

2P034

炭素-硫黄混合系負イオン CS_3^- , C_2S_2^- , C_2S_3^- の構造と光電子スペクトル

(東大院総合) ○松山 靖, 中西隆造, 永田 敬

【序】炭素・硫黄は、多様な構造異性体を持つ中性種 C_n , S_n やイオン種 C_n^\pm , S_n^\pm を生成することから、多くの研究例がある。一方、炭素・硫黄を共に含む二成分クラスターにも種々の結合様式が期待されるが、その研究例は少ない。本研究では、パルス放電ジェット中で生成する C_2S_2^- , CS_3^- 及び C_2S_3^- の光電子分光を行い、*ab initio* 計算を併用して構造を推定した。

【実験・計算】1% の CS_2 を含む Ar ガスをパルス放電ノズルから噴出し、 C_nS_m^- を生成した。得られた C_nS_m^- を TOF 質量分析計で質量選別し、減速した後に脱離光 (266, 355 nm) を照射した。光電子スペクトルの測定には磁気ボトル型光電子分光計を用いた。

ab initio 計算では、各イオン種について複数の初期構造を想定し、MP2/aug-cc-pVDZ レベルで構造最適化と振動解析を行った。安定化エネルギーは CCSD(T)/aug-cc-pVDZ//MP2/aug-cc-pVDZ の一点計算によって求めた。また、負イオンの最適化構造を用いて中性種の一点エネルギー計算を行い、それらの差から垂直電子脱離エネルギー (VDE) を計算した。計算プログラムには GAUSSIAN03 を用いた。類似した構造を持つ異性体については、それらを断熱的に繋ぐポテンシャル・エネルギープロファイルを求めた。

【結果・考察】355 nm 及び 266 nm で測定した C_2S_2^- , CS_3^- 及び C_2S_3^- の光電子スペクトルを図1に示した。図中には *ab initio* 計算で得られた各イオン種の安定構造を示した。また、表1には各イオン種の異性体の相対エネルギー、VDE 値を挙げた。実測スペクトルと *ab initio* 計算の結果から、各イオン種について以下のことが明らかになった。

(i) C_2S_2^- 光電子スペクトルには単一の幅広いバンドが観測され、バンドの極大位置から VDE 値は 2.66 ± 0.01 eV と決定した。計算から求められた最安定構造は $D_{\infty h}$ 対称性を持つ直鎖分子負イオン SCCS^- (図中**1**) であり、算出された VDE 値 (2.38 eV) は実験値と良く一致した。また、スペクトルに僅かに現れている振動プログレッションから、光脱離の終状態である中性 SCCS には $\omega \approx 480$ cm^{-1} の振動モードがあると推定した。この振動モードは直線構造を持つ中性 SCCS の C-S 対称伸縮振動に帰属でき、 SCCS^- から SCCS への構造変化によって、光電子スペクトルに幅広いバンドが観測されたと考えることができる。

(ii) CS_3^- 光電子スペクトルには多数のバンドが観測されたが、脱離光の光子密度を変化させながら各バンドの相対強度を調べた結果、2.1, 3.2 eV に現れるバンド (図中矢印) は多光子過程に由来することがわかった。これらのバンドは CS_3^- の光解離で生成した S^- の光電子バンドである。*ab initio* 計算では8種の構造異性体を得られた。図中に示した二種類の異性体 **2, 3** は、それぞれ最安定構造および最もエネルギーが近接した構造異性体であり、他の6種の異性体は何れも相対エネルギー値が大きく、 $\Delta E > 1$ eV であった。したがって、異性体 **2, 3** がスペクトルキャリアであると考えた。異性体 **2, 3** はエネルギーが近接しているだけでなく、構造も極めて近いが、前者の電子状態は $^2A_2'$ 、後者は 2B_2 であり、互いに異なる断熱ポテンシャル上に存在する。*ab initio* 計算による VDE の予想値はどちらも 3.1 eV 程度であるが (表1)、スペクトルには 3 eV 付近に3つのバンドが観測された。このうち最も低い VDE = 2.86 eV のバンドは ≈ 0.6 eV の半値幅を持つ。この幅は振動プログレッションに依ると考えられ、負イオンと中性種の平衡構造が大きく異なる異性体がスペクトルキャリアであることを示唆している。*ab initio* 計算から、異性体 **3** の中性一重項状態には安定構造が見つからなかった為、2.86 eV のバンドを異性体 **3** に帰属した。

266 nm で測定したスペクトルに現れた 3.8 eV のバンドは、中性種の励起状態への光脱離に帰属できる。異性体 **2, 3** の三重項状態への VDE 値は 3.7 eV 程度と予想され、実験結果とよく一致した (表1)。

(iii) $C_2S_3^-$ $C_2S_3^-$ は CS_3^- と比べて更に構造に富んだスペクトルを与える. 1.6, 2.1, 3.4 eV に現れるバンド (図中矢印) の相対強度は光子密度に依存するため, 多光子過程によるものである. *ab initio* 計算では8種の安定構造が得られたが, 最安定構造を含む $\Delta E < 0.4$ eV の3種をスペクトルキャリアの候補とした. このうち異性体 **4**, **5** は類似の結合様式を持ち, C_s 対称性の下では同じ電子状態となることから, これらを繋ぐエネルギープロファイルの計算を行った. その結果, 異性体 **4**, **5** は同一の断熱ポテンシャル面上にあり, 異性化座標に沿った鞍点の高さは **4** を基準として 0.06 eV であることがわかった. すなわち, 異性体 **4**, **5** は一組の互変異性体である. 算出された VDE 値はそれぞれ 2.59, 2.34 eV であり, 観測された 2.8, 2.5 eV のバンドによく一致した. 今回の測定からは, ビーム中で **4** \leftrightarrow **5** の異性化過程が実現しているか否かについては, 情報を得ることはできなかった. なお, 直鎖構造異性体である **6** の VDE 値は 2.82 eV と予想され, 2.8 eV のバンドには **6** からの寄与が考えられる.

3.7 eV 以上の領域に現れた各バンドは異性体 **4**, **5**, **6** の中性種の励起状態に由来すると考えられる. 各異性体の三重項状態への VDE 値は 3.43 – 3.99 eV と算出され, 観測されたスペクトルと良い一致を示した.

2.1 eV に現れる小さなピークは, CS_3^- の場合と同様に, 光解離生成物 S^- に帰属できる. 1.6, 3.4 eV に現れるピークについても $C_2S_3^-$ の光解離フラグメントに起因すると考えられるが, 光電子スペクトルが既知である S^- , S_2^- , CS_2^- , $C_2S_2^-$ の何れにも帰属できなかった. このことは, $C_2S_3^-$ が複雑な光解離過程を起こしていることを示唆しており, 今後, 光解離実験等を行って詳細を明らかにする予定である.

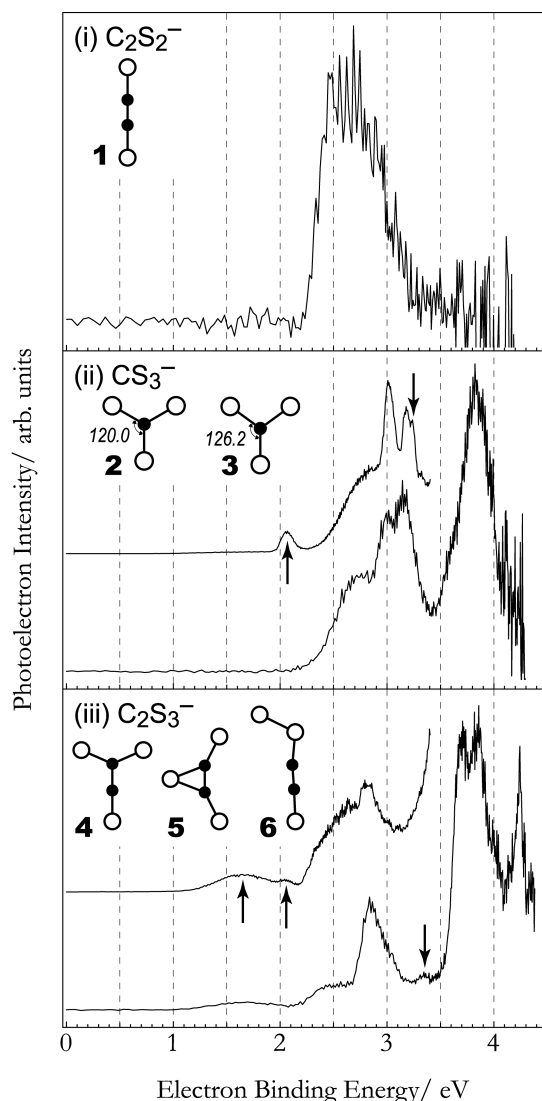


図 1. $C_2S_2^-$, CS_3^- , $C_2S_3^-$ の光電子スペクトルと *ab initio* 計算による安定構造

表 1. $C_nS_m^-$ の相対エネルギーと VDE 値 (実測および計算値)

イオン種	実測		計算		
	VDE (eV)		異性体	ΔE	VDE (eV) ^a
$C_2S_2^-$	2.66(2)		1	0	2.71, 2.38
CS_3^-	2.86(5), 3.01(2), 3.18(2), 3.83(2)		2	0	3.10, 3.72
			3	0.03	3.12, 3.75
$C_2S_3^-$	2.5(1), 2.85(1), 3.70(2), 3.83(1), 4.24(2)		4	0	2.59, 3.43
			5	0.01	2.34, 3.81
			6	0.36	2.82, 3.99

^a 左の数値は光脱離の終状態が中性一重項, 右の数値は中性三重項への脱離に対する VDE 値