

TiOラジカルとO₂との反応速度定数¹日女大理○山北奈美¹, 樋口容子¹, 今城尚志¹Kinetics of the reaction of TiO radical with O₂○Nami Yamakita¹, Yoko Higuchi¹, Takashi Imajo¹¹ Department of Chemical and Biological Sciences, Japan Women's University, Japan

【Abstract】 The TiO radical was produced by laser vaporization of white TiO₂ solid and detected by cavity ring-down spectroscopy. The difference of total cavity loss $\Delta\Gamma = \Gamma$ (total cavity loss at B³Π-X³Δ transition wavelength near 615.8 nm) - Γ_{off} (total cavity loss at off resonance wavelength), which was proportional to the number density of the TiO radical, was measured. The intensities of $\Delta\Gamma$ attenuated faster at higher flow rate (partial pressure) of O₂ molecule. From linear least-squares fits to plots of the logarithmic attenuation of $\Delta\Gamma$, the rate constants for the reaction of TiO with O₂ were determined in Ar buffer gas at room temperature. Since obtained reaction rate constants depend on total pressures in the range of 1 ~ 5 Torr, suggested reaction mechanism is termolecular association.

【序】 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 3dⁿ-4s² 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]。また、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)(電子状態:3d²4s²) と O₂ では、全圧 0.4 Torr で $(1.9 \pm 0.2) \times 10^{-12} \text{ cm}^3\text{s}^{-1}$ 、0.8 Torr で $(1.5 \pm 0.2) \times 10^{-12} \text{ cm}^3\text{s}^{-1}$ であり、全圧依存性が見られず、O 原子の引き抜き反応が起こることが示唆された[2]。

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 遷移金属一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。TiO ラジカルと O₂ 分子との反応については、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[3]。この時の TiO ラジカルは、金属固体の Ti をレーザー蒸発して O₂ 分子と反応させて生成し、測定に用いた遷移は C³Δ-X³Δ(0-0)であった。得られた反応速度定数は全圧 0.5 Torr で $(5.7 \pm 1.0) \times 10^{-12} \text{ cm}^3\text{s}^{-1}$ 、1 Torr で $(9.0 \pm 1.3) \times 10^{-12} \text{ cm}^3\text{s}^{-1}$ であった。その後、金属固体ではなく金属酸化物固体をレーザー蒸発するほうがラジカル生成法としての汎用性が高いことが分かり、2014 年に TiO₂ 固体をレーザー蒸発して生成した TiO ラジカルと O₂ 分子との反応速度定数を報告した[4]。この時に用いた遷移は B³Π-X³Δ(0-0)であった。得られた反応速度定数は 0.5 Torr で $(2.80 \pm 0.07) \times 10^{-11} \text{ cm}^3\text{s}^{-1}$ 、1 Torr で $(3.87 \pm 0.07) \times 10^{-11} \text{ cm}^3\text{s}^{-1}$ 、1.5 Torr で $(4.04 \pm 0.07) \times 10^{-11} \text{ cm}^3\text{s}^{-1}$ であった。2008 年に報告した反応速度定数のほうが小さく、その理由としてラジカル生成法の違い等の原因を考えたが、小さい反応速度定数が得られた原因を明らかにできていない。最近、当研究室においてより高い全圧での測定が可能になったので、2014 年の報告の継続で今回は 5 Torr までの測定結果を報告する。

【実験】 白色円盤状の TiO_2 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レーザー蒸発させることにより 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 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 $\text{B}^3\Pi\text{-X}^3\Delta(0-0)$ 遷移 (615.8 nm 付近) の吸収スペクトル[5]を観測した。色素は 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、Ar と反応物である O_2 分子の流量はマスフローメーターで測定した。測定は全圧を 1 ~ 5 Torr の間で変化させて行った。キャビティリングダウン分光法と時間分解法を組み合わせ室温における TiO ラジカルと O_2 分子との反応速度定数を決定した。

【結果と考察】 反応速度定数を決定する方法は以前[3]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 ($\Delta\Gamma$) をラジカルの吸収量とした。レーザー蒸発に対して検出用レーザーの照射を遅らせていき、吸収量の変化を測定した。 O_2 分子の分圧を変えて全圧 5 Torr で測定した結果の一例を Fig.1 に示す。吸収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 k は全圧 1 Torr で $(4.1 \pm 0.7) \times 10^{-11} \text{ cm}^3\text{s}^{-1}$ 、2 Torr で $(6.2 \pm 0.4) \times 10^{-11} \text{ cm}^3\text{s}^{-1}$ 、3 Torr で $(7.3 \pm 0.4) \times 10^{-11} \text{ cm}^3\text{s}^{-1}$ 、4 Torr で $(8.9 \pm 0.4) \times 10^{-11} \text{ cm}^3\text{s}^{-1}$ 、5 Torr で $(8.9 \pm 0.5) \times 10^{-11} \text{ cm}^3\text{s}^{-1}$ であった。 $\text{B}^3\Pi\text{-X}^3\Delta(0-0)$ 遷移を用いて得られているすべての反応速度定数を全圧に対してプロットし Fig.2 に示した。全圧依存性があることが 2014 年報告時[4]よりも明らかになり、 TiO ラジカルと O_2 分子との反応は会合反応であると考えられる。全圧の値を現在の値の中間にするなどデータ数を増やし、全体像を明確にする努力をしている。

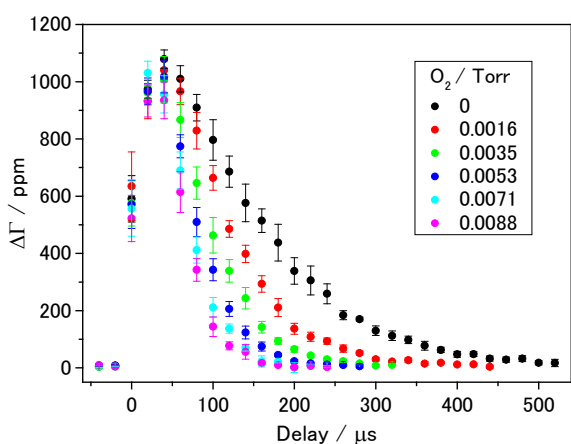


Fig.1. Measured $\Delta\Gamma$ at 5 Torr

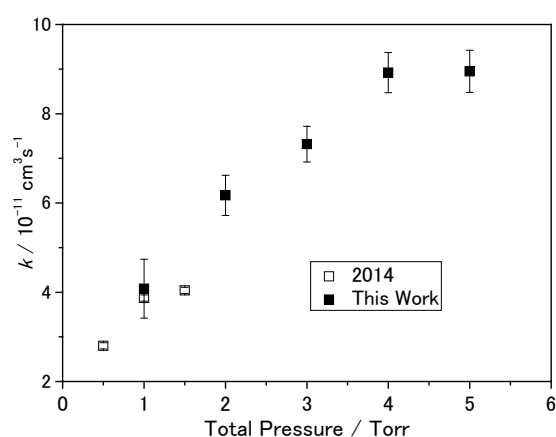


Fig.2. Total pressure dependence of k

【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] Y.Higuchi, Y.Fukuda, Y.Fujita, N.Yamakita, and T.Imajo, *Chem.Phys.Lett.*, **452**, 245 (2008).
- [4] 山北, 堀澤, 宮本, 高岡, 山崎, 樋口, 今城, 第 8 回分子科学討論会, 2P016 (2014).
- [5] J.G.Phillips, *J.Suppl.Ser.*, **26**, 313(1973).