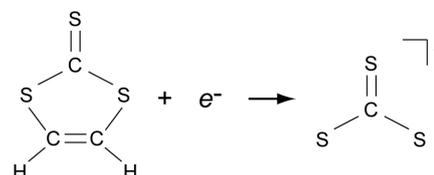


光電子分光による CS_3^- と SCSS^- の同定

(東大院総合) ○加藤修吾, 松山 靖, 中西隆造, 永田 敬

【序】 炭素・硫黄で構成される中性種やイオン種 $\text{C}_n\text{S}_m^{(\pm)}$ はサイズや荷電状態に依存して多様な分子骨格を形成する. $n=1, m=3$ の負イオン種については, 1,3-dithiole-2-thione ($\text{C}_3\text{S}_3\text{H}_2$) の解離性電子付着によって生成する CS_3^- が C_{2v} 対称性をもつ $\text{S}=\text{CS}_2^-$ であるとされている (図 1). 本研究では, (i) $\text{C}_3\text{S}_3\text{H}_2$ の解離性電子付着, (ii) CS_2/Ar 混合ガスのパルス放電の 2 種類の方法を用いて CS_3^- を生成し, 負イオン光電子分光法と量子化学計算によって幾何構造・電子構造を同定した.

図 1. $\text{C}_3\text{S}_3\text{H}_2$ の解離性電子付着[1]

【計算・実験】 光電子スペクトルの測定にはイメージング分光法を用いた. CS_3^- の生成法は以下である. [方法①] 純 Ar ガスの超音速ジェット中にエントレインメント法によって $\text{C}_3\text{S}_3\text{H}_2$ を導入し, 電子線照射する. [方法②] 1% の CS_2 を含む Ar ガスをパルス放電ノズルから噴出する. 得られた CS_3^- を質量選別した後, 355, 266 nm のレーザー光を照射し, 光電子スペクトルを測定した. 計算には GAUSSIAN03 を用い, MP2/aug-cc-pVDZ レベルで構造最適化と振動解析を行った. 安定化エネルギーと垂直電子脱離エネルギー (VDE) は CCSD(T)/aug-cc-pVDZ の一点計算で求めた.

【結果・考察】 図 2(a) に $\text{C}_3\text{S}_3\text{H}_2$ の解離性電子付着 (方法①) によって生成した CS_3^- のスペクトル, 図 2(b) に CS_2/Ar 混合ガスのパルス放電 (方法②) によって生成した CS_3^- のスペクトルを示す. どちらのスペクトルにも 3.2 および 3.8 eV 付近に光電子バンド A, B が観測されたが, それらに加えて 2(b) のスペクトルでは 3.2 eV バンドの低エネルギー側にバンド成分が観測された. この成分は 355 nm 光を用いた測定ではより分離して観測され, 2(a), 2(b) の差分をとることによってバンド成分 C が得られた.

量子化学計算では 9 種類の局所安定構造が得られたが, 観測された光電子バンドの領域に VDE 値をもつ構造は図 3 に示した 4 種類であった. 異性体 I, II は carbon trisulfide 骨格, III, IV は carbon disulfide S-sulfide 骨格をもつ分子負イオンである. 表 1 に各異性体の相対エネルギーと VDE 値を示す. 光電子スペクトルと計算の結果から, 方法①, ② で生成された CS_3^- の構造をそれぞれ以下のように同定した.

(i) $\text{C}_3\text{S}_3\text{H}_2$ の解離性電子付着で生成した CS_3^- : 図 2(a) のスペクトル中に矢印で示したバンドは, 多光子過程に由来することやバンド位置から, CS_3^- の光解離生成物 S^- に帰属した. バンド A, B の位置が異性体 I, II の中性 1 重項, 3 重項への VDE の計算値と良く一致していることから,

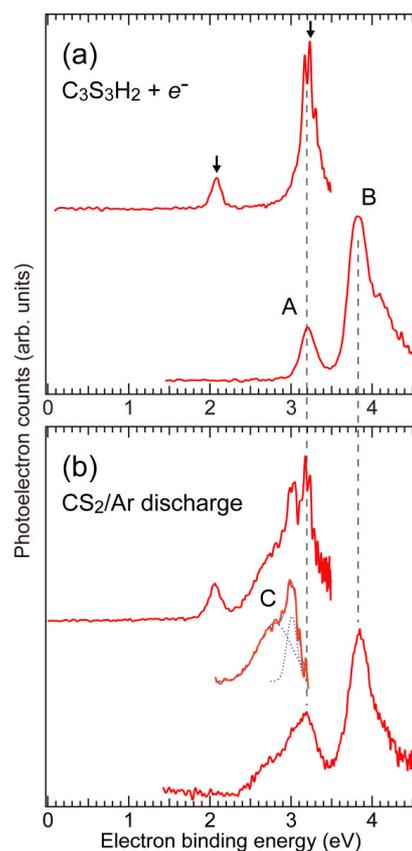


図 2. (a) $\text{C}_3\text{S}_3\text{H}_2$ の解離性電子付着, (b) CS_2/Ar のパルス放電ジェットで生成した CS_3^- の光電子スペクトル. それぞれ上段が 355 nm, 下段が 266 nm で測定したスペクトル. C は (a) および (b) の 355 nm スペクトルから得られた差スペクトル.

方法①では carbon trisulfide 型の CS_3^- が生成していると結論した. 次に異性体 **I**, **II** について検討する. 異性体 **I** の対称性が D_{3h} から C_{2v} へ低下した構造が **II** であり, 両者はエネルギー的に極めて近接している. CS_3^- と等電子系の NO_3 , CO_3^- の *ab initio* 計算においても, エネルギーの近接した D_{3h} 型と C_{2v} 型の trioxide 構造が得られるが, C_{2v} 型構造は対称性の低下した解が人工的に得られる symmetry breaking によるものとされる [2, 3]. HF, MP2, CCSD, CCSD(T) などの種々の計算に対する異性体 **I**, **II** の安定化エネルギー値の挙動は, NO_3 , CO_3^- の結果と類似しており, CS_3^- についても C_{2v} 構造の **II** は symmetry breaking による構造と考えられる. したがって, この方法①で生成した CS_3^- は異性体 **I** であると結論した. 3.2 eV の光電子バンドには ~ 0.07 eV (565 cm^{-1}) 間隔の振動プログレッションが観測された. このプログレッションは D_{3h} 構造を持つ中性 $\text{CS}_3(^1\text{A}_1')$ の C-S 対称伸縮に帰属でき, 光電子脱離に伴う C-S 結合長の変化によって現れたと考えられる.

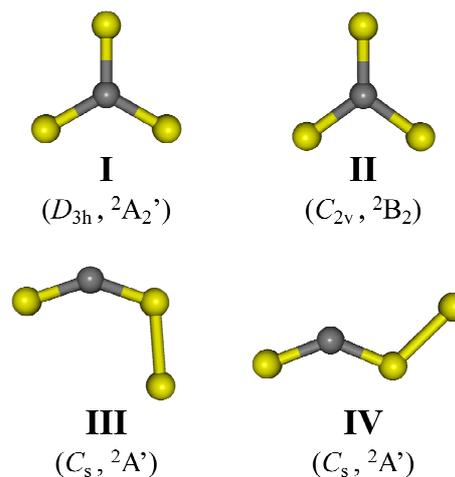


図 3. CS_3^- の安定構造

(ii) CS_2/Ar のパルス放電によって生成した CS_3^- : 図 2(b)に示すように, 光電子スペクトルには異性体 **I** に帰属されるバンドが観測されることから, 方法②によっても異性体 **I** が生成していることが分かった. 差スペクトル **C** は 2.8 eV を中心とするブロードなバンドと 3.0 eV にピークをもつシャープなバンドから構成されている (図の点線). 異性体 **III**, **IV** の VDE 計算値はこれらとよく一致していることから, 方法②では carbon disulfide S-sulfide 型の異性体も同時に生成していると結論した. **III**, **IV** の構造を初期構造として中性 SCSS の構造最適化を行ったところ, 中性 1 重項については **III**, **IV** どちらも S-C-S の結合角がほぼ 180° になった同じ構造に収束し, 中性 3 重項についてはそれぞれが負イオンの構造をほとんど維持した構造に収束した. 電子脱離過程に伴う構造変化が大きいほど, 対応する光電子バンドは振動プログレッションによって幅の広いものになると予想されることから, 2.8 eV のバンドを中性 1 重項, 3.0 eV のバンドを中性 3 重項への光電子脱離遷移に帰属した. 異性体 **III** と **IV** を繋ぐポテンシャルエネルギープロファイルを C-S-S 変角モードを異性化の反応座標として計算したところ, これらの異性体は **III** から見て 0.26 eV, **IV** から見て 0.15 eV のエネルギー障壁で隔てられた同一の断熱ポテンシャル上に存在していることが分かった. したがって, 異性体 **III** と **IV** がビーム中で共存している可能性がある. 以上より, CS_2/Ar のパルス放電では D_{3h} 構造の CS_3^- および直鎖型の SCSS $^-$ が生成していることが分かった. 放電イオン化では, ジェット中に CS_2 由来のイオン断片が効率よく生成することから, 熱力学的には不利な carbon disulfide S-sulfide 骨格を持つ負イオン種が生成したのと考えられる.

表 1. CS_3^- 異性体の相対エネルギー (ΔE) と VDE

Isomer	ΔE (eV)	VDE (eV)	
		singlet	triplet
I	0.00	3.10	3.72
II	0.03	3.12	3.75
III	1.14	2.82	2.82
IV	1.25	2.81	2.84

[1] D. Suelzle, H. Egsgaard, L. Carlsen, and H. Schwarz, *J. Am. Chem. Soc.* **112** 3750 (1990).

[2] W. Eisfeld and K. Morokuma, *J. Chem. Phys.* **113** 5587 (2000).

[3] C.D. Cappa and M.J. Elrod, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **3** 2986 (2001)