気相遷移金属原子の反応ダイナミクス： 化学反応研究のフロンティアをどこに求めるのか

Reaction Dynamics of Gas-Phase Transition Metal Atoms

本間 健二

Kenji Honma

Recent progress of experimental studies on the gas-phase reaction dynamics of transition metal (TM) atoms carried out in our laboratory are presented. Reactions of transition metal atoms have provided an important class of systems for the study of reaction dynamics. Because TM atoms usually have several low lying electronic states, the interactions of the potential energy surfaces evolved from these states play important roles in their reactions. In order to clarify these interactions, preparation of the TM atoms in a selected electronic state and detection of products in a specific electronic state are necessary from the experimental viewpoint. The single collision condition is also essential. Crossed-beam laser-induced fluorescence technique has been applied for several oxidation reactions of metal atoms. The laser-vaporization TM beam source combined with several carrier gases is used to generate a single electronic state or their combination with known populations. They enable us to extract noble information about the reactivities of the specific electronic states. The analysis of Doppler profiles of product, $O(^3P_J)$, is also useful to determine branching ratios of products in different electronic states.

Keywords: transition metal atom, gas-phase reaction dynamics, oxidation reactions

1. はじめに

分子科学という分野の中で、化学反応の占めている位置は非常に大きなものがある。現在「ナノサイエンス」と「ライフサイエンス」に関連した研究が活発にすすめられているが、「ナノサイエンス」における物質創製は全て化学反応に依っているし、生体における生命現象は全て化学反応だと考えられる。つまり、化学反応は分子という自然の階層において基調となる現象といっても良い。その化学反応の中で、気相分子・原子の反応は最も基礎となる対象で、1970年代以降のレーザーや分子線など実験技術の発展で非常に多くのことが解明されてきた。現在、研究の方向は溶液中・固体表面上など、非孤立分子状態における化学反応の解明に進んでいる。気相素反応の研究にとって、依然として多くの解明すべき課題はあるが、いくら「基礎をなしている」からといって物質創製や生命科学反応を理解するときに、いちいち「反応ダイナミクス」を明らかにしないといけないわけでもなく、「何を解明するか」という問題は非常に重要になっていると思われる。

化学反応は反応のポテンシャルエネルギー面によって支配されているので、多次元座標系で表されたポテンシャルエネルギー面とその上の反応系のダイナミクスを理解すればその反応を理解したことになると考えられる。しかし、反応にとって重要なのは、もちろん実際に古い結合が切れ

新しい結合が生成している「反応の遷移状態」付近におけるポテンシャルエネルギー面がどのようになっているかという情報である。ここを反応系がどのように通過していくのかを実験的につかむことができれば、その化学反応について実験から理解できたことになる。遷移状態近傍に存在する共鳴状態の観測や、遷移状態を通過する系のダイナミクスを反映する物理量の観測を目指した研究は、化学反応研究にとって現在のフロンティアの1つだと考えられる¹。

単一のポテンシャル面によって支配されている反応、特に3原子系など簡単な反応系とは異なり、複数の電子状態・ポテンシャル面が関与するような反応については、応用の観点からも重要な問題が多い。例えばハロゲン原子には様々な分子と反応し、大気化学にとって重要な化学種である。このハロゲン原子には、2つのスピン-軌道状態($^2P_{3/2}$ と $^2P_{1/2}$)があるが、この2つの電子状態の反応性は異なることが分かってきており、正確な反応断面積・速度定数を求めることは大気環境における物質バランスとの関連で重要である。また、反応生成物である原子・分子がどの程度電子励起しているかという問題も、一般的に電子状態によって反応性は大きく異なるので、その反応を含む連鎖反応を評価する上でカギとなる情報といえる。

こうした、反応系あるいは生成系に複数の電子状態が存在する反応では、反応の途中でポテンシャルエネルギー面

の乗り移りなどが起こる。従って、反応のダイナミクスを解明するという基礎的な観点から見ると、複数の電子状態が関与する反応は、異なるポテンシャルエネルギー面の間の相互作用を解明する対象だと考えられる。以下に述べるように、遷移金属原子の反応はまさにそのような系の1つで、私自身は電子状態と反応性の関係という化学反応において重要で一般的な問題を解明することを目指して研究をすすめている。

遷移金属原子の反応

2.1 遷移金属原子の反応の特徴

遷移金属原子の特徴はその電子状態にある。 ns 軌道と $(n-1)d$ 軌道のエネルギーが非常に近いため、両軌道に電子配置をもつ遷移金属原子には、狭いエネルギー領域に異なった電子配置・スピン多重度の複数の電子状態が存在する。その様子は、Figure 1 に示した Sc から Ni までの第1列遷移金属原子の電子状態からもよくわかる。ここで、赤と青で表した電子状態はそれぞれ $4s$ 軌道に電子を1個および2個持つ状態を示している。図の中に酸素分子の振動エネルギーを緑の矢印で示してあるが、多くの遷移金属原子において電子エネルギーが振動エネルギーと同じ程度の大きさであることがわかるであろう。

Figure 1. Energy diagram of the first row transition metal atoms. $\omega_e(O_2)$ in this figure indicates the vibrational energy of O_2 .

これらの電子状態は図に示した孤立原子の時から他の原子との化学結合や錯体生成によってそのエネルギーの関係・順序が変化するので、化合物や錯体状態で遷移金属原子の反応性は大きく変化する。反応性の高い電子状態をどのような化学結合／錯体生成で実現するのかということが均一系触媒デザインの1つのポイントともいえる²。一方、狭いエネルギー領域に複数の電子状態が存在するということは、その化学反応において複数の電子状態ポテンシャル面が関与することを意味するので、電子配置・電子状態が化学反応ダイナミクスにどのように影響するか、具体的には複数のポテンシャル面の間の相互作用を解明するという化学反応論にとっても格好の材料を与えている。

気相遷移金属原子の反応は、1990年代初期に反応速度論的研究から始まった。放電フロー・レーザー光解離などの方法によって金属原子を生成し、レーザー誘起ケイ光法によって電子状態を選別して濃度の減衰を観測して反応速度定数が決定された。多くの遷移金属原子の反応について電子状態によって反応性が異なることが報告されたが、その顕著な例の一つはエチレンやアセチレンなど不飽和炭化水素との反応であろう。チタン (Ti) やバナジウム (V) 原子の電子基底状態はエチレンとほとんど反応しないが、励起状態の反応速度定数は大きく ($\sim 10^{-10} \text{ cm}^3/\text{s}$)、衝突頻度にはほぼ等しい非常に効率の良い反応であることが明らかになった³。Ti や V とエチレンとの間では C_{2v} 配置で同じ対称性を持つ金属の d 軌道からエチレンの π^* 軌道への電子の供与と、エチレンの π 軌道から金属の最外殻 s 軌道への逆供与という電子移動によって安定な π 錯体が生成する。この π 錯体をへて反応が起こっていると考えられる。Ti や V の基底状態は $4s^2 3d^{n-2}$ の電子配置なのでこの π 錯体が生成できないためほとんど反応が起こらないが、 $4s^1 3d^{n-1}$ の電子配置の励起状態では π 錯体生成が可能となるため反応性が高いのだ考えられている。つまり、電子配置が反応性にとって本質的だと考えられる。

Table 1. Rate constants (k) for reactions of transition metal atoms with O_2 .

	Term	configuration	energy/ cm^{-1}	$k / 10^{-12} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$
Sc	a^2D	$3d^1 4s^2$	101.0	5.9 ± 0.3
Ti	a^3F	$3d^2 4s^2$	222.5	1.6 ± 0.2
	a^5F	$3d^3 4s^1$	6721.4	135 ± 29
V	a^4F	$3d^3 4s^2$	319.3	2.7 ± 0.2
	a^6D	$3d^4 4s^1$	2296.6	113 ± 4
	a^4D	$3d^4 4s^1$	8596.4	750 ± 11
Cr	a^7S	$3d^5 4s^1$	0	1.6 ± 0.3
	a^5S	$3d^5 4s^1$	7593.2	27 ± 11
	a^5D	$3d^4 4s^2$	8090.2	62 ± 14
	a^5G	$3d^5 4s^1$	20521.4	119 ± 12
Mo	a^7S	$4d^5 5s^1$	0	100 ± 30
	a^5S	$4d^5 5s^1$	10768.3	100 ± 30
	a^5D	$4d^4 5s^2$	11832	9.3 ± 1.8
	a^5G	$4d^5 5s^1$	16747	180 ± 40

遷移金属原子と O_2 との酸化反応についても、Table 1 に示すように基底状態と準安定励起状態について反応速度定数が決定されている。表に示したほとんどの金属原子の基底状態は反応をするけれども反応速度定数が $10^{-12} \text{ cm}^3/\text{s}$ 程度で遅い反応であることがわかる。一方、Ti や V では電子励起状態は数10倍大きな速度定数を持っている⁴⁻⁷。この反応速度定数の違いは単純に電子エネルギーを余分に持っていることだけでは説明できない。例えば、表の中には第2列遷移金属原子であるモリブデン (Mo) についての速度定数を示してあるが、Mo の基底状態の反応速度定数は非常に大きい。しかし、 11832 cm^{-1} 高いエネルギーを持つ準安

定励起状態 $\text{Mo}(a^5D_1; 5s^24d^4)$ は逆に非常に反応効率が悪く、同じ程度の励起エネルギーを持つが基底状態と同じ $5s^14d^5$ 電子配置を持つ $\text{Mo}(a^5S_2)$ は大きな反応速度定数を持っている。従って、Mo では電子エネルギーよりも電子配置が反応にとって重要であることを示しているように見える⁸。つまり、 $5s^14d^5$ の電子状態が $5s^24d^4$ の電子状態よりも反応速度が速いということである。

2.2 交差分子線：単一衝突条件での反応観測

このように、遷移金属原子の反応を理解するためには、電子状態を選別することは前提であるが、例えば反応がどのような中間体を経て進むのかというような問題を解明するためには、反応生成物の持つ情報（内部状態分布・角度分布など）を観測する必要がある。反応速度論的な研究、例えば放電フロー法などでは数 Torr のヘリウムなどバッファガスの中で反応を観測するので、遷移金属原子や生成物とヘリウムなどの間で多くの衝突が起こっている（多重衝突条件）。この衝突のために、原子の電子状態は容易に変化してしまう。また、生成物の生成時に持っていた情報も、観測までの多くの衝突によって緩和したり、残りの反応分子との引き続く反応によって失われてしまう。つまり、単一衝突条件で反応を観測することがどうしても必要になる。単一衝突条件で反応を観測する代表的な実験法として交差分子線法がある。

Figure 2. Schematic diagram of the crossed molecular beam apparatus used in our laboratory.

Figure 2 に交差分子線法の概略を示した。速度のそろった反応原子・分子ビームを高真空の反応室で衝突させ反応生成物を観測する。ビーム内の衝突は無視でき、また交差領域でもほとんどの原子・分子は衝突せずに通過するので単一衝突条件が保証される。ビーム内の原子・分子の速度幅は 10% 程度になっているので、衝突エネルギーも限定することができる。反応性衝突の割合は非常に低いため、高濃度の反応物を準備すること、高感度の観測法があることが必要であるが、近年遷移金属原子の反応にも適用されてきている⁹。私達は、反応原子の電子状態を選別し、単一衝突条件で反応生成物の内部状態分布を決定するために交差分

子線-レーザー誘起ケイ光法を適用している。

3. 電子状態を選別した反応観測

電子状態の反応性を明らかにすることが目的なので、電子状態を選別して反応を観測する必要がある。気相金属原子は様々な方法で生成できるが、パルス条件で最も高濃度の金属原子を得るためにはレーザー蒸発法が優れている。固体金属（丸棒・円盤など）にレーザーを集光するとプラズマの中から金属原子が生成してくる。蒸発直後にパルスノズルから高密度の気体（キャリアガス）を噴出させると金属原子と多くの衝突をすることで、金属原子は冷却され速度のそろったビームとなる。しかし、レーザー蒸発法では金属原子の基底状態だけではなく金属原子のイオンや電子励起状態も同時に生成する。大部分はキャリアガスとの衝突で基底状態へ緩和するが、遷移金属原子のように励起エネルギーの低い準安定励起状態が存在すると、完全に緩和できないことが多い。また、衝突による緩和過程はキャリアガスによって異なるので、キャリアガスの種類による緩和効率の違いを積極的に利用することで電子状態の選別が可能になることもある。

3.1 $\text{Al} + \text{O}_2 \rightarrow \text{AlO} + \text{O}$

アルミニウム (Al) の酸化反応、 $\text{Al} + \text{O}_2 \rightarrow \text{AlO} + \text{O}$ は非常に速い発熱反応で、反応障壁が無いことが知られている。Al 原子の基底状態は 2P で二つのスピン-軌道状態 $^2P_{1/2}$ と $^2P_{3/2}$ に分裂している（分裂エネルギー幅 112.1 cm^{-1} ）。スピン-軌道励起状態 $^2P_{3/2}$ はキャリアガスに窒素を用いると非常に効率よく失活し、ほとんど純粋な基底状態 $\text{Al}(^2P_{1/2})$ のビームが得られる。一方、ネオン (Ne) をキャリアガスに用いると $\text{Al}(^2P_{3/2})$ と $\text{Al}(^2P_{1/2})$ を同じ濃度で含むビームが得られる。両ビームは同じ速度を持っているので、この両ビームの条件で反応を観測し比較すると、同じ衝突エネルギーで Al 原子のスピン-軌道状態を選別した反応断面積や生成物の状態分布を求めることができる¹⁰。

Figure 3 にそのようにして求めた AlO の回転状態分布を示す。Figure 3 (b) からわかるように、基底状態 ($\text{Al}(^2P_{1/2})$) に比べてスピン-軌道励起状態 ($\text{Al}(^2P_{3/2})$) は反応確率が半分以下と低いが、Figure 3 (a) に示された回転状態分布にはほとんど差が見られない。スピン-軌道状態による反応断面積の違いは、Al と O_2 の相互作用が $\text{Al}(^2P_{1/2})$ と $\text{Al}(^2P_{3/2})$ とで異なることに説明されている。分散力が支配している $\text{Al}(^2P_{1/2}) - \text{O}_2$ では、Al と O_2 は配向によらず引力性であるのに対し、 $\text{Al}(^2P_{3/2})$ の場合は衝突エネルギーの低い時に四極子相互作用が支配しているので、Al- O_2 が C_{2v} 配置の時にのみ引力性となるのである。つまり、励起状態は基底状態に比べ反応できる配向が限られているために反応確率が低いと考えられる。衝突エネルギーが高くなると、 $\text{Al}(^2P_{3/2}) + \text{O}_2$ においても分散力が支配ようになるため両者の反

Figure 3. (a) Rotational state distributions of AIO, formed by the reaction, $\text{Al}(^2\text{P}_{1/2,3/2}) + \text{O}_2 \rightarrow \text{AIO}(\text{X}^2\Sigma^+; v=0, J) + \text{O}$. $N_{1/2}(J)$ and $N_{3/2}(J)$ are the rotational state distributions of $\text{AIO}(\text{X}^2\Sigma^+; v=0)$ for reactions of two spin-orbit levels, $\text{Al}(^2\text{P}_{1/2})$ and $\text{Al}(^2\text{P}_{3/2})$. (b) The ratios of these populations are shown as a function of the rotational energy. Collision energy (E_{coll}) of this measurement was 12.2 kJ/mol.

応効率にはほとんど差はなくなることが期待されるが、このことは実験でも確認されている。

生成物 AIO の回転状態分布は、 $\text{Al}(^2\text{P}_{1/2})$ と $\text{Al}(^2\text{P}_{3/2})$ とで差は見られないが、これは両方ともに中間体 $[\text{AlO}_2]^*$ を経て反応が進むからだと考えられる。入り口の相互作用ポテンシャルは異なるが、一度中間体を生成すると出口は同じだと説明される。

3.2 V + NO → VO + N

レーザー蒸発法で気相金属原子を生成すると、基底状態の他にイオンや電子励起状態が生成する。多くは発光やキャリアガスとの衝突で失活するが、遷移金属原子の場合はエネルギーの低い準安定励起状態が存在するために、完全に電子基底状態（スピン-軌道状態を除いて）だけを得ることは難しい。これらの準安定励起状態は基底状態に比べビーム中の濃度は低い、一般に大きな反応速度定数を持っているので (Table 1), 反応生成物を観測したときにどちらが反応して生成したものか区別できない。適切なキャリアガスを用いて準安定状態を除く必要がある。バナジウム (V) 原子は準安定励起状態 $\text{V}(^6\text{D}_J)$ のエネルギーが低く (2296.6 cm^{-1}), 窒素などをキャリアガスに使用してもビーム中の $\text{V}(^6\text{D}_J)$ をなくすことはできないが、アンモニアがこの準安定励起状態とだけ効率よく反応（エネルギー移動）することがわかっている。確かに、Figure 4 に示すようにキャリアガスに NH_3 をわずかに混ぜることで赤字で

Figure 4. Laser-induced fluorescence spectra of vanadium beams measured under two carrier gas conditions. (a) 10% of NH_3 is mixed with N_2 . (b) Pure N_2 .

Figure 5. Laser-induced fluorescence spectrum of VO formed by the reaction, $\text{V}(^4\text{F}_J) + \text{NO} \rightarrow \text{VO}(\text{X}^4\Sigma) + \text{N}$. Also shown is the spectrum simulated by the assumption of statistical partitioning of available energy to vib-rotational modes of the products.

示した $\text{V}(^6\text{D}_J)$ に起因する遷移は見られなくなり、 $\text{V}(^6\text{D}_J)$ をほとんど含まない基底状態だけの V ビームが得られる。

このようにして基底状態 $\text{V}(^4\text{F}_J)$ と一酸化窒素 (NO) とが単一衝突条件で反応してできた VO のレーザー誘起ケイ光スペクトルを Figure 5 に示す¹¹。このスペクトルを解析すると VO はほとんど振動基底状態にあること、回転状態分布はほとんど統計的なエネルギー分配をしていることが明らかになった。ここで「統計的なエネルギー分配」ということは、生成物 $\text{VO} + \text{N}$ の全てのエネルギー的に可能な量子状態が等しい確率で生成するとしたときの状態分布である。VO + N では内部自由度は VO の振動・回転状態だけなので、量子数 v, J で表される VO の振動回転状態の確率は、 $N(v, J) \propto (2J+1)(E_{\text{av}} - E_v - E_r)^{1/2}$ で与えられる。ここで、 E_{av} , E_v , E_r は反応に利用できるエネルギー、VO の振動エネルギー、VO の回転エネルギーを表している。

遷移金属原子の酸化反応については

- (1) 金属原子の酸素原子直接引き抜き反応機構
- (2) 金属 (M) から酸素を含む反応分子 (OX) への電子移動がまず起こる反応機構

の2つの可能性が提案されている。(1)では中間体の寿命は短い、(2)ではイオン性ポテンシャルに移った後に寿命の長い中間体 $M^+ - OX^-$ を生成すると期待される。この中間体の寿命の中で、系のエネルギーは統計的に分配されてから生成物に解離すると考えられる。この実験で得られた「統計的なエネルギー分配」の結果は、(2)の電子移動による反応機構が有力であることを示唆している。つまり、Figure 6 に模式的に示すように、V と NO が接近すると共有結合性のポテンシャル面とイオン性のポテンシャル面の交差が起こり、系はその交差を経て安定な中間体を生成して進む。このような機構は「鉈打ち機構」と呼ばれアルカリ金属原子の反応などでよく見られる反応機構である。(図中で破線で示したものがアルカリ金属の場合)しかし、V のイオン化エネルギーはアルカリ金属ほど低くないので、この交差は共有結合性ポテンシャルが反発性となるよりも内側にある(図中の実線)。その結果、ポテンシャルの交差によってエネルギー障壁が生じるため反応確率はそれほど高くはないと説明される。

Figure 6. Schematic potential diagram of the "harpoon mechanism" for the oxidation reaction, V + NO.

4. 生成物の電子状態分岐比の決定

電子状態ポテンシャル面の間の相互作用は反応の入り口に限らない。反応の遷移状態領域から生成物へ変化している過程でも非断熱遷移は起こる。遷移金属原子と炭化水素分子との反応では生成物が複数あることが多いので、それぞれの生成物へのポテンシャル面へ乗り移る過程を理解することが重要である。また、金属原子に限らず酸素分子との間の酸化反応では、異なるスピン多重度のポテンシャルエネルギー面が関与することは一般的である。問題は同じ原子・分子が生成し、その電子状態が異なる場合、分岐比を定量的に評価できる観測方法があるかどうかにある。

4.1 $Y + O_2 \rightarrow YO + O$

複数の電子状態を生成する化学反応は多く存在する。イットリウム(Y)の酸化反応、 $Y + O_2 \rightarrow YO + O$ では、YOの基底状態 $X^2\Sigma$ とともに $A^2\Pi$, $A^2\Delta$ という電子励起状態が

生成可能で、交差分子線条件でもこれらの状態からの化学発光が観測される。この化学発光を分光しそれを解析すると励起状態 YO^* の振動・回転状態分布が決められる。また、基底状態はレーザー誘起ケイ光(LIF)法でやはり振動・回転状態分布を決定することができる。しかし、化学発光とLIF法は異なる検出法なので、お互いを定量的に比較して励起状態と基底状態がどのような分岐比で生成しているか決めることはできない。しかし、YOと同時に生成する酸素原子の運動エネルギー分布には、この分岐比が反映されているはずである。つまり、基底状態 $YO(X^2\Sigma)$ と同時に生成する酸素原子は大きな運動エネルギーを持ち、電子励起した YO^* と同時に生成する酸素原子はずっと少ない運動エネルギーを持つことが期待される。酸素原子の運動エネルギーはその吸収線を高分解能で測定し、ドップラー幅を解析することで決定することができる¹²。

Figure 7 に $Y + O_2 \rightarrow YO + O$ 反応で生成した酸素原子の1つのスピン-軌道状態 $O(^3P_1)$ のLIFスペクトル(吸収スペクトル)を示す。この吸収線は観測に用いたレーザーの線幅より広がっていて、図中に示すようにYOの基底状態と同時にできた酸素原子の吸収線(破線)と電子励起状態 YO^* と同時に生成した酸素原子の吸収線(一点鎖線)との2成分に分離することができる。その結果、励起状態/基底状態の分岐比は 1.1 ± 0.1 と決定された。この反応では反応系 $Y(a^2D_J) + O_2$ と電子励起状態の生成系 $YO(A^2\Pi) + O(^3P_J)$ は直接ポテンシャル面で結ばれていないことがわかっている。つまり、 $Y(a^2D_J) + O_2$ から YO^* が生成するためにはポテンシャル面の間の非断熱遷移が必要である。実験で得られた分岐比は、基底状態のYOと励起状態の YO^* はほぼ同じ程度生成していることを示していて、この非断熱遷移が非常に効率の良い過程であることを示唆している。

Figure 7. Laser-induced fluorescence spectrum (open circles) of the $O(^3P_1)$ atom formed by the reaction, $Y(a^2D_J) + O_2 \rightarrow YO + O(^3P_J)$. Broken line and dot-broken one represent the simulated Doppler line shapes of $O(^3P_1)$ formed with $YO(X)$ and $YO(A')$, respectively. Solid line, the sum of two Doppler line shapes, reproduces the observed spectrum.

5. これからの方向

遷移金属原子の反応にとって電子状態の役割は本質的である。これまではレーザー蒸発で原子を生成し、できるだけ全ての原子を基底状態に緩和することで純粋な基底状態の反応を観測することを目指してきた。しかし、準安定励起状態の反応との比較を始めてはじめて「電子状態と反応性」「複数のポテンシャル面の相互作用に実態」は明らかになる。幸い、遷移金属原子は適度なスピン-軌道相互作用のため、光ポンピングによって準安定励起状態を生成できることが期待される。適当な励起スキームを用いて電子励起状態を生成し、選択的に励起状態の反応を観測することが次の目標である。また、生成物の電子状態分岐比、特に異なるスピン多重度の分岐比はポテンシャル面の相互作用に対する重要な情報を与える。 $Y + O_2 \rightarrow YO + O$ では酸素原子の並進エネルギー分布をドップラー線型から決定して同時に生成している YO の電子状態の分岐比を決定したが、重い酸素原子のドップラー線型の解析は精度の良い方法ではない。より詳細な情報は、電子状態を選別した微分断面積を観測することで明らかになると期待される。微分断面積は反応機構、中間体の寿命などを直接反映した情報でもある。電子状態を選別した反応生成物の速度・角度分布を観測することができるならば、遷移金属原子の反応研究を、現在の反応ダイナミクス研究の最前線に引き上げることができるだろう。

ここでは、遷移金属原子の酸化反応について私たちのグループにおける最近の研究を紹介した。しかし、遷移金属は有機金属化学という大きな研究分野で重要な役割を果たしている。先にふれたように、エチレンなど不飽和炭化水素との反応では有機金属化学で登場する π 錯体が中間体として考えられ、反応速度定数が電子状態・電子配置によって大きく異なることが π 錯体を含むポテンシャルエネル

ギー面で説明されている。遷移金属原子と炭化水素の反応においても反応ダイナミクスが研究されているが¹³、更に電子状態とダイナミクスの関係を議論する段階に研究が進み、電子状態レベルから反応を理解する情報を与えることができれば、遷移金属原子の反応ダイナミクスの研究は単に反応動力学研究の最前線というだけではなく、より広い研究分野の飛躍につながる本当の意味でのフロンティアになりうると期待される。

引用文献

- (1) See, e.g., Liu, K. *Annu. Rev. Phys. Chem.* **2001**, 52, 139–164.
- (2) See, e.g., Koga, N.; Morokuma, K. *Chem. Rev.* **1991**, 91, 823–842.
- (3) Senba, K.; Matsui, R.; Honma, K. *J. Phys. Chem.* **1995**, 99, 13992–13999.
- (4) Clemmer, D. E.; Honma, K.; Koyano, I. *J. Phys. Chem.* **1993**, 97, 11480–11488.
- (5) Honma, K.; Clemmer, D. E. *Laser Chem.* **1995**, 15, 209–220.
- (6) Haynes, C. L.; Honma, K. *J. Chem. Soc., Faraday Trans.* **1998**, 94, 1171–1177.
- (7) Honma, K. *J. Phys. Chem. A* **1999**, 103, 1809–1813.
- (8) Campbell, M. L.; McClean, R. E.; Harter, J. S. S. *Chem. Phys. Lett.* **1995**, 235, 497–502.
- (9) Willis, P. A.; Stauffer, H. U.; Hinrichs, R. Z.; Davis, H. F. *J. Chem. Phys.* **1998**, 108, 2665–2668.
- (10) Honma, K. *J. Chem. Phys.* **2003**, 119, 3641–3649.
- (11) Ishida, M.; Yamashiro, R.; Matsumoto, Y.; Honma, K. *J. Chem. Phys.* **2006**, 124, 204316.
- (12) Higashiyama, T.; Ishida, M.; Matsumoto, Y.; Honma, K. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2005**, 7, 2481–2488.
- (13) See, e.g., Willis, P. A.; Stauffer, H. U.; Hinrichs, R. Z.; Davis, H. F. *J. Phys. Chem. A* **1999**, 103, 3706–3720.

(受理日 2007 年 10 月 24 日)

本間 健二 (ほんま けんじ)

所属：兵庫県立大学大学院 物質理学研究科 物質科学専攻

専門分野：化学反応動力学

連絡先：〒 678-1297 兵庫県赤穂郡上郡町光都 3-2-1

電子メール：honma@sci.u-hyogo.ac.jp

URL：http://www.sci.u-hyogo.ac.jp/material/reaction1/index-j.html