

# 反応物のダイナミックな運動によって隠される反応経路

<sup>1</sup>九大基幹, <sup>2</sup>九大院総理工

○古屋謙治<sup>1,2</sup>

## Reaction paths hidden by dynamic motions of reactants

○Kenji Furuya<sup>1,2</sup>

<sup>1</sup> Faculty of Arts and Science, Kyushu University, Japan

<sup>2</sup> Department of Molecular and Material Sciences, Kyushu University, Japan

**【Abstract】** We have recently found a few examples of that ionic products predicted from IRCs searched in the quantum chemistry calculation for ion-molecule reactions and dissociation of multi-charged molecular ions are not actually observed in the corresponding experiment. The first example is the reaction,  $\text{CF}_3^+ + \text{CO} \rightarrow \text{CF}_2\text{O} + \text{CF}^+$ . Three kinds of IRCs are found for this reaction, and the lowest barrier height is estimated to be 2.7 eV. In contrast, the observed appearance energy of  $\text{CF}^+$  is  $7.48 \pm 0.15$  eV, which is identical with the reaction enthalpy in  $\text{CF}_3^+ + \text{CO} \rightarrow \text{CF}^+ + \text{F} + \text{FCO}$ . The second example is the dissociation of  $\text{OCS}^{2+}$ , where an IRC leading to the production of  $\text{OS}^+$  and  $\text{C}^+$  is found in calculation although  $\text{OS}^+$  has not been observed experimentally. Such discordance is caused by the dynamic motions of reactants.

**【序】** 気相中でイオンが関わる反応実験を行うと、生成物イオンを網羅的に検出することができる。例えば、イオンビームガイド実験によるイオン-分子反応研究では、各生成物イオンに関する絶対反応断面積とその衝突エネルギー依存性に関する情報が得られるし、陽イオンの光解離実験では解離のしきい値や生成物イオンの並進エネルギーに関する情報が得られる。このような化学反応の全体像を俯瞰するような実験結果と量子化学計算による化学反応経路の全面探索結果とを比較することは、イオンが関わる反応の全貌を理解するうえで重要である。超球面探索法は化学反応の全体像をくまなく捉えることのできる画期的な方法であり、上記の比較を可能にした。我々はこのような着想の下で 10 年程前から研究を進め、いくつかの反応系においては、反応のしきい値より十分高いエネルギーを反応物に与えていても、予想される生成物イオンが実験では観測されない例を見出してきた。

**【実験と計算方法】**  $\text{CF}_3^+$  と  $\text{CO}$  のイオンビームガイド実験については、ユタ大学 Armentrout 研究室において行った。 $\text{CF}_3^+ + \text{CO}$  系の GRRM 計算には GRRM1.21 と Gaussian03 を、 $\text{OCS}^{2+}$  の GRRM 計算には GRRM14 と Gaussian09 を用いた。いずれの計算においても、UB3LYP/6-31+G(d)レベルでの GRRM 計算で得られた平衡構造と遷移構造をさらに UB3LYP/6-311+G(3df)レベルで最適化し、UCCSD(T)/aug-cc-pVTZ でエネルギーの 1 点計算を行った。また、Gaussian09 を用いていくつかの BOMD 計算を行った。

**【結果と考察】** [ $\text{CF}_3^+ + \text{CO}$ ] Fig. 1 に GRRM 計算で得られた反応経路探索結果の一部を示す。 $\text{FCO}^+$  は実験的に観測され、そのしきい値は誤差範囲内で実験結果と一致していた。実験ではこのほかに  $\text{CF}^+$  と  $\text{CF}_2^+$  も観測された。 $\text{CF}_2^+$  は  $\text{CF}_3^+ + \text{N}_2$  実験でも観測されたため衝突誘起解離反応に由来すると考えられ、実験的に観測されたしきい値は計算で予測されたしきい値よりわずかだが大きかった。一方、 $\text{CF}^+$  については  $\text{CF}_3^+ + \text{N}_2$  実験では観測されなかったことと、計算で予測されたしきい値  $7.48 \pm 0.15$  eV から、 $\text{CF}_3^+ + \text{CO} \rightarrow \text{CF}^+ + \text{F} + \text{FCO}$  に由来する  $\text{CF}^+$  であると結論した (Fig. 1 中に青い丸で示された  $\text{CF}^+$ )。Fig. 1 に示した通り、 $\text{CF}^+$  生成では  $\text{CF}_3^+ + \text{CO}$  から EQ0、TS0、EQ1、

TS14、TS36 or TS21、EQ8 を経て  $\text{CF}_2\text{O} + \text{CF}^+$  に至る経路と、EQ7、TS24、EQ8 を経て  $\text{CF}_2\text{O} + \text{CF}^+$  に至る経路があり、それらのしきい値は 2.7–3.6 eV と予測され、実験値よりもはるかに低い。TS36 や TS21 を経由する経路が阻害されることについては、以下に記す  $\text{OCS}^{2+}$  の場合と同様に PES の形状に由来すると考えている。また、TS24 を初期構造として BOMD 計算を実施したところ  $\text{CF}_3^+$  と CO に解離したが、生成した CO は高速に回転していた。このことは、 $\text{CF}_3^+ + \text{CO}$  から TS24 を経て  $\text{CF}_2\text{O} + \text{CF}^+$  に至るには反応物として高回転励起された CO と  $\text{CF}_3^+$  が衝突しなければ反応が進まないことを意味している。

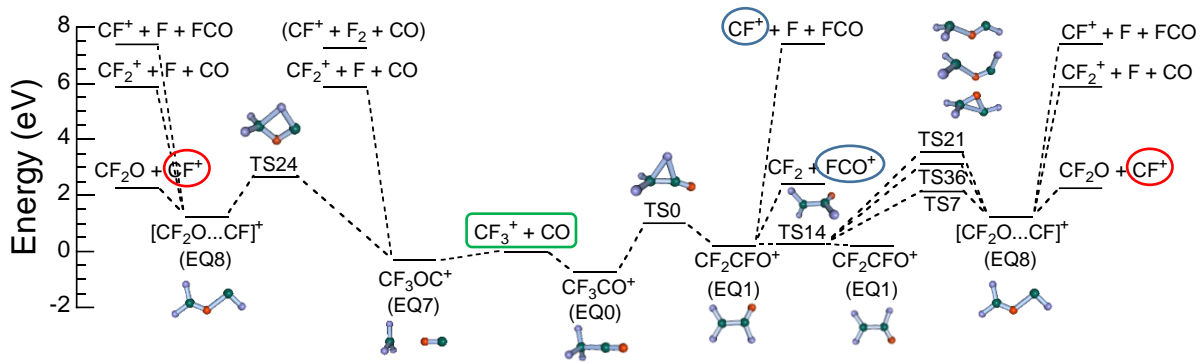


Fig. 1. Reaction paths obtained from the GRRM calculation for the  $\text{CF}_3^+ + \text{CO}$  reaction. Each energy has been calculated under the CCSD(T)/aug-cc-pVTZ//B3LYP/6-311G(3df) level of theory.

[ $\text{OCS}^{2+}$ ] Fig. 2 は基底状態の  $\text{OCS}^{2+}$  に関する反応経路の全面探索結果を示している。EQ0 から TS1、EQ1、TS4 を経由することで  $\text{OS}^+$  と  $\text{C}^+$  が生成すると予想されるが、 $\text{OS}^+$  は実験的に観測されていない。一方、EQ0 からより高い遷移状態である TS2 を経由すると  $\text{CS}^+$  と  $\text{O}^+$  の生成へとつながっており、これらのイオンは実験でも明確に観測されている。Fig. 3 に EQ0–TS0 の構造変化と EQ0–TS1 の構造変化を座標軸にとって描いた PES を示す。TS1 と TS0 の間には反応障壁が存在しないために、実際の反応では TS1 へ向かう途中における反応物の振動運動によって TS0 方向に反応が流れてしまう結果、もっぱら TS0 を経由する反応だけが進行したと考えられる。このことは BOMD 計算でも確認された。なお、 $\text{OCS}^{2+}$  の光解離実験では電子励起状態を経由して解離が進行していることが示唆されているため、実験結果を説明するためには解離に関係した電子励起状態の PES や、それらと基底状態の PES との交差についてさらに検討する必要がある。

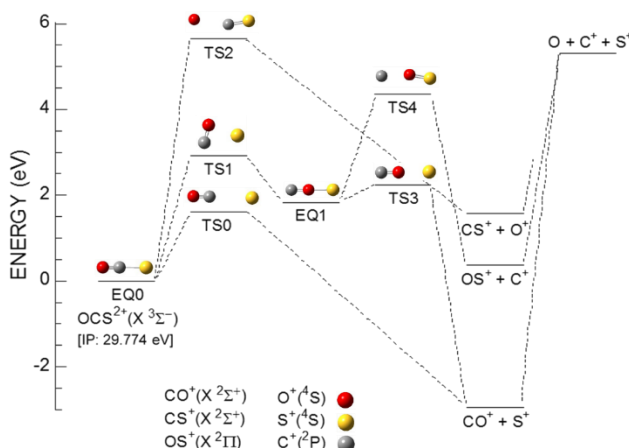


Fig. 2. Dissociation paths in  $\text{OCS}^{2+} (X^3\Sigma^-)$ .

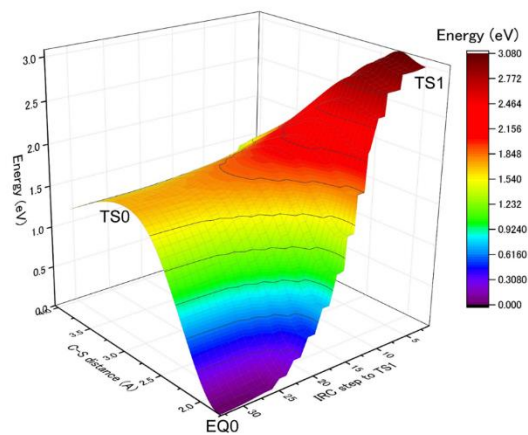


Fig. 3. PES drawn under EQ0-TS0 and EQ0-TS1 axes.