

時間分解測定を用いた FeO、TiO ラジカルの気相における反応性についての研究

日本女子大学理学部

樋口容子・福田裕子・藤田祐希子・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 $3d^n-24s^2$ 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 $3d^n-14s^1$ 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]。 $3d^n-14s^1$ 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電子へ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きた。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。

【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た。O₂をFeないしTi原子が蒸発する部分に供給してFeO、TiOラジカルを生成し、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た。全圧測定にはバロトロンを用い、流量はフローメーターで測定した。以前にレーザー蒸発法を用いてFeOラジカルを生成し、fast flow装置を用いたキャビティリングダウン分光法で反応速度定数の測定を試みた[5]。fast flow装置による測定では使用可能な圧力及び温度範囲が限られるので、今回は反応速度定数を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方法で反応速度定数の決定を試みることにした。

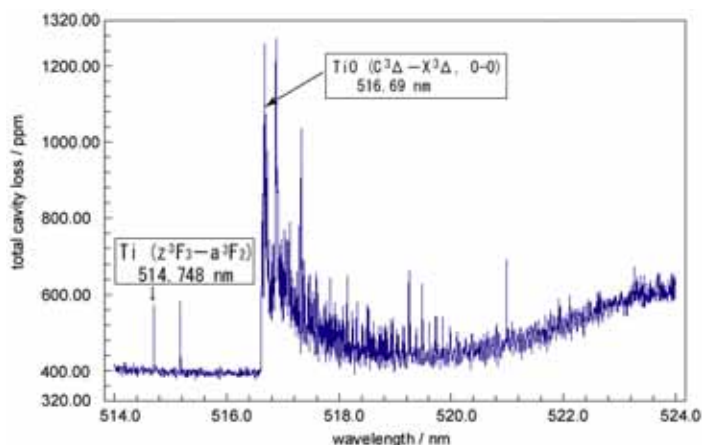


図1. Ti、TiOの吸収スペクトル

の測定を試みた[5]。fast flow装置による測定では使用可能な圧力及び温度範囲が限られるので、今回は反応速度定数を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方法で反応速度定数の決定を試みることにした。

【結果】まず、時間分解法を用いて既知である基底状態Ti原子とO₂の反応速度定数[6]の決定を試みた。図1は今回測定したTi原子の遷移 ($z^3F_3 -$

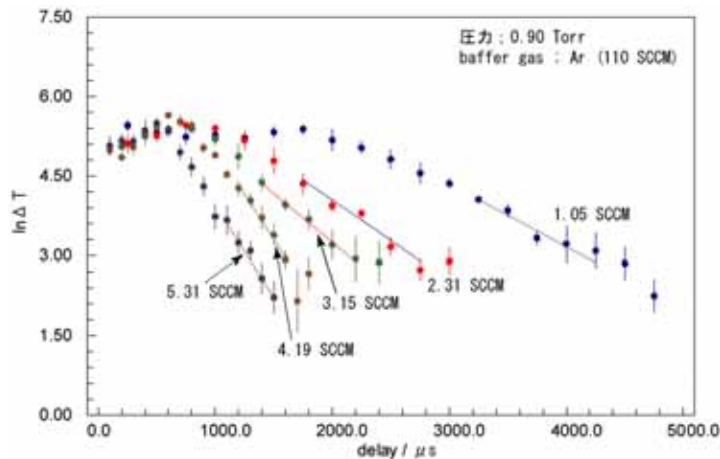


図2. Ti+O₂における吸収量対数値の時間変化

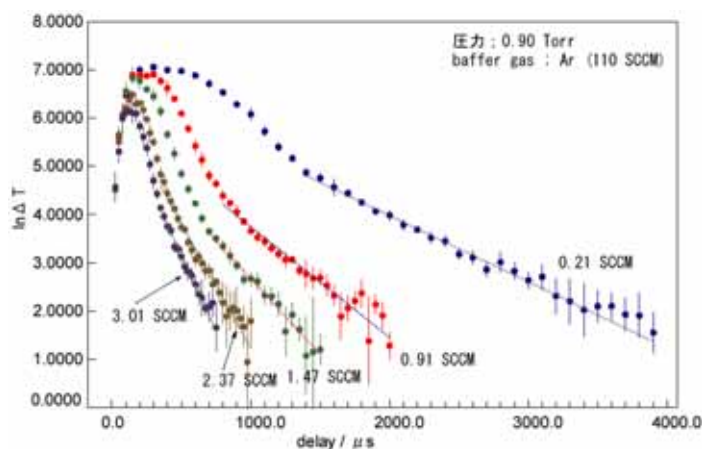


図3. TiO+O₂における吸収量対数値の時間変化

a³F₂、514.748 nm) とTiOラジカルの遷移(C³ - X³, 0-0、516.69 nm)が含まれる吸収スペクトルである。この遷移を用いて、O₂との反応速度定数の決定を試みた。図2は、基底状態のTi原子の量をz³F₃ - a³F₂遷移を用いて観測し、O₂を加えた時の吸収量の対数値を時間に対してプロットしたものである。直線的な減衰が見られ、これを擬一次反応によるものと解釈した。この傾きとO₂の流量から、反応速度定数の決定を行い、全圧 0.9 Torr (Ar) におけるTi原子とO₂の反応速度定数として、 $(2.23 \pm 0.28) \times 10^{-12} \text{ cm}^3\text{s}^{-1}$ を得た。誤差は標準偏差である。以前に報告された反応速度定数は、 $(1.6 \pm 0.2) \times 10^{-12} \text{ cm}^3\text{s}^{-1}$ (全圧 0.7 Torr、He) [6] であり、今回の値と実験誤差内で一致した。これより、レーザー蒸発法および時間分解法を用いた反応速度定数の決定が可能であると考え、TiOラジ

カルとO₂の反応速度の測定を行った。図3は、電子基底状態のTiOラジカルの量をC³ - X³ (0-0)遷移を用いて観測し、O₂を加えた時の吸収量の対数値を時間に対してプロットしたものである。図2と同様の直線的な減衰が見られ、これを擬一次反応によるものと解釈した。この傾きとO₂の流量から反応速度定数の決定を行い、全圧 0.9 Torr (Ar) におけるTiOラジカルとO₂の反応速度定数として、 $(6.88 \pm 0.56) \times 10^{-12} \text{ cm}^3\text{s}^{-1}$ を得た。得られた反応速度定数を比較することにより、Ti原子よりもTiOラジカルの方がO₂に対する反応性が高いと考えられる。今後は、電子基底状態FeOラジカル(X⁵ - i)とO₂との反応速度定数を今回用いた方法で測定し、すでに報告された値[3,4]を再現できるかを確かめる予定である。また、Fe原子、FeOラジカル、Ti原子、TiOラジカルなどのO₂に対する反応性の違いについて議論したいと考えている。

【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] 樋口容子、山北奈美、今城尚志 分子構造総合討論会 3P071 (2004)

[6] D. E. Clemmer, K. Honma, and I. Koyano, *J. Phys. Chem.* 97, p11480-11488, (1993)