

OCS, CO₂, CS₂ 二価陽イオンの解離に関する一考察○古屋 謙治^{1,2}¹九州大基幹, ²九州大院総理工

furuya@artsci.kyushu-u.ac.jp

OCS²⁺の解離では OS⁺が生成せず、CO₂²⁺の解離では O₂⁺が生成しないことが実験的に報告¹されている。一方で我々は、これら二価陽イオンの基底電子状態に関して GRRM 法²を用いた反応経路の全面探索を行い、C 原子が末端に位置する安定構造を経由して OS⁺や O₂⁺が生成する反応経路が存在することを見出した。さらに、この反応経路に沿って反応が進もうとしても、有限温度では PES 上をさまよう間に最終的には別な生成物へ反応が全て進行してしまうことを他の学会にて報告した。今回、基底電子状態についてのより精度の高い計算を実施したとともに、励起電子状態についても検討を進めているので報告する。

まず、平衡構造(EQ)や遷移構造(TS)が計算手法や基底関数にどのように依存するかを確認するため、UB3LYP/6-31+G(d), UB3LYP/6-311+G(3df), UMP2/6-31+G(d), UMP2/6-311+G(3df)の各レベルで GRRM 計算を行った。すると、OCS²⁺では UMP2/6-311+G(3df)レベルの場合のみ S 原子が中央に位置する安定構造が見出された。それゆえ、先の計算で得られた EQ や TS を初期構造として UCCSD/aug-cc-pVTZ による構造最適化計算を行った。その結果、S 原子が中央に位置する安定構造は見出だせず、UB3LYP/6-31+G(d)レベル等で得られた EQ や TS に類似した構造のみ最適化できた。CS₂²⁺についても UMP2 レベルでの計算のみ S 原子が中央に位置する安定構造が見出された。

CO₂²⁺に関する最安定構造の計算では、UB3LYP レベルでは *D_{∞h}* 構造を、UMP2 レベルでは *C_{∞h}* 構造を与えた。実験的には *D_{∞h}* 構造であることが知られており、UCCSD/aug-cc-pVTZ による構造最適化計算でも *D_{∞h}* 構造を与えた。

以上の結果を踏まえ、EQ や TS については UCCSD/aug-cc-pVTZ レベルで構造最適化を行い、得られた構造を元に UCCSD(T)/aug-cc-pVTZ レベルでエネルギー計算を行った結果を最終結果とした。また、PES の形状や *ab initio* MD 計算については UB3LYP/6-31+G(d)レベルでも定性的には信頼できると判断した。

OCS²⁺について得られた結果を示す。図 1 より、EQ0 から TS1, EQ1, TS4 を経由して OS⁺を生成する経路が存在することがわかる。しかし、図 2 に示す PES から推測されるように、有限の温度では EQ0 から TS1 へ向かう経路の途中で反応が TS0 方向に進行してしまうため OS⁺生成には至らないと考えられる。

1. T. Masuoka, J. Chem. Phys., 98 (1993) 6989; A. E. Slattery et al., J. Chem. Phys. 122 (2005) 084317.
2. S. Maeda et al., <http://grrm.chem.tohoku.ac.jp/GRRM/> and references therein.

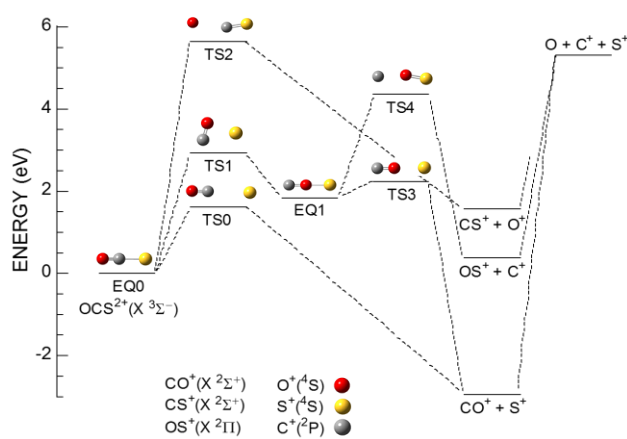
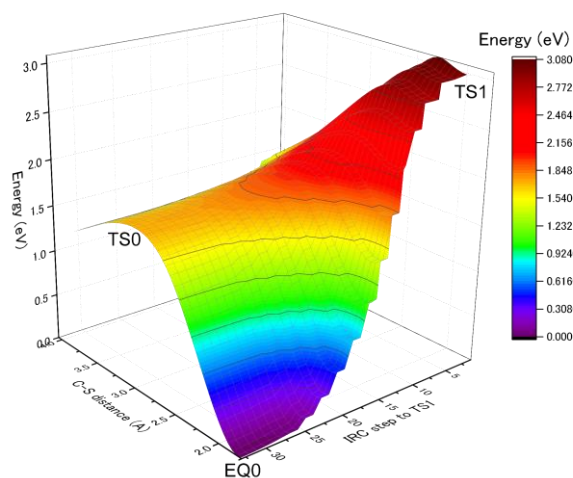
図 1. OCS²⁺ (X³Σ⁻)を含む PES の全体図

図 2. C-S 間距離と EQ0-TS1 間の IRC を横軸とする PES