

1P003

ScO ラジカルと酸素、炭化水素との反応速度定数の決定

(日女大理) 山北奈美、荒木美鈴、井筒和野子、今城尚志

[序]

遷移金属原子は生体内および触媒過程などで重要であり、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。最近、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¹、基底状態において $3d^{n-2}4s^2$ 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ということが明らかになった。それらの遷移金属の中では、電子配置 $3d^14s^2$ を持つ Sc 原子は比較的活性である。我々は、遷移金属原子に O 原子を付加した場合の反応速度定数の変化の傾向を見るために、遷移金属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た。

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²⁻⁵。FeO ラジカルは、比較的遅い flow の中で光解離により生成して 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}。同様の手法により、VO ラジカルの 2 分子反応速度定数が測定された⁴。TiO ラジカルは、fast flow 中でレーザー蒸発法により生成して LIF で検出し、NO との反応速度定数が報告された⁵。TiO ラジカルと O_2 の反応については、当研究室で測定し報告した⁶。本研究では、Ar バッファー下で、Sc の酸化物 (Sc_2O_3) 固体をレーザー蒸発して得られた ScO ラジカルの反応速度定数について報告する。なお最近、本研究室において Ar バッファー (2 Torr) 下で ScO ラジカルと O_2 との反応速度定数を $(6.89 \pm 0.22) \times 10^{-12} \text{ cm}^3\text{s}^{-1}$ と決定し、全圧依存性を示すことを報告した⁷。既報の基底状態の Sc(²D)原子と O_2 との反応速度定数は $(5.9 \pm 0.3) \times 10^{-12} \text{ cm}^3\text{s}^{-1}$ で、全圧依存性は示さず⁸、O 原子付加により会合反応のチャンネルが開かれたことを示唆している。

[実験]

円盤状の Sc_2O_3 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、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 604 nm 付近の吸収スペクトルを観測した。色素は Rhodamine B を用いた。全圧測定にはバロトロンを用い、流量はマスフローメーターで測定した。本研究では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 ScO ラジカルの遷移は、 $A^2\Pi - X^2\Sigma^+$ (0-0) (603.6 nm) である⁹。反応速度定数を決定する方法は以前⁶と同様である。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 (ΔI) をラジカルの吸収量とした。図 1 は Ar バッファー (0.5 Torr) 下で反応物 C_2H_4 を加えた時の ScO ラジカルの吸収量の対数値を、レーザー蒸発と検出の時

間差に対してプロットしたものである。C₂H₄の分圧を図中に示した。吸収量時間変化の減衰部分は単一指数関数で減少し、その傾きから擬一次反応速度定数を決定した。図2に、全圧0.5 Torrと2 Torrでの測定結果を示す。横軸はC₂H₄の分圧を示し、最大で全圧の1割程度の反応物を入れるようにした。複数回の実験から決定された反応速度定数は、0.5 Torrで $(4.58 \pm 0.12) \times 10^{-13} \text{ cm}^3\text{s}^{-1}$ 、2 Torrで $(4.66 \pm 0.41) \times 10^{-13} \text{ cm}^3\text{s}^{-1}$ となった。

これまでに、基底状態のSc(²D)原子とC₂H₄は全圧0.8 Torr (He)で反応しないことが報告されている¹。バッファーガスにArとHeの違いはあるが、Sc原子にO原子を付加させることでC₂H₄と反応するようになったと考えられる。この結果は、O₂との反応速度定数がSc原子よりもScOラジカルのほうが大きくなる傾向と一致する⁷。また、全圧を0.5 Torrと2 Torrとして実験した結果から得られた反応速度定数は誤差範囲内で一致するので、ScOラジカルとC₂H₄との反応では全圧依存性は見られないと考えられる。ScOラジカルとO₂との反応は全圧依存性から会合反応が起こると考えられている⁷が、C₂H₄との反応では反応機構が違うことを示唆する。

討論会では、ScOラジカルとC₃H₆や二重結合を持たない炭化水素化合物(CH₄、C₂H₆、C₃H₈)との反応速度定数およびその全圧依存性についても報告する予定である。

[参考文献]

1. D.Ritter J.J.Caroll, and J.C.Weisshaar, *J.Phys.Chem.*, **96**, 10636(1992).
2. J.M.Plane and R.J.Rollason, *Phys.Chem.Chem.Phys.*, **1**, 1843(1999).
3. J.M.Plane and R.J.Rollason, *Phys.Chem.Chem.Phys.*, **2**, 2335(2000).
4. R.E.McClean and L.Pasternack, *Chem.Phys.Lett.*, **215**, 209(1993).
5. D.Ritter and J.C.Weisshaar, *J.Phys.Chem.*, **93**, 1576(1989).
6. Y.Higuchi, Y.Fukuda, Y.Fujita, N.Yamakita, and T.Imajo, *Chem.Phys.Lett.*, **452**, 245 (2008).
7. 今城、荒木、井筒、山北、第26回化学反応討論会、1P12(2010).
8. D.Ritter and J.C.Weisshaar, *J.Phys.Chem.*, **94**, 4907(1990).
9. R.Stringat, C.Athenour and J.L.Femenias, *Can.J.Phys.*, **50**, 395(1970).

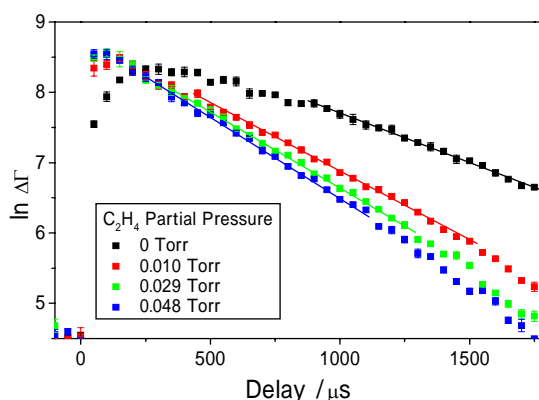


図1: 吸収量対数値の時間変化

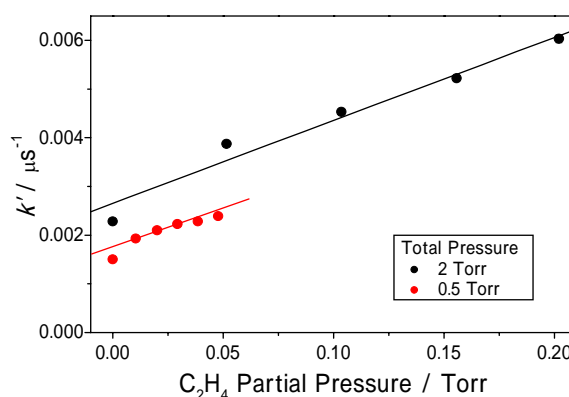


図2: 反応速度定数の決定