

気相における CuO、CrO ラジカルの反応性についての研究

(日女大理) 樋口容子、磯恵美、川上裕美、岩崎智美、谷崎慶子、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 $3d^{n-1}4s^1$ 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。気相における遷移金属を含むラジカルの2分子反応については、いくつか報告があり (FeO[3,4]、TiO[5])、FeOでは、光解離によりラジカルが生成され時間分解法によって反応速度定数が決定された[3,4]。TiOでは、レーザー蒸発によりラジカルが生成されfast flow法により O_2 との2分子反応速度定数の決定が試みられたが、決定には至らなかった。遷移金属一산화物ラジカルは比較的報告例が多いが、それでも系統的な研究が行われているとは言えず、遷移金属を含むラジカルの反応性についての系統的な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。我々は、これまで遷移金属に酸素を付加することによる反応性の増大を実証するために研究を行い、TiOについては既に報告した[6,7]。今回は、CuO及びCrOラジカルの生成・検出に成功し、反応性についての知見を得たので報告する。

【実験】 O_2 をCuまたはCr原子がレーザー蒸発される部分に供給してCuO、CrO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。色素は両ラジカルともRhodamineBを用いた。圧力測定にはバルトロンを用い、流量はフローメーターで測定した。反応速度定数の決定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た方法[6,7]で試みた。

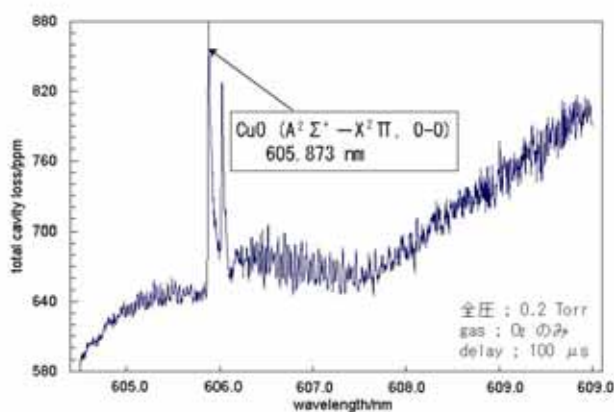


図1. CuOラジカルの吸収スペクトル

【結果】図1は今回測定したCuOラジカルの電子遷移 ($A^2 \Sigma^+ - X^2 \Pi$, 0-0)、図2は今回測定したCrOラジカルの電子遷移 ($B^5 - X^5$, 0-0)が含まれる吸収スペクトルである。これらの遷移を用いて、 O_2 との反応速度定数の決定を試みた。それぞれのラジカルの量を観測し、 O_2 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ところ、直線的な減衰が見られ (図3) これを

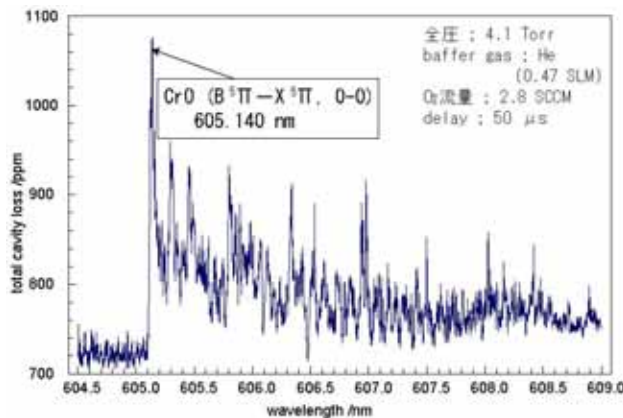


図2. CrOラジカルの吸収スペクトル

された。O₂分圧は、全圧 0.5 Torr 時には 0.1 ~ 0.5 Torr と 0.1 Torr 毎に増加させ、全圧 1.0 Torr 時には 0.2 ~ 0.9 Torr と 0.1 Torr 毎に増加させた。CrOラジカルでは、全圧 1 Torr (Ar) におけるCrOラジカルとO₂の反応速度定数は $1.82 \times 10^{-12} \text{ cm}^3\text{s}^{-1}$ であり、全圧 3 Torr (Ar) におけるCrOラジカルとO₂の反応速度定数は $4.94 \times 10^{-12} \text{ cm}^3\text{s}^{-1}$ となった。CrOでもCuOと同様に反応速度定数の全圧依存性が見られた。O₂流量は、全圧 1 Torr 時には 5、10、40、75、100 SCCMと増加させ、全圧 1.0 Torr 時には 1、5、10、15、20 SCCMと増加させた。CuO、CrOラジカル共に全圧依存性が見られたことから、O₂の分圧が上がるとO₂が第3体として働く可能性を考慮し、バッファガスをArからN₂に変更した。

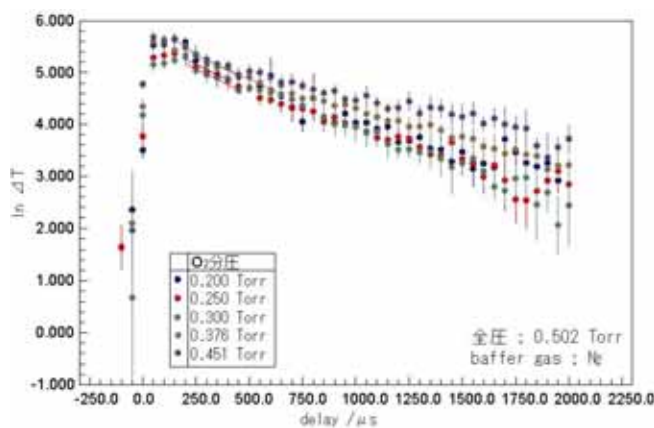


図3. CuO+O₂における吸収量対数値の時間変化

いが、今後は測定精度を上げ、反応速度定数の全圧依存性、FeO、TiOラジカルなどとの比較について議論する予定である。

【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] D. Ritter and J. C. Weisshaar, *J. Phys. Chem.* 93, 1576-1581 (1989)

[6] 樋口容子、福田裕子、藤田祐希子、山北奈美、今城尚志 分子構造総合討論会 2P171 (2005)

[7] 樋口容子、山北奈美、今城尚志 第6回分子分光研究会 (2006)

擬一次反応によるものと解釈した。この傾きとO₂の圧力または流量から、反応速度定数(25)の決定を行った。

バッファガスとしてArを用いた場合の結果を示す。全圧 0.5 Torr (Ar) におけるCuOラジカルとO₂の反応速度定数は $4.04 \times 10^{-13} \text{ cm}^3\text{s}^{-1}$ 、全圧 1.0 Torr (Ar) におけるCuOラジカルとO₂の反応速度定数は、 $2.86 \times 10^{-12} \text{ cm}^3\text{s}^{-1}$ であり、全圧が大きくなると反応速度定数が大きくなることが観測

図3は、全圧 0.502 Torr (N₂) で電子基底状態のCuOラジカルの量を $A^2 + - X^2$ (0-0) 遷移を用いて観測し、O₂を加えた時の吸収量対数値を時間に対してプロットしたものである。擬一次反応によるものと解釈される直線的な減衰が見られ、この傾きとO₂分圧から反応速度定数の決定を行い、全圧 0.502 Torr (Ar) におけるCuOラジカルとO₂の反応速度定数として、 $8.33 \times 10^{-14} \text{ cm}^3\text{s}^{-1}$ を得た。今回は測定回数が少なく、定量的な議論ができない