

H₂O + OH 反応の遷移状態スペクトルシミュレーション Simulations of transition state spectra for the H₂O + OH reactions

○杉浦悠太郎, 高柳敏幸 (埼玉大学大学院理工学研究科)

化学反応を理解するうえで、遷移状態は重要な概念である。遷移状態は Born-Oppenheimer 近似において、多次元のポテンシャルエネルギー曲面上の鞍点と定義される。現在では、計算機と量子化学計算ソフトウェアの発達により、誰でも簡単に遷移状態の情報を得ることができるようになった。さらに、Ohno, Maeda らによって開発されたアルゴリズムにより、非常に複雑な反応系を除けば、自動的に遷移状態の構造を求められる。しかしながら、この遷移状態が実験結果をどの程度反映しているかを評価することは難しい。これは遷移状態を直接観測することなく、反応物と生成物の構造や反応速度定数を測定することによって、間接的に遷移状態の評価がされているからである。一方で、直接的に遷移状態の情報を得るために、様々な分光学的実験が行われてきた。その中の一つに、遷移状態分光法がある。その仕組みはアニオンの安定構造が中性分子の遷移状態構造と近い場合、光によってアニオンの電子を脱離し、その電子の運動エネルギーを測定するというものである。Neumark らは、この方法を用いて単分子反応、二分子反応の遷移状態スペクトルを測定してきた[1]。

本研究では、我々は、 $\text{H}_2\text{O} + \text{OH} \rightarrow \text{OH} + \text{H}_2\text{O}$ 水素移動反応の遷移状態スペクトルのシミュレーションを行った。この反応は大気化学、燃料化学において重要であり、理論と実験両方において広く研究されている。 H_3O_2^- の安定構造を Fig. 1 に示す。この構造は、水素移動反応の遷移状態と近い。そのため、Arnold らや Deyerl らによって、その反応の遷移状態スペクトルが測定されている[2,3]。実験で得られた遷移状態スペクトルとシミュレーションから得られるスペクトルを比較することで、遷移状態の定量的な情報を得ることができる。

スペクトルシミュレーションは中性のポテンシャルエネルギー曲面上での原子核の波束とアニオンの波動関数との Franck-Condon 重なりを求めることで達成される。これらのポテンシャルはそれぞれ、Bai ら、Huang らにより高精度なポテンシャルが開発されている[4,5]。我々は、これらのポテンシャルを用いて、4次元のポテンシャル曲面を構築し、その曲面上で量子波束計算をすることにより、遷移状態スペクトルをシミュレーションした。得られたスペクトルを Fig. 2 に示す。波束計算により得られた結果は実験の遷移状態スペクトルと良い一致を示している。また、我々は、これらのスペクトルから、プロトン移動だけでなく、酸素原子の伸縮振動が遷移状態のダイナミクスにおいて重要な役割を果たしていることが分かった。詳細は当日発表する。

Reference

- [1] D. M. Neumark, *Acc. Chem. Res.*, 1993, **26**, 33-39.
- [2] D. W. Arnold, *et al.*, *J. Chem. Phys.*, 1995, **102**, 6088-6099.
- [3] H.-J. Deyerl, *et al.*, *Faraday Discuss*, 2000, **114**, 147-160.
- [4] M. Bai, *et al.*, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2017, **19**, 17718-17725.
- [5] X. Huang, *et al.*, *J. Am. Chem. Soc.*, 2004, **126**, 5042-5043.

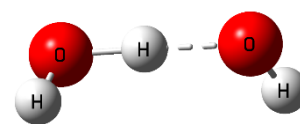


Fig. 1. Equilibrium structure of H_3O_2^- .

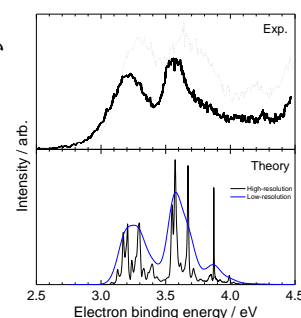


Fig. 2. Experimental and theoretical spectra.