

2P016

TiO ラジカルと O₂ との反応速度定数

(日女大理) ○山北奈美、堀澤里菜、宮本茉莉子、高岡栞、山崎由貴、樋口容子、今城尚志

Kinetics of the reaction of TiO radical with O₂

(Japan Women's Univ.) ○Nami Yamakita, Rina Horisawa, Mariko Miyamoto,

Shiori Takaoka, Yuki Yamasaki, Yoko Higuchi, Takashi Imajo

[序]

遷移金属原子は生体内および触媒過程などにおいて重要であり、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。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、基底状態において 3dⁿ24s² 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ことが明らかになった¹。Sc、Ti、V、Ni は、炭素-炭素 2 重結合を持つ炭化水素と反応するが、Cr、Mn、Fe、Co、Cu はほとんど反応しない¹。Sc、Ti、V は、それぞれ NO、O₂、N₂O との反応速度定数が報告されている²。基底状態の Ti (3F) (電子配置: 3d²4s²) と O₂ では全圧 0.8 Torr で $(1.5 \pm 0.2) \times 10^{-12} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$ である²。

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それほど多くはない³⁻⁶。VO ラジカルは slow flow 中で光解離により生成し LIF で検出することにより、O₂、NO、CO₂ との 2 分子反応速度定数が報告された³。同様の手法により、FeO ラジカルの NO₂、O₃、O₂、CO₂、H₂O との 2 分子反応速度定数が報告された^{4,5}。Fe 原子は O₂ とほとんど反応しないが⁷、FeO ラジカルは反応する。TiO ラジカルは、fast flow 中でレーザー蒸発法により生成し LIF で検出することにより NO との反応速度定数が報告された⁶。我々は、3d 遷移金属原子に O 原子を付加することによる電子軌道対称性の低下と電子配置の変化が、反応速度定数に対してどのような効果を持つかを見るために、一連の 3d 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ており、TiO ラジカルと O₂ の反応については、当研究室において本研究と同様な方法により測定し 2008 年に報告した⁸。本研究は 2008 年に報告した TiO ラジカルと O₂ との反応速度定数についての続報である。

[実験]

円盤状の TiO₂ 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、TiO 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 616 nm 付近の吸収スペクトルを観測した。色素には rhodamine 101 を用いた。バッファーガスは Ar である。全圧測定にバラトロンを用い、流量はマスフローメーターで測定した。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ることで TiO ラジカルと O₂ と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 TiO ラジカルの変移は、 $B^3\Pi-X^3\Delta(0-0)$ である⁹。反応速度定数を決定する方法は以前⁸と同様である。吸収ピーク波長とベースラインでのトータルキャビティロスの差 (ΔI) をラジカルの変移量とした。変移量時間変化の減衰部分は単一指数関数で減少するので、対数値を取ると直線的減衰となる。その傾きから擬一次反応速度定数を決定した。複数回の実験から決定された反応速度定数は、標準偏差を σ とした時の 1σ を誤差として、全圧 0.5 Torr で $(3.3 \pm 0.6) \times 10^{-11} \text{ cm}^3\text{s}^{-1}$ 、全圧 1 Torr で $(3.6 \pm 1.2) \times 10^{-11} \text{ cm}^3\text{s}^{-1}$ となった。1 Torr での誤差が大きいが、現時点で TiO ラジカルと O_2 との反応では全圧依存性は見られないと考えられる。現在、測定精度を良くするために再度測定を行っている。

表 1 にこれまでの結果をまとめた。当研究室における遷移金属一酸化物ラジカル生成方法は、以前は遷移金属をレーザー蒸発により原子化し、酸素と反応させてラジカルを生成する方法であった。しかし、その方法ではラジカルが十分に生成していないと考えられる遷移元素があったため、遷移金属酸化物固体をレーザー蒸発する方法に変更した。また、TiO ラジカルの変移速度定数の決定において、以前は $C^3\Delta-X^3\Delta(0-0)$ 変移 (517 nm 付近) を使用していたが⁸、今回はより長波長側にある $B^3\Pi-X^3\Delta(0-0)$ 変移を用いて測定した。どちらも同じ基底状態の TiO ラジカルについての測定なので、同じ結果が得られると予想していたが、結果的には 4 倍かそれ以上に大きな反応速度定数が得られた。現在、ラジカル生成方法や観測する変移などの測定条件の違いによって反応速度定数が変化する理由について検討している。

表 1 : 実験方法と得られた反応速度定数の比較

	以前の結果 ⁸	本研究
変移, 励起波長	$C^3\Delta-X^3\Delta(0-0)$, 517 nm	$B^3\Pi-X^3\Delta(0-0)$, 616 nm
ラジカル生成方法	Ti レーザー蒸発 + O_2	TiO_2 レーザー蒸発
全圧 0.5 Torr	$(5.7 \pm 1.0) \times 10^{-12} \text{ cm}^3\text{s}^{-1}$	$(3.3 \pm 0.6) \times 10^{-11} \text{ cm}^3\text{s}^{-1}$
全圧 1 Torr	$(9.0 \pm 1.3) \times 10^{-12} \text{ cm}^3\text{s}^{-1}$	$(3.6 \pm 1.2) \times 10^{-11} \text{ cm}^3\text{s}^{-1}$

【参考文献】

1. D.Ritter, J.J.Caroll, and J.C.Weisshaar, *J.Phys.Chem.*, **96**, 10636(1992).
2. D.Ritter and J.C.Weisshaar, *J.Phys.Chem.*, **94**, 4907(1990).
3. R.E.McClean and L.Pasternack, *Chem.Phys.Lett.*, **215**, 209(1993).
4. J.M.Plane and R.J.Rollason, *Phys.Chem.Chem.Phys.*, **1**, 1843(1999).
5. J.M.Plane and R.J.Rollason, *Phys.Chem.Chem.Phys.*, **2**, 2335(2000).
6. D.Ritter and J.C.Weisshaar, *J.Phys.Chem.*, **93**, 1576(1989).
7. S.A.Michell and P.A.Hackett, *J.Chem.Phys.*, **93**, 7822(1990).
8. Y.Higuchi, Y.Fukuda, Y.Fujita, N.Yamakita, and T.Imajo, *Chem.Phys.Lett.*, **452**, 245 (2008).
9. J.G.Phillips, *Astrophys.J.Suppl.Ser.*, **26**, 313(1973).