

## 1P016

### ScO ラジカルと O<sub>2</sub>、C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>、C<sub>2</sub>H<sub>4</sub> との反応速度定数の決定

(日女大理) ○山北奈美、北島万里帆、今城尚志

### Kinetics of the reaction of ScO radicals with O<sub>2</sub>, C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>

(Japan Women's Univ.) ○Nami Yamakita, Mariho Kitajima, 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>4s<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、Sc (<sup>2</sup>D) (電子配置 : 3d<sup>1</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  $(5.9 \pm 0.3) \times 10^{-12} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$  と  $(4.9 \pm 0.5) \times 10^{-12} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$  である<sup>2</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산화物ラジカルの反応速度定数についての研究を行ってきた。TiO ラジカルと O<sub>2</sub> との反応については、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>3</sup>。また 2010 年には、全圧 0.5 Torr と 2 Torr での ScO ラジカルと O<sub>2</sub>、C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>、C<sub>2</sub>H<sub>4</sub> との反応速度定数を報告した<sup>4</sup>。O<sub>2</sub> では 0.5 Torr よりも 2 Torr で反応速度定数が大きくなる全圧依存性が見られたので反応機構は会合反応であると考えた<sup>4</sup>。一方、C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>、C<sub>2</sub>H<sub>4</sub> では 0.5 Torr と 2 Torr で反応速度定数が変わらなかったため、O<sub>2</sub> 引き抜き反応などの反応機構を仮定したが、第一原理分子軌道法の計算を用いた反応熱予測では、会合反応だけが発熱反応となり、実験結果をうまく説明できなかつた<sup>4</sup>。過去の測定では、十分に衝突緩和が進行していなかつたために 2 Torr での反応速度定数が小さく見積もられた可能性がある。この点に注意し、5 Torr までの測定を行った。

#### [実験]

円盤状の酸化スカンジウム (Sc<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) 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、レーザー蒸発させることにより ScO 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 603.6 nm 付近の吸収スペクトルを観測した。色素には rhodamine B を用いた。バッファーガスは Ar である。全圧測定にバラストロンを用い、流量はマスフローメーターで測定した。測定は全圧を 0.5 – 5 Torr の間で変化さ

せて行った。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、ScO ラジカルと O<sub>2</sub>、C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>、C<sub>2</sub>H<sub>4</sub> との反応速度定数を決定した。

## 【結果と考察】

反応速度定数の決定に用いた ScO ラジカルの遷移は、A<sup>2</sup>Π-X<sup>2</sup>Σ<sup>+</sup>(0-0)である<sup>5</sup>。反応速度定数を決定する方法は以前<sup>3</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の差 (ΔΓ) 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。反応物の分圧を変え、複数回の実験から決定された O<sub>2</sub> との反応速度定数を表 1 にまとめた。基底状態の ScO ラジカルと O<sub>2</sub> との反応速度定数に全圧依存性があることは 2010 年に報告したが、今回は測定する圧力領域を 5 Torr まで上げることに成功した。図 1、2 に全圧 5 Torr での結果を示す。

ScO ラジカルと C<sub>3</sub>H<sub>6</sub> との反応速度定数については、2010 年には全圧 0.5 Torr で  $(1.20 \pm 0.18) \times 10^{-12} \text{ cm}^3\text{s}^{-1}$  と報告したが、今回再解析を行い  $(1.1 \pm 0.3) \times 10^{-12} \text{ cm}^3\text{s}^{-1}$  とした。4 Torr では暫定的に  $3.3 \times 10^{-12} \text{ cm}^3\text{s}^{-1}$  という値が得られている。全圧依存性がありそうだが、今後 5 Torr の結果も含めてデータの精度を高めていく予定である。また、反応機構についても検討を行う。

表 1: ScO ラジカルと O<sub>2</sub> との反応速度定数

Total pressure (Torr)	$k \pm 2\sigma$ ( $10^{-12} \text{ cm}^3\text{s}^{-1}$ )
0.5	$3.5 \pm 0.4$
1.0	$6.2 \pm 1.2$
2.0	$7.7 \pm 0.6$
3.0	$9.5 \pm 0.8$
4.0	$13.7 \pm 1.2$
5.0	$15.8 \pm 1.8$

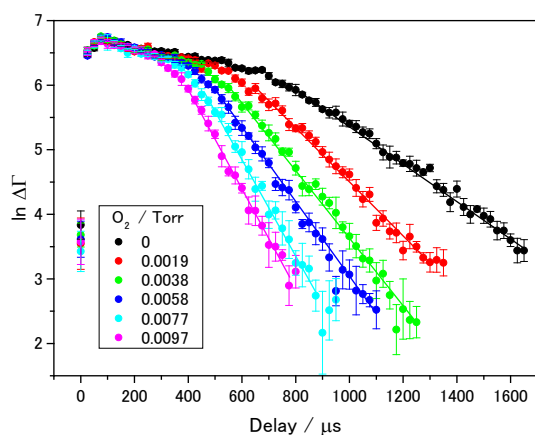


図 1: ScO ラジカルの吸収量時間変化

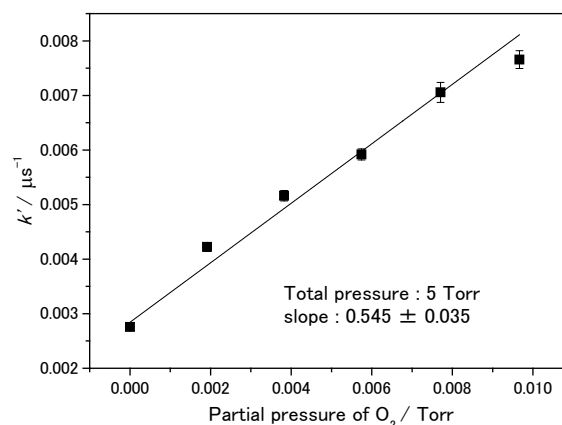


図 2: 反応速度定数

## 【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. Y.Higuchi, Y.Fukuda, Y.Fujita, N.Yamakita, and T.Imajo, *Chem.Phys.Lett.*, **452**, 245 (2008).
4. 山北、荒木、井筒、今城、第 4 回分子科学討論会 1P003(2010).
5. R.Stringat, C.Athenour and J.L.Femenias, *Can.J.Phys.*, **50**, 395(1972).