

気相における MnO ラジカルと酸素との反応速度測定 2

日女大理¹, お茶大理²今城尚志¹, 甲 千幸¹, 山北奈美¹, 平野恒夫²

Reaction rate constant of the MnO radical with oxygen molecule in gas phase

(Japan Women's Univ.¹, Ochanomizu Univ.²)Takashi Imajo¹, Chiyuki Kabuto¹,Nami Yamakita¹, Tsuneo Hirano²

基底状態の Mn 原子は $3d^5 4s^2$ の電子配置を持ち、電子状態は 6S であり 3d 軌道に 5 個の対電子がある。3d 軌道に電子を持つ遷移金属原子では Cr が 6 個の対電子を持つが、Mn 原子はそれに次いで対電子が多い原子といえる。ただ、気相において Mn 原子の反応はあまり起こらない^{1,2}。プロペン、エテン、プロパン、エタンと反応せず、これは Mn 原子の電子配置が $4s^2$ であり、反応物から見ると Ar の様な閉殻原子に見え、反応性が大きい d 軌道と d 電子を遮蔽するからであると説明された¹。Sc から Cu までの遷移金属原子と酸素との反応では Sc, Ti, V では酸素原子引抜き反応であり、反応速度定数の大きさが電子移動機構で説明された²。Cr から Cu では Mn と Fe が酸素と反応せず、Cr, Ni, Cu は酸素との会合反応を起こすことが報告され、会合反応が起こるには $3d^n 4s^1$ の電子配置が重要であると結論されている³。

これらの研究を受けて Mn 原子とオゾンとの反応が気相において観測され $MnO(A^6\Sigma^+)$ 状態からの化学発光が観測された⁴。オゾンの O-O 結合が酸素分子の結合よりも弱いため反応が起きたと説明されたが、Mn 原子と酸素やプロペンが反応しないことを含め、総合的に Mn 原子の反応について理解されたとはいえないように思われる。遷移金属原子の反応性については原子の電子配置が重要であることが、遷移金属原子の励起状態の反応速度測定により明らかにされたが⁵、私達は遷移金属原子を電子励起することなく、酸素原子を付加することにより電子軌道を変形させ、また電子配置を変えることで反応性に違いが出るのではと考え、遷移金属 1 酸化物ラジカルの反応速度についての測定を行ってきた。MnO ラジカルについては本討論会において報告し、酸素とは反応せずプロペンとは反応することを見出した⁶。酸素原子を付加することで Mn 原子の電子軌道が変形し反応物との活性化エネルギーが低下することを期待したが、プロペンと反応が起こり酸素とは反応しなかった。酸素原子付加により活性化エネルギー低下は起こるが、酸素分子との反応では室温で反応するほどの低下がなかったと解釈できる。

Mn 原子の酸化物 $MnO_x (x=1-3)$ の電子状態と分子構造については、アニオンの光電子分光と量子化学計算による報告が成され、最安定構造は MnO_2 では C_{2v} 対称を持ち 4B_1 が、 MnO_3 は C_{3v} 対称の 2A_1 であるとされた⁷。本報告では Mn 原子または MnO ラジカルと酸素分子との会合反応について反応が C_{2v} 対称を保ちながら進行すると仮定し、活性化エネルギーを第 1 原理計算で見積もることを目的とする。

計算には MOLPRO を用い、基底関数は ANO-RCC QZP(Mn), ANO-RCC QZP+g(O) である。 MnO_2 では full-valence の MCSCF 計算と MR-SDCI 計算を行った。 MnO_3 では full-valence 計算に時間がかかりすぎるので、活性空間を小さくして MCSCF 計算を行った。酸素分子の電子状態は $^3\Sigma_g^-$ であり、Mn 原子が 6S なので、これらに解離する MnO_2 はスピン保存と C_{2v} 対称で考えた軌道対称性から 4B_1 である。それゆえ Mn 原子と酸素分子の会合を記述するポテンシャルエネルギー曲面を 4B_1 として計算した。解離状態の計算を出発点として、Mn 原子と酸素の重心 (X) までの距離を 0.1 \AA ごとに $4 - 0.4 \text{ \AA}$ まで、 O_2 の重心から O 原子までの距離を 0.05 \AA ごとに $0.6 - 1.7 \text{ \AA}$ まで、合計 851 点の計算を行った。計算されたエネルギーから解離状態のエネルギーを差し引き、 kJ mol^{-1} 単位に換算し、3 次元表示と等高線表示を行ったのが図 1 である。Mn 原子に酸素分子が接近するにつれてエネルギーが上昇し、Mn 原子と酸素の重心までの距離 (R1) が 2 \AA 付近を越えると局所安定構造があるが、その先の遷移状態を経て会合体 MnO_2 となることがわかる。

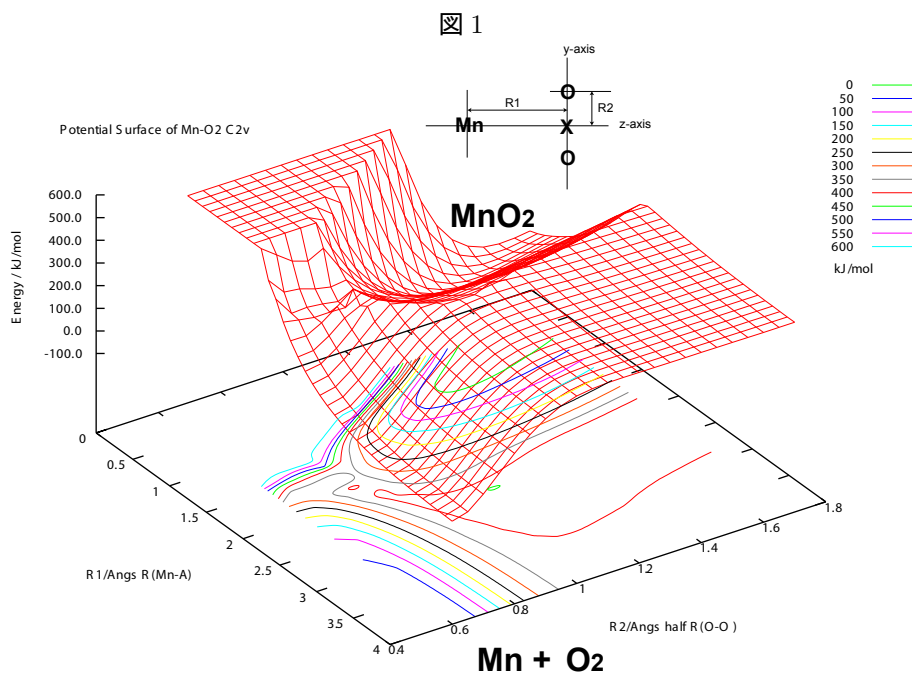
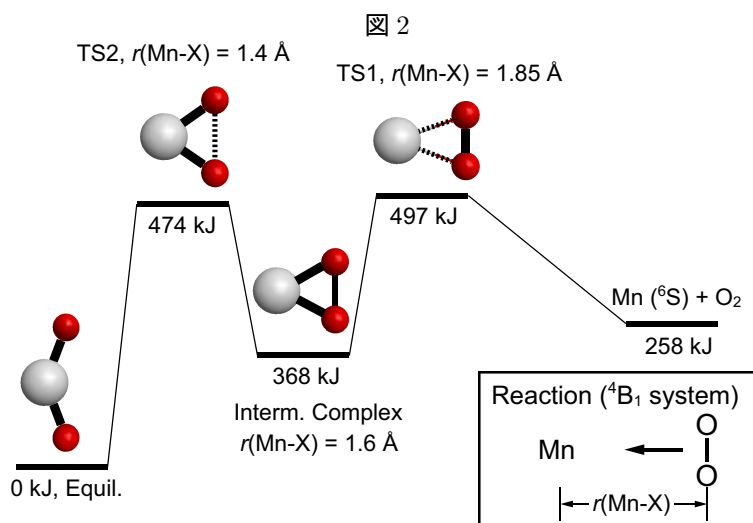


図 2 に MR-SDCI 計算により反応経路をたどった結果を示す。遷移状態 TS1 と解離状態のエネルギー差は 239 kJ mol^{-1} であり、これより活性化エネルギーが 239 kJ mol^{-1} であることがわかった。300 K における平均的な熱エネルギーが 2.49 kJ mol^{-1} であると考えれば、この反応が室温では進行しない大きな活性化エネルギーを持つことがわかる。



OMn-O₂ のポテンシャル曲面については MnO の電子状態が $^6\Sigma^+$ であり C_{2v} では Mn 原子と O₂ の場合と同様に 4B_1 である。この場合には full-valence 計算ができなかったため、OMn + O + O の解離を記述することができないが、反応経路に沿った部分については概ね Mn-O₂ と類似のポテンシャル曲面が得られている (MCSCF)。活性化エネルギーは酸素付加により小さくなっているようであるが、詳細は討論会当日に報告したい。

References

- 1 D.Ritter, J.C. Carroll, and J.C.Weisshaar, *J. Phys. Chem.* **96** 10636 (1992)
- 2 D. Ritter and J. C. Weisshaar, *J. Phys. Chem.* **94** 4907 (1990)
- 3 C.E.Brown, S.A.Mitchell, and P.A.Hackett, *J. Phys. Chem.* **95** 1062 (1991)
- 4 K.M.Green, R.P.Kampf, and J.M.Parson, *J. Chem. Phys.* **112** 1721 (2000)
- 5 K.Honma, *Mol. Sci.* **2** A0025 (2008)
- 6 甲, 山北, 今城 分子科学討論会 2015 4P015
- 7 G.L.Gutsev, B.K.Rao, and P.Jena, *J. Chem. Phys.* **113** 1473 (2000)