

3A6 (CS₂)₂⁻構造異性体の光解離過程

(東大院総合) 松山 靖, 中西隆造, 井口佳哉, 永田 敬

Photodissociation processes of (CS₂)₂⁻ isomers

(The University of Tokyo) Y. Matsuyama, R. Nakanishi, Y. Inokuchi, and T. Nagata

【序】二硫化炭素ダイマーアニオン(CS₂)₂⁻については、多くの実験・理論研究にも拘わらず、その電子構造、幾何構造、光化学に関して未だ統一的な見解が得られていない。佢らは、(CS₂)_n⁻ (n = 1-6)の光電子スペクトル (PES) [1]を測定し、全ての n で 1.5 eV 付近にイオン-分子会合体 CS₂⁻•(CS₂)_{n-1} に由来するバンドが観測されること、(CS₂)₂⁻ではそれに加えて 2.7、3.3 eV 付近に新たなバンドが出現することを見出した。これらのバンドは2分子間に負電荷が非局在した分子負イオン C₂S₄⁻に帰属され、(CS₂)₂⁻ではイオン-分子会合体 CS₂⁻•CS₂ と分子負イオン C₂S₄⁻が共存していると考えられてきた。一方、Sanov らは *ab initio* 計算による構造最適化および垂直電子脱離エネルギーの計算値を根拠に、(CS₂)₂⁻の PES に観測される全てのバンドを3種類の C₂S₄⁻に帰属した[2]。しかし、最近の光電子画像観測実験では、佢らの帰属を支持する結果を得ている[3]。前山らによる光解離分光実験 [4]では、(CS₂)₂⁻の光解離 (1-2.8 eV) によって CS₂⁻と C₂S₂⁻フラグメントが観測され、それらは共に C₂S₄⁻からの解離生成物に帰属されている。

本研究では、1-5 eV の広範な領域で(CS₂)₂⁻の光解離分光実験を行い、各解離フラグメントの生成断面積の波長依存性を観測した。また、新たに光解離ディップ法を採用し、(CS₂)₂⁻の異性体とその光解離生成物との相関を明らかにした。これらの実験結果と *ab initio* 計算の結果から、(CS₂)₂⁻の構造異性体とその光解離過程の詳細を明らかにした。

【実験】測定には飛行時間型タンデム質量分析計を用いた。パルス放電イオン源により負イオンを生成し、質量分析計へ導入した。マスゲートを用いて(CS₂)₂⁻のみを選別し、解離レーザー光を照射した後、イオンを再加速して解離生成物を質量分析した。各解離生成物の生成断面積の波長依存曲線 (Photofragment yield spectrum : PYS) を測定し、これらの総和を取る事により光解離全断面積曲線を得た。光解離ディップ法では、質量選別した(CS₂)₂⁻を Nd:YAG レーザーの基本波 (1.17 eV)によって光解離した後、質量選別し、それらのイオンをさらに光解離、光電子脱離した。

【結果と考察】図1に(CS₂)₂⁻の PYS を示す。このエネルギー領域では、S⁻、S₂⁻、CS₂⁻、C₂S₂⁻、CS₃⁻の5種類の解離生成物が観測された。光解離全断面積曲線 (点線) では1.5、3.3、4.3 eV に極大が存在する。

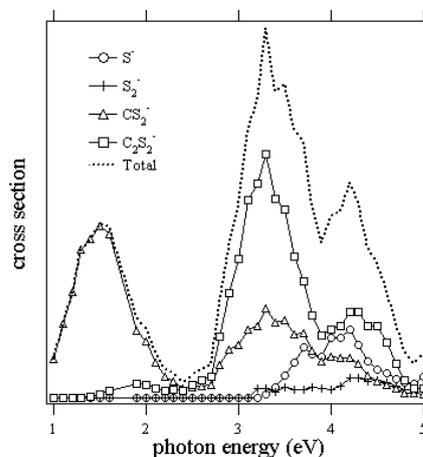


図1 (CS₂)₂⁻の PYS。CS₃⁻は生成量が極めて少ないため割愛。

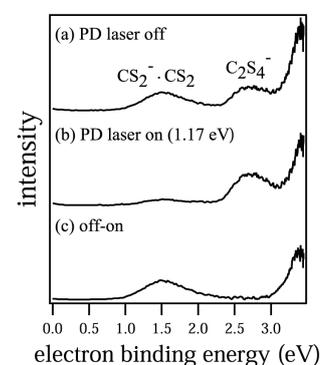


図2 (a) (CS₂)₂⁻の PES、(b) 1.17 eV レーザー照射後の PES、(c) 差スペクトル

図 2 (a)に $(\text{CS}_2)_2^-$ の PES を示した。1.6、2.7 eV のバンドは各々 $\text{CS}_2^- \cdot \text{CS}_2$ 、 C_2S_4^- と帰属されている。(b)は $(\text{CS}_2)_2^-$ に 1.17 eV のディップ光を照射した後に、解離せず残った $(\text{CS}_2)_2^-$ に対して測定した PES である。これを見ると $\text{CS}_2^- \cdot \text{CS}_2$ のバンド強度のみが減少している事から、1.17 eV のディップ光照射では異性体 $\text{CS}_2^- \cdot \text{CS}_2$ のみが解離し減少する事がわかる。このことから、 $(\text{CS}_2)_2^-$ の PYS に現れた 3 つのバンドのうち、1.17 eV のディップ光吸収に関与する 1.5 eV バンドは、 $\text{CS}_2^- \cdot \text{CS}_2$

の吸収帯であると結論した。一方、1.17 eV ディップ光照射による光解離生成物の収量の減少は、顕著な生成物依存性を示すことがわかった。表 1 に、3.49 および 4.66 eV で生成する解離生成物の量が、1.17 eV ディップ光照射によってどの程度減少するかを示した。 C_2S_2^- イオンは 1.17 eV ディップ光照射によって生成量がほとんど減少しない事から、 C_2S_4^- にのみ由来する解離生成物であると結論できる。同様に S_2^- も減少量が少なく、大部分が C_2S_4^- に由来

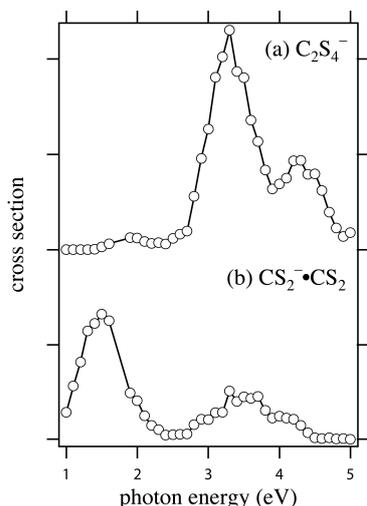


図 3 (a) C_2S_4^- (b) $\text{CS}_2^- \cdot \text{CS}_2$ の PYS。 C_2S_2^- 、 S_2^- は C_2S_4^- に、 S^- 、 CS_3^- は $\text{CS}_2^- \cdot \text{CS}_2$ にのみ由来するとした。

異性体の中から、PES の垂直脱離エネルギーを再現する 4 つの異性体を示した。 $\text{CS}_2^- \cdot \text{CS}_2$ の構造は異性体 VI と結論した。 C_2S_4^- については I-III の 3 種類が候補である。 C_2S_4^- 由来の光解離生成物 C_2S_2^- は、その PES の測定から直線型の SCCS^- であることがわかっている。 C_2S_4^- と SCCS^- の分子軌道の相関を考慮すると、I-III のうち SCCS^- を生成できるのは異性体 III のみである。すなわち、 $(\text{CS}_2)_2^-$ の異性体 C_2S_4^- は C_{2v} 対称性をもち、その電子状態は B_1 であることが明らかとなった。

表 1 1.17 eV レーザー照射による解離生成物の減少量

解離生成物	減少量 (%)	
	3.49 eV	4.66 eV
S^-	76 ± 1	61 ± 4
S_2^-	19 ± 8	35 ± 2
CS_2^-	53 ± 1	49 ± 7
C_2S_2^-	6 ± 4	7 ± 5
CS_3^-	85 ± 1	-

すると考えられる。一方で、 S^- 、 CS_3^- はその減少量が多いことから、主に $\text{CS}_2^- \cdot \text{CS}_2$ に由来する解離生成物と考えられる。 CS_2^- は 1.17 eV ディップ光照射でほぼ半量が減少している事から、 $\text{CS}_2^- \cdot \text{CS}_2$ と C_2S_4^- の両方に由来していると予想される。図 1 の C_2S_2^- の生成断面曲線がほぼ C_2S_4^- の吸収スペクトルに対応すると考え、かつ表 1 の CS_2^- の減少量を考慮することにより、図 1 の CS_2^- 生成曲線において C_2S_4^- に由来する成分を抽出した。この手続きを経て得られた $\text{CS}_2^- \cdot \text{CS}_2$ 、 C_2S_4^- それぞれの PYS を図 3 に示した。2.5-5 eV の領域では $\text{CS}_2^- \cdot \text{CS}_2$ 、 C_2S_4^- 両方の吸収帯が重なっている。 $\text{CS}_2^- \cdot \text{CS}_2$ の PYS は、イオン-分子会合体のみが存在する $(\text{CS}_2)_3^-$ の PYS と類似している事から、この解析は妥当と考えられる。

図 4 に、MP2/6-31+G*計算で得られた 7 種類の $(\text{CS}_2)_2^-$ の

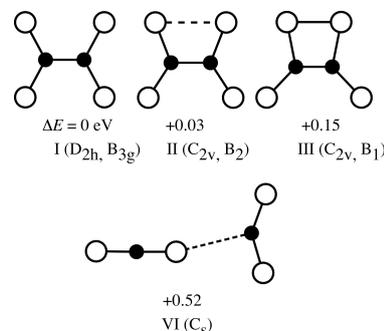


図 4 $(\text{CS}_2)_2^-$ の異性体