

3P018

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ラジカルと炭化水素との反応性

(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

Reactivity of VO radical with hydrocarbon 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⁵、また当研究室において0.5 Torrで(2.7±0.9)×10⁻¹¹ cm³s⁻¹、0.7 Torrで(4.0±0.7)×10⁻¹¹ cm³s⁻¹、1.0 Torrで(6.5±0.7)×10⁻¹¹ cm³s⁻¹と決定した⁷。これらよりVOラジカルとO₂の反応速度定数には全圧依存性があり、会合反応が起こっていると考えられる。さらに、VOラジカルとC₂H₄の反応速度定数には全圧依存性が見られなかった⁸。そこで今回はVOラジカルと、C₃H₆との反応性について検討する。

【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。

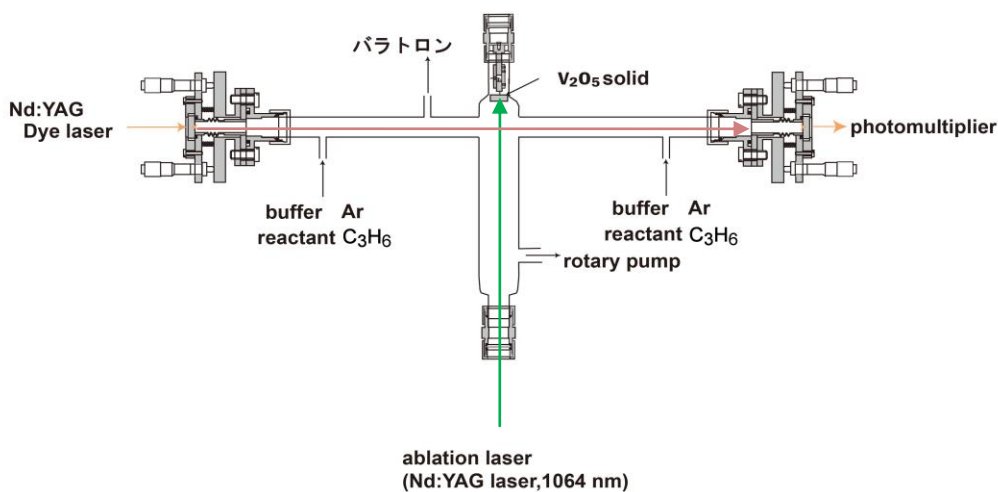


図1：実験装置

【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⁶。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(ΔI)をラジカルの吸収量とし、 $\ln\Delta I$ 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2に示す。VOの減衰は単一指数関数的であり、傾きから $k[C_3H_6]$ を算出し、さらに C_3H_6 の分圧を変えることで反応速度定数 k を決定した。そのグラフを図3に示す。VOと C_3H_6 の反応速度定数 k は全圧0.5 Torrのとき $(2.7\pm 0.3)\times 10^{-11} \text{ cm}^3\text{s}^{-1}$ 、1.0 Torrのとき $(5.2\pm 1.1)\times 10^{-11} \text{ cm}^3\text{s}^{-1}$ 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。

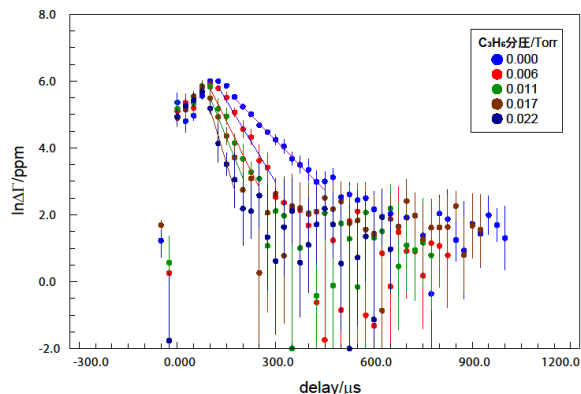


図2：全圧 0.5 Torr の吸収量時間変化

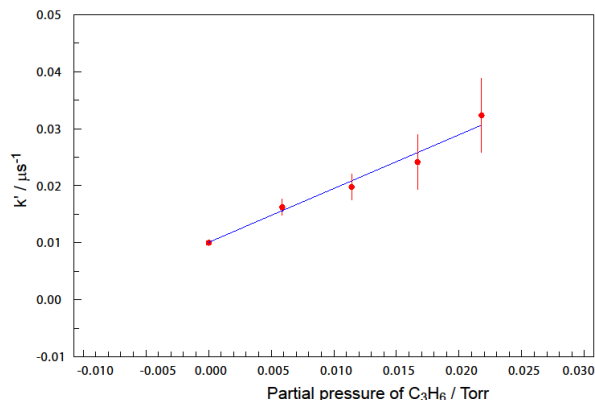


図3：全圧 0.5 Torr 反応速度定数 k

【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. A.J.Merer and Annu.Rev, Phys.Chem., 40,407(1989)
7. 松本、金子、前田、山北、今城 分子科学討論会(2012) 東京
8. 松本、金子、前田、山北、今城 分子分光研究会(2013) 岡山