

固有反応座標に基づく $\text{CF}_3^+ + \text{CO}$ 反応の理論的研究

¹北大院総化, ²九州大基幹, ³北大院理
○織田耕平¹, 堤 拓朗¹, 古屋謙治², 武次徹也^{1,3}

Theoretical study of $\text{CF}_3^+ + \text{CO}$ reaction based on IRC

○Kohei Oda¹, Takuro Tsutsumi¹, Kenji Furuya², Tetsuya Taketsugu^{1,3}

¹ Graduate School of Chemical Sciences and Engineering, Hokkaido University, Japan

² Faculty of Arts and Science, Kyushu University, Japan

³ Department of Chemistry, Faculty of Science, Hokkaido University, Japan

【Abstract】 The Intrinsic Reaction Coordinate (IRC) [1] is defined as a steepest descent pathway in mass-weighted coordinates on the potential energy surface, which connects reactant and product minima through a transition state (corresponding to a first order saddle point). The molecular system follows the IRC if the system has an infinitely damped velocity, but in the actual situation, the system does deviate from the IRC due to a kinetic energy. If the IRC has a bifurcation nature or a large curvature on the way, the dynamical effect becomes essential [2]. In this study, we investigate the reaction pathways for the collision reaction of CF_3^+ and CO which was studied experimentally by a guided ion beam study [3]. As to the F_2CCFO^+ isomerization, the IRC has a large curvature region before the transition state, indicating that the molecular system possibly deviates from the IRC before reaching the transition state.

【序】 化学反応素過程を理解する上で固有反応座標 (IRC) [1]は重要な役割を果たしている。IRC は素反応に含まれる一組の反応物、遷移状態構造、生成物をつなぐポテンシャルエネルギー超曲面上の最小エネルギー経路であり、IRC に沿ったエネルギー変化や構造変化から反応素過程の直観的描像を得ることができる。しかし実在の分子系が反応を起こすときには必ずしも IRC に従って進んでいくわけではなく、運動エネルギーによって IRC から逸れる可能性があるため、化学反応の理解には静的な IRC 計算に加え、動力学効果の考慮が不可欠である[2]。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、生成されたすべてのイオン種をトラップできるため化学反応の全体像を知ることのできる実験的手法であり、IRC 計算による反応描像と矛盾なく一致することが期待される。しかし、 CF_3^+ と CO を衝突させたイオンビーム実験では、IRC 計算による反応描像と矛盾する結果が得られた[3]。すなわち、両分子の衝突エネルギーを徐々に増大させていったときに、低い反応障壁を有する IRC でつながれた生成物が観測されず (Fig. 1. 青線)、エネルギー的により不利な IRC でつながれた別の生成物が観測された (Fig. 1. 赤線)。本研究では、動力学効果によって IRC に基づく反応描像が破綻すると想定される $\text{CF}_3^+ - \text{CO}$ 衝突反応について IRC に基づく詳細な検討を行う。

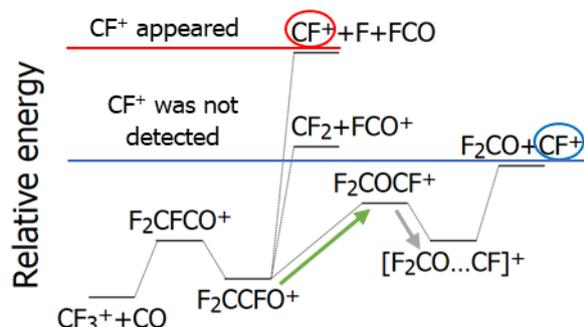


Fig. 1. The potential energy profile from $\text{CF}_3^+ - \text{CO}$ collision. The frequencies and curvatures of both green and gray arrows are indicated in Fig. 3.

【方法】 動力学効果が重要となる要因として、経路分岐を伴う IRC の不安定性 (Fig. 2a) や IRC の急激な曲がり (Fig. 2b) が指摘されている[2]。これらの要因は、IRC に直交した振動座標方向の力の定数 λ と荷重座標空間における IRC 経路の曲率の解析によって議論することができる。本研究では、 $\text{CF}_3^+ - \text{CO}$ 衝突反応系で生じる反応素過程の中で、動力学効果により実際の反応経路が IRC から逸れると考えられる F_2CCFO^+ 異性化過程を対象として IRC 計算および IRC に沿った基準振動解析を行った。本反応には様々な解離生成物が含まれるため、電子状態計算にはスピン非制限 DFT 法である UB3LYP 法を適用し、基底関数には 6-31+G(d)を用いた。量子化学計算は GAMESS プログラムを使用した。IRC 経路の曲率は、IRC 計算で得られる接線ベクトル $\mathbf{v}(s)$ を反応座標 s について差分することにより曲率ベクトル $\mathbf{v}^{(1)}(s)$ を求め、その大きさを求めることにより決定した。

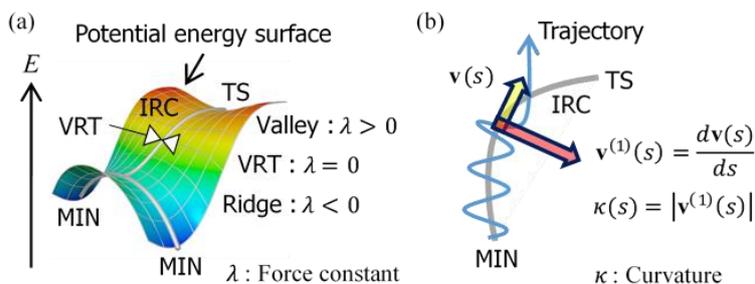


Fig. 2. Schematic illustrations : (a) the bifurcation of the IRC and the force constant of the vibrational mode perpendicular to the IRC and (b) the curved IRC and the trajectory of the molecular systems deviating from the IRC.

【結果・考察】 F_2CCFO^+ の異性化反応の IRC に沿った基準振動解析の結果 (Fig. 3a)、IRC に直交した方向の力の定数 λ が正から負となる谷-尾根遷移点 VRT が確認され、IRC に沿って反応経路の分岐が生じることが示されたが、この分岐は非全対称振動座標に関するものであり、異なるタイプの生成物構造に分岐する分岐経路は見られなかった。また、Fig. 3b に示すように本 IRC には遷移状態の手前に大きく曲がる領域があることが示された。すなわち、IRC に沿ってポテンシャル曲面を登っていく過程で分子系は IRC からそれぞれ別の解離経路 $\text{CF}_2 + \text{FCO}^+$ に至る可能性が示唆された。

本発表では、 F_2CCFO^+ の異性化反応について、IRC のより詳細な解析と IRC から分岐して発生する可能性のある解離経路の詳細について報告する。

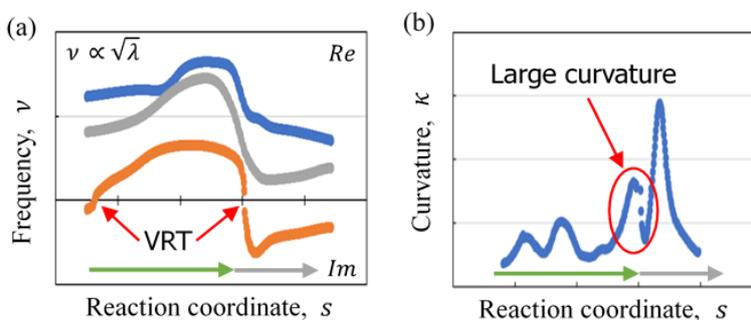


Fig. 3. Two analyses on the IRC of the F_2CCFO^+ isomerization : (a) the frequencies of the molecular vibrations along the IRC and (b) the Curvature of the IRC. (Green and gray arrows correspond to Fig. 1.)

【参考文献】

- [1] K. Fukui, *J. Phys. Chem.* **74**, 4161 (1970).
- [2] S. Maeda, Y. Harabuchi, Y. Ono, T. Taketsugu, and K. Morokuma, *Int. J. Quant. Chem.* **115**, 258 (2015).
- [3] 古屋謙治, 第5回分子科学討論会, 4P001 (2011).