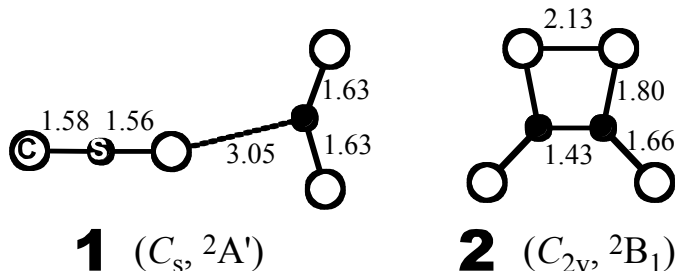


(CS₂)₂⁻ の構造異性体とその光解離過程

(東大院総合) ○松山靖, 中西隆造, 井口佳哉, 永田敬

【序】 二硫化炭素の二量体負イオン(CS₂)₂⁻の構造については, 光電子分光からイオン-分子会合体 CS₂•CS₂ (**1**)および分子負イオン C₂S₄⁻ (**2**)の共存が示唆されている[1]. また, 理論計算では 8 種におよぶ複数の(CS₂)₂⁻構造異性体の存在が予想されている[2]. さらに, (CS₂)₂⁻の光解離では異性体**2**がC₂S₂⁻生成に寄与し, それ以上のサイズのクラスターにおいても, C₂S₂⁻イオンコアをもつ異性体が光解離に関与するとの報告がある[3]. しかし, 複数の(CS₂)₂⁻異性体の中でどれが光解離に関与するのか, 必ずしも明らかではない. 本研究では (CS₂)₂⁻および (CS₂)₃⁻の光解離断面積と分岐比を広範な励起波長領域で測定し, (CS₂)_n⁻の異性体と光解離過程に関する情報を得ることを目的とした.



【実験と計算】 光電子分光: パルス放電ノズルあるいは電子衝撃イオン化負イオン源を用いて(CS₂)_n⁻を得た. 得られた負イオンを TOF 質量分析計に導入して観測対象となる分子のみを質量選別し, 減速した後に Nd:YAG レーザーの高調波(266, 355 nm)を照射して光脱離した. 放出された電子の運動エネルギーを磁気ボトル型光電子分光計で測定し, 光電子スペクトルを得た.

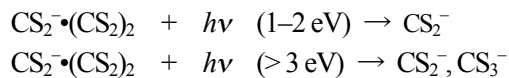
光解離断面積の測定: 同上の方法で生成したイオンを質量選別し, OPO のパルス出力 (1.0–5.0 eV) を照射することにより光解離した. 生成したフラグメントイオンは再加速によって質量分析し, 得られた解離生成物質量スペクトルの強度から, 光解離全断面積と生成物分岐比を決定した.

計算: (CS₂)₂⁻およびその解離生成物と関連する中性種について *ab initio* 計算を行なった. 最適化構造に対する一点エネルギー計算により得られたエネルギー値を用いて光解離におけるエネルギー収支を考察し, また VDE を決定した. 計算は全て GAUSSIAN 98 プログラムパッケージを用いて MP2 レベルで行ない, 構造最適化には 6-31+G(d), エネルギー計算には aug-cc-pVDZ を基底関数系として用いた.

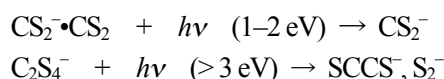
【結果と考察】 (CS₂)₂⁻, (CS₂)₃⁻では 250–1240 nm (1.0–5.0 eV)の波長領域で光解離が観測され, 励起エネルギーによって S, S₂⁻, CS₂⁻, C₂S₂⁻, CS₃⁻フラグメントが生成することがわかった. 図 2 に(CS₂)₂⁻および(CS₂)₃⁻の光解離断面積の励起エネルギー依存性(光解離スペクトル)を示す. これらはほぼ(CS₂)₂⁻, (CS₂)₃⁻クラスターの光吸収スペクトルと見なすことができる. 参考のために, それぞれの光電子スペクトルを並べて示した. 図 2 の結果から, (CS₂)₂⁻, (CS₂)₃⁻では垂直電子脱離エネルギー(VDE)を越えた広範囲の励起エネルギー領域で光解離と光脱離が競合していることがわかる. (CS₂)₂⁻の励起関数は 1.5 eV, 3.5 eV にピークを持ち, 4.4 eV 付近に肩が観測された. 一方, (CS₂)₃⁻の励起関数は 1.5 eV, 4.0 eV に極大を持つ. 励起関数に現れたこれらの極大は, 何れも CS₂⁻イオンコアの光脱離過程 CS₂⁻ + *hν* → CS₂(X¹Σ_g⁺) + *e*⁻, CS₂⁻ + *hν* → CS₂(a³B₂) + *e*⁻の垂直脱離エネルギーに近く, 解離に至るクラスター負イオンの励起状態が光脱離の終状態と近接したエネルギー位置にあることがわかる.

図 3 に, (CS₂)₂⁻, (CS₂)₃⁻の解離生成物の分岐比を示した. (CS₂)₃⁻では全領域で CS₂⁻が主生成物であった. (CS₂)₂⁻においては, 1.5 eV では主として CS₂⁻が生成するのに対して, 3.5 eV では C₂S₂⁻が主生成物となる. このことは, 3.5 eV 付近の高エネルギー領域では(CS₂)₂⁻と(CS₂)₃⁻で光解離過程に関与しているイオンコア構造が異なる事を示唆している. 光電子スペクトルの測定から(CS₂)₃⁻は主として CS₂•(CS₂)⁻ で表される異性体であると結論されていることから, (CS₂)₃⁻の光解離スペクトルで観測さ

れた 1.5, 4.0 eV バンドは共にイオン-分子会合体 $\text{CS}_2^-\cdot(\text{CS}_2)_2$ の電子遷移に帰属できる。したがって、 $(\text{CS}_2)_3^-$ の光解離は以下の様に起こる。



また、 $(\text{CS}_2)_2^-$ において 1.5 eV に観測されるバンドは、 $(\text{CS}_2)_3^-$ の 1.5 eV のバンドとほぼ同じ領域に存在すること、解離生成物が CS_2^- であることから考えて、やはりイオン-分子会合体 $\text{CS}_2^-\cdot\text{CS}_2$ の電子遷移と帰属できる。一方、 $(\text{CS}_2)_3^-$ の 1.5, 4.0 eV バンドの相対強度から考えると、 $(\text{CS}_2)_2^-$ の 3.5 eV 付近のバンドをイオン-分子会合体 $\text{CS}_2^-\cdot\text{CS}_2$ の電子遷移のみに帰属するのは困難であり、分子負イオン C_2S_4^- の電子遷移がこの領域に出現していると考えられる。このエネルギー領域で生成する C_2S_2^- フラグメントは、その光電子スペクトルから直線形分子イオン SCCS^- と同定されている。また、この $\text{C}_2\text{S}_4^- \rightarrow \text{SCCS}^- + \text{S}_2$ チャンネルへの解離エネルギーは 1.80 eV と計算され、今回実測された C_2S_2^- 生成のしきいエネルギー (~1.6 eV) とも矛盾しない。よって $(\text{CS}_2)_2^-$ では、イオン-分子会合体 $\text{CS}_2^-\cdot\text{CS}_2$ と分子負イオン C_2S_4^- が共存し、光解離のエネルギー領域により、それぞれ以下のようなフラグメントイオンを生成することが明らかとなった。



【参考文献】

- [1] T. Tsukuda, et al., *Chem. Phys. Lett.*, **279**, (1997) 179.
- [2] A. Sanov, W. C. Lineberger, and K. D. Jordan, *J. Phys. Chem. A*, **102**, (1998) 2509.
- [3] T. Maeyama, T. Oikawa, Y. Tsumura, and N. Mikami, *J. Chem. Phys.*, **108**, (1998) 1368.

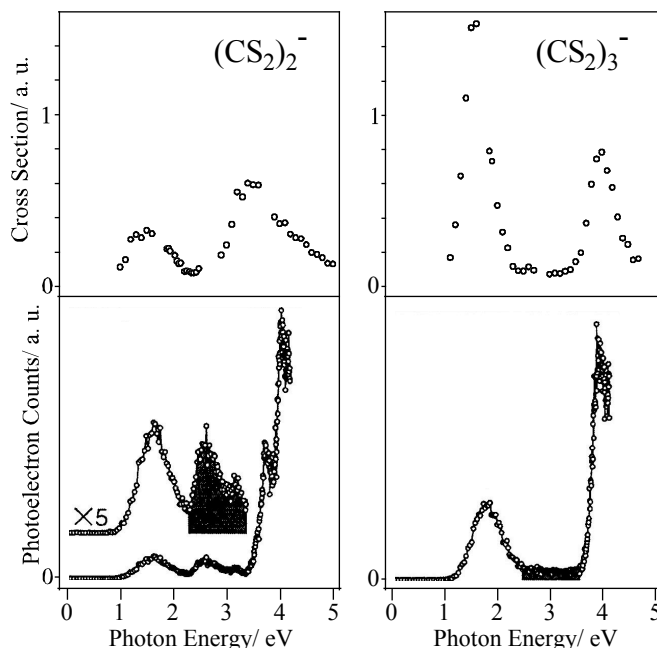


図 2 $(\text{CS}_2)_2^-$, $(\text{CS}_2)_3^-$ の光解離スペクトル (上) と光電子スペクトル (下)

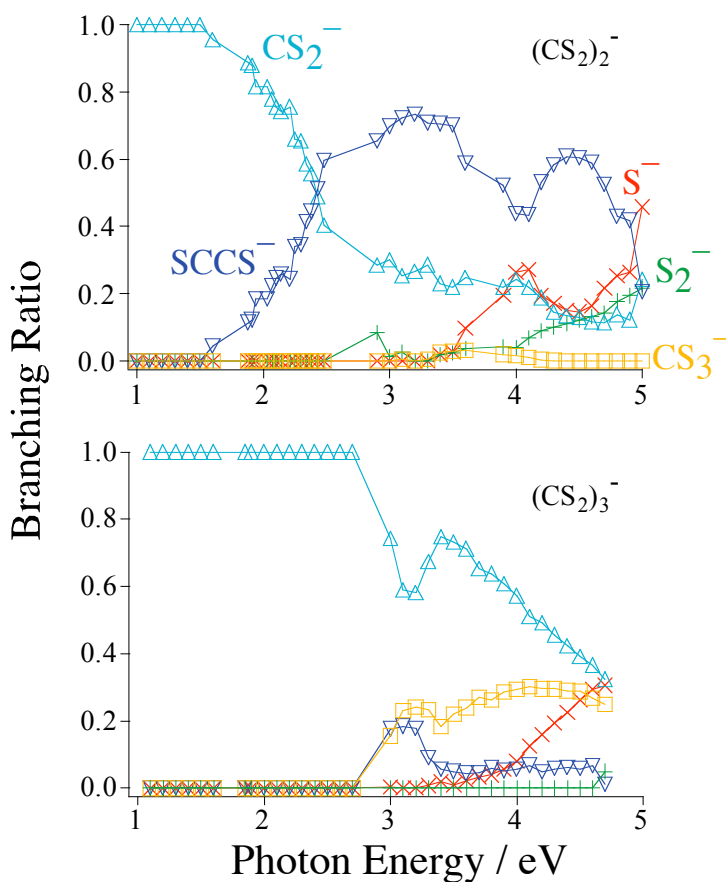


図 3 光解離生成物の生成分岐比