

メタノールの光解離反応に関する理論的研究

¹筑波大計算セ, ²東大院理○栢沼愛¹, 庄司光男¹, 相川裕理², 梅村雅之¹, 重田育照¹

Theoretical Study on the Photodissociation Reaction of Methanol

○Megumi Kayanuma¹, Mitsuo Shoji¹, Yuri Aikawa², Masayuki Umemura¹, Yasuteru Shigeta¹¹Center for Computational Sciences, University of Tsukuba, Japan²Graduate School of Science, The University of Tokyo, Japan

【Abstract】 In interstellar clouds, UV photolysis is a major sources of radicals, which generate complex organic molecules on icy grains. We analyzed the photodissociation reaction of methanol in the gas phase using quantum chemistry calculations to reveal the details of the mechanisms, especially focusing on the formation of CH₃O and CH₂OH radicals. Surface hopping simulations on the electronic excited states were performed at TDDFT level of theory. We also analyzed the potential energy curves of the low-lying excited states along the O-H or C-H bond elongation using CASPT2 method. We revealed that the formation of CH₃O + H occurs more frequently than that of CH₂OH + H on S₁ state. On the other hand, the ratio of CH₂OH + H will be higher than that of CH₃O + H during the reaction on the ground state. We also discuss why CH₂OH formed more frequently than CH₃O in solid state in contrast to the reaction in the gas phase.

【序】 星間空間において、これまで 150 種以上の分子が観測されており、その中には有機分子も多く含まれている。これらのうち複雑な有機分子は、気相反応ではなく、星間ダスト表面のラジカル反応によって生成すると考えられている。ラジカル反応の活性化エネルギーは低い為、星間空間の低温環境 (10 ~ 100 K) でも容易に起こり得る[1]。星間空間における主なラジカル生成機構は、紫外線による光解離反応であると考えられている。それゆえ、星間分子の光化学反応の詳細を理解することは、星間空間の化学進化を考える上で重要である。メタノールは、星間氷の主要成分の一つであり、宇宙化学において重要な有機分子である。メタノールの光解離反応に関しては、先行実験研究により、気相中では CH₃O + H の方が CH₂OH + H よりも多く生成する ((CH₂O + 2H):(CH₃O + H):(CH₂OH + H) ≈ 1:0.25:0.15) 一方、氷中では CH₂OH + H の方が多く生成する ((CH₃O+H):(CH₂OH+H) ≈ 1:5) ことが示されている[2]。しかし、気相中と固相中の反応分岐比が異なる理由は明らかにされていない。本研究では、気相中におけるメタノールの光解離反応の詳細を、量子化学計算を用いて明らかにすることを目的とする。さらに、反応機構の中で、固相中での反応において影響を与える要因を考察することで、気相中と固相中において反応分岐比が異なる理由についても明らかにする。

【方法】 まず、平衡構造における励起状態を TDDFT/CAM-B3LYP/aug-cc-pVTZ 及び EOM-CCSD/aug-cc-pVTZ レベルで解析した。続いて、surface hopping simulation を、TDDFT レベルで、NEWTON-X プログラム[3]を用いて行った。100 種の初期状態を用いて、S₁₀ 状態からダイナミクスシミュレーションを開始して、S₁ 状態に戻るまでの反応の詳細を解析した。また、O-H、C-H、及び C=O 結合解離に伴う S₀ ~ S₂ 状態のポテンシャルエネルギー変化を、CASPT2 法を用いて解析した。

【結果・考察】平衡構造における励起エネルギー計算の結果から、TDDFT 法は励起エネルギーを過小評価する傾向がある (S_{10} 状態は、TDDFT で 9.67 eV、EOM-CCSD で 10.38 eV) が、定性的には対応していることを確認した。ダイナミクスシミュレーションでは、 $\text{CH}_3\text{O}+\text{H}$ が最も多く生成し (15 本)、 $\text{CHOH}+\text{H}_2$ (9 本)、 CH_3+OH (7 本)、 $\text{CH}_2\text{OH}+\text{H}$ (4 本) も得られた。結合解離の判定基準を $\geq 3 \text{ \AA}$ としたとき、解離が起こるまでの時間は 100 fs 以下が 13 本、100 ~ 200 fs が 15 本、200 fs 以上が 7 本であった。多くの場合、低励起状態に遷移後に解離し始めており、特に、 S_1 状態に遷移後に解離するトラジェクトリーが多く見られた (Fig. 1)。そこで、O-H、C-H、及び C=O 結合解離に伴う S_1 状態のポテンシャルエネルギー曲線を解析したところ、平衡構造付近においては、O-H 結合解離に伴ってエネルギーが減少する一方、C-H 及び C-O 結合の伸長ではエネルギーが増加し、平衡結合距離よりも 0.4 ~ 0.5 \AA 以上長くなると解離に伴ってエネルギーが減少することが示された。これらの結果から、 S_1 状態においては、O-H 結合の解離が特に起こりやすいことが分かる。また、C-H 結合が解離する場合には、解離し始めた水素原子の近くに同じ炭素原子に結合している水素原子 2 つがあるため、 $\text{CH}_2\text{OH}+\text{H}$ を生成するよりも、もう一つ水素原子を引き抜いて $\text{CHOH}+\text{H}_2$ を生成する反応が起こりやすいことが、 $\text{CH}_2\text{OH}+\text{H}$ の生成が少なかった理由の一つとして考えられる。以上より、気相中では、 $\text{CH}_3\text{O}+\text{H}$ の方が $\text{CH}_2\text{OH}+\text{H}$ より多く生成することが説明できる。これに対して、電子基底状態における解離生成物の安定性を比較した場合、 $\text{CH}_2\text{O}+\text{H}_2$ が最も安定であり (1.35 eV)、次いで $\text{CHOH}+\text{H}_2$ (3.59 eV)、 CH_3+OH (4.15 eV)、 $\text{CH}_2\text{OH}+\text{H}$ (4.38 eV)、 $\text{CH}_3\text{O}+\text{H}$ (4.73 eV) という順であった。すなわち、電子基底状態においては、 $\text{CH}_2\text{OH}+\text{H}$ の方が $\text{CH}_3\text{O}+\text{H}$ よりも生成しやすいことが分かる (どちらの反応においても、反応障壁はなく、結合の解離に伴いエネルギーは単調増加)。このことから、気相中と固相中で $\text{CH}_3\text{O}+\text{H}$ と $\text{CH}_2\text{OH}+\text{H}$ の比が異なる理由の一つとして、基底状態で解離が起こる場合の寄与が異なることが考えられる。

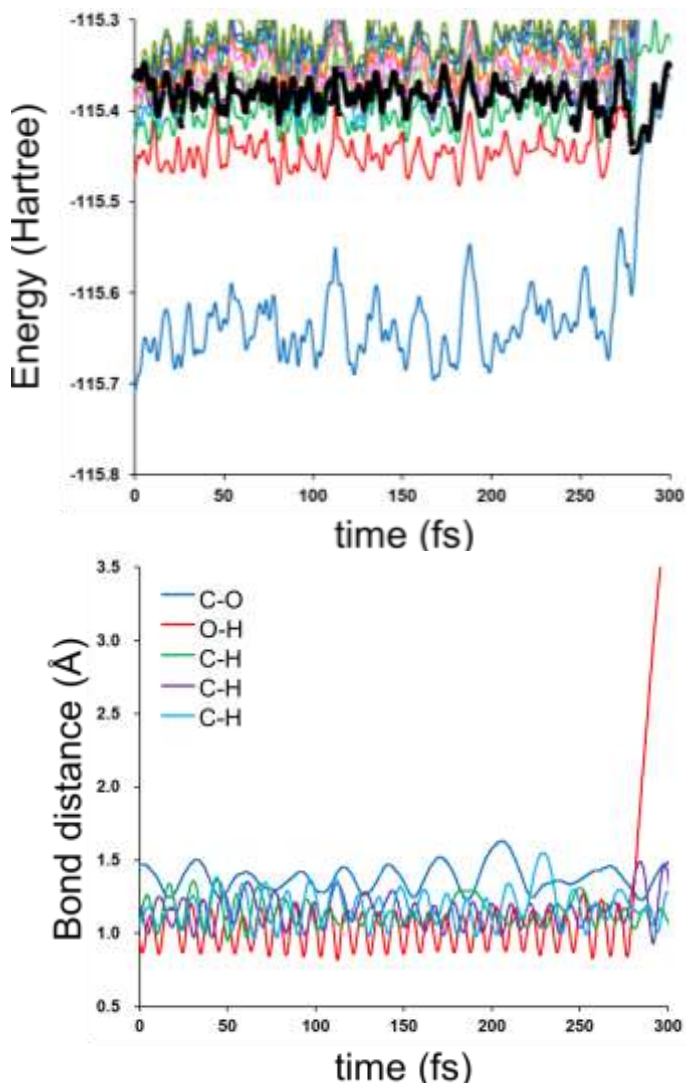


Fig. 1. Potential energies and bond distances of a trajectory which generates $\text{CH}_3\text{O}+\text{H}$

【参考文献】

- [1] A. Sato, Y. Kitazawa, T. Ochi, M. Shoji, Y. Komatsu, M. Kayanuma, Y. Aikawa, M. Umemura, U. Shigeta, *Mol. Astrophys.* **10**, 11 (2018).
- [2] K. I. Öberg, *Chem. Rev.* **116**, 9631 (2016).
- [3] M. Barbatti, M. Ruckebauer, F. Plasser, J. Pittner, G. Granucci, M. Persico, H. Lischka, *WIREs Comput. Mol. Sci.* **4** (2014) 26