

O(¹D₂) + CH₄ → OH + CH₃ 反応の衝突エネルギー依存性と同位体効果

(理研・分子反応ダイナミクス¹, 広島大院・理², 京大院・理³)

○小城 吉寛¹, 高口 博志², 鈴木 俊法^{1,3}

Collision energy dependence and isotope effects in the O(¹D₂) + CH₄ → OH + CH₃ reaction

(RIKEN¹, Hiroshima Univ.², Kyoto Univ.³)

○Yoshihiro Ogi¹, Hiroshi Kohguchi², Toshinori Suzuki^{1,3}

励起状態酸素原子 O(¹D₂)とメタンの二分子反応ダイナミクスは、長年、挿入型反応の典型例として興味を集めてきた。この反応の主経路は、基底状態ポテンシャル曲面 (PES) 上で進行する挿入反応であり、メタノールの短寿命中間体が解離することで生成物を与える。一方、第一励起状態の PES は、O(¹D₂)がメタンの外側から H 原子を直接引抜く反応で、O-H-CH₃ 共線配置の遷移状態の早期障壁が存在する (図 1)。引抜き反応の存在は、近年の我々の実験で初めて実証された[1]。これらの実験は衝突エネルギー (E_{col}) 7 kcal/mol で行われたため、引抜き反応のエネルギー障壁はそれよりも低いはずだが、その高さは正確に分かっていない。本研究の一つの目的は、引抜き反応の反応障壁高さを見積もることである。さらに、CH₄と CD₄について実験を行い、同位体効果を精査することである[2]。

挿入・引抜き2つの反応経路は同じ分子を生じるが、分子の量子状態分布や散乱分布が異なることを利用して、状態選別された生成物の散乱分布 (状態選別微分散乱断面積) を測定することで区別できる。O(¹D₂)原子とCH₄ (またはCD₄) 分子のパルスビームを真空中で直交させ、メチルラジカルを (2+1)共鳴多光子イオン化 ($3p^2A_2'' \leftarrow \tilde{X}^2A_2''$) し、画像観測して散乱分布を測定した。各パルスビームのキャリアガス種 (O(¹D₂)にはHe、Ne、メタンにはHe、Ne、Ar、Xe) を変えることで、 $E_{\text{col}} = 1 \sim 7$ (kcal/mol)の範囲で8条件での測定を行った。各パルスビームの速度分布は速度マッピングイメージングを利用して見積もった。各 E_{col} の幅は概して±10%であった。

図2は異なる衝突エネルギーで測定したメチルラジカル散乱分布である。散乱分布には、①前方 (元のメタン分子線の進行方向) に集中する強い分布と、②後方から側方への明瞭な環状構造が観測されている。①は大きな衝突パラメータで起こる挿入反応に由来し、メタノール型中間体の寿命が回転周期以下であるために散乱分布が前方後方対称にならない。速度分布が連続的であることは、対生成するOH (またはOD) が強く回転励起されていることを示す。一方、②の環状構造は低回転量子数のメチルラジカルでのみ観測された。離散的な構造は、対生成OHが回転励起されていないことを示し、励起状態PES上での共線配置を経由す

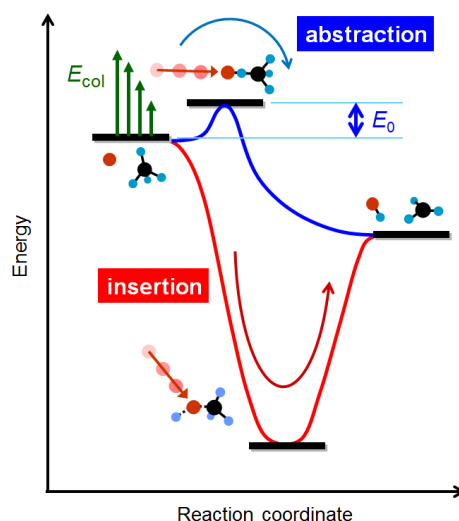


図1 2つの反応経路 (挿入、引き抜き) の模式図。

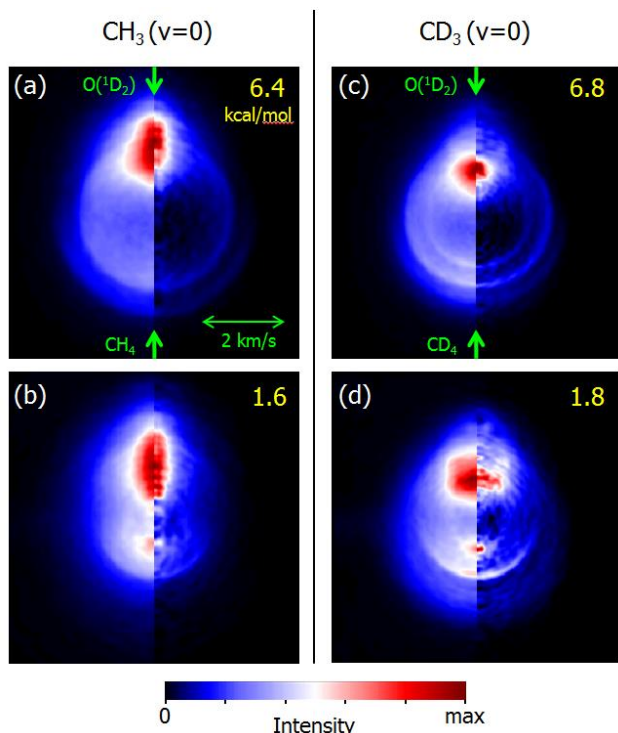


図2 異なる衝突エネルギーで測定されたCH₃およびCD₃の散乱画像。

る引抜き機構に帰属される。強い振動励起は早期障壁に特徴的である。CH₄とCD₄のどちらも低い E_{col} では引抜き成分が小さくなることがわかった。本研究で行った $E_{\text{col}} = 1$ (kcal/mol)までの実験では引抜き反応が無くならなかったため、障壁の高さは少なくとも1 kcal/mol以下である。さらに障壁高さを見積もるために、散乱画像から抽出した引抜き

／挿入反応成分比 (図3) を解析関数にフィッティングして、CH₄では 0.7 ± 0.3 、CD₄では 0.8 ± 0.1 kcal/molと見積もった。測定されたエネルギー障壁は誤差内で同じ値となり、引抜き反応に関する明瞭な同位体効果あるいは量子力学的なトンネル効果は認められなかった。

一方、挿入反応については同位体効果が明らかとなった。①同じ E_{col} において、CD₄よりもCH₄の方が前方散乱が強い。これはCH₃OHの方がCD₃ODよりも分子回転が速いことから考えると逆の結果であり、前者の寿命が後者の半分以下であることを示している。②CD₃よりもCH₃の方が挿入反応の前方散乱角度分布が狭い。③CD₃の速度分布が強い角度依存性を示したのに対し、CH₃では角度依存性はほとんど見られない。これは、どちらの同位体種でもIVR過程 (短寿命中間体における分子内振動エネルギー再分配) は限定的だが、相対的にはCD₃ODの方がCH₃OHよりもIVRが進行するためである。本研究の結果は、中間体を経由した挿入型の反応であっても、中間体内部でのエネルギー再分配が限定的であることを示している。過去に、O(¹D₂)とメタンの反応をRice-Ramsperger-Kassel-Marcus理論で取り扱った研究も存在するが、そのような取り扱いは正しくない。

参考文献

- [1] H. Kohguchi, Y. Ogi, and T. Suzuki, *PCCP* **10** (2008) 7222. Ibid. **11** (2011) 8371.
 [2] Y. Ogi, H. Kohguchi, and T. Suzuki, *PCCP* **15** (2013) 12946.

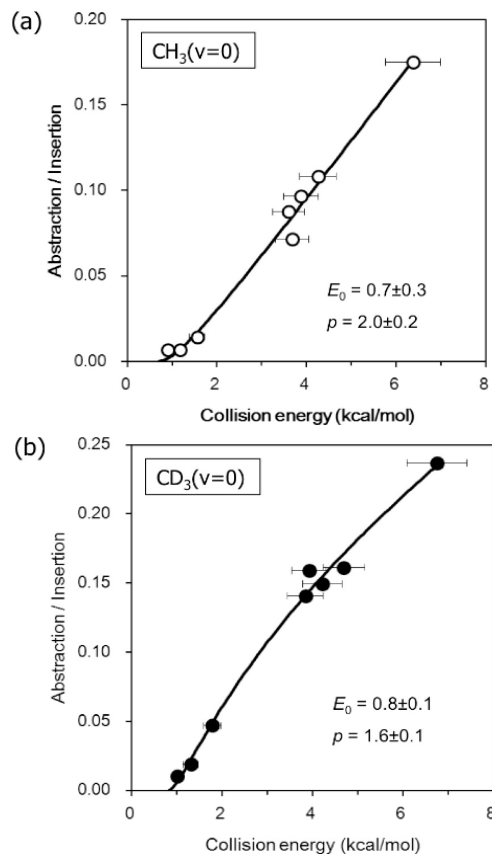


図3 引抜き/挿入反応成分比の衝突エネルギー依存性。曲線は $A(E - E_0)^{\rho}/E_{\text{col}}$ でのフィット。