

4P017

## VO ラジカルと O<sub>2</sub> との反応速度定数の決定

(日女大理) ○山北奈美、松本珠希、今城尚志

### Kinetics of the reaction of VO radical with O<sub>2</sub>

(Japan Women's Univ.) ○Nami Yamakita, Tamaki Matsumoto, Takashi Imajo

#### [序]

遷移金属原子は生体内および触媒過程などにおいて重要であり、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。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、基底状態において 3d<sup>n</sup>24s<sup>2</sup> の電子状態を持つ遷移金属原子の多くは炭化水素化合物に対して不活性であることが明らかになった<sup>1</sup>。Sc、Ti、V、Ni は、炭素-炭素 2 重結合を持つ炭化水素と反応するが、Cr、Mn、Fe、Co、Cu はほとんど反応しない<sup>1</sup>。Sc、Ti、V は、それぞれ NO、O<sub>2</sub>、N<sub>2</sub>O との反応速度定数が報告されており、V (4F) (電子配置：3d<sup>2</sup>4s<sup>2</sup>) と O<sub>2</sub> では、全圧 0.8 Torr と 0.4 Torr でそれぞれ  $(2.9 \pm 0.04) \times 10^{-12} \text{ cm}^3\text{s}^{-1}$  と  $(2.9 \pm 0.3) \times 10^{-12} \text{ cm}^3\text{s}^{-1}$  である<sup>2</sup>。また V については、全圧 20 Torr での O<sub>2</sub>、NO、CO<sub>2</sub> との反応速度定数が報告されており、O<sub>2</sub> では  $(3.26 \pm 0.49) \times 10^{-12} \text{ cm}^3\text{s}^{-1}$  である<sup>3</sup>。これらの値は基底状態の V と O<sub>2</sub> との反応速度定数には全圧依存性がないことを示している。

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それほど多くはない<sup>4-6</sup>。FeO ラジカルは slow flow 中で光解離により生成し LIF で検出することにより、NO<sub>2</sub>、O<sub>3</sub>、O<sub>2</sub>、CO<sub>2</sub>、H<sub>2</sub>O との反応速度定数が報告された<sup>4,5</sup>。TiO ラジカルは、fast flow 中でレーザー蒸発法により生成し LIF で検出することにより NO との反応速度定数が報告された<sup>6</sup>。我々は、3d 遷移金属原子に O 原子を付加することによる電子軌道対称性の低下と電子配置の変化が、反応速度定数に対してどのような効果を持つかを見るために、一連の 3d 遷移金属一酸化物ラジカルの反応速度定数についての研究を行ってきており、TiO ラジカルと O<sub>2</sub> の反応については、当研究室において本研究と同様な方法により測定し 2008 年に報告した<sup>7</sup>。

本研究で対象とする VO ラジカルについては、Ar をバッファースガスとした slow flow 中で VOCl<sub>3</sub> を光解離して VO を生成し LIF で検出することにより、O<sub>2</sub>、NO、CO<sub>2</sub> との反応速度定数が報告された<sup>8</sup>。V (X<sup>4</sup>Σ<sup>-</sup>) と O<sub>2</sub> では、室温において全圧 10 Torr、20 Torr、100 Torr でそれぞれ  $(10 \pm 2) \times 10^{-12} \text{ cm}^3\text{s}^{-1}$ 、 $(10 \pm 2) \times 10^{-12} \text{ cm}^3\text{s}^{-1}$ 、 $(12 \pm 2) \times 10^{-12} \text{ cm}^3\text{s}^{-1}$  である<sup>8</sup>。この結果から全圧依存性がないと結論された<sup>8</sup>が、すでに高圧限界に達している可能性が否定できないとして、当研究室において全圧 1 Torr 以下での反応速度定数を測定し、全圧依存性があることを報告した<sup>9</sup>。本研究はその続報であり、全圧 5 Torr までの測定結果を報告するものである。

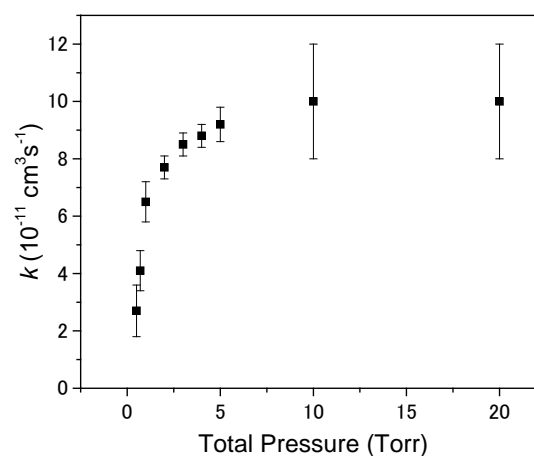
## [実験]

円盤状の  $V_2O_5$  固体を回転させながら、Nd:YAG レーザーの基本波をレンズで集光して照射し、VO ラジカルを生成した。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、既知の 574 nm 付近の吸収スペクトルを観測した。色素には rhodamine 6G を用いた。バッファーガスは Ar である。全圧測定にバロトロンを用い、流量はマスフローメーターで測定した。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、VO ラジカルと  $O_2$  との反応速度定数を決定した。

## [結果]

反応速度定数の決定に用いた VO ラジカルの遷移は、 $C^4\Sigma^- - X^4\Sigma^-(0-0)$  である<sup>10</sup>。反応速度定数を決定する方法は以前<sup>7</sup>と同様である。吸収ピーク波長とベースラインでのトータルキャビティロス ( $\Delta I$ ) をラジカルの吸収量とした。吸収量時間変化の減衰部分は単一指数関数で減少するので、対数値を取ると直線的減衰となる。その傾きから擬一次反応速度定数を決定した。複数回の実験から決定された反応速度定数を McClean らの値とともに表にまとめ、図に示した。基底状態の VO ラジカルと  $O_2$  との反応速度定数には全圧依存性があることが明確になり、同時に McClean らが報告した値が高圧限界であることが示唆された。

Total Pressure (Torr)	$k \pm \sigma$ ( $10^{-11} \text{cm}^3 \text{s}^{-1}$ )	Reference
0.5	$2.7 \pm 0.9$	9
0.7	$4.1 \pm 0.7$	
1	$6.5 \pm 0.7$	
2	$7.7 \pm 0.4$	This Work
3	$8.5 \pm 0.4$	
4	$8.8 \pm 0.4$	
5	$9.2 \pm 0.6$	
10	$10 \pm 2$	8
20	$10 \pm 2$	



## [参考文献]

1. D.Ritter, J.J.Caroll, and J.C.Weisshaar, *J.Phys.Chem.*, **96**, 10636(1992).
2. D.Ritter and J.C.Weisshaar, *J.Phys.Chem.*, **94**, 4907(1990).
3. R.E.McClean and L.Pasternack, *J.Phys.Chem.*, **96**, 9828(1992).
4. J.M.Plane and R.J.Rollason, *Phys.Chem.Chem.Phys.*, **1**, 1843(1999).
5. J.M.Plane and R.J.Rollason, *Phys.Chem.Chem.Phys.*, **2**, 2335(2000).
6. D.Ritter and J.C.Weisshaar, *J.Phys.Chem.*, **93**, 1576(1989).
7. Y.Higuchi, Y.Fukuda, Y.Fujita, N.Yamakita, and T.Imajo, *Chem.Phys.Lett.*, **452**, 245 (2008).
8. R.E.McClean and L.Pasternack, *Chem.Phys.Lett.*, **215**, 209(1993).
9. 松本、金子、前田、山北、今城、第 6 回分子科学討論会 3P010(2012).
10. A.S-C.Cheung, R.C.Hansen and A.J.Merer, *J.Mol.Spectrosc.*, **91**, 165(1982).