

## 4P065

### レーザー蒸発法とキャビティリングダウン分光法を用いた CrO ラジカルの反応速度定数の決定

(日女大理) 山北奈美、石原万梨、佐藤陽香、遠藤真弓、須藤雅代、樋口容子、今城尚志

#### [序]

遷移金属原子は生体内およ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<sup>1</sup>、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。その理由は、電子が  $4s^2$  閉殻構造を形成して 3d 電子を遮蔽し、反応物に対してポテンシャル障壁を作るためであると説明された。我々は、遷移金属に酸素原子を付加した場合の反応速度定数の変化の傾向を見るために、遷移金属酸化物ラジカルの反応速度定数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酸化物ラジカルの 2 分子反応についての報告は数少ない<sup>2-5</sup>。FeO ラジカルは、比較的遅い flow の中で光解離により生成して LIF で検出することにより、2 分子反応速度定数が報告された<sup>2,3</sup>。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<sup>4</sup>。TiO ラジカルは、fast flow 中でレーザー蒸発法により生成して LIF で検出し、NO との反応速度定数が報告された<sup>5</sup>。TiO ラジカルと  $O_2$  の反応については、当研究室で測定し報告した<sup>6</sup>。本研究では、Ar バッファ下での CrO ラジカルの反応速度定数について報告する。

#### [実験]

Cr の金属円盤に Nd:YAG レーザーの基本波をレンズで集光して照射し、 $O_2$  を Cr 原子が蒸発する部分に供給して CrO ラジカルを生成した。検出には高反射率の凹面鏡 2 枚の間に Nd:YAG レーザーの 2 倍波で励起した色素レーザー光を往復させるキャビティリングダウン分光法を用い、既知の 605 nm 付近の吸収スペクトルを観測した。色素は Rhodamine B を用いた。全圧測定にはバトロロンを用い、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、CrO ラジカルの反応速度定数を決定し、全圧依存性の有無について検討を行った。

#### [結果]

反応速度定数の決定に用いた CrO ラジカルの遷移は  $B^5\Pi - X^5\Pi (0-0)$  (605.1 nm) である。観測された吸収スペクトルを図 1 に示す。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<sup>6</sup>と同じである。

現在までに、CrO ラジカルと  $O_2$ 、 $N_2$ 、 $CH_4$ 、 $C_2H_4$  の反応について、全圧が約 1.0 Torr、バッファ-Ar の条件下で測定を行った。 $N_2$ 、 $CH_4$  は CrO ラジカルと反応しなかった。 $O_2$  では反応が見られた。図 2 は  $O_2$  を加えた時の CrO の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 O<sub>2</sub> の分圧から反応速度定数の決定を行った。CrO と O<sub>2</sub> との反応速度定数は  $(1.7 \pm 0.2) \times 10^{-12} \text{ cm}^3\text{s}^{-1}$  である。同様にして、C<sub>2</sub>H<sub>4</sub> では暫定的に  $(0.10 \pm 0.28) \times 10^{-12} \text{ cm}^3\text{s}^{-1}$  の値を得たが、誤差が大きいので再実験の必要がある。その他の炭化水素との反応についても報告する予定である。

これまでに、基底状態の Cr(<sup>7</sup>S<sub>3</sub>) と O<sub>2</sub> の反応速度定数は、全圧 0.7 Torr (Ar) で  $(1.6 \pm 0.3) \times 10^{-12} \text{ cm}^3\text{s}^{-1}$  で、全圧依存性があることが示された<sup>7</sup>。また、励起状態の Cr(<sup>5</sup>S<sub>2</sub>, <sup>5</sup>D<sub>J</sub>, <sup>5</sup>G<sub>J</sub>) では、全圧 0.7 Torr (He) でそれぞれ  $(27 \pm 11) \times 10^{-12} \text{ cm}^3\text{s}^{-1}$ 、 $(62 \pm 14) \times 10^{-12} \text{ cm}^3\text{s}^{-1}$ 、 $(119 \pm 12) \times 10^{-12} \text{ cm}^3\text{s}^{-1}$  と報告されている<sup>7</sup>。今回報告する CrO と O<sub>2</sub> との反応速度定数は基底状態の Cr とほぼ同じ値である。これは Cr の電子配置が 3d<sup>5</sup>4s<sup>1</sup> で 4s 軌道が閉殻構造を持たないことと関係があるかもしれない。一方、炭化水素との反応では、基底状態の Cr は不活性、励起状態では、アルケン・アセチレンとの反応性がアルカンとの反応性よりも高く、安定な π-錯体を形成することが示唆された<sup>8</sup>。炭化水素との反応では、C<sub>2</sub>H<sub>4</sub> では誤差が大きいとはいえ反応が見られているので、Cr よりも CrO の方が反応速度定数が大きいことが示唆されるが、結論を出す前にさらなるデータの蓄積が必要である。

#### [参考文献]

1. D.Ritter J.J.Caroll, and J.C.Weisshaar, *J.Phys.Chem.*, **96**, 10636(1992).
2. J.M.Plane and R.J.Rollason, *Phys.Chem.Chem.Phys.*, **1**, 1843(1999).
3. J.M.Plane and R.J.Rollason, *Phys.Chem.Chem.Phys.*, **2**, 2335(2000).
4. R.E.McClean and L.Pasternack, *Chem.Phys.Lett.*, **215**, 209(1993).
5. D.Ritter and J.C.Weisshaar, *J.Phys.Chem.*, **93**, 1576(1989).
6. Y.Higuchi, Y.Fukuda, Y.Fujita, N.Yamakita, and T.Imajo, *Chem.Phys.Lett.*, **452**, 245 (2008).
7. K.Honma, *J.Phys.Chem. A*, **103**, 1809(1999).
8. K.Honma, *Phys.Chem.Chem.Phys.*, **1**, 3235(1999).

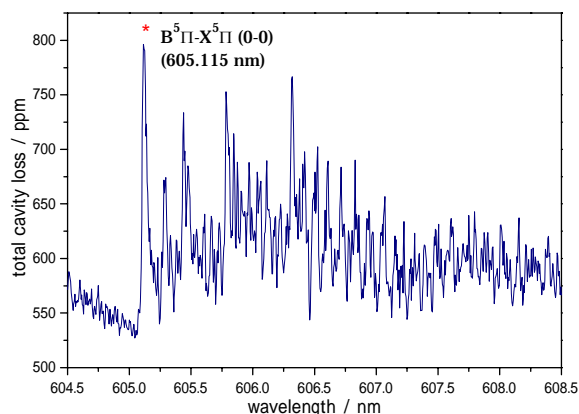


図1 CrOラジカル吸収スペクトル

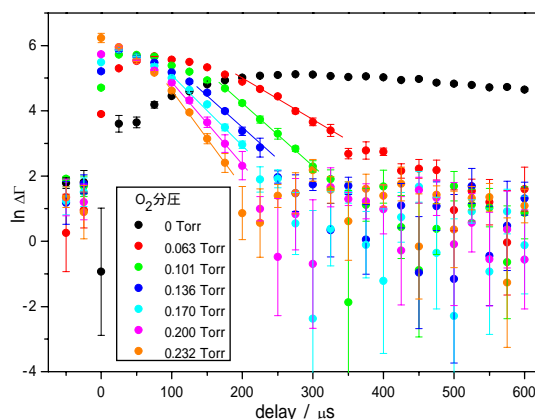


図2 吸収量対数値の時間変化(CrO+O<sub>2</sub>)