

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 (2)

(東京農工大院^{a)}, 東京農工大農^{b)}) 増子栄一^{a)}, 松野裕子^{b)}, 高柳正夫^{a)}

【序】 アセトアルデヒドの光解離反応($\text{CH}_3\text{CHO} + h\nu \rightarrow \text{CH}_3 + \text{HCO}$)については, CH_3CHO の Laser-Induced Fluorescence (LIF) スペクトルと解離生成物である HCO ラジカルの Photo-Fragment Excitation (PHOFEX) スペクトルの同時測定の結果が報告されている¹⁾. これらのスペクトルに関する信号強度の励起エネルギー依存性は光解離速度の変化によるものと考えられる. King らは, 基準振動数を基にした RRKM 理論による報告を行っている²⁾. しかしながら, アセトアルデヒド分子にはメチル基ねじれ振動およびホルミル基の水素原子反転という大振幅振動の可能性を有する振動モードがある. 大振幅振動のモードは振動状態数に大きな影響を与えることから, 前回の報告³⁾で我々は量子化学計算を用いて, まず最低三重項状態 (T_1) における反応座標での解離ポテンシャル曲線を求め, 次いでこの遷移状態における 2 つのモードに関するポテンシャルエネルギー曲線を求めて, 大振幅振動の可能性に関する検討を行った. 本研究では, これまでの T_1 の解離限界付近での振動状態数の検討に加え, 解離前の構造 (T_1 の平衡構造) での振動状態数の変化についても検討した. さらにノーマル種に加え, 重水素化物 ($-d_4$, $-d_3$, $-d_1$) のそれぞれについても同様の計算を行い, 実測のスペクトル⁴⁾と比較することで解離反応の同位体効果についても併せて検討した.

【量子化学計算】 構造最適化, 基準振動数, および種々のポテンシャル曲線の計算には, Gaussian 03W プログラムパッケージの B3LYP / 6-311++G** レベルを用いた. また解離反応座標 (C - C 結合長の変化), メチル基内部回転, およびホルミル基の水素原子反転に関するポテンシャル曲線に関しては, 前回の報告³⁾で求めたものを使用した. T_1 状態の反応ポテンシャル上の C - C 結合距離 2.1 Å 付近の鞍点を解離反応の遷移状態として, この点における最適化構造, および基準振動数を求めた. 基準振動数は C - C 伸縮モードに対する振動数のみ虚数解であることから, 求めた構造が遷移構造として妥当なものであることを確認した. 前回の報告で T_1 の最安定構造および遷移構造のいずれもメチル基のねじれ振動モードは大振幅振動として取り扱う必要があることが分かっている. このためメチル基ねじれ振動については, メチル基内部回転に対するポテンシャル曲線とその換算質量から Mathieu 方程式を用いて振動数を算出した. 基準振動数とメチル基ねじれ振動数の倍音, 結合音をそれぞれ求めることで振動状態数を見積もった.

【結果と考察】 アセトアルデヒドの光解離反応は, 電子基底状態 S_0 から光励起によって最低励起一重項状態 S_1 へ遷移し, 項間交差により最低三重項状態 T_1 を経由して解離に至ると考えられている. 解離反応の速度と振動状態数との関係を検討するためには, T_1 の遷移構造の振動状態数のみならず, 解離前の振動状態数, 即ち T_1 の平衡構造の振動状態数も併せて考慮する必要がある. これは振動状態数に影響を与える同位体効果を検討する上でも重要であると考えられる.

Table 1 にノーマル種の平衡構造の振動状態数 (N_{eq}), 遷移構造の振動状態数 (N_{ts}), およびこれらの状態数の比 ($N_{\text{eq}} / N_{\text{ts}}$) を示す. この比をグラフとしたものと実測のスペクトルとの比較を Fig. 1 に示す. ここで相対波数の原点はアセトアルデヒドの LIF スペクトルの 0 - 0 バンド, グラフの原点は解離生成物である HCO ラジカルの PHOFEX スペクトルの信号が現れはじめた点をそれぞれとっている. LIF スペクトルの信号強度が急速に減少する約 1800 cm^{-1}

における状態数比の数は約 900 である．振動状態数が解離速度に影響を与えているならば，重水素化物および部分重水素化物ともに状態数比が 900 となる付近で LIF スペクトルの信号が急激に減少すると考えられる．

重水素化物および部分重水素化物は，当然ながら振動数が低くなるモードがあるため，ノーマル種より遷移構造における振動状態数の増加の割合が大きくなっている（例：Table 2）．遷移構造のみの振動状態数を考えた場合，LIF スペクトルの信号が急激に減少する位置は (Normal) > (-d1) > (-d3) > (-d4) の順で，ノーマル種の 1800 cm^{-1} を下回ることが予想される．これは重水素化が進むほど，解離反応がより速くなることを示唆している．しかしながら，重水素化による状態数の変化は平衡構造における状態数に対しても同様にあり，またゼロ点振動数も低くなっている．この結果，重水素化物のほうがノーマル種よりも振動状態数比 ($N_{\text{eq}} / N_{\text{ts}}$) の減少の程度が小さくなる．このことから LIF スペクトルの信号が減少する位置は，前述とは逆に (-d4) > (-d3) > (-d1) > (Normal) の順で小さくなることが導かれる．重水素化物および部分重水素化物では PHOFEX スペクトルの信号が現れはじめた点が不明確であったため，($N_{\text{eq}} / N_{\text{ts}}$) = 900 となる位置と LIF の信号強度が減少する点が一致するようにプロットした．このとき (N_{ts}) が 0 となる点が，解離生成物が現れはじめる点とおおよそ一致するものと考えられる．これらの結果が実測のスペクトルを説明できるか現在検討している．

Table 1 CH₃CHO の振動状態数

ts		eq		$N_{\text{eq}} / N_{\text{ts}}$
E / cm^{-1}	N_{ts}	E / cm^{-1}	N_{eq}	
1400 - 0	343	5934 - 4534	133297	388.6
1200 - 0	218	5734 - 4534	107139	491.5
1000 - 0	130	5534 - 4534	85757	659.7
800 - 0	74	5334 - 4534	68354	923.7
600 - 0	41	5134 - 4534	54179	1321.4
400 - 0	21	4934 - 4534	42751	2035.8
200 - 0	9	4734 - 4534	33540	3726.7

Table 2 CD₃CDO の振動状態数

ts		eq		$N_{\text{eq}} / N_{\text{ts}}$
E / cm^{-1}	N_{ts}	E / cm^{-1}	N_{eq}	
1400 - 0	897	6098 - 4698	133297	865.7
1200 - 0	515	5898 - 4698	107139	1187.5
1000 - 0	288	5698 - 4698	85757	1663.6
800 - 0	151	5498 - 4698	68354	2472.5
600 - 0	74	5298 - 4698	54179	3910.9
400 - 0	33	5098 - 4698	42751	6763.0
200 - 0	12	4898 - 4698	33540	14252.6

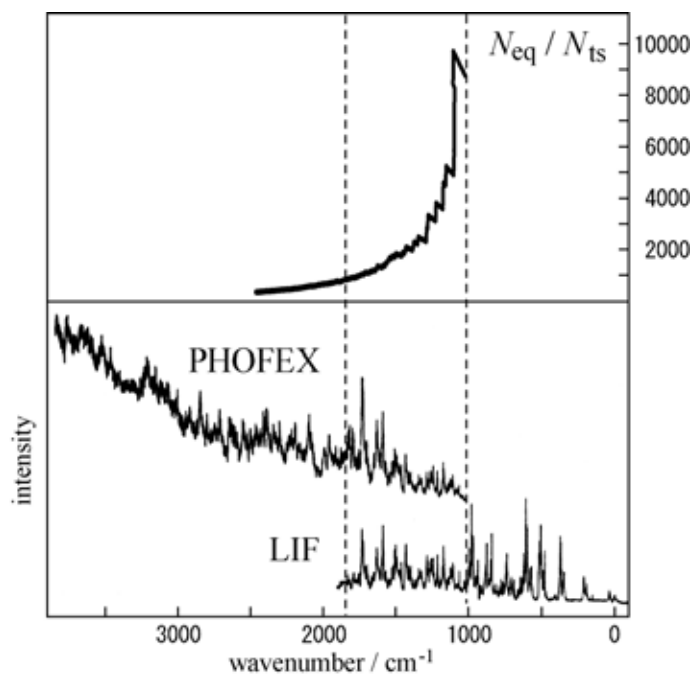


Fig. 1 CH₃CHO の振動状態数比と実測のスペクトル

- 1) T. Kono *et al.*, Chem. Phys. Lett., **201**, 166, (1993).
- 2) R. A. King *et al.*, J. Chem. Phys., **112**, 5585, (2000).
- 3) 増子ら，分子構造総合討論会，4P070，(2004).
- 4) T. Kono *et al.*, Laser Chem., **15**, 249, (1995).