1Pp088 多層ランタノイド-COT クラスターの気相生成と 負イオン光電子分光による電子状態の解明

(慶大理工・ANL*)○細谷 夏樹、鈴村 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ーシクロオクタテトラエン(CsHs;COT)からなる一次元多層構造のLnm(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、Lnm(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Eum(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 Eum(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 6 s 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. Eum(COT)nの光イオン化質量スペクトル



図 2. Eum(COT)m+1 クラスターの電荷分布

子親和力(AEA)に相当する。

図4にCOT分子のπ軌道の電子 配置を、(a)中性、(b) -1 価負イオ ン、(c)-2価負イオンについて図示 した。COT²⁻では図4(c)のように 10π電子系を満たし平面八員環と なっている。これに対して、中性 や-1価では八員環が非対称化し、 e2u 軌道は b1u 軌道と b2u 軌道とに 分裂して、図4(a)、(b)のような電 子配置をとる。したがって、[1,2] と[2, 3]のような[m, m+1]型では、 COTは図5のような負イオンの電 荷分布をもち、光電子スペクトル 上のAB間のエネルギー差(0.2 eV 程度)は、e2u軌道の分裂幅に対応すると 考えられる。

一方、[1, 1]や[2, 2]のような[*m*, *m*]型 ではAEAの値が[*m*, *m*+1]型より小さい。 図 6 に示したように[*m*, *m*] 型クラスタ 一負イオンでは、COT で完全に挟まれて いない端の Eu 原子が +1 価になってい ると考えられる。したがって、C 及び E

のピークは、Eu 原子からの電子 脱離 (Eu⁺ \rightarrow Eu²⁺) に対応する ものと考えられる。また、D お よびFで示される第2ピークは、 COT 配位子からの電子脱離に 由来すると考えられる。ここで、 C と E の AEA が約 1 eV 異なる のは、クラスターサイズの増加 に伴う電荷の非局在化が寄与し ているものと考えられる。

以上のように、[m, m+1]負イオンではCOT 側から、[m, m]負イオンではEu⁺ 側から電子 が脱離する規則性が明らかになった。このこ とは、Eu と COT とが交互に積層してイオン 結合を形成することを示しており、Eu – COT クラスターでの効率的な多層化を促す 要因であると解釈できる。







図4. 中性および負イオン状態のCOT分子軌道



図 5. Eum(COT)n⁻クラスター負イオンにおけるCOT軌道の電子配置



〔文献〕

- T. Kurikawa, Y. Negishi, F. Hayakawa, S. Nagao, K. Miyajima, A. Nakajima, and K. Kaya, *Eur. Phys. J. D.* 9, 283 (1999)
- T. Kurikawa, Y. Negishi, F. Hayakawa, S. Nagao, K. Miyajima, A. Nakajima, and K. Kaya, J. Am. Chem. Soc. 120, 11766 (1998)