

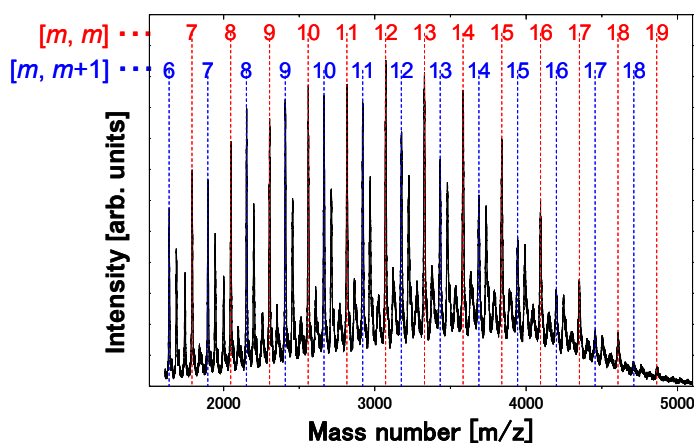
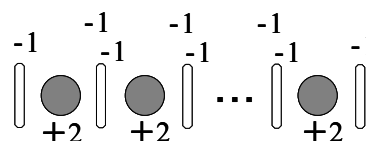
(慶大理工・ANL*) ○細谷 夏樹、鈴木 淳一、Mark B. Knickelbein*、中嶋 敦

【序】 金属原子と有機配位子で孤立ネットワークさせた低次元有機金属クラスターは、構造特異性に起因した新たな機能単位として位置づけることができる。我々は、ランタノイド金属(Ln)原子と1, 3, 5, 7-シクロオクタテトラエン(C₈H₈; COT)からなる一次元多層構造の Ln_m(COT)_{m+1} クラスターに注目し、Ln 原子から COT 分子への電荷移動に基づくイオン結合を介したナノネットワーク構造体の気相生成と電子物性の解明を進めている。¹⁾ 一般に Ln イオンは錯体中で +3 価になりやすく、一方で 8π電子系の COT は -2 価になることで 10π電子系となり安定化する。錯体中で +3 価になる Ln の場合、Ln_m(COT)_{m+1} クラスターは両端で COT が -2 価となって安定化するため多層化は起こりにくい。²⁾ 本研究では [Xe](4f)⁷(6s)² の電子配置をとり、錯体中で +2 価になりやすいユウロピウム原子(Eu)と COT からなる Eu_m(COT)_{m+1} クラスターに注目し、*m* ~ 18 に及ぶ多層化に成功するとともに、負イオン光電子分光法により、多層クラスターの電子構造を解明した。

【実験方法】 気相中において Eu 金属試料棒に Nd³⁺:YAG レーザーの第 2 高調波(532 nm)を照射し、生成したプラズマ状の蒸気を He キャリアガス(押圧: 6 atm)で冷却して押し流し、これに COT 蒸気を混合することで Eu_m(COT)_n クラスター (以降は[m, n]と略記する) を生成した。生成した中性クラスターをイオン化レーザー (ArF エキシマーレーザーまたは波長可変の OPO レーザー) でイオン化し、飛行時間型質量分析器を用いて質量スペクトルを得た。さらに、負イオンクラスターについて磁気ボトル型エネルギー分析器を用いて光電子スペクトルを測定し、Eu_m(COT)_n クラスターの電子状態をサイズごとに観測した。

【結果及び考察】 図 1 に Eu_m(COT)_n クラスターの光イオン化質量スペクトルを示す。スペクトルから、中性状態での *m* ~ 18 にまで及ぶ一次元多層化が確認できる。Eu-COT クラスターでは、Eu の 6s 軌道の 2 電子が COT に電荷移動することによって結合している。多層化過程では、図 2 のように -1 価になっている両端の COT に、Eu 原子からの 1 電子が受容されるために逐次的な多層化が進行するものと考えられる。金属原子と COT 分子との距離は、0.02 nm 程度と見積もられるので、一次元鎖の長さは *m* = 18 において、8 nm 程度に及ぶと考えられる。

これらの多層構造内の電子構造を理解するために、負イオン光電子分光を行った。図 3 に [1, 2] と [2, 3] および [1, 1] と [2, 2] 負イオンクラスターの光電子スペクトルを示す。図中の矢印で示される立ち上がりは、クラスターの断熱電

図1. Eu_m(COT)_n の光イオン化質量スペクトル図2. Eu_m(COT)_{m+1} クラスターの電荷分布

