

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

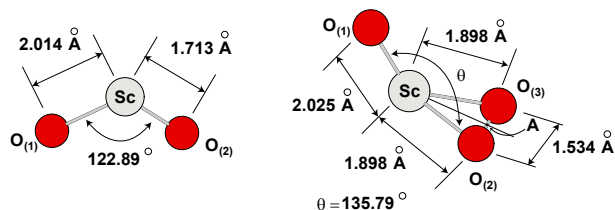
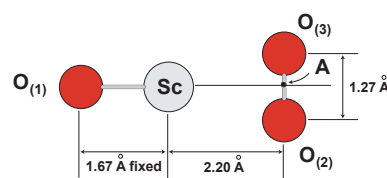
(Japan Women's Univ.¹, Ochanomizu Univ.²) Takashi Imajo¹, Nami Yamakita¹, Tsuneo Hirano²

The potential energy surface of the reaction of ScO and O₂ has been calculated by MCSCF/[ANO-RCC QZ(SC), ANO-RCC QZ+g(O)] with non-plain C_s symmetry. Activation energy is calculated with 30.0 kJ mol⁻¹. We reported the activation energy of the reaction of ScO and O₂ with plain C_{2v} symmetry was 134.8 kJ mol⁻¹. Considering activation energies with plain and non-plain geometry, it is supposed that this reaction might proceed non-plain reaction path. Orbital interaction in the reaction product of OScO₂ with non-plain C_s symmetry has been inspected to elucidate which orbitals are important to stabilize the product. We will present details of the orbital interactions at the conference.

基底状態の Sc 原子の電子配置は 3d¹4s² 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+O₂ 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³. 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, それらが反応にどのような影響を与えるかを見るためである. 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.

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 (ScO₂ 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. 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. 昨年度の本討論会において 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/[ANO-RCC QZ(SC), ANO-RCC QZ+g(O)] および MR-SDCI 計算により計算し, Sc 原子と酸素について既報の結果をほぼ再現できた. ScO ラジカルと酸素の反応では平面上で反応が起こる (C_{2v} 対称を仮定) とすると活性化エネルギーが MCSCF/[ANO-RCC QZ(SC), ANO-RCC QZ+g(O)] で 134.8 kJ mol⁻¹ となり, MR-SDCI でも室温で反応が起きる程度の小さい値とはならなかった⁸. 今回は 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平面からずれた原子配置 (非平面 C_s 対称を仮定) で計算し, 活性化エネルギーが Sc 原子と酸素と同程度の 30.0 kJ mol⁻¹ となったので報告する. また Sc 原子と酸素, ScO ラジカルと酸素が会合するときの軌道相互作用について議論する.

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, 計算方法は既報と同じである⁸. 図 1 に CCSD(T)/[ANO-RCC QZ(SC), ANO-RCC QZ+g(O)] による最適化構造を示し, 図 2 に平面上で ScO と O₂ が会合するときの遷移状態の構造を示す⁸.

図 1 ScO₂ と ScO₃ の最適化構造図 2 OSc-O₂ 生成反応の遷移状態, 平面 (C_{2v})

$r(\text{O}_{(1)}-\text{Sc})=1.97 \text{ \AA}$, $\theta(\text{O}_{(1)}-\text{Sc}-\text{A})=127.8^\circ$ に固定し非平面 C_s 対称で MCSCF/[ANO-RCC QZ(SC), ANO-RCC QZ+g(O)] により得られたポテンシャルエネルギー曲面を図 3 に示す. 等高線に付した数値は kJ mol^{-1} 単位のエネルギーである.

図 3 OSc + O₂ のポテンシャルエネルギー曲面 (非平面 C_s)

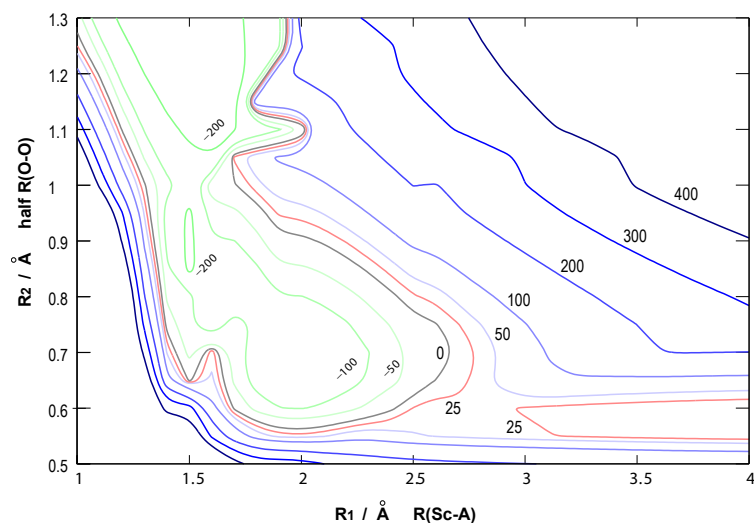
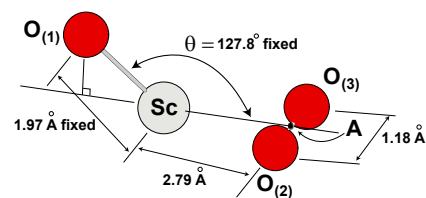


図 4 OSc-O₂ 生成反応の遷移状態, (非平面 C_s)



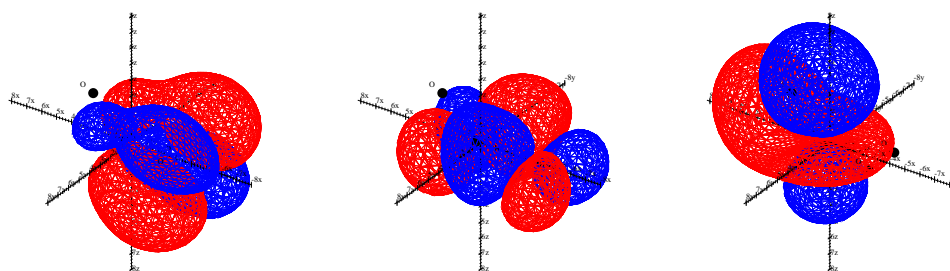
得られたエネルギーに対して曲面補間を行い, 鞍点探索を行うことで遷移状態の位置を $r_1(\text{Sc}-\text{A}) = 2.79 \text{ \AA}$, $r_2(\frac{1}{2}\text{O}-\text{O}) = 0.59 \text{ \AA}$ と決定した. 図 4 に OSc-O₂ 生成反応 (非平面 C_s) の遷移状態の構造を示す. 活性化エネルギーは 30.0 kJ mol^{-1} (ゼロ点振動エネルギー補正なしの値) となった. 既報の C_{2v} を仮定した OSc-O₂ 生成反応と同様, 遷移状態の直前で Sc 原子の電荷が急激に変化し, 遷移状態が電荷移動曲面との交差によりできたことが分かった. 得られた活性化エネルギーは Sc-O₂ 生成反応 (24.7 kJ mol^{-1})⁸ と同程度の値であり, 室温でも反応が進行すると期待できる. これより OSc-O₂ 生成反応では反応が平面からずれた原子配置で進行すると示唆された.

ScO + O₂ の非平面 C_s 対称における Sc 原子, O 原子, 酸素分子の軌道間の相互作用を調べ, なぜ非平面で活性化エネルギーが小さくなるかを検討した. その結果, 反応生成物である OScO₂ の安定化が活性化エネルギーの低下をもたらし, 安定化に寄与するのが以下の軌道であることがわかった. これらの軌道では軌道が O₍₁₎-Sc と Sc-O₂ に局在しており, Sc 原子の d 軌道が酸素原子と酸素分子の結合に振り分けられていることが分かった.

OScO₂ 6.2

OScO₂ 7.2

OScO₂ 14.1



6.2, 7.2 は A'' 対称種の 6 と 7 番目, 14.1 は A' 対称種の 14 番目の軌道である. 軌道相互作用の詳細について討論会当日に報告する.

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, 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)
- 8 T.Imajo, N.Yamakita, T.Hirano, 分子科学討論会 **1P014** (2017)