

2B15

多成分化した希土類多層サンドイッチ有機金属クラスターの生成分布と原子依存性

(慶大理工¹, JST-CREST²) ○矢田啓蔵¹, 細谷夏樹¹, 古瀬駿介¹, 三井正明¹, 中嶋敦^{1,2}

【序】希土類有機金属錯体は一般にイオン結合性が強く、電子構造や幾何構造の多様性に由来した物性研究が広く行われている。特に、気相中でユウロピウム(Eu)と1,3,5,7-シクロオクタテトラエン(C₈H₈; COT)分子を組み合わせると、金属から配位子への逐次的な電子移動反応によって20層を超える多層サンドイッチ有機金属クラスターが生成することが報告されている[1]。また、4f電子に由来する磁気モーメントのサイズ依存性が観測されており、一次元の分子磁石として興味深い物質系である[2]。そのため、クラスターの幾何構造を大きく変えることなく金属原子を多成分化して電子スピン状態を変化させることができれば、磁気特性の自在な制御が期待される。そこで本研究では、Eu_n(COT)_mクラスターに、バリウム(Ba)やホルミウム(Ho)金属を混合した多成分系の多層サンドイッチ錯体を気相生成し、質量スペクトルから生成分布を検討するとともに、組成ごとのイオン化エネルギーの測定から電子状態を考察した。

【実験】2種類の金属試料棒を独立にNd³⁺:YAGレーザーの第2高調波を用いて蒸発し、発生した金属プラズマ蒸気とCOT蒸気を混合してM_lEu_n(COT)_mクラスター(M=Ba, Ho; 以下(l, n, m)と略記)を気相生成した。なお、2種類の金属を独立に蒸発することで任意に金属の存在量を制御することができる。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。また、クラスターのイオン化エネルギーは波長可変OPOレーザーを用いて光イオン化効率曲線を測定することにより決定した。

【結果・考察】図1にBa_lEu_n(COT)_mの質量スペクトルを示す。この質量スペクトルから、多層サンドイッチ組成(l+n+1 = m)を有するクラスターが顕著に生成していることが確認でき、いずれのピークも(l+n+1)本に分裂している。この分裂はBaとEuの質量数に差(ΔM = 15)があるため、2種類の金属原子の組成比の違いからクラスターの質量に差が生じることに由来する。なお、*マークのついたピーク群は金属と配位子の数が等しいハーフサンドイッチクラスターに対応する。図2(a)および(b)にBa_lEu_n(COT)₅の質量スペクトルとイオン化エネルギーの値をプロットしたものを示す。Ba_lEu_n(COT)_mでは、生成分布を各々の金属の蒸発量に応じて変化させることができ、イオン化エネルギーの値も金属の組み合わせには依存せず、5.8~6.0 eVでほぼ一定であった。これはBaとEuが共に+2価の金属イオンとして等価であることを意味している。そのため、電子状態は2種類の金属原子数の組み合わせにはほとんど依存せず、イオン化は錯体中のCOTに局在化した分子軌道から起こ

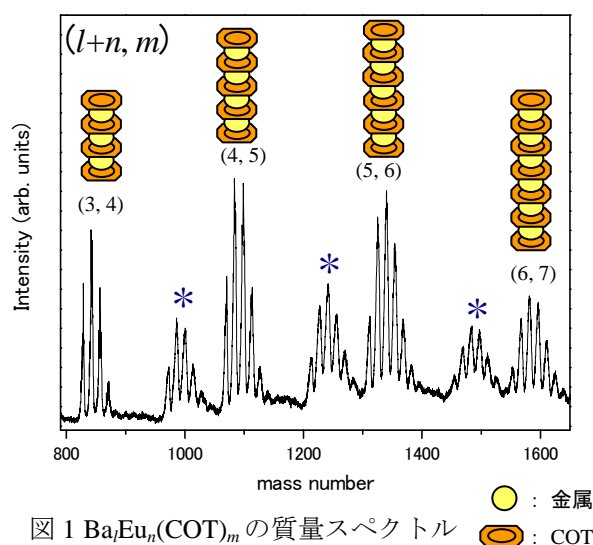


図1 Ba_lEu_n(COT)_mの質量スペクトル

っていると考えられる。よって、 $Ba_7Eu_n(COT)_m$ のように+2 価になりやすい金属種同士の組み合わせで多成分化した場合、クラスター内の電荷分布(図 4 の(0,4,5)を参照)が常に同じ状態であるために、クラスターの電子状態を大きく変えることなく金属原子の組成を任意に組みかえられることがわかった。

一方、 $Ho_7Eu_n(COT)_m$ でも同様に多層サンドイッチ組成を有するクラスターの生成が確認された。図 3(a) および (b) に $Ho_7Eu_n(COT)_5$ の質量スペクトルとイオン化エネルギーをプロットしたものを示す。 $Ho_7Eu_n(COT)_m$ では Ho を 3 つ以上含むクラスターの生成量は相対的に少なく、Ho の蒸発量を増やしても生成分布に変化はなかった。また、図 3(b) に示すように Ho を 2 つまで含むクラスターのイオン化エネルギーは $Ba_7Eu_n(COT)_m$ と同様に 5.8~6.0 eV の範囲であったが、Ho を 3 つ以上含むクラスターでは 5.4~5.6 eV と約 0.5 eV ほど低くなり、生成分布とイオン化エネルギーに相関が見られた。一般に Ho は +2 価よりも +3 価で安定化するため、COT が Hückel 則により -2 価で安定化することも考慮すると $Ho_7Eu_n(COT)_m$ クラスターの電荷分布は図 4 のようになる。この図からわかるように、+3 価の金属イオンは 2 個までしか許容されず、残りの金属イオンは必ず +2 価にならないため、不安定な Ho^{2+} を含むクラスターの生成量は少なくなり、イオン化チャンネルも COT から Ho^{2+} に変化した

ことでイオン化エネルギーが減少したものと考えられる。そのため、 $Ho_7Eu_n(COT)_m$ のように +3 価で安定化する金属種を用いて多成分化した場合、+3 価の金属イオンは 2 つまでならば電子状態を大きく変えずにクラスター中に取り込まれると結論できる。

【参考文献】

- [1] N. Hosoya *et al.*, *J. Phys. Chem. A*, **109** (2005) 9
 [2] K. Miyajima *et al.*, *Polyhedron*, **24** (2005) 2341

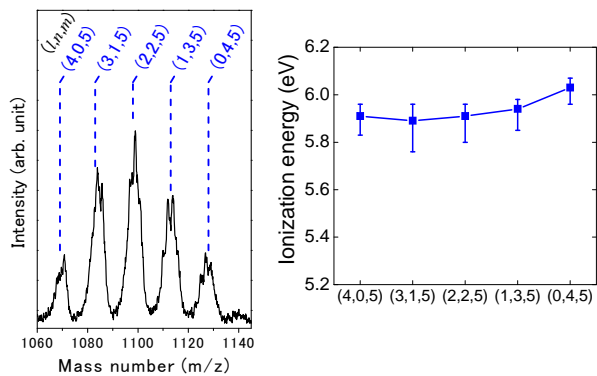


図 2 $Ba_7Eu_n(COT)_5$
 (a)質量スペクトル (b)イオン化エネルギー

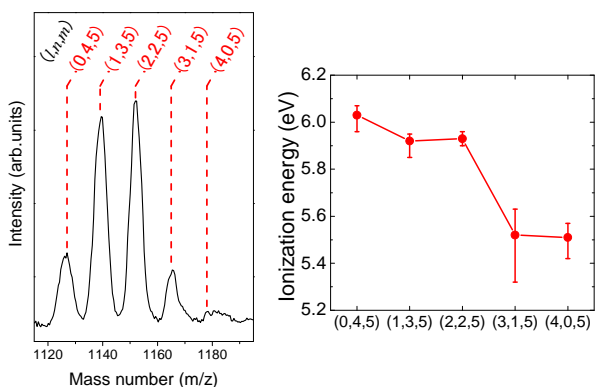


図 3 $Ho_7Eu_n(COT)_5$
 (a)質量スペクトル (b)イオン化エネルギー

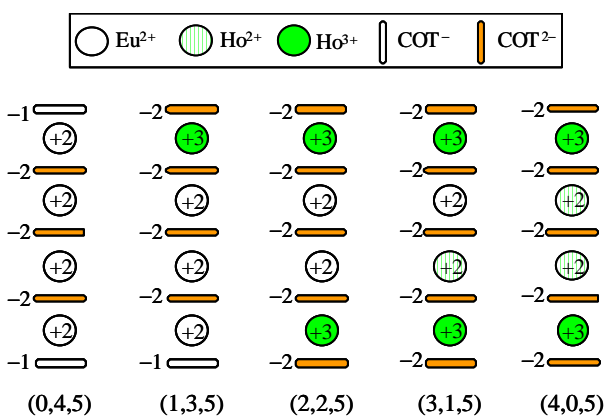


図 4 $Ho_7Eu_n(COT)_5$ の予想電荷分布