

グローバル反応経路地図と矛盾するイオン分子衝突実験： on-the-fly 分子動力学法による理論的研究

¹北大院総化, ²IITカンプール校, ³九大基幹, ⁴北大院理, ⁵北大WPI-ICReDD
○織田耕平¹, 堤拓朗¹, Srihari Keshavamurthy², 古屋謙治³, 武次徹也^{4,5}

【序】反応経路自動探索法を利用することにより、与えられた分子系に対しポテンシャルエネルギー曲面上の広い座標領域にわたる複数の反応経路からなるグローバル反応経路地図を構築することができる[1]。2011年、古屋は CF_3^+ と CO の衝突反応に対してイオンビームガイド実験を行い、合わせて反応経路自動探索計算を行って反応経路地図との反応描像の矛盾を指摘した[2]。この実験では、衝突エネルギーを増加させながら生じる解離生成物をモニターすることにより、反応に必要なエネルギーを調べることができる。反応経路地図は解離生成物 CF^+ について、低障壁および高障壁の2つのタイプの解離チャンネルを示したが、実験では高い衝突エネルギーを与えて初めて生成物が観測された。すなわち、実験の分子系は低障壁チャンネルの生成物 P_{CF^+} へ続く反応経路を辿らないことが示唆された。この矛盾の原因は反応経路に考慮されない動力的効果にあると考えられるが、その詳細は明らかでない。原子レベルの動的な反応機構を調べるためには on-the-fly 分子動力学 (MD) 法が有効であるが、本反応は反応断面積が小さいため標準的な衝突条件では反応が起こらない。そこで本研究では、イオン分子反応の直接的な反応機構に着目して反応性の古典軌道が効率的に得られると期待される初期条件を導入し、衝突過程の動力学を調べた。

【方法・結果】 イオン分子衝突における反応経路は反応前錯体を経由して遷移状態に至るが、on-the-fly MD 法の適用により反応前錯体を無視して遷移状態に至る直接的な反応機構が支配的であることが指摘されている[3]。我々はこのような機構を持つ二分子反応を解析する方法として提案されている Sudden Vector Projection Model [4]を援用することにより初期条件を定め、実験で観測されない低障壁の生成物 P_{CF^+} へ繋がる反応経路である CF_3^+ と CO の C 原子同士が衝突する経路 (障壁 2.30 eV)、および C 原子と O 原子が衝突する経路 (障壁 2.55 eV) に対応する衝突過程の on-the-fly MD 計算を実行した。Fig. 1 に C 原子同士が衝突する反応経路に対する古典軌道の最終構造を示す。衝突角度 (反応物の相対配向を表す) と衝突エネルギーを変化させた 76 の初期条件から 16 本の反応性古典軌道を得たが、 P_{CF^+} は生じず、主に競合する別の解離チャンネルの生成物 P_{FCO^+} (障壁 2.35 eV) が生じた。C 原子と O 原子が衝突する反応経路に対しても同様に 76 本の古典軌道を計算したが、低衝突エネルギーでは P_{CF^+} を生じなかった。これにより、分子系は低衝突エネルギーではこれら2つの反応経路を辿らないことが示された。この振る舞いは、衝突時に反応物が持つ運動量から説明することができるが、詳細は発表にて報告する。

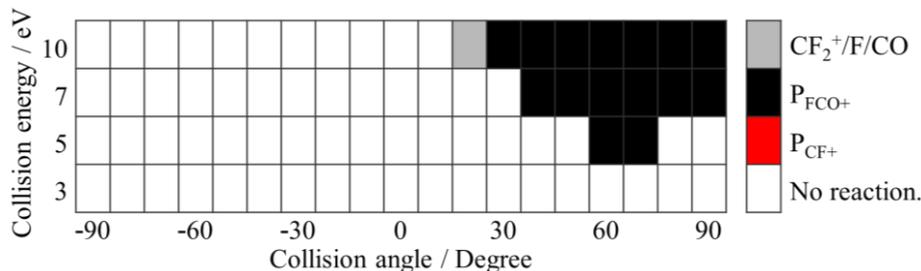


Fig. 1. Heatmap of terminated structures of trajectories for $\text{F}_3\text{C}\dots\text{CO}$ collision.

【参考文献】 [1] S. Maeda, K. Ohno, and K. Morokuma, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **15**, 3683 (2013); [2] 古屋謙治, 第5回分子科学討論会, 4P001 (2011); [3] X. Ma, and W. L. Hase, *Phil. Trans. R. Soc. A* **375**, 20160204 (2016); [4] H. Guo, and B. Jiang, *Acc. Chem. Res.* **47**, 3679 (2014).