

1P019 金属クラスター錯体 $\text{Os}_3(\text{CO})_{12}$ 、 $\text{Ir}_4(\text{CO})_{12}$ の 2光子イオン化と Me-CO 結合エネルギーの決定

(産総研・計測707E7) 中永泰介、永井秀和、藤原幸雄、藤本俊幸、野中秀彦

【序】多核金属クラスター錯体は触媒性能などの有用性から多くの研究が行われており、また近年では SIMS のイオン源としても注目されている。Mizota¹⁾らは SIMS のクラスターイオン源として $\text{Os}_3(\text{CO})_{12}$ および $\text{Ir}_4(\text{CO})_{12}$ をとりあげ、光イオン化、電子イオン化などを検討している。このような研究においては気相における金属クラスター錯体のイオン化ポテンシャルや、生成した錯体イオンの安定性に関する情報が必要であるがそれに関するデータはほとんどない。

我々は第 86 春季年会で $\text{Os}_3(\text{CO})_{12}$ のイオン化ポテンシャルに関して報告した²⁾。その後 $\text{Ir}_4(\text{CO})_{12}$ のイオン化ポテンシャル、および、2つのクラスターイオンの Me-CO 結合エネルギーを測定したので報告する。

【実験】装置は年会で報告したとおりである。 $\text{Os}_3(\text{CO})_{12}$ および $\text{Ir}_4(\text{CO})_{12}$ は市販の試料を径 1mm の導管と試料保持部からなる純銅製の容器内に保持・加熱した。昇華温度として $\text{Os}_3(\text{CO})_{12}$ で 130、 $\text{Ir}_4(\text{CO})_{12}$ で 170 を用いた。パルスバルブを用い加熱器上部の導管内に存在するクラスター錯体蒸気をヘリウムで押し出すことによりジェットとした。生成したジェットは下流にあるイオン化室においてレーザー光を照射し 2 光子イオン化した後、飛行時間型質量分析計で検出した。

【結果】図 1 にレーザーイオン化で得られた $\text{Os}_3(\text{CO})_{12}$ の質量スペクトルの励起光波長依存性を示す。シグナルの線幅は同位体の影響で広がっている。フラグメントイオンの強度分布はレーザー光の波長、強度に強く依存した。レーザー光の強度が強いと金属のみのイオン Os_n^+ が強く現れるが、弱くすると親イオン $\text{Os}_3(\text{CO})_{12}^+$ のみが残る、その強度は光強度の 2 次に比例した。シグナルは数百 $\mu\text{J}/\text{pulse}$ 以下の平行光でも現れるので、イオン化は逐次吸収の 2 光子過程であると結論した。

図から、 $\text{Os}_3(\text{CO})_n^+$ イオンに立ち上がり波長が存在することがわかる。これは、2 または 3 光子吸収による光イオン化とそれに引き続く CO の放出によるものである。このエネルギーを n に対してプロットしたものを図 2 に示す。CO の運動エネルギーは小さいのでこの傾きはイオンクラスターの金属-CO 結合エネルギーに対応すると考えられる。放出される CO が少ない場合、そのエネルギーはほぼ $\Delta E=1.6\text{eV}$ と一定の値をとることがわかった。

図1. $\text{Os}_3(\text{CO})_n^+$ の質量スペクトルと波長依存性

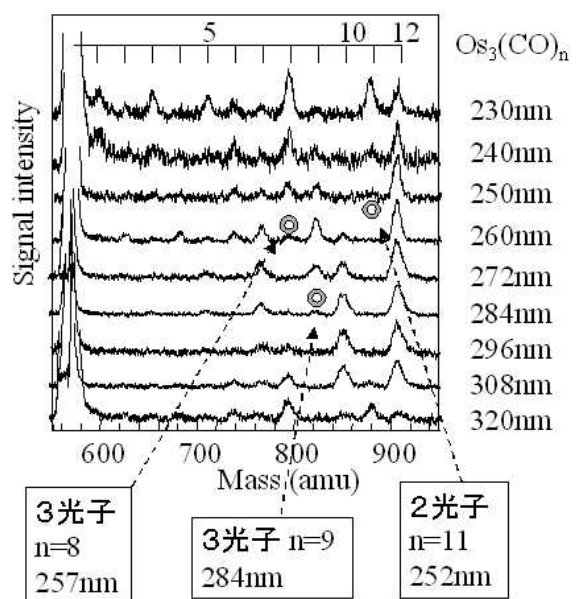
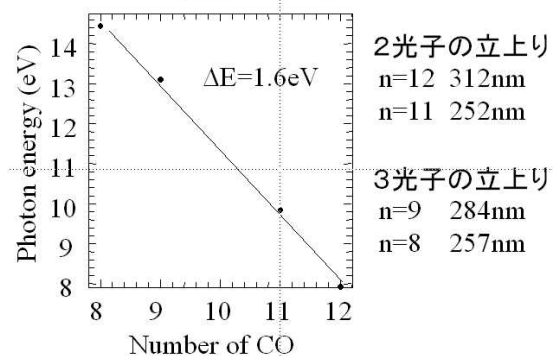


図2 Os-CO結合エネルギーの決定



$\text{Ir}_4(\text{CO})_{12}$ についても同様の測定を行った。質量スペクトルの波長依存性を図3に示す。 $\text{Ir}_4(\text{CO})_{12}$ は昇華温度が高いため $\text{Os}_3(\text{CO})_{12}$ と比較して測定が困難であり S/N も少し悪い。強度依存の測定で、レーザー光が強いときは Ir_n^+ イオンが強く現れるが弱くすると親イオンのみになることを確認した。親イオンの立ち上がりは $297 \pm 5 \text{ nm}$ 付近にありイオン化ポテンシャルとして $8.3 \pm 0.2 \text{ eV}$ を得た。図に赤丸で示すように、2光子吸収によるイオン化・CO放出過程として 260 nm 、 242 nm に $\text{Ir}_4(\text{CO})_{11}^+$ 、 $\text{Ir}_4(\text{CO})_{10}^+$ の立ち上がりが、また3光子過程の $\text{Ir}_4(\text{CO})_8^+$ 、 $\text{Ir}_4(\text{CO})_7^+$ の立ち上がりが 278 nm 、 260 nm に観測される。 n と光エネルギーの関係を図4に示す。

図3 $\text{Ir}_4(\text{CO})_{12}$ の質量スペクトルの波長依存性

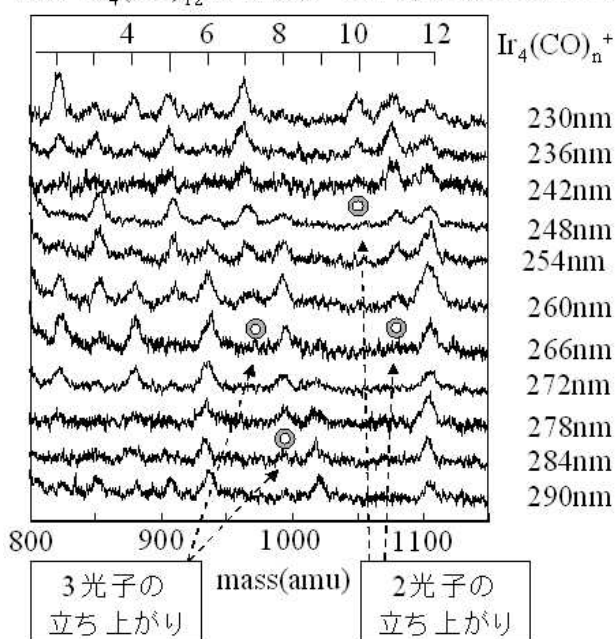
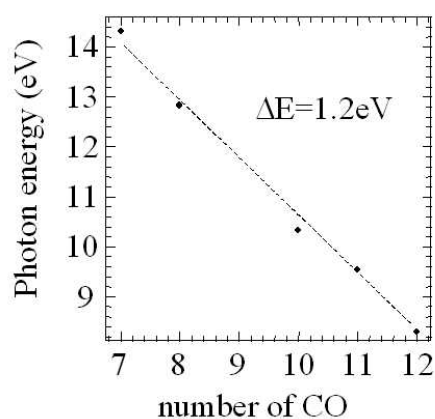


図4 Ir-CO結合エネルギー



Os の場合と同様にほぼ直線となり Ir-CO 結合エネルギーとして約 1.2 eV を得た。表1に得られたイオン化エネルギー、結合エネルギーをまとめ、汎密度関数法 (B3LYP 法) による計算値と比較した。

計算には Gaussian98 を用いた。基底として金属原子に LANL2DZ をまた C、O 原子に 6-311G** を用いた。 $\text{Os}_3(\text{CO})_{12}$ は中性では正三角形 (D_{3h}) であるがイオン化すると対称が崩れて C_{2v} 構造になった。これに対し $\text{Ir}_4(\text{CO})_{12}$ は中性、イオンのいずれも正四面体構造をとった。

表に示したクラスターのイオン化エネルギーの計算値はイオン種と中性種のポテンシャルの底同士の差である。本研究では逐次多光子イオン化過程を見ているので実験で得られる数値は非断熱イオン化ポテンシャルに相当すると考えられる。Me-CO 結合エネルギーの計算値は、イオンクラスターから CO を1つ取り除いたイオンのエネルギーと元のクラスターとのエネルギーの差をとったものである。フラグメントイオンにはいくつか安定な異性体が存在するが、最も安定なフラグメントイオンと親イオンのエネルギーの差を示した。表から、DFT 法で計算したイオン化エネルギーの値は測定値を良く再現していることがわかる。

表1の実験値を用い、Mizota らが報告した $\text{Os}_3(\text{CO})_{12}$ のクラスターイオンのフラグメント分布について議論する。

1) T. Mizota et al., Appl. Surf. Sci. 231(2004) 945. 2) 中永 他、第86春季年会3E4-50

表1 $\text{Os}_3(\text{CO})_{12}$ 、 $\text{Ir}_4(\text{CO})_{12}$ のイオン化ポテンシャルと Me-CO 結合エネルギー

	イオン化エネルギー(eV)		結合エネルギー(eV)	
	実測値	計算値 ^{a)}	実測値	計算値 ^{a)}
$\text{Os}_3(\text{CO})_{12}$	8.0	7.76	1.6	1.28
$\text{Ir}_4(\text{CO})_{12}$	8.3	8.05	1.2	1.25

a) B3LYP 法。基底 Os, Ir : LANL2DZ, C, O: 6-311G(d,p)。