

平成 23 年 5 月 30 日現在

機関番号：24506
 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 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

研究成果の概要（和文）：遷移金属原子は様々な触媒反応で重要な役割を果たしている。本研究は、このような触媒活性の元となる、遷移金属原子と分子との衝突・反応の特徴を実験で解明した。遷移金属原子の特徴は、原子の中にある電子の分布にある。周りに他の分子などがあるだけで、その分布が変化し、その変化の仕方によって反応が起こったり起こらなかったりする。この研究では、交差分子線反応装置という実験装置を用いて、あらかじめ電子の分布がわかった金属原子と分子(酸素分子)を、衝突させ、その結果生成する金属酸化物がどの方向にどのような速度で放出されるかを観測した。これによって、金属と酸素の間にどのような力が働くか、金属・酸素が一時的に一緒になったような「中間体」ができるのか、などが明らかになった。

研究成果の概要（英文）：Transition metal atoms(TM) play important roles in various catalytic reactions. In this research project, the collisions and reactions of the TM atoms with molecules were studied experimentally to clarify the mechanism of the catalytic abilities of TM. One characteristics of the TM atoms is the electronic structure. It can be easily mediated by the presence of other molecules, reactants. Here, a crossed-beam technique was used to study the collision of TM with O₂ under single collision condition and velocity/angular distributions of products were determined. These information were useful to clarify the interaction between TM and O₂ and the presence of intermediates.

交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2006年度	4,600,000	0	4,600,000
2007年度	6,000,000	0	6,000,000
2008年度	6,000,000	0	6,000,000
2009年度	3,700,000	0	3,700,000
年度			
総計	20,300,000	0	20,300,000

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：化学反応動力学

1. 研究開始当初の背景

遷移金属は様々な触媒反応の反応中心として広く用いられている。これは、遷移金属

原子が、エネルギーの非常に近い ns 軌道と (n-1)d 軌道に電子を持ち、化学結合や配位結

合によって電子配置が変化するためであると考えられる。また、同時に狭いエネルギー範囲に異なる電子配置を持つ電子状態が存在するために、化学反応のポテンシャルエネルギー面は複雑になる。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解明する研究は、実験・理論両面から10年ほど前から始められていた。

申請者らも、これまでに電子状態を選別した気相遷移金属の反応について反応速度論的な研究を行い、電子配置・電子状態と反応性についての半定量的な情報を得てきた。しかし、交差分子線など動力学的な実験研究はまだほとんど行われておらず、また最新の理論研究との共同も、遷移金属原子の反応性の本質的理解には必要であることが明らかになっていった。

2. 研究の目的

遷移金属原子の電子配置・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。そのため具体的には、電子状態を規定した遷移金属原子と反応分子を特定の衝突エネルギーで反応させ、生成物の量子状態を選別した反応断面積を測定し、反応原子の電子状態とエネルギー分配・生成物の分岐比・角度分布を決定し、反応機構を明らかにする。また、金属原子-反応分子の相互作用を鋭敏に反映する、反応の微分断面積を観測する。このような実験的に得られる情報を、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、反応性ポテンシャルエネルギー面が複数関与する反応系における電子状態の間の相互作用の実態を解明する。

3. 研究の方法

(1)遷移金属原子は、レーザー蒸発法で気相中に生成する。電子状態の選別は

①光ポンピング法によって、特定の電子励起状態の分布を上げる。

②レーザー蒸発によって基底状態と同時に生成する準安定状態を選択的に失活するキャリアガスを選ぶ。

ことによって実現する。

(2)遷移金属原子は交差分子線装置を用いて規定された衝突エネルギーで反応分子と衝突反応させ、生成物をレーザー誘起ケイ光・共鳴多光子イオン化など量子状態選択的な方法で観測する。より一般的なイオン化法によってイオンに変換された生成物原子・分子の速度・角度分布を決定する手段を開発し、生成物の散乱角度分布を決定する。また、より適用範囲の広い真空紫外レーザー光による1光子イオン化による検出も実現し、遷移金属原子-炭化水素反応系などに適用する。

(3)反応系としては、第1列遷移金属原子(特にTi、V、Cr)、第2列遷移金属(Y、Zr、Nb、Mo)を対象とし、酸化反応・炭化水素との脱水素化反応などを取り上げる。

(4)イオン化-飛行時間型質量分析法-画像観測法によって、生成物の速度・角度分布を観測する。これによって、反応中間体の寿命・反応機構に対する直接的な情報が得られると期待される。

4. 研究成果

(1)以下の反応について、交差分子線-レーザー誘起ケイ光法によって、反応生成物の振動回転状態分布を決定した。



反応(A)は1重項・3重項のポテンシャル曲面が存在するが、両方のポテンシャルが実際に反応に寄与していることがSiOの振動状態分布から明らかになった。また、反応(B)(C)は、回

転状態分布が統計的にエネルギー分配を仮定した場合に期待されるものと良く一致し、長寿命の中間体を経て反応すると結論された。

(2)Ti原子の準安定励起状態、Ti(a^5F_1)を光ポンピングで生成し、O₂分子との反応(D)で生成する電子励起TiO*の振動状態分布を決定し、基底状態、Ti(a^3F_1)との反応(E)と比較した。



反応(D)によって生成した TiO*(A)の振動状態分布を図1に示す。反応(E)は、回転状態分

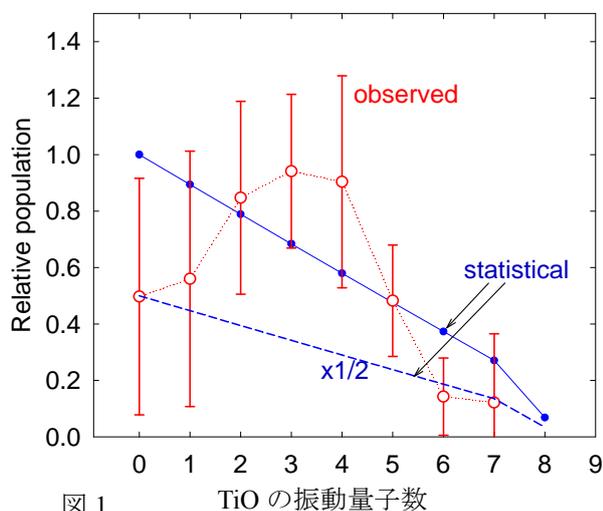


図1 布から長寿命の中間体を経る反応機構が提案されていたが、図に示された振動状態分布は $v=3,4$ にピークを持つ特異的なものになっている。これは、励起状態の反応が、直接酸素原子を引き抜く反応機構で進んでいることを示している。

(3)レーザーイオン化—飛行時間型質量分析法—画像観測法によって、次の反応の生成物について速度・角度分布を測定した。



YO はイオン化エネルギーが低く、レーザーの波長を選ぶことで、電子状態を選別してイオン化できる。285.2nm でイオン化して得た、画像を次の図2に示す。この波長では基底状

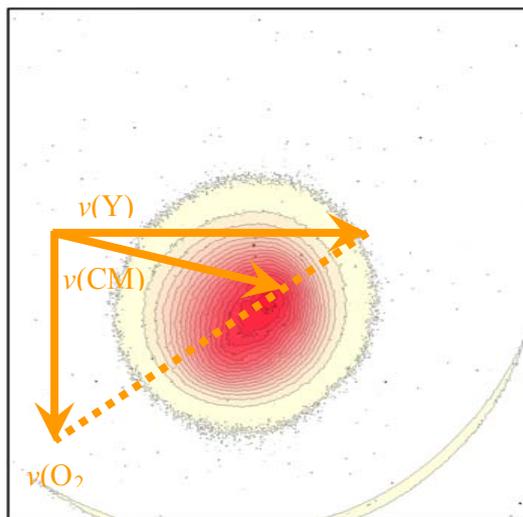


図2

態 YO(X)はイオン化できないため、YO*(A')が観測されている。この画像から得られた、速度分布は下の図3のようになる。

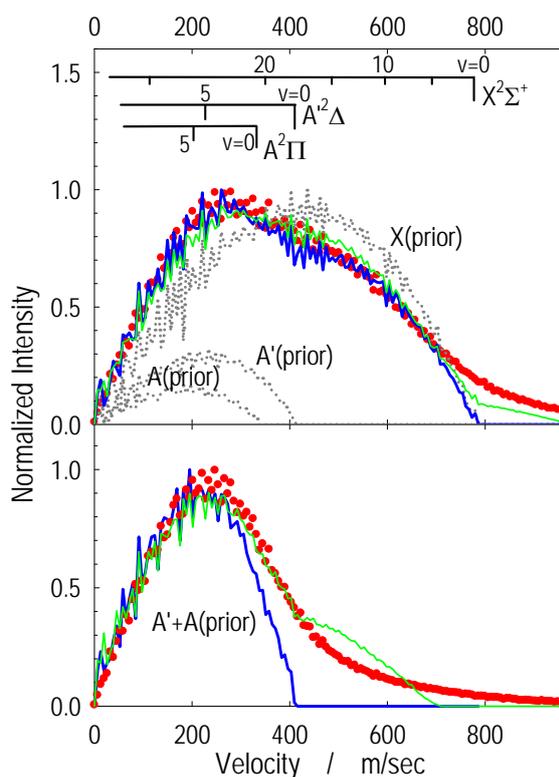


図3

比較のために示した、統計的なエネルギー分布と良く一致している。角度分布にも前方—後方対称性が見られ、反応は寿命の長い中間体を経て進んでいることが示唆される。この反応系(F)については、化学発光・O 原子のLIFなどで研究が行われているが、それによ

って明らかになった反応機構と辻褃の合うものになっている。

(4)イオン化による観測は、遷移金属原子と炭化水素分子との反応にも適用できる。既に、 $Y+C_2H_4$ 反応の観測を行っているが、より一般的な広い範囲の反応について、その反応機構を明らかにできると期待される。

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 19 件)

- ① "Time-sliced velocity imaging study of reaction $Y + O_2 \rightarrow YO + O$ ", Kenji Honma and Yoshiteru Matsumoto, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **13**, 8236-8244 (2011).査読有
- ② "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).査読有
- ③ "Excited state reaction dynamics of $Ti(a^5F_1) + O_2 \rightarrow TiO(A,B) + O$ studied by a crossed-beam technique", Ryo Yamashiro, Yoshiteru Matsumoto, and Kenji Honma, *J. Chem. Phys.* **131**, 044316(6 pages) (2009).査読有
- ④ "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).査読有
- ⑤ "Dynamics of reaction $Si + O_2 \rightarrow SiO + O$ studied by the crossed-beam LIF technique", R. Yamashiro, Y. Matsumoto, and Kenji Honma, *J. Chem. Phys.* **128**, 084308(6 pages) (2008).査

読有

- ⑥ "NH Stretching vibrations of pyrrole clusters studied by infrared cavity ringdown spectroscopy", Yoshiteru Matsumoto and Kenji Honma, *J. Chem. Phys.* **127**, 184310(9 pages) (2007).査読有
 - ⑦ "Reaction dynamics of $V(a^4F_1)+NO \rightarrow$ laser-induced fluorescence technique", M. Ishida, R. Yamashiro, Y. Matsumoto, and Kenji Honma, *J. Chem. Phys.* **124**,204316(7 pages) (2006).査読有
 - ⑧ "Inner-shell excitation spectroscopy and fragmentation of small hydrogen-bonded clusters of formic acid after core-excitations at the oxygen K-edge", K. Tabayashi, K. Yamaoto, O. Takahashi, Y. Tamenori, J. Harris, T. Gejo, M. Iseda, T. Tamura, K. Honma, I.H. Suzuki, S. Nagaoka, and T. Ibuki, *J. Chem. Phys.* **125**, 194703(10 pages) (2006).査読有
- [学会発表] (計 58 件)
- ① Kenji Honma, 講演題目 "Reaction dynamics of gas-phase transition metal atoms", Pacificchem 2010, Symposium on "Frontiers in State-to-State Dynamics", Honolulu, Hawaii (2010年12月15日～20日)
 - ② 本間健二, 講演題目 "電子状態と反応性—遷移金属原子の反応ダイナミクス", 化学反応のポテンシャル曲面とダイナミクス—加藤重樹先生の足跡をたどって、京都大学理学研究科セミナーハウス (2010年6月19日)
 - ③ Kenji Honma, 講演題目 "Reaction dynamics of transition metal atoms studied by a crossed-beam technique", The 69th Okazaki Conference, Okazaki Conference Center (2010年2月21日～23日)
 - ④ Kenji Honma, 講演題目 "Reaction dynamics of transition metal atoms studied by crossed beam technique", XXIII International Symposium on

Molecular Beams, Dalian (2009年6月1日～5日)

⑤ Kenji Honma, 講演題目 "Reaction Dynamics of Transition Metal Atoms Studied by Crossed Beam Technique", The 13th East Asian Workshop on Chemical Reactions, Taipei, Taiwan (2009年3月18日～20日)

⑥ Kenji Honma, 講演題目 "Reaction dynamics of transition metal atoms studied by crossed beam technique", The 8th Asian International Seminar on Atomic and Molecular Physics, University of Western Australia, Perth (2008年11月24日～28日)

⑦ Kenji Honma, 講演題目 "Reaction dynamics studied by crossed-beam LIF technique: Si + O₂ → SiO + O," The 12th East Asian Workshop on Chemical Reactions, Korea University, Seoul (2008年3月19日～21日)

[図書] (計 2 件)

① 本間健二 「物質科学の世界」第 12 章「化学反応を分子レベルから眺める」(153-166 ページ)、共立出版、2010 年。

② Kenji Honma, "Dynamics of oxidation reactions of gas-phase metal atoms studied by a crossed-beam LIF technique", (227-265 page), in *Gas Phase Molecular Reaction and Photodissociation Dynamics*, Ed. By K. C. Lin and Paul Kleiber, Transworld Research Network (2007 年).

[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

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

(2) 研究分担者

下條 竜夫 (GEJO TATSUO)

兵庫県立大学・大学院物質理学研究科・准教授

研究者番号：20290900

松本 剛昭 (MATSUMOTO YOSHITERU)

兵庫県立大学・大学院物質理学研究科・助教

研究者番号：30360051

(3) 連携研究者

()

研究者番号：