

## 2B18 2次元ペニングイオン化電子分光法による遷移金属錯体の電子構造と反応性の研究

(東北大院理) 岸本直樹, 大野公一

【序】遷移金属錯体の光電子スペクトルは1970年代から測定されてきたが、電子相関効果が非常に大きいためにab initio分子軌道法によるイオン化状態の帰属は、まだ十分に確定したとは言えない状況にある。準安定励起原子 $\text{He}^*(2^3\text{S})$ と分子Mの衝突イオン化反応(ペニングイオン化反応;  $\text{He}^*(2^3\text{S}) + \text{M} \rightarrow \text{He} + \text{M}^+ + \text{e}^-$ )においてもイオン化状態の観測が可能であるが、その遷移確率は、主に電子放出する分子軌道と $\text{He}^*(2^3\text{S})$ 原子の1s軌道の重なりに支配されるため、ペニングイオン化電子スペクトルによると分子軌道の拡がりや反応性についての知見を得ることが出来る。しかし、粒子間の衝突反応においては、相互作用ポテンシャルによって衝突過程の軌跡が偏向を受けることと、分子軌道が各々特徴的な異方的拡がりを持つために、衝突エネルギー $E_c$ と放出電子エネルギー $E_e$ の同時計測法である2次元ペニングイオン化電子分光法(2D-PIES)によって観測される部分イオン化断面積の衝突エネルギー依存性(CEDPICS; Collision Energy Dependence of Partial Ionization Cross Sections)は均一ではない。イオン化状態が確定している場合には、CEDPICSの測定から、相互作用の異方性に関する知見が得られる。しかし、イオン化状態が確定していない場合には、CEDPICSと相互作用ポテンシャルから合理的にイオン化状態の帰属を提案することが出来る。本研究では、遷移金属錯体の2D-PIES測定から得られた電子構造と反応性について報告する。

【方法】2D-PIES測定では、ノズル放電型励起原子ビーム源で生成した励起原子 $\text{He}^*(2^3\text{S})$ ビームを飛行時間法によって速度選別しながら、衝突エネルギー $E_c$ と電子エネルギー $E_e$ の2変数に依存する検出電子数を、2パラメーター対応型計測器で積算した。2D-PIESから、イオン化状態を選別した部分イオン化断面積の衝突エネルギー依存性(CEDPICS)と衝突エネルギー分解ペニングイオン化スペクトル(CERPIES)を得ることが出来る。

相互作用ポテンシャルは、原子や分子との相互作用において $\text{He}^*(2^3\text{S})$ 原子と類似性が知られているLi原子を用いたab initio分子軌道法によるモデル計算を行った。また、分子軌道計算にはSCF計算と密度汎関数法を用いた。

【結果と考察】図1と図2にフェロセン $[(\text{C}_5\text{H}_5)_2\text{Fe}]$ のCERPIESとCEDPICSをそれぞれ示す。CERPIESには、これまで測定されているPIES<sup>1-3</sup>と同様にFeの3d軌道が大きく関係する4つのバンドと、シクロペンタジエン環( $\text{Cp} = \text{C}_5\text{H}_5$ )の関係するバンドが観測された。バンド1-4は、電子相関効果を取り込んだab initio分子軌道計算<sup>4,5</sup>によって帰属が議論されているが、イオン化エネルギーを定量的に再現出来たのはSAC/SAC-CI計算<sup>5</sup>のみであり、バンド1,2はそれぞれ $4e_2'$ ( $d_{xy}, d_{x^2-y^2}$ )

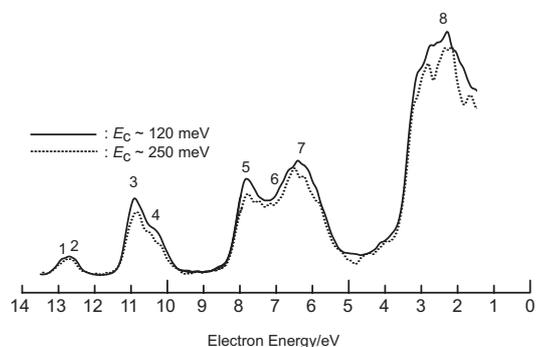


図1 . フェロセンの衝突エネルギー分解PIES

軌道と $8a_1'$ ( $d_{z^2}$ )軌道からのイオン化過程にシェイクアップ電子配置が大きく混じった状態に帰属されている。一方、バンド3,4はそれぞれ $6e_1'$ ( $\pi_{Cp}$ )軌道と $4e''$ ( $d_{xz}, d_{yz}$ )軌道に帰属される。バンド1-4のCEDPICSは全て負の依存性であり、分子と励起原子との相互作用が引力的であることを示しているが、バンド4の負の傾きが特に大きい。バンド3と4に対応する分子軌道図から、どちらもCp環上方ならびにFe原子近傍での反応であり、CEDPICSに大きな違いを生じる積極的理由が見あたらない。したがって、バンド3,4に対応するイオン化状態はエネルギー的に近く、Cp環上方あるいはFe原子近傍で反応する場合に励起原子が非常に強い引力的相互作用を受けるために、バンド3の低電子エネルギー側でその影響が見られることが考えられる。バンド5はCp環上方に電子密度を持つ $\pi_{Cp}$ 軌道に帰属されるが、そのCEDPICSはバンド4ほど大きくない。したがって、Fe原子近傍での引力的相互作用が非常に大きいことが考えられる。

バンド6-8軌道は $\sigma_{CH}$ 軌道からのイオン化に対応する状態が主であり、 $\sigma_{CH}$ 軌道近傍の斥力的相互作用を受けて反応するためにCEDPICSの負の傾きは相対的に小さい。これらの結果は相互作用ポテンシャル計算とも矛盾しておらず、また、同様の傾向はビスベンゼンクロミウム[( $C_6H_6$ ) $_2$ Cr]においても観測された。

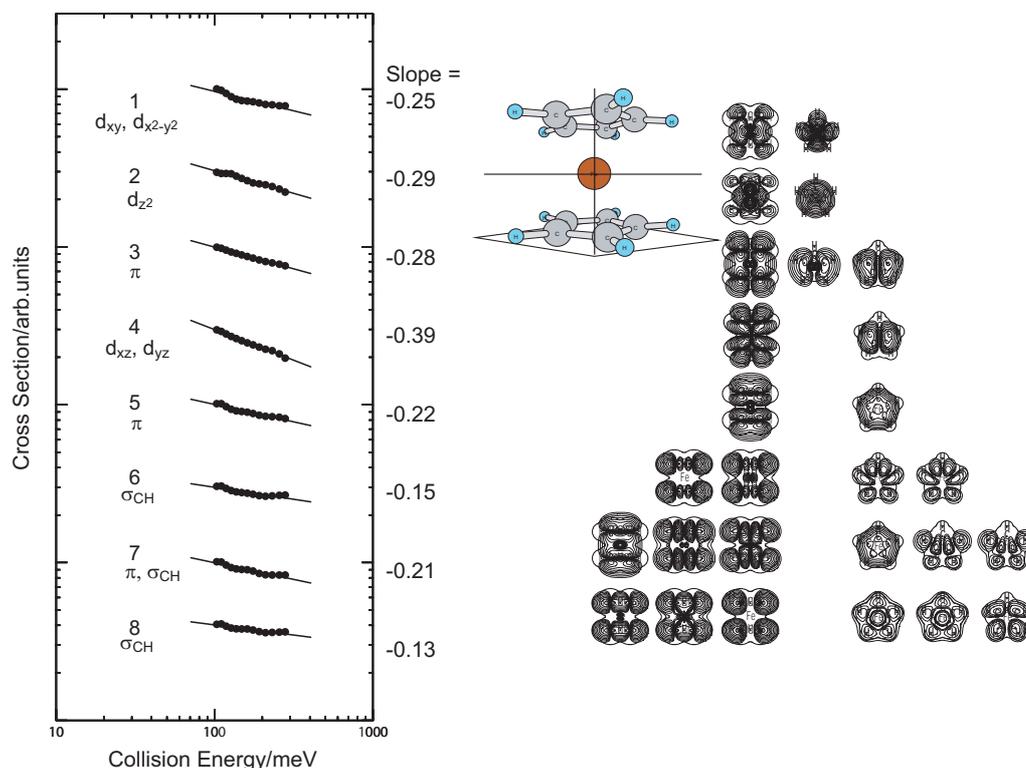


図2 . フェロセン/ $He^*(2^3S)$ のCEDPICS と対応する分子軌道の電子密度図

#### 参考文献

- 1) Munakata, T.; Harada, Y.; Ohno, K.; Kuchitsu, K. *Chem. Phys. Lett.* **1981**, *84*, 6.
- 2) Masuda, S.; Aoyama, M.; Harada, Y. *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *112*, 6445.
- 3) Mutoh, H.; Masuda, S. *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **2002**, 1875.
- 4) Ohno, M.; von Niessen, W.; Schüle, *Chem. Phys.* **1991**, *158*, 1.
- 5) Ishimura, K.; Hada, M.; Nakatsuji, H. *J. Chem. Phys.* **2002**, *117*, 6533.