

気相における FeO ラジカルの反応性についての研究 1

(日女大理) ○樋口容子・佐々木靖子・山北奈美・今城尚志

【目的】

遷移金属原子は生体内及び触媒過程などで重要な役割であり、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。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 $3d^n 4s^2$ の電子状態を持つ遷移金属原子は不活性であるということが明らかになった。不活性である理由は、 $4s^2$ 閉殻を形成して 3d 電子を遮蔽し、反応物に対してポテンシャル障壁をつくるからであると説明された。また電子配置 $3d^n 4s^1$ の励起状態では多くの反応物に対して反応性が高いことが報告された [2]。 $3d^n 4s^1$ の電子配置を持つ電子励起された遷移金属原子は基底状態よりも高い電子エネルギーを持つので、反応性の増大が $4s^2$ 構造が崩れたためか電子エネルギーの増大によるものであるか明確ではない。遷移金属原子に簡単な配位子を付加すると、 $4s$ 電子が化学結合に使われて 3d 電子の遮蔽効果が弱まり電子励起することなく基底状態において反応性が増大すると予測される。我々はこれを実証するために遷移金属を含むラジカル種の反応性についての研究を行っている。気相における遷移金属を含むラジカル種の 2 分子反応についての報告は数少なく [3,4]、遷移金属を含むラジカルの反応性についての系統的研究が推進されることにより、遷移金属化合物の化学における重要な知見が得られると期待される。

今回は、FeO ラジカルの生成とキャビティリングダウン分光法による検出について報告する。

【実験方法】

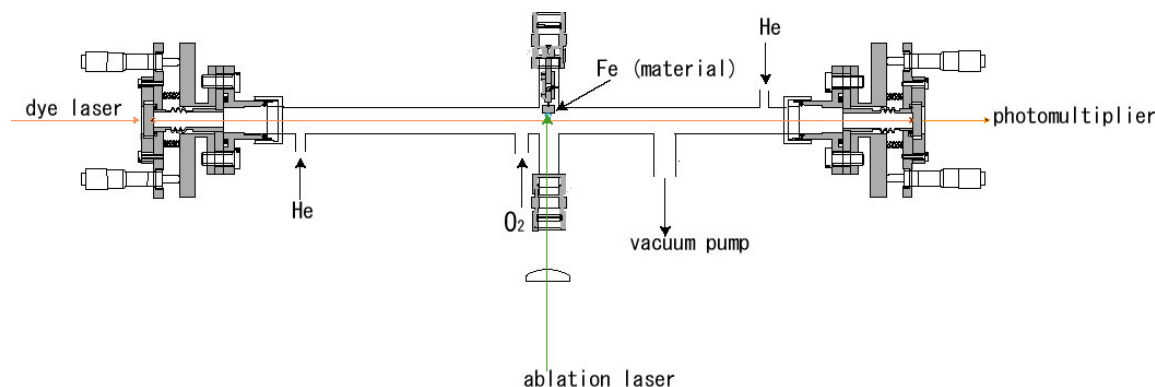


図 1. レーザーアブレーション装置とキャビティ

図 1 に本研究に用いた実験装置を示す。 O_2 と励起した Fe 原子の反応によって FeO ラジカルを生成した。回転する鉄の表面に Nd-YAG レーザーを集光し鉄原子を蒸発させた。Nd-YAG レーザー 2 倍波で励起した色素レーザーを用いて検出を行った。アブレーション用レーザーパルス後の 100 μs に検出用の色素レーザーを発振させた。検出にはキャビティリングダウン分光法を用い FeO orange system の 558.3nm バンドの吸収スペクトルを測定した。色素レーザーからのパルス光は高反射率の凹面鏡(Los Gatos 社、99.995%) 2 枚から構成される光学キャビティ中に導かれ、キャビティから出力される光の強度を光電子増倍管により測定し、A/D 変換器(12bit, 50ns)を用いてコンピューターに記録した。

【結果】

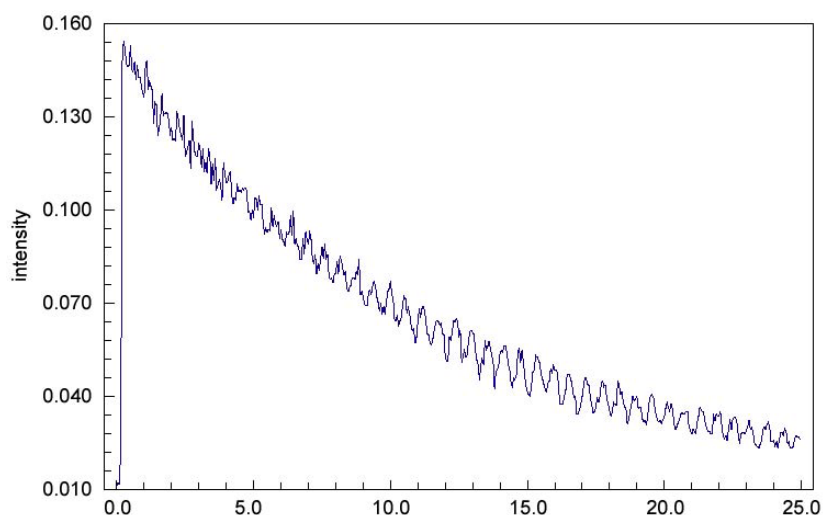


図 2．光強度減衰曲線
(波長 560nm)

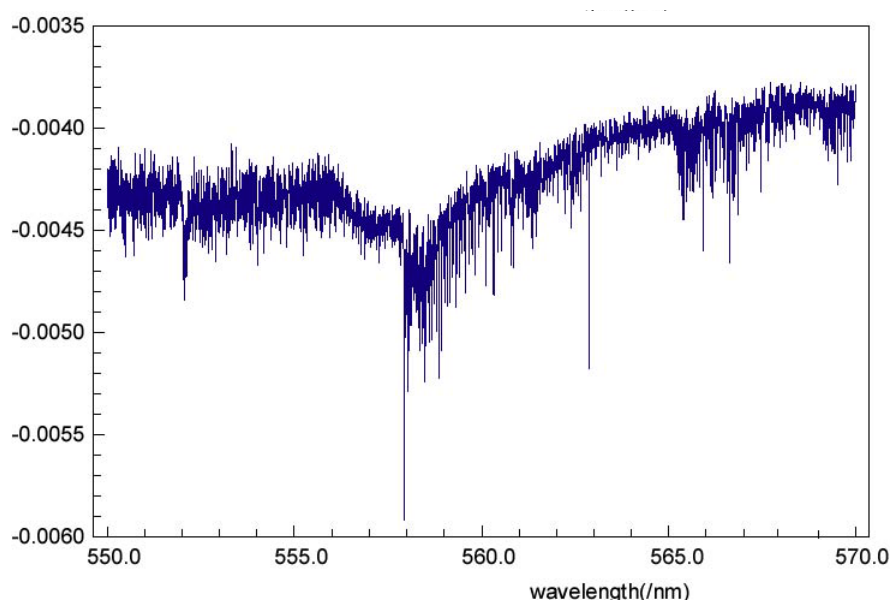


図 3．スペクトル
(FeO, 波長 550~570nm)

図 2 は観測された光強度減衰曲線である。光強度は単一指数関数的に減衰しており、 $\tau = 11.6 \mu\text{s}$ (τ : リングダウンタイム) であった。図 3 は FeO の吸収スペクトルであり、色素レーザーの波長に対してリングダウンタイムを 10 回平均してその逆数をプロットすることにより得られた。波長 558nm 付近に強い吸収帯が観測され、これらをすでに報告された[6]FeO orange system の 558.3nm のバンドに帰属した。現在、スペイシャルフィルタを用いた入射レーザー光のモード分布の改善及び FeO と簡単な分子との反応速度定数を測定するためのフローシステムを設計製作中である。

【参考文献】

- [1] D. Ritter, J. J. Carroll, and J. C. Weisshaar, J. Phys. Chem. 96, p10636-10634, (1992)
- [2] K. Honma, J. Phys. Chem. 103, p1809-1813, (1999)
- [3] J. M. C. Plane and R. J. Rollason, Phys. Chem. Chem. Phys. 1, p1843-1849, (1999)
- [4] J. M. C. Plane and R. J. Rollason, Phys. Chem. Chem. Phys. 2, p2335-2343, (2000)
- [5] J. J. Scherer, J. B. Paul, A. O'keefe, and R. J. Saykally, Chem. Rev. 97, p23-51, (1997)
- [6] H. S. Son, K. Lee, S. K. Shin, and J. K. Ku, Chem. Phys. Lett. 320, p658-664, (2000)