

## 観測できない反応経路は存在するのか？ イオン-分子反応の全体像を捉える実験と量子化学計算との比較

(九州大院総理工)○古屋謙治

**【序論】**イオンビームガイドを用いたイオンと中性種との衝突反応実験では、生成物イオンを全てトラップして検出できること、絶対反応断面積を得られることから、設定した衝突エネルギー範囲内で起こる反応の全貌を知ることができる。一方で、大野と前田により開発された超球面探索法<sup>1</sup>によって、量子化学計算による化学反応経路の全面探索が可能となった。従って、両者の結果を比較し合えば、ある衝突エネルギー以上でどのようなイオンが生成するかだけでなく、どのようなイオンが生成し得ないかということも含めて検証できるはずである。今回我々は、 $\text{CF}_3^+$ と $\text{CO}$ との反応について化学反応経路の全面探索を行い、観測された生成物イオンのしきい値と比較した。その結果、実験では観測されなかったイオンを生成し得る反応経路を計算では見いだした。さらに、他の反応についても検討を進めている。

**【計算手法】**反応物同士の安定な錯合体を B3LYP/6-31+G(d)あるいは UB3LYP/6-31+G(d)レベルで求め、その構造を初期条件として同じ計算レベルで GRRM 計算<sup>2</sup>を実行した。得られた様々な平衡構造(EQ)や遷移構造(TS)のうち重要な構造については、(U)B3LYP/6-311+G(3df)および(U)MP2(full)/6-311+G(3df)レベルで再度構造最適化計算を行い、その構造を使って CCSD(T)/aug-cc-pVTZ レベルでエネルギー計算を行った。解離チャンネル(DC)については、GRRM 計算で出力される各 EQ の log ファイルを調べ、TS を経由しない DC であるかどうか確認した。

**【 $\text{CF}_3^+$ + $\text{CO}$  反応】**得られた計算結果と実験結果を合わせて図1に示す。実験<sup>3</sup>では $\text{FCO}^+$ (しきい値 $2.39 \pm 0.05$  eV)、 $\text{CF}_2^+$ ( $6.40 \pm 0.20$  eV)、 $\text{CF}^+$ ( $7.48 \pm 0.15$  eV)が観測されている。ただし、 $\text{CF}_2^+$ については $\text{CF}_3^+$ と $\text{N}_2$ との衝突反応実験でも観測されている。よって、 $\text{CF}_2^+$ の生成は衝突誘起解離に由来すると考えられる。

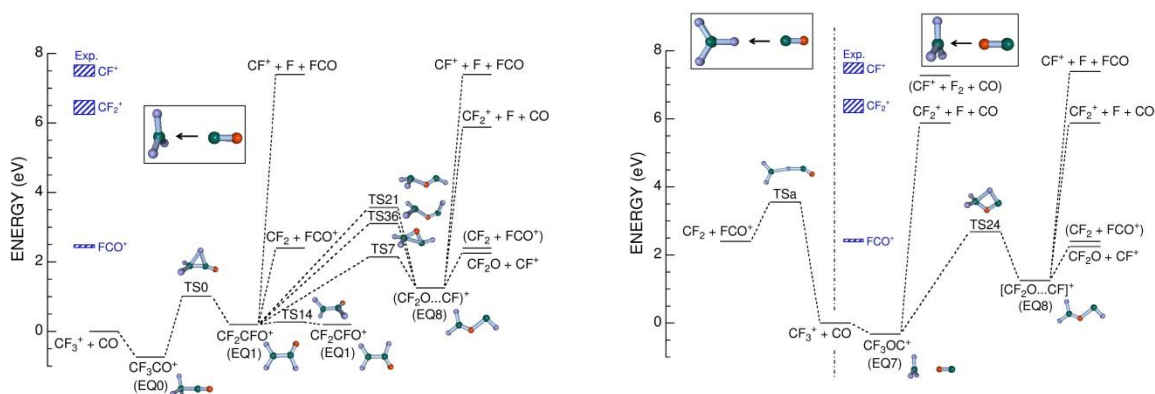


図1.  $\text{CF}_3^+$ + $\text{CO}$  反応のポテンシャルエネルギー局面。(左側)  $\text{CO}$  の C 側から  $\text{CF}_3^+$  の C 原子に接近する場合、(中央)  $\text{CO}$  の C 側から  $\text{CF}_3^+$  の F 原子に接近する場合、(右側)  $\text{CO}$  の O 側から  $\text{CF}_3^+$  の C 原子に接近する場合。EQ と DC 間を結ぶ破線はすべて TS を経由しないことが、GRRM 計算によって確認されている。

図1より、 $\text{FCO}^+$ は次の反応経路、

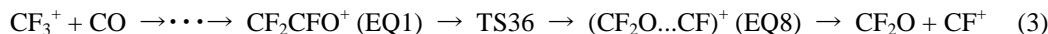


によって生成し、計算で予測されたしきい値(表1参照)は2.4 eVである。この値は観測されたしきい値と極めて良く一致している。

$\text{CF}^+$ の生成についても、



の反応経路を経由する場合、計算値と実験値は良く一致している。しかしながら、 $\text{CF}^+$ の生成については、



を経由すれば、(3)式の経路では3.1 eV、(4)式の経路では2.7 eV 付近にしきい値が観測されてよいこととなる。

経路(3)の場合、EQ1 から TS36(あるいは TS21)への構造変化では、C=C 結合の解離と、新たな C-O 結合の生成を伴わなければならない。しかし、その経路は、よりエネルギーが低く、EQ1 から C=C 結合の解離のみで起こり得る  $\text{CF}_2 + \text{FCO}^+$  生成の経路と競合している。図 1 の破線は固有反応座標に基づく反応経路であるが、実際の反応は固有反応座標上を進んで起こるのではなく、固有反応座標の周辺を振動しながら進んでいくため、その途中ですべて  $\text{CF}_2 + \text{FCO}^+$  生成に反応が偏ったと考えられる。

経路(4)については、それが抑制される明確な理由を得ていない。なお、実験結果と計算結果を比較すると、 $\text{CF}_3^+ + \text{CO}$  反応ではもっぱら CO の C 側から  $\text{CF}_3^+$  の C 原子に接近して反応が進んでいるように見える。図 2 に  $\text{CF}_3^+$  の LUMO と CO の HOMO を示す。これら LUMO と HOMO の形状から、定性的には CO の C 側から  $\text{CF}_3^+$  の C 原子に接近して進行する反応が主要であることは理解できるが、定量的にも実験結果を説明できるかどうかは不明である。

#### 【その他の反応】

$\text{O}^+ + \text{CF}_4$  反応<sup>4</sup>では生成物イオンとして  $\text{FCO}^+$  は観測されているが  $\text{CF}_2\text{O}^+$  は観測されていない。一方、 $\text{O}_2^+ + \text{CF}_4$  反応<sup>4</sup>では両イオンとも観測されている。逆に、 $\text{O}^+ + \text{CH}_4$  反応<sup>6</sup>では  $\text{HCO}^+$  と  $\text{CH}_2\text{O}^+$  の両方が観測されている

が、 $\text{O}_2^+ + \text{CH}_4$  反応<sup>6</sup>では  $\text{CH}_2\text{O}^+$  は観測されていない。これらの違いが、反応経路としては存在していても実際には観測されないことに由来するのか、それとも、そもそもそのような反応経路は実験された衝突エネルギーの範囲内では存在しえないことを GRRM 計算によって示すことができるのかを調べるため、 $\text{O}_2^+ + \text{CH}_4$  反応と  $\text{O}^+ + \text{CF}_4$  の GRRM 計算を進めている。討論会では、その結果についても報告する。

#### 【参考文献】

1. K. Ohno and S. Maeda, Phys. Scr., 78 (2008) 058122 and references therein.
2. K. Ohno and S. Maeda, GRRM program Ver.1.20 (2009).
3. K. Furuya and P. B. Armentrout, 第 25 回化学反応討論会要旨集 1P06 (2009).
4. E. R. Fisher and P. B. Armentrout, J. Phys. Chem., 95 (1991) 6118.
5. D. J. Levandier, Y.-H. Chiu, R. A. Dressler, L. Sun, and G. C. Schatz, J. Phys. Chem. A, 108 (2004) 9794.
6. E. R. Fisher and P. B. Armentrout, J. Chem. Phys., 94 (1991) 1150.

表 1.  $\text{CF}_3 + \text{CO}^+$  系における反応エンタルピー計算結果

Products	Energy (eV) <sup>1</sup>	Connection
$\text{CF}_3\text{-CO}^+$ (EQ0)	<b>-0.736</b> , -0.732	
$\text{CF}_3\text{-OC}^+$ (EQ7)	<b>-0.320</b> , -0.314	
$\text{CF}_2\text{-CFO}^+$ (EQ1)	<b>+0.195</b> , +0.208	
$(\text{CF}_2\text{O} \dots \text{CF})^+$ (EQ8)	<b>+1.251</b> , +1.268	
$\text{CF}_2 + \text{FCO}^+$	<b>+2.404</b> , +2.414	EQ1
$\text{CF}_2^+ + \text{FCO}$	<b>+4.480</b> , +4.501	
$\text{CF}_2\text{O} + \text{CF}^+$	<b>+2.255</b> , +2.261	EQ8
$\text{CF}_2\text{O}^+ + \text{CF}$	<b>+6.073</b> , +6.097	
$\text{CF}_3 + \text{CO}^+$	<b>+4.925</b> , +5.028	
$\text{CF}_2^+ + \text{F} + \text{CO}$	<b>+5.876</b> , +5.877	EQ7, EQ8
$\text{CF}^+ + \text{F} + \text{FCO}$	<b>+7.394</b> , +7.406	EQ8
$\text{CF}^+ + \text{F}_2 + \text{CO}$	<b>+7.276</b> , +7.264	
TS6	<b>-0.073</b> , -0.076	EQ0-EQ7
TS0	<b>+1.014</b> , +1.015	EQ0-EQ1
TS14	<b>+0.267</b> , +0.278	EQ1-EQ1
TS7	<b>+2.144</b> , +2.178	EQ1-EQ8
TS24	<b>+2.685</b> , +2.707	EQ7-EQ8
TS36	<b>+3.103</b> , +3.053	EQ1-EQ8
TS21	<b>+3.566</b> , +3.662	EQ1-EQ8
TSa	<b>+3.555</b> , +3.573	$\text{CF}_3^+ + \text{CO} - \text{CF}_2 + \text{FCO}^+$

<sup>1</sup>CCSD(T)/aug-cc-pVTZ//B3LYP/6-311+G(3df)レベルで得られた値を太字体で、CCSD(T)/aug-cc-pVTZ/MP2(full)/6-311+G(3df)レベルで得られた値をイタリック体で示す。ゼロ点エネルギーの補正には、構造最適化の際の計算レベルで得られた値を用いた。

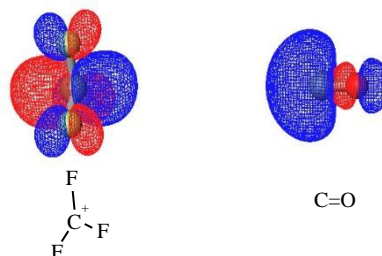


図 2.  $\text{CF}_3^+$  の LUMO (左側) と CO の HOMO (右側)