

พรรณา พะนะจะโปะ : กลไกของการแตกตัวด้วยแสงของเมทานอลในสถานะแก๊ส
(MECHANISMS OF THE PHOTODISSOCIATIONS OF METHANOL IN
THE GAS PHASE) อาจารย์ที่ปรึกษา : ศาสตราจารย์ ดร.กฤษณะ ศาคริก, 109 หน้า

วิทยานิพนธ์เรื่องนี้ศึกษากลไกของการแตกตัวด้วยแสงของเมทานอลในสถานะแก๊ส ในสถานะถูกกระตุ้นซึ่งเกิดต่ำสุดอย่างเป็นระบบ โดยใช้ทฤษฎีการรบกวนอันดับสองปริภูมิกัมมันต์บริบูรณ์ (complete active-space second-order perturbation theory, CASPT2) และ เซตมูลฐาน aug-cc-pVDZ โดยการศึกษาเชิงทฤษฎีนี้ เน้นกระบวนการการผ่อนคลายโครงสร้างชนิดไม่แผ่รังสี (nonradiative relaxation process) ที่ทำให้โมเลกุลที่ถูกกระตุ้นแนวตั้ง (vertically excited molecule) ในสถานะถูกกระตุ้นซึ่งเกิดต่ำสุด ($S_0 \rightarrow S_1$) เกิดเป็นสารผลิตภัณฑ์ในสถานะพื้นอิเล็กตรอนิกส์ เส้นโค้งพลังงานศักย์ผ่อนคลาย (relax-scan potential energy curve) ยืนยันว่าการแตกตัวของ O-H เป็นกระบวนการคายความร้อนที่โดดเด่นที่สุด และการเกิดฟอร์มัลดีไฮด์ (CH_2O) เป็นกระบวนการที่สำคัญรองลงมา ซึ่งเมื่อ O-H แตกตัวจะเกิดเป็นสารตั้งต้นสำหรับปฏิกิริยาอื่น ๆ ในสถานะพื้นได้อีกด้วย สำหรับการแตกตัวของ C-O เส้นโค้งพลังงานศักย์ผ่อนคลายแสดงว่า สารตั้งต้นต้องถูกกระตุ้นด้วยความร้อนในสถานะพื้นก่อน จากนั้นเกิดการกระตุ้นแนวตั้งด้วยแสงนำไปสู่โครงสร้างแทรนซิชันในสถานะถูกกระตุ้นซึ่งเกิดต่ำสุด และการผ่อนคลายโครงสร้างชนิดไม่แผ่รังสี ทำให้เกิดเป็นเมทิลเรดิคัล ($[\text{CH}_3]^\cdot$) และ ไฮดรอกไซด์เรดิคัล ($[\text{OH}]^\cdot$) ในสถานะพื้นอิเล็กตรอนิกส์ในที่สุด ผลลัพธ์ที่ได้จากการคำนวณ CASPT2 แสดงความเป็นไปได้ในการแตกตัวไอโซเมอร์ไรเซชัน $[\text{CH}_3\text{OH}] \rightarrow [\text{CH}_2\text{OH}_2]$ (isomerization dissociation) ซึ่งเกิดจากสารตั้งต้นถูกกระตุ้นด้วยความร้อนก่อน ตามด้วยการกระตุ้นแนวตั้งด้วยแสง และการแตกตัวของ C-O เกิดพร้อมกับการถ่ายโอนโปรตอนระหว่างโมเลกุล เกิดเป็นสารเชิงซ้อนพันธะไฮโดรเจนในสถานะพื้นอิเล็กตรอนิกส์ซึ่งเกิดและทรูปเลต $[\text{CH}_2]^\cdot - [\text{H}_2\text{O}]$ ผลการวิเคราะห์สัมประสิทธิ์อันตรกิริยาสัมพันธ์ (correlation interaction (CI) coefficient) แสดงว่าการแตกตัวของ C-H เกิดเป็น $[\text{CH}_2\text{OH}]^\cdot$ และ $[\text{H}]^\cdot$ ไม่ควรเป็นกระบวนการหนึ่งโมเลกุล (unimolecular process) เนื่องจากไม่มีการผกผัน (inversion) และการตัดกัน (intersection) ของโครงสร้างอิเล็กตรอนในสถานะพื้นและสถานะถูกกระตุ้นซึ่งเกิดต่ำสุด การศึกษาเชิงทฤษฎีสรุปว่า การแตกตัวของ O-H และการเกิดฟอร์มัลดีไฮด์และโมเลกุลไฮโดรเจน เป็นกระบวนการควบคุมเชิงจลนพลศาสตร์ (kinetically controlled process) ในขณะที่การแตกตัวของ C-O และการแตกตัวไอโซเมอร์ $[\text{CH}_3\text{OH}] \rightarrow [\text{CH}_2\text{OH}_2]$ เป็นกระบวนการควบคุมเชิงอุณหพลศาสตร์ (thermodynamically controlled process) โดยโฟตอนที่มีพลังงานเดียวกันโดยประมาณสามารถทำให้เกิดโมเลกุลทุกชนิดที่เป็นผลิตภัณฑ์ในสถานะพื้นอิเล็กตรอนิกส์ได้ ผลการค้นพบนี้

นำไปสู่ความเข้าใจอย่างลึกซึ้งถึงกระบวนการการคัดเลือกด้วยความร้อน (thermal selectivity) และบทบาทของลักษณะหลายโครงแบบ (multiconfigurational character) ในการแตกพันธะโคเวเลนต์ ซึ่งสามารถใช้เป็นแนวทางสำหรับการศึกษาทางทฤษฎีและการทดลองต่อไปในอนาคตได้



สาขาวิชาเคมี
ปีการศึกษา 2562

ลายมือชื่อนักศึกษา พชรพล พชรกุล
ลายมือชื่ออาจารย์ที่ปรึกษา Dr. Ph. Ph.

PANNIPA PANAJAPO : MECHANISMS OF THE

PHOTODISSOCIATIONS OF METHANOL IN THE GAS PHASE.

THESIS ADVISOR : PROF. KRITSANA SAGARIK, Ph.D. 109 PP.

SINGLE-ISOLATED METHANOL/ CASPT2/ PHOTODISSOCIATION

MECHANISMS/ LOWEST SINGLE-EXCITED STATE/ POTENTIAL ENERGY

SURFACES

The mechanisms of the photodissociations of single-isolated methanol (CH_3OH) in the lowest singlet-excited (S_1) state were systematically studied using the complete active-space second-order perturbation (CASPT2) theory with the aug-cc-pVDZ basis set. This theoretical study focused on nonradiative relaxation processes that bring the $S_0 \rightarrow S_1$ vertically excited molecule to the products in their respective electronic ground states. The relax-scan potential energy curves confirmed that the O–H dissociation is the predominant exothermic process and that the formation of formaldehyde (CH_2O) is the second preferential process, in which the O–H dissociated species are the precursors for the reaction in the S_0 state. For the C–O dissociation, the relax-scan potential energy curves suggested a thermally excited precursor in the S_0 state, from which the vertical excitation leads to a transition structure in the S_1 state, as well as the $[\text{CH}_3]^\cdot$ and $[\text{OH}]^\cdot$ products in their electronic ground states. The CASPT2 results also revealed a possibility for the $[\text{CH}_3\text{OH}] \rightarrow [\text{CH}_2\text{OH}_2]$ isomerization dissociation, in which another thermally excited precursor is vertically excited and the C–O dissociation and intermolecular proton transfer lead to the singlet and triplet $[\text{CH}_2] - [\text{H}_2\text{O}]$ H-bond complexes in their showed

that the C–H dissociation, which generates $[\text{CH}_2\text{OH}]^\bullet$ and $[\text{H}]^\bullet$, is unlikely to be electronic ground states. Analysis of the correlation interaction (CI) coefficients unimolecular because of the lack of the electronic configuration inversion and intersection of the S_0 and S_1 states. The theoretical study concluded that the O–H dissociation and the formation of CH_2O and H_2 are kinetically controlled, whereas the C–O and $[\text{CH}_3\text{OH}] \rightarrow [\text{CH}_2\text{OH}_2]$ isomerization dissociations are thermodynamically controlled, and with the exception of the C–H dissociation, photons with approximately the same energy can generate all of the products in their electronic ground states.

These findings provide insights into the thermal selectivity and the roles played by the multiconfigurational characters in the covalent bond dissociation, which can be used as guidelines for further theoretical and experimental studies.

School of Chemistry

Academic Year 2019

Student's Signature

Advisor's Signature

Darnipa

H. Sagan