

4P070 アセトアルデヒドの光解離反応速度の量子化学計算による考察

増子 栄一¹, 松野 裕子², 高柳 正夫³
(農工大連合院¹・農工大農²・農工大院共生科学技術³)

【序】 320 nm よりも短波長の光励起によって, アセトアルデヒドがメチルラジカル(CH₃)とホルミルラジカル(CHO)とに解離する反応に関しては, アセトアルデヒドの LIF (laser-induced fluorescence) 励起スペクトルと解離生成物ホルミルラジカル(CHO)の PHOFEX (photo-fragment excitation) スペクトルが測定されている¹⁾. それぞれのスペクトルに観測される信号強度の励起エネルギー依存性には光解離速度の変化に関する情報が含まれると考えられるが, 明確な解釈には至っていない. そこで本研究では, 量子化学計算によりアセトアルデヒドの光解離機構と反応速度を考察した. さらに, アセトアルデヒドの大振幅運動(メチル基内部回転, ホルミル基の水素原子反転運動)が解離反応速度に及ぼす影響についても考察した.

【計算方法】 量子化学計算は Gaussian 03W プログラムパッケージを用い, B3LYP/6-311++G**で行った. アセトアルデヒドの C-C 結合長の変化を解離反応座標と定義し, 結合長変化に伴う最適化構造とエネルギーの変化を算出することで解離ポテンシャル曲線を求めた. また見出された鞍点について, その構造における基準振動計算を行い, 反応座標が妥当なものであるかを検討した. 各電子状態の最安定構造および解離座標の鞍点において, それぞれメチル基のねじれ角, ホルミル基の面外角の構造変化に伴うエネルギーの変化を計算することで, 振動ポテンシャルを見積もった. これらの情報を基に, 解離機構と解離速度を検討した.

【結果と考察】 電子基底状態 S₀ から S₁ に光励起されたアセトアルデヒドは, 最低三重項状態 T₁ を経由して解離すると考えられている. S₀ と T₁ の最安定構造を Fig. 1 に, 解離ポテンシャルを Fig. 2 に示す. T₁ の解離ポテンシャルには, C-C 結合距離 2.1307 Å に鞍点が見出された. この鞍点における基準振動数は C-C 伸縮モードのみが虚数解であること, この振動型がメチル基とホルミル基への解離の運動方向に一致していることから, この鞍点が解離反応の遷移構造であると結論した. T₁ の振動基底状態から鞍点の振動基底状態までのエネルギー (451.0 kJ/mol) は, 実測 (LIF 励起と PHOFEX スペクトル) から求めた解離限界エネルギー (373.4 kJ/mol) に近い値を示した. 一方 S₀ での解離ポテンシャル計算では, C-C 結合距離 3 Å までに鞍点は見出されなかった. S₀ 経由での解離反応の可能性についても指摘がされているため, 現在さらに詳細な検討を行っている.

解離反応座標におけるアセトアルデヒドの構造変化を Fig. 3 に示す. (a)はメチル基の 3 つの水素原子と炭素原子間の結合距離の変化をそれぞれ示したものである. この結合距離の変化は, 鞍点に至るまでにほとんど完了している. メチル基のその他の構造パラメータ(HCC, HCH)も同様な傾向を示す. このためメチル基は, 鞍点付近で既にメチルラジカルに近い平面形の構造をもつ. 同様に, ホルミル基の場合も結合長(b), 結合角ともに鞍点に至るまでに構造変化がほとんど完了して

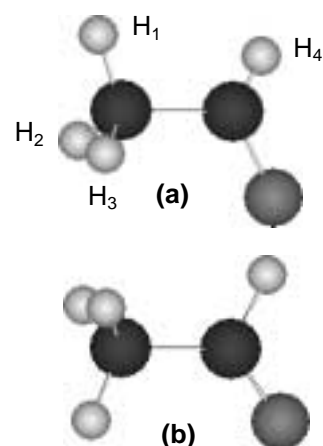


Fig.1
T₁(a), S₀(b)の最安定構造

いる．この計算結果は，解離障壁より低い部分のエネルギーがホルミル基の振動エネルギーに分配されないという観測事実を矛盾なく説明する．メチル基とホルミル基との二面角 (H_1CCO) の変化は他の構造パラメーターとは異なり，鞍点を越えた後に再び変化がはじまる (c)．二面角の変化に伴う運動方向 (ねじれ方向) に対する解離生成物の換算質量は，二面角の変化が再びはじまる 2.7 においても，メチルラジカルがホルミルラジカル約 6 倍の値をもっている (Table 1)．このため，二面角の変化による回転運動は主にメチルラジカルに起こるものと考えられる．しかしながら，二面角の変化が再びはじまる時にはメチルラジカルとホルミルラジカルはすでに比較的遠方にあり，かつポテンシャルがそれほど深くないので，この力が解離生成物のエネルギー分配にどの程度の効果を及ぼすかについての判断には注意を要する．従来の *ab initio* 法でも同様の傾向が得られるのか現在検討している．

鞍点における状態密度や振動状態分布は，解離速度や解離生成物へのエネルギー分配を考える上で重要である．本研究では，比較的低エネルギーと考えられるアセトアルデヒドの 2 つの大振幅運動 (メチル基内部回転とホルミル基水素原子の面外変角振動) に着目し，これらの振動のポテンシャルと振動数を見積もった T_1 状態のアセトアルデヒドは C_1 対称となるために，ホルミル基の面外振動は二極小ポテンシャルを持つ．この二極小ポテンシャルは，鞍点で約 6000 cm^{-1} 程度という高い障壁をもつことが見出された．このポテンシャル内の振動数は比較的高いので，ホルミル基の面外運動は解離限界近くでは状態数増加に大きく寄与することがないと考えられる．一方，鞍点でのメチル基の内部回転は約 220 cm^{-1} と低い障壁をもっているために，振動数も低く，結果として状態数の増加に主に寄与すると考えられる．しかしながら，これらのモードに対する 2 次元ポテンシャルの計算を行ったところ，2 つの大振幅振動間に明らかな相関があることが見出された．この 2 次元ポテンシャル内にできる振動状態数の効果を解析している．

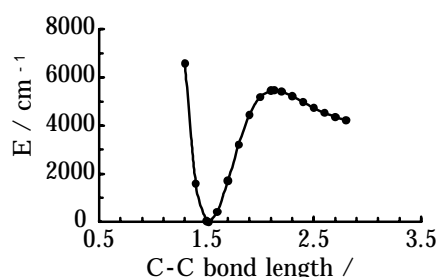


Fig.2 T_1 の解離ポテンシャル

	$B(\text{CH}_3)$	$B(\text{CHO})$	$B(\text{Total})$
T_1 (C-C, 2.7 Å)	4.8326	0.7932	5.6258
T_1 (Saddle Point)	4.8968	0.7538	5.6506
T_1 (Equilibrium)	5.2954	0.7257	6.0211
S_0 (Equilibrium)	5.2759	1.0094	6.2854

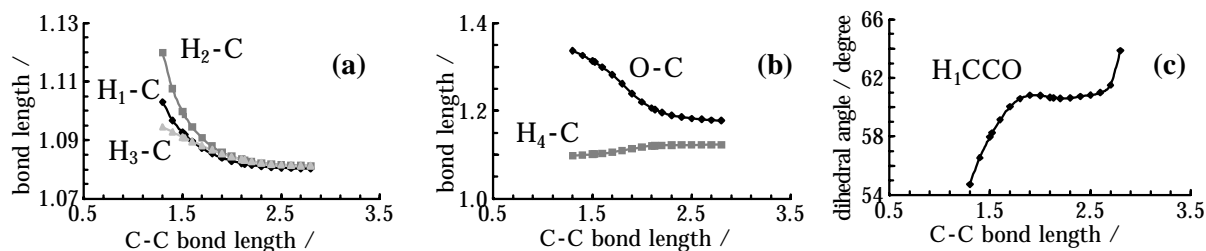


Fig.3 解離反応に伴う構造変化