

平成 21 年 4 月 15 日現在

研究種目：特定領域研究

研究期間：2006～2009

課題番号：18066014

研究課題名（和文）遷移金属原子の反応ダイナミクスの解明

研究課題名（英文）

Reaction dynamics of gas-phase transition metal atoms

研究代表者

本間 健二 (Honma Kenji)

兵庫県立大学・大学院物質理学研究科・教授

研究者番号：30150288

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：反応動力学・遷移金属原子

## 1. 研究計画の概要

遷移金属はエネルギーの非常に近い  $ns$  軌道と  $(n-1)d$  軌道に電子配置を持つため、狭いエネルギー範囲に複数の電子状態が存在する「複合電子系」である。複数の電子状態ポテンシャルエネルギー面が関与するこのような反応系において、電子配置・電子状態と反応性の関係を実験的に解明することを目的とした。具体的には、電子状態を選別した遷移金属原子と反応分子を特定の反応エネルギーで衝突・反応させ、生成物の量子状態を選別した反応断面積・角度分布を測定することを目指した。この結果を、電子状態・反応ダイナミクスに関する理論計算へフィードバックして、「複合電子系」における電子状態ポテンシャルエネルギー面間の相互作用の実体を解明できると計画した。

## 2. 研究の進捗状況

(1) 遷移金属原子の電子状態を選別して反応させることが鍵である。レーザー蒸発法によって原子を生成するが、準安定状態も多く生成する。純粋な基底状態だけのビームを得るためにさまざまなキャリアーガスを試み、最適な条件を見いだした。また、準安定状態を選択的に生成するために、強力なレーザー光による光ポンピング法を試み、Ti において反応生成物を観測できる程度の強度を実現し、励起状態の反応を選択的に観測することができた。

(2) 分光定数の比較的良好にわかっている金属酸化物(MO)を生成する酸化反応を取り上げ、生成物の量子状態分布を決定するために、レーザー誘起ケイ光法・化学発光分光法を適用した。これによって、Ti、V、Cr、Y、Al な

どの酸化反応について、生成物分子の振動・回転状態の分布が決定された。また、同時に生成する原子(酸素)の吸収線幅の広がりや、放出された並進エネルギーを与えていることに着目し詳細な測定を行った。これによって  $MO^*/MO$  の電子状態分岐比を直接決定することができた。

(3) 生成物の量子状態を選別した角度・速度分布を測定するために、レーザー多光子イオン化法と飛行時間型質量分析計・画像観測法を結合する計画を立て、その装置の立ち上げを行った。イオン化法による状態選別した検出の可能性について具体的な系で検討した。

これまで研究を進めてきた遷移金属原子の酸化反応では、ほとんどの場合生成物のエネルギー分布は統計的な分配を反映したものとなっていた。これは、反応がイオン性のポテンシャル面へ乗り移り、そこで安定な中間体を生成することを示唆している。このポテンシャル面については理論研究者との共同研究を模索している。

## 3. 現在までの達成度

② おおむね順調に伸展している。

当初の計画である、「電子状態を選別した遷移金属原子の反応によって生成した生成物を量子状態を選別して観測する」ことはほぼ実現している。最終目標であった「量子状態を選別した生成物の角度分布の測定」についても、準備が整い実現するめどが立った。得られた結果を理論研究にフィードバックする点が多少遅れている点である。

## 4. 今後の研究の推進方策

(1) 「量子状態を選別した生成物の角度分布

の測定」については、最終年度の予算で画像観測を実現する CCD カメラを揃える。また、対象とする反応系も既に検討を進めている。(2)酸化反応の枠を出て、反応系を広げることでもできる。レーザー誘起ケイ光法とは異なりイオン化による生成物観測を行うため、金属原子と炭化水素などとの反応も測定可能となる。

(3)炭化水素との反応では理論的な研究も比較的容易なため、共同研究が進められると期待される。

#### 5. 代表的な研究成果

(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 12 件)

① "Hydrogen-bonded structures of the pyrrole-solvent clusters: Infrared cavity ringdown spectroscopy and quantum chemical calculations." Yoshiteru Matsumoto and Kenji Honma, *J. Chem. Phys.* **130**, 054311(11 pages) (2009).

② "Hydrogen bonding in methanol clusters probed by inner-shell photoabsorption spectroscopy in the carbon and oxygen K-edge regions." Y. Tamenori, K. Okada, O. Takahashi, S. Arakawa, K. Tabayashi, A. Hiraya, T. Gejo, and K. Honma, *J. Chem. Phys.* **128**, 124321(8 pages) (2008).

③ "Dynamics of reaction  $\text{Si} + \text{O}_2 \rightarrow \text{SiO} + \text{O}$  studied by the crossed-beam LIF technique", R. Yamashiro, Y. Matsumoto, and Kenji Honma, *J. Chem. Phys.* **128**, 084308(6 pages) (2008).

④ "Reaction dynamics of  $\text{V}(\text{a}^4\text{F}_1)+\text{NO} \rightarrow \text{VO}(\text{X}^4\Sigma)+\text{N}$  studied by a crossed-beam laser-induced fluorescence technique", M. Ishida, R. Yamashiro, Y. Matsumoto, and Kenji Honma, *J. Chem. Phys.* **124**, 204316(7 pages) (2006).

[学会発表] (計 30 件)

① R. Yamashiro, Y. Matsumoto, and Kenji Honma, XXII International Symposium on Molecular Beams, Freiburg (2007), "Reaction dynamics studied by crossed-beam LIF

techniques:  $\text{Si} + \text{O}_2 \rightarrow \text{SiO} + \text{O}$ ."

② Kenji Honma, The 12th East Asian Workshop on Chemical Reactions, Seoul (2008 年) "Reaction dynamics studied by crossed-beam LIF technique:  $\text{Si} + \text{O}_2 \rightarrow \text{SiO} + \text{O}$ ".

③ Kenji Honma and Ryo Yamashiro, The 8th Asian International Seminar on Atomic and Molecular Physics, Perth (2008), "Reaction dynamics of transition metal atoms studied by crossed beam technique."

④ Kenji Honma, The 13th East Asian Workshop on Chemical Reactions, Taipei (2009), "Reaction dynamics of transition metal atoms studied by crossed beam technique."

[図書] (計 1 件)

Kenji Honma, "Dynamics of oxidation reactions of gas-phase metal atoms studied by a crossed-beam LIF technique", Kenji Honma, Ed. By K. C. Lin and Paul Kleiber, 38 pages, (2008), Transword Research Network.

[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]