

TiO ラジカルと炭化水素化合物の気相における反応性についての研究

(日女大理) 樋口容子、山北奈美、今城尚志

【序】

遷移金属原子は生体内及び触媒過程などで重要であり、d電子は遷移金属を含む化合物の反応性に寄与していると考えられている。最近、気相において基底状態における遷移金属原子の2分子反応速度定数が報告され [1]、基底状態において $3d^n-24s^2$ の電子状態を持つ遷移金属原子の多くは炭化水素化合物に対して不活性であるということが明らかになった。不活性である理由は、 $4s^2$ 閉殻を形成して3d電子を遮蔽し、反応物に対してポテンシャル障壁をつくるからであると説明された。また電子配置 $3d^n-14s^1$ の励起状態では多くの反応物に対して反応性が高いことが報告された[2]。 $3d^n-14s^1$ の電子配置を持つ電子励起された遷移金属原子は基底状態よりも高い電子エネルギーを持つので、反応性の増大は、 $4s^2$ 構造が崩れたためか電子エネルギーの増大によるものであるか明確ではない。遷移金属原子に原子を付加すると、4s電子が化学結合に使われて3d電子への遮蔽効果が弱まり電子励起することなく基底状態において反応性が増大すると予測される。我々はこれを実証するために遷移金属を含むラジカルの反応性についての研究を行ってきた。

これまでに行われた気相における遷移金属を含むラジカルの2分子反応についての報告は数少ない[3-6]。文献[3,4]においては、比較的遅いflowの中で光解離により生成したFeOラジカルをLIFで検出し、2分子反応速度定数が報告された。同様の手法により、VOの2分子反応速度定数が測定された[5]。文献[6]においては、fast flow中にレーザー蒸発法によりTiOラジカルを生成してLIFで検出し、NOとの反応速度定数が報告された。TiOラジカルと O_2 の反応については当研究室で測定が行われ、既に報告した[7]。そこで、全圧 0.50 Torr (バッファーはAr) においては $(5.74 \pm 1.05) \times 10^{-12} \text{ cm}^3\text{s}^{-1}$ 、全圧 0.87 Torr (Ar) においては $(6.52 \pm 0.33) \times 10^{-12} \text{ cm}^3\text{s}^{-1}$ 、全圧 1.00 Torr (Ar) においては $(8.95 \pm 1.32) \times 10^{-12} \text{ cm}^3\text{s}^{-1}$ の値を得られた。得られた反応速度定数を、Ti原子と O_2 との反応速度定数 $(1.6 \pm 0.2) \times 10^{-12} \text{ cm}^3\text{s}^{-1}$ (全圧 0.7 Torr、He) [8]と比較したところ、Oを付加することによる反応性の増大が認められた。これらについての系統的研究が推進されることにより、遷移金属化合物の化学における役割について、重要な知見が得られると期待される。

本報告では、Arバッファー下におけるTiOラジカルと炭化水素化合物(CH_4 , C_2H_6 , C_2H_4 , C_3H_8 , C_3H_6)との反応について報告する。

【実験】

本研究ではレーザー蒸発法を用いてラジカルを生成した。 O_2 をTi原子が蒸発する部分に供給してTiOラジカルを生成し、検出には高反射率の凹面鏡2枚の間にNd-YAGレーザーで励起した色素レーザー光(色素はCoumarin307)を往復させるキャビティリングダウン分光法を用いた。全圧測定にはバロトロンを用い、流量はマスフローメーターで測定した。本研究では時間分解法とキャビティリングダウン分光法を組み合わせ、ラジカルの反応速度定数を決定し、全圧依存性の有無の決定を試みた。全圧依存性の有無を調べることで、この反応が3体衝突によるものかを判定できる。

【結果】

反応速度定数の決定に用いたTiOラジカルの遷移は $C^3 - X^3$, 0-0 (516.69 nm)である。反応速度定数を決定する方法は以前の報告で用いたもの[7]と同じである。

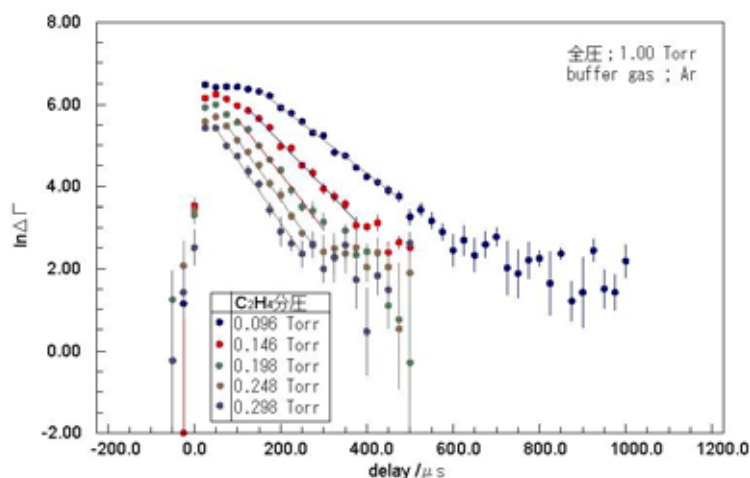


図1. 吸収量対数値の時間変化 (TiO+C₂H₄)

図1はC₂H₄を加えた時のTiO吸収量の対数値を時間に対してプロットしたものである。時間が経つにつれて直線的な減衰が見られ、これを擬一次反応によるものと解釈した。この傾きとC₂H₄の分圧から反応速度定数の決定を行い、C₂H₄との反応速度定数として、全圧 1.00 Torr (Ar) では $(1.38 \pm 0.21) \times 10^{-12} \text{ cm}^3\text{s}^{-1}$ 、全圧 2.00 Torr (Ar) では $(1.99 \pm 0.16) \times 10^{-12} \text{ cm}^3\text{s}^{-1}$ の値を得た。また、これらの値からTiOラジカルとC₂H₄の反応において全圧依存性があると考えられ、会合反応が示唆された。

過去に、Ti (a^3F) と炭化水素化合物についての反応については、C₂H₄, C₃H₈, C₃H₆についての報告がなされた[1,9]。C₂H₄, C₃H₈については反応が観測されず、C₃H₆については、全圧 0.5 Torr (He) では $(6.2 \pm 1) \times 10^{-12} \text{ cm}^3\text{s}^{-1}$ [1]、全圧 0.7 Torr (He) では $(6.3 \pm 0.5) \times 10^{-12} \text{ cm}^3\text{s}^{-1}$ [9]、全圧 0.80 Torr (He) では $(6.2 \pm 0.6) \times 10^{-12} \text{ cm}^3\text{s}^{-1}$ [1]の値が報告されている。今回、1.00 Torr、2.00 TorrにおいてTiOラジカルとC₂H₄との反応速度定数を決定できたので、Ti (a^3F) とC₂H₄が反応しないことを考えれば、炭化水素雅号物との反応性が、Oの付加により増大したと結論付けることが出来る。

現在、C₃H₆等の炭化水素化合物との反応速度定数、全圧依存性を測定中であり、Ti (a^3F) との比較を行う予定である。

【参考文献】

- [1] D. Ritter, J. J. Carroll, and J. C. Weisshaar, *J. Phys. Chem.* 96, 10636-10645, (1992)
- [2] K. Honma, *J. Phys. Chem.A*, 103, 1809-1813, (1999)
- [3] J. M. C. Plane and R. J. Rollason, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 1, 1843-1849, (1999)
- [4] J. M. C. Plane and R. J. Rollason, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 2, 2335-2343, (2000)
- [5] R. E. McClean and L. Pasternack, *Chem. Phys. Lett.* 215, 209-213, (1993)
- [6] D. Ritter and J. C. Weisshaar, *J. Phys. Chem.* 93, 1576-1581, (1989)
- [7] 樋口容子、山北奈美、今城尚志 第6回分子分光研究会 (2006)
- [8] D. E. Clemmer, K. Honma, and I. Koyano, *J. Phys. Chem.* 97, 11480-11488 (1993)
- [9] K. Senba, R. Matsui, K. Honma, *J. Phys. Chem.* 99, 13992-13999, (1995)

現在まで、TiOラジカルとCH₄, C₂H₆, C₂H₄, C₃H₈ の反応について測定を行った。CH₄, C₂H₆, C₃H₈ については、全圧が約 1.00 Torr、バッファ下Arの条件下においてTiOラジカルと反応しないという結果を得た。C₂H₆ については、全圧が約 2.00 Torrの条件においても同様に反応しないという結果を得た。C₂H₄については、反応性が見られた。図1はC₂H₄を加えた時のTiO吸