

ScO, VO ラジカルと酸素の反応速度定数

日本女子大学理学部

今城 尚志, 大坪 紋子, 山北奈美

Rate constants of ScO, VO radical with O₂ molecule

(Japan Women's Univ.)

Takashi Imajo, Ayako Otsubo, Nami Yamakita

基底状態の Sc 原子の電子配置は $3d^1 4s^2$ であり, これまでに酸素との気相における反応速度定数が測定されている¹. 測定された反応速度定数は He バッファの全圧を 0.4, 0.8 Torr と変化させても変わらず, 酸素原子引き抜き反応が起きることを示した. ただ, He を第 3 体とする会合反応が起こる可能性は除外されなかった¹. 反応機構として中性のポテンシャル曲面 $Sc+O_2$ から電子移動を起こしたイオン対 $Sc^+O^- + O$ のポテンシャル曲面への乗り移りとしての電子移動機構が提唱された¹. 気相における遷移金属原子の反応は触媒機構の理解との関連において重要であるため, 多くの研究が成されてきた. この中で実験的研究の結果から遷移金属原子の電子配置が反応機構に密接に関連していることが示された². 私たちは遷移金属-酸化物ラジカルと酸素の反応に着目し, それらの気相における反応速度定数の測定を行ってきた. 酸素が結合することにより, 遷移金属原子の軌道が変形し, また電子配置も変化するためである³. ScO ラジカルと酸素との反応速度定数はすでに報告し⁴, Ar バッファ中で全圧を大きくするにつれて反応速度定数が増大することを見出した. これは ScO ラジカルと酸素が会合し ScO₃ ラジカルを生成することを示唆する. ただ, 得られた実験事実は酸素原子引き抜き反応が起こる可能性を除外するものではない.

本研究では反応物である ScO, O₂ と生成物である ScO₂, O, ScO₃ の電子エネルギーを計算し, 酸素原子引き抜き反応と会合反応の反応熱の見積りを行う. また, 遷移状態があるかを探索するため ScO と O₂ のポテンシャルエネルギー曲面の計算を行う.

UHF と DFT 法を用いて反応物と生成物の構造最適化を行った. 基底関数には LANL2DZ を用い, DFT の汎関数に B3LYP を用いた. 反応熱の見積りは生成物の電子エネルギーから反応物の電子エネルギーを引くことで行い, すべての計算は Gaussian09 で行った. LANL2DZ 基底関数は有効内殻ポテンシャルを用いたダブルゼータ型であり金属原子のモデル化に広く用いられている. 3d 電子を持つ遷移金属原子の化合物について DFT 法による生成熱の計算精度は 14 kcal/mol と報告されたが, この報告に Sc は含まれていない⁵. そのため今回は基底関数により大きな基底関数である 6-311+g(d) を酸素原子, Sc 原子には Wachters-Hay 基底に分極関数とディフューズ関数を追加したものをを用い (以後 6-311+g(d) と表記する), 計算方法には CCSD(T) と CASSCF 法を用いて計算結果の確認を行った. Sc と O₂ の反応では Sc から酸素原子に電子が移動するので, アニオンを記述するために LANL2DZ 基底での酸素原子に $\zeta=0.059$ の *p* 型関数を追加し, さらに Sc 原子に $\zeta=0.072$ の *d* 型関数を追加した⁶ 基底 (LANL2DZ+diffuse) を用いた計算も行った. Sc, ScO, ScO₂, OScO₂ について CASSCF 計算の活性空間は 9 電子を 10 軌道に分布させることにより得た. CASSCF による $Sc+O_2 \rightarrow ScO + O$ の反応熱は Sc-O₂ のポテンシャル面で ScO と O の距離を 20 Å としたときのエネルギーから Sc と O₂ の距離を 20 Å としたエネルギーを差し引くことで計算した. ScO+O₂ の CASSCF による反応熱も同様にして計算した. 計算により得られた反応熱を Table 1 に示す.

Table 1. Reaction Heat(kJ/mol) estimation by Gaussian09 of Sc + O₂ and ScO + O₂

	UHF LANL2DZ +diffuse	B3LYP LANL2DZ +diffuse	CCSD(T) 6-311+g(d)	CASSCF 6-311+g(d)	Obs.
Sc + O ₂ → ScO + O	-265	-438	-165	-328	-192±18 (Ref 1)
Sc + O ₂ → ScO ₂	-456	-827	-502	-711	
ScO + O ₂ → ScO ₂ + O	-233	0	105	230	
ScO + O ₂ → OScO ₂	-209	-301	-225	-154	

LANL2DZ+diffuse による反応熱は ScO + O₂ → ScO₂ + O が発熱反応となっている以外は, より高精度な計算である 6-311+g(d) 基底を用いた CCSD(T), CASSCF の結果と定性的に一致した. ScO₂ には C_{2v} 構造と C_s 構造が知られており, C_s 構造がより安定であると報告されたが⁷, Table 2 に示すように,

LANL2DZ+diffuse では二重項が C_s 構造, LANL2DZ では C_{2v} 構造となり, 過去に得られた全電子計算による ScO_2 の電子構造が LANL2DZ 基底では再現されないことがわかった. LANL2DZ+diffuse では C_s 構造が二重項として得られるが, $ScO + O_2 \rightarrow ScO_2 + O$ が発熱反応となるため, LANL2DZ, LANL2DZ+diffuse のいずれも ScO_2 の全電子計算による電子状態をうまく再現できていないと思われる. LANL2DZ は Sc, ScO, OScO₂ について定性的に正しい結果を与える. LANL2DZ が全電子計算による ScO_2 の電子状態を再現しない理由について今後, 検討していくことが必要である. ポテンシャル面の計算結果と VO ラジカルと O_2 の反応についての計算結果は討論会当日に報告する予定である.

Table 2. Energies (in E_h), $\langle^2S\rangle$, geometric parameters (\AA and deg) for Sc, ScO, ScO_2 , and OScO₂.

		UHF	UHF	UHF	UHF	
		LANL2DZ	LANL2DZ+diffuse	6-311+g(d)	aug-cc-pVTZ	
Sc 2D	Energy	-45.9559	-45.9562	-759.7079	-759.7396	
	$\langle^2S\rangle$	0.7608	0.7619	0.7616	0.7620	
ScO $^2\Sigma^+$	Energy	-120.8422	-120.8449	-834.6288	-834.6684	
	$\langle^2S\rangle$	0.7610	0.7617	0.7553	0.7548	
ScO ₂ 2B_2 or $^2A'$	r(Sc-O)	1.6682	1.666	1.6459	1.6485	
	Energy	-195.5605	-195.7215	-909.5133	-909.5623	
	$\langle^2S\rangle$	0.7757	0.7614	0.7592	0.7603	
	r(Sc-O ₁)	1.9081	1.6832	1.6639	1.6684	
	r(Sc-O ₂)	1.9081	2.0138	2.0157	2.0144	
OScO ₂ $^2A'$ nonplaner, C_s	$\theta(O-Sc-O)$	49.5	126.7	128.7	128.3	
	Energy	-270.5098	-270.5158	-984.3500		
	$\langle^2S\rangle$	0.7846	0.7854	0.7808		
	r(O ₁ -Sc)	1.681	1.680	1.665		
	r(Sc-O ₂)	2.167	2.158	2.136		
	r(O ₂ -O ₃)	1.347	1.347	1.283		
	$\theta(O_1-Sc-O_2)$	133.2	133.2	134.6		
			B3LYP	CCSD(T)	CASSCF	
			LANL2DZ+diffuse	6-311+g(d)	6-311+g(d)	Obs.
Sc 2D	Energy	-46.2938	-759.7464	-759.8364		
	$\langle^2S\rangle$	0.750	0.762			
ScO $^2\Sigma^+$	Energy	-121.6934	-834.9158	-834.8050		
	$\langle^2S\rangle$	0.751	0.756			
ScO ₂ $^2A'$	r(Sc-O)	1.679	1.683	1.670	1.6682 ₆	
	Energy	-196.9261	-909.9823	-909.6549	(Ref. 8)	
	$\langle^2S\rangle$	0.770	0.759			
	r(Sc-O ₁)	1.892	1.993	2.049		
	r(Sc-O ₂)	1.722	1.702	1.685		
OScO ₂ $^2A'$ nonplaner, C_s	$\theta(O-Sc-O)$	113.6	124.4	127.2		
	Energy	-272.1254	-985.0463	-984.4695		
	$\langle^2S\rangle$	0.757	0.787			
	r(O ₁ -Sc)	1.696	1.699	1.689		
	r(Sc-O ₂)	2.125	2.184	2.144		
	r(O ₂ -O ₃)	1.399	1.366	1.277		
	$\theta(O_1-Sc-O_2)$	117.4	128.2	130.6		

References

- 1 D.Ritter and J.C.Weisshaar, *J.Phys.Chem.* **94** 4907 (1990)
- 2 K.Honma, *Mol.Sci.* **2** A0025 (2008)
- 3 Y.Higuchi, Y.Fukuda, Y.Fujita, N.Yamakita and T. Imajo *Chem.Phys.Lett.* **452** 245 (2008)
- 4 T.Imajo, M.Araki, W.Izutsu, N.Yamakita, *Symposium on Chemical Kinetics and Dynamics* **1P12** (2010)
- 5 Y.Yang, M.N.Weaver and K.M.Merz, Jr *J.Phys.Chem.* **113** 9843 (2009)
- 6 H.Sakurai and S.Kato, *J.Phys.Chem.* **106** 4350 (2002)
- 7 K.H.Kim, Y.S.Lee, D.Kim, K.S.Kim, *J.Phys.Chem.A* **106** 9600 (2002)
- 8 K.P.Huber and G.Herzberg 'Constants of Diatomic Molecules' Van Nostrand (1978)