に関しては、広島大学グループが行ってきた反応ダイナミクスの手法が適用できる系を見出すことができた。新規の実験装置が整備され、これを活用する研究対象・研究テーマが設定できる状況に至ったことから、今後は、本格的にレーザー分光法を用いた状態選別法による低温化学反応研究が推進されていく。

(7)その他(上記(2)～(6)以外に得られた成果があれば記述してください)

例:大学間協定の締結、他事業への展開、受賞、産業財産権の出願・取得など