

非断熱遷移分子動力学法に基づいたOCS²⁺の解離反応解析

¹北大院総化, ²北大院理, ³九大基幹, ⁴九大院総理工, ⁵北大 WPI-ICReDD

○神原 龍冬¹, 堤 拓朗², 古屋 謙治^{3,4}, 武次 徹也^{2,5}

【序】多原子分子は光照射により Auger 過程や直接・間接イオン化過程を経て多価イオンを生成し、さまざまな解離パターンを示す。光イオン-光イオンコインシデンス (PIPICO) 分光法は、光イオン化により生成した多価カチオンの解離生成物を観測する手法であり、入射光のエネルギーを掃引することで解離反応に必要なエネルギー閾値を網羅的に調べることができる。我々はこれまでに、PIPICO 実験で生じる OCS²⁺の解離過程[1]を詳細に検討するために、ADDF法を用いて三重項基底状態における反応経路網羅探索を行い[2]、PIPICO 実験で観測された解離反応は電子励起状態で進行することを見出した(Fig. 1)。本研究では、励起状態から無放射遷移過程を記述可能な surface-hopping *ab initio* 分子動力学 (SH-AIMD) 法を用いて OCS²⁺の解離反応機構を調べる。

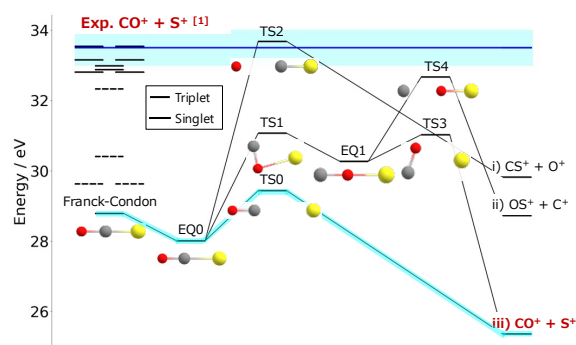


Figure 1. Result of exhaustive search of ground state of OCS²⁺.

【方法】OCS²⁺の Franck-Condon 状態における励起状態を計算し、垂直遷移エネルギーを実験による解離閾値と比較することで、i) CO⁺ + S⁺および ii) CS⁺ + O⁺の解離反応の起点となる複数の電子励起状態を特定し、これらの状態から SH-AIMD 計算を実行した。電子状態計算は Molpro2023 で SA-CASSCF(10e,10o)/cc-pVTZ を利用した。

【結果・考察】特定した 1³Π状態から SH-AIMD 計算を実行すると、10本のトラジェクトリ全て100 fs以内に i) CO⁺ + S⁺へ進行した(Fig. 2)。また、始状態のエネルギー準位を徐々に上げた結果、1³Σ状態が i)を与える最低励起状態であることが明らかになった。この垂直遷移エネルギーは、PIPICO 実験で観測されたエネルギー閾値と同程度であった。ii) CS⁺ + O⁺についても同様の解析を行い、特定した 5³Σ状態から30本の SH-AIMD のトラジェクトリを走らせた。その結果、わずか1本のみで解離反応 ii)が生じ、残り29本は i)を与えた。これは、実験的に観測された生成比[3]を定性的に再現した。

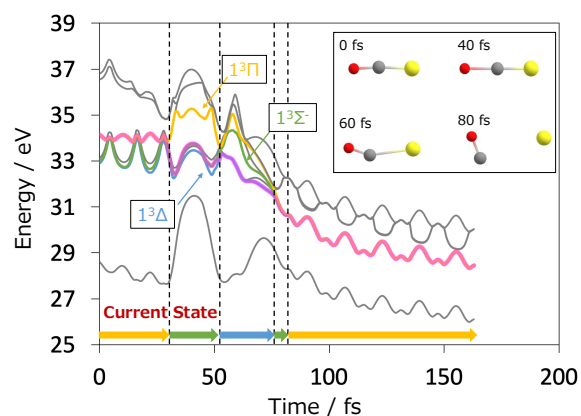


Figure 2. Variations of potential energies along a typical trajectory initialized on the 1³Π state.

【参考文献】

[1] P. Mille, I. Nenner, P. Archirel, *J. Chem. Phys.*, **84**, 1259 (1986).

[2] K. Furuya, The 40th annual meeting of The Atomic Collision Society of Japan, Tokyo (2015).

[3] T. Masuoka, I. Koyano, *J. Chem. Phys.*, **95**, 909 (1991).