

1P018

NiO の反応速度定数についての研究：

酸化物固体のレーザー蒸発によるラジカル生成の検討

(日女大理) ○山北奈美、杉原万起、竹上愛美、諏佐有美、原友里恵、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¹、基底状態において $3d^{n-2}4s^2$ 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^{2,5}。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^{2,3}。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⁴。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⁵。TiO ラジカルと O₂ の反応については、当研究室で測定し報告した⁶。本研究では、Ar バッファー下で NiO 固体をレーザー蒸発して得られた NiO ラジカルの反応速度定数について報告する。

[実験]

円盤状の NiO 固体を回転させながら、Nd:YAG レーザーの基本波をレンズで集光して照射し、NiO 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 626 nm 付近の吸収スペクトルを観測した。色素は Rhodamine 101 を用いた。全圧測定にはバラトロンを用い、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、NiO ラジカルの反応速度定数を決定した。

[結果]

反応速度定数の決定に用いた NiO ラジカルの遷移は、 $[16.0]{}^3\Sigma^- - X{}^3\Sigma^- (0-0) (626.4 \text{ nm})$ である⁶。観測された吸収スペクトルを図 1 に示す。これまで本研究室では、遷移金属一酸化物ラジカルを生成するために、遷移金属をレーザー蒸発させた領域に酸素を導入していたが、NiO ラジカルはこの方法では十分な吸収強度が得られなかった。そこで、遷移金属酸化物固体 (純度 99.9 %の NiO) をレーザー蒸発させる方法に変更した。吸収強度は増大したが、時間とともに吸収強度が減少するという現象が見られた。レーザー蒸発時に、酸化物の方が金

属よりも削れやすく、粉末化して飛散している可能性があると考えられたので、酸化物固体を回転させながらレーザー蒸発が出来るように、また、高反射率ミラー近くにバッファーガスを流せるように、装置を改良した。その結果、安定な吸収強度が得られるようになった。

反応速度定数を決定する方法は以前⁷と同様である。図2は、全圧が0.5 Torr、バッファーガスArの条件下で、O₂を加えた時のNiO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。O₂の分圧を図中に示した。O₂を加えるとNiOの吸収量が増大する傾向が見られたが、これはNiO固体のレーザー蒸発によって生成したNi原子とO₂が反応してNiOが生成しているのではないかと考えている。反応速度定数については解析途中であるが、全圧に対して4割ほどO₂を入れても減衰が顕著に見られないことから、NiOとO₂との速い反応は起こらないと考えられる。

これまでに、基底状態のNi(³F₄)とO₂は全圧0.7 Torr (He)で反応しないこと、励起状態のNi(³F₃, ³F₂, ³D₁, ¹D₂)とO₂では、全圧0.7 Torr (He)での反応速度定数がそれぞれ(0.1 ± 0.02) × 10⁻¹² cm³s⁻¹、(0.6 ± 0.1) × 10⁻¹² cm³s⁻¹、(0.30 ± 0.06) × 10⁻¹² cm³s⁻¹、(186 ± 64) × 10⁻¹² cm³s⁻¹であることが報告された⁸。NiOとO₂との反応速度定数を決定し、上記のNi原子とO₂との反応速度定数との比較を行う。さらに、全圧を変えた実験を行い、全圧依存性の有無についての検討を行いたい。

[参考文献]

1. D.Ritter, J.J.Carroll, 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. E.J.Friedman-Hill and R.W.Field, *J.Mol.Spectrosc.*, **155**, 259(1992).
7. Y.Higuchi, Y.Fukuda, Y.Fujita, N.Yamakita, and T.Imajo, *Chem.Phys.Lett.*, **452**, 245 (2008).
8. R.Matsui, K.Senba and K.Honma, *J.Phys.Chem. A*, **101**, 179(1997).

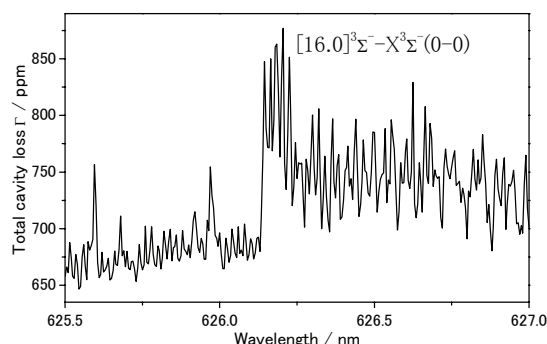


図1: NiOラジカルの吸収スペクトル

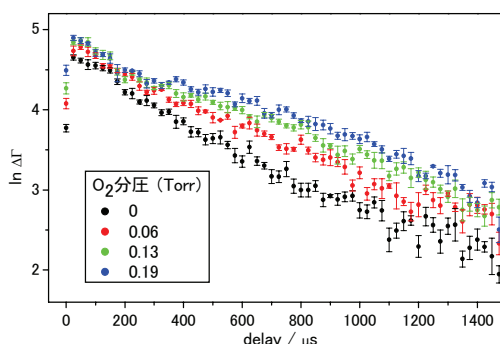


図2: 吸収量の時間変化の対数プロット