

# 気相における TiO ラジカルの反応性についての研究 2

## A study of the reactivity of TiO radicals in gas phase 2

樋口容子・山北奈美・今城尚志

日本女子大学理学部

Y. Higuchi, N. Yamakita, T. Imajo

Faculty of Science, Japan Women's University

Transition metals play an important role in the biochemistry and catalytic process and d electrons are ascribed to reactivities of the transition metal containing compounds. However, few studies for gas phase bimolecular rate constants of metal containing radicals have been reported. We believe that systematic studies for the reactivities of transition metal containing radicals provide insight to understand a chemistry of transition metal compounds. In this work, we report measurements of bimolecular rate constants and pressure dependences for reactions of TiO radicals by cavity ringdown spectroscopy and time resolved spectroscopy.

【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。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[3,4,5]、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。文献[5]においては、レーザー蒸発法によりTiOラジカルを生成し、fast flow下のLIFで検出し反応を測定した。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。 $O_2$ をTi原子が蒸発する部分に供給して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。全圧測定にはバトロロンを用い、流量はフローメーターで測定した。既に、レーザー蒸発法を用いてTi原子を生成し、時間分解法を用いて基底状態Ti原子と $O_2$ の反応贈乱癩臍焔定し、

再現することを報告した[7]。今回は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、TiOラジカルの反応速度定数を決定し、圧力依存性の有無の決定を試みた。圧力依存性の有無を調べることで、この反応が3体衝突によるものかを判定できる。

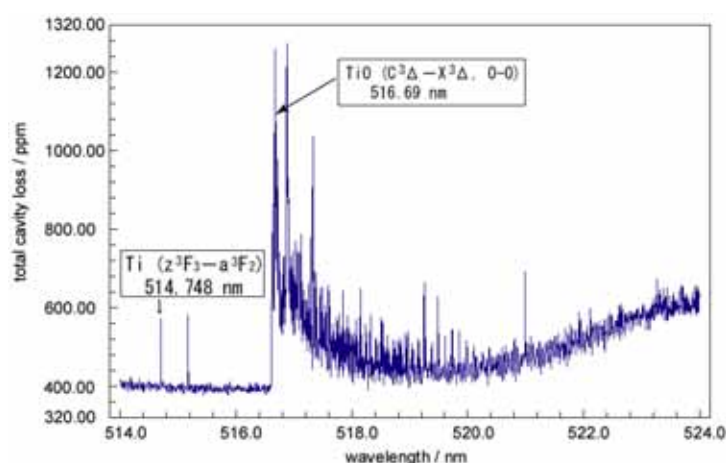


図1. Ti、TiOの吸収スペクトル

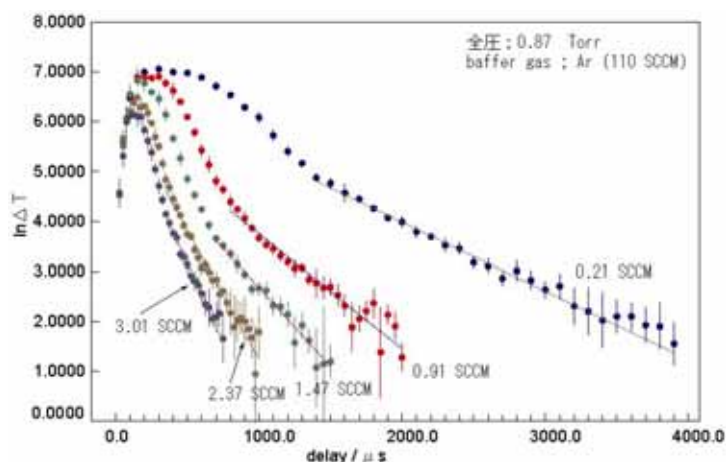


図2. TiO+O<sub>2</sub>における吸収量対数値の時間変化

ラジカルがO<sub>2</sub>に対する反応性が高いことがわかった。次にTiOラジカルとO<sub>2</sub>の反応速度定数の圧力依存性を測定した。全圧 1.00 Torr (Ar) における反応速度定数として  $(5.65 \pm 3.66) \times 10^{-12} \text{ cm}^3\text{s}^{-1}$ 、全圧 0.50 Torr (Ar) における反応速度定数として  $(2.25 \pm 1.06) \times 10^{-12} \text{ cm}^3\text{s}^{-1}$ 、を得た。現状では全圧 1 Torr と 0.5 Torr の反応速度定数の誤差が大きいため、圧力依存性があるかどうか判断できないが、今後は精度を上げ、TiOラジカルとO<sub>2</sub>の反応速度定数における圧力依存性の有無を決定したい。

【参考文献】 [1] D. Ritter, J. J. Carroll, and J. C. Weisshaar, *J. Phys. Chem.* 96, 10636-10645 (1992)

[2] K. Honma, *J. Phys. Chem.* 103, 1809-1813 (1999)

[3] J. M. C. Plane and R. J. Rollason, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 1, 1843-1849 (1999)

[4] J. M. C. Plane and R. J. Rollason, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 2, 2335-2343 (2000)

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

[6] D. E. Clemmer, K. Honma, and I. Koyano, *J. Phys. Chem.* 97, 11480-11488 (1993)

[7] 樋口容子、山北奈美、今城尚志 分子構造総合討論会 2P171 (2005)

【結果】図1は今回測定したTi原子の遷移 ( $z^3F_3 - a^3F_2$ , 514.748 nm) と TiOラジカルの遷移 ( $C^3\Delta - X^3\Delta$ , 0-0, 516.69 nm) が含まれる吸収スペクトルである。TiOラジカルとO<sub>2</sub>との反応速度定数の決定には、 $C^3\Delta - X^3\Delta$ , 0-0, 516.69 nm のバンドヘッドの吸収帯を用いた。図2は、電子基底状態のTiOラジカルの量を  $C^3\Delta - X^3\Delta$  (0-0) 遷移を用いて観測し、O<sub>2</sub>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。時間が経つにつれて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O<sub>2</sub>の流量から反応速度定数の決定を行い、全圧 0.87 Torr (Ar) におけるTiOラジカルとO<sub>2</sub>の反応速度定数として、 $(6.52 \pm 0.33) \times 10^{-12} \text{ cm}^3\text{s}^{-1}$  を得た。得られた反応速度定数を、Ti原子とO<sub>2</sub>との反応速度定数、 $(1.6 \pm 0.2) \times 10^{-12} \text{ cm}^3\text{s}^{-1}$  [6] と比較することにより、Ti原子と比較してTiO