

# OCS<sup>2+</sup> (X<sup>3</sup>Σ<sup>-</sup>), CO<sub>2</sub><sup>2+</sup> (X<sup>3</sup>Σ<sub>g</sub><sup>-</sup>), CS<sub>2</sub><sup>2+</sup> (X<sup>3</sup>Σ<sub>g</sub><sup>-</sup>) の解離経路探索

(九大・基幹) 古屋 謙治

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。今回、OCS, CO<sub>2</sub>, CS<sub>2</sub>分子の PIPICO 実験結果を詳細に検討するため、これら分子の 2 価陽イオンの基底電子状態について解離経路の全面探索を実施した。

UB3LYP/6-31+G(d)レベルでの反応経路の全面探索で得られた平衡構造と遷移構造をさらに UB3LYP/6-311+G(3df)レベルで最適化し、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(PES)の全体図を図 1 に示す。計算には GRRM14 と Gaussian09 を用いた。OCS の 2 重イオン化エネルギーは 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。実験的に得られた 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、CO<sup>+</sup> + S<sup>+</sup>、CS<sup>+</sup> + O<sup>+</sup>、O + C<sup>+</sup> + S<sup>+</sup>の解離チャンネルが観測されている。しかし、OS<sup>+</sup> + C<sup>+</sup>の解離チャンネルは全く観測されていない。この理由の一つとして、図 2 に示す PES から推測されるように、有限の温度では EQ1 から TS1 へ向かう経路の途中で TS0 方向に流れてしまうためと考えられる。しかしながら、基底状態に近接する 2 つの 1 重項励起状態(<sup>1</sup>Σ<sup>+</sup>, <sup>1</sup>Δ)が存在するため、解離反応の全貌を理解するにはこれらの影響を考慮する必要がある。

CO<sub>2</sub>とCS<sub>2</sub>についても同レベルの計算を行っており、合わせて報告する。

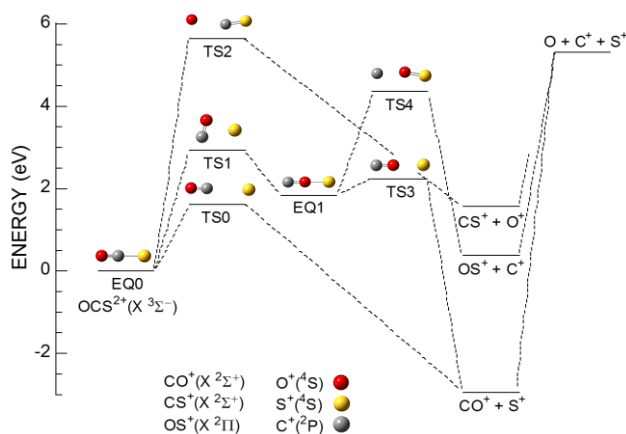


図 1. OCS<sup>2+</sup> (X<sup>3</sup>Σ<sup>-</sup>)を含む PES の全体図

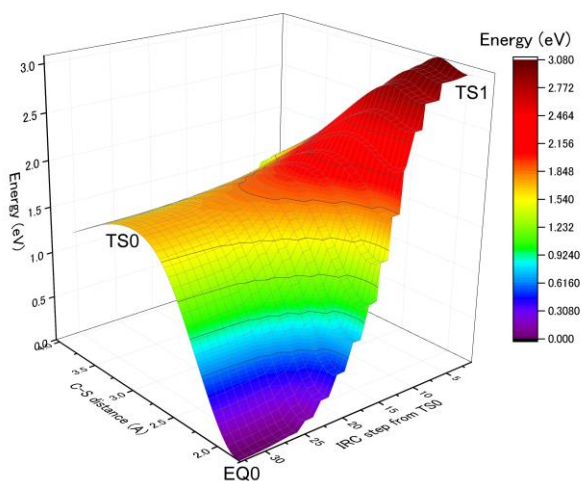


図 2. C-S 間距離と TS0–EQ0 間の IRC を横軸とする PES

CO<sub>2</sub>とCS<sub>2</sub>についても同レベルの計算を行っており、合わせて報告する。