

固有反応座標に基づく CF_3^+ -CO 衝突反応の理論的研究○織田耕平¹, 堤 拓朗¹, 古屋謙治², 武次徹也^{1,3}¹北大院総化, ²九州大基幹, ³北大院理

【序】 化学反応素過程を理解する上で固有反応座標 (IRC) [1]は重要な役割を果たしている。IRC は一組の反応物、遷移状態構造、生成物をつなぐポテンシャルエネルギー超曲面上の最小エネルギー経路であり、IRC に沿ったエネルギー変化や構造変化から反応素過程の直観的描像を得ることができる。しかし実際の化学反応過程は、運動エネルギーの影響により IRC に従って進行するとは限らず、化学反応の理解には静的な IRC 計算に加え、動力学効果の考慮が不可欠である[2]。イオンビームガイドを用いたイオンと中性種の衝突反応実験は、すべての生成物イオンをトラップできるため化学反応の全体像を知ることのできる実験的手法であり、IRC 計算による反応描像と矛盾なく一致することが期待される。しかし、 CF_3^+ と CO を衝突させたイオンビーム実験では、IRC 計算による反応描像と矛盾する結果が得られた[3]。すなわち、両分子の衝突エネルギーを徐々に増大させていったときに、低い反応障壁を有する IRC でつながれた生成物が観測されず、エネルギー的により不利な IRC でつながれた別の生成物が観測された。本研究では、動力学効果によって IRC に基づく反応描像が破綻すると想定される CF_3^+ -CO 衝突反応について IRC に基づく詳細な検討を行う。

【方法】 動力学効果が重要となる要因として、経路分岐を伴う IRC の不安定性や IRC の急激な曲がり指摘されている[2]。これらの要因は、IRC に直交した振動座標方向の力の定数と荷重座標空間における IRC 経路の曲率の解析によって議論することができる。本研究では、 CF_3^+ -CO 衝突反応系で生じる反応素過程の中で、動力学効果により実際の反応経路が IRC から逸れると考えられる F_2CCFO^+ 異性化過程を対象として IRC 計算および IRC に沿った基準振動解析を行った。電子状態計算にはスピン非制限 DFT 法である UB3LYP 法を適用し、基底関数には 6-31+G(d)を用いた。量子化学計算には GAMESS プログラムを使用した。IRC 経路の曲率は、IRC 計算で得られる接線ベクトルを反応座標について差分することにより曲率ベクトルを求め、その大きさを求めることにより決定した。

【結果・考察】 F_2CCFO^+ の異性化反応の IRC に沿った基準振動解析の結果 (図 1.a)、IRC に直交した方向の力の定数 λ が正から負となる谷-尾根遷移点 VRT が確認され、IRC に沿って反応経路の分岐が生じることが示されたが、この分岐は非全対称振動座標に関するものであり、異なるタイプの生成物構造に分岐する分岐経路は見られなかった。また、図 1.b に示すように本 IRC には遷移状態の手前に大きく曲がる領域があることが示された。すなわち、IRC に沿ってポテンシャル曲面を登っていく過程で分子系は IRC からそれて別の解離経路に至る可能性が示唆された。

本発表では、 F_2CCFO^+ の異性化反応について、IRC のより詳細な解析と IRC から分岐して発生する可能性のある解離経路の詳細について報告する。

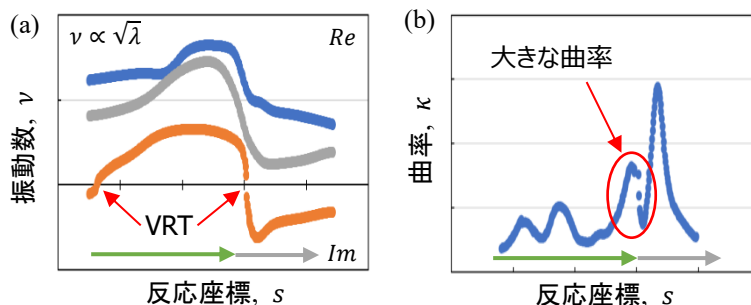


図 1. F_2CCFO^+ 異性化 IRC に対する解析 : (a) IRC に直交した振動の振動数 (b) IRC の曲率 (矢印は反応物→遷移状態→生成物に対応)

【参考文献】

- [1] K. Fukui, *J. Phys. Chem.* **74**, 4161 (1970).
 [2] S. Maeda, Y. Harabuchi, Y. Ono, T. Taketsugu, and K. Morokuma, *Int. J. Quant. Chem.* **115**, 258 (2015).
 [3] 古屋謙治, 第5回分子科学討論会, 4P001 (2011).