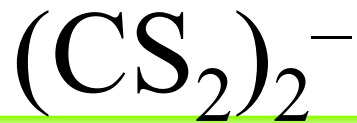


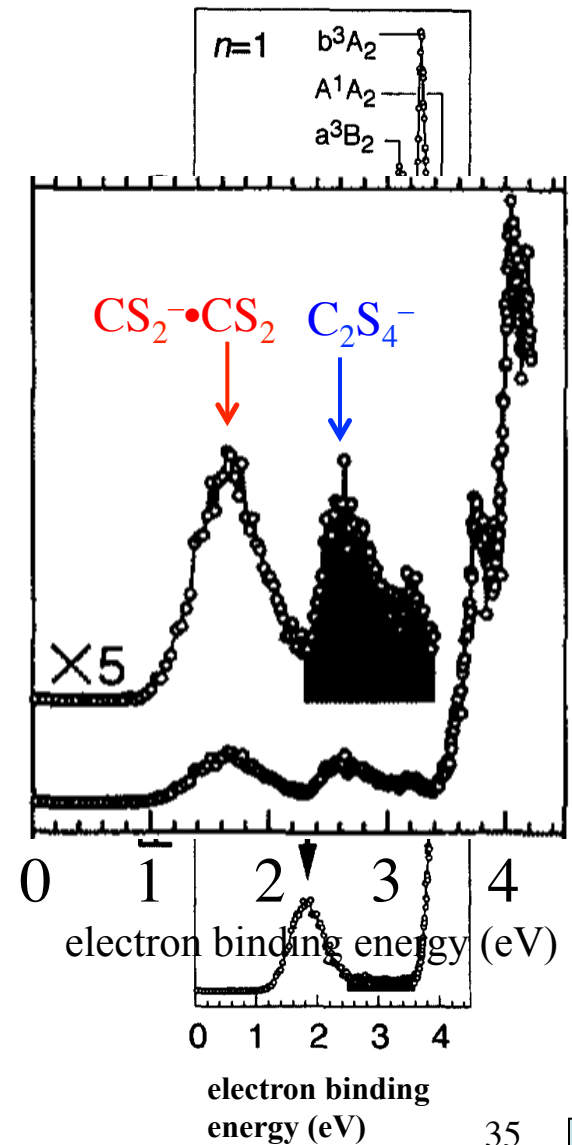
$(\text{CS}_2)_2^-$ 構造異性体の光解離

(東大院総合) 松山 靖、中西隆造、○井口佳哉、永田 敬



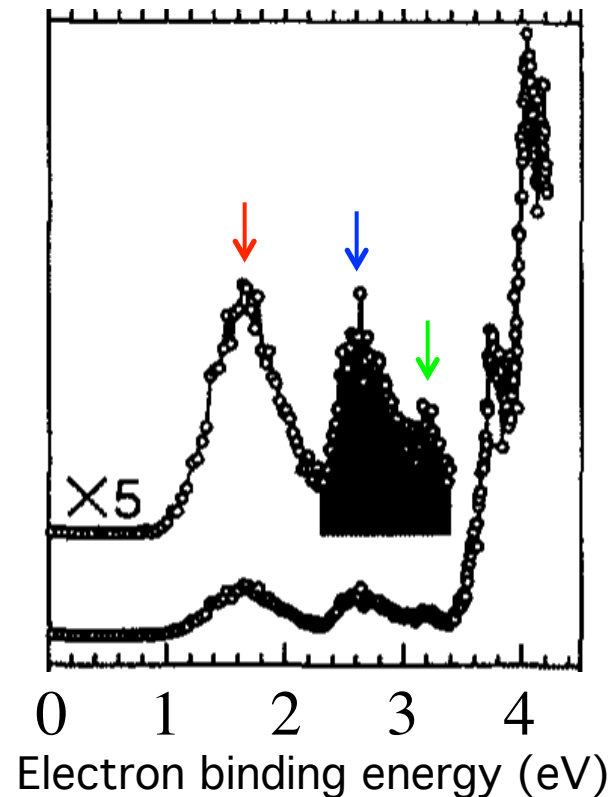
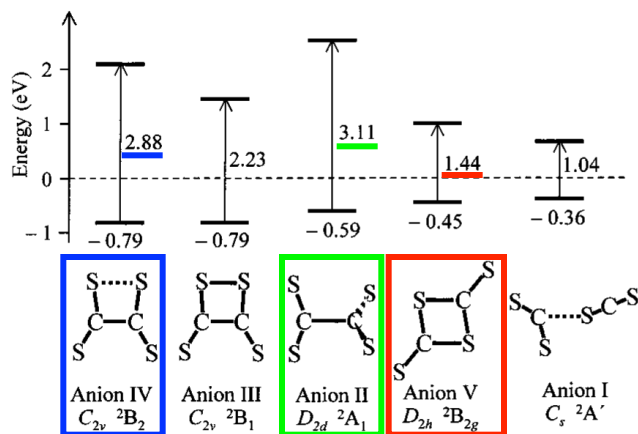
電子状態（電荷分布）、幾何構造、光化学について統一見解が得られていない

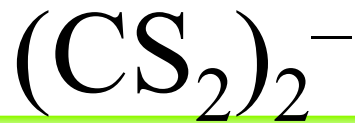
- 光電子分光
 - 佃ら (1997)
 - $(CS_2)_n^-$ ($n = 1-6$)
 - $n = 2$ でモノマーイオンコア構造 $CS_2^- \cdot CS_2$ と分子負イオン $C_2S_4^-$ が共存



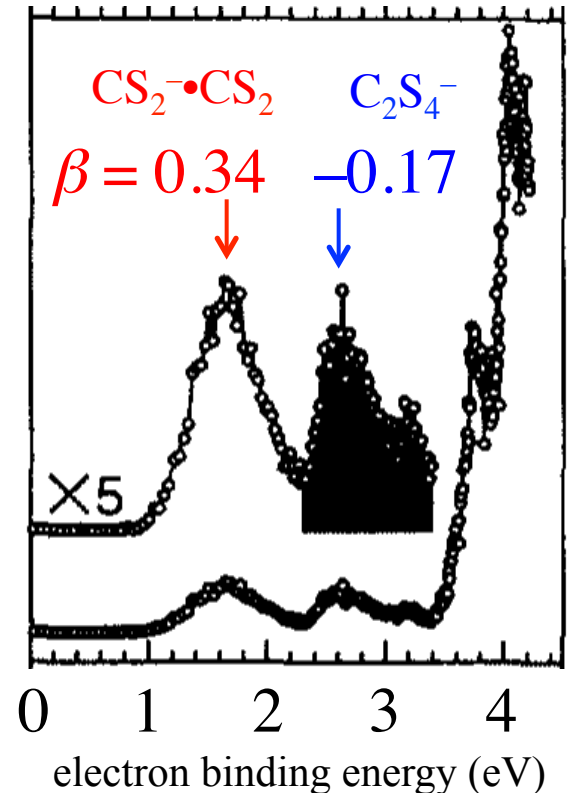


- Ab initio MO
 - Sanov, Lineberger, Jordan (1998)
 - 垂直電子脱離エネルギー (VDE) に基づき、 $(CS_2)_2^-$ のバンドをすべて分子負イオン $C_2S_4^-$ のみに帰属





- 光電子分光
 - Mabbs, Surber, Sanov (2003)
 - 光電子画像観測
 - 異方性パラメータ (β) の違いから、2つのバンドを CS_2^-
 - CS_2^- と C_2S_4^- に帰属
- $\text{CS}_2^- \cdot \text{CS}_2$ と C_2S_4^- 両方が存在することはほぼ間違いない



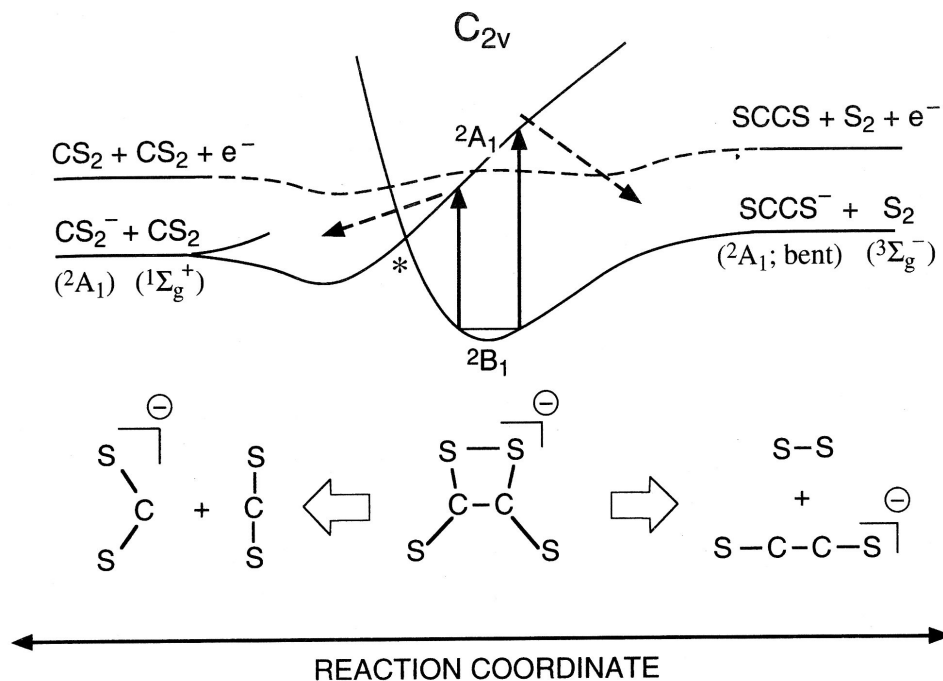
c.f. $\beta = 0.60$ for CS_2^-



- 光解離分光

- 前山ら (1998)

- CS₂⁻、C₂S₂⁻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C₂S₄⁻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

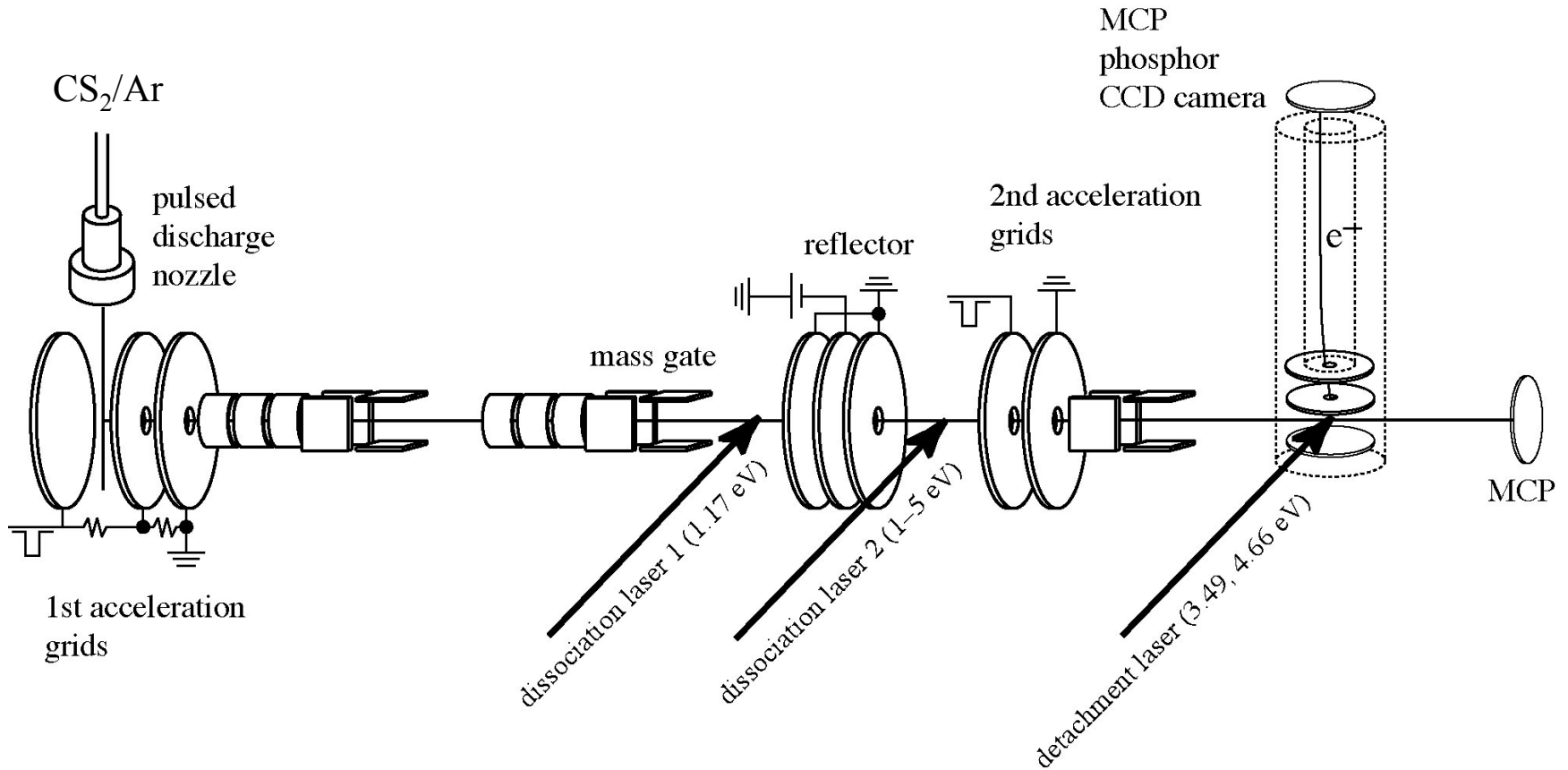
異性体、光解離生成物間の相関

■ 分子軌道計算

安定構造、電子状態

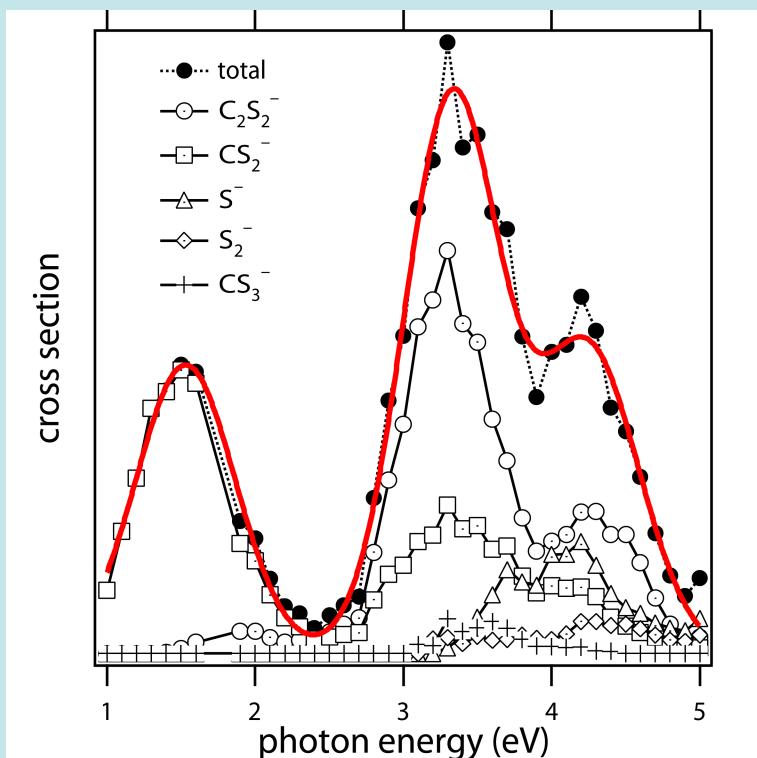
$(\text{CS}_2)_2^-$ の構造異性体とその光解離過程を解明

実験装置図



光解離収率曲線

$(\text{CS}_2)_2^-$ 光解離スペクトル



• S^- , S_2^- , CS_2^- , C_2S_2^- , CS_3^- の 5 種類
の解離生成物を観測

1–2.5 eV

CS_2^- が主生成物

2.5–5 eV

C_2S_2^- が非常に強い
 SCCS^- ($X^2\Pi_u$) 構造

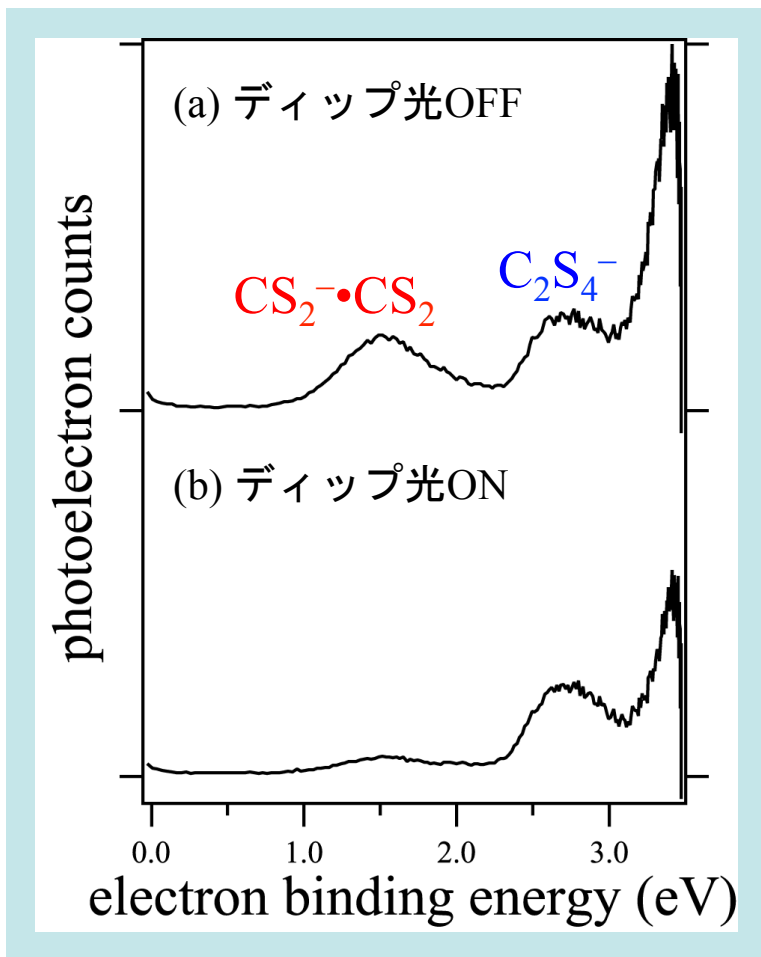
> 3 eV

S^- , S_2^- , CS_3^- も出現

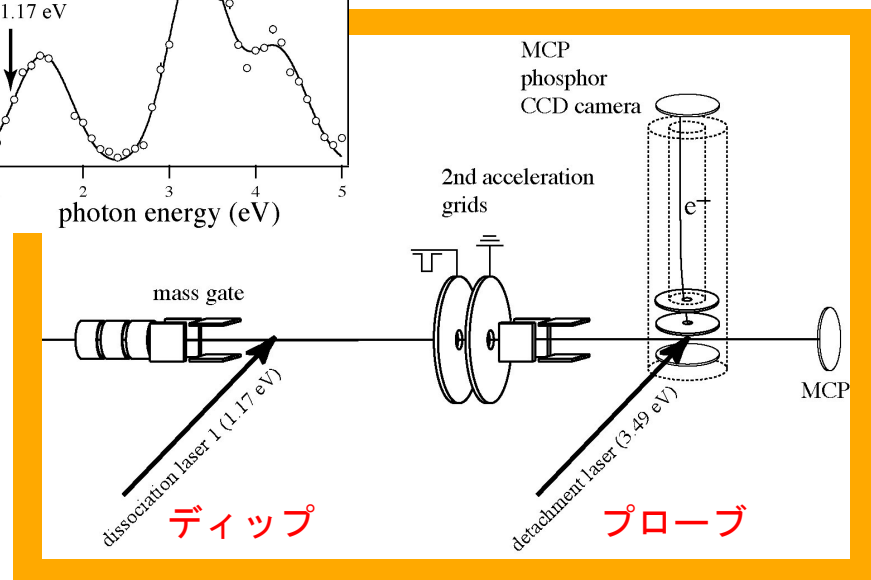
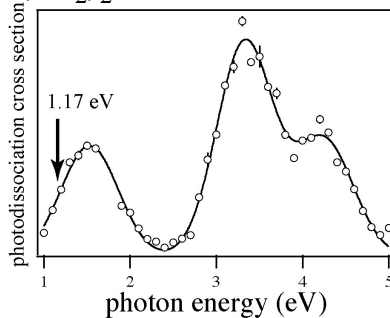


光解離ディップー光電子プローブ実験

(CS₂)₂⁻ 光電子スペクトル



(CS₂)₂⁻ 光解離スペクトル

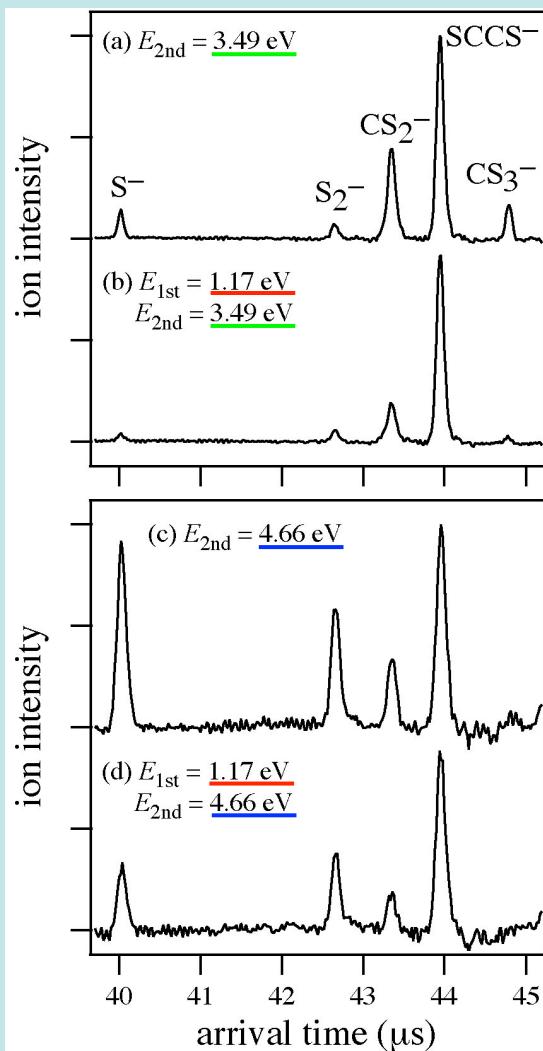


• 1.17 eVによる光解離でCS₂⁻•CS₂が減少

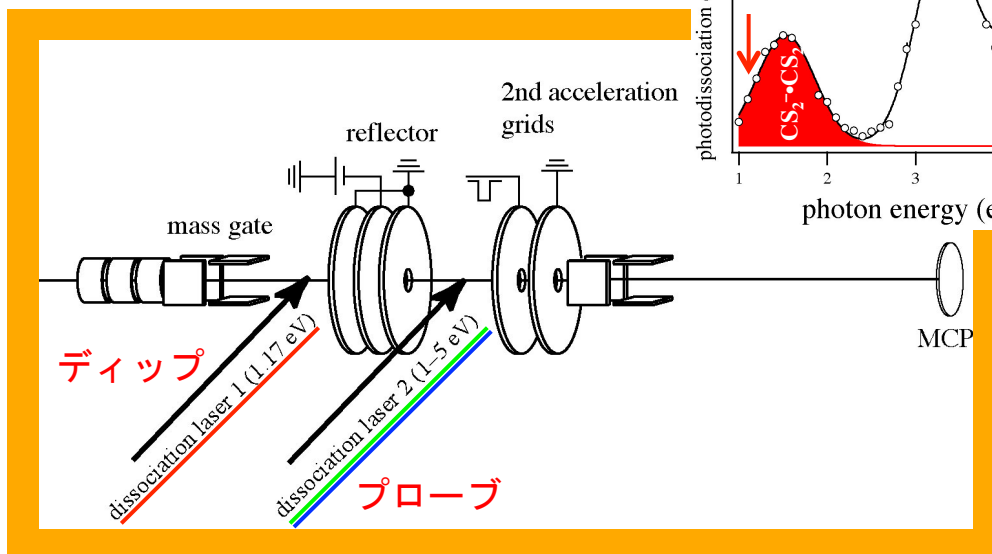
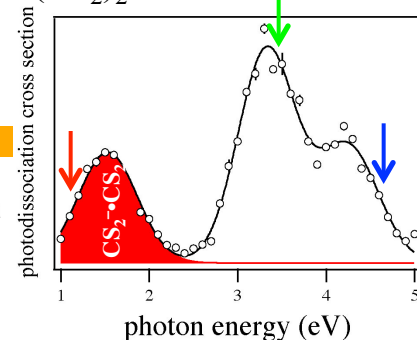
➤ 光解離スペクトルの1.5 eVのバンドはCS₂⁻•CS₂に帰属できる

光解離ディップ-光解離プローブ実験

(CS₂)₂⁻ 光解離生成物 マススペクトル



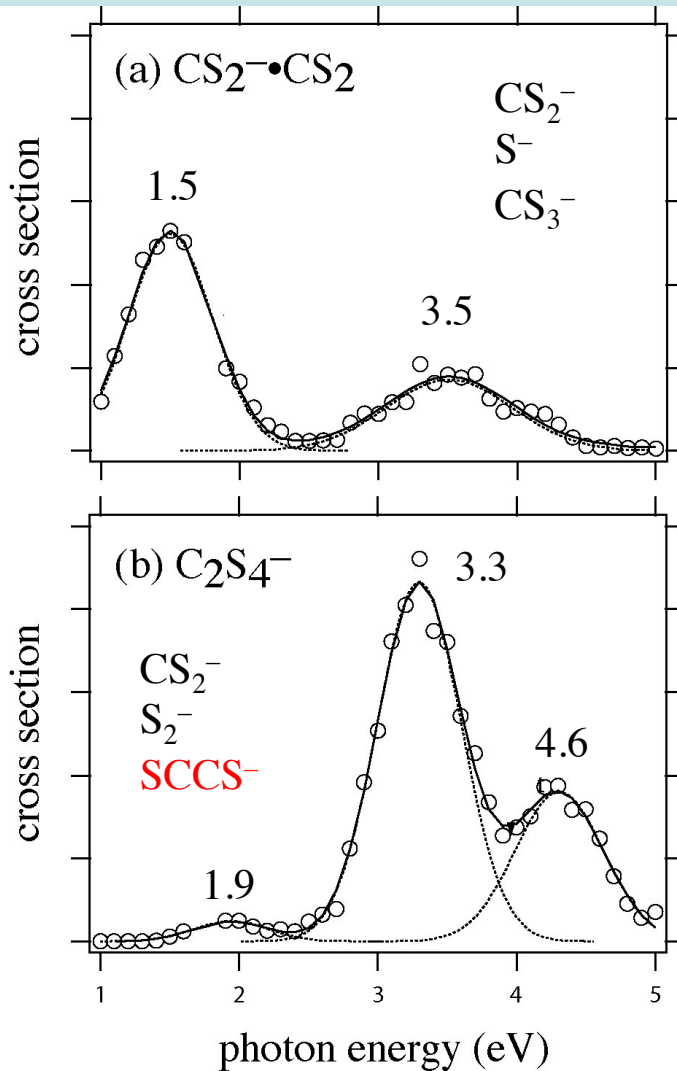
(CS₂)₂⁻ 光解離スペクトル



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

➤SCCS⁻はC₂S₄⁻に由来

$(\text{CS}_2)_2^-$ 異性体 光解離収率曲線



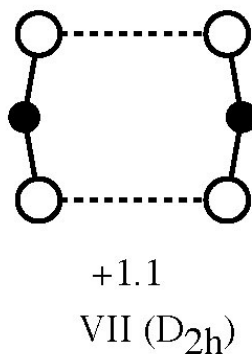
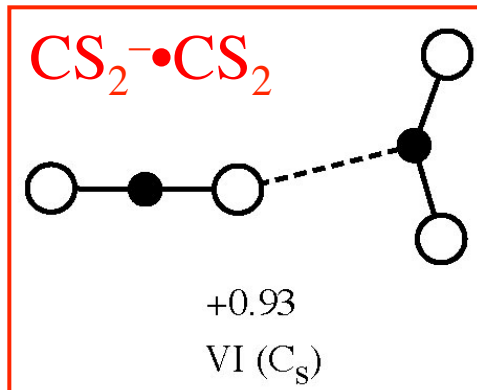
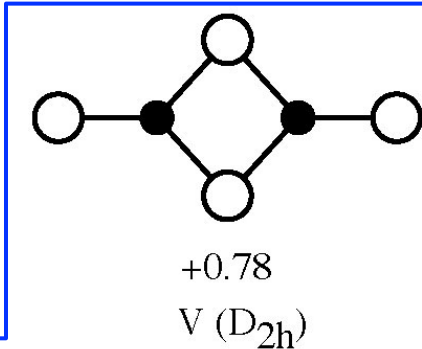
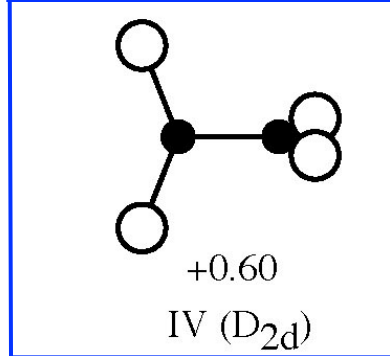
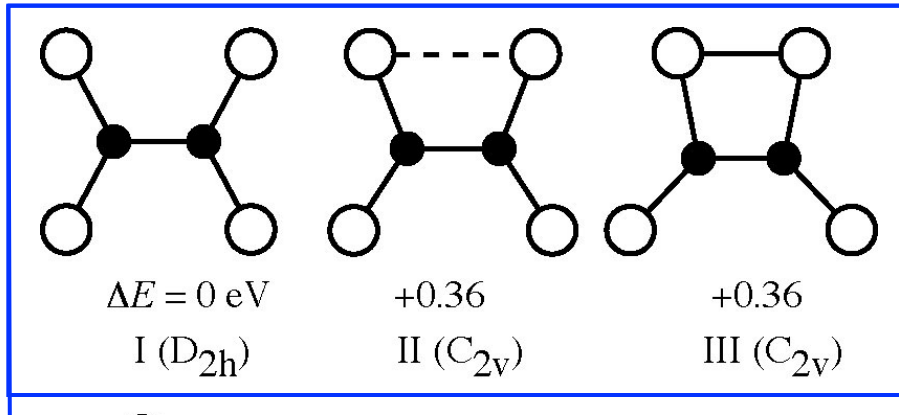
➤ $(\text{CS}_2)_2^-$ 光解離全断面積曲線を $\text{CS}_2^- \cdot \text{CS}_2$ と C_2S_4^- 成分に分割することができた

これらの吸収帯には、どのような構造異性体がかん与しているのか？

~ C_2S_4^- は光解離によって SCCS^- (X) を生成する~



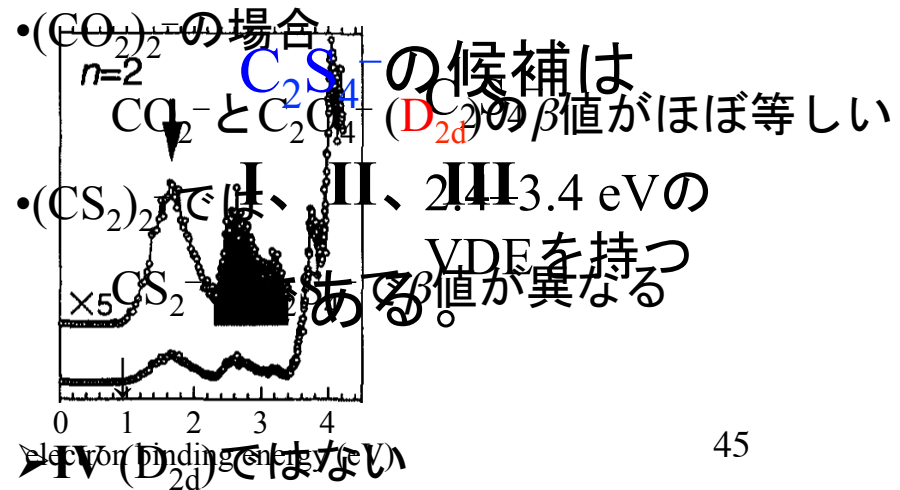
構造異性体



異性体	ΔE (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

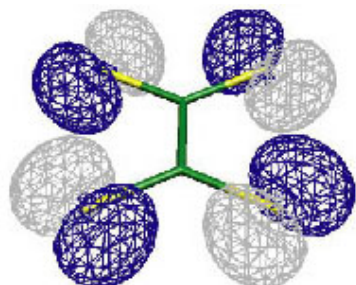
MP2/aug-cc-pVDZ

VDE: 垂直電子脱離エネルギー

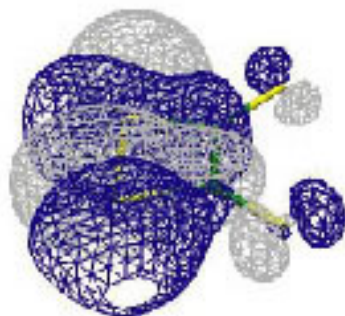


異性体のSOMO

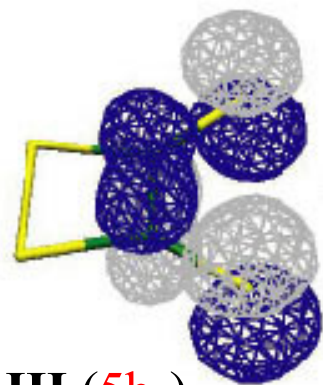
(SOMO: Singly Occupied MO)



I (b_{3g})



II ($15b_2$)

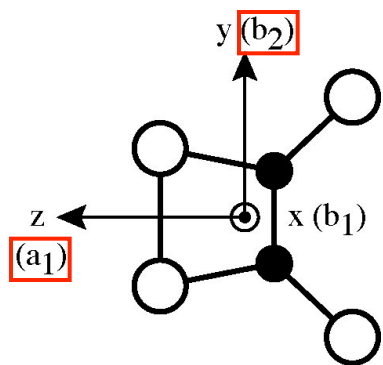


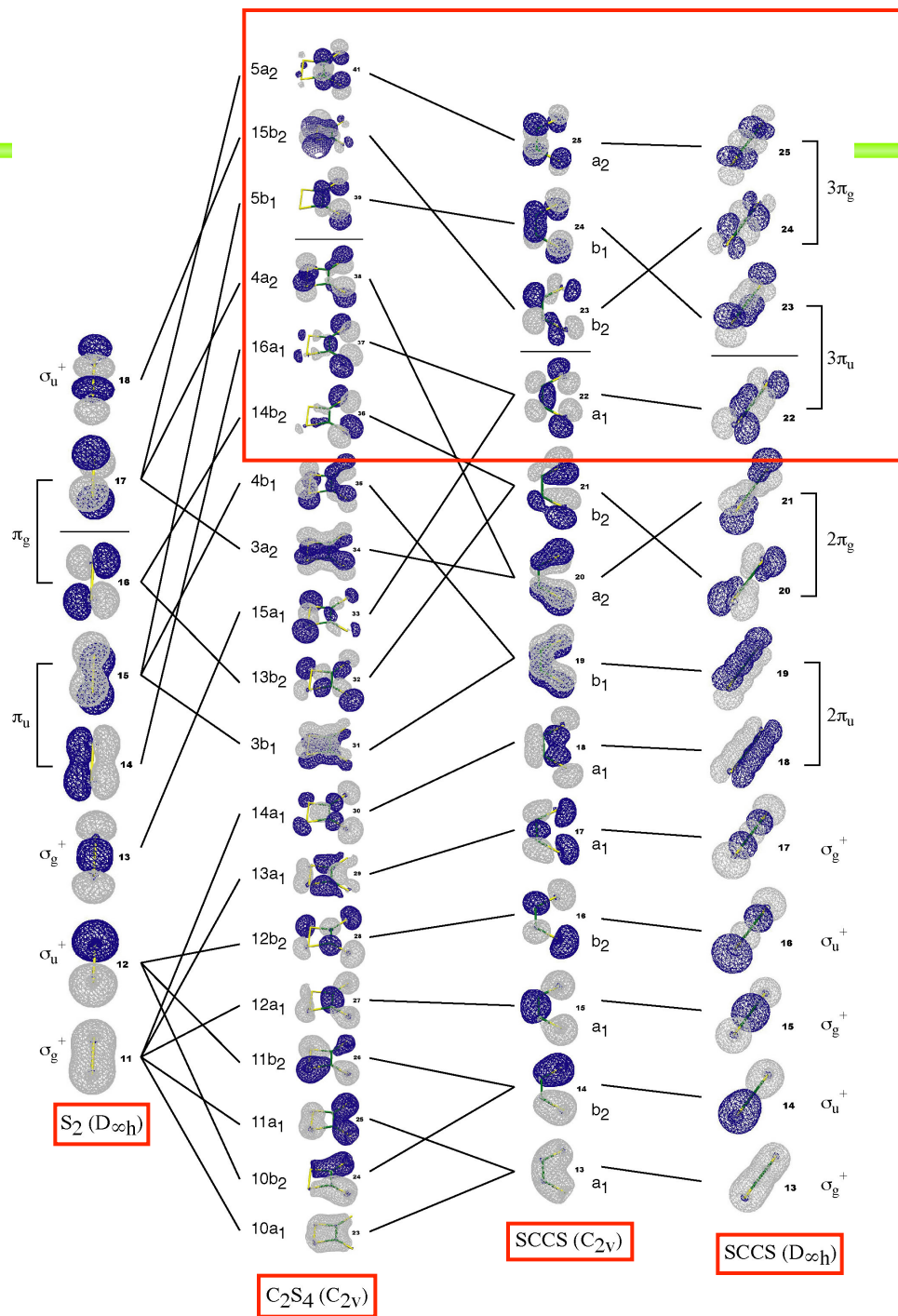
III ($5b_1$)

- 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

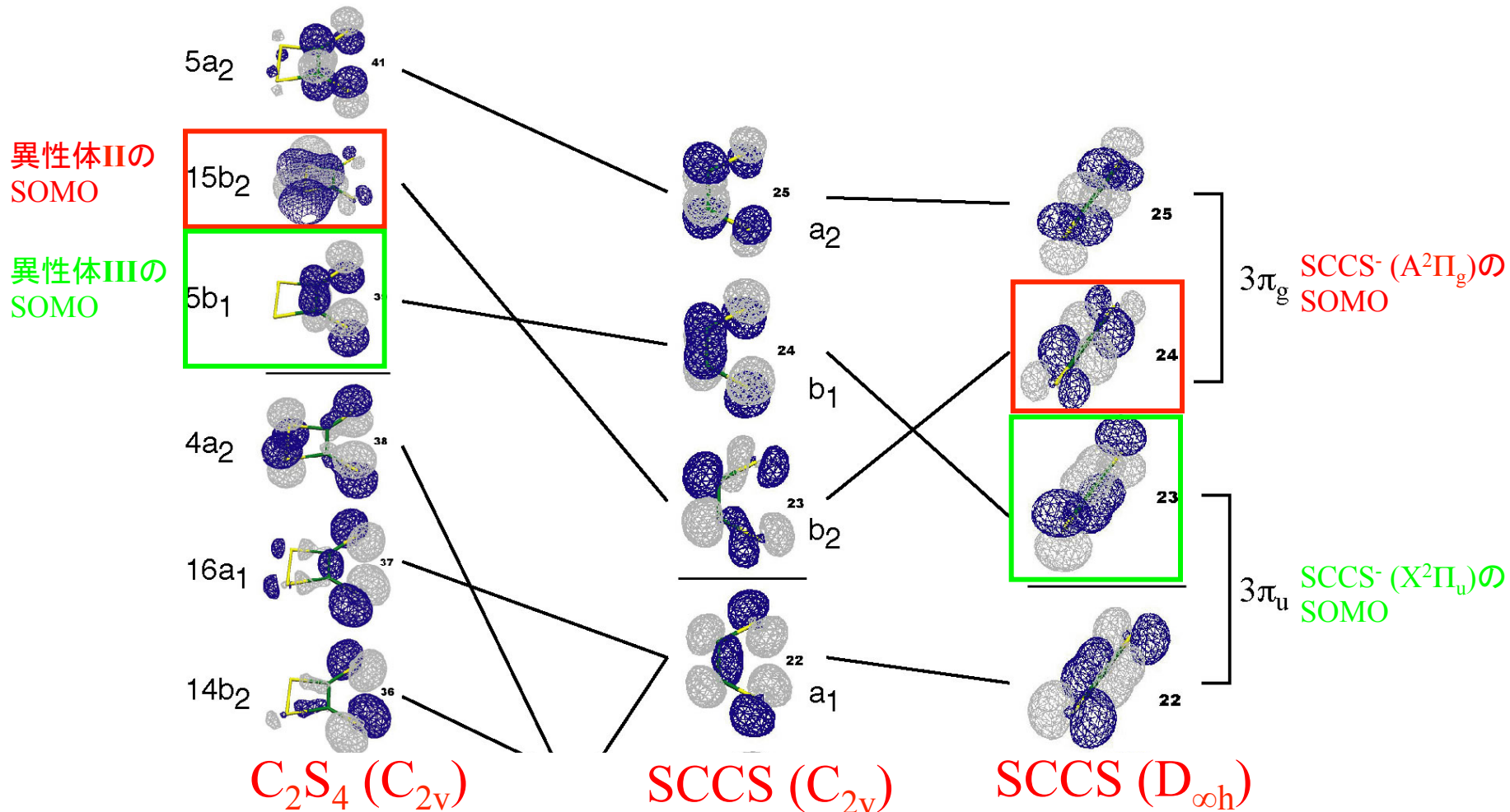
このSOMOと、SCCS⁻のMOとの相関は？

→ $C_2S_4^-$ 異性体とSCCS⁻の間の相関を見ることが出来る





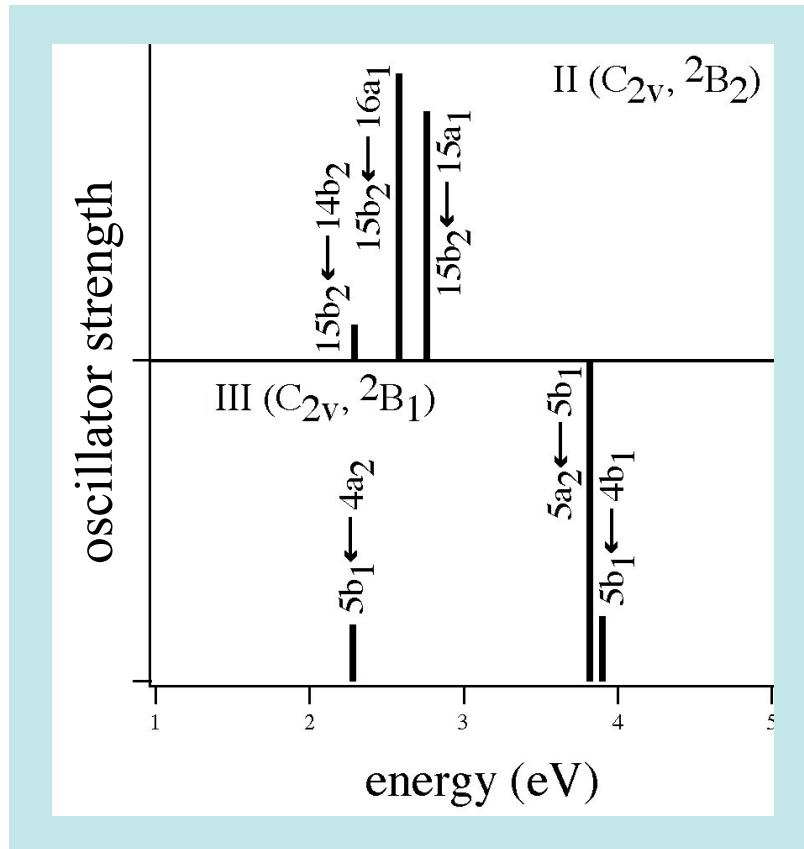
C₂S₄⁻とSCCS⁻の相関



➤ 15b₂はSCCS⁻の3π_gと、5b₁は3π_uと相関

➤ 異性体II (²B₂)、III (²B₁)はそれぞれSCCS⁻のA²Π_g、X²Π_{48u}と相関している

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

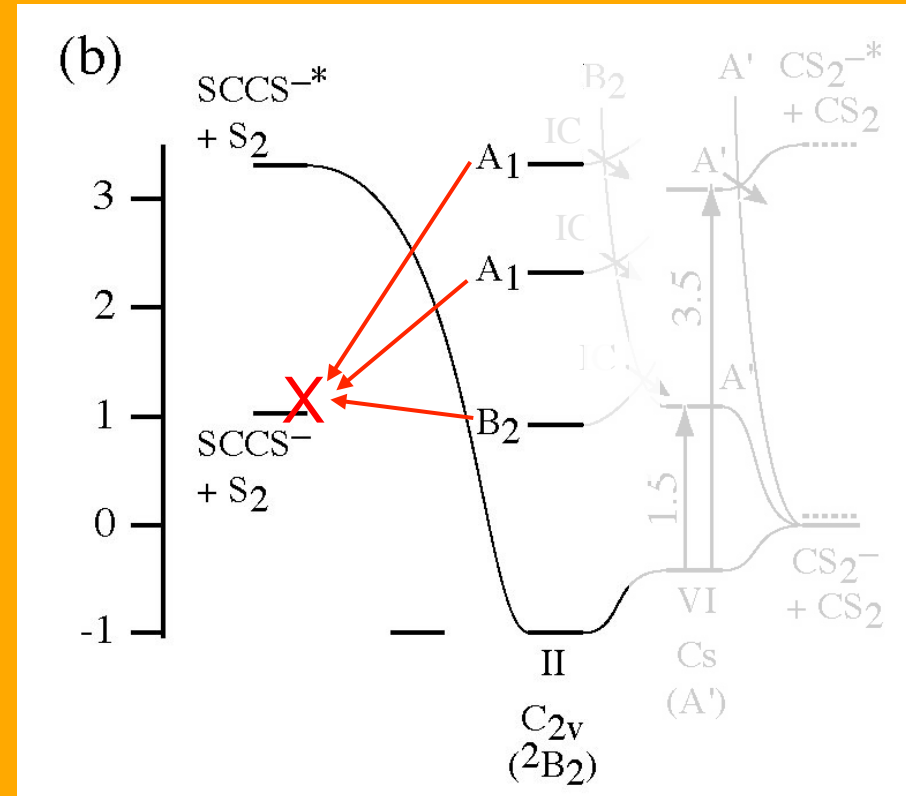
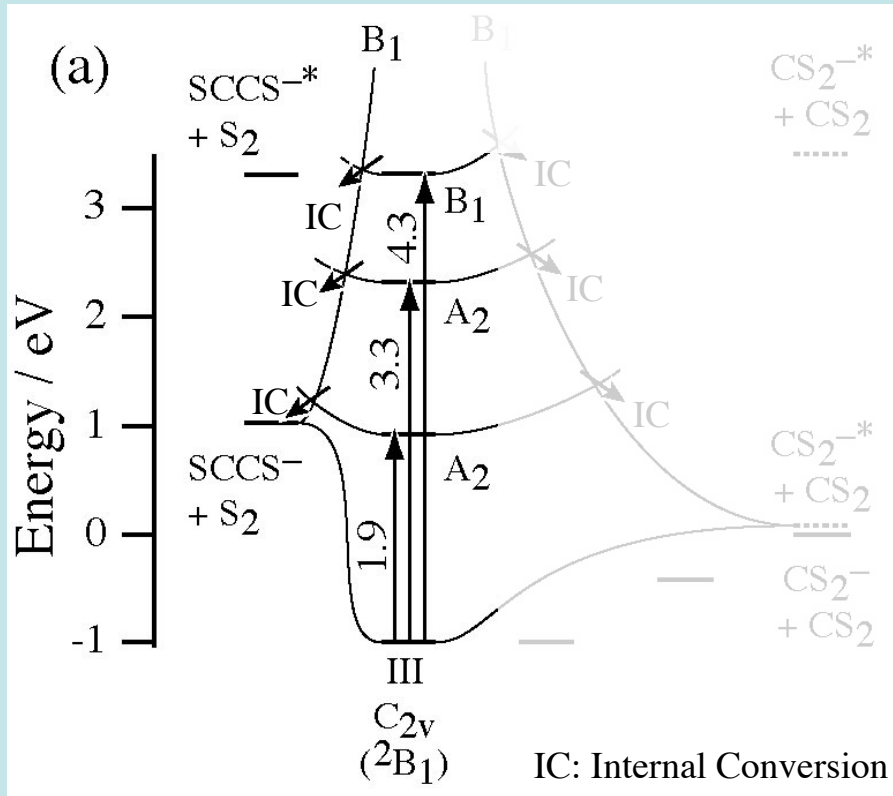
$$b_1 \leftarrow a_2, a_2 \leftarrow b_1$$

- 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

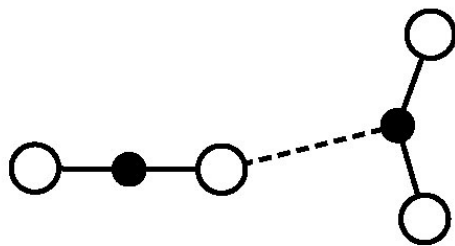


- 異性体IIとIIIの状態間の遷移は（無輻射過程でも）発生しない
- やはり異性体IIはSCCS⁻を生成できない
- C₂S₄⁻は異性体III（C_{2v}で電子基底状態が²B₁）である

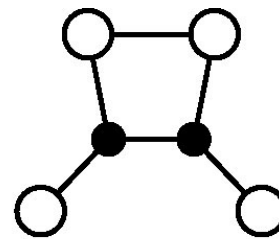


まとめ

- $\text{CS}_2^- \cdot \text{CS}_2$ と C_2S_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 C_2S_4^- は以下の様な解離過程を示した。
 - $\text{CS}_2^- \cdot \text{CS}_2 + h\nu \rightarrow \text{CS}_2^-, \text{S}^-, \text{CS}_3^-$
 - $\text{C}_2\text{S}_4^- + h\nu \rightarrow \text{CS}_2^-, \text{S}_2^-, \text{SCCS}^-$
- C_2S_4^- は C_{2v} 構造をもち、その電子状態は $^2\text{B}_1$ である。



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



C_2S_4^-