

## 負イオン光電子分光法による 遷移金属-ベンゼン有機金属クラスターの電子状態の解明

(慶大理工\*, JST-ERATO\*\*) ○増渕継之助\*, 大井克也\*, 中嶋敦\*\*\*

【序】平面構造を有する有機配位子と遷移金属原子からなる複合クラスターは、有機配位子の $\pi$ 軌道と金属原子の $d$ 軌道による共有結合や、有機配位子の平面と金属による密なイオン結合が形成されることから、サイズ特異的な幾何構造や電磁的性質を発現することが期待されている。実際、バナジウム-ベンゼン有機金属クラスターとユウロピウム-シクロオクタテトラエン有機金属クラスターは、それぞれ共有結合とイオン結合により有機配位子と金属が交互に一次元状に配列した多層サンドイッチクラスターであることがわかっている[1]。また、これらの有機金属クラスターでは、磁気モーメントと分極率が多層化によって加性的に増加するといった、興味深い電子物性が見出されている[2]。

このうち共有結合性のバナジウム-ベンゼン有機金属クラスターでは、バナジウム原子の $d$ 軌道とベンゼン配位子の $\pi$ 軌道によって、サンドイッチ構造内に非局在化した結合性 $d\delta$ 軌道を形成し、多層化によって一次元状の擬似バンド構造を形成することが知られている[3,4]。例えば、バナジウム-ベンゼンクラスターを光イオン化すると、この擬似バンド構造の上端から電子脱離が起こって正イオンになることから、多層化に伴ってバナジウム-ベンゼンクラスターのイオン化エネルギーは大きく低下する[3]。一方、バナジウム-ベンゼンクラスターの負イオンは、1:2組成の $V_1Bz_2$ クラスターの電子親和力が負であるために[5]、多層サンドイッチ構造のクラスター負イオンの生成が困難であると考えられてきた。そこで本研究では、バナジウム-ベンゼンクラスターの負イオンを効率的に生成する方法を確立して光電子スペクトルを測定するとともに、バナジウム-ベンゼンクラスターにおける反結合性 $d\delta^*$ 軌道のサイズ依存性について報告する。

【実験方法】クラスター生成部の模式図を図1に示す。バナジウム金属試料棒に $Nd^{3+}$ :YAGレーザーの第2高調波(10 Hz, 532 nm)をレンズ集光して照射し、試料のプラズマ蒸気を生成させた。反応槽にヘリウムガスで希釈したベンゼン蒸気(0.5-2 atm)をパルスバルブにより導入し、別のパルスバルブから噴出するヘリウムガス(10-50 atm)によってプラズマ蒸気とともに真空中に押し出すことで、バナジウム-ベンゼン有機金属クラスターを生成させた。なお、負イオンクラスターを効率的に生成させるために、電子銃(電子の運動エネルギー: 200-300 eV)を用いて中性クラスターに電子付着し、負イオン化させた。

生成した負イオンクラスターを、飛行時間型質量分析器(TOF-MS)により質量選別し、それぞれの負イオンに $Nd^{3+}$ :YAGレーザーの第3高調波(10 Hz, 355 nm)を照射することで光電子を脱離させた。そして、光電子の運動エネルギーを磁気ボトル型エネルギー分析器によって計測し、各クラスター負イオンの光電子スペクトルを測定した。

【結果と考察】図2に、バナジウム-ベンゼンクラスター負イオンの質量スペクトルを示す。 $V_1Bz_2$ クラスターは電子親和力が負であるために観測されていないものの、様々な負イオン $V_nBz_m^-$ が観測された。中性状態のバナジウム-ベンゼンクラスター $V_nBz_m$ の場合、両端がベンゼン分子であ

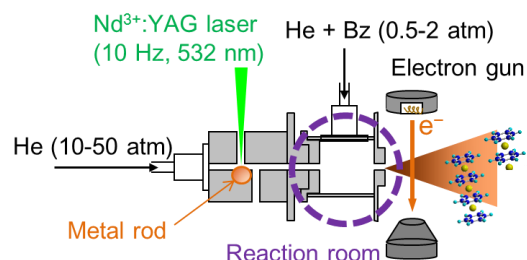


図1. クラスター生成部の模式図。

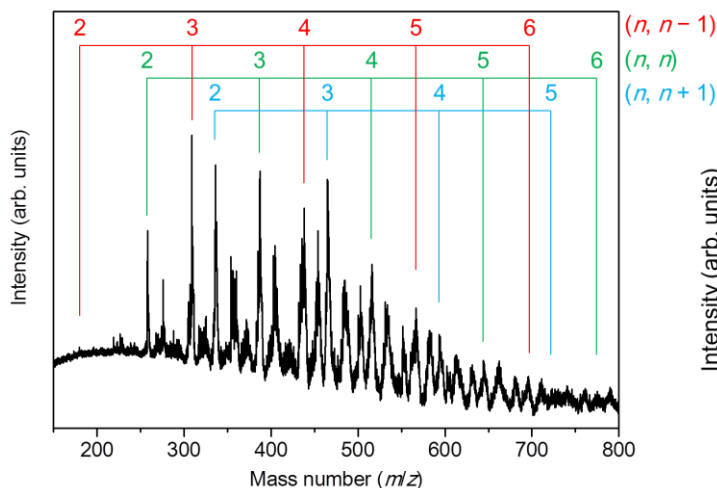


図 2.  $V_nBz_m^-$  の質量スペクトル.

るフルサンドイッチ型  $(n, m) = (n, n + 1)$  の多層サンドイッチクラスター, および両端からベンゼン分子が 1 個, 2 個脱離した  $(n, m) = (n, n), (n, n - 1)$  のクラスターが選択的に生成することが報告されている[1]. この負イオン  $V_nBz_m^-$  の質量スペクトルにおいても, 図中に表記したとおり同様のサイズのクラスターが選択的に生成することがわかった.

図 3 に, バナジウム-ベンゼンクラスターのうち, フルサンドイッチ型である  $V_nBz_{n+1}^-$  を対象に測定した光電子スペクトル ( $n = 2-5$ ) を示す. スペクトルの立ち

上がりから,  $V_2Bz_3, V_3Bz_4, V_4Bz_5, V_5Bz_6$  の電子親和力をそれぞれ 0.3 eV, 1.0 eV, 1.3 eV, 1.3 eV と評価した. なお, 理論計算によれば,  $V_1Bz_2$  の電子親和力は  $-0.3$  eV と見積もられている. このことから,  $V_nBz_{n+1}^- (n \geq 1)$  の電子親和力がクラスターサイズに伴い増加することがわかった.

バナジウム-ベンゼンクラスターでは, 負イオン化において電子の入り得る軌道として, バナジウム原子上に局在化した非結合性  $d\sigma$  軌道と, サンドイッチ構造内に非局在化した結合性  $d\sigma$  軌道の反結合性  $d\delta^*$  軌道がある. イオン化エネルギー測定や理論計算からすでに明らかになっている知見をもとに[3,4], 非結合性  $d\sigma$  軌道と反結合性  $d\delta^*$  軌道のサイズ依存性を考えると図 4 のように描ける. すなわち, 余剰電子は図 4 の反結合性  $d\delta^*$  軌道に収容されてクラスター負イオンが生成され,  $d\delta^*$  軌道の擬似バンド構造の下端が光電子スペクトルの立ち上がりとして観測された結果, 電子親和力にクラスターサイズ依存性が現れたと考えることができる.

#### 【参考文献】

- [1] A. Nakajima and K. Kaya, J. Phys. Chem. A **104**, 176 (2000).
- [2] K. Miyajima, S. Yabushita, M. B. Knickelbein, and A. Nakajima, J. Am. Chem. Soc. **129**, 8473 (2007).
- [3] K. Miyajima, K. Muraoka, M. Hashimoto, T. Yasuike, S. Yabushita, and A. Nakajima, J. Phys. Chem. A **106**, 10777 (2002).
- [4] T. Yasuike and S. Yabushita, J. Phys. Chem. A **103**, 4533 (1999).
- [5] K. Judai, M. Hirano, H. Kawamata, S. Yabushita, A. Nakajima, and K. Kaya, Chem. Phys. Lett. **270**, 23 (1997).

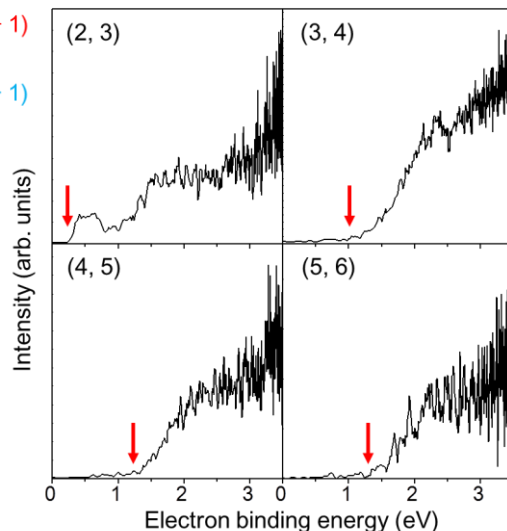


図 3.  $V_nBz_{n+1}^- (n = 2-5)$  の光電子スペクトル. 下向きの矢印はスペクトルの立ち上がりを示している.

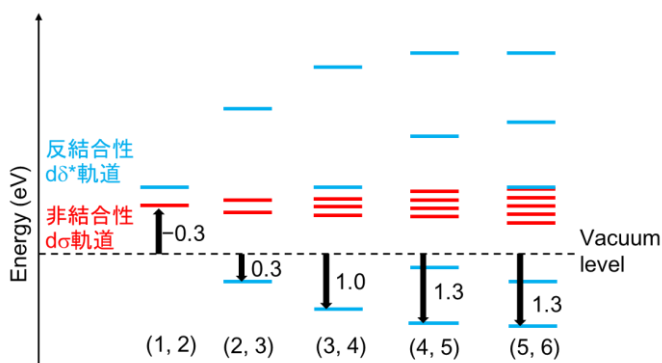


図 4.  $V_nBz_{n+1}^-$  の擬似バンド構造.