

## グリオキサールのラジカル開始酸化反応ダイナミクス

○瀬戸口修

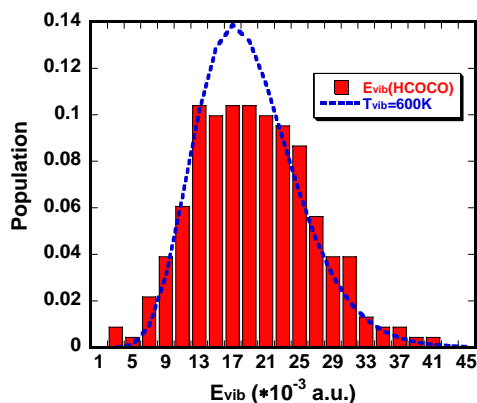
産業技術総合研究所

(〒305-0053 つくば市小野川 16-1)

【緒言】 ジカルボニルの最小骨格構造をもつグリオキサール  $\text{HCOCHO}$  (GLY) は、大気環境中でテルペン、イソプレン等の植物由来炭化水素や、アセチレン、芳香族炭化水素等の人為起源 VOC の酸化過程で化学生成する。それゆえ、反応中間体として重要な役割を果たしており、その消失過程は 2 次有機エアロゾル生成に関与する過程を除外すると、約 60% が光分解反応、約 20% が OH ラジカルとの反応、残りが沈着過程として見積もられている。GLY と OH ラジカルとの反応によって生成する  $\text{HCOCO}$  ラジカルは分解反応と酸素との反応では異なる生成物を与えるため、分解寿命の知見は大気環境中での最終生成物の観点からも重要である。過去に報告されている熱分解速度定数の RRKM 理論計算値から導かれる熱分解寿命は 1 atom, 298K で約  $1 \mu\text{s}$  であり、一方 GLY の水素引き抜き反応実験における  $\text{HCOCO}$  の分解寿命は  $1 \mu\text{s}$  より短いとされているが、反応のダイナミクスに関して不明な点が多い。本研究では、GLY と OH ラジカル水素引き抜き反応で生成する  $\text{HCOCO}$  ラジカルの分解過程を直接的に明らかにする目的で、 $\text{GLY} + \text{OH}$  反応のダイナミクス 計算を行った。

【方法】  $\text{GLY} + \text{OH}$  反応の遷移状態から出発し、298K の温度で準古典トラジェクトリ (TJ) 計算を行った。なお、計算方法の詳細については当日説明する。

【結果】 127 個の TJ のうち、111 個の TJ が反応生成物を与えた。うち、約 1.2ps 以内に 74 個の TJ が  $\text{HCOCO}$  の C-C 結合開裂を起こし  $\text{HCO}$ ,  $\text{CO}$ ,  $\text{H}_2\text{O}$  を生成するのに対して、残り 37 個の TJ は C-C 結合が開裂せず  $\text{HCOCO}$  ラジカルと  $\text{H}_2\text{O}$  を与えた。従って約 70% 近くの  $\text{HCOCO}$  ラジカルがプロンプト分解を起こすことになる。74 個の TJ で  $\text{HCOCO}$  ラジカルの平均寿命は約 600fs であった。これは、約 20 周期の C-C



伸縮振動の時間スケールに対応する。約 30% の  $\text{HCOCO}$  ラジカルが 1ps 以上の寿命をもち、大気環境中ではその一部が熱分解反応、残りは  $\text{O}_2$  との反応に関与すると予想される。一方、267 個の TJ 中、生成物方向へ進行する 236 個の TJ から、反応初期の  $\text{HCOCO}$  ラジカルの内部エネルギーを求めた。左図には反応初期の  $\text{HCOCO}$  ラジカルの振動エネルギー分布を示している。ボルツマン分布を仮定した振動温度  $T_{\text{vib}}$  は約 600K に達すると考えられる。 $\text{HCOCO}$  単分子分解反応のエネルギー障壁値以上の振動エネルギーに対応した  $\text{HCOCO}$  の割合は約 70% である。この値は上述した自発的プロンプト分解する  $\text{HCOCO}$  の割合とほぼ一致している。TJ 計算で用いた  $\text{HCOCO}$  の単分子分解反応のエネルギー障壁は、より正確な PES を記述する MRMP2 計算、G3X 計算のエネルギー障壁より約  $2 \text{ kcal/mol}$  ほど高く算出されるので、少なくとも 70% 以上の  $\text{HCOCO}$  が 1.2ps 以内に解離すると考えられる。

伸縮振動の時間スケールに対応する。約 30% の  $\text{HCOCO}$  ラジカルが 1ps 以上の寿命をもち、大気環境中ではその一部が熱分解反応、残りは  $\text{O}_2$  との反応に関与すると予想される。一方、267 個の TJ 中、生成物方向へ進行する 236 個の TJ から、反応初期の  $\text{HCOCO}$  ラジカルの内部エネルギーを求めた。左図には反応初期の  $\text{HCOCO}$  ラジカルの振動エネルギー分布を示している。ボルツマン分布を仮定した振動温度  $T_{\text{vib}}$  は約 600K に達すると考えられる。 $\text{HCOCO}$  単分子分解反応のエネルギー障壁値以上の振動エネルギーに対応した  $\text{HCOCO}$  の割合は約 70% である。この値は上述した自発的プロンプト分解する  $\text{HCOCO}$  の割合とほぼ一致している。TJ 計算で用いた  $\text{HCOCO}$  の単分子分解反応のエネルギー障壁は、より正確な PES を記述する MRMP2 計算、G3X 計算のエネルギー障壁より約  $2 \text{ kcal/mol}$  ほど高く算出されるので、少なくとも 70% 以上の  $\text{HCOCO}$  が 1.2ps 以内に解離すると考えられる。