

気相における FeO ラジカルの反応性についての研究 3

(日女大理) 樋口容子・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[1]。また電子配置 $3d^{n-1}4s^1$ 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]。 $3d^{n-1}4s^1$ 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、反応性の増大は、 $4s^2$ 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原子を付加すると、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fast flow装置を用いたFeOラジカルの検出と反応速度定数について報告する予定である。

【実験】

文献[3,4]において比較的遅い flow の中で光解離により生成した FeO ラジカルを LIF で検出し、2分子反応速度定数が報告された。光解離により生成できる遷移金属ラジカルの種類は限定されると考えられるので、本研究ではレーザー蒸発法を用いてラジカル生成を行った。本実験に用いた装置を図1に示す。

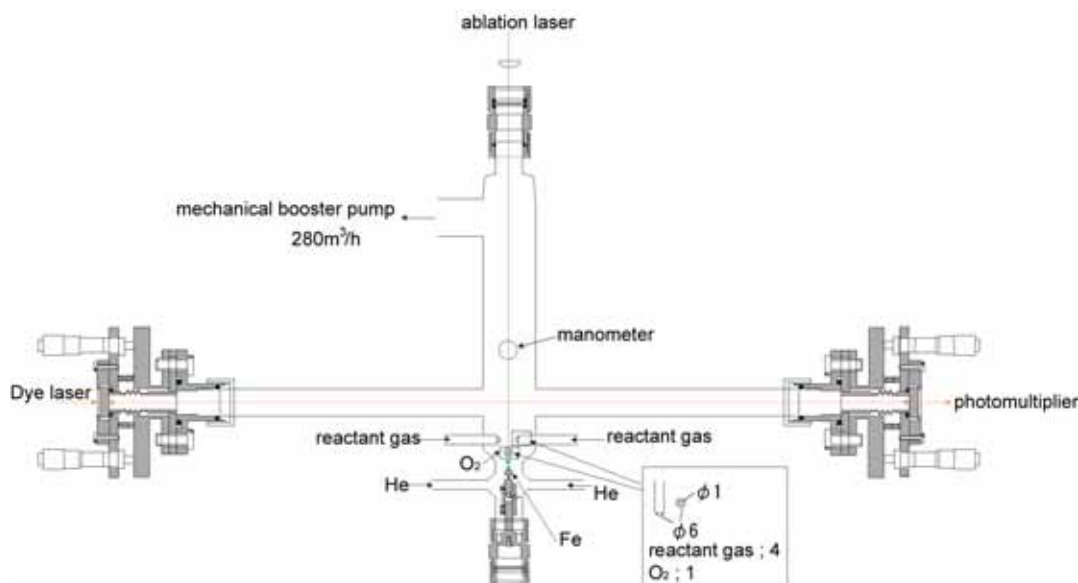


図1. fast flow装置とキャビティ

パイレックス管によって構成された吸収セル中で、回転する鉄の表面にNd-YAGレーザー(基本波)を集光しFe原子を蒸発させた。O₂を鉄原子が蒸発する部分に供給してラジカルを生成し、Nd-YAGレーザー2倍波で励起した色素レーザー(Rhodamine 6G)を用いたキャビティリングダウン分光法で吸収スペクトルを測定した。キャビティに高反射率の凹面鏡(Los Gatos社、570 nmにおける反射率99.99%)2枚を使用した。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, 50 ns)を用いてコンピューターに記録した。吸収セルを真空ポンプ(PMB003C、ULVAC、280 m³/h)により排気し、O₂の圧力を0.1 Torr、Heを加えた全圧を0.5 Torrとした。圧力の測定はバラトロンを用いて行った。

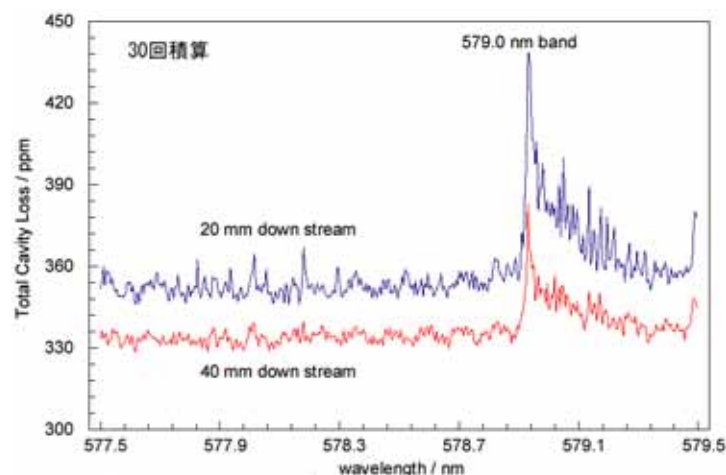


図2. FeOラジカルのスペクトル

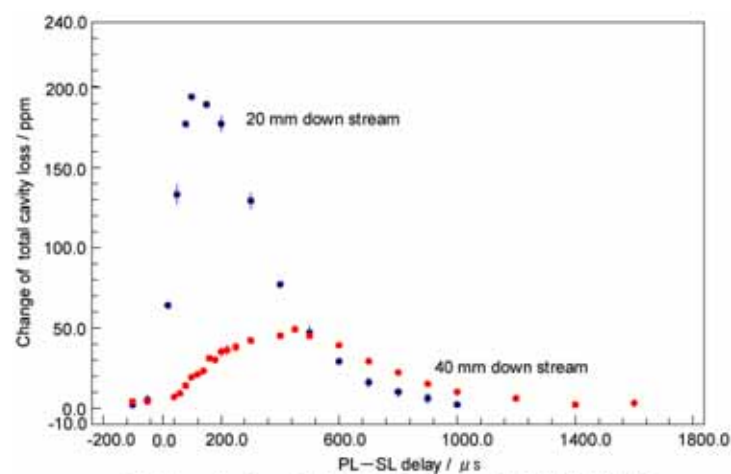


図3. delayとFeOラジカル吸収強度

【結果】

図2にfast flow装置を用いて検出したFeOラジカルのスペクトルを示す。ラジカル生成領域の20 mm、および40 mm下流においてOrange Systemにおける579.0 nmのバンドヘッド[5]が明瞭に観測された。図3は579.0 nmの吸収強度をレーザー蒸発から検出光までのdelayに対してプロットしたものである。20 mmおよび40 mmにおいて同一の実験条件で測定したところ、20 mm下流で100 μs、40 mm下流で400 μsにピークが見られた。40 mm下流で吸収量が減少しているのは、壁への吸着が原因と考えられる。20 mm下流と40 mm下流までのものの到達時間の差より、FeOラジカルの移動速度は6660 cm s⁻¹と求められた。以前にCr原子の吸収測定を用いてHeの流速が3330 cm s⁻¹であることを見出したが、FeOラジ

カルの移動速度がこれより大きいのはレーザー蒸発により生成する際の初速が残っているためであると考えられる。現在、flowメータを用いた気体の流量測定、および反応物を加えて吸収量の変化を測定することを試みている。

【参考文献】

- [1] D. Ritter, J. J. Carroll, and J. C. Weisshaar, *J. Phys. Chem.* 96, p10636-10645, (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] H. S. Son, K. Lee, S. K. Shin, and J. K. Ku, *Chem. Phys. Lett.* 320, p658-664, (1993)