

レーザー蒸発法によって気相合成された多成分
ナノクラスターの物性評価と機能材料への展開

2015年9月

増淵 継之助

主 論 文 要 旨

報告番号	甲 第 号	氏 名	増 淵 継 之 助
<p>主 論 文 題 目： レーザー蒸発法によって気相合成された多成分ナノクラスターの物性評価と 機能材料への展開</p>			
<p>(内容の要旨)</p> <p>異種の金属原子や、金属原子と有機分子の結合によって形成される多成分ナノクラスターは、個々の構成元素の性質を超えた新たな熱力学的ならびに化学的特性、電磁気的特性、光学的特性を発現することから、次世代機能材料における最小の構成単位として注目を集めている。このような多成分ナノクラスターの優れた物性を、ナノクラスター特有の幾何構造や電子状態と関連付けて理解することは、ナノクラスターの物性発現メカニズムを解明するうえで必要不可欠であるばかりでなく、多成分ナノクラスターを集積させて戦略的に機能材料を創出するためにも重要である。一方で、多成分ナノクラスターでは原子1個の差異が物性を大きく変化させることから、原子スケールで精密に幾何構造や電子状態を把握する必要がある。そこで本研究では、多成分ナノクラスターの物性評価において理想的な孤立単一組成を実現する手段として、レーザー蒸発法を用いた多成分ナノクラスターの気相合成に着目した。まず、幾何異方性を有する遷移金属-ベンゼンクラスターについて、レーザー蒸発法を用い、その負イオンを効率的に気相合成する方法を確立し、負イオン光電子分光法ならびに量子化学計算を併用することによって、幾何構造、電子状態、さらにそれらの電子スピン状態との関連を調べた。また、多成分ナノクラスターの機能材料化を見据えて、レーザー蒸発法の汎用性を活かしつつ、単位時間当たりの合成量や連続合成の安定性における問題点を改善した多成分ナノクラスターの気相合成装置の開発を推進した。</p> <p>第1章では、本研究の背景と各章の内容を概説した。</p> <p>第2章では、レーザー蒸発法による多成分ナノクラスターの気相合成、負イオン光電子分光法ならびに量子化学計算の原理について詳述した。</p> <p>第3章では、バナジウム(V)-ベンゼン(Bz)クラスター (V_nBz_m) 負イオンの効率的気相合成法の確立と、実験と計算によるクラスターの幾何構造、電子状態の解明と物性評価について述べた。組成が V_nBz_{n+1} のクラスターは、中性、負イオンの両方が一次元多層サンドイッチ構造を有し、磁気モーメントがサイズ加成的に増加することに加え、スピフィルターとしての機能性が期待されることを明らかにした。</p> <p>第4章では、V_nBz_{n+1} に比べBzが1ないし2分子少ない、V_nBz_n および V_nBz_{n-1} の幾何構造および電子状態について述べた。小さいサイズ ($n \leq 3$) ではBz数によって構造が大きく異なる一方で、$n \geq 4$ のとき多層サンドイッチ構造およびそれ由来の電子物性が保持されることを示した。</p> <p>第5章では、気相合成したマンガン(Mn)-ベンゼンクラスター (Mn_nBz_m) 負イオンの構造と物性について述べた。負イオンが有する新奇な曲線状一次元多層サンドイッチ構造、およびそれに由来する磁性や Mn_1Bz_1 の逐次的積層による独特の生成機構を見出した。</p> <p>第6章では、レーザー蒸発法を用いた新しい多成分ナノクラスターの気相合成装置の開発について述べた。従来の10倍の繰り返し周波数 (100 Hz) のパルスレーザーを用い、クラスターサイズを制御しつつ安定的に遷移金属-シリコン複合クラスターの正イオンを気相合成できることを示した。</p> <p>第7章では、各章の結論を述べ、本研究の成果をまとめた。</p>			

SUMMARY OF Ph.D. DISSERTATION

School Fundamental Science and Technology	Student Identification Number	SURNAME, First name MASUBUCHI, Tsugunosuke
Title Study on physical properties and advanced nanomaterials of multiple-element nanoclusters synthesized in gas phase by laser vaporization method		
Abstract Multiple-element nanoclusters, having heterometal and/or metal-organic bonds, have attracted much attention as basic building blocks of future advanced nanomaterials because they exhibit intriguing thermodynamic, chemical, electromagnetic, and optical properties beyond the characteristics of each element. Understanding the nanoclusters' remarkable properties in terms of their unique geometric structures and electronic states is not only essential to elucidate the mechanism involving these properties, but also important for strategic creation of novel multiple-element nanoclusters optimized for a specific functionality. Since their properties strongly depend on cluster size and composition, multiple-element nanoclusters should be characterized at atomic scale to obtain information on their geometries and electronic states. Therefore, this study focuses on the gas-phase synthesis of multiple-element nanoclusters by laser vaporization method, which can fabricate isolated and size-selected nanoclusters ideal for physical property measurements. In the study, the efficient gas-phase synthesis of the anionic species of transition-metal-benzene clusters, known for their geometric anisotropy, is demonstrated, and anion photoelectron spectroscopy is combined with quantum chemical calculations to investigate their detailed geometries, electronic states, and related magnetic and spintronic properties. In addition, the development of a new gas-phase synthesis instrument for multiple-element nanoclusters, encouraged by versatility of laser vaporization method, is propelled with improvements on the synthetic rate and durability, where perspectives are for advanced functional multiple-element nanoclusters. In Chapter 1, the background and the content of each chapter in this thesis are described. In Chapter 2, the gas-phase synthesis of multiple-element nanoclusters by laser vaporization method and the principles of anion photoelectron spectroscopy and quantum chemical calculations are described in detail. In Chapter 3, an establishment of efficient gas-phase synthesis is demonstrated for vanadium (V)-benzene (Bz) cluster (V_nBz_m) anions, and the investigation of the geometries, electronic states, and related properties of the clusters is described. It is confirmed that both V_nBz_{n+1} and their anions exhibit multiple-decker sandwich structures, additive increase of their magnetic moments, and possible spin filter functionality. In Chapter 4, the geometric and electronic structures of V_nBz_n and V_nBz_{n-1} , mono- and dibenzene-eliminated species from V_nBz_{n+1} , are described. It is demonstrated that the smaller size species ($n \leq 3$) have quite different structures depending on the number of benzene molecules, while the multiple-decker sandwich structures and related functions are kept for the clusters with $n \geq 4$. In Chapter 5, the structures and properties of gas-phase synthesized manganese (Mn)-benzene cluster (Mn_nBz_m) anions are assessed. The novel tilted multiple-decker sandwich structures, unique formation mechanism by sequential Mn_1Bz_1 addition, and related magnetism of the anions are unveiled. In Chapter 6, the development of the new instrument for gas-phase synthesis of multiple-element nanoclusters are described. Transition-metal-silicon cluster cations are stably produced with a control of cluster size, by laser vaporization using a 100 Hz pulse, which is 10 times that of the conventional one. In Chapter 7, the results in this thesis are summarized.		