

## 赤外領域での分子吸着金属クラスターの電子遷移

((株)コンポン研<sup>1</sup>, 豊田工大<sup>2</sup>) 平林慎一<sup>1</sup>, 市橋正彦<sup>2</sup>, 近藤 保<sup>2</sup>

## 1. 序

金属クラスターの分子に対する反応性は、クラスターサイズによって顕著に変化することが、これまで様々な研究によって明らかになっている。このようなサイズ特異的な反応性は、金属クラスターの幾何・電子構造に由来すると考えられ、例えば、HOMO-LUMO ギャップと反応性との関連が報告されている。我々は、 $2800\text{ cm}^{-1}$  から  $7000\text{ cm}^{-1}$  の赤外領域で、メタノール吸着-コバルトクラスターイオンなどの光解離スペクトルを測定することによって、振動スペクトルおよび電子スペクトルを測定することに成功した。この結果は、吸着分子の構造および HOMO, LUMO 付近の電子構造解明へとつながるものと考えられるので、これについて報告する。

## 2. 実験

イオンスパッター法を用いて、真空中にコバルトクラスターイオン  $\text{Co}_n^+$  を生成した。これをヘリウムとメタノールとの混合気体で満たされた吸着室を通過させることによりメタノール分子を吸着させ、 $\text{Co}_n^+(\text{CH}_3\text{OH})_m$  を生成した。この中から、特定の組成のイオンのみを四重極質量選別器によって選別した。選別されたイオンを八極子イオンガイドに導入し、イオンビームと同軸に赤外レーザー光を導入した。光との相互作用領域を通過したイオンビームを四重極質量選別器で質量分析し、解離イオンである  $\text{Co}_n^+(\text{CH}_3\text{OH})_{m-1}$  を検出した。照射した赤外レーザー光の強度と解離イオンの割合との関係から光解離断面積を求め、光解離スペクトルを得た。また、同様にメタノールの代わりに窒素気体を用いることにより、 $\text{Co}_n^+(\text{N}_2)$  の光解離スペクトルを得た。

## 3. 結果と考察

図 1 に  $\text{Co}_n^+(\text{CH}_3\text{OH})_3$  ( $n = 1-3$ ) の赤外光解離スペクトルを示す。中赤外領域ではメタノールの CH ( $3000\text{ cm}^{-1}$ ) および OH 振動 ( $3600\text{ cm}^{-1}$ ) による赤外吸収に由来する解離を観測した。さらに、 $\text{Co}_{2,3}^+(\text{CH}_3\text{OH})_3$  では、中赤外から近赤外へかけて、波数の増加とともに光解離断面積が徐々に増加することを見出した(図中赤色部分)。この光解離を引き起こす要因を明らかにするために、(時間依存)密度汎関数法を用いて、 $\text{Co}_3^+(\text{CH}_3\text{OH})_3$  の構造、振動数および電子遷移エネルギーを求めた。その結

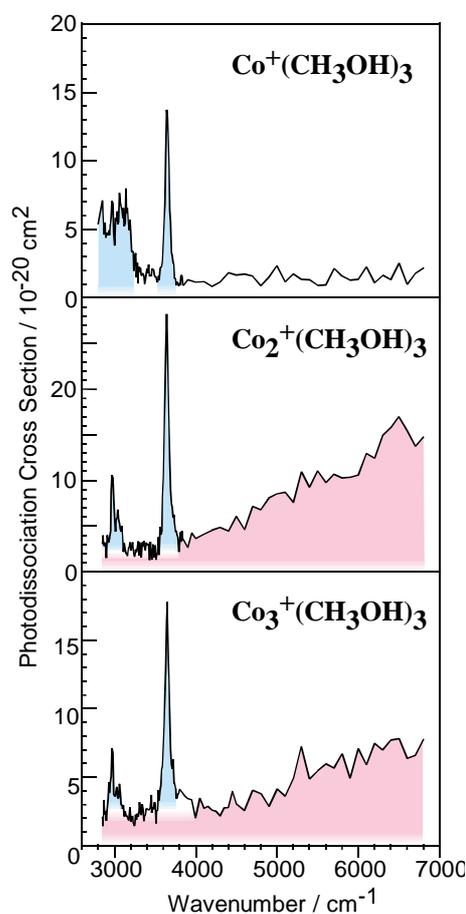


図 1. 赤外光解離スペクトル。

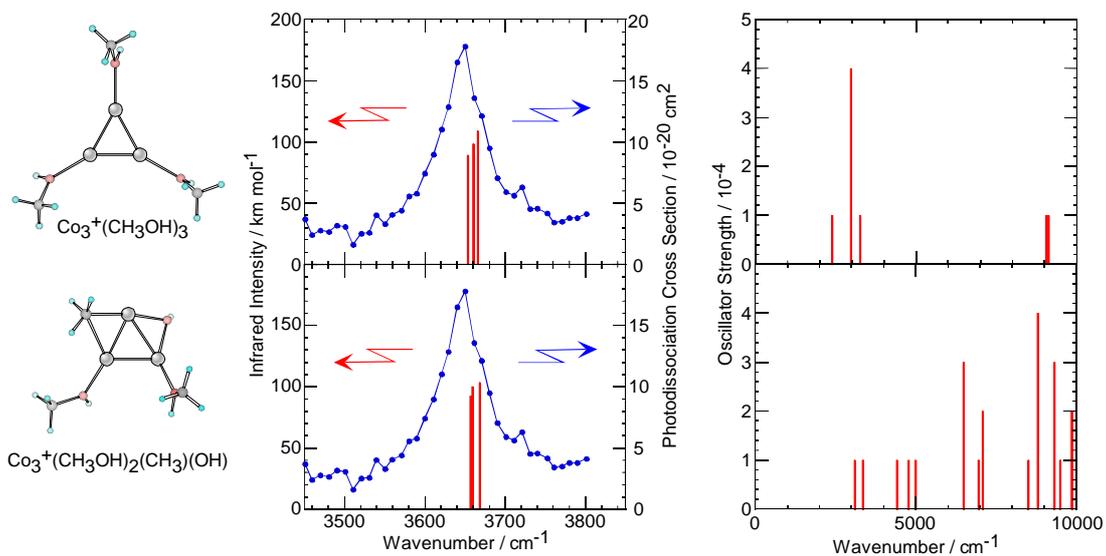


図 2.  $\text{Co}_3^+(\text{CH}_3\text{OH})_3$  の異性体の構造、振動スペクトル(青: 実験、赤: 計算)、および、電子スペクトル(計算)。

果、 $\text{Co}_3^+(\text{CH}_3\text{OH})_3$  には図 2 のような構造異性体が存在することが示唆された。エネルギー的には  $\text{Co}_3^+(\text{CH}_3\text{OH})_2(\text{CH}_3)(\text{OH})$  のほうが 1.1 eV 安定である。それぞれの OH 振動数は実験によって得られたスペクトルをよく再現する。一方、 $\text{Co}_3^+(\text{CH}_3\text{OH})_2(\text{CH}_3)(\text{OH})$  は近赤外領域に電子遷移を持つが、 $\text{Co}_3^+(\text{CH}_3\text{OH})_3$  はほとんど持たない。このことから、観測された吸収は  $\text{Co}_3^+(\text{CH}_3\text{OH})_2(\text{CH}_3)(\text{OH})$  の電子遷移によると考えられる。またこの電子遷移は、HOMO 付近の準位から LUMO 付近への準位への遷移に帰属される。この系では、メタノール分子の吸着構造の違いにより、OH 振動よりも電子遷移エネルギーが敏感に変化する。

また、同様に  $\text{Co}_3^+(\text{N}_2)$  においても、波数  $5000 \text{ cm}^{-1}$  以上の赤外領域において光解離が観測された(図 3 参照)。計算により、 $\text{Co}_3^+(\text{N}_2)$  の安定構造を求めたところ、図 4 に示すような 5 つの構造異性体を得られた。 $\text{Co}_3^+$  と  $\text{N}_2$  との間の相互作用は比較的小さいが、計算によって得られた電子スペクトルは構造異性体によって大きく異なっている。また、これらの異性体の比較では、エネルギー的に最安定な構造が、実験で得られたスペクトルを再現しているように見える。

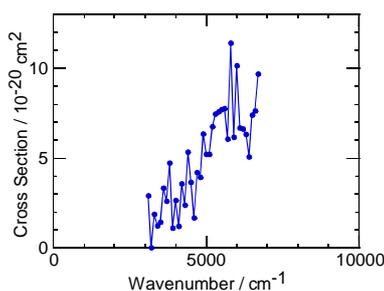


図 3.  $\text{Co}_3^+(\text{N}_2)$  の赤外光解離スペクトル

このように分子吸着金属クラスターの赤外領域の電子スペクトルは吸着構造の同定に決定的な情報を与える可能性を示唆している。また、金属クラスターの反応性に大きな影響を及ぼす、HOMO, LUMO 付近の電子構造を解明できるものと考えられる。

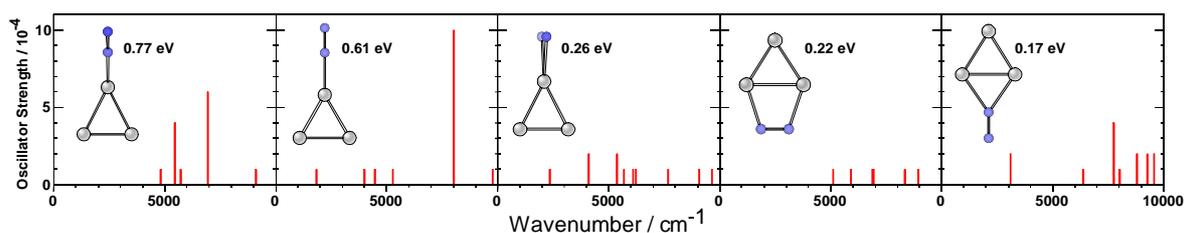


図 4.  $\text{Co}_3^+(\text{N}_2)$  の異性体の構造と電子スペクトル。図中の数字は  $\text{N}_2$  の吸着エネルギーを表す。