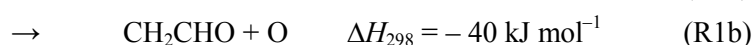


反応 $C_2H_3 + O_2$ における振動励起 HCO ラジカルの生成(東大院・工¹, 産総研・安全科学²) 松木 亮^{1,2}, 三好 明¹Formation of vibrationally excited HCO radicals from the $C_2H_3 + O_2$ reaction(Univ. of Tokyo¹, AIST²) Akira Matsugi^{1,2}, Akira Miyoshi¹

【序】ビニル(C_2H_3)ラジカルの酸素分子との反応(R1)は、炭化水素の燃焼において基礎となる反応の一つである。その反応速度や反応機構に関しては多くの研究が行われており、高圧極限速度定数については値は確立している[1,2]。Mebel らの RRKM 計算[3]によると、以下の3つの経路が支配的である



これらの内、ビニルペルオキシ($C_2H_3O_2$)ラジカルへの安定化反応(R1c)は低温高圧条件下でのみ進行するため、一般的な燃焼条件においては(R1a)および(R1b)が競合して進行すると予測されている。いくつかの生成物は実験的に確認されているが、定量的に反応分岐比を測定した例はビノキシ(CH_2CHO)ラジカル(R1b)の収率[室温、10–200Torr において $\phi(CH_2CHO) = 0.14\text{--}0.21$] [2]のみである。本研究では、 $C_2H_3 + O_2$ の反応機構に関するより詳細な検討を行うため、フォルミル(HCO)ラジカルの生成(R1a)を観測し、反応機構を解析した。

【実験】実験では、酸素存在下でメチルビニルケトン等のラジカル前駆体を光分解(ArF laser, 193 nm)することによって C_2H_3 を生成し、 C_2H_3 および HCO はキャビティーリングダウン吸収分光法によって検出した。 C_2H_3 は $\tilde{A} \leftarrow \tilde{X}$ 遷移の 404.0 nm における吸収を、HCO は $\tilde{A} (0,9,0) \leftarrow \tilde{X} (0,0,0)$ 遷移の 615.6nm における P(8)回転線を用いて観測した。実験は 295 K、1–100 Torr (He or N_2) で行った。

【結果と考察】Fig. 1 に、観測された C_2H_3 と HCO の濃度プロファイルの例を示す。 C_2H_3 は O_2 との反応によって減衰し、HCO は R1a による生成と、反応 $HCO + O_2 \rightarrow HO_2 + CO$ (R2) による減衰が進行している。逐次反応速度式を用いた擬一次解析によって、 $C_2H_3 + O_2$ における HCO の収率を $\phi(HCO) = 0.222 \pm 0.066$ と求めた。前述のとおり、R1 は R1a 及び R1b が支配的な経路であると考えられるが、報告されている $\phi(CH_2CHO) (= 0.14\text{--}0.21)$ [2] と本研究の結果を総合すると、これらの経路への反応分岐比の和は約 0.4 となり、期待される値(~ 1)を大きく下回っている。

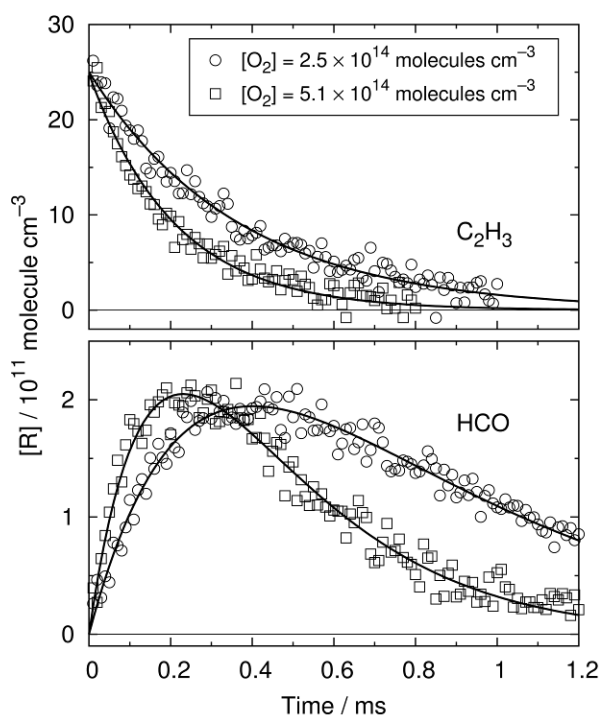


Fig. 1. C_2H_3 ラジカルと HCO ラジカルの濃度プロファイル(全圧 20 Torr)

収率の過小評価の原因として、生成した HCO の直接解離が挙げられる。HCO が生成する経路の発熱量は 371 kJ mol^{-1} と大きく、束縛エネルギーの弱い HCO は、その活性化状態から直接 $\text{H} + \text{CO}$ へと解離し得る。この仮説を検証するために、 $\text{C}_2\text{H}_3 + \text{O}_2$ について RRKM 理論に基づくマスター方程式解析を行ったところ、生成物 $\text{CH}_2\text{O} + \text{HCO}$ に対して統計的なエネルギー分配を

仮定した場合、生成する HCO の約 70% は結合解離エネルギーよりも高い準位に生成することが明らかになった。また、束縛準位の HCO に関してもそのほとんどが振動励起状態にあることが示唆された。非束縛の HCO がすべて解離するとすれば、期待される HCO の収率は 0.22 となり、上記実験結果と一致する。

この結果をさらに検証するため、振動励起 HCO の検出を試みた。Fig. 2 に $\text{C}_2\text{H}_3 + \text{O}_2$ によって生成させた HCO の、全圧 20 Torr (A) 及び 1 Torr (B) での吸収スペクトルを示す。低圧条件下では長波長側に HCO(0,0,1) [4] に由来する新たな吸収帯が出現した。これらの吸収帯を用いて HCO(0,0,0) 及び HCO(0,0,1) の濃度プロファイルを測定した結果を Fig. 3 に示す。図中の線は、振動励起 HCO を含めた反応モデルによるシミュレーション結果である。シミュレーションは実験を良く再現しており、上記解析結果を裏付けるものであった。

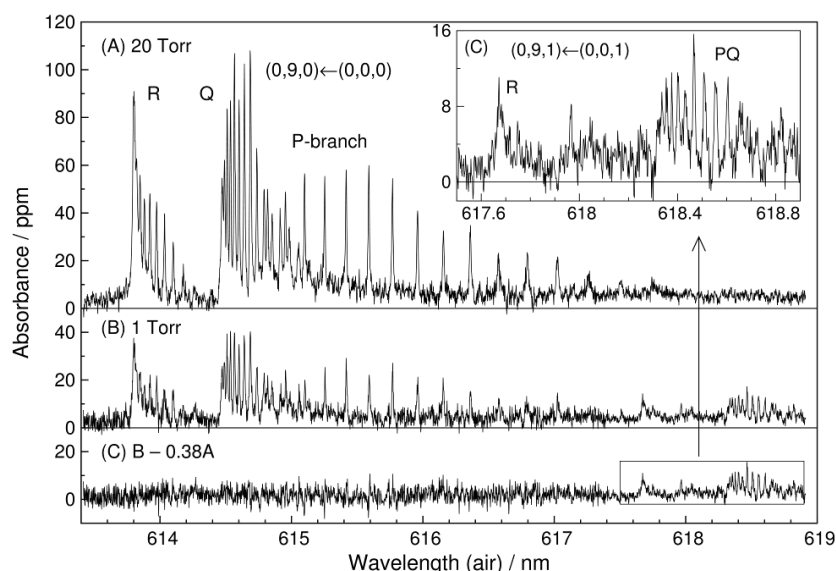


Fig. 2. 反応 $\text{C}_2\text{H}_3 + \text{O}_2$ で生成した HCO ラジカルの吸収スペクトル: (A) 全圧 20 Torr; (B) 全圧 1 Torr; (C) 差分スペクトル

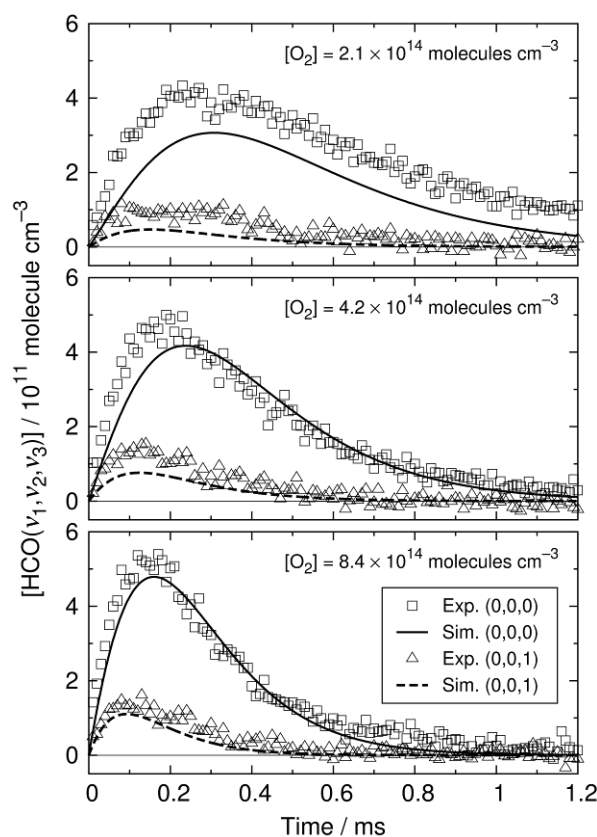


Fig. 3. 反応 $\text{C}_2\text{H}_3 + \text{O}_2$ で生成した HCO(0,0,0) と HCO(0,0,1) の濃度プロファイル (全圧 1 Torr)

- [1] V. D. Knyazev and I. R. Slagle, *J. Phys. Chem.* 99 (1995) 2247.
- [2] T. Oguchi et al. *Chem. Phys. Lett.* 472(2009) 181.
- [3] A. M. Mebel et al. *J. Am. Chem. Soc.* 118(1996) 9759.
- [4] J. P. Reilly et al., *J. Chem. Phys.* 69 (1978) 4381.