

(東北大院理¹、東北大理²、豊田理研³) ○岸本直樹¹、木村美紅²、大野公一³

【序】 希ガスの準安定励起原子を用いた衝突イオン化（ペニングイオン化）反応で放出される電子の運動エネルギー分布を電子分光法を用いて測定することで、標的分子の電子構造や電子の空間的拡がりに関する情報を得ることが出来る。これまで、開殻系の遷移金属錯体の電子構造は、電子相関効果が大きい上に、スピン状態が複雑に関係するため理論計算が困難で、あまり議論されてこなかった。本研究では、気相の開殻系遷移金属錯体（メタロセン）について、準安定励起原子の衝突エネルギーを分解した2次元ペニングイオン化電子分光法¹⁾と非経験的分子軌道法による量子化学計算によって、イオン化反応の立体ダイナミクスを観測し、開殻系メタロセンの電子構造を決定するのに重要な情報を得た。

【方法】 衝突エネルギー／電子エネルギー分解2次元ペニングイオン化電子分光法では、ノズル放電型励起原子ビーム源で生成したHe*励起原子ビームを擬似ランダムチョッパーで変調した。電子エネルギー分析器の電位を掃引しながら、He*原子の飛行時間と電子エネルギーの2パラメーターに対応した多チャンネル測定器で電子計測数を記録した後、バンド強度（部分イオン化断面積）の衝突エネルギー依存性（CEDPICS）を解析した。イオン化状態の計算には、多体摂動論に基づいたOVGF法のP3 (partial third-order approximation) 計算を用いた。基底関数は中心金属に6-311G*基底、C原子とH原子にはcc-pVDZ基底を用い、ニッケロセンNi(η^5 -C₅H₅)₂とバナドセンV(η^5 -C₅H₅)₂の中性基底電子状態をそれぞれ³A_{1g}と⁴A_{1g}として計算した。

【結果と考察】 図1にNi(η^5 -C₅H₅)₂について、観測したHe*(2³S)ペニングイオン化電子スペクトルと、P3計算の結果を示す。観測されたイオン化バンドは、 α スピン電子と β スピン電子のイ

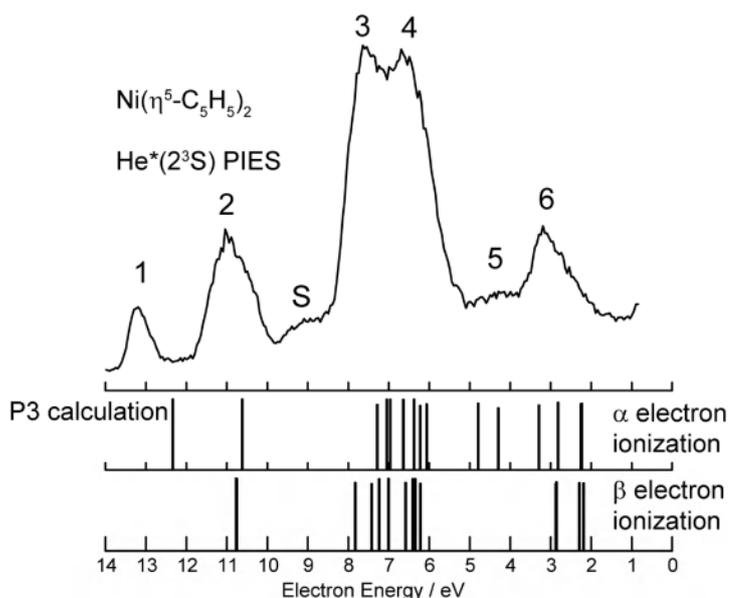


図1. ニッケロセン Ni(η^5 -C₅H₅)₂ のペニングイオン化電子スペクトルと量子化学計算(P3)による理論イオン化スペクトル

オン化に対応している。本研究で、バンド1や5は、 α スピン電子にのみ対応していることと、明瞭に対応する分子軌道のないバンドSの存在が明らかになった。また、同様の結果が $V(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_2$ についても得られた。

よく使われている交換相関ポテンシャル B3LYP を用いた密度汎関数法による軌道エネルギー準位をイオン化バンドに対応させると、観測されたバンドSは、 $4e_{1g}(d_{xz}, d_{yz})$ 軌道からのイオン化と解釈することも可能である。しかしながら、このバンドの CEDPICS を観測した結果 (図2) では、負の衝突エネルギー依存性が大きく ($m = -0.50$)、バンド1 ($5e_{1g}, d_{xz}, d_{yz}$) の負の衝突エネルギー依存性 ($m = -0.76$) とはかなり異なっていることから、バンドSが $4e_{1g}$ 軌道に対応するとは考えにくい。フェロセン $\text{Fe}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_2$ でも、電子相関による配置混成の大きな計算結果と、観測された電子エネルギーの大きなバンドの CEDPICS が矛盾しないことが確認されている²⁾ことから、本研究では $\text{Ni}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_2$ のバンドSを CEDPICS の傾きのよく似たバンド3のサテライトバンドであると解釈した。

バンド1の大きな負の衝突エネルギー依存性 ($m = -0.76$) はシクロペンタジエニル環の中心近傍に広がった強い引力的な相互作用領域を示している。標的分子と $\text{He}^*(2^3\text{S})$ 原子の相互作用ポテンシャル計算に、我々は $\text{Li}(2^2\text{S})$ 原子を用いたモデル計算を行ってきた。本研究では、 $^3\text{A}_{1g}$ 状態のニッケロセンに対して、 $\text{Li}(2^2\text{S})$ 原子を用いて2重項状態と4重項状態について計算したところ、どちらもシクロペンタジエニル環の中心近傍で引力的なポテンシャルを、CH結合近傍で斥力的なポテンシャルを得た。

【参考文献】

- 1) N. Kishimoto and K. Ohno, *Int. Rev. Phys. Chem.* **26**, 93(2007).
- 2) N. Kishimoto and K. Ohno, *J. Phys. Chem. A* **113**, 521(2009).

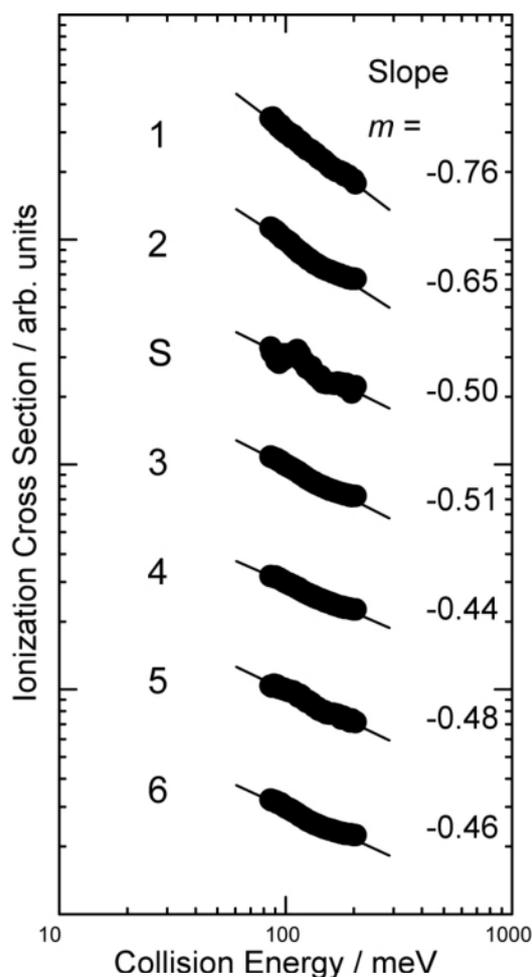


図2. ニッケロセン $\text{Ni}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_2$ の部分イオン化断面積の衝突エネルギー依存性