

1P013

ScO ラジカルと C₂H₄ との反応速度定数の決定

日女大理

○山北奈美, 佐藤未歩, 毛呂美沙季, 今城尚志

Kinetics of reaction of ScO radicals with C₂H₄

○Nami Yamakita, Miho Sato, Misaki Moro, Takashi Imajo

Department of Chemical and Biological Sciences, Japan Women's University, Japan

【Abstract】

The ScO radical was produced by laser vaporization of Sc₂O₃ solid and detected by cavity ring-down spectroscopy. The difference of total cavity loss $\Delta\Gamma = \Gamma$ (total cavity loss at A–X transition wavelength near 603.6 nm) – Γ_{off} (total cavity at off resonance wavelength), which was proportional to the number density of the ScO, was measured. The intensities of $\Delta\Gamma$ attenuate faster at higher flow rate of C₂H₄. From linear least-squares fits to plots of the logarithmic attenuation of $\Delta\Gamma$, the rate constants for the reaction of ScO with C₂H₄ were determined in Ar buffer gas at room temperature. Obtained rate constants depend on total pressure in the range of 0.5~3 Torr, which suggests association reaction.

【序】

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 3dⁿ-24s² 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[1]。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[1]。Sc (²D_{1/2}) (電子配置 : 3d¹4s²) は、全圧 0.8 Torr の He バッファーガス中で、C₂H₄ とは反応しないが、C₃H₆ とは反応し、その反応速度定数は $(9.5 \pm 1) \times 10^{-12} \text{ cm}^3\text{s}^{-1}$ であると報告されている[1]。また Sc、Ti、V は、それぞれ NO、O₂、N₂O との反応速度定数が報告されている [2]。

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。TiO ラジカルと O₂ 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[3]。また 2010 年には、全圧 0.5 Torr と 2 Torr での ScO ラジカルと O₂、C₃H₆、C₂H₄ との反応速度定数を報告した[4]。C₂H₄ 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、水素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った[4]。過去の測定では、十分に衝突緩和が進行していなかったために 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 3 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_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、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[5]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 – 3 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 C_2H_4 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、 $A^2\Pi-X^2\Sigma^+(0-0)$ である[5]。反応速度定数を決定する方法は以前[3]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 ($\Delta\Gamma$) 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。Fig.1 と 2 に全圧 2 Torr での結果を示す。 C_3H_6 の分圧を変え、複数回の実験から決定された反応速度定数は全圧 0.5 Torr で $(1.31 \pm 0.35) \times 10^{-13} \text{ cm}^3\text{s}^{-1}$ 、1 Torr で $(2.06 \pm 0.24) \times 10^{-13} \text{ cm}^3\text{s}^{-1}$ 、2 Torr で $(2.22 \pm 0.51) \times 10^{-13} \text{ cm}^3\text{s}^{-1}$ 、3 Torr で $(2.06 \pm 0.77) \times 10^{-13} \text{ cm}^3\text{s}^{-1}$ という値が得られている。全圧依存性がありそうだが、2 Torr、3 Torr の誤差が大きいためデータの精度を高める努力をしている。できれば 4 Torr のデータまで揃えたいと考えている。また、反応機構についても検討を行う。

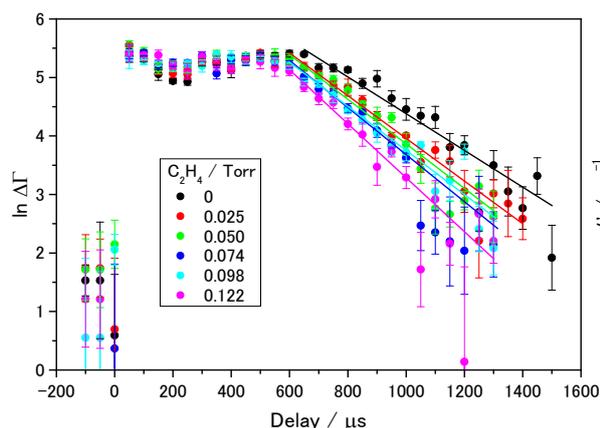


Fig.1. Semi-Logarithmic Plots of $\Delta\Gamma$

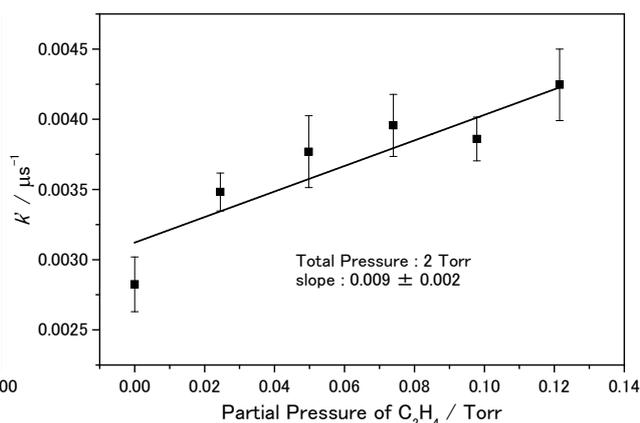


Fig.2. Rate Constant at 2 Torr of Ar

【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).