

気相における ScO ラジカルと酸素との反応速度測定

日女大理¹, お茶大理²今城 尚志¹, 山北奈美¹, 平野恒夫²

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

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

Potential energy surface are calculated for the reactions of $\text{Sc} + \text{O}_2$ and $\text{ScO} + \text{O}_2$. Basis sets used in the calculation are ANO-RCC QZP for scandium atom, and ANO-RCC QZP+g for oxygen atom. For the MCSCF calculation of $\text{Sc} + \text{O}_2$, all possible molecular orbitals originating in 4s and 3d atomic orbitals of Scandium and 2s and 2p atomic orbitals of oxygen atoms are included (full valence). For $\text{ScO} + \text{O}_2$, the lowest three molecular orbitals are forced to closed in order to reduce the active space size. MR-SDCI calculations are performed for reactions of $\text{Sc} + \text{O}_2$ and $\text{ScO} + \text{O}_2$ using same reference space.

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 $\text{Sc} + \text{O}_2$ から電子移動を起こしたイオン対 $\text{Sc}^+ \text{O}^- + \text{O}$ 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からである。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 ScO_3 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。

Sc 原子または ScO ラジカルと酸素との反応熱を量子化学計算により見積もったところ、Sc 原子と酸素との反応では酸素原子引き抜き反応と会合反応 (ScO_2 を生成する) のいずれも発熱反応となり、ScO ラジカルと酸素では会合反応のみが発熱反応となった。⁵ この計算では基底関数と計算方法によりいくらかのばらつきが見られ、LANL2DZ+diffuse による反応熱が $\text{ScO} + \text{O}_2 \rightarrow \text{ScO}_2 + \text{O}$ で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ている。⁶ Sc 原子と酸素との反応に対するポテンシャルエネルギー曲面の計算が C_{2v} 対称を仮定し CASSCF および SDCI により行われ、この反応に対する活性化エネルギーがそれぞれ 29.4 kJ/mol, 31.7 kJ/mol と報告された (ゼロ点振動エネルギー補正を考慮しない値)。⁷ 本研究では反応物である Sc 原子と酸素、ScO ラジカルと酸素の反応についてポテンシャルエネルギー曲面を C_{2v} 対称を仮定して MCSCF および MR-SDCI 計算により計算する。Sc 原子と酸素については既報の結果と比較し、Sc 原子に酸素原子を付加したときにポテンシャル曲面がどのように変化するか、また活性化エネルギーがどう変化するかを明らかにしたい。

本研究において使用した基底関数は Sc 原子に ANO-RCC QZP, 酸素原子に ANO-RCC QZP+g である。計算には Molpro を使用した。MCSCF 計算には Sc 原子の 4s, 3d 軌道, 酸素原子の 2s, 2p 軌道から生成されるすべての分子軌道を活性空間に含めた (Full valence)。ScO と酸素の計算に対して Full valence 計算を試みたが計算時間が現実的な長さにはならず、 C_{2v} において Full valence と同じ数の分子軌道を活性空間に含めるが、エネルギーが低い 3 個の A_1 軌道を closed とすることで活性空間から除外し、活性空間の縮小を行った。図 1 が $\text{Sc} + \text{O}_2$ についての MCSCF によるポテンシャルエネルギー曲面である。 r_1 は Sc 原子と酸素分子の重心 (点 A) との距離、 r_2 は酸素分子の結合距離の半分である。得られたエネルギーに対して 3 次自然スプライン近似による曲面補間を行い、鞍点探索を行うことで遷移状態の位置を $r_1(\text{Sc-A}) = 3.13 \text{ \AA}$, $r_2(\frac{1}{2}\text{O-O}) = 0.605 \text{ \AA}$ と決定した。活性化エネルギーは 24.3 kJ/mol (ゼロ点振動エネルギー補正なしの値) となり、既報の値 29.4 kJ/mol⁷ と近い値が得られた。図 2 では遷移状態付近で Sc 原子の電荷がゼロ

から 1 近くに急激に変化していることが見出され, これは電荷移動機構を支持する挙動となることがわかった. $\text{Sc} + \text{O}_2$ の MR-SDCI による結果ならびに $\text{ScO} + \text{O}_2$ についての計算は現在進行中であり, 結果を討論会当日に報告する予定である.

Fig. 1 Potential energy surface of $\text{Sc} + \text{O}_2$ by MCSCF in C_{2v} symmetry

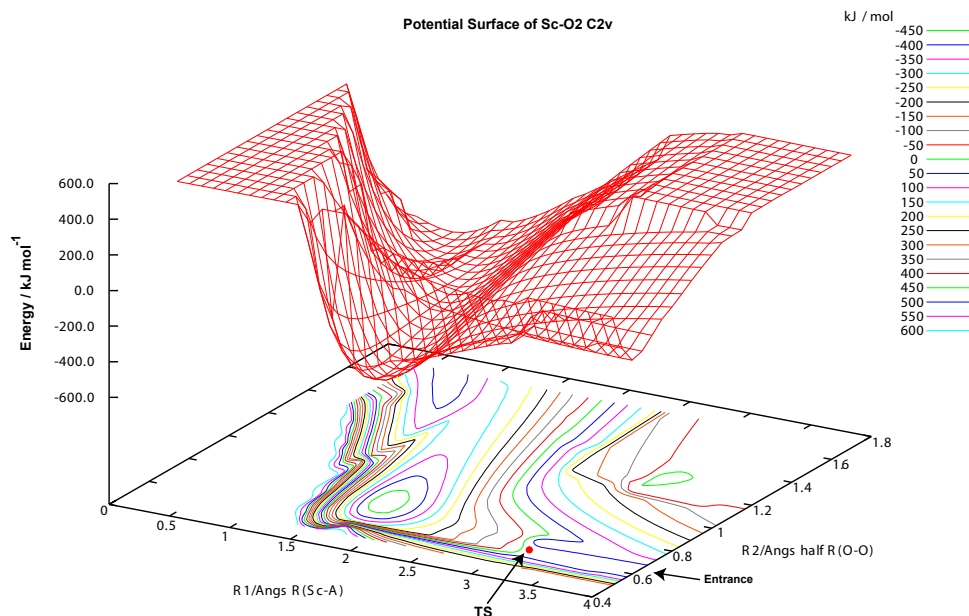
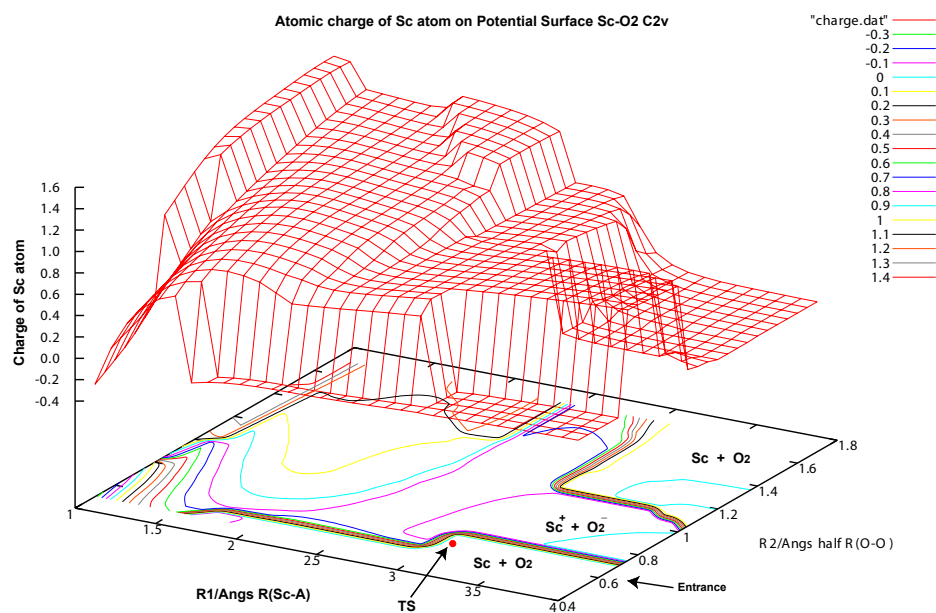


Fig. 2 Charge of scandium atom at nuclear geometries specified by r_1 , r_2 in C_{2v} symmetry



文献

- [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, 化学反応討論会 **1P12** (2010)
- [5] T.Imajo, A.Otsubo, N.Yamakita, 分子科学討論会 **2P021** (2014)
- [6] S.J.Kim and T.D.Crawford, *J. Phys. Chem. A* **108** 3097-3102 (2004)
- [7] K.H.Kim, Y.S.Lee, D.Kim, K.S.Kim, *J.Phys.Chem.A* **106** 9600 (2002)