

ランタノイド有機金属ナノワイヤーの生成機構の金属原子依存性

(慶大理工¹, ANL², JST-CREST³) ○矢田啓蔵¹, 細谷夏樹¹, 古瀬駿介¹, 竹上竜太¹,
Mark B. Knickelbein², 藪下聡¹, 三井正明¹, 中嶋敦^{1,3}

【序】フェロセンの発見以来、金属と有機配位子が交互に配列した多層サンドイッチ構造をもつ有機金属化合物は、低次元の異方性に基づく電子の非局在化や電子スピン応答などの新しい機能物性の発現の点から興味深い。中でも、ランタノイド金属 (Ln) と 1,3,5,7-シクロオクタテトラエン (C_8H_8 ; COT) を組み合わせたサンドイッチ錯体は極めてイオン結合性が高く、レーザー蒸発法を用いた多層サンドイッチ錯体の気相生成が報告されている^[1]。その中でもユウロピウム (Eu) やバリウム (Ba) のような 2 価の陽イオンになりやすい金属を用いると金属から配位子への逐次的な電子移動によって 20 層を超えるナノワイヤー化が起こる^[2]。本研究では、Eu-COT クラスターの生成機構をクラスターサイズごとのイオン化エネルギー (IE) と電子親和力 (EA) の値から定量的に解明した。そして 3 価の陽イオンになりやすいホルミウム (Ho) と COT を組み合わせたクラスターを同様に気相生成し、Eu-COT クラスターの生成分布との違いを検討した。さらに、Eu に Ho あるいは Ba を混合して多成分系のナノワイヤーを生成し、クラスター生成分布の金属原子依存性を評価した。

【実験】レーザー蒸発した Ln 原子と COT 蒸気を混合して $Ln_n(COT)_m$ クラスター (以下 (n, m) と略記) を生成した。また、 $Ho_lEu_n(COT)_m$ クラスターおよび $Ba_lEu_n(COT)_m$ クラスター (以下共に (l, n, m) と略記) の生成においては 2 本の金属棒をレーザー蒸発する方法を用いた。生成した中性クラスターは、光イオン化した後に飛行時間型質量分析器で検出し、質量スペクトルを測定した。サイズごとの IE と EA は光イオン化効率曲線と負イオン光電子スペクトルより決定した。

【結果及び考察】図 1 に $Eu_n(COT)_m$ クラスターの質量スペクトルを示す。この図から $(n, n+1)$, (n, n) , $(n, n-1)$ というサンドイッチ組成を示唆する 3 つの系列のクラスターが多く生成し、約 20 層に及ぶ多層化が確認できる。これらのクラスターは極めてイオン結合性が高いため、生成過程では金属原子から COT 分子へ電荷移動反応が起こっていると考えると、図 2 のような逐次的な成長プロセスによって反応が進行していると考えられる。この多層化反応が電荷移動による連続的な“もり打ち機構 (harpoon mechanism)”によるものだとすると、電子供与体の IE および電子受容体の EA の差 (ΔE_0) から電荷移動が起こり得る最大距離 (R_x) を見積もることができる。実験値から ΔE_0 を求めると、いずれの反応プロセスにおいても $\Delta E_0 = 3.5 \sim 4.0$ eV であった。この値から R_x を算出すると約 4 Å であり、クラスターにおける Eu-COT 間の距離は

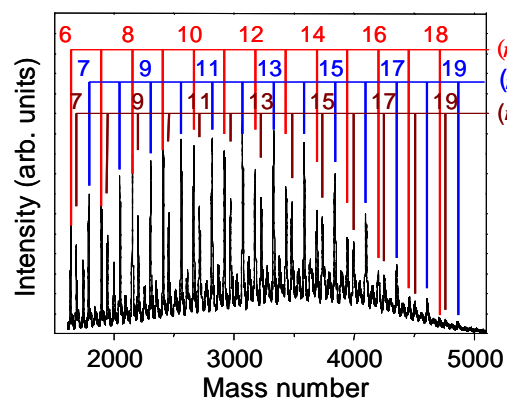


図1 $Eu_n(COT)_m$ クラスターの質量スペクトル
(クラスターソース温度 $T = 56$ K)

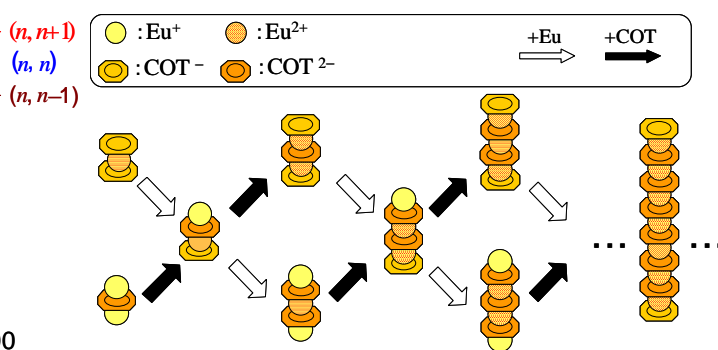


図2 $Eu_n(COT)_m$ クラスターの生成機構

2.0~2.5 Å なので、この結果はクラスター生成過程において比較的長距離まで電子移動反応が起こり得ることを示している。すなわち、この反応過程では、ポテンシャル障壁がほとんど無く多層化が際限なく進行すると考えられる。以上のメカニズムによって、長さが約 10 nm におよぶイオン結合性ナノワイヤーが形成されたと考えられる。

このような多層化が起こるのは Eu が 2 価の陽イオンになりやすいためであることを検証するため、3 価の陽イオンになりやすい Ho を用いて $\text{Ho}_n(\text{COT})_m$ クラスターを気相生成させた (図 3)。その結果、 Ho-COT でもある程度の多層化が起こり、質量スペクトル中では $(n, n+1)$ だけが顕著に観測されることがわかった。+3 価の Ln 原子を COT^{2-} で結合させると、 n が大きくなるにつれて、Ln は +3 価をとれなくなる。とりわけ、 COT 分子よりも Ln 原子の方が多い (n, n) や $(n, n-1)$ では、+3 価をとりにくくなっているため、 COT 分子との反応速度が大きくなると予想される。このため、+3 価の Ln では図 3 のように $(n, n+1)$ が主に観測されたものと考えられ、これらのことを生成機構として書くと図 4 のようになる。

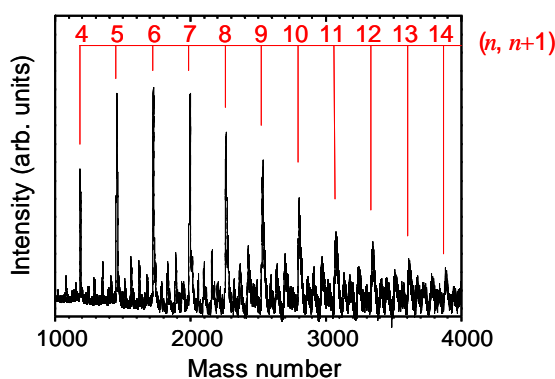


図3 $\text{Ho}_n(\text{COT})_m$ クラスターの質量スペクトル
(クラスターソース温度 $T = 56 \text{ K}$)

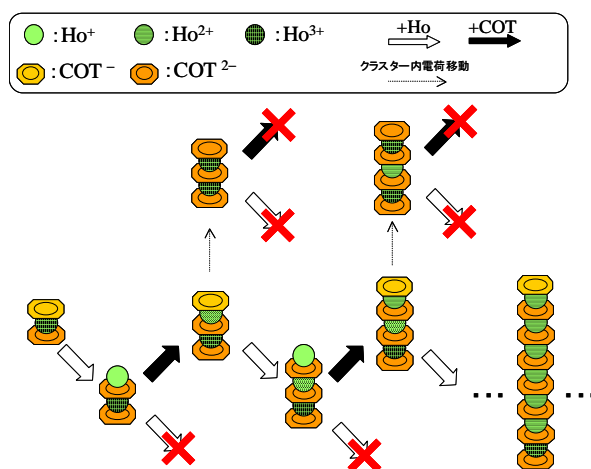


図4 $\text{Ho}_n(\text{COT})_m$ クラスターの生成機構

図 4 の生成機構を検証するため、2 種類の Ln を混ぜて $\text{Ho}_x\text{Eu}_y(\text{COT})_m$ を気相生成すると (図 5(a))、Ho の蒸発量を増やしても Ho の数が 3 個以上のクラスターは生成量が少なかった。これは Ho が反応するとクラスター内電荷移動 (図 4 上向き矢印) が起こり末端の COT が -2 価となり成長反応が停止するためであると考えられる。そのため Eu が反応した時に比べて多層化が進みにくくなると考えられる。

そこで、共に +2 価になりやすい Ba と Eu を用いて $\text{Ba}_x\text{Eu}_y(\text{COT})_m$ を気相生成すると、生成分布は図 5(b) のように二項分布に従い、また、各々の金属の蒸発量の増減に応じて生成分布は偏ったことから、Ba と Eu は反応物として等価とみなせることがわかった。

以上より、生成機構における +2 価、+3 価をとりにくい金属の違いから、 COT 配位子を用いた多層ナノワイヤーを長く成長させるためには +2 価をとりにくい金属を用いるとよいことがわかった。

関連講演：3B05

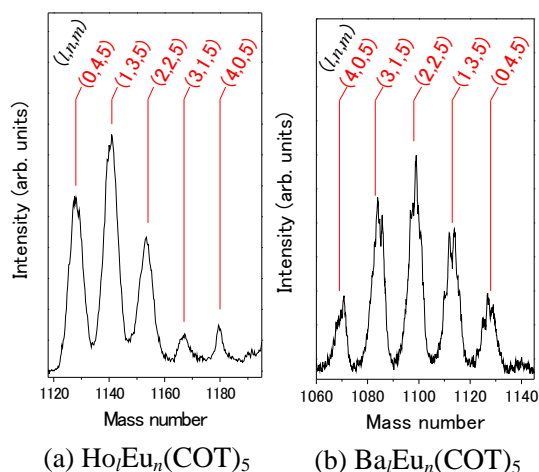


図5 多成分ナノワイヤーの質量スペクトル

[1] T. Kurikawa *et al.*, *J. Am. Chem. Soc.*, **120** (1998) 11766

[2] N. Hosoya *et al.*, *J. Phys. Chem. A*, **119** (2005) 9