

レーザー蒸発法とキャビティリングダウン分光法による VO ラジカルと O₂, C₂H₄ 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 O₂, C₂H₄ using laser ablation
and cavity ringdown spectroscopic detection.

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

Reaction of ground state VO radical with molecular oxygen in Ar buffer gas has been investigated. Total pressure dependence shows that the reaction is a termolecular association reaction in which VO₃ complex is formed. Theoretical prediction of reaction heats of V, VO + O₂ are discussed. Also reactions of VO radical with hydrocarbons such as C₂H₄ or C₃H₆ have been investigated.

【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^{1,2}。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^{3,4}。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⁵。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また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⁶、また当研究室で0.5 Torrにおいて(2.7±0.9)×10⁻¹¹ cm³s⁻¹、0.7 Torrにおいて(4.0±0.7)×10⁻¹¹ cm³s⁻¹、1.0 Torrにおいて(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。そこで今回は会合体VO₃の構造ならびに反応熱の理論予測をGaussian09を用いて行った。さらに、VOラジカルとC₂H₄、C₃H₆等の炭化水素との反応性について検討した。

【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。バッファーにArを用い、全圧をバルブトロン、流量をマスフローメーターで測定した。

【結果】

表 1 : V, VO と O₂ の反応における反応熱(kJ/mol)

Reaction	uhf/lanl2dz	b3lyp/lanl2dz
V + O ₂ → VO + O	-184	-199
V + O ₂ → VO ₂	-213	-679
VO + O ₂ → VO ₂ + O	-70	-83
VO + O ₂ → VO ₃	-169	-423

V 原子と O₂、VO ラジカルと O₂ の反応についてそれぞれ Gaussian09 を用いて反応熱の計算を行った。UHF 法と B3LYP 法で基底関数 lanl2dz を用いた結果を表 1 に示す。

V 原子と O₂ の反応では 2 分子反応が起こることが報告されており²、会合反応の活性化エネルギーは高いと考えられる。また、VO ラジカルと O₂ の反応についてはどちらも発熱反応と予測されたが、実験より会合反応が起きていることが示唆された。今回の理論計算には発熱反応であるか吸熱反応であるかを判断する精度は無いと考えられるが、今回の実験から、酸素を付加することで会合反応の活性化エネルギーが低下することが分かった。

VO ラジカルと C₂H₄ については反応が起こらないことが分かった。全圧 0.5 Torr における C₃H₆ との反応速度定数は $2.6 \times 10^{-11} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$ と決定した。

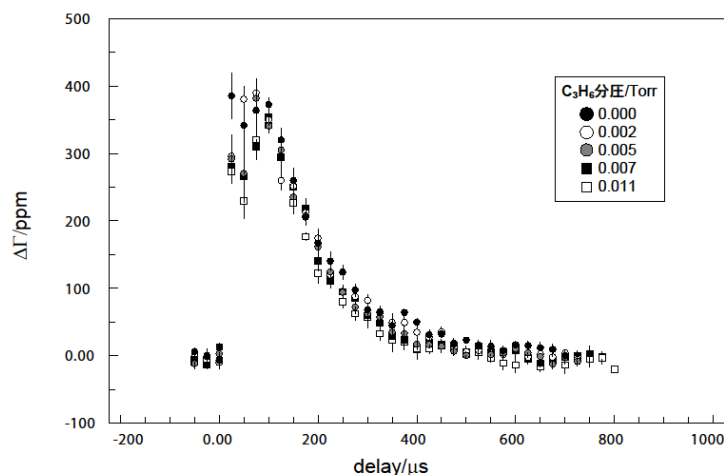


図 1. VO と C₂H₄ における吸収量の時間変化のプロット

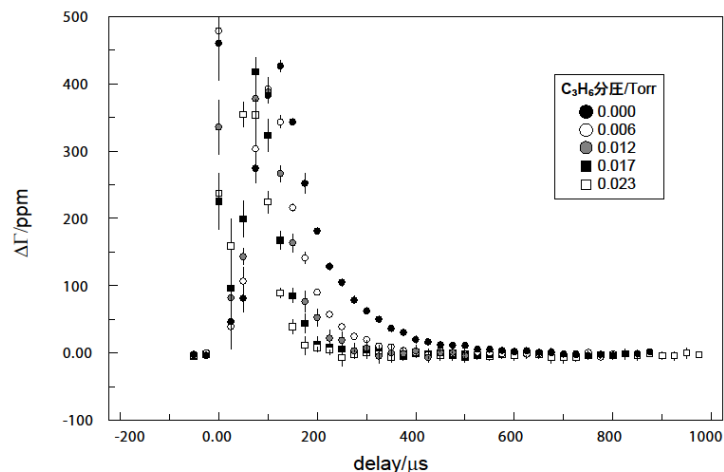


図 2. VO と C₃H₆ における吸収量の時間変化のプロット

【文献】

1. D.Ritter, John J. Carroll, and James C. Weisshaar, J.P.C.,96, 10636(1992)
2. D.Ritter, James C. Weisshaar, J.P.C.,94, 4907-4913(1990)
3. R.J Rollason, J.M.C Plane P.C.C.P.,1,1843-1849(1999)
4. R.J Rollason, J.M.C Plane P.C.C.P.,2,2335-2343(2000)
5. Y.Higuchi, Y.Fukuda, Y.Fujita, N.Yamakita, and T.Imajo, Chem.Phys.Lett., 452, 245(2008)
6. R.E.McClean and L.Pasternack, C.P.L.,215,209(1993)
7. 松本、金子、前田、山北、今城 分子科学討論会(2012)