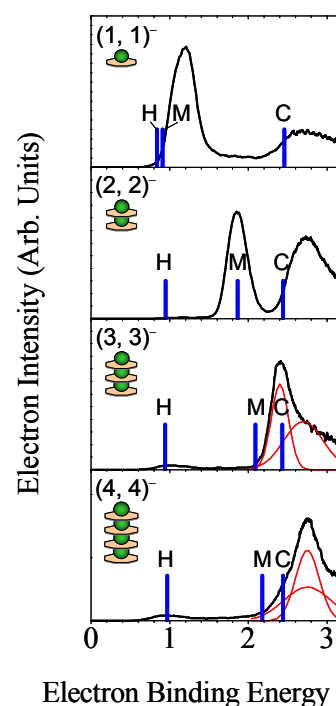


(慶大理工¹・JST-CREST²)○竹上 竜太¹, 細谷 夏樹¹, 鈴木 淳一¹, 中嶋 敦^{1,2}, 藪下 聡¹

【序】 ランタノイド金属(Ln)と環状 8π電子系の 1,3,5,7-シクロオクタテトラエン(C₈H₈;COT)から成る一次元多層サンドイッチクラスターLn-COTはLnからCOTへの電荷移動に基づいたイオン結合性クラスターであり, クラスタサイズに依存した特徴的な光電子スペクトルや磁気特性が報告されている。特にLnとしてユーロピウム(Eu)金属を選んだ場合には, 多層構造が数nmにわたるEu-COTが気相合成されており, その光電子スペクトルに対する理論研究は, Eu-COTクラスターの電子構造に対する知見を得るだけでなく, ナノサイズでのLn-COTの基礎物性を予測する上でも必要不可欠である。図1に示したEu_nCOT_n⁻(以後(n, n)⁻と表記)の光電子スペクトルの特徴をまとめると, (i)第1ピークはサイズ増加と共に高エネルギー側にシフト, (ii)第2ピークはサイズに無関係でピーク位置がほぼ一定, のようになる。本研究では, この特徴的な光電子スペクトルに対してDFT法を用いたスペクトルピークの帰属を行い, 各ピークのサイズ依存性の原因を解明することを目的とする。

【計算方法】 Gaussian98を使用し, B3LYPを汎関数としたDFT法を用いた。COT上にD95を, Eu原子にStuttgart/Koelnグループのbasis setおよびECPを用いた。各負イオンクラスターに対して構造最適化計算を行い, ΔDFT法を用いて垂直電子脱離エネルギー(VDE)を求めた。

【結果及び考察】 各(n, n)⁻の最適構造として異なった形式電荷分布を与える基底状態X⁻及び励起状態A⁻が得られた(図2(a), (b))。また, (1, 1)⁻のHOMO及び2ndHOMOも併せて載せた(図2(c), (d))。この電荷分布と局在化した分子軌道から, このクラスターの結合が強いイオン結合であることが分かる。各クラスターサイズにおけるX⁻とA⁻状態の断熱エネルギー差は約1.4-1.6eVであることと, 各状態のポテンシャル曲面の形状から, X⁻状態が効率的に気相合成されていると考えられるため, まずX⁻状態からの電子脱離チャンネルについて考えた。表1にX⁻状態の原子価軌道エネルギーをまとめた。表中のCOT(i)の記号は, 図2(a)の各クラスターにおいて左から順にi番目のCOTを意味する。表から低エネルギー領域に存在する二つの電子脱離チャンネルとして, (i)図2(a)の左末端Eu⁺の6s軌



Electron Binding Energy (eV)
図1 Eu_nCOT_n⁻の光電子スペクトルと計算結果(M, C, Hピーク)の比較

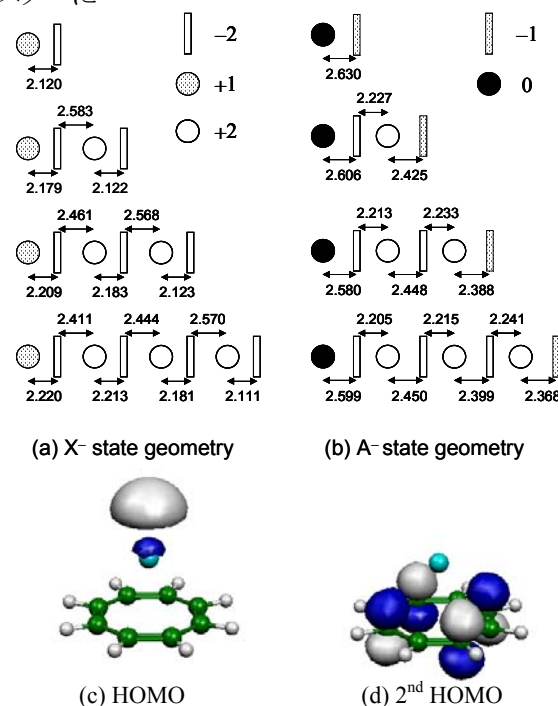


図2 (a), (b)X⁻とA⁻状態の最適構造(Å)及び形式電荷分布。(c), (d)(1, 1)⁻のHOMO及び2ndHOMO

道からの電子脱離 (M ピーク) (ii) 右末端の COT^{2-} 分子の π 軌道からの電子脱離 (C ピーク) が考えられ, ΔDFT 法で各 VDE を計算し実験スペクトルと比較した (図 1)。計算結果は実験値を良く再現しており, 第 1 ピークを M ピークに, 第 2 ピークを C ピークに帰属できる。また, 表 1 で注目したいのは, 各 $(n, n)^-$ の n 個の COT の軌道エネルギーに勾配が存在することである。そのため, 高エネルギー側のスペクトルには, 各 COT (i) に

表 1 X^- 状態の原子価軌道エネルギー (eV)

$(n, n)^-$	6s (Eu^+)	π (COT^{2-})			
		COT (1)	COT (2)	COT (3)	COT (4)
(1, 1) ⁻	-0.92	-2.50	-----	-----	-----
(2, 2) ⁻	-2.00	-4.26	-2.44	-----	-----
(3, 3) ⁻	-2.62	-5.14	-4.07	-2.40	-----
(4, 4) ⁻	-2.97	-5.65	-4.88	-3.98	-2.40

帰属される連なったスペクトルピークが観測される (当日実験結果と併せて発表予定)。

次に, A^- 状態からの電子脱離チャンネルを考えると, 特に低エネルギー側に左末端 Eu の 6s 軌道からの電子脱離 (H ピーク) が考えられ, その計算結果も図 1 中に示す。(1, 1)⁻ では M ピークに H ピークが重なっているが, (2, 2)⁻ 以降では弱い強度ながらも, その存在ははっきり観測されており, その強度こそが A^- 状態の少ない生成量を反映していると考えられる。

以上の結果から, Eu-COT の原子価軌道エネルギーのサイズ依存性に起因して特徴的な光電子スペクトルが得られると理解することができるが, 物理描像をより明確にするために, 以下の点電荷モデルを用いた解析を行った。点電荷モデルでは, 脱離電子が属する Eu 原子もしくは COT 分子以外の分子や原子を図 2 の電荷分布と幾何構造に従っていると考える。例えば M ピークに対する理論解析を行う場合, 左末端 Eu^+ 以外の Eu 原子, COT 分子を点電荷と近似する。その後, その Eu^+ の電子にだけ DFT 法を用いて VDE を計算したり (図 3 中 Point Charge + DFT), Eu^+ 上の脱離電子が周りの点電荷から受ける静電ポテンシャルエネルギーを以下の式を用いて古典的に計算し,

$$V_{\text{Class}} = -\sum_{i=1} \frac{Q_i}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}_i|}$$

V_{Class} の逆符号を VDE と対応させた (図 3 中 $-V_{\text{Class}}$)。ここで, Q_i は各点電荷の大きさ, \mathbf{r}_i , \mathbf{r} はそれぞれ各点電荷と脱離電子の位置ベクトルを表し, \mathbf{r} に関しては HOMO あるいは 2nd HOMO の重心とした。図 3 (左) からこの点電荷モデルを用いて, M ピークのサイズ依存性を定性的に再現できることが分かる。同様の結果は C 及び H ピークに対しても得られ, さらにこの点電荷モデルを用いて上述した COT (i) の軌道エネルギーの勾配も定性的に説明することが可能である。よって, この Eu-COT クラスターの光電子スペクトルの特徴的な振る舞いは, 脱離電子が周りの点電荷から受ける静電ポテンシャルに起因していることが分かり, 例えば M ピークのサイズ依存性は定性的に以下の様に説明できる。各 Eu 原子, COT 分子を点電荷と近似できるため, クラスターのサイズ増加は図 3 (右) の様に, (1, 1)⁻ の右側に一つの双極子モーメントが付くことに対応する。脱離電子を安定化する方向を向いたこの双極子モーメントは, サイズ増加と共に一次元的にかつ同方向に増加するため, VDE を増加させる。すなわち, 各スペクトルのサイズ依存性は, Eu-COT クラスターが強いイオン結合と一次元的な幾何構造を有していることに起因し, 言い換えれば, このようなスペクトルの振る舞いをするからこそその一次元構造の証明になっていると理解できる。

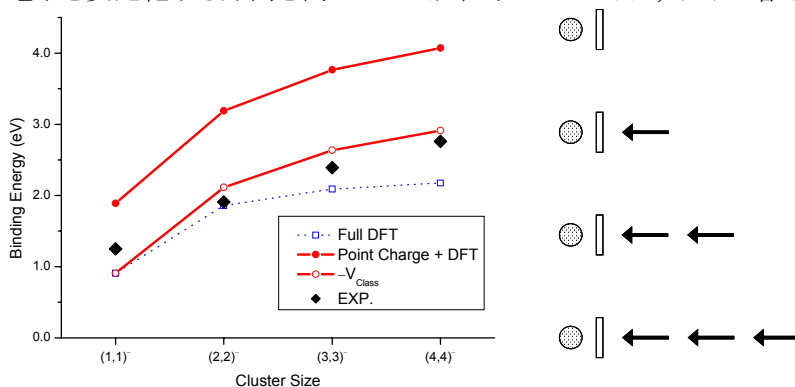


図 3 各計算結果と実験値の比較 (左) と双極子モーメントの増加 (右)