

TiO, CrO, CuO ラジカルの気相における反応性

A study of the reactivity of TiO, CrO, and CuO radicals in gas phase

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 total pressure dependences for reactions of TiO, CrO and CuO radicals by laser vaporization and cavity ringdown spectroscopic technique.

【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の多く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。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の反応性についての研究を行ってきた。これまでに行われた気相における遷移金属を含むラジカルの2分子反応についての報告は数少ない[3-6]。文献[3,4]においては、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。同様の手法により、VOの2分子反応速度定数が測定された[5]。文献[6]においては、fast flow中にレーザー蒸発法によりTiOラジカルを生成してLIFで検出し、NOとの反応速度定数が報告された。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】本研究ではレーザー蒸発法を用いてラジカルを生成した。O₂をTi, Cr, Cu原子が蒸発する部分に供給してTiO, CrO, CuO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、流量はマスフローメーターで測定した。本研究で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、ラジカルの反応速度定数を決定し、全圧依存性の

有無の決定を試みた。全圧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。

【結果】反応速度定数の決定に用いたTiOラジカルの遷移は $C^3\Delta - X^3\Delta$, 0-0 (516.69 nm) である。TiOラジカルと O_2 の反応については、全圧 0.87 Torr (Ar) においては $(6.52 \pm 0.33) \times 10^{-12} \text{ cm}^3\text{s}^{-1}$ 、全圧 1.00 Torr (Ar) においては $(8.95 \pm 1.32) \times 10^{-12} \text{ cm}^3\text{s}^{-1}$ 、全圧 0.50 Torr (Ar) においては $(1.74 \pm 1.05) \times 10^{-12} \text{ cm}^3\text{s}^{-1}$ の値を得た。得られた反応速度定数を、Ti原子と O_2 との反応速度定数 $(1.6 \pm 0.2) \times 10^{-12} \text{ cm}^3\text{s}^{-1}$ [7]と比較したところ、Oを付加することによる反応性の増大が認められた。また、今回得られた値から、TiOラジカルと O_2 の反応において全圧依存性があるかを判定することはできなかった。測定精度の向上またはより高い全圧での測定が必要である。また、 N_2 , H_2 , CH_4 については、Arバッファ下において全圧が約 1.00 Torrの条件においてTiOラジカルと反応しないという結果を得た。図 1 は C_2H_4 を加えた時のTiO吸収量の対数値を時間に対して

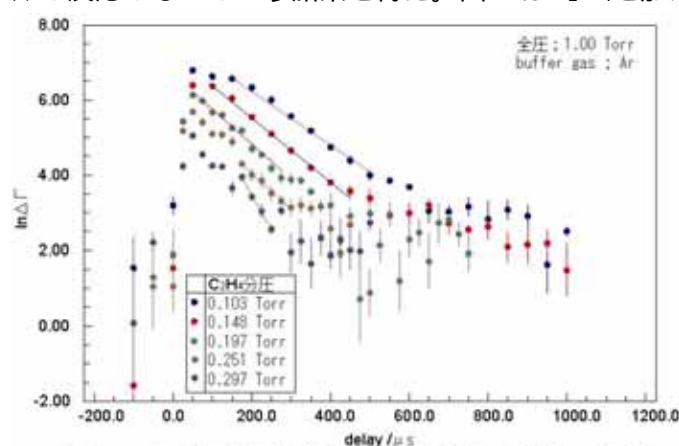


図1. 吸収量対数値の時間変化 (TiO+ C_2H_4)

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 C_2H_4 の分圧から反応速度定数の決定を行い、全圧 1.00 Torr (Ar) における C_2H_4 との反応速度定数として、 $1.56 \times 10^{-12} \text{ cm}^3\text{s}^{-1}$ を得た。現在、TiOラジカルと C_2H_4 をはじめとする炭化水素化合物との反応速度定数を測定中である。

同様の方法で、CrO, CuOラジカルと O_2 の反応速度定数について測定を行った。CrOと O_2 の反応については、全圧 1 Torr (Ar) においては $(1.47 \pm 0.28) \times 10^{-12} \text{ cm}^3\text{s}^{-1}$ 、全圧 3 Torr (Ar) においては $(8.02 \pm 1.43) \times 10^{-12} \text{ cm}^3\text{s}^{-1}$ の値を得た。得られた反応速度定数を、Cr原子と O_2 との反応速度定数 $(1.6 \pm 0.3) \times 10^{-12} \text{ cm}^3\text{s}^{-1}$ [2]と比較したところ、Oを付加することによる反応速度定数の増大は明確には認められなかった。また、今回得られた値から、CrOラジカルと O_2 の反応において全圧力依存性があることが認められた。CuOと O_2 の反応については、全圧 1 Torr (N_2) における反応速度定数として $(7.61 \pm 0.52) \times 10^{-14} \text{ cm}^3\text{s}^{-1}$ を得た。得られた反応速度定数を、Cu原子と O_2 との反応速度定数 $(6.7 \pm 2.0) \times 10^{-14} \text{ cm}^3\text{s}^{-1}$ [8]と比較したところ、Oを付加することによる反応性の増大が認められた。CrOとCuOの反応速度定数については、 O_2 分圧を全圧の半分程度にまで上げているので、速度の測定に問題がある可能性があり、値は暫定的なものである。

- 【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. A*, 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] R. E. McClean and L. Pasternack, *Chem. Phys. Lett.* 215, 209-213, (1993)
 [6] D. Ritter and J. C. Weisshaar, *J. Phys. Chem.* 93, 1576-1581, (1989)
 [7] D. E. Clemmer, K. Honma, and I. Koyano, *J. Phys. Chem.* 97, 11480-11488 (1993)
 [8] C. E. Brown, S. A. Mitchel, and P. A. Hackett, *J. Phys. Chem.* 95, 1062-1066, (1991)