

# 気相における MnO ラジカルと酸素、プロペンの反応速度定数測定

(日女大理) ◦甲千幸、山北奈美、今城尚志

Reaction rate constant measurement of MnO radicals and O<sub>2</sub>, propene in the gas phase

(Japan Women's Univ.) Chiyuki Kabuto, Nami Yamakita, Takashi Imajo

We measured reaction rate constants of ground state MnO with O<sub>2</sub> and C<sub>3</sub>H<sub>6</sub> (propene) at room temperature using Ar buffer gas (0.5 to 1.5 Torr). We found that MnO reacted with propene. However, since measurements of the reaction rate constants are in progress, the pressure dependence of the rate constant and other related subjects will be discussed in the presentation.

【序】遷移金属原子に酸素原子を付加すると 4s 電子が化学結合に使われ 4s<sup>2</sup> ではなくなり、3d 電子の遮蔽効果が弱まるため遷移金属原子の反応性が增大すると予測し、遷移金属一酸化物ラジカルの反応性について調べてきた。Mn の電子配置は [Ar] 4s<sup>2</sup>3d<sup>5</sup> であり、<sup>6</sup>S の項を持つ。d 軌道に 5 つの不对電子があり、反応性は高いと考えられるが、過去の研究によれば O<sub>2</sub> や炭化水素と反応せず、不活性な原子であることがわかっている<sup>1,2</sup>。一方で、O<sub>3</sub> とは反応し MnO A<sup>6</sup>Σ<sup>+</sup> が発光することが報告された<sup>3</sup>。今回は、Mn 原子に O 原子を結合させ電子軌道を変化させることで反応性が高まると予測し、MnO と O<sub>2</sub> または C<sub>3</sub>H<sub>6</sub> (プロペン) との反応速度定数に関する実験を行ったので報告する。

【実験】酸化マンガン (Mn<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) 固体を回転させながら、Nd:YAG レーザーをレンズで集光して照射し MnO ラジカルを生成した。検出にはキャビティリングダウン分光法を用い、既知の 560 nm 付近の吸収スペクトル A<sup>6</sup>Σ<sup>+</sup> - X<sup>6</sup>Σ<sup>+</sup> を観測した。色素は rhodamine 6G、全圧測定にはバトロロン、流量測定にはマスフローメーターを用いた。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 MnO ラジカルと O<sub>2</sub>、C<sub>3</sub>H<sub>6</sub> との反応速度定数を測定した。

【結果】測定した吸収スペクトルを図 1 に示す。吸収の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(ΔΓ)をラジカルの吸収量とした。吸収量の対数を時間に対してプロットしたグラフの傾きから、擬一次反応速度定数を決定し、反応物の分圧に対してプロットすることで反応速度定数を決定した。現時点で MnO が O<sub>2</sub> と反応せず、C<sub>3</sub>H<sub>6</sub> と反応することを見出したが、反応速度定数に関しては現在測定中であるため、全圧依存性を含めて、研究会にて報告する。

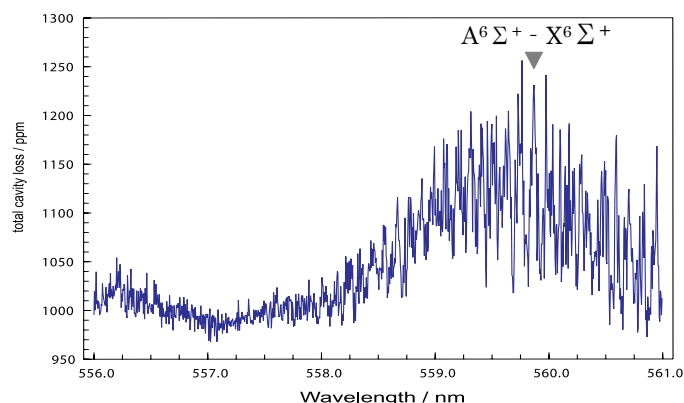


図 1 MnO ラジカルの吸収スペクトル

## 【参考文献】

[1] D.Ritter, J.J.Carroll, and J.C.Weisshaar, J. Phys. Chem., 96, 10638(1992), [2] C.E.Brown, S.A.Mitchell, and P.A.Hackett, J. Phys. Chem., 95, 1062(1991), [3] K.M.Green, R.P.Kampf, and J.M.Parson, J.Chem. Phys., 112, 1721(2000)