

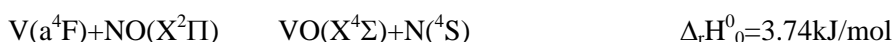
2P166 交差分子線 - レーザー誘起ケイ光法による遷移金属原子反応ダイナミクスの解明：V+NO→VO+N

(兵庫県立大院物質) 石田 雅幸, 山城 亮, 松本 剛昭, 本間 健二

Reaction Dynamics of Transition-Metal Atoms Studied by the Crossed Beam-Laser

Induced Fluorescence Technique :V+NO VO+N

【序】遷移金属は均一系・不均一系の触媒として用いられており、気相原子の反応はそのような触媒反応の基礎的な情報を与えるものといえる。また、遷移金属原子は低いエネルギー領域に複数の電子状態が存在しているため、反応動力学にとっても電子配置 - 電子状態と反応性を解明する上で興味ある対象である。周期表左側にある Sc, Ti, V などと OX との間の酸化反応については、反応速度論的な研究が行われ2つの反応機構、(1)酸素原子の直接引き抜き機構(2)金属原子から OX への電荷移動によって引き起こされる反応機構が提案されているが、どちらが重要であるかは反応速度論的な観測では結論を下すことが難しい。本研究では、下に示した V 原子と NO 分子の反応を交差分子線 - レーザー誘起ケイ光法によって観測し、生成物 VO の振動・回転状態分布を決定することによって、反応機構の解明を目指した。



【実験】実験は交差分子線装置を用いて行った。V 原子は、Nd:YAG レーザーの4倍波(266nm)によるレーザー蒸発によって生成し、パルスノズルから噴出したキャリアガスによって冷却され、スキマーで原子線として反応室に導入された。NO は純粋なサンプルをパルスノズル - スキマーによって分子線とし、反応室内で V 原子ビームと交差衝突させた。交差領域へ YAG レーザー励起 Ti:S レーザー(730-750nm)を照射し、VO(B⁴Π-X⁴Σ)遷移を用いたレーザー誘起ケイ光を観測した。観測には散乱光を除くために励起にΔv=1 の sequence を用いΔv=0 sequence のケイ光を 800nm を中心波長とする干渉フィルターで観測した。V 原子のキャリアガスとしては N₂、Ar を用いた。それぞれの V 原子線の速度・衝突エネルギーを右の表に示す。

	速度(m/s)	衝突エネルギー(kJ/mol)
V/Ar	850 ± 75	13.3 ± 1.3
V/N ₂	1020 ± 35	16.3 ± 0.7

【結果と考察】反応化学種の同定：V

原子の基底状態は V(a⁴F)であるが、約 2000cm⁻¹ 上に準安定励起状態 V(a⁶D)が存在する。レーザー蒸発ではこの両者が生成していると考えられる。この励起状態は NO との反応では基底状態に比べて約 10 倍大きな反応速度定数を持っているため、生成した VO が果たしてどちらの反応によるものかを見極める必要がある。V(a⁶D)は NH₃ によって比較的効率よく失活することがわかっているので、NH₃ を N₂ に混合したキャリアガスを用いて観測を行い、ほぼ同じ衝突エネルギーとなる N₂ キャリアーの結果と比較した。V 原子のレーザー誘起ケイ光スペクトルを図 1 に示すが、NH₃/N₂ では*印で示した V(a⁶D)に起因するピークが消失し、ほぼ純粋な V(a⁴F)のビームとなっていることがわかる。反応によって生成した VO の LIF スペクトルは NH₃/N₂ の場合と N₂ キャリアーでほとんど強度・形に差は見られず、今回の実験では V(a⁶D)の寄与は無視できると結論した。また、NO はクラスターを作りやすい分子であり、我々のビーム中にもクラスターが存在していると考えられる。反応生成物 VO の強度を NO のノ

ズル圧力に対して測定するとほぼ1次の関係が得られ、本研究の実験条件ではNOクラスター特に二量体の寄与は無視できると結論した。

VOの回転状態分布：

観測されたVOのLIFスペクトルを図2に示す。この衝突エネルギーでは $v=1$ はほとんど生成しない。VO($B^4\Pi-X^4\Sigma$)遷移はVO($B^4\Pi$)がHund's

case(a)の場合 48-branch

があるが、回転状態の分布を決定するためには最も短波長に現れるVO($B^4\Pi_{5/2}-X^4\Sigma$)とVO($B^4\Pi_{3/2}-X^4\Sigma$)を用いた。スペクトルから明らかなように、一つ一つの回転線は分離されていないため、既にわかっている分光定数を用いてスペクトルをシミュレートし、回転状態の分布を決定した。

図2に示したのは反応の過剰エネルギーが内部自由度に統計的に分配したとした場合のスペクトルである。実験で得られたスペクトルを良く再現していると考えられる。V-NOの反応性ポテンシャル面はまだ計算されたものはないが、両者の相互作用ポテンシャルはV-N-Oの直線型の安定構造があることが示唆されている。また、Sc、Ti+NOの反応性のポテンシャル面の理論計算によると、イオン性の安定な反応中間体を経て進む反応経路が示唆されている。我々の実験結果から、Vも安定な中間体を経ていると結論される。この安定な中間体は V^+-NO^- の性格を強く持っており、反応は covalent - ionic ポテンシャル面の交差で起こっていると考えられる。

