

1P019

## OCS<sup>2+</sup>の解離過程: PIPICO 実験と GRRM 計算との比較

(九州大基幹) 古屋謙治

Dissociation mechanisms of OCS<sup>2+</sup>: Comparison between PIPICO experiment and GRRM calculation

(Faculty of Arts and Science, Kyushu Univ.) Kenji Furuya

### 【序論】

光イオン-光イオンコインシデンス(PIPICO)実験では、多価分子陽イオンの解離に関し網羅的な情報を得ることができる。特に励起エネルギー依存性、さらには、光電子を含めたコインシデンス実験(PEPIPICO 実験)を行うことで、始状態を特定した情報が得られる。このような実験結果と量子化学計算による化学反応経路の全面探索結果とを比較することは、多価分子陽イオンにおける解離反応の全貌を理解するうえで重要である。超球面探索法<sup>1</sup>は化学反応の全体像をくまなく捉えることのできる画期的な方法であり、上記の比較を可能にした。

我々はこれまで、CF<sub>3</sub><sup>+</sup>とCOとの衝突反応に関して、イオンビームガイド実験とGlobal Reaction Route Mapping(GRRM)計算の双方を実施してその結果を比較し、GRRM計算で得られたいくつかの反応経路が実際には観測されないことを見出した<sup>2</sup>。本研究では、OCS<sup>2+</sup>の解離過程について既報の実験結果<sup>3</sup>と、今回新たに実施したGRRM計算の結果を比較した。

### 【OCS<sup>2+</sup>(X)のポテンシャルエネルギー曲面】

OCS<sup>2+</sup>の基底状態は三重項状態である。計算にはGRRM14<sup>4</sup>とGaussian09を用いた。UB3LYP/6-31+G(d)レベルでのGRRM計算で得られた平衡構造と遷移構造をUB3LYP/6-311+G(3df)レベルでさらに最適化し、UCCSD(T)/aug-cc-pVTZでエネルギーの1点計算を行うことで得られたポテンシャルエネルギー曲面の全体図を図1に示す。[O-C-S]<sup>2+</sup>と[C-O-S]<sup>2+</sup>は安定構造を有するが[C-S-O]<sup>2+</sup>は不安定であること、解離生成物側から考えた場合には2つの1価イオンが接近すると大きなクーロン反発力が働くこと、2価分子イオンの解離で2価イオンと中性種を生成する過程は2つの1価イオンを生成する過程に比べてかなり大きなエネルギーを必要とすることを考えると、図1は妥当な結果である。

### 【OCSのPIPICO, PEPIPICO 実験結果】

OCSの2重イオン化エネルギーは文献に応じて28.2-31.2 eVの範囲にあり、3重イオン化エネルギーは60±0.5 eVであると報告されている。また、OCS<sup>2+</sup> → CO<sup>+</sup> + S<sup>+</sup>のしきい値は33.5±0.5 eVであり、図1でTS0の障壁の高さをOCSの2重断熱イオン化エネルギー(計算では29.8 eV)に加えた値である31.4 eVより2 eVほど高い。励起エネルギー48 eVで測

定された PIPICO データでは、 $\text{OC}^+ + \text{S}^+$ 、 $\text{CS}^+ + \text{O}^+$ 、 $\text{C}^+ + \text{S}^+ + \text{O}$  の解離チャンネルが観測されている。励起エネルギーを 60 eV に上げるとこれらに加えて  $\text{C}^+ + \text{O}^+ + \text{S}$  や  $\text{C} + \text{O}^+ + \text{S}^+$  も観測された。しかし、 $\text{OS}^+ + \text{C}^+$  の解離チャンネルは全く観測されていない。 $\text{OS}^+$  イオン自身は安定であり、4.9 eV 程度の結合エネルギーを有している。

### 【考察】

図 1 に示した計算結果によれば  $\text{OS}^+ + \text{C}^+$  の解離チャンネルが観測されて良さそうであるが、実際には観測されない。この理由として次の二つを考えている。一つは、TS1 へ向かう固有反応座標の近傍を移動する途中ですべて TS0 へ流れてしまった可能性がある。もう一つは、 $\text{OCS}^{2+}$  の基底状態から 1.45 eV ほど高いエネルギーに位置している一重項状態や、それを含む一重項のポテンシャルエネルギー曲面の関与である。これらについて議論できるよう詳細な計算を進めている。

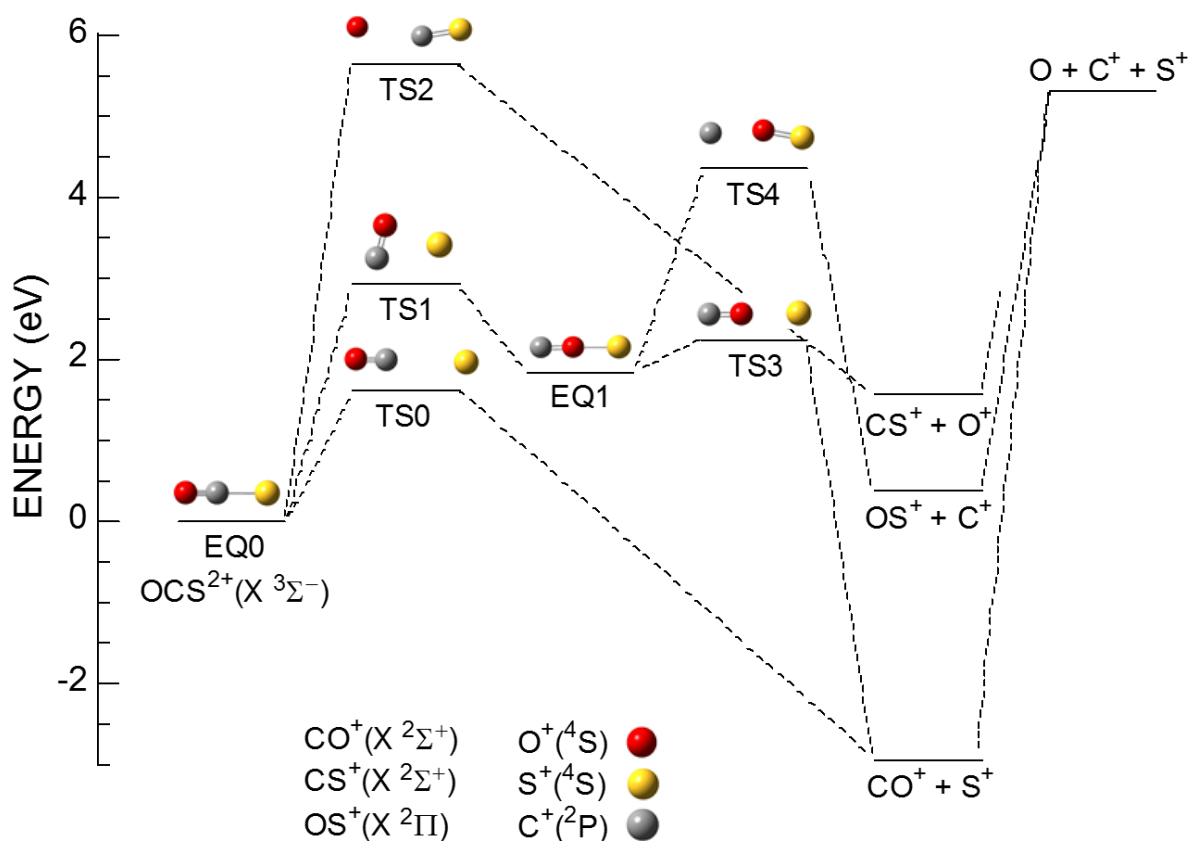


図 1.  $\text{OCS}^{2+} (\text{X } ^3\Sigma^-)$  を含むポテンシャルエネルギー曲面の全体図

### 【参考文献】

1. K. Ohno and S. Maeda, Phys. Scr., 78 (2008) 058122 and references therein.
2. 古屋謙治, 分子科学討論会 2011, 4P001; 2014, 1P093.
3. P. Millie et al., J. Chem. Phys., 84 (1986) 1259; T. Masuoka and I. Koyano, J. Chem. Phys., 95 (1991) 909; T. Masuoka, J. Chem. Phys., 98 (1993) 6989.
4. S. Maeda et al., <http://grrm.chem.tohoku.ac.jp/GRRM/> and references therein.