

# C<sub>2</sub>O<sub>4</sub>H<sup>-</sup>の光電子脱離による解離反応

<sup>1</sup>埼玉大・理工

○<sup>1</sup>高橋章将, <sup>1</sup>橋本ゆう, <sup>1</sup>齋藤滉平, <sup>1</sup>高柳敏幸

化学反応を解析するにあたってその遷移状態の性質を知ることは重要である。しかし、エネルギー的に不安定な遷移状態の観測は難しく、その性質を知るべく試みが長い間行われている。その中でもアニオンの遷移状態分光スペクトル法はこの遷移状態の性質を知ることができる強力な実験的手法である<sup>[1]</sup>。しかしながら実験で得られたスペクトルは分解能や実験的制約から十分に解析することができない。したがって理論計算を用いてスペクトルに対してより詳細な解析を行うことが重要である。

本研究ではシュウ酸塩にプロトンが一つ付加した C<sub>2</sub>O<sub>4</sub>H<sup>-</sup>の研究を行った。C<sub>2</sub>O<sub>4</sub>H<sup>-</sup>は水素原子が二つの酸素原子間に位置する五員環の構造(Closed-form)と水素原子が外側に位置する構造(Open-form)の二つの安定構造を持ち、中性状態 C<sub>2</sub>O<sub>4</sub>H になると解離反応を生じる。五員環のアニオンに対しては光電子スペクトルを用いたアプローチが試みられているが、もう一方の安定構造については実験が成されていない。我々は計算によりアニオンの二つの安定構造に対する光電子スペクトルを算出し、さらに解離反応のダイナミクス計算を行うことで光電子スペクトルのより詳細な情報を得た。

我々は原子核の量子性を考慮するために原子核を複数個の古典的粒子(ビーズ)とビーズ間の調和振動子ポテンシャルで表現する<sup>[2]</sup>PIMD法を用いてアニオン C<sub>2</sub>O<sub>4</sub>H<sup>-</sup>の熱平衡状態における構造の分布を求めた。PIMD法によって得られたアニオンの構造と中性状態のエネルギー差を算出することで Closed-form と Open-form の両方の光電子スペクトルを得た (Fig.1)。また、中性状態における解離のダイナミクス計算を RPMD 法によって行うことで Closed-form と Open-form での解離機構が異なることを明らかにした<sup>[3]</sup>。詳細は当日発表する。

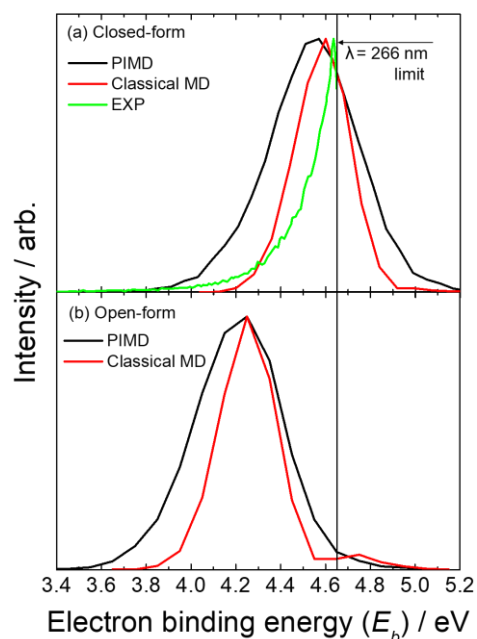


Fig.1 Photoelectron spectra for (a) closed-form and (b) open-form C<sub>2</sub>O<sub>4</sub>H<sup>-</sup>.

## 【参考文献】

- [1] Neumark, D. M., *Acc. Chem. Res.* 1993, 26, 33.
- [2] Habershon, S., Manolopoulos, D. E., Markland, T. E., Miller III, T. F. *Ann. Rev. Phys. Chem.*, 2003, 64, 387.
- [3] Takahashi, Y., Hashimoto, Y., Saito, K., Takayanagi, T., *Molecules*, 2021, 26, 7250.