

## 2B01

### 銅 - スルフィド錯体の ZEKE 光電子分光

(産総研・ナノテク部門) 宮脇 淳・菅原孝一

#### 1. 序

スルフィド(チオエーテル)は、銅基板上に適度な強度で吸着することが知られており、近年では、スルフィド基を吸着基として有機分子を基板上に固定し、機能性素子を構築するなどの試みがなされている。また、銅イオンと、スルフィド基を残基として含むアミノ酸(メチオニン)との相互作用は、生体内において重要な役割を果たしている銅蛋白の構造と反応性に影響を与えていると考えられている。本研究では、銅-スルフィド間の相互作用に関する知見を得るために、銅原子とジメチルスルフィド( $\text{CH}_3\text{SCH}_3$ )からなる 1:1 錯体を生成し、そのゼロ運動エネルギー(ZEKE)光電子スペクトルを測定した。スペクトルから、錯体の正確なイオン化ポテンシャル(I.P.)を決定し、イオン状態の振動構造を明らかにするとともに、量子計算により、錯体の構造、結合エネルギー、振動数を求め、実験で得られた結果と比較した。

#### 2. 実験および量子計算

錯体は、Nd:YAG レーザーの倍波を銅のロッドに照射して生成した銅原子を、He ガス中に希釈したジメチルスルフィドとともに、真空中に超音速ジェットで噴出して生成した。錯体は、色素レーザー光の倍波によりイオン化され、飛行時間型質量分析器により質量選別することで確認された。ZEKE スペクトルの測定においては、錯体をレーザー光により、イオンの各振動準位に収斂する高 Rydberg 準位に励起した後、遅延時間を置いたパルス電場によりイオン化した。生じる ZEKE 電子をモニターしながら、レーザー光を波長掃引することにより、スペクトルを測定した。量子計算は、Gaussian98 上で、基底関数として 6-311+G(d,p)を用い、MP2 および、B3LYP 法で行った。

#### 3. 結果と考察

図1に、量子計算により求められた錯体の構造を示す。銅原子および銅イオンはメチルスルフィドの硫黄原子に結合しているが、C-S-C 平面外に存在している(Cs 対称)。この構造は、同族の  $\text{Cu}^+-\text{O}(\text{CH}_3)_2$  錯体が平面構造をとると対照的である。錯体の Cu-S 結合長および、Cu-S-C、C-S-C 結合角は、中性種とイオン種で大きく変化しており、ZEKE スペクトル中に、これらの構造変化に対応した振動モードが強く現れることが予想される。

図2に、観測された ZEKE スペクトルを示す。45511 $\text{cm}^{-1}$ に観測されたバンドオリジンから、錯体の I.P.は、5.64eVと決定された。この I.P.は、銅原子のそれよりも、2.08eV 小さく、錯体が、イオン状態において大きな結合エネルギーを持つことを示唆している。スペクトル中のピークは、337, 252, 196, 160  $\text{cm}^{-1}$ の振動数を持つ4つの振動モードのプロGREッションおよび、それらの結合音に帰属出来た。この内、337 $\text{cm}^{-1}$ の振動数のプロGREッションは、最も大きい強度を持つことから、 $\text{Cu}^+-\text{S}(\text{CH}_3)_2$  分子間伸縮振動(10a')に帰属された。252 $\text{cm}^{-1}$  および、196 $\text{cm}^{-1}$ の振動は、ジメチルスルフィド単体における振動数との比較から、それぞれ C-S-C 変角(11a')、対称  $\text{CH}_3$  トーション振動(12a')に帰属した。また 160  $\text{cm}^{-1}$ の振動は、対称  $\text{Cu}^+-\text{S}(\text{CH}_3)_2$  変角振動(13a')に帰属した。オリジンバンドの 45

cm<sup>-1</sup> 高エネルギー側に観測されるピークについては、現在のところホットバンドであると考えているが、より詳細に検討中である。なお、\*で示される鋭いピークは、銅原子の共鳴2光子イオン化に起因するものである。

表1に、観測されたZEKEスペクトルから求められた、イオン錯体の振動数と、錯体のI.P.およびその銅原子からのシフト量をまとめ、量子計算から得られた値とともに示す。今回測定されたエネルギー領域において、観測された振動数は計算によりかなりよく再現されている。錯体のI.P.は、B3LYPの方がより良く実験値と一致するが、銅のI.P.からのシフト量(=イオン錯体と中性錯体の結合エネルギーの差)については、MP2の方が一致がよい。

図1 銅 - ジメチルスルフィド錯体の構造

図2 銅 - ジメチルスルフィド錯体の ZEKE スペクトル

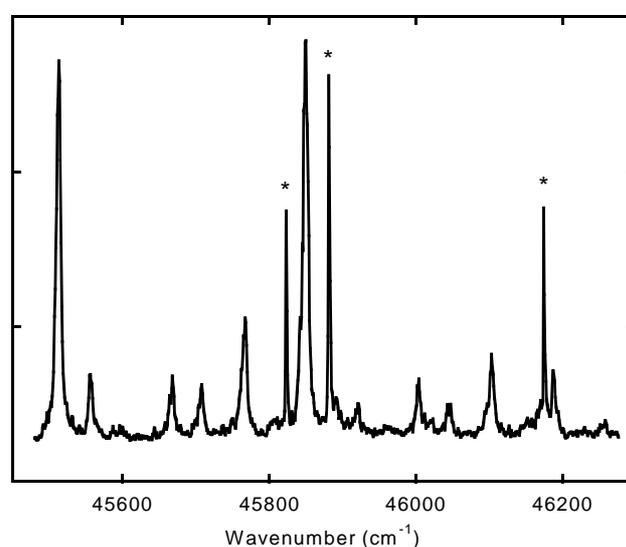
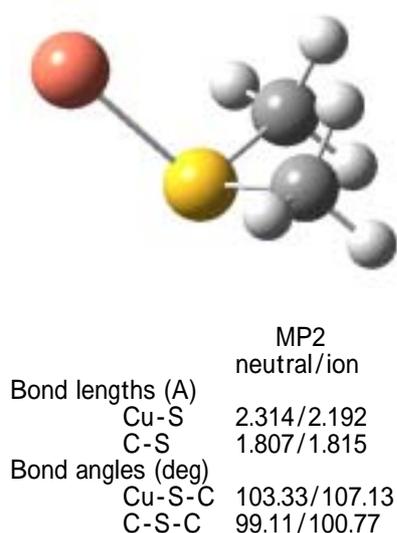


表1 銅 - ジメチルスルフィド錯体の、イオン状態における振動数、イオン化ポテンシャル、および銅からのシフト

	obs.	Cu-S(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> calc.(MP2/B3LYP)	CH <sub>3</sub> SCH <sub>3</sub> obs.
ion vib. freq. (cm <sup>-1</sup> )			
Cu-S bend (24a'')		148.6/145.0	
Cu-S bend (13a')	<b>160</b>	157.9/157.9	
CH <sub>3</sub> torsion (23a'')		174.2/180.3	175
CH <sub>3</sub> torsion (12a')	<b>196</b>	196.5/190.2	183
C-S-C bend (11a')	<b>252</b>	254.1/250.2	271
Cu-S stretch (10a')	<b>337</b>	332.9/321.1	
I.P. (eV)	5.643	5.286/5.750	
I.P. - I.P.(Cu) <sup>*</sup> (eV)	2.084	1.960/2.288	

<sup>\*</sup> D<sub>0</sub>[Cu<sup>+</sup> - S(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] - D<sub>0</sub>[Cu - S(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]