

[オプション課題 5.2] O + H₂S 反応の分岐率

酸素原子(O)と硫化水素(H₂S)の反応には、以下の2つの競合する反応経路があることが知られている。



1600K 付近の実測では、各反応経路への分岐率は引抜反応 80%、置換反応 20%であることが報告されている。各反応経路の遷移状態に関しては量子化学計算から以下のような構造と、振動数に関する情報が得られている。これらの情報と、実験で得られている分岐率を用いて、2つの遷移状態のエネルギー差を推定せよ。トンネル効果に関して、Wigner 補正を行った場合、無視した場合の両方で結果を比較せよ。

[TS_a, TS_b はそれぞれ反応経路 a, b の遷移状態を表わす]

電子状態の多重度: TS_a: 3, TS_b: 3

構造 (結合長の単位は Å) :

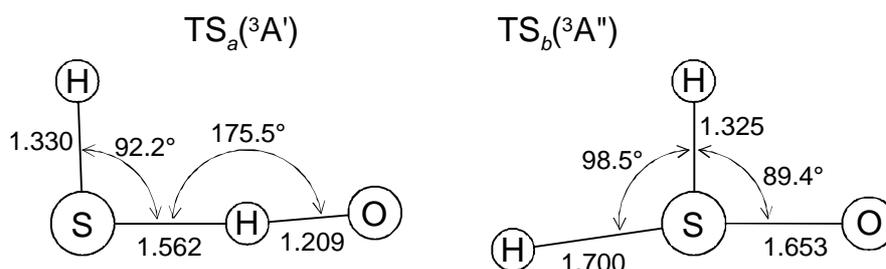


図 5-1. 遷移状態の構造

回転定数は構造から計算できるが、主軸の決定の計算は煩雑であるので、以下の回転定数の値を用いてよい。

回転定数 TS_a: A = 291.81, B = 6.09, C = 5.96 [GHz]

TS_b: A = 287.65, B = 14.63, C = 13.92 [GHz]

振動数 TS_a: 391, 473, 482, 1096, 2887, 3150i [cm⁻¹]

TS_b: 291, 569, 672, 1216, 2901, 1092i [cm⁻¹]

(注: 虚数は反応座標方向の振動数)