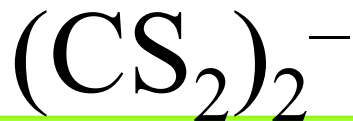


# $(\text{CS}_2)_2$ -構造異性体の光解離

---

(東大院総合) 松山 靖、中西隆造、○井口佳哉、永田 敬

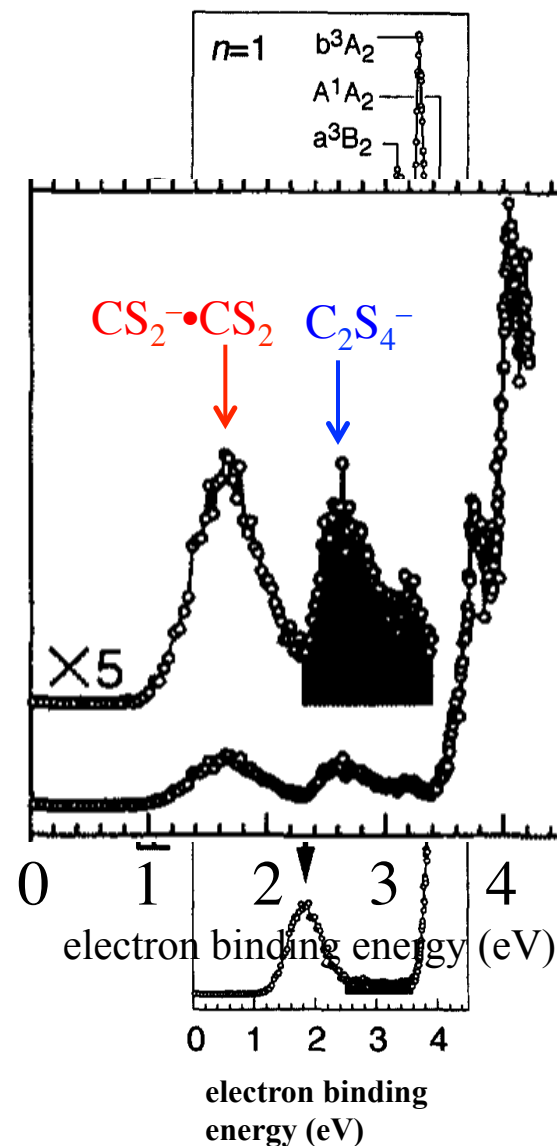


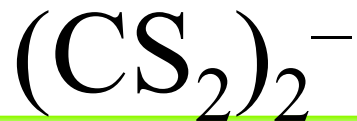
電子状態（電荷分布）、幾何構造、  
光化学について統一見解が得られて  
いない

## • 光電子分光

– 佃ら (1997)

- $(\text{CS}_2)_n^-$  ( $n = 1-6$ )
- $n = 2$ でモノマーイオンコア  
構造  $\text{CS}_2^- \cdot \text{CS}_2$  と分子負イオン  
 $\text{C}_2\text{S}_4^-$  が共存



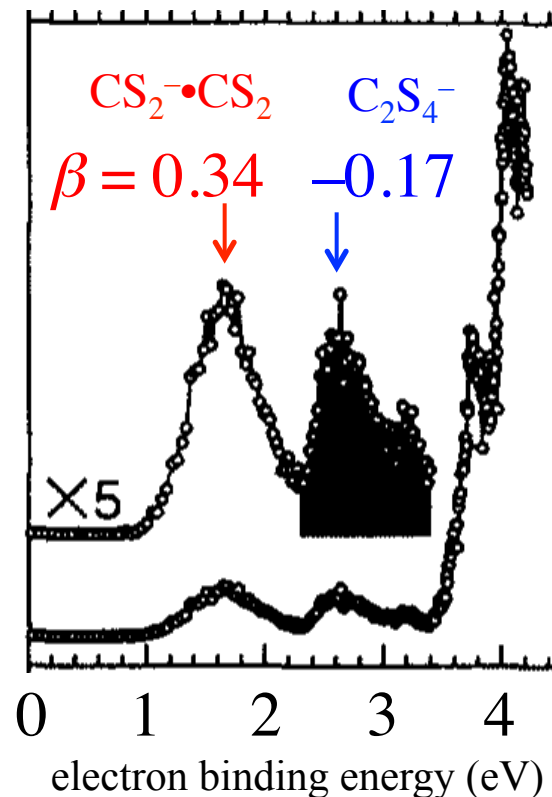


## • 光電子分光

– Mabbs, Surber, Sanov (2003)

- 光電子画像観測
- 異方性パラメータ ( $\beta$ ) の違いから、2つのバンドを  $\text{CS}_2^- \cdot \text{CS}_2$  と  $\text{C}_2\text{S}_4^-$  に帰属

➤  $\text{CS}_2^- \cdot \text{CS}_2$  と  $\text{C}_2\text{S}_4^-$  両方が存在することはほぼ間違いない



c.f.  $\beta = 0.60$  for  $\text{CS}_2^-$

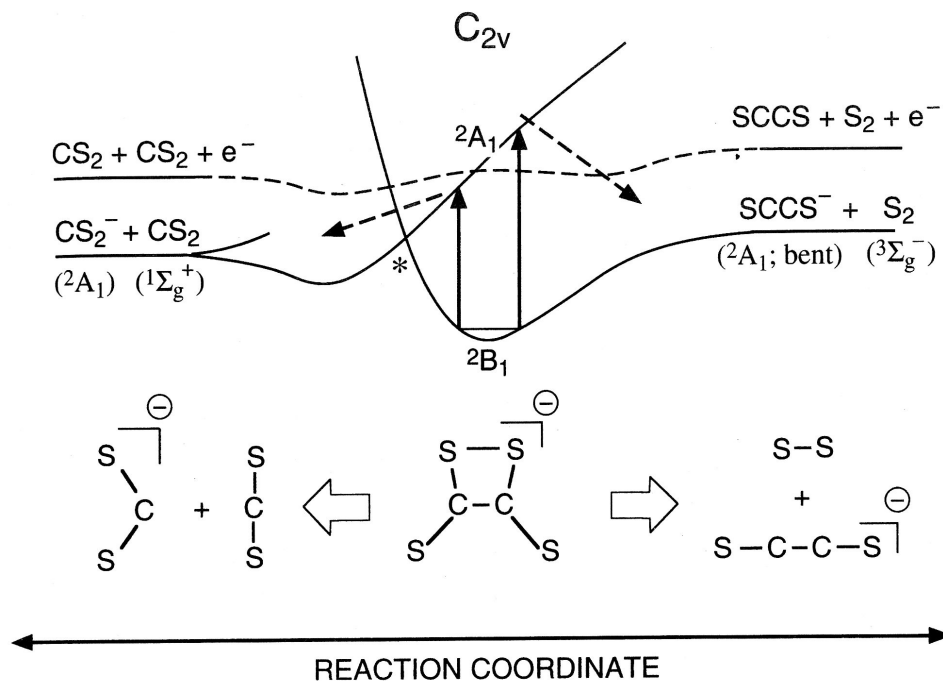




## • 光解離分光

– 前山ら (1998)

- $\text{CS}_2^-$ 、 $\text{C}_2\text{S}_2^-$ の2種類の解離生成物を観測(1–2.8 eV)
- 光解離には分子負イオン $\text{C}_2\text{S}_4^-$ のみが関与すると解釈  
光電子分光の結果と異なる



# 本研究

- $(\text{CS}_2)_2^-$ にはどのような異性体が存在するのか？
- それらはどのように光解離過程、光電子脱離に関与しているのか？

## ■ 光解離分光

1–5 eV領域をスキャン。光解離断面積曲線を得る。

## ■ 光解離－光電子、光解離－光解離実験

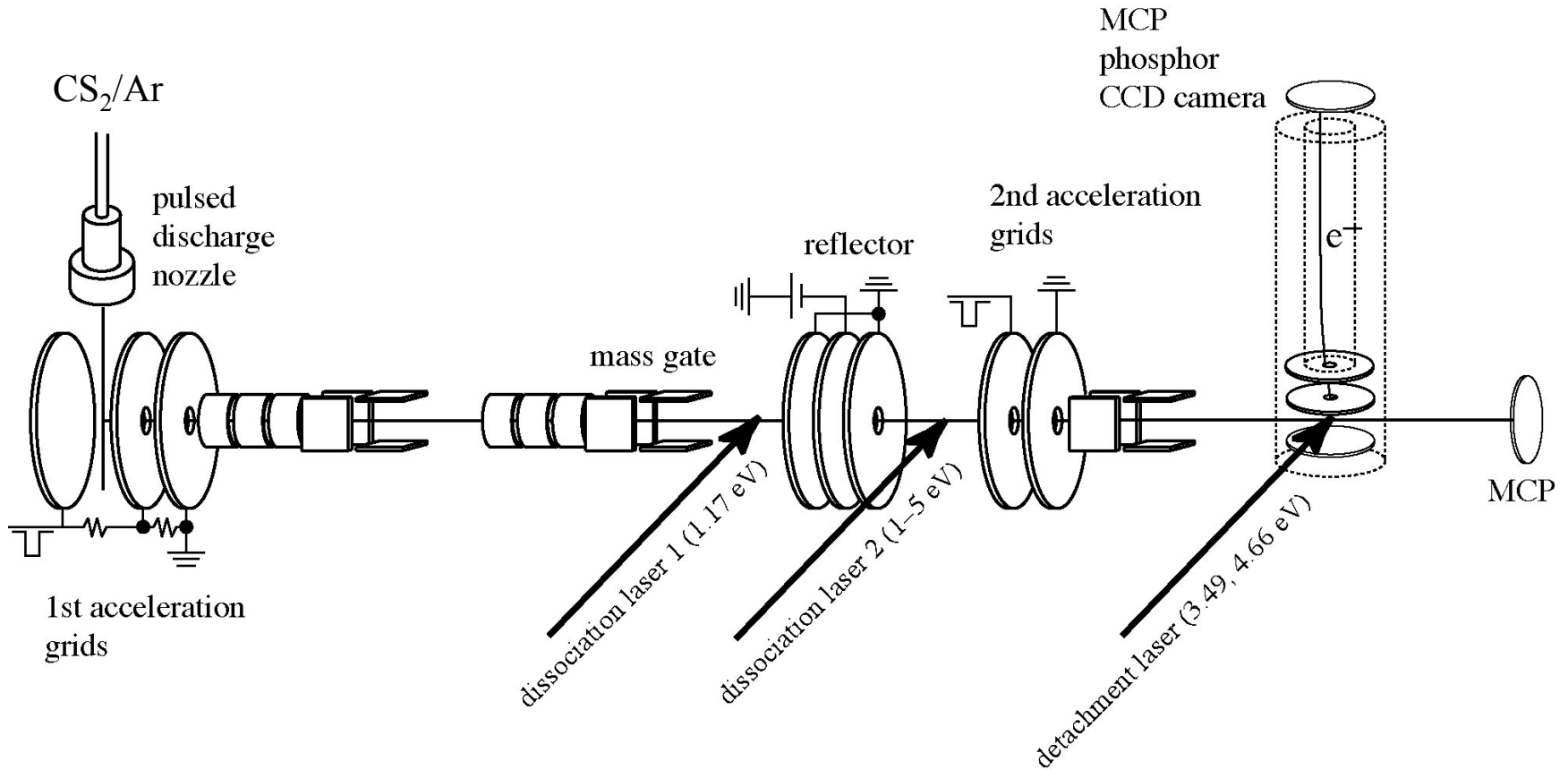
異性体、光解離生成物間の相関

## ■ 分子軌道計算

安定構造、電子状態

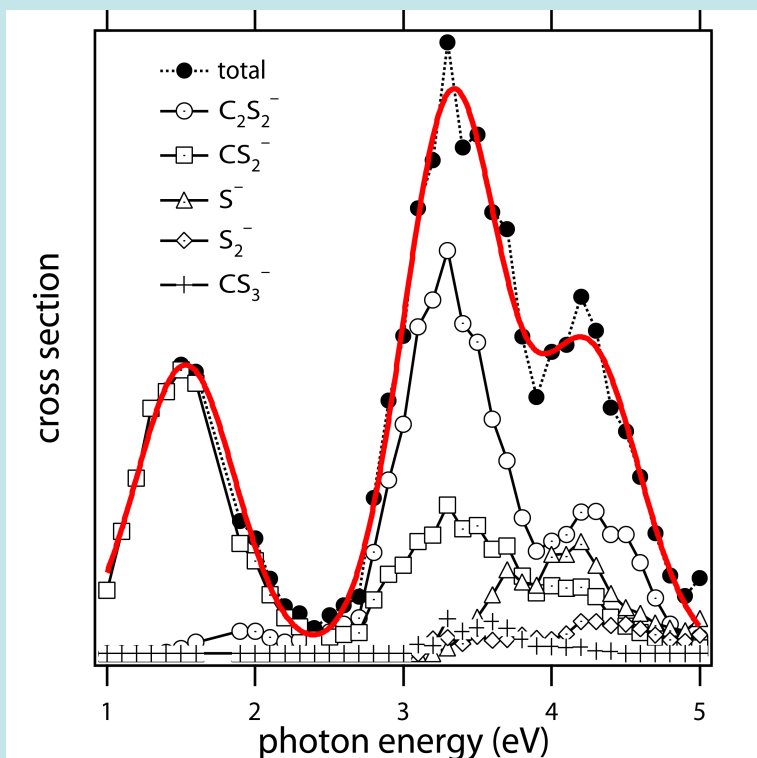
$(\text{CS}_2)_2^-$ の構造異性体とその光解離過程を解明

# 実験装置図



# 光解離収率曲線

## $(\text{CS}_2)_2^-$ 光解離スペクトル



•  $\text{S}^-$ ,  $\text{S}_2^-$ ,  $\text{CS}_2^-$ ,  $\text{C}_2\text{S}_2^-$ ,  $\text{CS}_3^-$  の 5 種類  
の解離生成物を観測

1–2.5 eV

$\text{CS}_2^-$  が主生成物

2.5–5 eV

$\text{C}_2\text{S}_2^-$  が非常に強い  
 $\text{SCCS}^-$  ( $X^2\Pi_u$ ) 構造

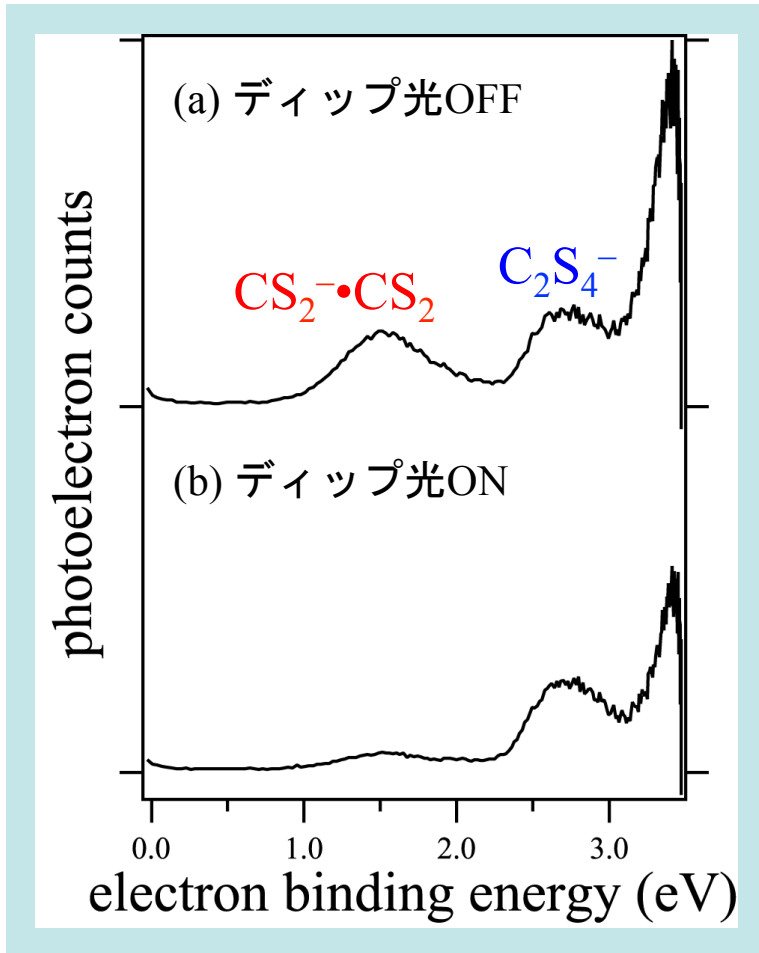
> 3 eV

$\text{S}^-$ ,  $\text{S}_2^-$ ,  $\text{CS}_3^-$  も出現

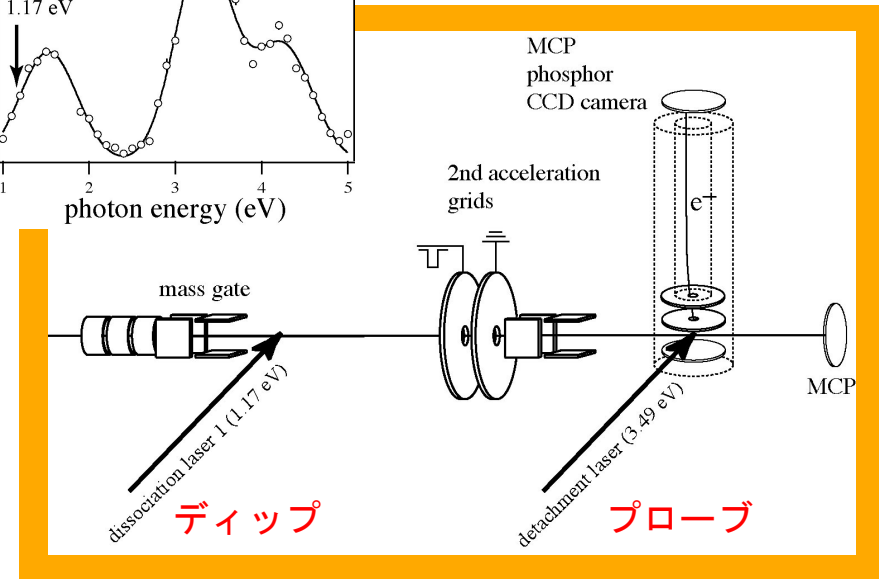
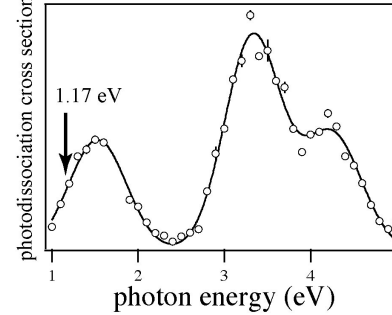


# 光解離ディップー光電子プローブ実験

(CS<sub>2</sub>)<sub>2</sub><sup>-</sup> 光電子スペクトル



(CS<sub>2</sub>)<sub>2</sub><sup>-</sup> 光解離スペクトル



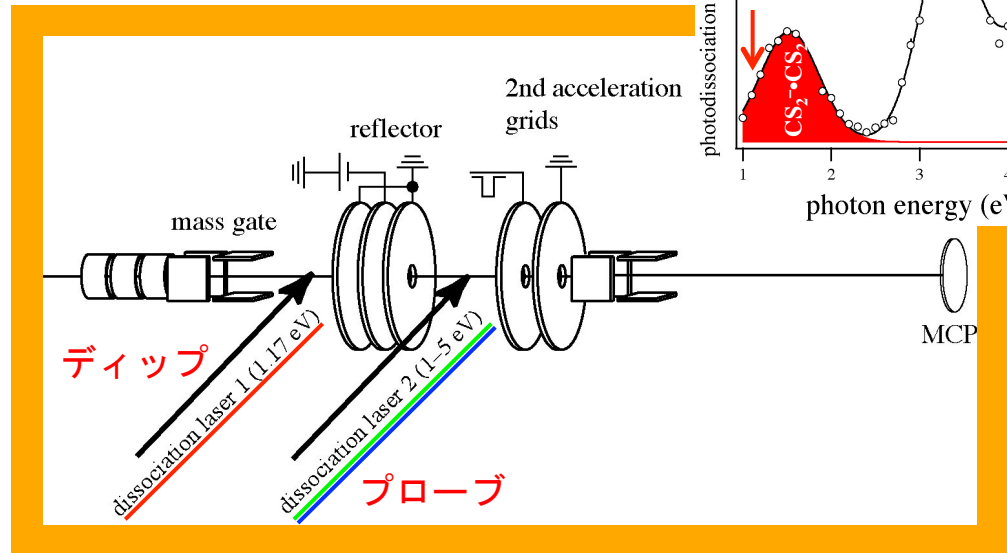
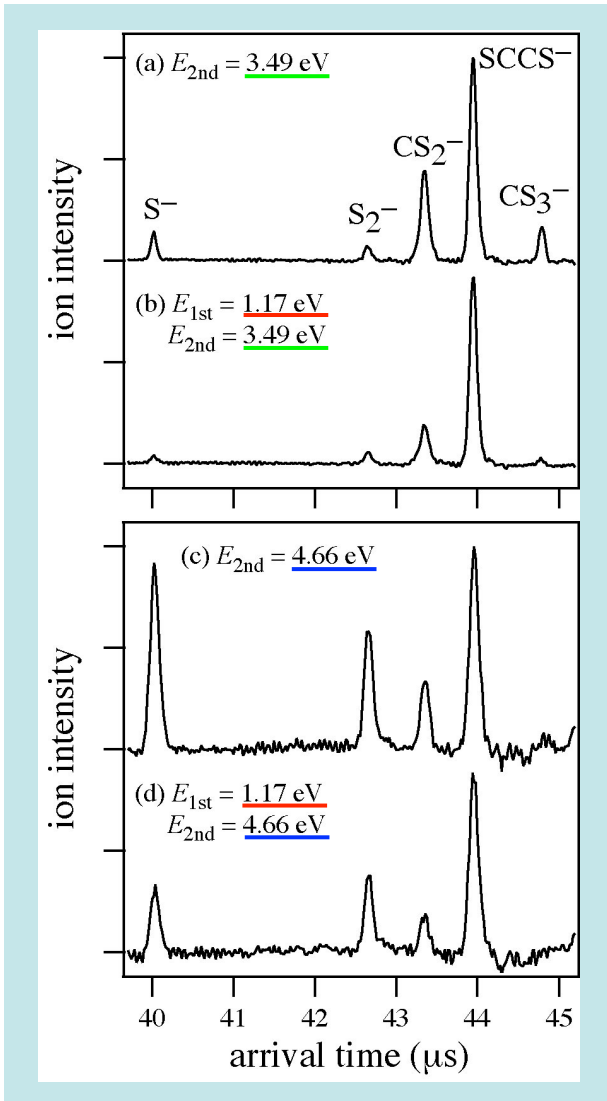
• 1.17 eVによる光解離でCS<sub>2</sub><sup>-</sup>•CS<sub>2</sub>が減少

➤ 光解離スペクトルの1.5 eVのバンドはCS<sub>2</sub><sup>-</sup>•CS<sub>2</sub>に帰属できる



# 光解離ディップ-光解離プローブ実験

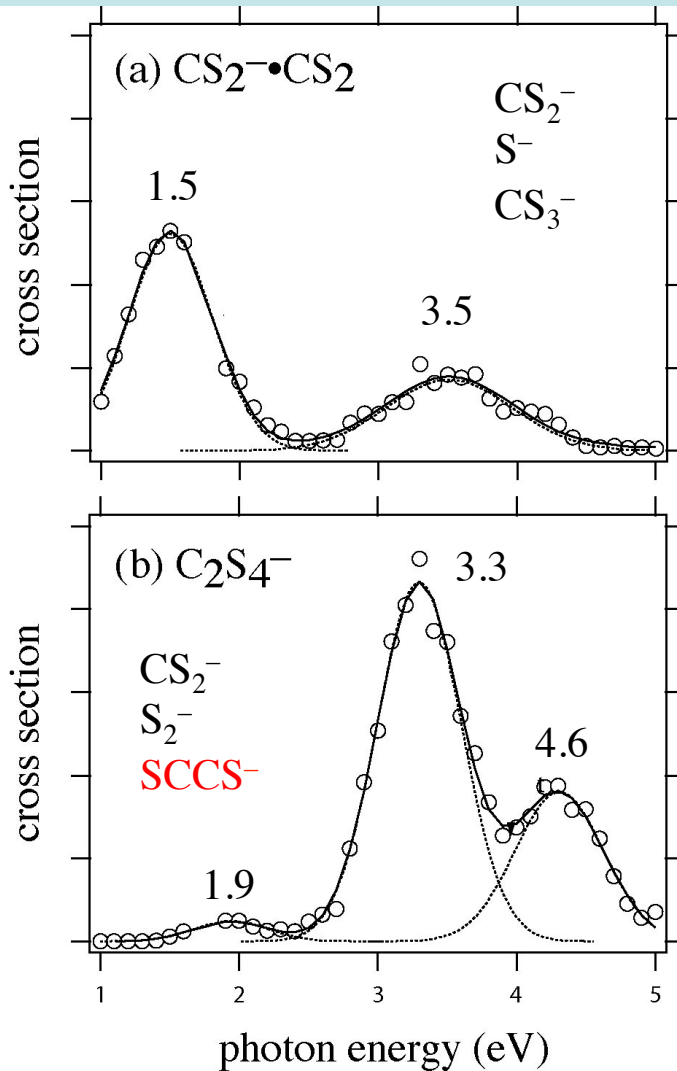
(CS<sub>2</sub>)<sub>2</sub><sup>-</sup> 光解離生成物 マススペクトル



生成物	減少量 (%)		
	3.49 eV	4.66 eV	
S <sup>-</sup>	76	61	CS <sub>2</sub> <sup>-</sup> •CS <sub>2</sub>
S <sub>2</sub> <sup>-</sup>	19	35	C <sub>2</sub> S <sub>4</sub> <sup>-</sup>
CS <sub>2</sub> <sup>-</sup>	53	49	CS <sub>2</sub> <sup>-</sup> •CS <sub>2</sub> C <sub>2</sub> S <sub>4</sub> <sup>-</sup>
SCCS <sup>-</sup>	6	7	C <sub>2</sub> S <sub>4</sub> <sup>-</sup>
CS <sub>3</sub> <sup>-</sup>	85	-	CS <sub>2</sub> <sup>-</sup> •CS <sub>2</sub>

➤SCCS<sup>-</sup>はC<sub>2</sub>S<sub>4</sub><sup>-</sup>に由来

# $(\text{CS}_2)_2^-$ 異性体 光解離収率曲線



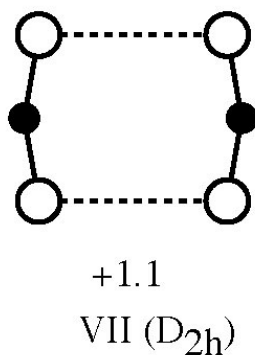
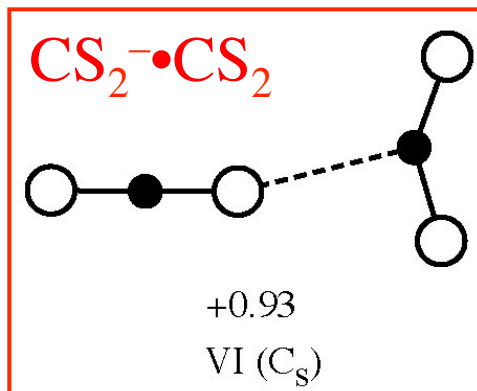
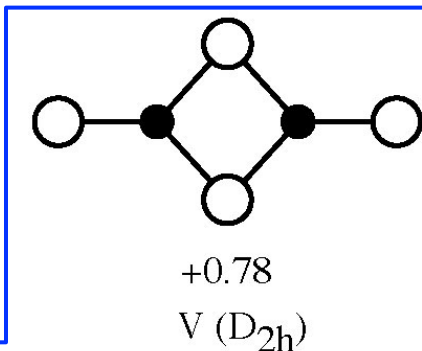
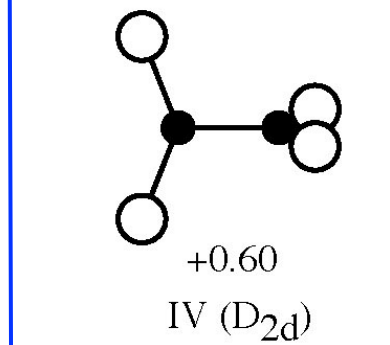
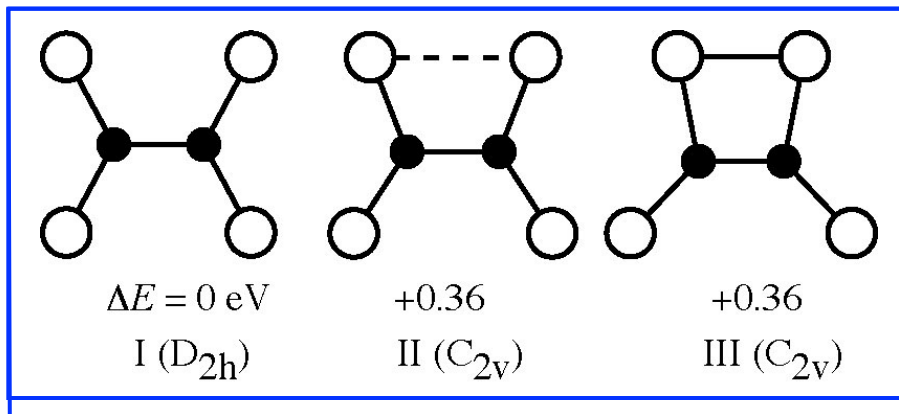
➤  $(\text{CS}_2)_2^-$  光解離全断面積曲線を  $\text{CS}_2^- \cdot \text{CS}_2$  と  $\text{C}_2\text{S}_4^-$  成分に分割することができた

これらの吸収帯には、どのような構造異性体が関与しているのか？

~  $\text{C}_2\text{S}_4^-$  は光解離によって  $\text{SCCS}^-$  (X) を生成する~



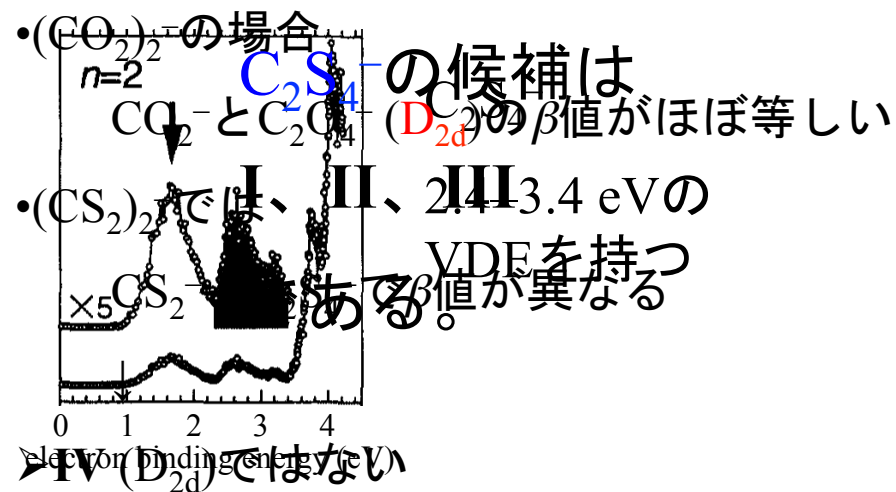
# 構造異性体



異性体	$\Delta E$ (eV)	VDE (eV)
I	0	2.62
II	0.36	3.14
III	0.36	2.52
IV	0.60	3.33
V	0.78	1.75
VI	0.93	1.27
VII	1.1	0.70

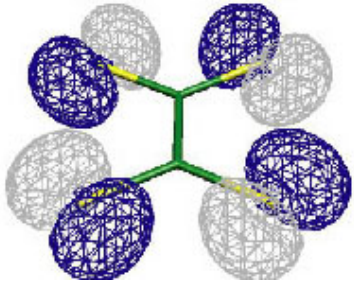
MP2/aug-cc-pVDZ

VDE: 垂直電子脱離エネルギー

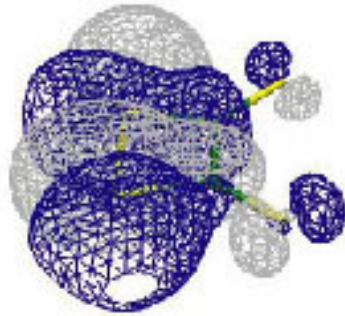


# 異性体のSOMO

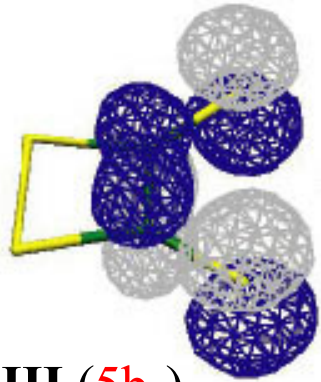
(SOMO: Singly Occupied MO)



I ( $b_{3g}$ )



II ( $15b_2$ )

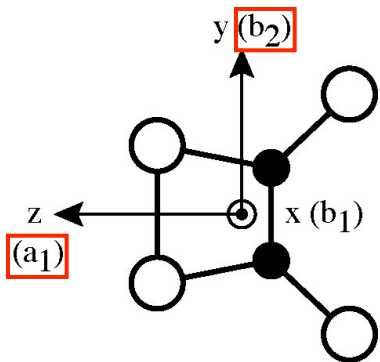


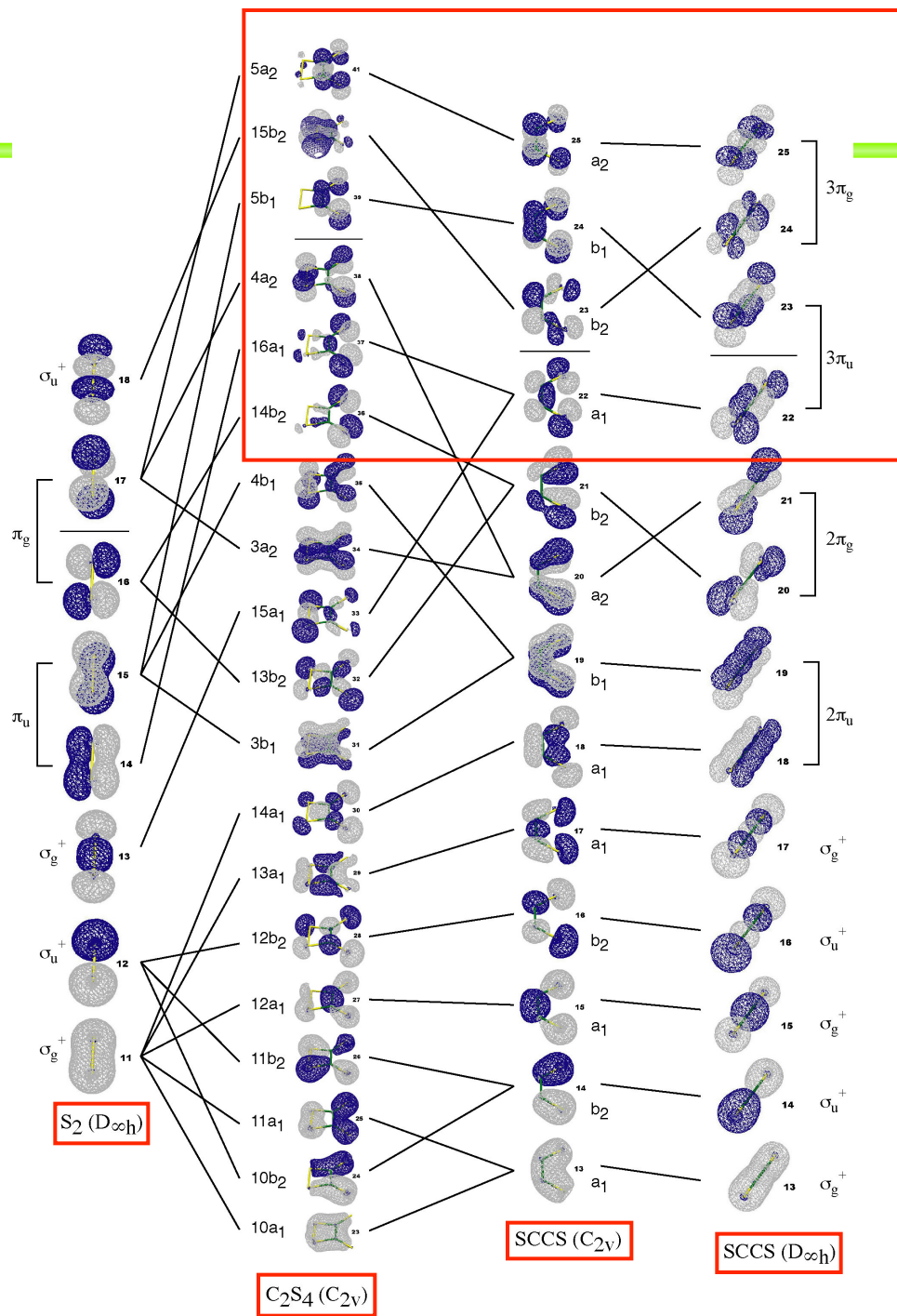
III ( $5b_1$ )

- I、IIのSOMOは面内方向に広がる
- IIIは面外方向に分布を持つ

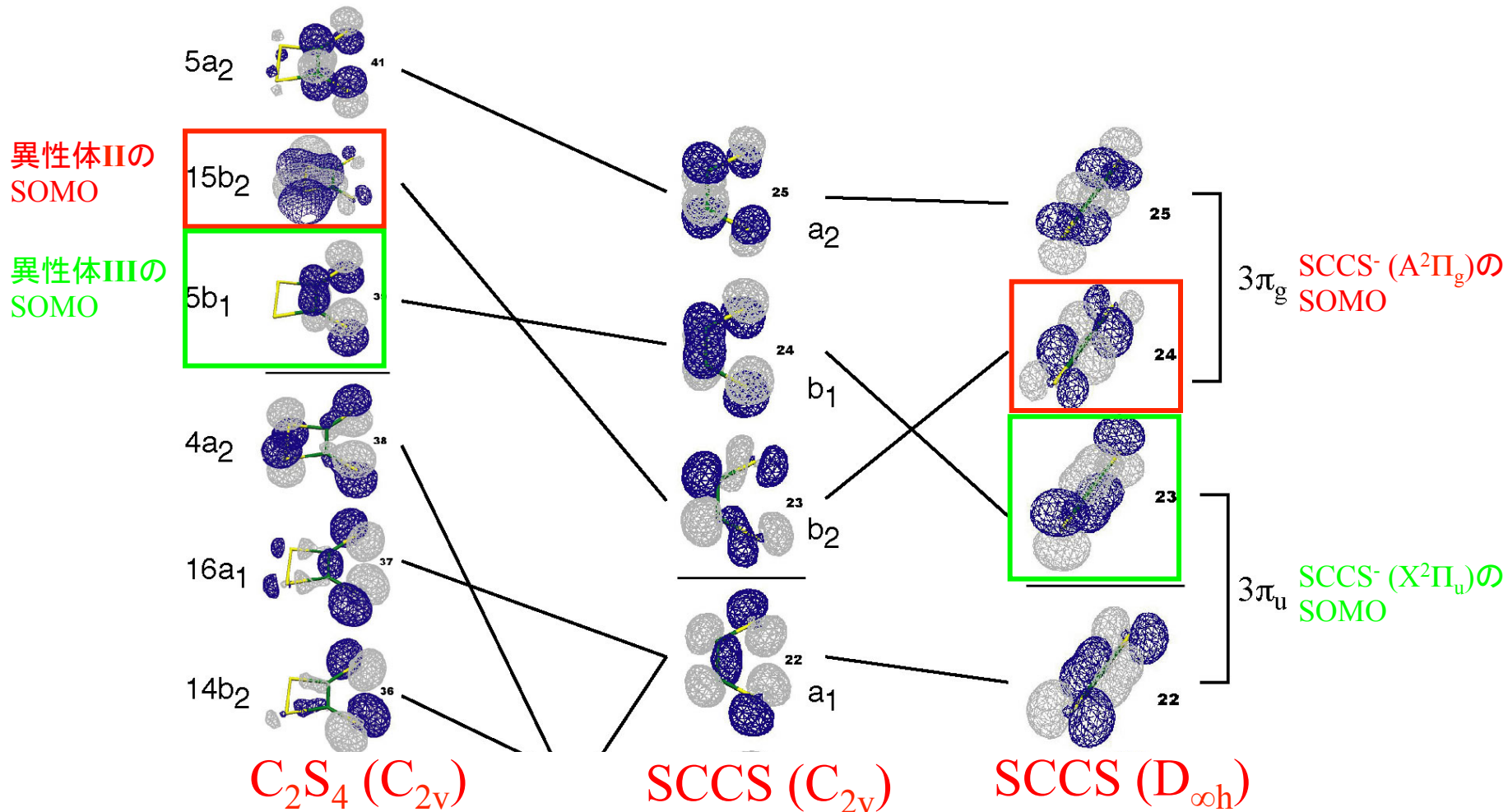
このSOMOと、SCCS<sup>-</sup>のMOとの相関は？

→ C<sub>2</sub>S<sub>4</sub><sup>-</sup>異性体とSCCS<sup>-</sup>の間の相関を見ることが出来る





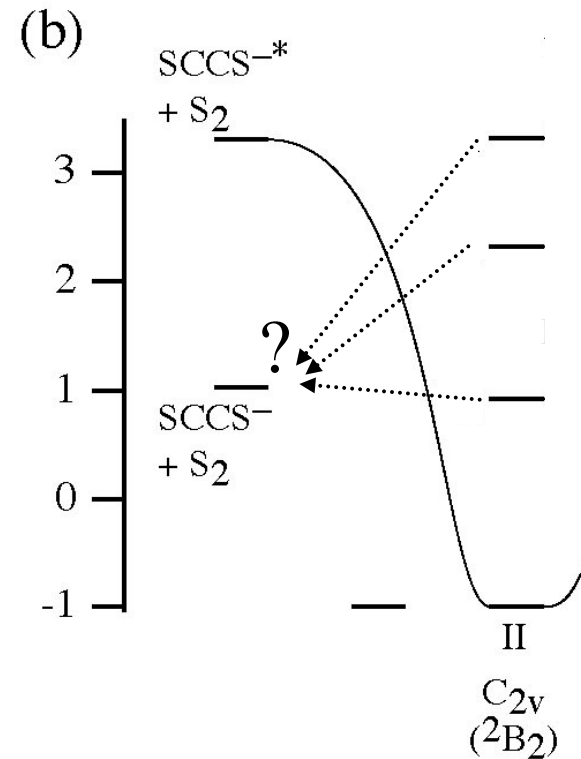
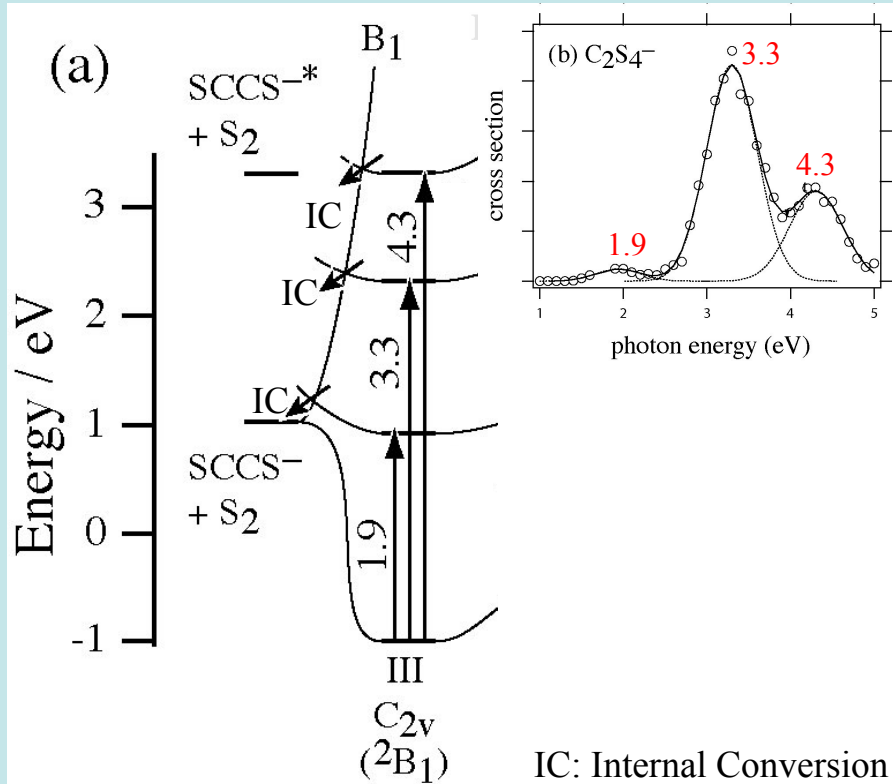
# C<sub>2</sub>S<sub>4</sub><sup>-</sup>とSCCS<sup>-</sup>の相関



➤ 15b<sub>2</sub>はSCCS<sup>-</sup>の3π<sub>g</sub>と、5b<sub>1</sub>は3π<sub>u</sub>と相関

➤ 異性体II (<sup>2</sup>B<sub>2</sub>)、III (<sup>2</sup>B<sub>1</sub>)はそれぞれSCCS<sup>-</sup>のA<sup>2</sup>Π<sub>g</sub>、X<sup>2</sup>Π<sub>u</sub>と相関している

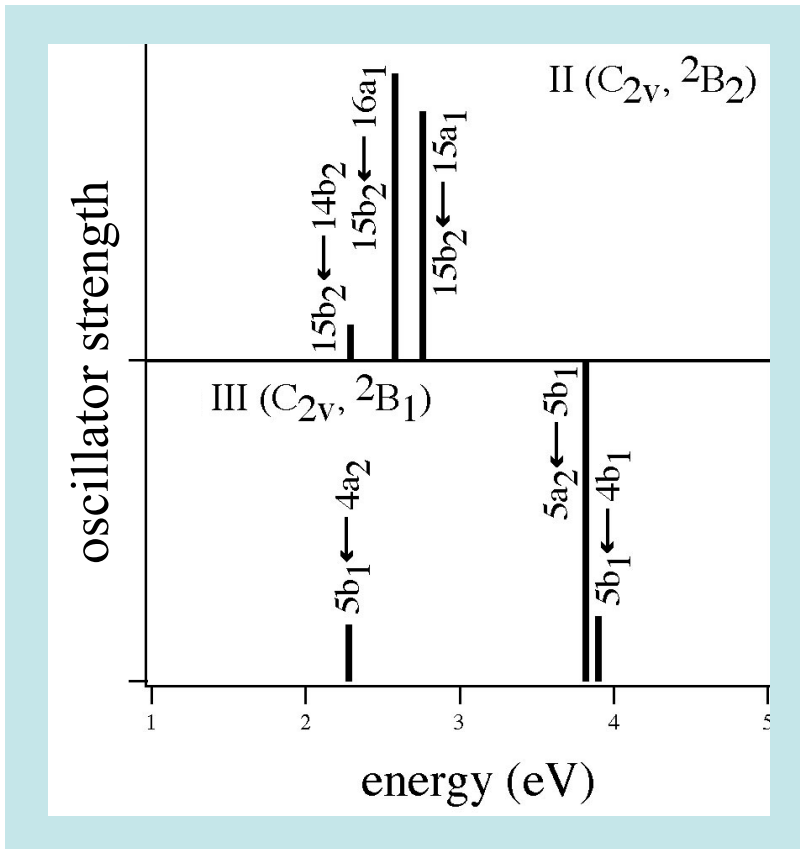
# 状態相関図



•異性体IIIのみがSCCS<sup>-</sup> (X)を生成できる

異性体IIとIIIの相関する電子状態間での遷移は有り得るのか？

# 吸収断面積計算



MRCI Calculation

- 異性体II

$$b_2 \leftarrow b_2, b_2 \leftarrow a_1$$

- 異性体III

$$b_1 \leftarrow a_2, a_2 \leftarrow b_1$$

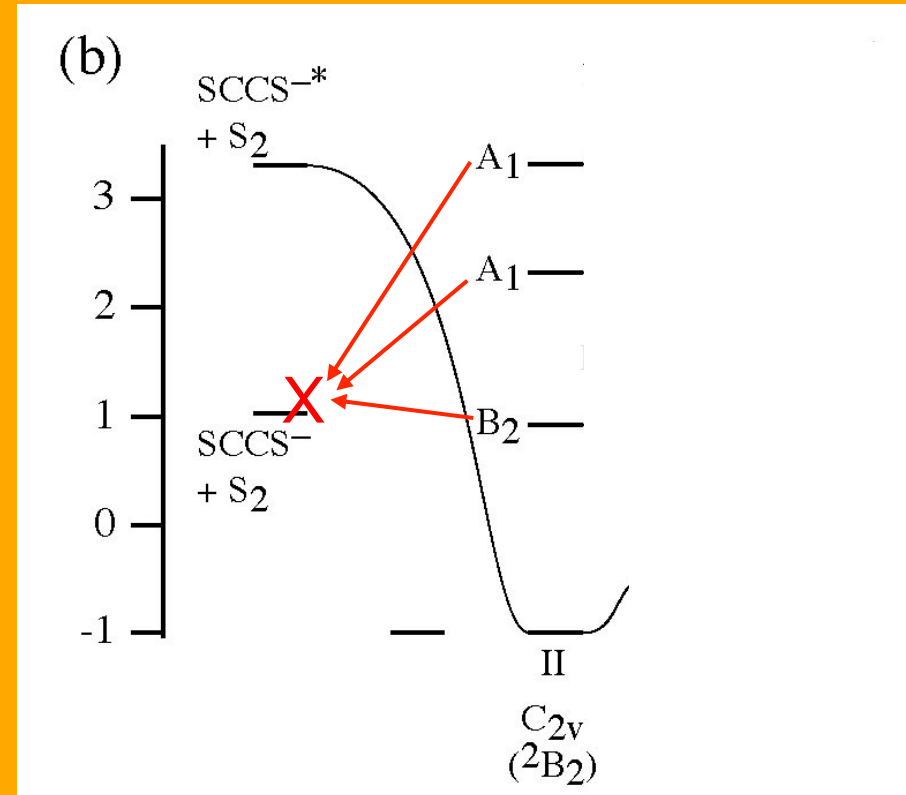
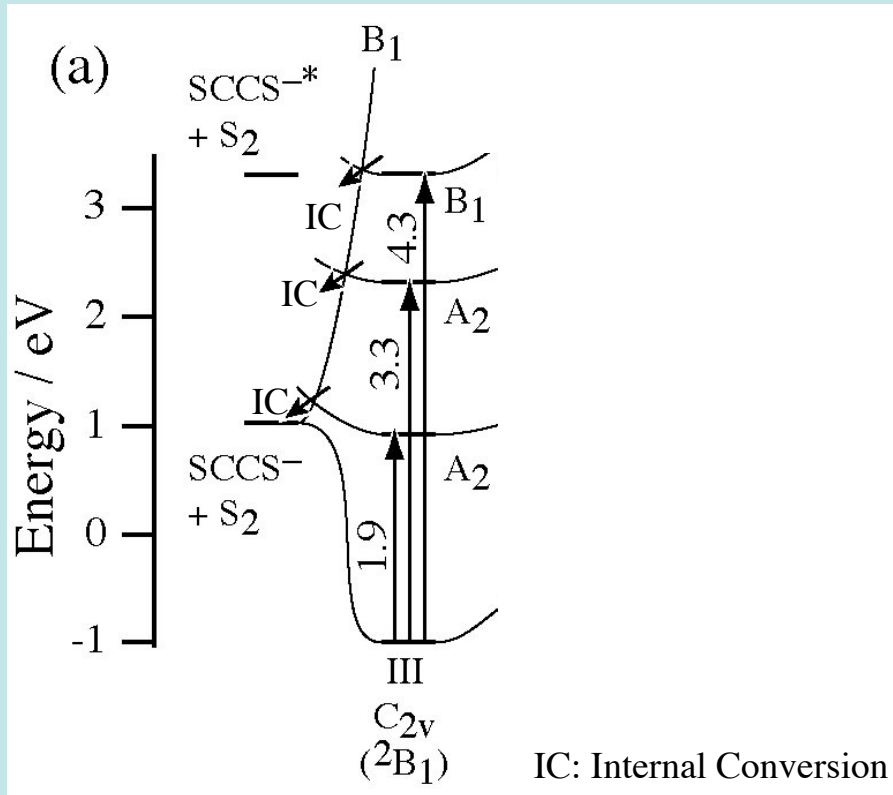
- 遷移双極子モーメントは全て面内にある ( $a_1, b_2$ )

- クラスター面による鏡映についての対称性を常に保持

- IIとIIIの状態が混合することはない



# 状態相関図



•異性体IIとIIIの状態間の遷移は（無輻射過程でも）発生しない

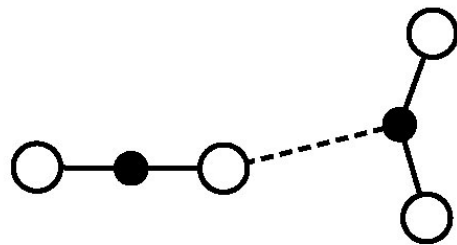
➤やはり異性体IIはSCCS<sup>-</sup>を生成できない

➤C<sub>2</sub>S<sub>4</sub><sup>-</sup>は異性体III（C<sub>2v</sub>で電子基底状態が<sup>2</sup>B<sub>1</sub>）である

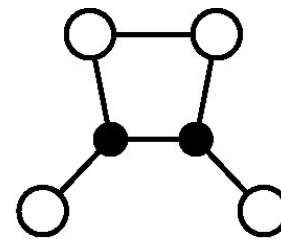


# まとめ

- $\text{CS}_2^- \cdot \text{CS}_2$  と  $\text{C}_2\text{S}_4^-$  それぞれの光解離断面積 (1–5 eV) を得た。
- $\text{CS}_2^- \cdot \text{CS}_2$  と  $\text{C}_2\text{S}_4^-$  は以下の様な解離過程を示した。
  - $\text{CS}_2^- \cdot \text{CS}_2 + h\nu \rightarrow \text{CS}_2^-, \text{S}^-, \text{CS}_3^-$
  - $\text{C}_2\text{S}_4^- + h\nu \rightarrow \text{CS}_2^-, \text{S}_2^-, \text{SCCS}^-$
- $\text{C}_2\text{S}_4^-$  は  $\text{C}_{2v}$  構造をもち、その電子状態は  $^2\text{B}_1$  である。



$\text{CS}_2^- \cdot \text{CS}_2$



$\text{C}_2\text{S}_4^-$