

主 論 文 要 旨

報告番号	甲 第	号	氏名	宮島 謙
主論文題目				
Electronic and Magnetic Properties of One-Dimensional Organometallic Clusters in Gas Phase (気相一次元多層有機金属クラスターの電子物性と磁性)				
(内容の要旨)				
<p>原子・分子レベルで物質の構造制御を行ない、電子状態と電子スピンの応答を利用する新しい発光特性、磁性、触媒特性をもつ機能物質の開拓は、物質科学の重要な研究対象である。原子数が数十個から数百個のナノクラスターは、1~10 ナノメートル内外の機能を発現する基本単位と考えられ、レーザー蒸発法を応用した気相反応場において、数ナノメートルの特徴ある複合ナノクラスターを気相中で自由に創成できることが明らかにされてきている。</p> <p>本研究では、レーザー蒸発法と分子線法を応用して生成させた一次元多層サンドイッチ構造の有機金属クラスターの電子物性、磁性の解明を目的として、光イオン化分光法、化学吸着法、そして磁場偏向測定(Stern-Gerlach 実験)を通じて、その電子状態、電荷分布、さらにスピン状態を観測し、有機金属ナノクラスターの物質機能の多様性を明らかにした。一次元構造の有機金属ナノクラスターとして、(a)バナジウム遷移金属と(b)ランタノイド金属のそれぞれのサンドイッチクラスターを研究対象とした。</p> <p>(a)バナジウム有機金属クラスター： バナジウム-ベンゼンクラスターでは d-π相互作用が重要な役割を果たしている。本研究では、光イオン化効率曲線の測定により、結合性 dδ軌道からのイオン化チャンネルを系統的に観測するとともに、単純 Hückel 法によるモデル計算との比較から、一次元多層サンドイッチ構造に由来する擬似バンド電子構造の存在を実験的に証明することに成功した。また、多層化に伴う磁気モーメントの単調な増加を見出し、金属に局在化した非結合性 dσ軌道に入った不対電子のスピンの強磁性的配列をとることを発見した。</p> <p>(b)希土類金属有機金属クラスター： ランタノイド(Ln)-シクロオクタテトラエン(COT)クラスターは、イオン結合によって形成されており、クラスター中においてランタノイド原子が+3 価あるいは+2 価となり安定化し、一方、COT は-2 価となって芳香族性を獲得して安定な負イオン配位子となっている。本研究では一次元サンドイッチ構造の Ln_nCOT_{n+1} (Ln = Eu, Ho)クラスターに対し Na 原子や Cl 原子を反応させ、Na/Cl 原子の吸着数からサンドイッチクラスター内の電荷分布を解明するとともに、Na/Cl 塩の生成に成功した。また、Ln_nCOT_{n+1} (Ln = Pr, Eu, Tb, Tm)クラスターの磁気モーメントの測定から、各クラスターの磁気モーメントは原子が自由イオン Ln に近い電子スピン状態をとることで生じていることを明らかにした。一方、有機配位子による立体障害によって Ln 原子を保護し、大気中での安定性を向上させることは、材料化において重要な視点である。そこで、Ln 原子を用いた高い安定性の有機金属クラスターの創成を目指して、フタロシアニン(Pc)環をはじめとする高い錯形成能とかさ高さとを有する有機配位子の導入を行った。そして、熱的にも堅牢な Pc 環を気相中に導入することを実現し、ランタノイド(Ln)-フタロシアニン(Pc)サンドイッチクラスターの気相合成に成功するとともに、その電子状態の観測を光イオン化分光、光電子分光によって明らかにした。</p> <p>以上のように、新しい生成方法や分光測定的应用により、一次元有機金属クラスターの電子物性と磁性を物理化学的に明らかにし、機能単位としての特徴を解明した。</p>				
以上				