

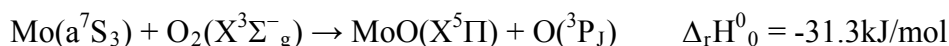
## 2P001

### 画像観測法による気相遷移金属原子の反応ダイナミクスの解明

(兵庫県立大院物質理学)○本間 健二, 松本 剛昭

【序】遷移金属は、エネルギーの近い  $ns$  軌道と  $(n-1)d$  軌道に、電子を配置している特徴がある。これらの軌道エネルギーは、化学結合や配位子との相互作用によって変化するために、様々な電子状態が出現し、触媒活性の原因となっている。また、孤立原子においてもエネルギーの低い励起状態を持っているために、その反応を理解するためには複数のポテンシャル面の相互作用を考慮することが必要になる。我々は、気相遷移金属原子の反応について、反応のダイナミクスを解明する立場から、主に酸化反応について、交差分子線-レーザー誘起蛍光法を用いて研究を行ってきた。生成物の内部状態分布から、中間体の寿命(存在するかどうかを含めて)に関する情報を得ることができた。更に、交差分子線装置の改良を行い、反応機構を鋭敏に反映する情報として、生成物の角度・速度分布の観測を行っている。

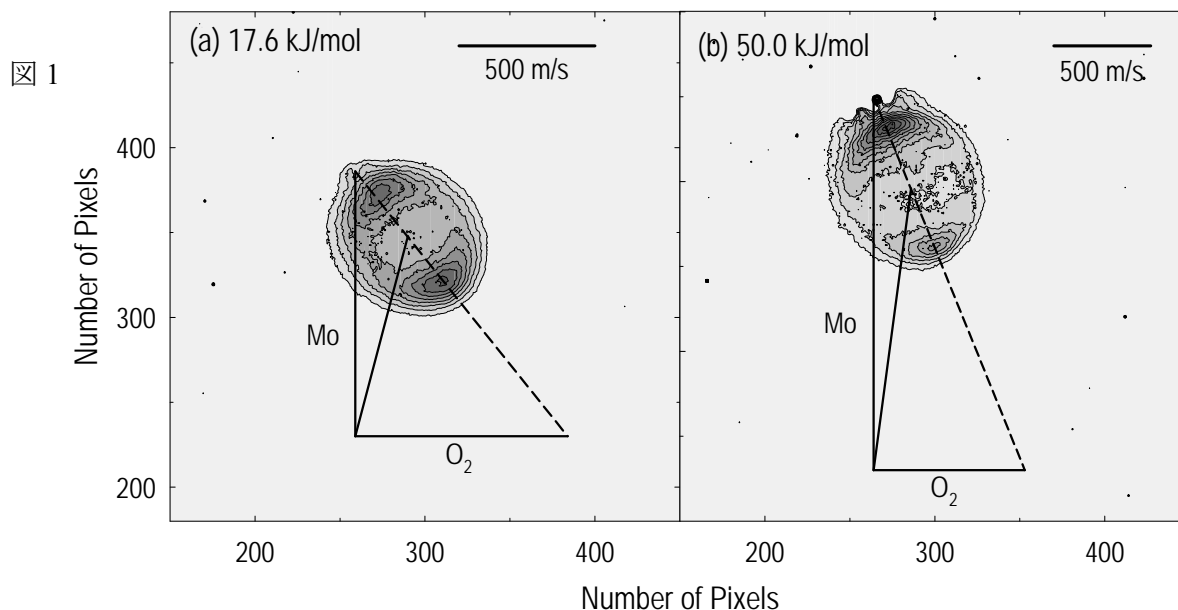
本研究では、モリブデン原子の酸素分子による次の酸化反応を観測した。Mo 原子の基底状態は



$5s^1 4d^5$  電子配置を持っていて、 $\sigma_b^2 \pi_b^4 4d\delta^2 5s^1 4d\pi^1$  電子配置を持つ生成物基底状態  $\text{MoO}(X^5\Pi)$  と直接関連することができ、直接酸素引き抜き反応が起こっていると解釈されている。これは、多くの反応で電荷移動を介して、イオン性の安定な中間体を経て進むと考えられていることと対照的である。

【実験】YAGレーザー4倍波によるレーザー蒸発でMo原子を生成し、キャリアガスを変えて衝突エネルギーを変えた。 $\text{O}_2$ ビームとの交差領域へ488nm付近のレーザー光を集光し、生成物MoOをイオン化した。MoO<sup>+</sup>は飛行時間型質量分析計-2次元検出器(MCP-蛍光スクリーン)で検出されるが、分子線交差面内の運動量は保存するようにデザインされた、加速-レンズ電極系を用い、MCPにパルス高電圧をかけて断面図を観測しているので、得られた2次元画像から直接、角度・速度分布を得ることができる。

【結果と考察】図1に衝突エネルギーが17.6kJ/molおよび50.0kJ/molで得られた2次元画像を示す。



50.0kJ/mol の測定では、加速電圧が高いため、ピクセルあたりの速度は小さくなっている。図に示したニュートンダイアグラムからわかるように、どちらも Mo ビームに対して前方と後方にピークが見られ、17.6kJ/mol ではその強度がほぼ等しいのに対して、50.0kJ/mol では前方のピークの方がはるかに高くなっている。この結果は、図 2 に示した角度分布によっても確認される。衝突エネルギーが低いときは、0 度と 180 度のピークの高さはほぼ同じであるが、高い衝突エネルギーでは、0 度のピークの方が高くなっている。

一方、画像を解析して得られる運動エネルギー分布は、図 3(a)に示すようなものになる。分布のピークは、衝突エネルギーと共に上昇しているが、いずれの場合も MoO の振動準位が  $v=2\sim 3$  に対応するエネルギーに現れている。即ち、生成物の内部状態は衝突エネルギーによらないということになる。それは図 3(b)で、分布を運動エネルギーを衝突エネルギーで割った「換算エネルギー  $E_{red}$ 」に対してプロットするとよくわかる。いずれも  $E_{red} = 1$  付近にピークがあり、衝突エネルギーと生成物の運動エネルギーの間、に良い相関があることがわかる。更に、分布幅を  $E_{red}$  に対して見ると、衝突エネルギーの低いほど幅が広いこと=多くの内部状態に分布していることが明らかになる。

これらの結果は、これまで考えられているような「直接酸素引き抜き反応」ではなく、寿命の短い中間体を経て反応が進んでいることを示唆している。中間体の寿命は、衝突エネルギーと共に短くなり、観測した最も高い衝突エネルギーでは前方-後方対称性は崩れ、「直接酸素引き抜き反応」に近いものになっている。

この結果を説明するために、直接酸素を引き抜くポテンシャル面と、電子移動を伴うイオン性のポテンシャル面が、反応の入り口で交差しているモデルが考えられる。衝突エネルギーが低い場合は、反応はより断熱的にイオン性のポテンシャル面を進み、中間体を生成する。衝突エネルギーが高くなると共に、透熱的な過程が強く表れるようになり、酸素引き抜き反応が観測される。

