

動力学効果を考慮したOCSジカチオン解離反応の反応経路解析

¹北大理, ²北大院理, ³北大 L-Station, ⁴九大基幹,

⁵九大院総理工, ⁶北大 WPI-ICReDD

○神原 龍冬¹, 堤 拓朗^{2,3}, 古屋 謙治^{4,5}, 武次 徹也^{2,6}

【序】 光イオン-光イオンコインシデンス (PIPICO) 実験は、分子の光イオン化で生成する多価イオンから解離した生成物を網羅的に解析する手法であり、GRRM[1]により得られる反応経路地図と比較することで、多価分子陽イオンの解離機構の全貌を理解することが可能となる。OCS に対する PIPICO 実験では、 $CS^+ + O^+$ や $CO^+ + S^+$ が観測されたが、 $OS^+ + C^+$ は観測されなかった[2]。古屋[3]は、 OCS^{2+} の三重項基底状態に対して UB3LYP/6-31+G(d,p)レベルで GRRM プログラムを用いた反応経路自動探索計算を実行し、 $OS^+ + C^+$ へ至る解離チャンネルが存在してエネルギー的に到達可能であることを示した。本研究では、 OCS^{2+} の解離過程における PIPICO 実験と GRRM 計算の矛盾を生む要因を明らかにするために、反応経路描像では考慮されない動力学効果[4]の検討ならびに OCS^{2+} の励起状態の関与の可能性について議論を行う。

【研究方法】 はじめに、GRRM プログラムに実装されている非調和下方歪み追跡 (ADDF) 法により、 OCS^{2+} の三重項基底状態における反応経路探索を行った (Gaussian16 UB3LYP/6-31+G(d,p))。次に、中性状態の OCS とジカチオン状態の OCS^{2+} に対して多配置・多参照理論 (Molpro2012 CASSCF(14e,12o)-CASPT2/cc-pVTZ) による構造最適化計算を行い、あわせて各構造における励起状態の計算を行った。さらに反応経路の曲率計算や *ab initio* 分子動力学計算を実行することで、反応を駆動する動力学効果の検討を行った。

【結果・考察】 ADDF 法による反応経路探索により、 OCS^{2+} の三重項基底状態における反応経路地図を得た。Fig. 1 に各素過程のエネルギー変化 (CASSCF レベル) を示す。実験で観測されていない $OS^+ + C^+$ に至る解離チャンネルは $CS^+ + O^+$ に至るチャンネルよりもエネルギー障壁が低く、動力学効果の重要性が示唆された。さらに OCS^{2+} には低いエネルギー領域に複数の電子励起状態があることが確認され、二重イオン化で励起状態に直接遷移した後に解離反応が進行する描像が得られた。計算の詳細は当日報告する。

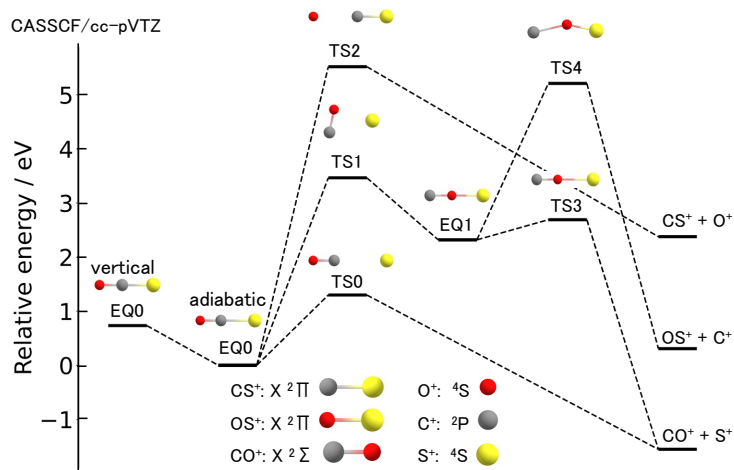


Figure 1. Energy profiles for the global reaction route map of OCS^{2+} in the triplet ground state.

【参考文献】

[1] S. Maeda, K. Ohno, K. Morokuma, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **15**, 3683 (2013).

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

[3] 古屋謙治, 「反応経路の前面探索に基づく OCS^{2+} の解離過程の検討」, 原子衝突学会第40回年会, 2015.

[4] K. Oda, T. Tsutsumi, S. Keshavamurthy, K. Furuya, P. B. Armentrout, T. Taketsugu, *ACS Phys. Chem. Au*, in press.