

固有反応座標に従わない動的な反応経路に関する理論的研究

¹北大院総化, ²九州大基幹, ³北大院理, ⁴北大WPI-ICReDD

○織田耕平¹, 堤拓朗¹, 古屋謙治², 武次徹也^{1,3,4}

【序】 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、衝突エネルギーを徐々に増大させることで反応生成物の生じる閾値を系統的に調べることができる。古屋は、本手法を用いて CF_3^+ と CO の衝突反応を調べ、反応経路地図による描像と矛盾する結果を得た[1]。すなわち、衝突エネルギーを増加させた時に、固有反応座標 (IRC) が存在するにも拘らず解離生成物 CF^+ が観測されないことを報告した。

IRC は一組の反応物、遷移状態構造、生成物を繋ぐ反応経路であり、化学反応素過程に対して直観的な描像を与える。しかし、IRC はポテンシャルエネルギー超曲面の形状のみに基づいて定義される静的な経路であるため、実在の運動量を伴う分子系は必ずしも IRC に従うわけではない。本研究では、 CF_3^+ と CO の衝突反応で解離生成物 CF^+ が観測されない要因として運動量に起因する動力学効果が関係していると考え、理論的な解析を進めてきた。昨年度のシンポジウムでは、実験の分子系が辿っていないと考えられる IRC (F_2CCFO^+ 異性化 IRC) が、遷移状態の手前に大きな曲率を持つことを指摘した[2]。本年度は、曲率の振動モードへの分解、および on-the-fly MD 法による曲がった IRC 周辺のダイナミクスの解析を行ったので報告する。

【結果・考察】 IRC は多次元座標空間内の一次元の曲線とみなすことができる。接線ベクトル $\mathbf{v}(s)$ を反応座標 s で微分して得られる曲率ベクトル $\mathbf{v}^{(1)}(s)$ を IRC に直交した振動モード $\{\mathbf{L}_i(s) | i = 1, \dots, 3N - 7\}$ (N は原子数) に射影することにより、IRC の曲率は各モードの成分 $B_{i,F}(s)$ に分解することができる。実験で観測されていない生成物に繋がる IRC の曲率を振動モードの寄与に分解したところ、特定の振動モードの寄与が大きな 2 つの領域と多数の振動モードが寄与する領域が存在することが分かった (**Fig. 1**)。特定の振動モードのみが曲率カップリングに寄与する IRC に沿ってポテンシャル面を登りきるためには、その振動モードが十分なエネルギーを持つ必要がある。分子内振動エネルギー再分配のために偏った振動エネルギー分布は実現しづらいことから、活性化エネルギーを上回るエネルギーを持っていたとしても遷移状態を越えることができない可能性がある。

曲がった IRC の近傍を運動する分子系の動的経路を明らかにすることを目的として、この IRC を登っていく条件で on-the-fly MD 計算を行った。古典軌道を IRC の反応座標に射影[3]したところ、モードに特異的な曲がりを示す領域より先には登っておらず、やがて IRC を逸れて、実験で観測される解離生成物 FCO^+ を生じることが明らかとなった。

IRC に沿ってポテンシャル面を登る際の経路曲がりの重要性はこれまで指摘されてこなかったが、IRC に基づく動力学効果を議論する上で重要な役割を果たすと考えられる。

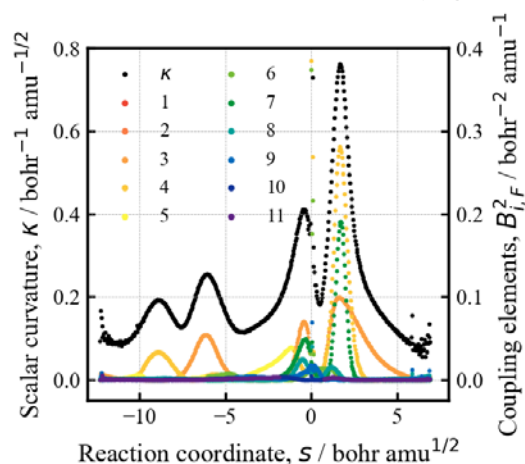


Fig. 1. Scalar curvature and eleven coupling elements along F_2CCFO^+ isomerization IRC.

【参考文献】 [1] 古屋謙治, 第5回分子科学討論会, 4P001 (2011); [2] 織田耕平他, 化学反応経路探索のニューフロンティア 2018, P18 (2018); [3] T. Tsutsumi, *et al.*, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **20**, 1364 (2018).