

4A05

遷移金属原子励起状態の反応ダイナミクスの解明：Ti(a^5F_1)+O₂.

(兵庫県立大院物質理) ○本間健二, 山城 亮, 松本剛昭

【序】

遷移金属原子は均一系・不均一系の触媒反応において、反応中心として重要な役割を果たしている。それというのも、エネルギーの近い ns 軌道と $(n-1)d$ 軌道に電子を持っているために、化合物内や錯体内で電子状態が容易に変化し、反応性の高い電子配置・電子状態を発現することができるからだと考えられる。つまり、化学反応動力学にとって、電子状態・電子配置と反応性の関連を解明する格好の系を与えるだけでなく、そのような基礎的な研究によって得られた情報が、触媒反応を理解する上で重要な役割を果たすことが期待される。私たちは、交差分子線法を用いて、主に第1列遷移金属原子の酸化反応について研究を行ってきた。これまでは電子基底状態を対象としてきたが、「電子状態・電子配置と反応性の関係を解明する」ためには励起状態についても、状態を選別した研究が必要である。ここでは、Ti 原子の準安定励起状態と O₂ との反応を取り上げ、生成する TiO* の化学発光を解析して TiO の A, B 状態の振動分布を決定することができたので報告する。

【実験】

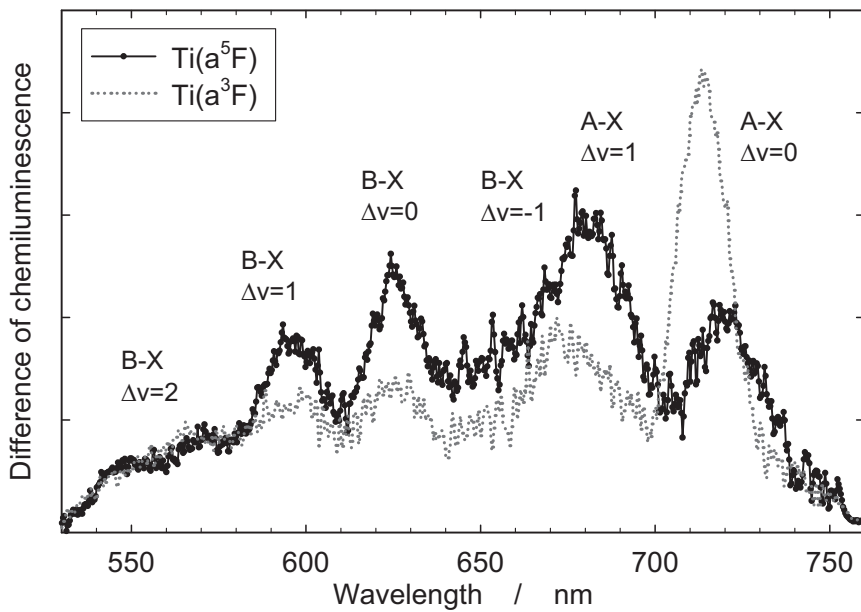
交差分子線装置を用いて測定を行った。Ti 原子は、レーザー蒸発 (YAG レーザー第4高調波, 2mJ を $f=700\text{mm}$ のレンズで集光) によって生成し、N₂ をキャリアガスとして Ti ビームを得た。O₂ ビームと反応室で交差し、交差領域の発光をレンズ系で集光し、分光器 (Spex 270M) で分光し ICCD 検出器 (ANDOR, DH501-18H-03) で検出した。Ti(a^5F_1) は、光ポンピング法で生成した。基底状態 Ti(a^3F_1) を 630nm 付近のレーザー光で Ti(z^5G) 状態へ励起すると、この励起状態は主に 1 μm 付近の発光とともに Ti(a^5F) 状態へ遷移する。本研究では、Ti ビームのレーザー蒸発領域から約 10mm 下流で YAG-色素レーザー (20mJ, $f=500\text{mm}$ シリンドリカルレンズ) を照射し、励起状態を生成した。Ti(a^5F) の濃度をレーザー誘起ケイ光法で観測すると、ポンプレーザーによって分布が 10~20 倍になることが確認された。光ポンピングで生成した Ti(a^5F) は、反応領域では 10 μs 程度の幅を持つので、これと同期した発光を ICCD 検出器で観測し、ポンプレーザーのない時の結果を差し引いて正味の Ti(a^5F) の反応による発光スペクトルを得た。

【結果と解析】

図1に得られた発光スペクトルを示す。同時に示したものはポンプレーザーのない時の発光スペクトルで、電子基底状態の反応 Ti(a^3F)+O₂ による TiO* からの発光である。基底状態の反応では、TiO(A) の $v=0, 1$ のみが生成可能で、スペクトルも A-X 遷移の $\Delta v=0$ sequence が強く観測され、B-X 遷移はほとんど観測されない。それに対して、Ti(a^5F) の反応では B-X 遷移が強く観測され、また A-X 遷移も $\Delta v=1$ sequence が強くなっている。

得られたスペクトルは分解能が低く個々の振動回転遷移は分離されていないので、直接振動回転状態分布を決定することはできない。そこで、スペクトルシミュレーションを行って TiO(A,B) の振動状態分布を決定した。まず、生成物の内部状態 (振動・回転状態, A/B 状態

図1 $E_{\text{coll}}=16.7\text{kJ/mol}$



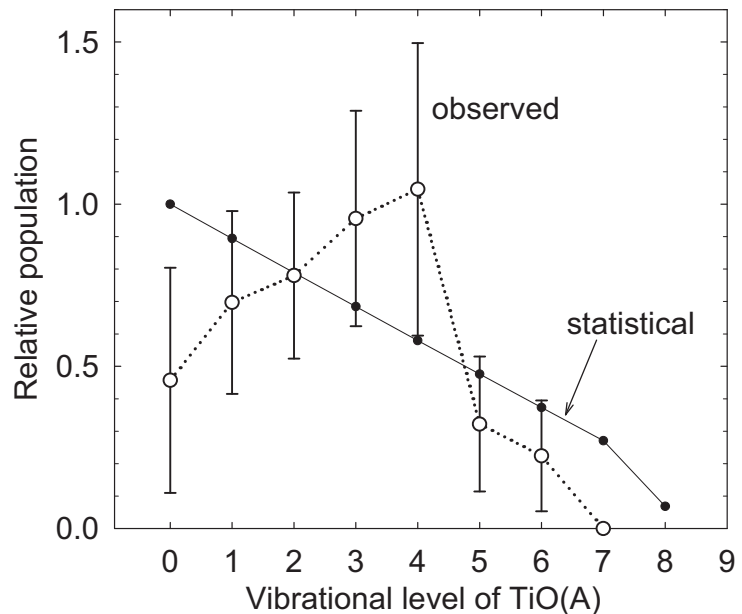
の相対分布, A/B のスピン軌道状態) に統計分布を仮定してスペクトルをシミュレーションした。その結果は, 短波長側 (B-X 遷移が主に現れる) は良く再現するが, 長波長側 (A-X と B-X 遷移が現れる) は観測結果とは異なるスペクトルとなった。次に, 短波長側が一致していることから B 状態については統計分布を仮定し, A 状態

の振動分布をパラメータとして観測されたスペクトルを最も良く再現するように決定した。その結果得られた TiO(A) の振動状態分布を, 図 2 に示す。同時に統計分布を比較のために示すが, 得られた分布は $v=3,4$ にピークを持つ非統計的なもので, A 状態の振動は励起していることが明らかになった。A/B 状態の分岐比は統計的な反応を仮定したときとほぼ同様な値になった。

【考察：反応機構】

TiO(B) はほぼ統計的な振動状態分布を持ち, TiO(A) は非統計的な励起した振動状態分布を持つという結果が得られた。これは, 両者を生成する反応機構が異なるためであると考えられる。電子状態の相関を考慮すると, $\text{Ti}(a^5F) + \text{O}_2$ 反応系は, $\text{TiO}(A) + \text{O}$ 生成系とは直接関連しているが, $\text{TiO}(B) + \text{O}$ とは関連していない。従って, $\text{TiO}(B)$ を生成する経路は, 非断熱遷移が必要で, $\text{Ti}^+ + \text{O}_2^-$ のイオン性ポテンシャル面との交差 (電子

図2



移動) を経て, 安定な中間体を生成して進むと考えられる。一方, $\text{TiO}(A)$ へは一部イオン性のポテンシャル面との交差による経路も可能であるが ($\text{Ti}(a^3F) + \text{O}_2$ の場合と同様に), O_2 からの直接 O 原子引き抜きの経路が開けている。この反応経路は, 安定な中間体を経ずに進むので, 振動状態分布も非統計的なものになるのだと考えられる。