

## CrO ラジカルと酸素の反応速度定数測定 2

日本女子大学理学部, 今城尚志, 山北奈美, 高橋明里, 丹保伊津子

### Reaction rate constant of CrO with O<sub>2</sub> in gas phase 2

Japan women's university, T. Imajo, N. Yamakita, A. Takahashi, I. Tanbo

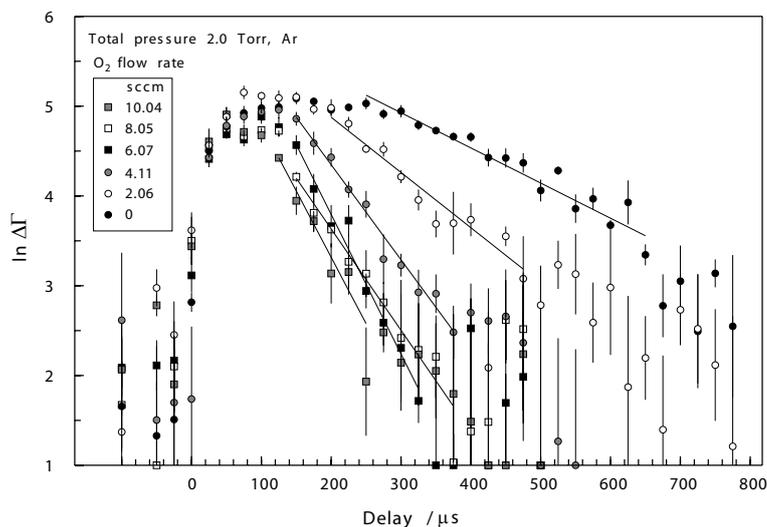
Reactions of ground state CrO radical with molecular oxygen in Ar buffer gas have been investigated in the pressure of 0.5 and 2.0 Torr. Attention has been given to termolecular association reaction in which CrO<sub>3</sub> complex is formed. Theoretical prediction of reaction heats for CrO + O<sub>2</sub> → products will be discussed.

遷移金属原子の化学反応については触媒化学との関連から多くの研究が行われ、その結果電子配置が反応機構に大きな影響を与えることが明らかになってきた<sup>1</sup>。化学反応における電子配置と電子軌道対称性の重要性は福井によりすでに指摘され、フロンティア軌道理論として知られている<sup>2</sup>。本研究はCrへの酸素原子付加による電子軌道対称性の低下、および電子配置の変化がO<sub>2</sub>との反応にどのように影響を与えるかと調べることを最終的な目的とする。Crは電子配置3d<sup>5</sup>4s<sup>1</sup>を持つ遷移金属原子である。O<sub>2</sub>との反応速度定数に全圧依存性が観測され、会合反応が起こることが報告された<sup>3</sup>。O原子引抜反応は吸熱であり起こらないことが知られている。私達の研究室ではこれまで遷移金属原子とその一酸化ラジカルとの反応速度定数の比較を行ってきた。Cr原子とCrOについてはすでに報告し、反応速度定数が全圧に依存しないことを見出した<sup>4</sup>。今回、ラジカル生成法に酸化固体のレーザー蒸発を用いて再測定した結果、反応速度定数が全圧に依存することが明らかになった。これらの結果を再検討し、また反応熱の理論的予測と合わせて議論したい。

CrOラジカルの生成に酸化固体Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>のレーザー蒸発(YAG基本波)を用い、検出にはキャビティリングダウン分光法を用いた。検出に用いた遷移はB<sup>5</sup>Π-X<sup>5</sup>Π(0-0)である。吸収ピーク波長とベースラインのトータルキャビティロス(ΔΓ)をラジカルの吸収量とし、レーザー蒸発と検出の時間差(delay)に対するラジカル吸収量の変化を測定した(Fig. 1)。用いた実験装置はTiOラジカルの反応速度測定に用いたものと同じである<sup>5</sup>。吸収量時間変化の減衰部分は単一指数関数で減少し、その傾きから擬一次反応速度定数k[O<sub>2</sub>]を算出した。Arバフファ(2 Torr)中で酸素分圧を変化させることで反応速度定数の値をk=(6.49±0.46)×10<sup>-12</sup>cm<sup>3</sup>s<sup>-1</sup>, 0.5 Torrではk=(1.36±0.30)×10<sup>-12</sup>cm<sup>3</sup>s<sup>-1</sup>と決定した。反応速度定数は全圧依存を示し、会合反応を示唆する。反応熱の理論的予測の詳細は研究会で報告する。

Fig. 1

Delay dependence of natural log of total cavity loss change. Slope of each plot corresponds to pseudo first order rate constant k[O<sub>2</sub>].



1 K.Honma, *Mol.Sci.* **2** A0025 (2008)

2 福井謙一, 「化学反応と電子の軌道」丸善(1976)

3 C.E.Brown, S.A.Mitchell, and P.A.Hackett, *J.Phys.Chem.* **95** 1062 (1991)

4 山北, 石原, 佐藤, 遠藤, 須藤, 樋口, 今城, 分子科学討論会 2008

5 Y.Higuchi, Y.Fukuda, Y.Fujita, N.Yamakita and T. Imajo, *Chem.Phys.Lett.* **452** 245 (2008)