

低次元ランタノイド有機金属クラスターの電子構造と幾何構造の実験的評価

(慶大理工¹, JST-CREST²)○細谷 夏樹¹, 竹上 竜太¹, 矢田 啓蔵¹, 三井 正明¹, 藪下 聡¹, 中嶋 敦^{1,2}

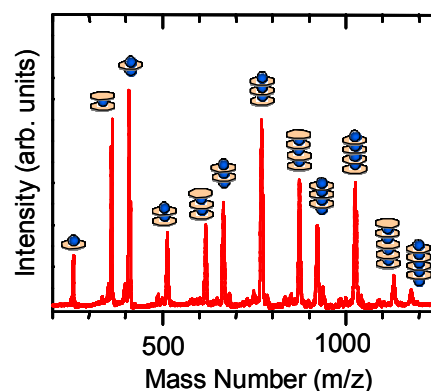
【序】 低次元物質では構造異方性に由来した特異な物性の発現が期待され、ナノサイズにおける低次元化合物の生成およびその物性の評価は、従来の低次元物性にサイズ効果という新たな側面を与える。近年、我々は希土類金属のユウロピウム(Eu)と環状有機配位子であるシクロオクタテトラエン(C₈H₈; COT)から構成される一次元多層サンドイッチ構造の Eu_n(COT)_m クラスターを気相生成し、このクラスターが逐次的な電荷移動反応によってイオン結合性のナノワイヤーを形成することを見出した[1]。この成長過程では各サイズのクラスターは反応中間体として機能し、両末端にラジカルイオンが局在したジラジカル状態であることが必要とされる。そこで本研究では、負イオン光電子分光法と電場偏向法を用いて Eu_n(COT)_m クラスターの電荷分布と幾何構造をサイズごとに評価し、ジラジカル状態にある反応中間体が基底状態として安定に存在していることを明らかにした。

【実験方法】 高真空下でEu金属試料にNd³⁺:YAGレーザーの第2高調波(532 nm)を照射し、生成した金属蒸気にCOT蒸気を混合してヘリウムキャリアガスで冷却して押し流した。生成したEu_n(COT)_mクラスターはArFエキシマーレーザー(193 nm)で光イオン化し、飛行時間型質量分析計(TOF-MS)を用いて検出した。また、負イオン光電子分光法によってクラスターの電子構造をサイズごとに評価し、電場偏向法によって電気双極子モーメント(μ)を測定することで幾何構造と電荷分布を検証した。

【結果と考察】 図1に光イオン化したEu_n(COT)_mクラスターの質量スペクトルを示す。スペクトル上には $m = n+1, n, n-1$ の組成を有する3種類のクラスターの生成が確認され、この傾向からEu_n(COT)_mクラスターはEuとCOTが交互に積層した多層サンドイッチ構造を有していると考えられる。

Eu_n(COT)_mクラスターの成長過程において、各クラスターの末端部位は「電子供与性を有するEu⁺」または「電子受容性を有するCOT⁻」のようなラジカルイオンであることが必要とされる[1]。そこで、負イオン光電子分光法を用いて各種クラスターの電荷分布をサイズごとに評価した。

図2にEu_n(COT)_mクラスターの光電子スペクトルと模式的な電荷分布を示す。まず、両末端がCOTである $m = n+1$ の場合、電子親和力(EA)の値がサイズに関わらず一定であることから、負イオン状態で余剰電子は片末端のCOT⁻に局在化していることがわかる。そして、この条件下で一次元イオン結晶のMadelungエネルギーが最大となる電荷分布は両末端がCOT⁻となるときであり、Eu_n(COT)_{n+1}クラスターは基底状態でジラジカル状態となる。また、金属と配位子の組成比が等しい $m = n$ の場合、Eu²⁺とCOT²⁻が交互に積層した電荷分布が基底(X)状態であり、末端部位がEu⁺/COT⁻の電荷分布は励起(a)状態であることがわかっている[2]。クラスターの成長反応においてa状態が優先的に生成することから、X状態は励起状態から基底状態への緩和過程によって生成したものと考えられる。a状態のEu_n(COT)_nクラスターが異なる2種類のラジカルイオン(Eu⁺, COT⁻)を末端に有することから、1電子過程として妥当なものはEu⁺末端からCOT⁻末端への”分子内”電荷移動である。一方、X状態でのクラスターのサイズ増加は電気双極子ユニット(Eu²⁺-COT²⁻)の一次元配列に相当し、双極子モーメントの

図1. Eu_n(COT)_mクラスターの質量スペクトル

加成性が成り立つ[2]。そのため、 COT^{2-} 末端に局在化した電子は電荷一雙極子間の相互作用によってサイズ増加と共に不安定化され、 $n=3$ から X 状態と a 状態が近接してくる。しかしながら、光電子スペクトルだけではどちらが基底状態か区別することはできない。さらに、両末端が金属の $m=n-1$ の場合、 $m=n+1$ の時と同様に EA の値がサイズに関わらず一定であることから、負イオン状態において余剰電子が末端の Eu^+ に局在化することが考えられ、 $\text{Eu}_n(\text{COT})_{n-1}$ クラスタは両末端の Eu^+ が電子供与性をもった対称な電荷分布をとる。

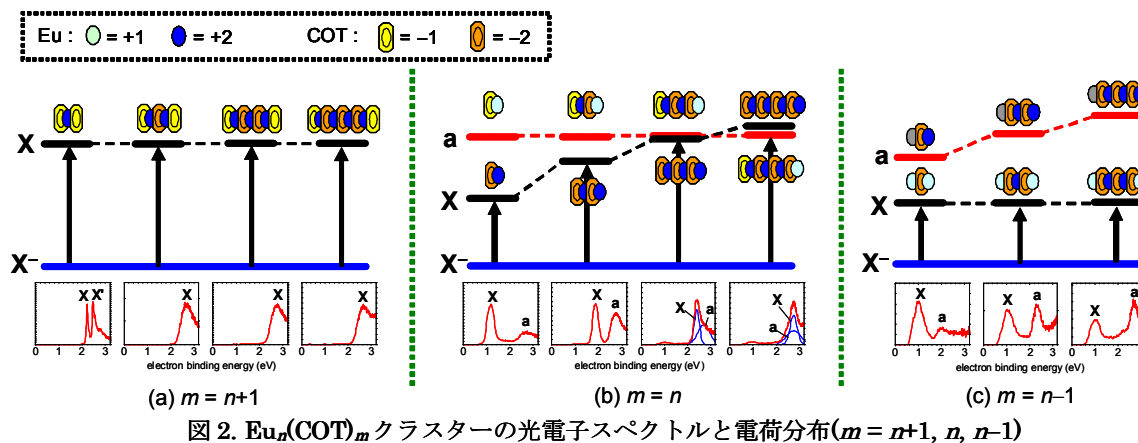


図 2. $\text{Eu}_n(\text{COT})_m$ クラスタの光電子スペクトルと電荷分布 ($m=n+1, n, n-1$)

ここで、中性クラスタの基底状態における電荷分布と幾何構造をより直接的に検証するために電場偏向法による電気双極子モーメントの測定を行なった。図 3 は電場印加の前後における各クラスタの TOF ピークの形状変化を示したものである。 $m=n+1$ および $m=n-1$ では TOF ピークに変化は起こらず、無極性クラスタであることが明らかになった。すなわち、これらのクラスタが基底状態で対称な電荷分布を有したジラジカル種であることを示唆している。一方、 $m=n$ では $n=1\sim 3$ において永久双極子の存在を反映した TOF ピークの広がり観測され、極性クラスタであることが明らかになった。さらに、TOF ピークの広がりを統計的に解析した結果、双極子モーメントの値は $\mu=2.6 \text{ D}$ ($n=1$)、 6.3 D ($n=2$)、 8.0 D ($n=3$) と求まり、多層化に伴う双極子の加成性が観測された。これらの値はクラスタ生成部の温度を変化させても有意な変化を示さなかったことから、 $\text{Eu}_n(\text{COT})_n$ クラスタは $n=1\sim 3$ において X 状態が基底状態であることを表している。一方、 $n=4$ 以降においては測定限界まで電場強度を上げても TOF ピークの広がり観測されなかった ($\mu < \sim 1.5 \text{ D}$)。これは、 $\text{Eu}_n(\text{COT})_n$ クラスタの電荷分布が X 状態から a 状態へ $n=4$ で移行したことを示唆しており、ジラジカル状態が基底状態になったことを表している。

以上の結果より、 $\text{Eu}_n(\text{COT})_m$ クラスタでは末端部位の電子状態がクラスタの化学的安定性を強く支配することが明らかになった。特に、両末端が同種の $m=n+1$ および $m=n-1$ では対称な電荷分布を反映したジラジカル状態をサイズに関わらず保持できる。

しかし、 $m=n$ のような両末端が異種の場合は Eu 末端から COT 末端への分子内電場をもつ極性クラスタが形成される。そして、このような分子内電場は $n>3$ のサイズ領域では更に電荷移動して、ジラジカル状態が、より安定となることがわかった。

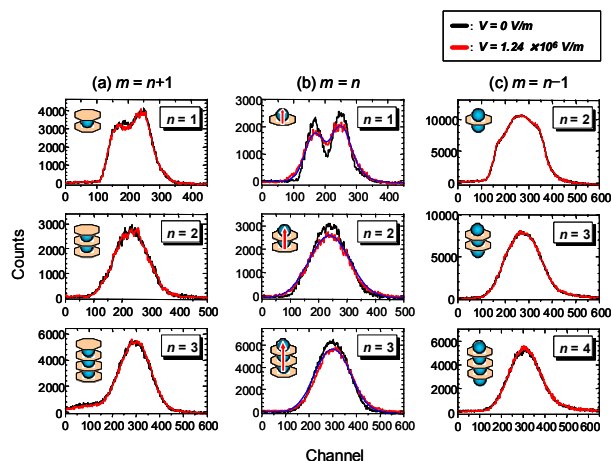


図 3. $\text{Eu}_n(\text{COT})_m$ クラスタの TOF ピーク ($m=n+1, n, n-1$)

[1] N. Hosoya et al., *J. Phys. Chem. A*, **109**, 9 (2005)

[2] R. Takegami et al., *Chem. Phys. Lett.*, **403**, 169 (2005)