

## CoO ラジカルと酸素の反応速度定数測定 2

(日本女子大学理学部) 高橋華子, 鎌田真由子, 山北奈美, 今城尚志

## 【序】

遷移金属原子の化学反応については触媒化学との関連から多くの研究が行われ, その結果電子配置が反応機構に大きな影響を与えることが明らかになってきた<sup>1</sup>. 過去に気相における基底状態の遷移金属原子の2分子反応速度定数が報告され, 酸素との反応では Sc, Ti, V では酸素原子引き抜き反応が, Cr, Co, Ni, Cu では酸素との会合反応が起こることが示された<sup>2</sup>. 炭化水素との反応では炭素-炭素2重結合を持つ場合に Sc, Ti, V, Ni で反応が起こるが, Cr, Mn, Fe, Co, Cu ではほとんど反応が起こらないことがわかった<sup>3</sup>. 化学反応における電子配置と電子軌道対称性の重要性は福井によりすでに指摘され, フロンティア軌道理論として知られている<sup>4</sup>. 本研究室では遷移金属原子への酸素原子付加による電子軌道対称性の低下, および電子配置の変化が O<sub>2</sub> や炭化水素との反応にどのように影響を与えるかと調べることを最終的な目的として研究を行っている.

これまでに行われた気相における遷移金属1酸化物ラジカルの2分子反応速度定数測定についての報告は数少ない. FeO ラジカルについては比較的遅いフローの中で光解離により FeO ラジカルを生成し, LIF で検出することで反応速度定数を決定した<sup>5,6</sup>. VO ラジカルについて VOCl<sub>3</sub> の光解離により生成し, LIF で検出することにより酸素, NO 等との反応速度定数が報告された<sup>7</sup>. 本研究室では TiO ラジカルを Ti 金属をレーザー蒸発して生成させた Ti 原子と酸素との反応により生成し, キャビティリングダウン分光法で検出することにより酸素, 簡単な炭化水素との2分子反応速度定数を決定した<sup>8</sup>.

今回の研究対象である Co は電子配置 3d<sup>7</sup>4s<sup>2</sup> を持つ遷移金属原子である. O<sub>2</sub> との反応速度定数の値は小さいが全圧依存性が観測され, 会合反応が起こることが報告された<sup>3</sup>. 昨年度の分子科学討論会にて CoO と酸素, C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>, C<sub>3</sub>H<sub>6</sub> について報告し, 反応速度定数が全圧に依存する傾向にあることを見出した<sup>9</sup>. ただ, 測定精度が十分ではなく, さらなる測定が必要であった. また, 酸素については全圧依存性について結論を出せなかった. 今回は, CoO と酸素, C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>, C<sub>3</sub>H<sub>6</sub> について再度測定を行い, 全圧依存性について結論を出し, また炭素-炭素2重結合を持たない炭化水素, CH<sub>4</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>6</sub>, C<sub>3</sub>H<sub>8</sub> との反応速度定数についても議論したい.

## 【測定および結果】

CoO ラジカルの生成に酸化物固体 Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> のレーザー蒸発 (YAG 基本波) を用い, 検出にはキャビティリングダウン分光法を用いた. 検出に用いた遷移は E<sup>4</sup>Δ(v=1)-X<sup>4</sup>Δ(v=0) である. 測定に用いた装置は過去に TiO を測定したものと同様であり<sup>8</sup> 図1に示す.

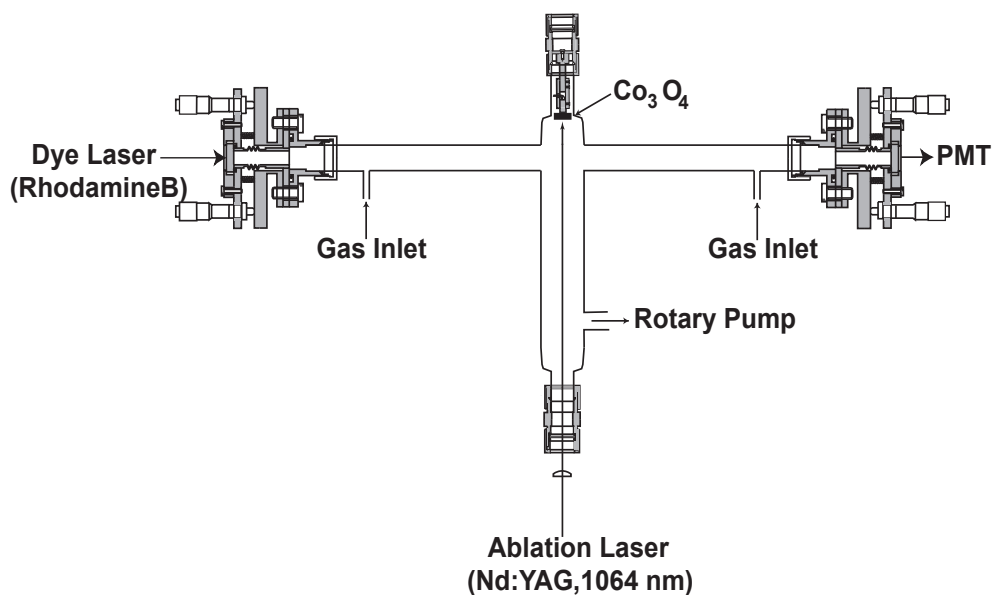


図 1

吸収ピーク波長とベースラインのトータルキャビティロス差 ( $\Delta\Gamma$ ) をラジカルの吸収量とし、レーザー蒸発と検出の時間差 (delay) に対するラジカル吸収量の変化を測定した。吸収量時間変化の減衰部分は単一指数関数で減少し、酸素との反応の場合にはその傾きから擬一次反応速度定数  $k[\text{O}_2]$  を算出した。Ar バッファ (0.5 または 1 Torr) 中で酸素分圧を変化させることで反応速度定数の値を得た。炭化水素との反応速度についても同様な測定を行っている。測定は現在継続中であり、詳細は討論会で報告する。

#### 【文献】

- 1 K. Honma, *Mol. Sci.* **2** A0025 (2008)
- 2 C. E. Brown, S. A. Mitchell, and P. A. Hackett, *J. Phys. Chem.* **95** 1062 (1991)
- 3 D. Ritter, J. J. Carroll, and J. C. Weisshaar, *J. Phys. Chem.* **96** 10636 (1992)
- 4 福井謙一, 「化学反応と電子の軌道」丸善 (1976)
- 5 R. J. Rollason, J. M. C. Plane *Phys. Chem. Chem. Phys.* **1** 1843 (1999)
- 6 R. J. Rollason, J. M. C. Plane *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2** 2335 (2000)
- 7 R. W. McClean and L. Pasternack *Chem. Phys. Lett.* **215** 209 (1993)
- 8 Y. Higuchi, Y. Fukuda, Y. Fujita, N. Yamakita and T. Imajo, *Chem. Phys. Lett.* **452** 245 (2008)
- 9 高橋, 鎌田, 山北, 今城, 分子科学討論会 2010