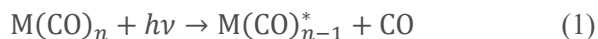


論文の要旨

題目 Exploration of Elementary Processes in Sequential Photodissociation Reactions of Transition Metal Carbonyls Using Ion Imaging Methods (イオンイメージング法を用いた遷移金属カルボニル錯体の逐次的光解離 反応素過程の探索)

氏名 長森 啓悟

遷移金属錯体の光解離反応(1)の分子論的な理解は、近年注目されている光触媒や太陽光利用などの様々な応用の指針となる。特に等価な CO 配位子だけを持つホモレプティックな金属カルボニル錯体(TMCs)の光解離反応(1)は



単純な系であることや様々な応用へ有用であることから、光解離メカニズムの解明が孤立系と凝縮系において研究されている。しかしながら最も一般的な錯体であるにも関わらず生成状態分布の報告例が極めて少なく、詳細な解離機構の理解については不完全である。その理由として Ladder switching による実験的な困難さがある。TMCs は高い吸収断面積を持ち、また弱い結合解離エネルギーのため CO 配位子の光脱離反応は金属原子になるまで多段階に進行する。そのため検出した CO の対生成物が不鮮明であり、どの解離反応を観測しているのか分からなく、解離反応メカニズムの解明に繋がらない。そこで本研究では同時に検出される多段階光解離反応から反応素過程の抽出を行った。

本研究では、よく研究されている $\text{Fe}(\text{CO})_5$ 、そして CO 配位子を減らした系である $\text{CpCo}(\text{CO})_2$ の解離プロセスを研究した。これら錯体の解離フラグメントを共鳴・非共鳴イオン化法およびイオンイメージング法により観測し、解離における波長依存性を分析した。また 2 次解離で形成されるフラグメントの散乱分布は、解離前分子が持つ速度の影響を受け、速度分布が畳み込まれている。そこで畳み込まれて観測される実験室座標系での速度分布を重心座標系に変換する解析法を新たに開発し、 $\text{CpCo}(\text{CO})_2$ の光解離実験に適用した。

1. $\text{Fe}(\text{CO})_5$ の紫外光解離における高振動励起 CO 生成過程の同定^[1]

$\text{Fe}(\text{CO})_5$ の光解離反応によって振動状態 $v \geq 10$ と非常に高く振動励起した CO フラグメントが検出された(図 1)。この振動分布には解離波長依存性があり、解離光が長くなるにつれて分布が増加する傾向を示した。一方で $\text{Fe}(\text{CO})_5$ の吸収断面積は短波長ほど増加する。そのため $\text{Fe}(\text{CO})_5$ からの光解離ではなく、不飽和体 $\text{Fe}(\text{CO})_x$ からの解離であることが示された。さらに解離波長毎の TOF を測定して得られた収率スペクトルを測定すると FeCO にだけ長波長側で信号強度が増加する結果が得られた。これは TDDFT 計

算によって共鳴遷移の存在が確認された。これらの波長依存性の結果を踏まえると、



であることが明らかになった。また解離波長毎に解離フラグメントの散乱分布画像から得られる速度分布を解析すると光吸収のタイミングが予測できる結果が得られ、3 光子目の光吸収であることが示唆された。

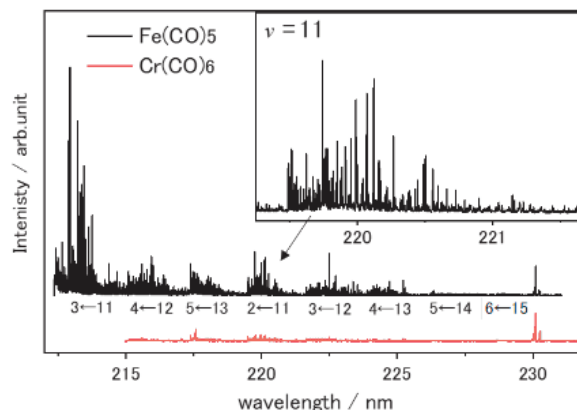


図 1. $\text{Fe}(\text{CO})_5$ 及び $\text{Cr}(\text{CO})_6$ の光解離によって生成した CO フラグメントの [1+1] REMPI スペクトル

2. $\text{CpCo}(\text{CO})_2$ の紫外光解離における一次過程と二次過程の分別^[2]

$\text{CpCo}(\text{CO})_2$ は CO 配位子が 2 つだけの系であり、CO 光脱離反応は、3 つの反応経路から構成される。

- ① $\text{CpCo}(\text{CO})_2 + h\nu \rightarrow \text{CpCoCO} + \text{CO}$
- ② $\text{CpCoCO} + h\nu \rightarrow \text{CpCo} + \text{CO}$
- ③ $\text{CpCoCO} \rightarrow \text{CpCo} + \text{CO}$

1st 光解離反応

2nd 光解離反応

逐次解離反応

TOF スペクトルを測定すると CpCoCO , CpCo , CoC_3H_3 のフラグメントが観測された。各フラグメントの速度分布のピーク値を解離波長毎にプロットすると図 2 が得られた。長波長側は短波長側よりもフラグメントの速度が大きく、②の反応が支配的である。一方である波長からピーク速度がシフトし、③の反応が支配的になっていることが明らかになった。 CpCo と CoC_3H_3 でピーク速度がシフトする波長が異なるのは、イオン化閾値によって CpCo は検出できていないためだと考えられる。そこで実験室座標系で得られた速度分布を重心座標系に変換すると未検出な成分に由来した特徴が現れ、反応の妥当性を裏付けた。

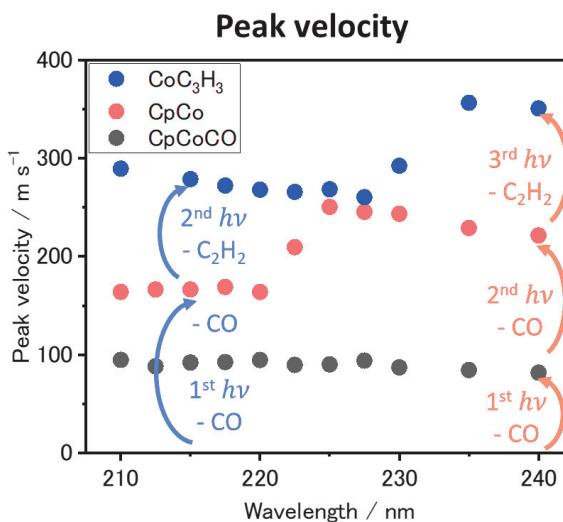


図 2. $\text{CpCo}(\text{CO})_2$ の光分解で生成する CpCoCO , CpCo , CoC_3H_3 フラグメントのピーク速度波長依存

参考文献

- [1] K. Nagamori *et al.*, *J. Phys. Chem. A* **126**, 306-313 (2022) (公表論文[1])
- [2] K. Nagamori *et al.*, *J. Phys. Chem. A* **127**, 9921-9931(2023) (公表論文[2])