

1P013

気相中におけるリチウムイオン移動反応と競争過程

(九州大基幹¹、九州大院総理工²) ○古屋謙治^{1,2}

Lithium ion transfer and competitive reactions in the gas phase

(Faculty of Arts and Science, Kyushu Univ.¹, Faculty of Interdisciplinary Graduate School of Engineering Sciences, Kyushu Univ.²) ○Kenji Furuya

【序論】 気相でのリチウムイオン(Li⁺)付着による分子のイオン化はほとんどの場合フラグメントフリーであり、反応性プラズマ中に存在する種々の中性分子やラジカルを事前に分離することなく質量分析法で同定することを可能にする[1]。しかしながら、付着反応を利用したこのイオン化法は三体衝突が十分に起こるような低圧条件でなければ効率が悪い。もし、リチウムイオン移動反応(A-Li⁺ + B → A + B-Li⁺)が効率的に起こるのであれば、高真空中においても利用できる新たなフラグメントフリーイオン化法になると期待できる。一方、この反応は衝突誘起解離(CID)反応と競争すると予想される。そこで本研究では、いくつかの反応系で ab initio MD 計算を実行し、リチウムイオン移動反応が効率的に起こり得る衝突エネルギーについて検討した。

【反応系と計算方法】反応物となる Li⁺付着物として ArLi⁺を、標的分子としてクリプトン(Kr)、水(H₂O)、エタノール(EtOH)の 3 種を選んだ。Ar への Li⁺付着エネルギーは CAM-B3LYP/6-31+G(d,p)レベルの計算では 0.28 eV である。この値は他の分子への付着エネルギー(概ね 0.5~2 eV)に比べてかなり小さいが、ArLi⁺の生成は実験的に確認されている。Kr、H₂O、EtOH への Li⁺付着エネルギーはそれぞれ、0.30、1.50、2.01 eV であり、いずれの標的分子を選んでも Li⁺移動反応は発熱反応となる。よってこれらの系では、Li⁺移動に伴う余剰エネルギーと衝突エネルギーが生成物の並進エネルギーや振動回転エネルギーにうまく分配されるか、それとも反応物の解離に消費されてしまうかが Li⁺移動反応の効率を左右する。

各反応系について、種々の衝突エネルギーと初期配置のもと、最長 2.2 ps に渡って BOMD 計算を CAM-B3LYP/6-31+G(d,p)レベルで実行した。初期エネルギーとしては入射粒子の並進エネルギーのみを指定し、標的分子は静止させておいた。すべての計算には Gaussian09 プログラムを用いた。また、各系における反応経路の全体像を掴むため、GRRM 計算[2]を実行した。

【結果】《ArLi⁺ + Kr 衝突》 図 1 に MD 計算で用いた初期配置と衝突方向を示した。この系では静止した ArLi⁺に対して Kr を衝突させた。なお、以下の記述では衝突エネルギーをすべて分子座標系に変換した値で表記している。図 1①のような分子軸に沿った方向での衝突では、衝突エネルギーが高い場合には CID が起こり、衝突エネルギーが 4 eV 以下に

低下すると弾性衝突が起こるようになった。さらに、0.39 eV 以下では Li^+ 移動反応が起こった。図 1②の衝突では、衝突エネルギー0.028 eV 以下で、図 1③、④の衝突では0.17 eV 以下で Li^+ 移動反応が確認できた。

《 $\text{ArLi}^+ + \text{H}_2\text{O}$ 衝突》 図 2 に初期配置と衝突方向を示した。①-③は平面内での衝突だが、④や⑤では ArLi^+ の進行方向が H_2O を含む平面から離れている。①では 7.6 eV で Li^+ 移動を確認できた。このような高い衝突エネルギーにも関わらず H_2OLi^+ 生成が進んだ理由は、Ar による O への衝突によって H_2O が獲得する速度ベクトルと、Ar に並走していた Li^+ の速度ベクトルの大きさと向きがほぼ一致していたためである。②-⑤ではいずれも衝突エネルギー1.9 eV では ArLi^+ の解離が確認され、0.47 eV になって H_2OLi^+ 生成が確認された。この生成においては、衝突によってまず Ar と Li^+ が解離し H_2O から離れて行こうとするが、 Li^+ と H_2O の並進速度がともに小さいために、最終的には Li^+ と H_2O が引き合っただけで離れなくなる動きが見られた。

《 $\text{ArLi}^+ + \text{EtOH}$ 衝突》 図 3 に初期配置と衝突方向を示した。なお、右側に示している図は左側の図を約 90 度回転した場合の一例を示している (ArLi^+ は O ではなく C に向かって進んでいることを示すため)。0.84 eV の衝突エネルギーならどの初期配置でも EtOHLi^+ の生成が確認された。衝突エネルギー13.5 eV でも EtOHLi^+ が生成する場合も見られた。

いずれの系においても衝突エネルギーを大まかにしか変化させていないため、 Li^+ 移動反応が起こり得る上限の衝突エネルギーを見出したわけではない。しかし、反応の進行度合いが初期条件に大きく依存することを ab initio MD 計算によって確認できた。

【参考文献】

1. K. Furuya et al., J. Appl. Phys., 51 (2012) 070205, and references therein.
2. K. Ohno and S. Maeda, Phys. Scr., 78 (2008) 058122 and references therein.

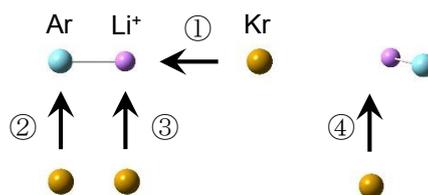


図 1. $\text{ArLi}^+ + \text{Kr}$ 衝突計算における初期配置と衝突方向

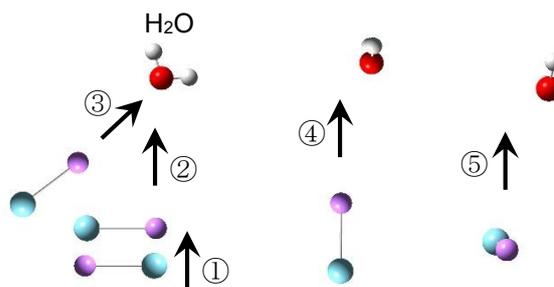


図 2. $\text{ArLi}^+ + \text{H}_2\text{O}$ 衝突計算における初期配置と衝突方向

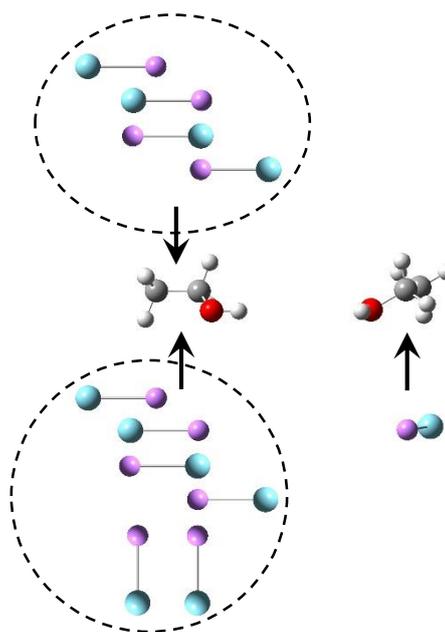


図 3. $\text{ArLi}^+ + \text{EtOH}$ 衝突計算における初期配置と衝突方向