

# Szerves fémvegyületek és molekulakomplexek tanulmányozása fotoionizációs módszerekkel

CSONKA István, SZTÁRAY Bálint, TARCZAY György, VASS Gábor és SZEPEŠ László\*

*ELTE Általános és Szervetlen Kémiai Tanszék, Pázmány Péter sétány 1/A, 1117 Budapest, Magyarország*

A vákuum UV fotoionizációs módszerek alapvetően két csoportba oszthatók. Az egyik csoportba azok a módszerek tartoznak, amelyek a fotoelektronok kinetikus energia analízisén, vagy nulla kinetikus energiájú elektronok detektálásán alapulnak; legismertebb képviselőjük a fotoelektron-spektroszkópia (UPS)<sup>1</sup>, amely ionizációs energiák (IE) igen pontos meghatározását teszi lehetővé. A fotoionizáció másik „termékének”, az ionoknak a vizsgálata a fotoionizációs tömegspektrometria (PIMS)<sup>2</sup> területét jelöli ki, ahol energiafüggő tömegspektrumok felvételével a molekulaionok fragmentációs mechanizmusa és energetikája tanulmányozható. A két módszer összekapcsolása a fotoelektron–fotoion koincidencia (PEPICO) spektroszkópiát<sup>3</sup> eredményezi, ahol adott ionizációs esemény során keletkező elektronokat és ionokat mérünk koincidenciában. A mérési adatokból meghatározott belső energiájú molekulaionok unimolekulás bomlásának kinetikájára és energetikájára vonatkozóan juthatunk igen részletes és pontos ismeretekhez.

Mindezeket a módszereket széleskörűen alkalmazták stabilis molekulák vizsgálatára, ugyanakkor a mintakezelési és -beeresztési technikák fejlődésével új anyagi rendszerek vizsgálatára is lehetőség nyílt. Ezek között kell megemlíteni a rövid élettartamú átmeneti termékeket (gyökök és tranziensek), valamint a gyenge kötésekkel (pl. hidrogénkötés, elektronhiányos többcentrumú, donor–akceptor, vagy van der Waals kötések) összetartott képződményeket. Gyökök gázfázisú előállítására ideális prekursorok a szerves fémvegyületek, amelyekben viszonylag gyenge fém–szén kötések mellett a szerves molekularész erős szén–hidrogén és szén–szén kötései találhatók. Ennek következtében a fém–szén kötés viszonylag kis energiaközlés – pl. termikus gerjesztés – hatására hasítható. Ez megvalósítható például a spektrométerhez közvetlenül kapcsolódó pirolizátorban, ahol a fűtött kvarcsőből – mint mintabeeresztőből – kilépő termékek közvetlenül az ionizációs kamrába kerülve tanulmányozhatók. Ez a módszer azonban nem eredményez egységes terméket, ugyanis a prekursorok egy része változatlanul megmaradhat, továbbá a pirolízis során legtöbbször termékelegy keletkezik. Így például az elsődlegesen felvett fotoelektron-spektrum az összes részecske spektrumának szuperpozíciója, amelyből a kívánt színképhez kivonással jutunk. Ennek a problémának a pirolízis PEPICO jelentheti a megoldását, ugyanis ezzel a módszerrel részecsketömeg szerint felbontott spektrum nyerhető, tehát az egyes komponensek spektruma szétválasztható. Ezzel kapcsolatban előzetes kísérleteket folytattunk fémorganikus prekursorból kiindulva.

Gyengébb kötésekkel összetartott, nagy belső energiájú molekulakomplexek vákuumban igen rövid idő alatt elbomlanak. Ilyen rendszerek vizsgálatát a szuperszonikus

fűvóka<sup>4</sup> („supersonic jet”) alkalmazása teszi lehetővé. Ez a technika a minta nagy nyomásról (1–10 bar) kis átmérőjű (50–500  $\mu\text{m}$ ) lyukon (vagy vékony, hosszúkás résen) keresztül nagyvákuumba történő adiabatikus kiterjesztésén alapul. A kiterjesztés eredményképpen a mintatérbe kerülő molekulák – Boltzmann-eloszlásból számolható – translációs hőmérséklete 1 K, rezgési hőmérséklete 10 K, míg forgási hőmérséklete 100 K nagyságrendű. A hűtés hatékonyságát a mintához nagy arányban kevert vívőgázzal (általában He, Ne vagy Ar) lehet növelni. A kis hőmérsékletnek köszönhetően a – kiterjesztés során képződő – kis kötési energiájú, másodrendű kötésekkel összetartott molekulakomplexek vizsgálata is lehetővé válik. A technika további előnye az, hogy a molekulák ionizációja így nem a szobahőmérsékleten betöltött állapotok sokaságáról, hanem egy jól meghatározott alapállapotról történik, következésképp az így felvett színek felbontása jobb, mint a hagyományos mintabeeresztés esetén. Ugyanakkor vákuumtechnikailag gondot jelent a nagy anyagbeáramlási sebesség, amit a fűvóka – és a spektrométer vagy csak az adatgyűjtés – impulzus üzemi használatával lehet megkerülni.

A következőkben olyan egzotikus anyagi rendszerek vizsgálatáról számolunk be, amelyek a fentebb említett speciális mintabeeresztők használata révén állíthatók elő és tanulmányozhatók. A bemutatott vizsgálatok egy másik csoportja az UPS és PEPICO mérési eredmények kombinált alkalmazásának hatékonyságát példázza. Végül áttekintésünkben helyet kapnak olyan modellvegyületek is, amelyek előállítása rendkívül igényes preparatív eljárásokon alapul és reaktív molekulák ligandumként történő stabilizálására szolgálnak példát.

## Ligandum–fém kölcsönhatás energetikája

Fémorganikus katalizátorok, illetve a legfontosabb szerkezeti jellegzetességeiket mutató modellvegyületek szisztematikus fotoelektron-spektroszkópiás és fotoelektron–fotoion-koincidencia-spektroszkópiás vizsgálata elősegítheti a katalitikus folyamatokban lényeges szerepet játszó elektronszerkezeti tényezők megértését, valamint konkrét kötéserősségi adatok birtokában hatékonyabb katalizátorok előállítását. Csoportunk egyes átmenetifém-karbonilvegyületek ultraibolya fotoelektron-spektroszkópiás (UPS) és küszöb fotoelektron–fotoion koincidencia spektroszkópiás (TPEPICO) vizsgálatával foglalkozott, ugyanis a katalitikusan aktív fémorganikus vegyületek nagyon gyakran tartalmaznak karbonil-ligandumot. A központi fém és a karbonilcsoport közötti kötés általában kellően erős ahhoz, hogy a vegyület stabilis legyen, ám a katalitikus folyamatok bevezető lépéseként a szén-

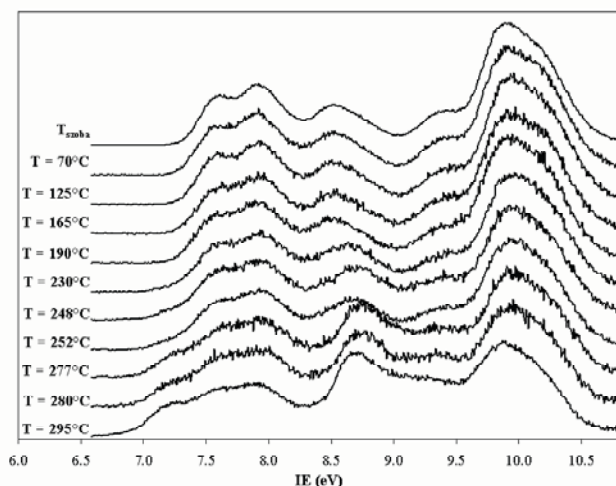
\*Telefon: (+36-1) 209-0555/1608, fax: (+36-1) 372-25-92, e-mail: szepes@chem.elte.hu

monoxid könnyen elhagyja a komplexet, ami által a fém koordinációs telítetlenné válik, és így képes a katalizált folyamatban szerepet játszó ligandum asszociációjára. A fém és a karbonil közötti kötés erősségét a többi ligandum elektronikus és szterikus hatása befolyásolja, így ezek szisztematikus változtatásával olyan vegyületsorokat állíthatunk elő, melyeknek fotoelektron-spektroszkópiás mérésével a fém–karbonil kötés természete, fotoelektron–fotoion incidenciaspektroszkópiás kísérletekkel pedig a konkrét kötési energiák vizsgálhatók.

Az alábbiakban ezek közül mutatunk be néhány érdekesebb vizsgálati eredményt.

### Ciklopentadienil-kobalt-dikarbonil – Pirolízis UPS<sup>5</sup>

A közelmúltban foglalkoztunk a ciklopentadienil-kobalt-dikarbonil ( $\text{CpCo}(\text{CO})_2$ ) TPEPICO-vizsgálatával, meghatároztuk a fotoionizációval keletkező  $\text{CpCo}(\text{CO})_2^+$  ionban a két karbonil kötési energiáját<sup>6</sup>. Ez a vegyület egyébként széles körben használatos mind katalizátorként, mind pedig kémiai gőzleválasztás (CVD) prekursoraként. Mindkét esetben az egyik elemi lépés a karbonilcsoport távozása a komplexből, így tehát a fém–karbonil kötés energetikája és természete komoly érdeklődésre tarthat számot. PEPICO vizsgálatokkal az ionban sikerült meghatározni a kötési energiát. Ha elő lehet állítani a (nem stabilis)  $\text{CpCoCO}$  16-elektronos komplexet, akkor annak fotoelektron-spektrumából – a PEPICO mérés eredményével együtt – a semleges  $\text{CpCo}(\text{CO})_2$  komplex  $\text{Co}-\text{CO}$  kötési energiája is megkapható. A tanszékünkön működő fotoelektron-spektrométerhez kapcsolódó pirolizátor segítségével hőmérsékletfüggő spektrumokat vettünk fel. Ennek során 250 °C felett megfigyelhető volt a szén-monoxid jellegzetesen éles  $1^2\Sigma^+$  sávja, miközben a kisenergiájú tartományban új sávok jelentek meg a  $\text{CpCo}(\text{CO})_2$  szülőmolekula sávjai mellett. Szerencsére (és nem meglepő módon) a 16 elektronos  $\text{CpCoCO}$  fragmens ionizációs energiája kisebb, mint a rendkívül stabilis szülőmolekuláé, tehát az első ionizációs energia viszonylag pontosan megállapítható volt. Ennek az adatnak a felhasználásával a  $\text{CpCo}(\text{CO})_2$  molekula  $\text{Co}-\text{CO}$  kötési energiájára  $1,91 \pm 0,05$  eV adódott.



1. Ábra. Új sávok megjelenése a  $\text{CpCo}(\text{CO})_2$  He-I pirolízis fotoelektron-spektrumában szobahőmérséklet és 295 °C között.

### A $\text{Co}(\text{CO})_3\text{NO}$ és foszfánszubsztituált származékai – szubsztitúciós energiák<sup>7, 8</sup>

Fotoelektron-spektroszkópiával vizsgáltuk a trikarbonil-nitrozil-kobaltot, valamint foszfán- illetve foszfítszármazékait ( $\text{PR}_3\text{Co}(\text{CO})_2\text{NO}$ ; R = Me, Et, Pr, Bu, OMe, Ph, Cy) mint katalizátor modellvegyületeket. Az alapvegyület és származékainak HeI és HeII spektrumából a foszfánligandumok elektrondonor, illetve -akceptor szerepéről nyertünk információt.<sup>7</sup>

A spektrum legkisebb energiájú tartományában jelentkező sávok relatív intenzitása a HeII fotonenergiára térve növekszik, ami alapján ezek az erősen d-karakterű  $\text{Co}_d-\text{CO}_{\pi^*}$  viszontkoordinációs pályákhoz rendelhetők. A foszfán-, illetve foszfíligandumot tartalmazó komplexek spektrumában 10 és 13 eV között megjelenő csúcsok relatív intenzitásának csökkenése a HeII spektrumokban pedig azt a feltételezést erősíti, hogy ezek a sávok elsősorban a  $\text{Co}_d-\text{P}_{lp}$ , illetve a ligandumon lokalizált P–C kötésként leírható pályákhoz tartoznak.

A spektrumokból kitűnik, hogy foszfánszubsztitúció hatására a  $\text{Co}_d-\text{CO}_{\pi^*}$  viszontkoordinációs pályák több mint 1–1,5 eV-tal destabilizálódnak. Ez a foszfánligandumok jó elektrondonor tulajdonságával magyarázható. A destabilizáció mértéke az alkylcsoport méretével, és így térigényével együtt növekszik. Az oxigénatomot tartalmazó  $\text{P}(\text{OMe})_3$  komplexének első ionizációs energiája csak mintegy 0,6 eV-tal kisebb az alapvegyület ionizációs energiájánál, azaz nagy elektronegativitású atommal a foszfánligandum elektrondonor képessége csökkenthető, miközben térigénye közel változatlan.

A Koopmans-elv mellett a Kohn–Sham pályae energiákat is felhasználtuk a spektrumok hozzárendelésében. Ennek elméleti háttérét csak nemrég írták le az irodalomban<sup>9</sup>, és átmenetifém-komplexekre még nem alkalmazták. A közönséges kvantumkémiai programcsomagokban is megtalálható funkcionálok használva, az első számolt pályae energiát a kísérleti ionizációs energiához eltolva a többi számított pályae energia is meglepően jó egyezést mutat a kísérleti ionizációs energiákkal, így ezek a viszonylag olcsó számítások jól használhatóak fémorganikus vegyületek fotoelektron-spektrumának értelmezéséhez<sup>10</sup>.

TPEPICO-vizsgálatokat is végeztünk a  $\text{Co}(\text{CO})_3\text{NO}$ -ra és egyes foszfánszármazékaira.<sup>8</sup> Az alapvegyület szülőionja ( $\text{Co}(\text{CO})_3\text{NO}^+$ ) az első két disszociációs lépésben karbonilcsoportot veszít, majd a harmadik lépésben a  $\text{CoCONO}^+$  ion párhuzamosan karbonilt, illetve nitrozilt is veszíthet. Érdekes módon a karbonilvesztés aktiválási energiája itt is kisebb, mint a nitrozilvesztésé, pedig a hagyományos, nagyobb ionizáló energiát használó EI tömegspektrumban főképp a  $\text{CoCO}^+$  a fő fragmens. A TPEPICO spektrométer fotonenergia-tartománya három ligandum eltávolítását teszi lehetővé, ám az így előállt  $\text{CoCO}^+$  képződéshője már ismert volt, így a folyamatban szereplő ionok, valamint a semleges komplex képződéshőjét is meg tudtuk határozni.

A foszfán-szubsztituált származékok a TPEPICO spektrométer energiatarományán belül először a két karbonil-, majd a nitrozil-ligandumot veszítik el. Az így keletkező  $\text{CoPR}_3^+$ -ionok képződéshője azonban nem volt

ismert, így együttműködés keretében Peter Armentrout kutatócsoportja küszöb-ütközésindukált disszociációs (TCID) mérésekkel meghatározta a  $\text{Co-PR}_3^+$  kötési energiákat; ebből kiindulva a semleges komplexek képződéshőjét is ki tudtuk számítani. A  $\text{Co}(\text{CO})_3\text{NO}$  képződéshője segítségével pedig meghatároztuk karbonil $\rightarrow$ foszfán szubsztitúciós entalpiákat is.

### Szénmonoxid-analóg, nem stabilis molekulák mint ligandumok: kalkokarbonil komplexek<sup>11</sup>

A szén-monoxiddal ellentétben, mely rendkívül stabilis molekula, a CS és a CSe önmagában nem stabilis. Stabilizálható azonban fémorganikus komplexekben, ahol a karbonilhoz hasonlóan viselkedik, a pontos elektron-szerkezeti és különösen az energetikai adatok azonban hiányosak. Valójában arra sincs egyértelmű válasz, hogy a fém-kalkokarbonil kötési energia hogy viszonyul a fém-karbonil kötési energiához; erre vonatkozóan csak közvetett adatok vannak az irodalomban. Elsőként az önmagában már vizsgált  $\text{CpMn}(\text{CO})_3$  egyszerűen szubsztituált tio- és szelenokarbonil származékát állítottuk elő, majd elektronszerkezetüket fotoelektron-spektroszkópiával vizsgáltuk.

Az így nyert eredményekből megállapíthatjuk, hogy a kalkokarbonil ligandumok  $\pi$ -akceptor szempontból a CO-ot jól helyettesítik, a szubsztitúció hatására a  $\text{Mn}_d\text{-CX}_{\pi^*}$  pályák nem destabilizálódnak és nem is stabilizálódnak. Bebizonyosodott, hogy a karbonil ligandummal szemben a tiokarbonil és szelenokarbonil  $\pi$ -donor ligandumnak is mondható. Míg a CO  $\pi$ -pályája a komplexben is a ligandumon lokalizálva található, addig a CS és CSe  $\pi$ -pályájának átfedése a központi fématom pályáival nem hanyagolható el. A CO, CS, CSe sorban a  $\sigma$ -donor jelleg némileg erősödik, mivel szubsztitúció hatására a  $\text{Mn}_d\text{-CX}_{\sigma^*}$  pályák destabilizálódnak.

### Fémorganikus asszociátumok és szervesetlen molekulák intermolekuláris komplexei

A fotoelektron-spektroszkópia legnagyobb érdeklődésre számot tartó területei közé tartozik a fémes, kovalens vagy ionos klaszterek ionizációs energiáinak és elektron-szerkezetének, valamint az erősebb másodlagos kötéssel összetartott (pl. Lewis-típusú vagy erős hidrogénkötésű) molekulakomplexek tanulmányozása<sup>12</sup>. Ennek keretében foglalkoztunk olyan elektronhiányos fémorganikus rendszerekkel, amelyek elpárologtatásakor – nem túl magas hőmérsékleten – asszociátumok, klaszterek spontán képződnek, így nem igényelnek speciális mintabeeresztési technikát (pl. szuperszonikus fűvóka vagy lézeres elpárologtatás). Ezek a rendszerek az alkallítiumok (EtLi, n-PrLi, i-PrLi, n-BuLi, s-BuLi, i-BuLi, t-BuLi)<sup>13</sup>, valamint a trialkilaluminiumok ( $\text{AlMe}_3$ ,  $\text{AlEt}_3$ ), illetve a dialkialánok ( $\text{AlMe}_2\text{H}$ ,  $\text{AlEt}_2\text{H}$ )<sup>14</sup>.

Vizsgáltuk az asszociációs fok, valamint a szubsztituensek elektronszerkezetének hatását az ionizációs energiákra, továbbá a dialkialán és a trialkilaluminium vegyületek esetében a színképek hőmérsékletfüggését. A színképek értelmezésének érdekében Hartree-Fock/

Koopmans<sup>15</sup>, OVGF (Outer Valence Green's Function)<sup>16</sup> és EOM-CCSD (equation-of-motion coupled cluster)<sup>17, 18</sup> kvantumkémiai számításokat hajtottunk végre. A mérési és a számítási eredmények alapján a következő fontosabb megállapításokat tettük: *i*) Az első ionizációs energia az alkallítium klaszterekhez hasonlóan a trialkilaluminium és a dialkialán vegyületek esetében is csak kis mértékben függ az asszociáció mértékétől. Az általunk vizsgált esetekben az első ionizációs energia változása az asszociációs fokkal nem haladta meg a 0,1–0,2 eV-ot. *ii*) Ezzel szemben mind az alkallítium klaszterek, mind a trialkilaluminium és a dialkialán vegyületek fotoelektron-színképében észleltünk olyan sávokat, amelyek az asszociációs fokra jellemzőek. *iii*) Ezek a sávok, illetve a relatív ionizációs energiák már az alacsony elméleti szintet képviselő Hartree-Fock/Koopmans közelítéssel is előre jelezhetőek voltak, míg a pontosabb OVGF és EOM-CCSD módszerekkel történt számítások az ionizációs energiák abszolút értékét is jól becsülték. 6-31G\*\* bázist használva az utóbbi módszerek átlagos hibája 0,2 eV körül van, csak kivételes esetben haladja meg a 0,4 eV-ot. *iv*) A trimetilaluminium monomer és dimer első ionizációs energiájának különbségére sűrűségfüggő módszerek segítségével adott, az irodalomból elérhető becslés viszont jelentősen eltér az általunk kísérletileg meghatározott értéktől. Ez az eltérés a sűrűségfüggő módszerek gyenge teljesítőképességét sugallja gyengén összetartott klaszterek relatív ionizációs energiáinak becslésére. *v*) Az asszociációs fokkal ellentétben – és a várakozásoknak megfelelően – az alkilszubsztituens jelentős befolyással van az első ionizációs energiára. *vi*) Mind az alkallítium klaszterek, mind a trialkilaluminium és a dialkialán vegyületek esetében széles sávokat észleltünk a fotoelektron-színképekben. A széles sávok a vegyületek ionizációjakor bekövetkező nagymértékű geometriaváltozással magyarázhatók. A nagymértékű geometriaváltozás pedig a semleges és az ionos molekula kötéserősségeinek különbségére, valamint szimmetrikus klaszterek esetében a molekulaion Jahn-Teller torzulására vezethető vissza.

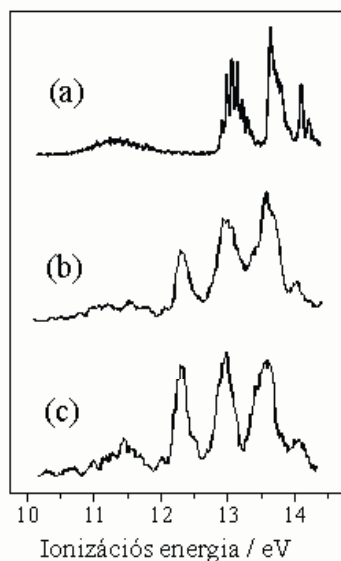
Az elektronhiányos fémorganikus klaszterekkel kapcsolatos tanulmányaink kibővítése folyamatban van. Jelenleg vegyes alkallítium-alkilaluminium, valamint dialkial-galliumhidrid klasztereket vizsgálunk.

Molekulakomplexek tanulmányozására fotoelektron-spektrométerünkhöz impulzus üzemi szuperszonikus fűvóka mintabeeresztő-rendszert alakítottunk ki egy Bosch típusú porlasztóból, melyet házi építésű (ATOMKI) elektronika vezérel. A szuperszonikus fűvóka-hoz tartozik egy pozicionáló-, valamint egy gázelőkeverő-rendszer gázminták, és egy buborékoltató illékony folyadékminták vizsgálatához. A meglévő rendszer mellett egy General Valve típusú fűvóka üzemi állítása is folyamatban van, amelyet kevésbé illékony folyadékok és szilárd minták beeresztésére is alkalmassá szándékozunk tenni. Ebben az összefoglalóban a gyenge kovalens kötéssel összetartott  $\text{N}_2\text{O}_4$  (azaz  $\text{NO}_2$  dimer)<sup>19</sup> és  $\text{CO}_2$  klaszterek<sup>20</sup> vizsgálatát mutatjuk be.

A  $\text{N}_2\text{O}_4$  fotoelektron-színképének felvétele hagyományos direkt mintabeeresztő-rendszert alkalmazva nem lehetséges, mivel így a nagyvákuumba érkező  $\text{N}_2\text{O}_4$  molekulák teljes mértékben  $\text{NO}_2$ -dá bomlanak. A 70-es évek végén több

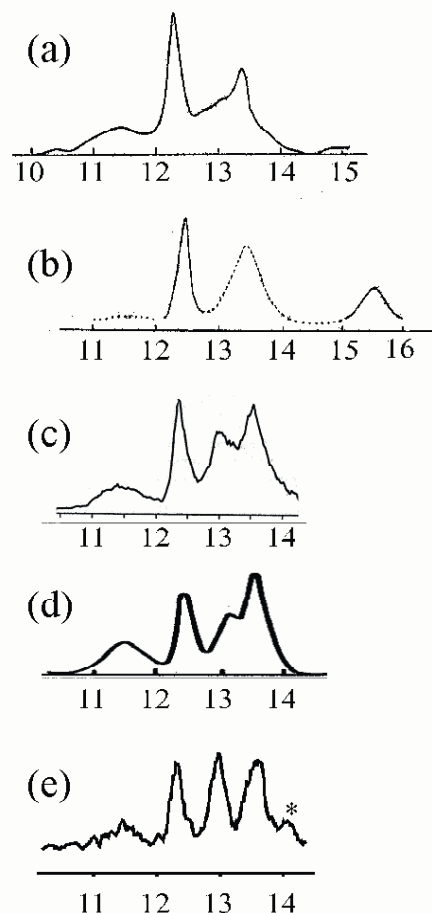
csoport is felvette az  $N_2O_4$  fotoelektron-színképét. Ezekben a kísérletekben vagy (kb.  $-60\text{ }^\circ\text{C}$ -ra) hűtötték a mintatartó- és mintabeeresztő rendszert<sup>21, 22</sup>, vagy – viszonylag kisebb hűtési határfokú – folytonos üzemmódu szuperszonikus fúvóka technikát<sup>22, 23, 24, 25</sup> alkalmazták. Ezekkel a módszerekkel az  $NO_2/N_2O_4$  keverék színképét sikerült felvenniük, a tiszta  $N_2O_4$  színképét az  $NO_2/N_2O_4$  keverékről készült színképből a tiszta  $NO_2$  színképének levonásával állították elő. Az itt bemutatott két színkép (2.b és c ábra) nemcsak az általunk épített impulzus üzemmódu fúvókával felvett első két spektrum, de egyben az első ilyen technikával felvett  $N_2O_4$  fotoelektron-színkép is.

A 2. ábrán látható három színkép három különböző módon készült az  $NO_2/N_2O_4$  gázkeverékről. Az elsőnél (2.a ábra) hagyományos gázcellás mintabeeresztést alkalmaztunk, az utolsó kettőnél (2.b és 2.c ábrák) pedig impulzus üzemmódu szuperszonikus fúvóka technikát. Az utóbbi kettőnél az  $NO_2$ -t tisztán, vívógáz nélkül eresztettük be, közel 1 bar nyomásról.\* A két felvétel között a különbség az, hogy míg a (b) kísérletben a detektálás folytonos volt, addig a (c) kísérletben a detektorjelet kapuztuk arra az időtartamra, amelyenél a fúvókából érkező molekulák koncentrációja közel azonos volt, azaz az impulzus közepére. A (b) és a (c) színképben jól látszik az  $N_2O_4$ -hez rendelhető sáv 12,31 eV-nál, míg az (a) színképből ez teljesen hiányzik. Az is szembevetendő, hogy a (c) színkép sávjai keskenyebbek, mint a (b) színkép sávjai. Ez több tényezőnek is köszönhető: egyrészt annak, hogy (i) ennél a mérésnél az impulzusok elején és végén levő kevésbé „lehült” molekulákat kizártuk a mérésből; másrészt annak, hogy (ii) szintén nem mérünk akkor, amikor az impulzus után a szétterjedő molekulák jobban szórják az elektronokat; (iii) végül nem járul hozzá a kiszélesedéshez az impulzus üzemmódu miatt fellépő periodikus nyomásingadozás sem. (A (b) és (c) színkép sávjainak intenzitása közötti kis különbség a színkép felvételekor bekövetkezett kis mértékű – nem periodikus – nyomásingadozásnak a következménye.)



2. Ábra. Az  $NO_2/N_2O_4$  rendszer fotoelektron-színképe (a) hagyományos gázcellás, (b) és (c) szuperszonikus fúvókás mintabeeresztést alkalmazva; (a) és (b) folytonos, (c) kapuzott detektálással; az  $Ar\ 2P_{3/2}$  vonalára adott (a) kb. 20 meV-os, (b) és (c) kb. 100 meV-os felbontással.

\*Megfelel az  $NO_2/N_2O_4$  rendszer szobahőmérsékletéhez tartozó tenziójának.



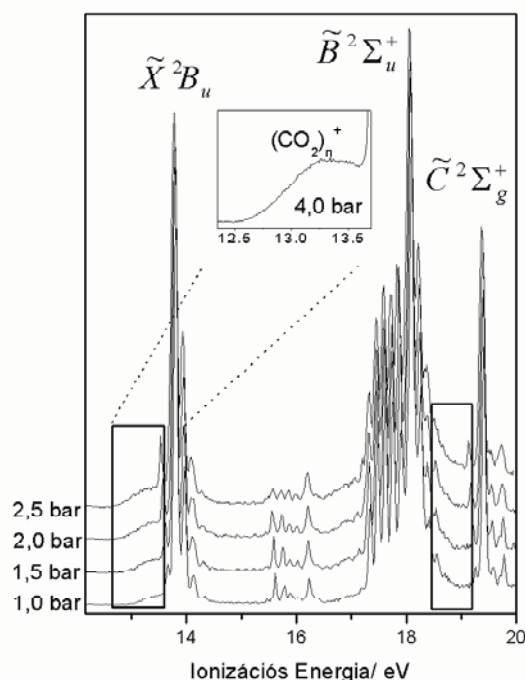
3. Ábra. Az  $N_2O_4$  fotoelektron-színképe: a (a) 23., (b) 21., (c) 22. és (d) 24. referenciából, valamint (e) saját vizsgálatok.

Az általunk felvett színképet az irodalomból ismert más – az  $NO_2/N_2O_4$  keverék színképéből az  $NO_2$  színkép levonásával készült – színképekkel összevetve (3. ábra) látható, hogy az általunk felvett színkép tisztán, de legalábbis nagy arányban  $N_2O_4$ -et tartalmaz. Az  $NO_2$  esetleg a színkép 13,0 eV és 13,5 eV-nál látható sávjaihoz járulhat hozzá, és egyelőre bizonytalan, hogy a 14,0 eV-nál (a 3.e ábrán csillaggal jelölve) észlelt sáv valójában az  $NO_2$  felbontatlan\*\* sávja-e, vagy az  $N_2O_4$  eddig nem észlelt kis intenzitású sávja.

A  $(CO_2)_n$  klaszterek vizsgálata nemcsak elméleti szempontból érdekes összefüggésekre deríthet fényt, de hasznos lehet azért is, mert az ionos  $(CO_2)_n^+$  klaszterek szerepet játszanak a Föld, a Mars és a Vénusz atmoszférájának kémiájában,<sup>25</sup> valamint megfigyelték ezeket a specieszeket – a preparatív kémiában is egyre fontosabb szerepet játszó – szuperkritikus  $CO_2$  radiolízise során is<sup>26, 27</sup>. A  $(CO_2)_2$  dimer ionizációs, valamint stabilizációs energiáját először tömegspektrometriai módszerekkel vizsgálták<sup>25, 28, 29, 30</sup>. Ezeket az eredményeket egészítette ki Mitsuke és munkatársainak PEPICO kísérlete<sup>31</sup>. Ebben a munkában nemcsak a dimer ( $\bar{X}^2B_g$  állapothoz tartozó) első ionizációs energiáját sikerült pontosítani, hanem a dimer – a  $CO_2$  degenerált alapállapotából ( $\bar{X}^1A_g$ ) levezethető – négy első állapotához tartozó ionizációs energiáját ( $\bar{X}^2B_g$ :  $13,53 \pm 0,03$  eV,  $\bar{A}^2B_g$  és  $\bar{B}^2A_g$ :  $13,610,03$  eV,  $\bar{C}^2A_g$ :  $13,71$  eV) is megadták. A közelmúltban szintén egy japán

\*\*A szuperszonikus fúvókával végzett kísérleteknél a jobb jel/zaj viszony érdekében viszonylag kis műszerfelbontással dolgoztunk.

csoport vizsgálta a  $\text{CO}_2$  klasztereket Penning ionizációs elektron-spektruskópiával<sup>32</sup>, akik ugyan a szinkép széles tartományát felvették, de magasabban fekvő (pl. a  $\text{CO}_2^+$  monomer  $\tilde{A}^2\Pi_u$ ,  $\tilde{B}^2\Sigma_u^+$  és  $\tilde{C}^2\Sigma_g^+$  állapotából levezethető) ionállapotokat nem sikerült kimérniük. Ezt azzal magyarázták, hogy a Penning ionizáció során először gerjesztett állapotba kerül a semleges klaszter, majd autoionizációs folyamatban képződik a klaszterion. Ez a folyamat pedig szelektíven csak a klaszterion – a  $\text{CO}_2^+$  monomer alapállapotából levezethető – legalacsonyabban fekvő négy állapotához vezet. A klaszter magasabban fekvő ionállapotainak megfigyelése különösen érdekes lenne, mivel a gázfázisú monomer  $\text{CO}_2$  és a szilárd  $\text{CO}_2$  fotoelektron-spektruma között nemcsak a kisenergiájú (13–15 eV) régióban mutatkozik különbség, de jellemzően eltérő a  $\text{CO}_2^+$   $\tilde{B}^2\Sigma_u^+$  és  $\tilde{C}^2\Sigma_g^+$  sávja közötti régió (~ 19 eV) is. Mivel a klaszter a gázfázisú monomer és a szilárd  $\text{CO}_2$  közötti átmenetet képviseli, ezért – amennyiben az adott ionállapotok nem disszociatív állapotok – a klaszter fotoelektron-spektrumának is átmenetet kell mutatni a gáz és a szilárdfázisban felvett szinkép között.



**4. Ábra.** A  $\text{CO}_2$  szupersonikus fúvókával, különböző beeresztési nyomásokon felvett He(I) fotoelektron-spektruma. Azokat a spektrumrészleteket, ahol klaszterképződés miatt változás figyelhető meg keretvonalakkal jelöltük. A kiemelt (4,0 bar beeresztési nyomáson felvett) spektrumrészleten a klaszterek legalacsonyabb ionizációs energiájánál jelentkező sávjai figyelhetők meg.

A 4. ábrán a  $\text{CO}_2$  szupersonikus fúvóka mintabeeresztéssel, különböző háttérnyomásánál felvett fotoelektron-spektrumát mutatjuk be. A háttérnyomás növelésével a klaszter/monomer arányának növekedése, valamint a nagyobb klaszterek képződése várható. Ez jól követhető a klaszterek kisenergiájú – korábban más technikákkal megfigyelt – sávjának (12,5 és 13,8 eV között) változásán. A szinképek további érdekessége, hogy a  $\text{CO}_2^+$   $\tilde{C}^2\Sigma_g^+$  állapotához tartozó sávnál kisebb energiáknál is megjelenik egy újabb, korábban még nem észlelt sáv. Ez nagy valószínűséggel a klaszterek

– a  $\text{CO}_2^+$  monomer  $\tilde{C}^2\Sigma_g^+$  állapotból levezethető – magasabb energiájú állapotaihoz tartoznak. A megfigyelt sáv átmenetet mutat a gázfázisú és a szilárd  $\text{CO}_2$  megfelelő sávjai között.

A gyenge kötésű molekulakomplexek vizsgálatát jelenleg más szeretlen rendszerekre, pl. Lewis-kötésű komplexekre terjesztjük ki.

## Köszönetnyilvánítás

A közleményben bemutatott kutatások OTKA támogatással készültek (szerződés szám: OTKA T 032489).

## Hivatkozások

- Rabalais, J. W. *Principles of Ultraviolet Photoelectron Spectroscopy*, John Wiley & Sons: New York, **1977**.
- Browning, R. *In Comprehensive Analytical Chemistry*; Svehla, G., Ed.; Elsevier: Amsterdam, **1979**; pp 1–88.
- Baer, T.; Booze, J.; Weitzel, K.-M. *In Vacuum Ultraviolet Photoionization and Photodissociation of Molecules and Clusters*, World Scientific, **1991**, pp 259–296.
- Levy, D. H. *Science* **1981**, *214*, 263.
- Sztáray, B.; Szepes, L.; Baer, T. *J. Phys. Chem. A* **2003**, *107*, 9486–9490.
- Sztáray, B. and Baer, T. *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 9219–9226.
- Gengeliczki, Zs.; Bodi, A.; Sztáray, B. *J. Phys. Chem. A* **2004**, *108*, 9957–9961.
- Gengeliczki, Zs.; Sztáray, B.; Baer, T.; Icceman, C.; Armentrout, P. B. *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 9393.
- Chong, D. P.; Gritsenko, O. V.; Baerends, E. J. *J. Chem. Phys.* **2002**, *116*, 1760.
- Gengeliczki, Zs.; Sztáray, B. to be published
- Pongor, Cs. I.; Szepes, L.; Sztáray, B. to be published
- Ng C. Y. (Ed.) *Vacuum Ultraviolet Photoionization and Photodissociation of Molecules and Clusters*, World Scientific, 1991.
- Tarczay, G.; Vass, G.; Magyarfalvi, G.; Szepes, L. *Organometallics* **2000**, *19*, 3925.
- Vass, G.; Tarczay, G.; Magyarfalvi, G.; Bodi, A.; Szepes, L. *Organometallics* **2002**, *21*, 2751.
- Koopmans, T. *Physica* **1934**, *1*, 104.
- Ortiz, J. V. *J. Chem. Phys.* **1988**, *89*, 6348.
- Nooijen, M. Snijders, J. G. *Int. J. Quantum Chem.* **1992**, *S26*, 55.
- Stanton, J. F. and Gauss, J. *J. Chem. Phys.* **1994**, *101*, 8938.
- Tarczay, G. PhD értekezés, ELTE TTK, 2001.
- Csonka, I. P.; Vass, G.; Bódi, A.; Tarczay, G.; Szepes, L. nem publikált eredmények, **2004**.
- Yamazaki, T.; Kimura, K. *Chem. Phys. Lett.* **1976**, *43*, 502.
- Forst, D. C.; McDowell, C. A.; Westwood, N. P. C. *J. Electron Spectrosc.* **1977**, *10*, 293.
- Ames, D. L.; Turner, W. D. *Proc. Roy. Soc. Lond. A.* **1976**, *348*, 175.
- Nomoto, K.; Achiba, Y.; Kimura, K. *Chem. Phys. Lett.* **1979**, *63*, 277.
- Meot-Ner (Mautner), M.; Field, F. H. *J. Chem. Phys.* **1977**, *66*, 4527.
- Shkrob, I. A.; Sauer Jr. M.C.; Jonah C. D.; Takahashi K. *J. Phys. Chem. A* **2002**, *106*, 11855.
- Shkrob, I. A. *J. Phys. Chem. A* **2002**, *106*, 11871.
- Jones, G. G.; Taylor, J. W. *J. Chem. Phys.* **1978**, *68*, 4527.
- Linn, S.H.; Ng, C. Y. *J. Chem. Phys.* **1981**, *75*, 4921.
- Illes, A.J. *J. Phys. Chem.* **1988**, *92*, 2889.
- Mitsuke, K.; Ohno, K.; Kato, S. *J. Phys. Chem.* **1990**, *94*, 2313.

32. Maruyama, R.; Tanaka, H.; Yamakita, Y.; Misaizu, F.; Ohno, K. *Chem. Phys. Lett.* **2000**, 327, 104.
33. Campbell, M. J.; Liesegang, J.; Riley, J. D.; Jenkin, J. G. *J. Phys. C: Solid State Phys.* **1982**, 15, 2549.

### Investigation of Organometallic Compounds and Molecular Complexes by Photoionization Methods

UV photoelectron spectroscopic (UPS) as well as photoelectron-photoion coincidence (PEPICO) spectroscopic studies on organometallics are described and discussed. The presented examples involve the energetic and electronic aspects of metal–ligand interaction in  $\text{CpCo}(\text{CO})_2$ ,  $\text{LCo}(\text{CO})_2\text{NO}$  (L= phosphanes), and  $\text{CpMn}(\text{CO})_2\text{L}$  (L = CS, CSe). The UPS of organolithium, and organoaluminum associates as well as that of intermolecular complexes of  $\text{NO}_2$  and  $\text{CO}_2$  is also surveyed. In the case of  $\text{CpCo}(\text{CO})_2$ , 16-electron molecule  $\text{CpCoCO}$  was prepared by pyrolysis UPS and adiabatic as well as vertical ionization energies

were determined. By using a thermodynamic cycle, which included the appearance energy of  $\text{CpCoCO}^+$ , the dissociation energy of  $\text{CpCoCO-CO}$  was obtained to be  $1.91 \pm 0.05$  eV. Systematic UPS study of the series  $\text{PR}_3\text{Co}(\text{CO})_2\text{NO}$  provided detailed information concerning the electron-donor/acceptor properties of phosphane and phosphite ligands. Furthermore, by combining TPEPICO and TCID results, heats of formation and carbonyl→phosphane substitution enthalpies were determined for the latter group of compounds. The UPS investigation of  $\text{CpMn}(\text{CO})_2\text{L}$  molecules (L = CS, CSe) revealed that in addition to the increased  $\sigma$ -donor ability of CS and CSe, also their  $\pi$ -donor properties should be taken into consideration. The He(I) photoelectron spectroscopy of alkyllithium clusters showed two distinct types of spectra explained by the different degree of association as determined by the steric demand of the alkyl substituent. By the temperature dependent UPS measurement of organoaluminum oligomers the spectra of pure monomers, dimers, and trimers (in some cases) have been obtained. By combining the supersonic jet technique with photoelectron spectrometer we were able to produce and investigate – in some detail – the electronic structure of  $\text{N}_2\text{O}_4^+$  and  $(\text{CO}_2)_n^+$  clusters.