

### 3A6 (CS<sub>2</sub>)<sub>2</sub><sup>-</sup>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 (CS<sub>2</sub>)<sub>2</sub><sup>-</sup> 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(CS<sub>2</sub>)<sub>2</sub><sup>-</sup>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。佴らは、(CS<sub>2</sub>)<sub>n</sub><sup>-</sup> (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 CS<sub>2</sub><sup>-</sup>•(CS<sub>2</sub>)<sub>n-1</sub> に由来するバンドが観測されること、(CS<sub>2</sub>)<sub>2</sub><sup>-</sup>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 C<sub>2</sub>S<sub>4</sub><sup>-</sup>に帰属され、(CS<sub>2</sub>)<sub>2</sub><sup>-</sup>ではイオン-分子会合体 CS<sub>2</sub><sup>-</sup>•CS<sub>2</sub> と分子負イオン C<sub>2</sub>S<sub>4</sub><sup>-</sup>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、(CS<sub>2</sub>)<sub>2</sub><sup>-</sup>の PES に観測される全てのバンドを3種類の C<sub>2</sub>S<sub>4</sub><sup>-</sup>に帰属した[2]。しかし、最近の光電子画像観測実験では、佴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、(CS<sub>2</sub>)<sub>2</sub><sup>-</sup>の光解離 (1-2.8 eV) によって CS<sub>2</sub><sup>-</sup>と C<sub>2</sub>S<sub>2</sub><sup>-</sup>フラグメントが観測され、それらは共に C<sub>2</sub>S<sub>4</sub><sup>-</sup>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(CS<sub>2</sub>)<sub>2</sub><sup>-</sup>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、(CS<sub>2</sub>)<sub>2</sub><sup>-</sup>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、(CS<sub>2</sub>)<sub>2</sub><sup>-</sup>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(CS<sub>2</sub>)<sub>2</sub><sup>-</sup>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(CS<sub>2</sub>)<sub>2</sub><sup>-</sup>を Nd:YAG レーザーの基本波 (1.17 eV)によって光解離した後

に質量選別し、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(CS<sub>2</sub>)<sub>2</sub><sup>-</sup>の PYS を示す。このエネルギー領域では、S<sup>-</sup>、S<sub>2</sub><sup>-</sup>、CS<sub>2</sub><sup>-</sup>、C<sub>2</sub>S<sub>2</sub><sup>-</sup>、CS<sub>3</sub><sup>-</sup>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。

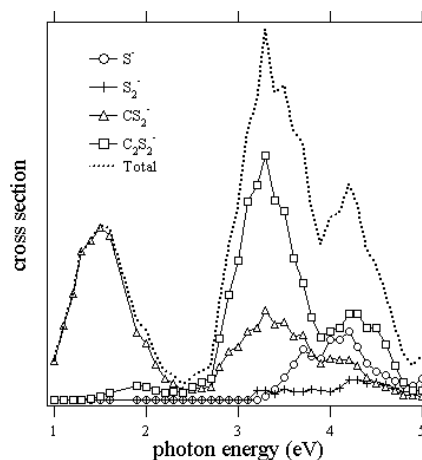


図1 (CS<sub>2</sub>)<sub>2</sub><sup>-</sup>の PYS。CS<sub>3</sub><sup>-</sup>は生成量が極めて少ないため割愛。

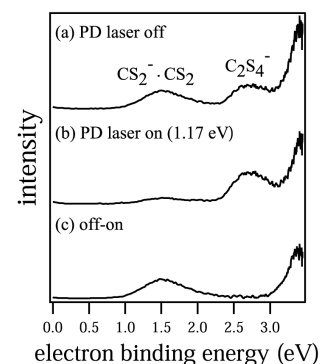


図2 (a) (CS<sub>2</sub>)<sub>2</sub><sup>-</sup>の PES、(b) 1.17 eV レーザー照射後の PES、(c) 差スペクトル

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  $\text{CS}_2^- \cdot \text{CS}_2$ 、 $\text{C}_2\text{S}_4^-$ 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。 $\text{C}_2\text{S}_2^-$ 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、 $\text{C}_2\text{S}_4^-$ にのみ由来する解離生成物であると結論できる。同様に  $\text{S}_2^-$ も減少量が少なく、大部分が  $\text{C}_2\text{S}_4^-$ に由来

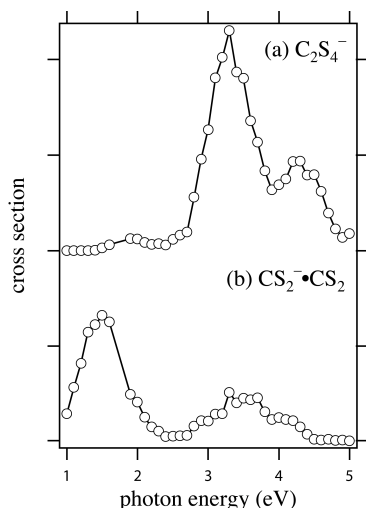


図 3 (a)  $\text{C}_2\text{S}_4^-$  (b)  $\text{CS}_2^- \cdot \text{CS}_2$  の PYS。  $\text{C}_2\text{S}_2^-$ 、 $\text{S}_2^-$ は  $\text{C}_2\text{S}_4^-$ に、 $\text{S}^-$ 、 $\text{CS}_3^-$ は  $\text{CS}_2^- \cdot \text{CS}_2$  にのみ由来するとした。

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。 $\text{C}_2\text{S}_4^-$ については I-III の 3 種類が候補である。 $\text{C}_2\text{S}_4^-$ 由来の光解離生成物  $\text{C}_2\text{S}_2^-$ は、その PES の測定から直線型の  $\text{SCCS}^-$ であることがわかっている。 $\text{C}_2\text{S}_4^-$ と  $\text{SCCS}^-$ の分子軌道の相関を考慮すると、I-III のうち  $\text{SCCS}^-$ 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  $\text{C}_2\text{S}_4^-$ は  $\text{C}_{2v}$  対称性をもち、その電子状態は  $\text{B}_1$  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
$\text{S}^-$	$76 \pm 1$	$61 \pm 4$
$\text{S}_2^-$	$19 \pm 8$	$35 \pm 2$
$\text{CS}_2^-$	$53 \pm 1$	$49 \pm 7$
$\text{C}_2\text{S}_2^-$	$6 \pm 4$	$7 \pm 5$
$\text{CS}_3^-$	$85 \pm 1$	-

すると考えられる。一方で、 $\text{S}^-$ 、 $\text{CS}_3^-$ 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。 $\text{CS}_2^-$ 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  $\text{C}_2\text{S}_4^-$ の両方に由来していると予想される。図 1 の  $\text{C}_2\text{S}_2^-$ の生成断面曲線がほぼ  $\text{C}_2\text{S}_4^-$ の吸収スペクトルに対応すると考え、かつ表 1 の  $\text{CS}_2^-$ の減少量を考慮することにより、図 1 の  $\text{CS}_2^-$ 生成曲線において  $\text{C}_2\text{S}_4^-$ に由来する成分を抽出した。この手続きを経て得られた  $\text{CS}_2^- \cdot \text{CS}_2$ 、 $\text{C}_2\text{S}_4^-$ それぞれの PYS を図 3 に示した。2.5-5 eV の領域では  $\text{CS}_2^- \cdot \text{CS}_2$ 、 $\text{C}_2\text{S}_4^-$ 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

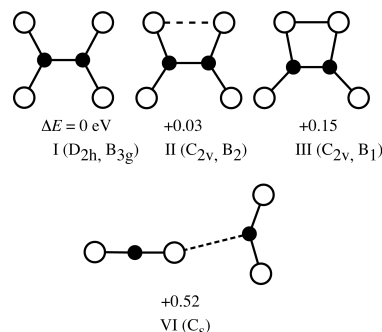


図 4  $(\text{CS}_2)_2^-$ の異性体