

4A04

グリオキシル酸とピルビン酸の倍音励起後ダイナミクスに関する研究
(原子分子科学研究所¹, コロラド大学化学科²)

高橋 開人¹, Plath Kathryn², Axson Jessica², Nelson Galen², Skodje Rex², Vaida Veronica²

● Introduction

大気中における光励起反応の多くは電子励起状態を経由するが、近年電子基底状態における OH 倍音振動を経由する例が報告されている。大気中での励起分子は周囲の H₂O、O₂ や N₂ 分子などとの衝突によりそのエネルギーを失ってしまう。そのため、大気中で重要視されるのは反応速度が衝突速度より速い反応のみである。本研究では、大気中に存在するカルボン酸の OH 伸縮振動高励起状態での短時間ダイナミクスを実験と理論の両方から検証した。グリオキシル酸 HCOCOOH とピルビン酸 CH₃COCOOH の $\nu_{OH}=1, 2, 4$ そして 5 振動スペクトルを Fourier 法、Cavity Ring Down 法によって測定し、そのピーク幅より実験的に寿命を見積もった。その一方で、B3LYP/6-31+G(d,p)法を用いた振動スペクトル計算と direct dynamics 計算より理論的にその振動スペクトルを求めた。 $\nu_{OH}=4, 5$ に見られた顕著な幅の増加の解明を行った。

● Energetics/RRKM

図 1, 2 に B3LYP/6-31+G(d,p)によって計算されたグリオキシル酸及びピルビン酸の energy diagram を示す。両分子共に室温の基音スペクトルでは、Tc 体と Tt 体に対応する 2 本のピークが見られる。分子内水素結合を有する Tc 体の方が Tt 体よりも若干安定であり、Tc 体は脱炭酸化反応によってカルベン、エノール、そしてアルデヒドを生成する。グリオキシル酸においては水分子との反応によってジオールを生成することが知られている。さらに図の中には local mode 近似に

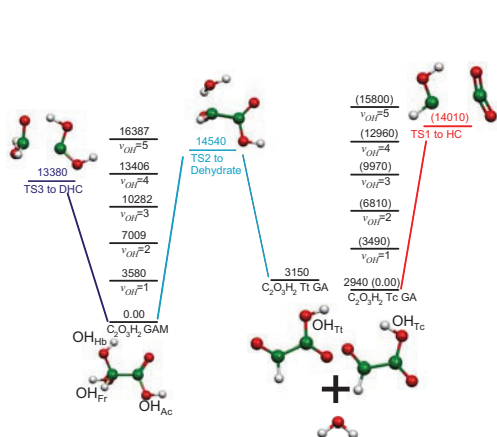


図 1 グリオキシル酸

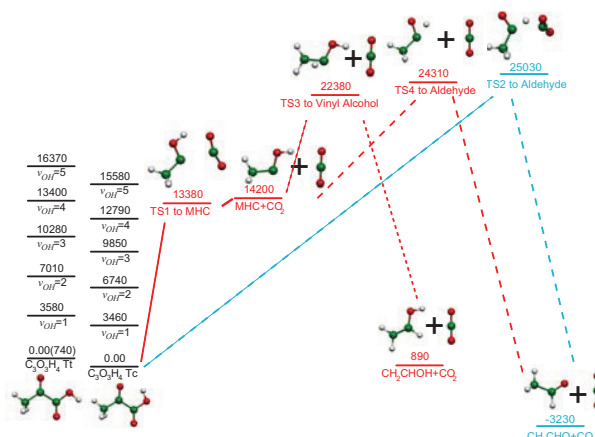


図 2 ピルビン酸

よって計算されるピーク位置も示されている。これより、 $\nu_{OH}=4, 5$ の励起によってカルベン生成反応がエネルギー的に可能となることが分かる (図の赤線)。この反応は水素移動と CC 結合の壊裂の両方を伴う。これらの stationary points を

用いた RRKM 法より、 $\nu_{OH}=5$ の励起に対応するエネルギーでの反応時間が約 10^{-6} 秒と計算された。統計的に予想されるこの反応時間では大気中では無意味となる。

Experimental Spectra

実験的に励起状態の寿命を見積もるために $\nu_{OH}=1, 2, 4$ そして 5 のスペクトルを測定した。80°C で得られたグリオキシル酸の結果を図 3 に示す。

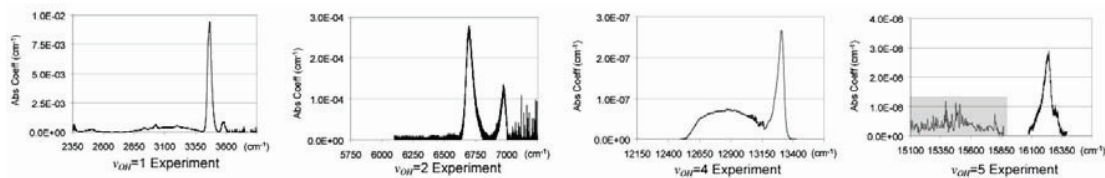


図 3 グリオキシル酸の振動スペクトル (実験)

基音の遷移において Tc 体と Tt 体に対応する 2 本のピークが見られ、分子内水素結合を有する Tc 体の励起に対応するピークは低エネルギー側に測定される。興味深いことに Tc 体のピーク幅は遷移量子数の増加によって顕著に増加するが、Tt 体のピーク幅はほとんど変化しない。なお、 $\nu_{OH}=5$ の低エネルギー領域において、ピークとしては認識出来ないほど広がった領域で吸収が見られた (灰色で示されている部分)。 $\nu_{OH}=4$ で得られる半値幅 400cm^{-1} を用いて Tc 体振動励起状態の寿命を求めると 13fs という非常に短い値が得られる。OH 振動の一周期が 10fs であるためこの値は OH が数振動する前に OH に局在したエネルギーが流出していることを示している。Tc 体の OH 伸縮振動に局在していたエネルギーが反応座標に流れているとしたら、反応は統計的に予想されるものよりもずっと早い fs オーダーで進行するという可能性がこのスペクトルより示唆される。

Theoretical Spectra

実験的に得られた Tc 体のスペクトル幅の増加の理解するために、理論計算よりスペクトルを求めた。 300cm^{-1} 近傍に基音を持つ frame bending モード 2 個と OH 伸縮振動の 3 自由度 (図 4 $\nu_{OH}=5$) を含めた振動計算を行い、ピーク位置及び吸収強度より stick spectrum を求めた。各遷移に対して、幅を B3LYP/6-31+G(d,p) direct dynamics 法を用いたトラジェクトリーより計算し、Lorentzian の和としてスペクトルを求めた。幅に関しては、300 fs のトラジェクトリー計算より、Reinhardt らが用いた方法で auto correlation function の古典近似を local mode 描像のもとで計算した。これらを Tc 体 Tt 体両方について独立に計算し、ボルツマン分布に対応する重みによってそれらを足し合わせたものを下に示す。

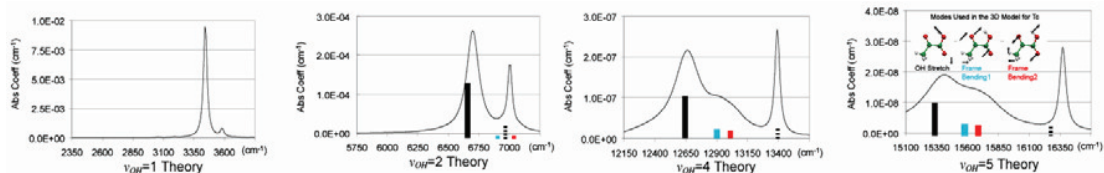


図 4 グリオキシル酸の振動スペクトル (理論)

定性的に幅の広がりの増加が再現されているのが分かる。幅の増加の原因及び倍音励起反応の反応速度に関しては、トラジェクトリー結果と含めて発表当日に報告する。