

1P093

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(II) CF₃⁺ + CO 反応における定量的考察

(九州大基幹) 古屋謙治

Comparison of entire pictures between experiment and quantum chemistry calculation in ion-molecule reactions (II). Quantitative estimate in the CF₃⁺ + CO reaction

(Faculty of Arts and Science, Kyushu Univ.) Kenji Furuya

【序論】超球面探索法¹は化学反応の全体像をくまなく捉えることのできる画期的な方法であり、急速な進展を遂げている。そこで得られる様々な反応経路のうちどれが優先的に起こり得るかを検討するためには、反応断面積もしくは反応速度の定量的な評価が必要となる。一方で、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。

我々はCF₃⁺とCOとの衝突反応に関して、イオンビームガイド実験とGlobal Reaction Route Mapping (GRRM) 計算の双方を実施してその結果を比較し、GRRM 計算で得られたいくつかの反応経路が実際には観測されないことを見出した²。本研究では、その理由を定量的に説明することを試みる。

【実験と計算結果の比較と定性的解釈】イオンビームガイド法による実験結果を図 1 に示す。得られたデータのフィッティングにより、しきい値として FCO⁺: 2.39 ± 0.05 eV、CF₂⁺: 6.40 ± 0.20 eV、CF⁺: 7.48 ± 0.15 eV を得た。ただし、CF₂⁺についてはCF₃⁺とN₂との衝突反応実験でも観測されたため、このイオンの生成は衝突誘起解離に由来すると考えられる。

図 2 には GRRM 計算で得られたエネルギーダイアグラムの一部を示す。平面構造を有する CF₃⁺に対して垂直な軸上を、CO の C もしくは O 側から接近する場合の経路のみ描いている。

実験から得られた FCO⁺生成のしきい値は、図 2 においてEQ0、TS0を経てEQ1からCF₂ + FCO⁺への直接解離のしきい値と、CF⁺生成のそれはEQ1からCF⁺ + F + FCO への直接解離の

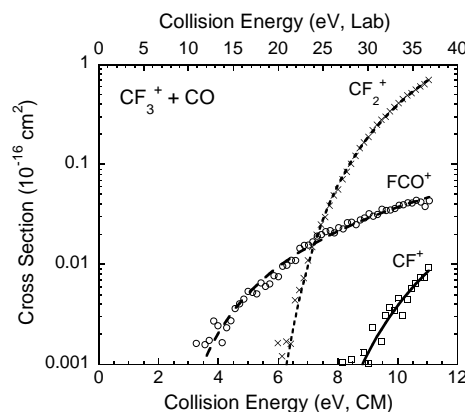


図 1. CF₃⁺ + CO 衝突反応のイオンビームガイド実験で得られた絶対反応断面積

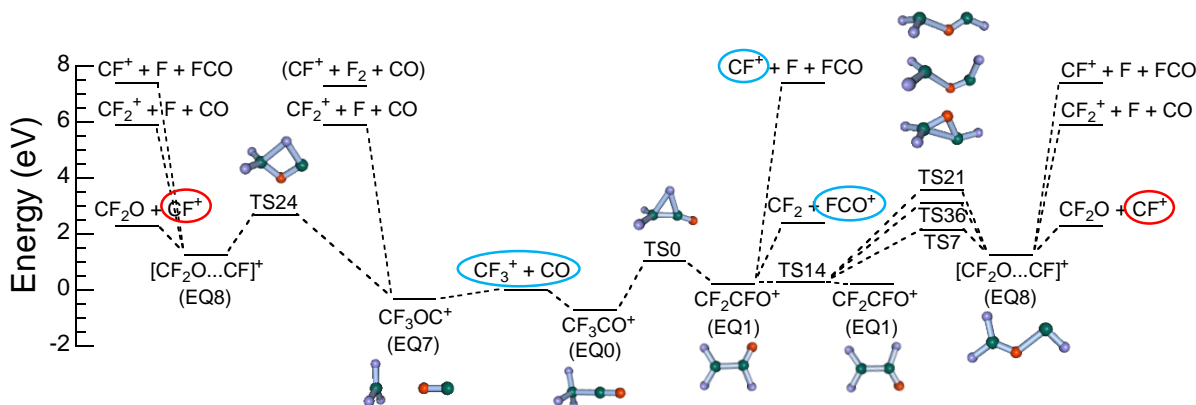


図 2. GRRM 計算によって得られたエネルギーダイアグラムの一部

しきい値と非常に良く一致した。しかしながら、図 2 では EQ0、TS0、EQ1 からさらに TS36 を経て EQ8 に至り、そこから CF^+ を生成するか、もしくは、EQ7 から TS24、EQ8 を経て CF^+ を生成する経路も存在する。これらの経路をたどった場合、予測されるしきい値は前者では 3.1 eV、後者では 2.7 eV であり、実験で得られたしきい値 7.48 ± 0.15 eV よりはるかに低い。

なお、 CF_3^+ 平面内において CO の C 側から F への接近によって進む反応では、CO による F^+ の引き抜き反応が進行し得る。しかし、その場合には TS が $CF_2 + FCO^+$ 生成のエネルギーより高く位置しているため、無視してよい。

実験結果を説明するには次の 2 つのことを示すことができれば良いだろう。

- 1) CO の O 側から CF_3^+ の C に接近して進行する反応の速度は、CO の C 側から接近する反応に比べて無視できるほど小さい。
- 2) EQ1 から TS36 へ向かう経路は、IRC からわずかも逸れると もっぱら $CF_2 + FCO^+$ へと向かっていく。

定性的には、上記 1) については図 3 に示した CO の HOMO の広がり具合から説明できそうだし、2) については TS36 へ至る経路の途中で C-C 間の距離がかなり大きくなるために実際にはそのまま解離して FCO^+ を生成してしまうと説明できそうである。しかし、それらを定量的に説明するためには、図 1 から大雑把に判断して 1)、2)とも数 10 倍の違いを要する。

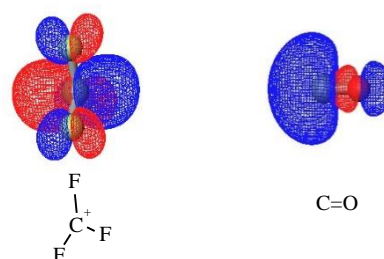


図 3. CF_3^+ の LUMO (左側) と CO の HOMO (右側)

【定量的考察】

上記 1) の評価

図 3 に示した CO の HOMO について C 側と O 側の波動関数の係数の 2 乗を比較したところ、C 側のそれは 8 倍大きいに過ぎない [HF/6-311+G(3df) レベルでの計算]。よって、他の原因も考える必要がある。

EQ0 と EQ7 を無視し、 CF_3^+ と CO との衝突で TS0 もしくは TS24 を経由して反応が進むと考え、遷移状態理論による反応速度の比を見積もってみる。反応系からみた活性化エネルギーはそれぞれ、1.014 eV、2.685 eV であるから、求める比は $[(TS0 \text{ の振動分配関数}) / (TS24 \text{ の振動分配関数})] \times \exp(+1.67/RT)$ から得られる。この大きさは温度をどう捉えるかによって随分違った値となる。衝突エネルギーに相当する温度を取るならば、求める比は 1 から大きく外れない。

上記 2) の評価

図 4 には、上記 2) を説明するためのポテンシャルエネルギー局面の例を示している。IRC は点線で示すように定められるが、実際には破線で示すような反応経路をたどって直接解離し、もっぱら FCO^+ を生成してしまうと予想している。TS36 へ向かわずに $CF_2 + FCO^+$ へ向かう割合は温度に依存するが、それをどのようにして定量的に評価すべきか、検討を進めている。

【参考文献】

1. K. Ohno and S. Maeda, Phys. Scr., 78 (2008) 058122 and references therein.
2. 古屋謙治, 分子科学討論会 2011, 4P001.

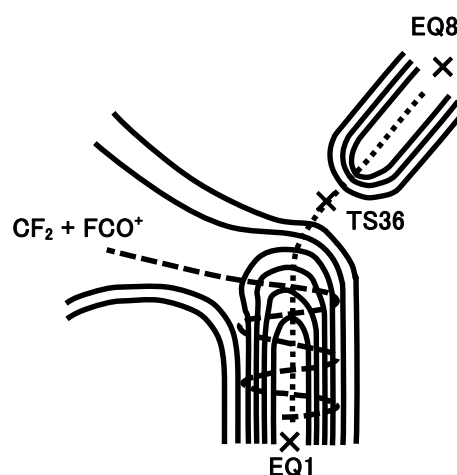


図 4. 上記 2) に対応するポテンシャルエネルギー曲面の概略図