

3P010

レーザー蒸発法とキャビティリングダウン分光法を用いた VOラジカルの検出と反応性

(日女大理) 松本珠希、金子由紀子、前田佳世、山北奈美、今城尚志

Detection and reactivity of VO radical using laser ablation and cavity ringdown spectroscopic detection.

(Japan women's Univ) Tamaki Matsumoto, Yukiko Kaneko, Kayo Maeda,
Nami Yamakita, Takashi Imajo

【序】

遷移金属原子は配位子と錯体を形成し、有機合成等で触媒として有用なものが多い。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。過去に気相における基底状態の遷移金属原子の2分子反応速度定数の研究が報告された¹。ホローカソード放電で原子を生成し、ファストフロー法とLIF法を組み合わせた実験により反応速度定数が測定され、遷移金属原子のほとんどは炭化水素化合物との反応に対して不活性であることがわかった。不活性である理由は遷移金属原子が4s²閉殻となりエネルギー障壁が高くなっているためと考えられている¹。

これまでに行われた気相における遷移金属酸化物ラジカルの2分子反応についての報告は数少ない。FeOラジカルについては比較的遅いflowの中で光解離によりFeOラジカルを生成し、LIFで検出することにより、2分子反応速度定数が報告された^{2,3}。TiOの反応速度定数は、当研究室においてレーザー蒸発とキャビティリングダウン分光法を用いた実験により測定し報告した⁴。これらの研究により、Fe、Tiは酸素原子付加により反応性が增大することがわかった。

今回の研究対象であるVOは電子基底状態がX⁴Σ⁻であるラジカルである。O₂との反応速度定数の値はMcCleanにより全圧10, 20 Torr(Ar)について(10±2)×10⁻¹¹ cm³s⁻¹と報告された⁵。一方で我々は類似のラジカルであるScO(X²Σ⁺), TiO(X³Δ)とO₂との反応速度を(3.2±0.2)×10⁻¹² cm³s⁻¹, (5.7±1.0)×10⁻¹² cm³s⁻¹とそれぞれ報告した^{4,6}。またScOとO₂の反応速度定数には全圧依存性があることを見出した⁶。これらの値と比較するとVOは20倍大きな反応速度定数を持つことになる。ただ、McCleanの値⁵はすでに高圧限界に達している可能性が否定できないので、本研究では全圧を0.5 Torr~1.0 Torr(Ar)とし、O₂との反応速度定数を決定する。

【実験】

VOラジカルの生成に酸化物固体V₂O₅のレーザー蒸発を用い、検出には高反射率の凹面鏡2枚の間にNd:YAGレーザーの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。色素にRhodamine 6Gを使用した。実験装置を図1に示す。バッファーにArを用い、全圧をバラトロン、流量をマスフローメーターで測定した。

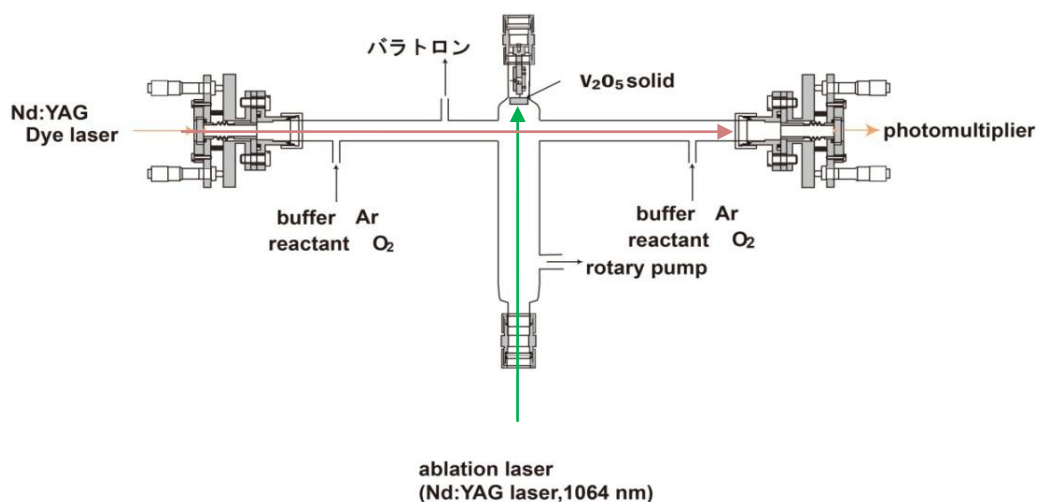


図1：実験装置

【結果】

検出に用いたVOラジカルの遷移は $C^4\Sigma^-X^4\Sigma^-(0-0)$ (573.91 nm)である⁷。観測された吸収スペクトルを図2に示す。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の差($\Delta\Gamma$)をラジカルの吸収量とし、 $\ln\Delta\Gamma$ をレーザー蒸発と検出の時間差(delay)に対してプロットしたグラフを図3に示す。VOの減衰は単一指数関数的であり、傾きから $k[O_2]$ を算出した。 O_2 の分圧を変えることで反応速度定数 k を決定した。VOと O_2 の反応速度定数 k は全圧0.5 Torrのとき $(2.7\pm 0.9)\times 10^{-11} \text{ cm}^3\text{s}^{-1}$ 、1.0 Torrのとき $(5.8\pm 1.6)\times 10^{-11} \text{ cm}^3\text{s}^{-1}$ と決定した。全圧1.0 Torrについては誤差が大きいが概ね全圧依存性があると考えられる。より精度の高い測定を目指して現在実験を継続中である。

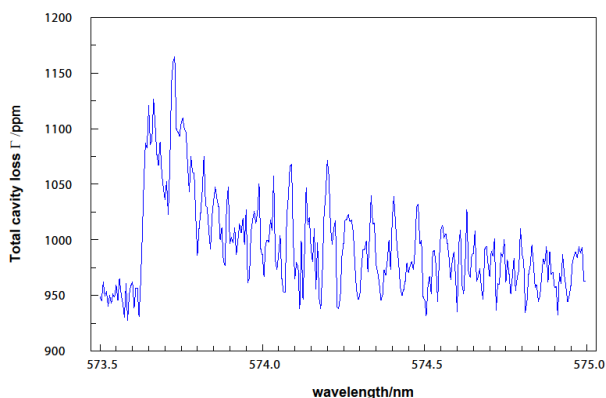


図2：VOラジカルの吸収スペクトル

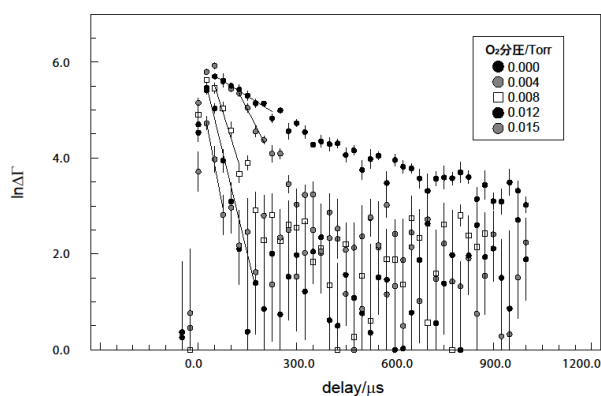


図3：吸収量の時間変化の対数プロット

【文献】

1. D.Ritter, John J. Carroll, and James C. Weisshaar, J.Phys.Chem.,96, 10636(1992)
2. R.J Rollason, J.M.C Plane Phys.Chem.Chem.Phys.,1,1843-1849(1999)
3. R.J Rollason, J.M.C Plane Phys.Chem.Chem.Phys.,2,2335-2343(2000)
4. Y.Higuchi, Y.Fukuda, Y.Fujita, N.Yamakita, and T.Imajo, Chem.Phys.Lett., 452, 245(2008)
5. R.E.McClean and L.Pasternack, Chem.Phys.Lett.,215,209(1993)
6. 今城、荒木、井筒、山北 分子科学討論会(2010)
7. A.J.Merer and Annu.Rev, Phys.Chem., 40,407(1989)