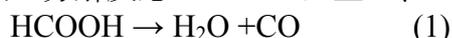


ギ酸の光分解反応についての direct ab initio molecular dynamics 計算

(原研光量子) ○黒崎 譲・横山 啓一・寺西 慶哲

【序】ギ酸の分解反応については主に、



の二つの経路がよく知られている。これらの反応は一重項電子基底状態 (S_0) で進行するが、反応障壁がともに 70 kcal/mol 近くあるために熱的には極めて起こりにくい。したがって、通常は光によりはじめて起こり得るものと考えてよい。 S_0 状態にあるギ酸分子が UV 光を吸収すると、その電子状態は $n \rightarrow \pi^*$ 遷移により励起状態 (S_1) に上がる。 S_1 に励起されたギ酸分子がその後たどる経路には以下の三つが考えられる。(a) 蛍光を発して S_0 に戻る。(b) 内部変換により S_0 の高振動励起状態に移る。(c) 項間交差により三重項状態 (T_1) に移る。このうち b の経路をたどった場合、反応系は上の反応障壁を越えるに十分なエネルギーを持っているために分解反応 1、2 が起こり得る。最近 Su ら¹ は、248 および 193 nm 光によるギ酸の初期分解生成物を時間分解フーリエ変換赤外分光法を用いて観測し、振動励起された CO 、 $\text{CO}_2(\nu_3)$ 、 $\text{H}_2\text{O}(\nu_1)$ を検出した。本研究では、direct ab initio molecular dynamics 法により反応生成物のエネルギーおよび状態分布を求め、反応機構について考察した。

【計算方法】本研究では、トラジェクトリを遷移状態 (TS) からスタートさせ、全エネルギー一定の条件下で数値計算を行った。まず反応 1、2 の TS (TS1, TS2) の最適化構造を RMP2(full)/cc-pVDZ レベルで求め、基準振動解析を行った。初期条件は、光エネルギーと反応障壁との差に相当するエネルギーを、遷移状態においてミクロカノニカルサンプリングに基づき各基準モードに分配することにより生成した。このとき、反応座標に対応する基準モードに関しては、位相をゼロに固定し運動量が生成物方向を向くようにした。またそれ以外の基準モードの位相はランダムに選んだ。ただし、全系の角運動量はゼロとした。運動方程式の数値積分には 4 次の Runge-Kutta 法と 6 次の Adams-Bashforth-Moulton predictor-corrector 法を組み合わせ用いた。数値積分に必要な force の値は MOLPRO プログラムを用いて、RMP2(full)/cc-pVDZ レベルで各ステップ毎に求めた。トラジェクトリは分解生成物の重心が 10 bohr 以上離れるまで、約 100 fs 間計算した。このとき時間の刻み幅は、248、193 nm 光に対応する計算についてそれぞれ 2、1.5 au (~ 0.048 , 0.036 fs) とした。248、193 nm 光による反応 1、2 の計四通りの反応各々について、約 300 本、計約 1200 本のトラジェクトリを計算した。本研究では、並列計算機を用いて多数のトラジェクトリ計算を同時に実行し、逐次計算では困難な大規模計算を実現した。

【結果と考察】表 1 に RMP2(full)/cc-pVDZ レベルでの反応 1、2 についての相対エネルギー、および available なエネルギーを示す。反応 1、2 の反応障壁は、それぞれ 67.9、65.6 kcal/mol と計算されその差は小さい。しかし、反応 1 が 5.4 kcal/mol の吸熱反応であるのに対して反応 2 は 12.4 kcal/mol の発熱反応であり、available なエネルギーは反応 2 の方が 17.8 kcal/mol 大きいことが予測された。図 1、2 にそれぞれ反応 1、2 の生成物の相対並進エネルギー分布、および各フラグメントの内部エネルギー分布を示す。図中には、平均エネルギー値および各フラグメントのゼロ点エネルギーも与えてある。図 1、2 より、反応 1 では H_2O の内部エネルギーへのエネルギー分配が最も大きい、反応 2 では相対並進エネルギーへのそれが最も大きいという傾向が見てとれる。表 2

に反応 1、2 についてのエネルギー分配の割合を示す。反応 1 では H₂O へのエネルギー分配が 45 から 49 % と最も大きく、並進運動へのそれは 30 % 程度であるのに対して、反応 2 では並進運動へのエネルギー分配の割合が 50 % 前後と最も大きくなっている。これは TS1、TS2 の構造の特徴によるところが大きいと考えられる。計算結果によれば、TS1 における H₂O の原子配置は H₂O の安定構造とはかなり異なっているが、TS2 における CO₂、H₂ の原子配置はそれらの安定構造とさほど違いはないことが予測された。したがって、上記のようなエネルギー分配の差が生じたものと考えられる。

表 1. RMP2(full)/cc-pVDZ レベルでの相対および available なエネルギー (kcal/mol)

	相対エネルギー ^a			available なエネルギー	
	<i>t</i> -HCOOH	TS	生成物	248 nm	193 nm
<i>t</i> -HCOOH → H ₂ O + CO (1)	0.0	67.9 (72.9)	5.4 (10.2)	109.9	142.7
<i>t</i> -HCOOH → CO ₂ + H ₂ (2)	0.0	65.6 (71.7)	-12.4 (-4.6)	127.7	160.5

^a 括弧内はゼロ点補正をしていない値。

表 2. 反応 1、2 のエネルギー分配の割合 (%)

	<i>t</i> -HCOOH → H ₂ O + CO (1)			<i>t</i> -HCOOH → CO ₂ + H ₂ (2)		
	並進	H ₂ O	CO	並進	CO ₂	H ₂
248 nm	33.8	45.3	20.9	54.5	31.8	13.7
193 nm	30.6	49.0	20.5	48.9	33.5	17.6

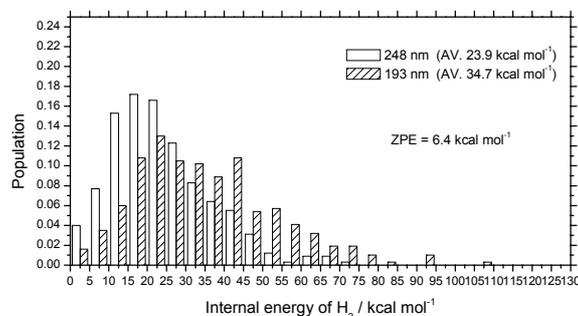
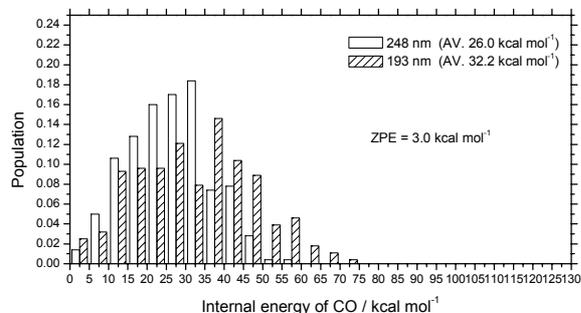
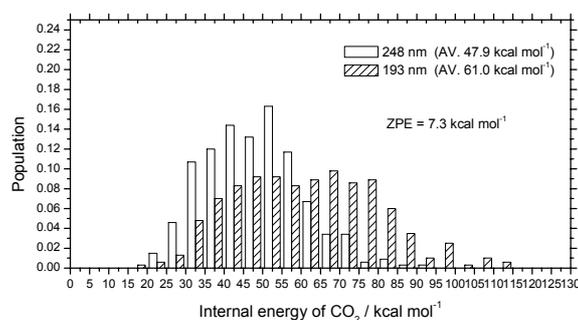
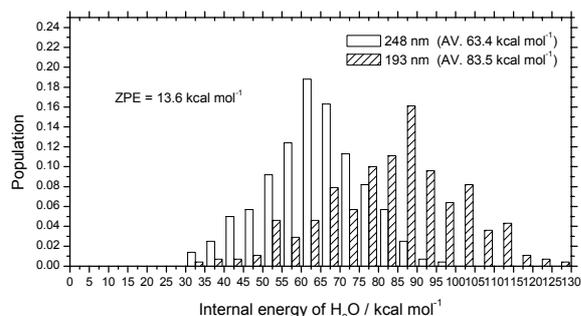
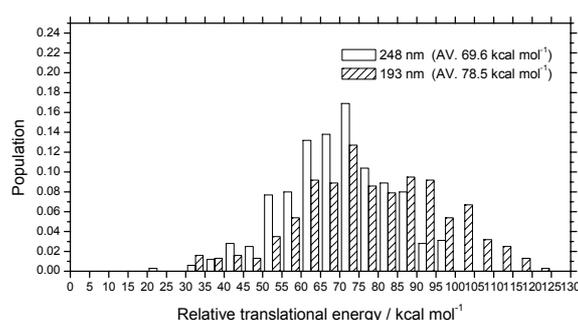
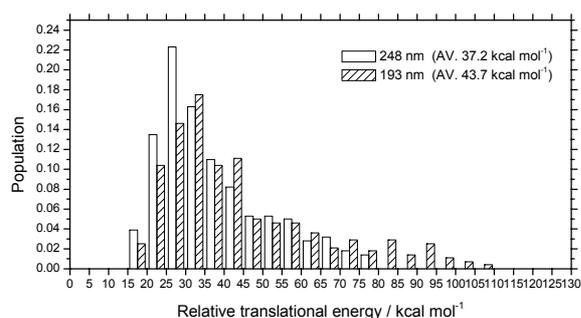


図 1. 反応 1 のエネルギー分布

図 2. 反応 2 のエネルギー分布

【参考文献】 1. H. Su, F. Kong, W. Fang, and R. Liu, *J. Chem. Phys.* **113**, 1891 (2000).