

ランタノイドサンドイッチ有機金属クラスターの電子構造

(慶大理工¹, ANL², JST-CREST³) 細谷 夏樹¹, 竹上 竜太¹, 矢田 啓蔵¹, 古瀬 駿介¹, Mark B. Knickelbein², 藪下 聡¹, 三井 正明¹, 中嶋 敦^{1,3}

【序】ランタノイド(Ln)金属は、化合物中で+3 価の陽イオンになりやすく、4f 電子が磁性や発光特性に影響を与えるため、Ln イオンを含む酸化物や合金が永久磁石や発光材料として広く利用されている。さらに、原子の内殻に存在する 4f 電子は核電荷に対する遮蔽効果が小さいため、原子番号の増加にしたがって外殻の電子を引きつける力が増大し、一般に“ランタノイド収縮”と呼ばれるイオン半径の規則的な減少傾向を示す。本研究では、各種 Ln 原子と有機配位子である環状 8 員環の 1, 3, 5, 7-シクロオクタテトラエン(C₈H₈: COT)を組み合わせ、サンドイッチ型有機金属クラスター負イオン[Ln(COT)₂]⁻を気相合成した。さらに、これらのクラスター負イオンの電子構造を光電子分光法によって観測し、Ln イオンの価数やイオン半径の違いによる電子構造の比較をおこなった。

【実験方法】気相中で、Ln 金属試料に Nd³⁺: YAG レーザーの第 2 高調波 (532 nm) を照射し、生成したプラズマ蒸気をヘリウムガス (~5 気圧) で冷却して押し流した。これに COT 蒸気を混合し、生成したクラスター負イオンを飛行時間型質量分析計によって検出した。また、各種クラスター負イオンに対して、負イオン光電子分光法を適用することによって光電子スペクトルを得た。なお、実験に使用した Ln 金属は放射性のプロメチウム(⁶¹Pm)を除いたランタン(⁵⁷La)からルテチウム(⁷¹Lu)までの 13 元素であり、脱離レーザー光の波長には 355、266、213 nm の 3 種類を用いた。

【結果と考察】図 1 に脱離光として 213 nm(5.82 eV)を用いたときの Ln(COT)₂⁻ (Ln = Pr, Sm, Ho, Lu)クラスター負イオンの光電子スペクトルを示す。これら 4 つのスペクトルは、Ln 金属の種類や 4f 電子数に依存せず類似している。この類似性から、Ln(COT)₂⁻ クラスター負イオンはイオン結合性の錯体を形成し、金属イオンが+3 価となって、Ln³⁺(COT₂)₂ のような電荷分布を考えることができる。なお、バンド A および B は配位子である COT からの光電子脱離に対応する[1]。さらに、図 2 は 266 nm の脱離光を用いて得られたバンド A と B の垂直脱離エネルギー(VDE)の差ΔVDE を各 Ln(COT)₂⁻ に対してプロットしたものであり、ΔVDE は Ln 金属の原子番号の増加に伴って大きくなっていく。これは、

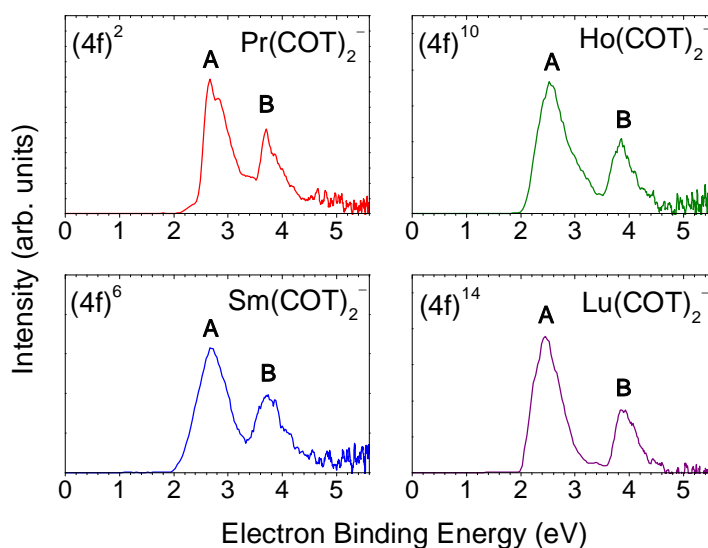


図 1 Ln(COT)₂⁻ クラスターの光電子スペクトル(213 nm)

ランタノイド収縮によるイオン半径の減少から、両端の配位子が接近し、COT間の相互作用を強めていると考えることができる。なお、金属と配位子間の平均距離は2.3 nmと考えられるので、単に2つのCOTが存在するだけではCOT間の距離は2倍の4.6 nmとなってしまう、このような遠距離でのCOT間の相互作用は考えにくい。しかし、中心にLn金属が存在することで、COT²⁻の最高被占軌道(HOMO)がLn原子の外殻に存在する空の5d軌道を介して相互作用を生じ、図3のようなe_{2u}とe_{2g}軌道に分裂する。そして、この軌道エネルギー差がΔVDEに対応する。このような配位子間の相互作用は、クラスタの分子軸方向に対する電気伝導の異方性を期待させ、イオン半径を変えることによって電気伝導度に変化を与えることができると考えられる。

また、図4にはユウロピウム(Eu)を用いた場合の光電子スペクトル(213 nm)を示す。スペクトルの形状は図1と異なり、電子束縛エネルギーが3.5 eVの付近に1本のバンドMが現れている。これは、Ln(COT)₂錯体中でEuイオンの価数が他のLnイオンと異なっていることを示唆する。すなわち、Euは7個の4f電子がフントの規則に従って半閉殻で安定化しているため、+2価の陽イオンとして存在でき、バンドMは内殻の4f軌道からの光電子脱離(Eu²⁺Eu³⁺)に対応すると考えることができる。

実際、4f電子を持たず、+2価の陽イオンであるアルカリ土類金属のバリウム(Ba)を用いたときのBa(COT)₂⁻の光電子スペクトルにはバンドMが観測されなかった[2]。さらに、Eu(COT)₂⁻ではバンドMが比較的低エネルギー領域に存在している。これは、4f電子の脱離が外殻軌道の急激な収縮を引き起こして中性状態に大きな安定化を生み出すため、一般に高エネルギー領域で存在するような4f軌道からの光電子脱離を観測することができたと考えられる。

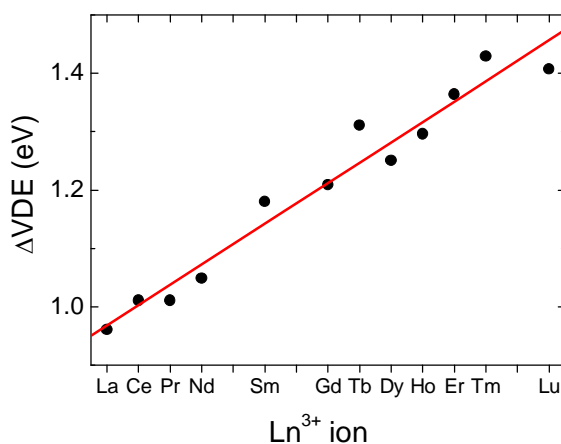


図2 ΔVDEの金属原子依存性

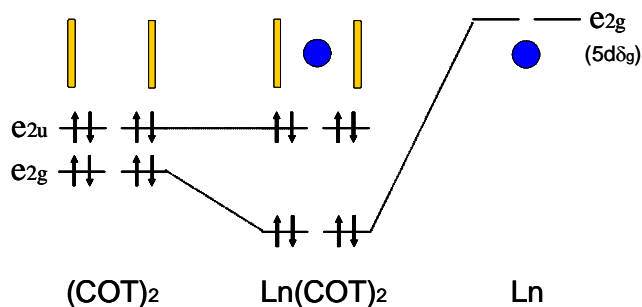


図3 Lnを介したCOT間の相互作用の様子

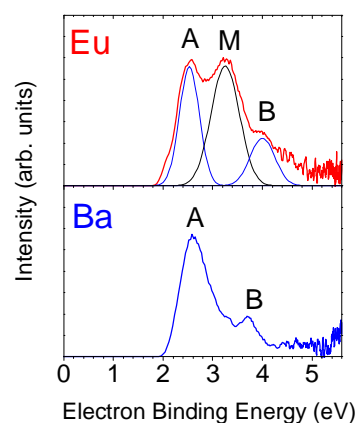


図4 Eu(COT)₂⁻とBa(COT)₂⁻の光電子スペクトルの比較(213 nm)

【関連講演】1P032、1P033

【参考文献】[1] Kurikawa *et al.*, *J. Am. Chem. Soc.*, **120**, 11766 (1998)

[2] N. Hosoya, *et al.*, *J. Phys. Chem. A*, **109**, 9 (2005)