

論文の内容の要旨

論文題目 炭素・硫黄から成る分子負イオンの幾何・電子構造
(Geometrical and Electronic Structures of Molecular Anions Composed of Carbon and Sulfur)

氏 名 松山 靖

炭素あるいは硫黄で構成される分子やイオン $C_n^{(+)}$, $S_n^{(+)}$ には、多様な構造異性体が存在する。炭素については、1985年のフラーレン C_{60} の発見以来、ナノメートルサイズのメゾスコピック領域において、様々な形状をもつ構造異性体の存在が明らかになってきた。その研究によれば、炭素クラスター C_n の構造は、サイズの増加と共に鎖状、環状、カゴ型(フラーレン)、ナノチューブへと変遷する。しかし、例えば C_9 と C_{10} の構造が大きく異なること、 C_{20} にフラーレン様の構造をもつ異性体が発見されたことは、構成粒子数のみが構造を決定する因子ではなく、 $C_n^{(+)}$ の構造にはサイズに特異的な複雑さ・多様性が現れることを示している。

メゾスコピック領域の硫黄クラスター S_n は、王冠型の安定構造をもつ S_8 に代表されるように、多くは環状構造をとる。これに対して、電子を捕獲したクラスター負イオン S_n^- では、余剰電子が反結合性の分子軌道に収容されるため、環構造が解裂する。その結果、 S_n^- は主として直鎖構造をとり、結合角の組合せによって多数の構造異性体が生じる。例えば、理論計算によれば、直鎖構造の $S_{7,8}^-$ には、それぞれ5種類の構造異性体が存在する。このように、小さなクラスターサイズの領域では、荷電状態も構造を決定する因子の1つである。

上述のように、炭素・硫黄は多様な分子骨格を形成するが、両者を含む化合物 $C_nS_m^{(+)}$ でどのような分子骨格や結合様式が実現されるのかは、構造化学的な見地から重要な研究課題である。過去の研究例で取り上げられた炭素・硫黄の混合系は、 CS_2 のクラスター種 $(CS_2)_n^{(+)}$ 、あるいは $C_nS_m^{(+)}$ ($m = 1, 2$) である。 $(CS_2)_n^+$ クラスターイオンでは、少数分子の集合体における電荷の局在・非局在が興味の焦点であった。末端に S 原子をもつ直鎖型分子 C_nS は、星間分子としての興味から多くの分光研究の対象となっている。一方、 $n < m$ の組成をもつ $C_nS_m^{(+)}$ に関する系統的な報告は少なく、大過剰の硫黄を含む炭素・硫黄の混合試料のレーザー蒸発によって生成した $C_nS_m^-$ ($n = 2, 4, n \leq m$) の構造と生成メカニズムに関する研究例のみである。

このような状況を踏まえ、本論文では $C_nS_m^-$ ($n = 1, 2, m = 3, 4$) の幾何・電子構造の解明を研究テーマとし

た. 具体的には, 光電子分光法・光解離分光法などの実験手法と非経験的な量子化学計算を用いて, CS_2 を含む Ar ガスのパルス放電によって生成した CS_3^- , CS_4^- , C_2S_3^- , C_2S_4^- の幾何構造・電子構造を系統的に検討することが本研究の狙いである. この研究によって, 炭素・硫黄系の結合様式に現れる傾向則(propensity rule)を見出し, 構造の多様性を生じる鍵となる要因を明らかにすることを旨とした. 本論文で取り上げた C_nS_m^- は, より大きな炭素・硫黄系の萌芽的(embryonic)な化合物とみなせると同時に, このような小さな系を扱うことには, (i)気相の分光手法を適用できる, (ii)精密な量子化学計算が可能である, (iii)複数の構造異性体の全てを探索することが可能なサイズである, などの利点がある.

本論文は5章から構成されている. 第1章では研究の背景と各章の概要を述べ, 第2章では本研究で用いた実験手法と計算手法を解説した. 本研究の主たる内容は第3-5章にまとめた. 以下のその概要を述べる.

第3章では C_2S_4^- の構造と光解離過程を扱った. C_2S_4^- は量論式 $\text{C}_n\text{S}_{2n}^-$ で表される C_nS_m^- 化合物であり, $n = 1$ は二硫化炭素負イオン CS_2^- である. $n = 2$ については, 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^- の存在が報告されている. C_2S_4^- については, これまでに, 高圧質量分析法による生成熱の測定, 光電子スペクトルの測定, 光解離生成物の検出, 希ガスマトリクス中の赤外分光, *ab initio* 計算による構造推定など, 多数の研究例があるが, その安定構造については一致した見解が得られていない. 本研究では, 複数の計算法と基底関数を組み合わせて系統的な量子化学計算を行ない, C_2S_4^- の局所安定構造を詳細に検討した. その結果, これまでに最安定構造として予測されていた $D_{2h}({}^2\text{B}_{3g})$ 構造と $\text{C}_{2v}({}^2\text{B}_2)$ 構造が断熱ポテンシャルエネルギー面の遷移状態と局所安定構造に対応することを見出し, ${}^2\text{B}_2$ 状態にある C_2S_4^- について $\text{C}_{2v} \rightarrow D_{2h} \rightarrow \text{C}_{2v}$ の“揺らいだ構造”モデルを示した. 実験では, 高分解能の光電子分光によって振動プログレッションを観測し, $\text{C}_{2v}({}^2\text{B}_1)$, $\text{C}_{2v}({}^2\text{B}_2)$ 構造がスペクトルキャリアであることを確定した. さらに, 1.0 - 5.0 eV の励起エネルギー領域で光解離分光を行ない, 各異性体構造の光解離過程の特徴を明らかにした. これらの結果から, これまで論争のあった“実在する C_2S_4^- 構造異性体”が $\text{C}_2\text{S}_4^-({}^2\text{B}_2)$, $\text{C}_2\text{S}_4^-({}^2\text{B}_1)$, $\text{CS}_2^- \cdot \text{CS}_2^-({}^2\text{A}')$ であることを確定すると同時に, 異性体毎に光解離プロセスが大きく異なることを示した. 過去に C_nS_m^- の異性体固有の光解離過程を明らかにした例はなく, 本研究は気相イオン化学の立場からも重要な成果といえる.

第4章は C_2S_3^- を対象とした記述である. C_2S_3^- については, 過去に質量分析法による検出と衝突解離実験が報告されており, 2種類の安定構造の存在が議論されている. 本研究の *ab initio* 計算では, 既に報告のあった2種類の構造異性体に加え, 計8種類の安定構造が得られた. さらに, 最も安定な2つの構造は, 極めて低いポテンシャル障壁で隔てられた互換異性体であることを明らかにした. 光解離実験では, C_2S_3^- から多種のフラグメントイオン(S^- , CS^- , C_2S^- , CS_2^- , C_2S_2^-)が生成することを見出し, 2光子過程に起因する光電子シグナルを同定することによって, C_2S_3^- の光電子バンドを確定した. その結果, 実在する C_2S_3^- として4種類の構造異性体を特定した.

第5章では CS_n^- ($n = 3, 4$) の幾何構造・電子構造を議論する. これまでの CS_3^- の生成と構造に関する研究では, 3つの S 原子が C 原子と結合した S-CS₂ 型の C_{2v} 構造, 直鎖 S-C-S-S 型の $\text{C}_s({}^2\text{A}')$ 構造が提唱されていた. 本研究では, より精度の高い *ab initio* 計算を行ない, S-CS₂ 型には僅かに構造の異なる $D_{3h}({}^2\text{A}_2')$ と $\text{C}_{2v}({}^2\text{B}_2)$ の局所安定構造があること, 直鎖 $\text{C}_s({}^2\text{A}')$ 構造には2種類の異性体があることを示した. 実験では, 光電子スペクトルと光解離質量スペクトルを測定し, 光脱離過程と光解離過程の競合を考慮しながら, 計算で得られた異性体構造によって, 実測した光電子バンドを矛盾なく帰属した. CS_4^- については, 高圧質量分析法による生成熱の測定から, 分子負イオンの存在が示唆されていた. 今回, CS_2 のパルス放電中に, CS_4^- に相当する極めて微量のイオン種が生成することを見出し, その光電子スペクトルを測定した. *Ab initio* 計算では, CS_4^- に可能な全ての核配置を初期構造とした構造最適化を行ない, 15種類の局所安定構造を得た. このうち, 3種類の $\text{S}_2^- \cdot \text{CS}_2$ イオン-分子会合体と, S-CS₂ 型の CS_3^- を部分構造とする2種類の CS_4^- 分子負イオンを

CS_4^- の候補と結論した。

以上の第3 - 5章に記述した研究から, $C_nS_m^-$ の結合様式と構造について, 次のような傾向則を導くことができる: (1) 複数の炭素原子が存在する場合は, それらが直接に結合して基本骨格を形成する. (2) 炭素原子は懸垂原子(dangling atom)とならず, より多くの C-S 結合を形成する構造が実現される. このため, 純粋な S_n^- で見られた直鎖構造は形成されない. 本研究を, さらに大きな $C_nS_m^-$ 系へ展開することは, 炭素・硫黄系の化学の開拓に繋がることを期待でき, ここで得られた「結合様式に関する傾向則」は, その際に構造推定の有用なる指針となるものである.