

陽イオンの解離とイオン-分子反応の反応経路探索: CF_3^+ と $\text{CF}_3^+ + \text{CO}$ 系

(九大院総理工) 古屋謙治

【序】我々は以前にイオンビームガイド法を用いて CF_3^+ と CO との衝突反応実験を行い、 FCO^+ 、 CF_2^+ 、 CF^+ の絶対生成断面積を求めた [1]。その結果、 CF^+ 生成の反応エンタルピーは 7.48 ± 0.15 eV と求められた。一方、CCSD(T)/aug-cc-pVTZ 計算で得られた $\text{CF}^+ + \text{CF}_2\text{O}$ 生成の反応エンタルピーは 2.25 eV、 $\text{CF}^+ + \text{F} + \text{FCO}$ のそれは 7.39 eV であった。 $\text{CF}^+ + \text{CF}_2\text{O}$ に至る遷移状態をいくつか計算で見つけたが、そのエネルギーは高々 5 eV 程度であり、 $\text{CF}^+ + \text{CF}_2\text{O}$ 生成チャンネルが実験的に観測できなかった理由がわからない。

GRRM プログラムにおける解離判定基準は、デフォルトで中性分子の共有結合系に適した値 (UpDC=10, DownDC=8) に定められている [2]。よって、長距離力が働くイオンを対象とする場合には、これらの値をより大きくする必要がある。解離判定基準を大きくすると、弱い結合に由来する様々なクラスターが平衡構造として得られるようになる。その一方で、計算時間が長くなるとともに、子プロセスとして実行されている Gaussian03 におけるエラーの発生頻度も増えてしまう。今回我々は、イオンを含む題目の系について、いくつかの異なった解離判定基準のもとで GRRM 計算を行った。

【 CF_3^+ の解離】B3LYP/6-31+G(d) で得られた計算結果を表 1 に示す。表中 () 内の値は、得られた構造や EQn.log ファイルを吟味し、重複した構造や不足した DC 状態の数を修正した後の値を示している。

表 1. CF_3^+ の GRRM 計算結果

(UpDC, DownDC)	(10, 8)	(12, 12)	(15, 15)
DC の数	1 (3)*	1 (3)*	4 (4)*
EQ の数	5 (4)*	4 (4)*	7 (6)*
TS の数	8 (6)*	9 (7)*	15 (13)*

(UpDC, DownDC) = (10, 8) や (12, 12) の計

*log ファイルを吟味して修正した後の値

算では、GRRM 計算で求められた DC の数と EQn.log ファイルを吟味して得られた DC の数が異なっており、また、いくつかの EQ 間を結ぶ TS が見つからなかった。一方、(UpDC, DownDC) = (15, 15) で行った計算ではそのようなことはなかった。なお、GRRM 計算で得られる DC の構造は単に ADD 追跡の最終構造であり、必ずしも物理的に十分意味のある構造とは限らない。また、EQ 間を結ぶ TS が必ず求まらなければならないというわけでもない。表 1 の結果は、 CF_3^+ の解離では、(UpDC, DownDC) = (15, 15) で計算することにより、十分に解離したチャンネルを見出すことができたことを示しているに過ぎない。

【 $\text{CF}_3^+ + \text{CO}$ 系】GRRM 計算の初期構造として、 CF_3CO^+ を用いた。(UpDC, DownDC) = (10, 8) で行った計算では、DC = 11 種、EQ = 23 種、TS = 69 種が得られた。一方、(UpDC, DownDC) = (15, 15) で計算した場合、DC = 15 種、EQ = 127 種、TS = 288 種が得られた。なお、後者の計算には 1cpu 4 core の自作 PC で 7 か月を要した。後者の計算結果について log ファイルを吟味したところ、重複を除いた EQ は 70 種だったが、DC は 40 種程確認できた。この中には、GRRM 計算の DC_list.log には記されていない重要な構造、 $\text{FCO}^+ + \text{CF}_2$ 、 $\text{CF}_2^+ + \text{FCO}$ 、 $(\text{CF} + \text{CF}_2\text{O})^+$ が含まれている。

[1] K. Furuya and P. Armentrout, シンポジウム「化学反応経路探索のニューフロンティア」(2009).

[2] S. Maeda and K. Ohno, *GRRM Users Manual (2010-050-3)*, p11.