

銅 - アンモニア錯体の電子スペクトル (産総研ナノテクノロジー部門) ○宮脇 淳・菅原孝一

【序】これまで我々は、銀 - アンモニアの 1:1 および 1:2 錯体について、銀原子の $5p^2P-5s^2S$ 遷移に由来する電子スペクトルを観測し、1:1 錯体については、 $\tilde{A}^2E_{1/2,3/2}$ 状態が、スピン - 軌道相互作用と Jahn-Teller 相互作用の結果、複雑な振電構造を示すこと[1]、また、1:2 錯体については $AgNH_3-NH_3$ 型の異性体が、電子励起状態において、 $_3HN-Ag-NH_3$ 型構造への異性化反応と考えられる無輻射遷移を起こすこと[2] 等を見出してきた。

一方、銅 - アンモニアの 1:1 および、1:2 錯体についても、それらのゼロ運動エネルギー(ZEKE)光電子スペクトルを測定し、1:1 錯体については、イオン基底状態と中性基底状態のいずれにおいても、銀 - アンモニア錯体に比べ、結合エネルギーが大きいこと[3]や、1:2 錯体は、 $_3HN-Cu-NH_3$ 型の直線構造をとり、2 つ目のアンモニア分子は、1 つ目とほぼ同じ結合エネルギーで銅原子や銅イオンに付着すること[4] などを明らかにした。

銀と銅は、同じ IB 族元素であり、基底状態では、 $(n-1)d^{10}ns^2S$ の電子項を持つが、励起状態については、 $(1)^2P_{1/2,3/2}$ 状態におけるスピン - 軌道分裂の大きさが大きく異なる ($Ag:921cm^{-1}$, $Cu:248cm^{-1}$) (2)銅では、 2P 状態よりも低エネルギーに $^2D_{3/2,5/2}$ 状態が存在する という2つの違いがある。よって、これらの金属原子とアンモニアとの錯体において、スピン - 軌道分裂の大きさの違いが、1:1錯体の $\tilde{A}^2E_{1/2,3/2}$ 状態における振電構造にどのような影響を与えるのか、また、アンモニアがどのような強さで銅の中性励起状態(2P)と結合し、さらに 2D 状態に相関する電子状態と、どのように相互作用するのかという興味がある。そこで、今回の実験では、中性の銅 - アンモニア錯体の電子励起状態を観測することを試みた。

【実験】錯体は、レーザー蒸発法により生成した銅原子と、He ガス中に希釈したアンモニアを超音速ジェット中で反応、冷却させて生成した。飛行時間型質量分析計を用いて質量選別した、共鳴 2 光子イオン化(R2PI)スペクトルを測定した。

【結果と考察】 $Cu(NH_3)_2$ 錯体の R2PI スペクトルは、 $16144cm^{-1}$ のオリジンから、約 $370cm^{-1}$ の間隔の非常に短いプログレッションを持つ。これが、Cu の $4p^2P-4s^2S$ 遷移に由来する物であるとする、 $Cu(NH_3)_2$ 錯体の $\tilde{A} - X$ バンドのオリジンは約 1.76eV のレッドシフトをしていることになる。これは、 $Cu(NH_3)_2$ の I.P.が、Cu のそれよりも、4.06eV 小さくなっていることに対応しており、Cu の電子励起状態(2P)も、イオン基底状態と同じく、2つのアンモニア分子溶媒の付着により、大きく安定化することがわかる。R2PI スペクトルの構造は、同錯体の ZEKE スペクトルと類似していることから、 $Cu(NH_3)_2$ は、中性励起状態においても、直線型構造をとると考えられる。また、 $370cm^{-1}$ のプログレッションは、対称 Cu-N 伸縮振動に帰属した。

スペクトルは、回転構造の分離されないブロードな構造をしており、励起状態が解離性であるため、寿命が短くなっているためであると考えられる。Cu(NH₃)₂ → Cu + 2NH₃ の解離エネルギーは約 0.95eV であるため、観測された Cu(ND₃)₂ の励起状態は、Cu の ²D 状態 (²D_{5/2}=1.39eV) に解離することはエネルギー的に出来ない。よって、錯体の電子励起状態から、振電相互作用により、電子基底状態に移った後に、解離すると考えられる。

Cu(NH₃)₂ のスペクトルは、Cu(ND₃)₂ に比べ、よりブロードになっており、また、R2PI で検出されるイオンの強度も弱いために、スペクトルの S/N 比も悪い。重水素置換によって励起状態の寿命が長くなっていることから、解離機構に HN₃ の反転モードが関与していることが推測される。

一方、1:1 錯体 CuNH₃ については、これまでのところ R2PI スペクトルを観測することに成功していない。これは、 \tilde{A}^2E 状態が、基底状態から Franck-Condon 的に遷移確率を持たないためか、あるいはまた、Cu の励起状態(²D)あるいは、基底状態に解離してしまうためなのか、現在のところ不明であり、さらに実験を進めているところである。

[1] Miyawaki and Sugawara, *J.Chem.Phys.* **118**, 2173 (2003).

[2] Miyawaki, Djafari, Sugawara, and Takeo, *J.Chem.Phys.* **118**, 8 (2003).

[3] Miyawaki and Sugawara, *J.Chem.Phys.* **119**, 6539 (2003).

[4] Li, Sohnlein, Yang, Miyawaki and Sugawara, *J.Chem.Phys.* **122**, 214316 (2005).