

## I + HI 反応の遷移状態分光スペクトルシミュレーション

## 及び IMuI の振動結合

(埼玉大院・理工) ○吉田崇彦, 佐藤和宇真, 高柳敏幸

Simulation of transition state spectra of the I + HI reaction  
and vibrational bonding in IMuI

(Saitama Univ.) ○Takahiko Yoshida, Kazuma Sato, Toshiyuki Takayanagi

化学反応の遷移状態はポテンシャルエネルギー曲面の鞍点に相当し、安定な振動状態は存在しない。しかし、遷移状態付近に共鳴と呼ばれる準安定な振動状態が存在する場合がある。二分子反応である  $H + LH' \rightarrow HL + H'$  ( $H, H'$ : 重い原子,  $L$ : 軽い原子) は Heavy-Light-Heavy 反応と呼ばれ、1980 年代に理論的な面から広く研究されてきた。この反応は遷移状態領域で  $H \cdots L \cdots H'$  構造をとるが、その大きな質量差のために、 $H \cdots H'$  が伸縮する対称伸縮振動と  $H \cdots H'$  間を  $L$  が振動する反対称伸縮振動では時間スケールが大きく異なる。そのため  $H \cdots L \cdots H'$  が解離する間に  $L$  が一時的に振動する共鳴現象が起こる。この共鳴を分光実験で直接観測するために、アニオン分子の電子脱離を用いた遷移状態分光法が Lineberger, Neumark などのグループによって開発された。アニオン分子の電子脱離を用いた遷移状態分光法がある。この手法では、安定に存在するアニオン分子の余剰電子を光で脱離させ、その脱離電子のエネルギーを測定する。このとき測定したい中性状態の遷移状態領域がアニオンからの光吸収過程の Franck-Condon 領域にある必要がある。

Neumark らによって Heavy-Light-Heavy 反応である I + HI 反応および I + DI 反応について、それぞれ IHI アニオン、IDI アニオンの電子脱離スペクトルが測定されている[1]。スペクトルは共鳴によるシャープなピークを持ち、これらは過去のシミュレーションによる解析より、遷移状態領域における共鳴構造  $I \cdots H \cdots I$  の反対称伸縮振動に帰属されている。しかし、これらのシミュレーションは半経験ポテンシャルエネルギー曲面に基づくものであり、定性的にスペクトルの特徴を説明するにとどまっていた。

そこで本研究では *ab-initio* に基づくシミュレーションによって IH(DI) アニオンの電子脱離スペクトルの再現を試みた。ポテンシャルエネルギー曲面は中性、アニオンそれぞれについて高精度な *ab-initio* 電子状態計算により作成した。また量子波束法により、中性のポテンシャルエネルギー曲面上での波束とアニオンの波動関数との重なりから電子脱離スペクトルを計算した。得られたスペクトルを Fig. 1 に示す。黒線は今回シミュレーションしたスペクトルであり、赤線の実験のスペクトルを良く再現している。さらに、このことはポテンシャルエネルギー曲面の正確さを示唆している。

また、IHI 系には Vibrational-bonding(振動結合)の存在が予測される。これはゼロ点振動エネルギーを考慮することにより、反応系のエネルギーよりも遷移状態のエネルギーが低くなる現象で、約 30 年前から Manz, Clary, Connor らによってその存在が予想されていた。

Vibrational-bonding 現象により、系は遷移状態に相当する分子構造をとり得る。最近の研究では BrHBr 系の水素原子を軽い同位体であるミュオニウム(Mu)に置換した BrMuBr 系でその存在が報告されている[2]。そこで H を Mu で置換した IMuI 系に関して計算を行ったところ、Fig. 2 に示すように最低振動状態の波動関数はポテンシャル上の遷移状態付近に局在化した。また IHI 系にはこのような現象は見られなかった。これは Vibrational-bonding に基づく IMuI 分子の存在を理論的に示すものである。

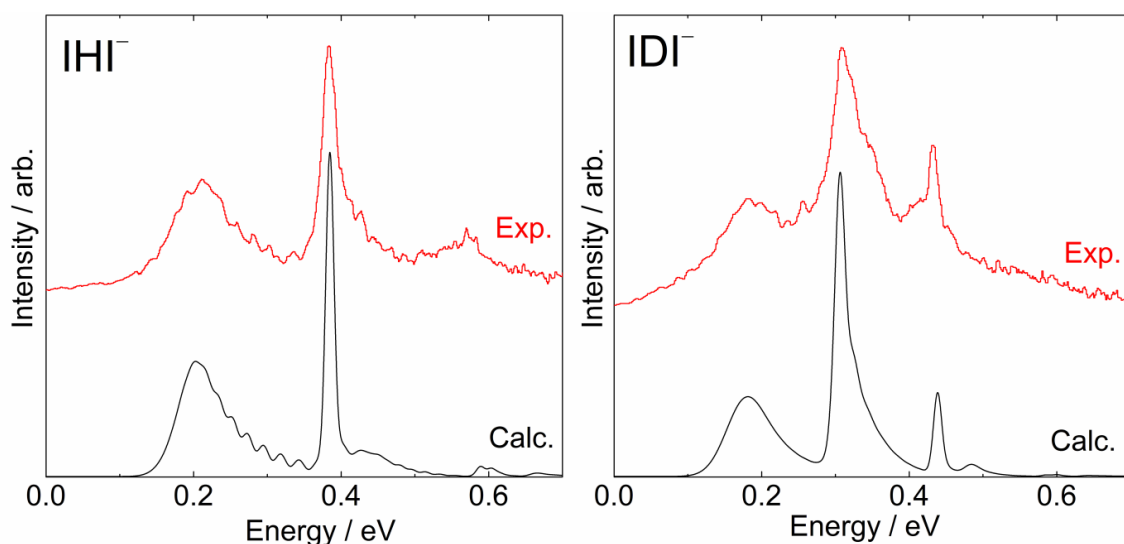


Fig. 1 実験のスペクトル(赤)とシミュレーションスペクトル(黒)の比較

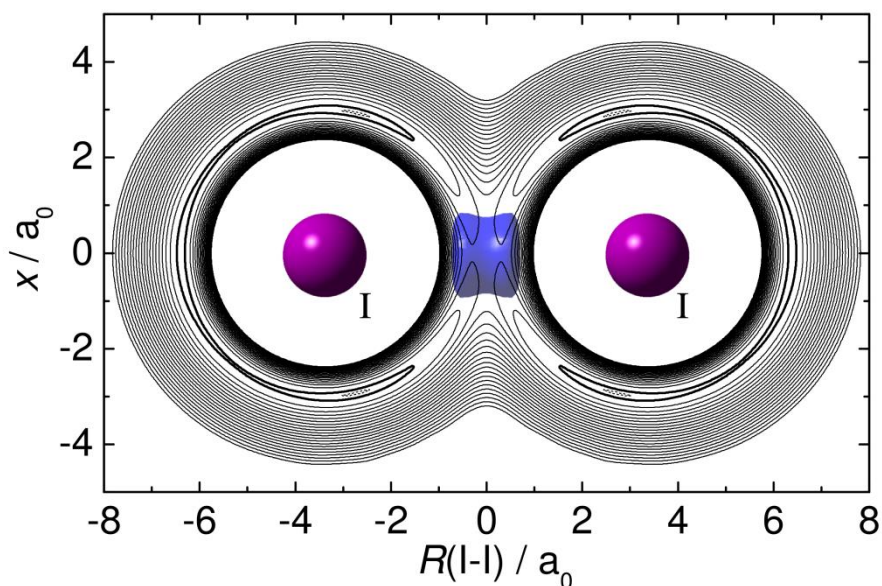


Fig. 2 I-Mu-I における Vibrational-bonding の描像

- [1] A. Weaver, R. B. Metz, S. E. Bradforth, D. M. Neumark, *J. Phys. Chem.* **92** 5558. (1988).  
 [2] D.G. Fleming, J. Manz, K. Sato, T. Takayanagi, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **53**, 13706 (2014).