

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

学位論文 博士（理学）

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

慶應義塾大学大学院理工学研究科

増淵 継之助

目次

謝辞	xi
第1章 緒論	1
1.1 クラスタとは	1
1.2 多成分ナノクラスタの物性——有機金属多層サンドイッチクラスタを例に	3
1.3 本論文の位置付けと構成	5
参考文献	8
第2章 実験装置, 実験原理および計算原理	12
2.1 実験装置	12
2.1.1 概要	12
2.1.2 レーザー	13
2.1.3 真空ポンプ	15
2.1.4 真空計	21
2.1.5 パルスバルブ	22
2.1.6 イオン光学系	24
2.1.7 イオン・光電子検出器	24
2.2 実験原理	25
2.2.1 クラスタ生成	25
2.2.2 質量分析法	28
2.2.3 負イオン光電子分光法	32
2.3 計算原理	36
2.3.1 ab initio 計算と Hartree-Fock 法	36

2.3.2	密度汎関数理論 (DFT)	39
2.3.3	基底関数	42
2.3.4	本研究における理論計算の方法	44
	参考文献	46
第3章	バナジウム–ベンゼン多層サンドイッチクラスター負イオンの気相合成と物性の評価	53
3.1	序	54
3.2	方法	56
3.2.1	実験方法	56
3.2.2	計算方法	56
3.3	結果と考察	58
3.3.1	$V_nBz_m^-$ の質量分布	58
3.3.2	$V_nBz_{n+1}^-$ ($n = 2-5$) の光電子スペクトル	59
3.3.3	$V_nBz_{n+1}^{0/-}$ ($n = 1-3$) の幾何構造と電子構造	60
3.3.4	$V_nBz_{n+1}^{0/-}$ ($n = 4, 5$) の幾何構造と電子構造	63
3.3.5	HOMO-LUMO ギャップのスピンの依存性	65
3.4	結論	66
	参考文献	68
第4章	バナジウム–ベンゼンクラスター負イオンの幾何および電子構造のサイズ変化	90
4.1	序	91
4.2	方法	93
4.2.1	実験方法	93
4.2.2	計算方法	93
4.3	結果と考察	94
4.3.1	$V_nBz_n^-$ ($n = 1-5$), $V_nBz_{n-1}^-$ ($n = 2-5$) の光電子スペクトル	94
4.3.2	$V_nBz_n^{0/-}$ ($n = 1-3$) の幾何構造と電子構造	96

4.3.3	$V_nBz_{n-1}^{0/-}$ ($n = 2, 3$) の幾何構造と電子構造	101
4.3.4	$V_nBz_n^{0/-}$ および $V_nBz_{n-1}^{0/-}$ ($n = 4, 5$) の幾何構造と電子構造	102
4.4	結論	105
	参考文献	106

第5章 マンガンーベンゼンクラスター負イオンの幾何構造および電子構造の

	解明	130
5.1	序	131
5.2	方法	133
5.2.1	実験方法	133
5.2.2	計算方法	133
5.3	実験結果	135
5.3.1	$Mn_nBz_m^-$ の質量分布	135
5.3.2	$Mn_1Bz_1^-$, $Mn_1Bz_2^-$ の光電子スペクトル	136
5.3.3	$Mn_2Bz_2^-$ の光電子スペクトル	137
5.3.4	$Mn_3Bz_3^-$ の光電子スペクトル	138
5.3.5	$Mn_4Bz_4^-$, $Mn_5Bz_5^-$ の光電子スペクトル	139
5.4	計算結果と実験との比較	139
5.4.1	$Mn_1Bz_1^{-/0}$, $Mn_1Bz_2^{-/0}$ の構造決定	139
5.4.2	$Mn_2Bz_2^-$ の構造決定	142
5.4.3	$Mn_3Bz_3^-$ の構造決定	143
5.4.4	$Mn_4Bz_4^-$, $Mn_5Bz_5^-$ の構造決定	144
5.4.5	$Mn_2Bz_2^-$ の生成過程	145
5.5	考察	147
5.5.1	構造と電子物性のサイズ変化	147
5.5.2	曲線状一次元多層サンドイッチ構造の生成機構	148
5.6	結論	149
	参考文献	151

第6章	レーザー蒸発法を用いた新しい多成分ナノクラスター気相合成装置の開発と評価	178
6.1	序	179
6.2	実験装置の説明	180
6.2.1	レーザー蒸発法によるクラスター生成源	180
6.2.2	クラスターの搬送機構とリフレクトロン飛行時間型質量分析器	183
6.3	実験装置の評価	185
6.3.1	Si_n^+ の合成条件の最適化	185
6.3.2	反応槽内部部品の改良と MSi_n^+ の合成	187
6.3.3	クラスター生成源への冷却機構の搭載と評価	189
6.3.4	2枚のターゲットを用いた多成分ナノクラスター合成の評価	190
6.4	結論	191
	参考文献	193
第7章	結論	202
付録	業績一覧	204

表 目 次

3.1	V_nBz_{n+1} ($n = 2-5$) の AEA の実験値 (図 3.2 の光電子スペクトルから決定した値) と計算値の比較 (単位 eV)	73
3.2	DFT 計算による $V_nBz_{n+1}^{0/-}$ ($n = 1-5$) の最安定構造における電子状態と対称性.	74
3.3	異なる汎関数, 基底関数を用いたときの $V_1Bz_2^{0/-}$ の相対エネルギー ΔE (単位 eV) と対称性 (sym.).	75
3.4	異なる汎関数, 基底関数を用いたときの $V_2Bz_3^{0/-}$ の相対エネルギー ΔE (単位 eV) と対称性 (sym.).	76
3.5	異なる汎関数, 基底関数を用いたときの V_1Bz_2 の AEA.	77
3.6	異なる汎関数, 基底関数を用いたときの V_2Bz_3 の AEA.	78
3.7	$V_nBz_{n+1}^{0/-}$ ($n = 1-3$) の最安定構造における構造パラメーター (単位は Å). A, C, E はバナジウム原子とベンゼン環の中心間の距離であり, B, D はベンゼン分子の炭素-炭素結合距離を表している. 詳しくは, 図 3.3 を参照.	79
4.1	$V_nBz_m^{0/-}$ の AEA および VDE の実験値と計算値 (単位 eV)	110
4.2	$V_1Bz_1^{0/-}$ の相対エネルギー (ΔE , 単位 eV) の汎関数依存性.	111
4.3	$V_1Bz_1^{0/-}$ の AEA および VDE (単位 eV) の汎関数依存性.	112
4.4	構造最適化で得られた $V_2Bz_2^{0/-}$ (図 4.5) の C-C, V-C 間距離と HOMO-LUMO ギャップ (HLG).	113
4.5	様々なスピン多重度の交互積層型および 2 量体型 $V_2Bz_2^{0/-}$ の相対エネルギー (ΔE , 単位 eV)	114
4.6	交互積層型および 2 量体型 $V_2Bz_2^{0/-}$ の AEA および VDE.	115
4.7	構造最適化で得られた $V_3Bz_3^-$ (図 4.6) の V-V および V-C 間距離.	116

4.8	構造最適化で得られた $V_3Bz_3^-$ (図 4.6) の相対エネルギー (ΔE , 単位 eV) および VDE (単位 eV).	117
5.1	$Mn_1Bz_1^{-/0}$ の相対エネルギー (ΔE , 単位 Hartree) の汎関数依存性.	155
5.2	$Mn_1Bz_1^-$ の ADE および VDE (単位 eV) の汎関数依存性.	156
5.3	$Mn_nBz_m^-$ の ADE, VDE の実験値と計算値.	157
5.4	$Mn_1Bz_1^{-/0}$ のスピン多重度ごとの対称性, 電子状態, 全エネルギー (E), 相対エネルギー (ΔE), 虚数の振動モード, $\langle S^2 \rangle$, VDE, および 図 5.6 における幾何構造との対応.	158
5.5	$Mn_1Bz_2^{-/0}$ のスピン多重度ごとの対称性, 電子状態, 全エネルギー (E), 相対エネルギー (ΔE), 虚数の振動モード, $\langle S^2 \rangle$, VDE, および 図 5.6 における幾何構造との対応.	159
5.6	$Mn_2Bz_2^-$ の幾何構造, スピン多重度ごとの対称性, 電子状態, 全エネルギー (E), 相対エネルギー (ΔE), 虚数の振動モード, $\langle S^2 \rangle$, VDE, および図 5.7 における幾何構造との対応.	160
5.7	$Mn_3Bz_3^-$ の幾何構造, スピン多重度ごとの対称性, 電子状態, 全エネルギー (E), 相対エネルギー (ΔE), 虚数の振動モード, $\langle S^2 \rangle$, VDE, および図 5.8 における幾何構造との対応.	161
5.8	$Mn_4Bz_4^-$ および $Mn_5Bz_5^-$ の安定構造におけるスピン多重度, 対称性, 電子状態, 全エネルギー (E), 虚数の振動モード, $\langle S^2 \rangle$, VDE, および図 5.9 における幾何構造との対応.	162

目 次

2.1	光電子分光装置の模式図.	48
2.2	気体を断熱膨張させたときの距離, 分子の温度, 圧力の関係.	49
2.3	TOF-MS の多段加速.	50
2.4	負イオン光電子分光法の原理.	51
2.5	磁気ボトルの模式図.	52
3.1	(a) 本章の実験で測定した $V_nBz_m^-$ の質量スペクトル. (b) 先行研究に おける $V_nBz_m^-$ の質量スペクトル.	80
3.2	脱離光として (a)-(d) 532 nm (2.33 eV), (e)-(h) 355 nm (3.49 eV), (i)-(l) 266 nm (4.66 eV) を用いたときの $V_nBz_{n+1}^-$ ($n = 2-5$) の光電子スペク トル.	81
3.3	DFT 計算による構造最適化によって得られたサンドイッチ構造の $V_nBz_{n+1}^{0/-}$ ($n = 1-3$).	82
3.4	$V_nBz_{n+1}^{0/-}$ ($n = 1-3$) のフロンティア軌道のエネルギー準位と等値曲 面図 ($\rho = 0.05$).	83
3.5	DFT 計算による構造最適化によって得られた多層サンドイッチ構造 の $V_4Bz_5^{0/-}$	84
3.6	$V_4Bz_5^{0/-}$ のフロンティア軌道のエネルギー準位と等値曲面図 ($\rho =$ 0.05).	85
3.7	DFT 計算による構造最適化によって得られた多層サンドイッチ構造 の $V_5Bz_6^{0/-}$	86
3.8	$V_5Bz_6^{0/-}$ のフロンティア軌道のエネルギー準位と等値曲面図 ($\rho =$ 0.05).	87

3.9	V_nBz_{n+1} ($n = 1-5$) の最安定構造における MO ダイアグラムと HOMO および LUMO の等値曲面図 ($\rho = 0.05$).	88
3.10	$V_nBz_{n+1}^-$ ($n = 1-5$) の最安定構造における MO ダイアグラムと HOMO の等値曲面図 ($\rho = 0.05$).	89
4.1	脱離光として (a)-(e) 532 nm (2.33 eV), (f)-(j) 355 nm (3.49 eV) を用い たときの $V_nBz_n^-$ ($n = 1-5$) の光電子スペクトル.	118
4.2	脱離光として (a)-(d) 532 nm (2.33 eV), (e)-(h) 355 nm (3.49 eV) を用 いたときの $V_nBz_{n-1}^-$ ($n = 2-5$) の光電子スペクトル.	119
4.3	V_nBz_m ($n = 1-5, m = n - 1, n, n + 1$) の AEA のバナジウム原子数 n に 対する変化.	120
4.4	クラスター合成時, ベンゼン分子の導入量を (a) 通常, または (b) 多 くしたときの $V_2Bz_2^-$ の光電子スペクトル ($\lambda = 532$ nm).	121
4.5	構造最適化で得られた $V_2Bz_2^{0/-}$ の安定構造とスピン多重度, 対称性 と相対エネルギー (ΔE).	122
4.6	構造最適化で得られた $V_3Bz_3^{0/-}$ の安定構造とスピン多重度, 対称性 と相対エネルギー (ΔE).	123
4.7	構造最適化で得られた $V_3Bz_2^{0/-}$ の安定構造とスピン多重度, 対称性, ならびに 2 重縮重した HOMO の等値曲面図 ($\rho = 0.06$).	124
4.8	(a) $V_nBz_m^-$, (b) $V_n(Bz-d_6)_m^-$ の質量スペクトル (Bz- d_6 : 重ベンゼン).	125
4.9	(a) $V_3Bz_2^-$ ($m/z = 309.1$), (b) $V_3(Bz-d_6)_2^-$ ($m/z = 321.1$) およびそれら の脱水素生成物の質量スペクトル上の帰属.	126
4.10	(a) $V_nBz_m^-$, $V_n(Bz-d_6)_m^-$, およびこれらから H_2 または D_2 分子が (b) 1 分子, (c) 2 分子, (d) 3 分子が脱離したクラスター負イオンの質量 スペクトルにおける規格化強度 (質量スペクトルの各ピークが他の 組成の寄与を受けていないことを仮定した場合).	127
4.11	$V_nBz_m^-$, $V_n(Bz-d_6)_m^-$ から脱離した水素分子 (H_2 または D_2) のベンゼ ン 1 分子あたりの平均数.	128
4.12	$V_5Bz_4^-$ の α -, β -スピン軌道別の電子密度状態図 (DOS).	129

5.1	(a) Mn_nBz_m^- , (b) $\text{Mn}_n(\text{C}_6\text{D}_6)_m^-$ の質量スペクトル. (c) ベンゼンの導入量を少なくしたとき (ベンゼンの導入パルス幅を $200 \mu\text{s}$ に狭くしたとき) の Mn_nBz_m^- の質量スペクトル.	163
5.2	異なる波長の脱離光を用いて測定した (a) Mn_1Bz_1^- , (b) Mn_1Bz_2^- の光電子スペクトル.	164
5.3	(a) 532 nm および 355 nm の脱離光を用いて測定した Mn_2Bz_2^- の光電子スペクトル. (b) ベンゼンの導入量を変化させて測定した Mn_2Bz_2^- の光電子スペクトル ($\lambda = 355 \text{ nm}$). (c) パルスバルブの幅を $260 \mu\text{s}$ および $280 \mu\text{s}$ としたときの光電子スペクトルのシグナル比 ($\lambda = 355 \text{ nm}$).	165
5.4	532 nm および 355 nm の脱離光を用いて測定した Mn_3Bz_3^- の光電子スペクトル.	166
5.5	532 nm および 355 nm の脱離光を用いて測定した (a) Mn_4Bz_4^- , (b) Mn_5Bz_5^- の光電子スペクトル.	167
5.6	(a) $\text{Mn}_1\text{Bz}_1^{-/0}$ および (b) $\text{Mn}_1\text{Bz}_2^{-/0}$ の平衡構造と対称性, 電子状態, 相対エネルギー.	168
5.7	Mn_2Bz_2^- の平衡構造と対称性, 電子状態, 相対エネルギー.	169
5.8	Mn_3Bz_3^- の平衡構造と対称性, 電子状態, 相対エネルギー.	170
5.9	(a) Mn_4Bz_4^- , (b) Mn_5Bz_5^- の多層サンドイッチ型の平衡構造と対称性, 電子状態.	171
5.10	計算によって求めた (a) $\text{Mn}_1\text{Bz}_1^- + \text{Mn}_1\text{Bz}_1 \rightarrow \text{Mn}_2\text{Bz}_2^-$ ならびに (b) $\text{Mn}_1\text{Bz}_2^- + \text{Mn} \rightarrow \text{Mn}_2\text{Bz}_2^-$ の反応経路.	172
5.11	(a) 5 重項 Mn_1Bz_1^- (1a) のフロンティア軌道のエネルギー準位と等値曲面 ($\rho = 0.05$). (b) 主に生成した多層サンドイッチ構造の Mn_nBz_n^- ($n = 2-5$) の HOMO の等値曲面 ($\rho = 0.05$). (c) 主に生成した多層サンドイッチ構造の Mn_nBz_n^- のスピン多重度.	173
5.12	Mn_2Bz_2^- (2h) における Mn_1Bz_1^- , Mn_1Bz_1 の α -MO の相互作用.	174
5.13	Mn_2Bz_2^- (2h) における Mn_1Bz_1^- , Mn_1Bz_1 の β -MO の相互作用.	175

5.14	曲線状一次元多層サンドイッチクラスター Mn_nBz_n^- の電子軌道を $\text{Mn}_{n-1}\text{Bz}_{n-1}^-$ と Mn_1Bz_1 に分解した場合の拡張電荷分解解析によって得られた Mn_1Bz_1 への電荷移動量.	176
5.15	Mn_nBz_n^- (1e) の付加反応における Mn_nBz_n^- の生成エネルギー $E_D(n)$	177
6.1	(a) 多成分ナノクラスター気相合成装置の全体図. (b) 装置の写真.	194
6.2	製作したクラスター生成源の断面図.	195
6.3	クラスター生成源に取り付ける反応槽内部部品.	196
6.4	Si_n^+ の質量スペクトルの (a) ピエゾパルスーレーザーパルス間ディレイ依存性, (b) レーザーパルスー加速パルス間ディレイ依存性.	197
6.5	ピエゾバルブの出口径を 2.0 mm ϕ としたときの Si_n^+ の質量スペクトル. (a) 導入されたキャリアガスが 2 枚のターゲットへ分割される場合. (b) 導入されたキャリアガスの全量が片側のターゲットへ向かう場合.	198
6.6	TiSi_n^+ の (a) 今回測定した質量スペクトルと (b) 従来のクラスター生成源を用いた TiSi_n^+ の質量スペクトル, TaSi_n^+ の (c) 今回測定した質量スペクトルと (d) 従来のクラスター生成源を用いた TaSi_n^+ の質量スペクトル, ならびに (e) レーザーパルスー加速パルス間ディレイを調整したときの TaSi_n^+ の質量スペクトルの変化.	199
6.7	(a) クラスター生成源における冷却機構の模式図. (b) チェンバーの外側から見た水冷管の写真.	200
6.8	タンタルとシリコンの 2 重レーザー蒸発によって合成したクラスター正イオンの質量スペクトル.	201

謝辞

本論文の研究は、著者が慶應義塾大学大学院理工学研究科博士課程在学中に、同大学理工学部化学科中嶋敦教授のご指導のもとに行われたものです。

著者はまず主査である中嶋教授に大変感謝いたします。中嶋教授には学部4年の研究室配属から数えて5年半に亘り、本論文のすべての研究に関して実験の進め方や結果に対する考察、また学会発表や論文の執筆にあたって様々な形でご指導をいただきました。中嶋教授の熱意あるご指導がなければ私の研究は決して遂行できなかったことでしょう。重ねてお礼申し上げます。

著者は次に、副査をお引き受けくださった慶應義塾大学理工学部物理情報工学科の佐藤徹哉教授、応用化学科の吉岡直樹教授、化学科の藪下聡教授に感謝いたします。限られた時間にもかかわらず本論文の草稿をお読みいただき、有益な議論をすることができました。藪下教授には第3章の研究において計算化学の立場から有益なご助言をいただいたほか、輪講でもお世話になりました。

また、中嶋研究室およびJST-ERATO 中嶋ナノクラスター集積制御プロジェクトのスタッフ、学生の皆様にお礼申し上げます。当時ERATO 研究員・慶應義塾大学理工学部化学科特任講師の岩佐豪博士（現・北海道大学大学院理学研究院化学部門助教）には、本研究における理論計算を中心にご指導いただいたほか、公刊論文や学会発表の共著者として研究に関わっていただきました。当時慶應義塾大学理工学部化学科助教・ERATO グループリーダーの長岡修平博士（現・ジョンソン・マッセイ・ジャパン・インコーポレイテッド）には真空チェンバーやイオン光学系の設計図とご助言をいただきました。また、研究室の先輩として大井克也氏、酒井宏育氏には特にお世話になりました。大井氏には有機金属クラスターの初期の研究を共に行うことができ、実験装置の扱い方や実験の進め方について丁寧に教えていただきました。酒井氏には短い期間ではありましたが第6章の実験装置開発やその引き継ぎを

共に行い、また設計図の提供と数々のご助言をいただきました。共に研究室に配属された野口裕司君、松井諒君の2人には3年間にわたり研究室で日常的にお世話になりました。ほかにも研究室のセミナーなどの場においてたくさんのメンバーに研究のアドバイスをいただいたほか、藪下研究室の皆様にもお世話になりました。重ねてお礼申し上げます。

実験装置の開発にあたり、慶應義塾大学理工学部機械系共通実習室の相原氏をはじめとする職員の皆様には部品加工などの際にお手伝いいただきました。また、様々な実験機器の販売および製作会社の方々に製品の選定や加工依頼に際して相談にのっていただきました。特に、株式会社アールバキュームラボの山本倫代表取締役には多くの真空チェンバーや真空部品の製作を引き受けていただいたほか、第6章の生成槽冷却機構をはじめ豊富な設計ノウハウに基づくアイデアを提供していただきました。ここに感謝の意を表します。

著者は研究の遂行に際して、慶應義塾大学博士課程学生研究支援プログラム（2013年度）、慶應義塾先端科学技術研究センター後期博士課程研究助成金（2013年度・2014年度・2015年度）から研究費の助成を受けました。また、2011年4月から2015年度3月まで、JST-ERATO 中嶋ナノクラスター集積制御プロジェクトの研究補助員として研究に従事しました。感謝の意を表します。

本論文の一部の計算は、自然科学研究機構岡崎共通研究施設の計算科学研究センターのコンピューターを用いて行いました。また、センターの職員の方々には施設利用に関するいくつかの質問に答えていただきました。お礼申し上げます。

最後に、在学中の長きに亘り支えてくれた両親、妹をはじめとする家族や親戚、ならびに親友に感謝します。

平成27年9月

増渕 継之助

第1章 緒論

1.1 クラスタとは

我々の身の回りにはほとんどあらゆる固体、例えば1円硬貨や鉛筆の芯といったものはバルクと呼ばれ、原子あるいは分子が 10^{20} 個以上も集まってできている。これらをさらに細かくしていくと、最終的には原子1個1個にたどりつく。物理化学の分野においては、その一歩手前の状態、すなわち原子や分子が数個から数千個集まってできた集団をクラスタと呼ぶ [1]。クラスタは、表面を構成する原子数の割合がバルクに比べて非常に大きく、結果として融点や比熱、磁性、化学反応性などにおいてバルクとは異なる物性を発現する。そのため、クラスタは固体や液体、気体とも異なる第4の物質相と分類されることもある。

古くはファインマンが原子スケールでの物質設計による機能発現の可能性を提言し（1959年のアメリカ物理学会における講演“*There’s Plenty of Room at the Bottom*” [2]）、また日本でも1962年、東京大学の久保亮五がナノメートルスケールの物質ではエネルギー準位の間隔が熱エネルギーよりも大きくなる ($\Delta E \gg kT$) ためバンド理論が成立しなくなるという「久保効果」 [3] を見出していた中、クラスタの科学が急激に発展したのは1980年代に入ってからである。それは分子線技術の発展やレーザーの発明に与るところが大きい。前者の分子線技術は、電子衝撃イオン化 (electron impact; EI) をはじめとする種々のイオン化法の発明や、イオン光学系 (ion optics) の充実、また、真空技術の向上に伴って発展し、正や負の電荷をもった分子のイオンが描く軌道を気相中で自由自在に制御できるようになった。後者のレーザーは可干渉性（コヒーレンス）に優れた光源であり、分子の電子状態や振動状態、回転状態に対応する波長のレーザーを分子に照射しその応答（透過や反射、光電子放出）をスペクトルとして観測する、いわゆる分光法の確立によって、分子の構造を詳細に

知ることができるようになった。特に Smalley らが開発したレーザー蒸発法 [4] によって、様々な元素から色々なサイズのクラスターが気相合成されるようになり、分子線技術やレーザー分光と組み合わせることによってクラスターの特異な構造や物性が次々と明らかになった。この時代の重要な研究成果としては、炭素原子 60 個によって構成されサッカーボールの骨格を有する C_{60} フラーレン [5] のほか、ナトリウムクラスター Na_n^+ やアルミニウムクラスター Al_n^- における特異的に安定な組成（魔法数クラスター）例えば Na_{20}^+ [6], Al_{13}^- [7] の発見が挙げられる。これらの結果はクラスターの安定性が幾何的、電子的に閉じた構造によってもたらされることを表している。

一方で、クラスターの優れた物性に基づく機能材料への展開は早くから予見されており、 C_{60} フラーレンの発見に際しても、 C_{60} は異種原子を内包したり官能基を導入したりできるという自由度の高い「化合物」として有機合成化学、触媒化学、生物化学における新しい研究対象になり得ることが指摘されていた [5]。同時に、レーザー蒸発法をはじめとするクラスターの気相合成における生成量の少なさから、安定なクラスターを大量合成する手法の模索が各方面からなされ、 C_{60} 発見から 5 年後の 1990 年、ついにアーク放電を用いた C_{60} のグラム単位での大量合成法 [8] が報告された。それ以来、フルラーレンは物理化学のみにとどまらず、物質科学、光化学、電磁気学といった様々な分野の研究者によって興味の対象となり、これまでにアルカリ金属イオンをドーピングしたフルラーレンの超伝導性 [9] をはじめ、フルラーレンの非線形光学素子 [10, 11] や情報記憶素子 [12]、さらには窒素固定触媒 [13] への応用可能性が続々と見出されてきている。

そして今日では、気相実験や量子化学計算による高い安定性や特異な物性を有するクラスターの探索やその物性発現機構の解明に加え、マグネトロンスパッタリング法や液相精密合成といった新しい手法によるクラスターの精密大量合成、ならびに機能材料化を見据えたクラスターの応用研究が盛んに行われており、クラスター科学はなおも学際的な学問へと拡大しつつある。もともと物理化学で使われていたクラスターの用語であるが、ナノメートルスケールで構造や物性を精密に制御したクラスターは、機能材料への展開の意味を込めてナノクラスターと呼称することがで

きる。そのため、本論文においてもナノクラスターの用語を併せて用いている。

1.2 多成分ナノクラスターの物性——有機金属多層サンドイッチクラスターを例に

単一の元素で構成されるクラスターに対し、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、サイズのみならずその構成比を制御することによっても構造や物性が大きく変化する。これまでに様々な多成分ナノクラスターにおいて、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、光学的特性が見出されており、そのようなクラスターは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 [14]。本論文ではまず、代表的な多成分ナノクラスターの一つ、遷移金属原子とベンゼン分子からなる「有機金属多層サンドイッチクラスター」を対象を選び研究を推進した。

有機金属多層サンドイッチクラスターは金属原子と π 共役系有機分子が交互に積層した非常にユニークな一次元構造を有するクラスターである。その歴史は古く、1951 年のフェロセンの発見 [15] にまでさかのぼることができる。フェロセンがシクロペンタジエニル配位子の平面間に鉄原子を挟んだ全く新しい結合様式をもつこと [16, 17] は世間の注目を集め、様々な金属と有機分子からなる有機金属化合物の研究が盛んに行われるようになった。シクロペンタジエニル配位子以外にも、例えばクロム (Cr) とベンゼン (Bz), ウラン (U) と 1,3,5,7-シクロオクタテトラエン (COT) を組み合わせたサンドイッチ化合物、それぞれ Cr_1Bz_2 [18], $\text{U}_1(\text{COT})_2$ [19] が発見された。また、金属原子を 2 個以上含む多層サンドイッチ化合物も興味の対象となったが、こちらはフェロセンの発見から 20 年少し経った後の 1972 年、ニッケル原子 2 個とシクロペンタジエン 3 分子からなる初めての多層サンドイッチ化合物が合成された [20]。長い年月を要した理由としては、このようなサンドイッチ化合物を液相中で合成しても、反応試薬として適切なものを選択しなければそれを単離することが困難であったということが挙げられる。その後、有機分子にホウ素原子を導入するなどの工夫を施すことにより、4 層や 5 層のサンドイッチ化合物の合成も報告

されている [21].

一方で、溶媒の影響を完全に排除できる気相中で金属と有機分子の蒸気を混合し、有機金属化合物を合成する試み [22–24] も並行して行われ、サンドイッチ化合物としては、ルテニウム (Ru) とベンゼンからなる Ru_1Bz_2 [25], そしてクロムとメシチレン (Mes) からなる多層サンドイッチ構造の $\text{Cr}_2(\text{Mes})_3$ [26] を気相合成した例がある。

そして、レーザー蒸発法を用いたバナジウム (V) とベンゼン (Bz) からなるクラスターの気相合成によって、V と Bz は交互に積層し大きな多層サンドイッチクラスター V_nBz_m ($m = n - 1, n, n + 1$) を形成することが星野らによって示された [27]. バナジウム以外の 3d 遷移金属元素 TM (= Sc, Ti, Cr, Mn, Fe, Co, Ni) とベンゼンからなるサンドイッチクラスター TM_nBz_m [28, 29] や、ランタノイド元素 Ln (= Ce, Nd, Eu, Ho, Yb) と COT からなるサンドイッチクラスター Ln_nCOT_m [30–32] の合成も同時期に報告されている。特に、ユウロピウムと COT からなるサンドイッチクラスター Eu_nCOT_m では $n = 20$ にも及ぶ多層化が確認されている [31, 32].

また、レーザー分光や気体分子との反応性、イオン移動度測定といった数々の実験手法に加え、量子化学計算による理論的考察がなされたことによって、有機金属多層サンドイッチサンドイッチクラスターの幾何構造や電子構造に関する理解が急速に進行した。例えば光イオン化実験 [27–30] によって、サンドイッチクラスター $\text{TM}_n\text{Bz}_{n+1}$ (TM = Sc, Ti, V) のイオン化エネルギーがサイズに依存して変化することがわかり、一方、 $\text{V}_n\text{Bz}_{n+1}$ を対象とした量子化学計算では、最高被占軌道 (HOMO) がバナジウム原子の $3d_{xy}$ または $3d_{x^2-y^2}$ 軌道とベンゼン分子の π 軌道から構成される $d\delta$ 軌道であり、クラスターの主軸に沿って非局在化していること、その結果としてイオン化エネルギーのサイズ依存性が発現することが示されている [33, 34]. さらに、Stern-Gerlach の実験による磁気モーメント測定により、 $\text{V}_n\text{Bz}_{n+1}$ の磁気モーメントはサイズとともに増大することが判明している [35–37]. 今日では多層サンドイッチクラスターの特異な物性のなかでも特に磁性 [35–37], スピン [38–46] および光学特性 [47–49] が広く注目されており、多くの実験、計算研究が行われている。

1.3 本論文の位置付けと構成

前節で述べたように、多成分ナノクラスターはその新奇な構造や物性が注目されている。そのような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。

そこで本論文における研究では、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。レーザー蒸発法はその汎用性の高さから、多成分ナノクラスターの気相合成における理想的な方法の一つである。まずはじめに、多成分ナノクラスターの中でも遷移金属原子とベンゼン分子からなる多成分ナノクラスター、遷移金属-ベンゼンクラスターに注目した。特にバナジウムとベンゼンからなる多層サンドイッチクラスター V_nBz_{n+1} は前節のとおり、磁性やスピン物性の点で広く注目を集めている。一方でこのような物性は現状、磁気モーメントの測定を除けば理論計算による予測にとどまっており、理論研究における多層サンドイッチクラスターの構造や電子状態、スピン物性予測の不確かさ [50, 51] も論じられる中、実験的なアプローチが強く望まれている。とりわけ負イオン光電子分光法は、負イオンから生じる光電子の運動エネルギーを測定することで、負イオンの電子状態や対応する中性の基底状態、さらには励起状態の情報を一度に得ることができる理想的手法であるにもかかわらず、 V_nBz_{n+1} の負イオン光電子スペクトルの測定は、その生成、特に大きなサイズのサンドイッチクラスター負イオンの生成が困難であるためにほとんど行われてこなかった。

それを踏まえ、第2章で実験および計算原理を述べた後、第3章では V_nBz_{n+1} をはじめとするサンドイッチクラスターの負イオン生成の難しさが負イオンの低い熱的安定性にあると考え、従来の負イオン生成法に高効率な冷却手法を組み合わせる独自の工夫を施したレーザー蒸発法ならびに超音速自由噴流法の組み合わせによっ

て、 V_nBz_{n+1} の負イオンを効率的に生成する手法を確立し、負イオン光電子分光法と密度汎関数理論 (density functional theory; DFT) に基づく計算の融合研究によって、 V_nBz_{n+1} およびその負イオン ($V_nBz_{n+1}^{0/-}$ と記す) の構造および電子状態の解明を目指した。

次に第4章では、先行研究に加え第3章から導かれる $V_nBz_{n+1}^{0/-}$ の構造や物性が末端の改変、すなわち末端のベンゼン分子を除去しても保持されるかどうかを明らかにすることが機能材料としての V_nBz_{n+1} の可能性を論じるうえで重要であると考え、 $V_nBz_{n+1}^{0/-}$ に比べてベンゼンが1ないし2分子少ない $V_nBz_n^{0/-}$ 、 $V_nBz_{n-1}^{0/-}$ およびそれらの負イオンが、 $V_nBz_{n+1}^{0/-}$ と同様、多層サンドイッチ構造、およびそれ由来する電子状態や磁性を有するかどうかを光電子分光法およびDFT計算の併用によって調べた。

第5章では、有機金属多層サンドイッチクラスターの磁性に着目し、 $V_nBz_m^{0/-}$ よりも優れた磁性をもつ有機金属多層サンドイッチクラスターの探索として、原子としてバナジウムよりも高スピン状態のマンガンを用いたマンガン-ベンゼン有機金属クラスターの負イオン $Mn_nBz_m^-$ をレーザー蒸発法ならびに超音速自由噴流法を組み合わせた手法によって気相合成し、負イオン光電子スペクトルの測定およびDFT計算によってサイズごとの幾何構造、電子構造を調べた。その結果得られた新奇な曲線状一次元多層サンドイッチ構造、およびそれ由来する磁性や独特のクラスター生成機構について詳細に調べた。

さらに第6章では、優れた物性を有するナノクラスターの機能材料化を見据えた研究に取り組んだ。§1.1で C_{60} フラーレンを例として述べたように、ナノクラスターを単なる幾何構造、電子構造の特異な対象としてとらえるだけでなく、その優れた物性に基づく機能材料化へ向けて、物理化学の基礎研究から物質科学、触媒化学、光化学などの応用研究へと昇華させるためにはナノクラスターの大量合成が必要不可欠である。特に、多成分ナノクラスターでは少しのサイズや組成の違いで構造や物性が大きく変化するため、多成分ナノクラスターの精密大量合成法の確立は重要な課題となっている。一方で、従来から用いられているレーザー蒸発法は高い汎用性を有し、精密合成の点でも理想的な手法であり、気相研究における必要量を合成する

上では十分であるが、大量合成の観点から見た場合には様々な弱点が指摘されている。多成分ナノクラスターの精密大量合成法は既にいくつか考案されているが、本研究ではレーザー蒸発法の汎用性やこれまでの知見や経験を最大限に引き出せることに意義を見出したうえで、レーザー蒸発法に基づく新たな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。

最後に第7章で、第3章から第6章までの研究結果をまとめ、本論文の全体を通じた結論を述べた。

参考文献

- [1] 西信之, 佃達哉, 齊藤真司, 矢ヶ崎琢磨, “クラスターの科学—機能性ナノ構造体の創成—”, 米田出版, 2009年, pp.99-101.
- [2] R. P. Feynman, “There’s Plenty of Room at the Bottom”, at American Physical Society in Pasadena on December 1959; http://www.pa.msu.edu/~yang/RFeynman_plentySpace.pdf (2015年6月26日閲覧).
- [3] R. Kubo, *J. Phys. Soc. Jpn.* **1962**, *17*, 740.
- [4] R. E. Smalley, *Laser Chem.* **1983**, *2*, 167.
- [5] H. W. Kroto, J. R. Heath, S. C. O’Brien, R. F. Curl, R. E. Smalley, *Nature* **1985**, *318*, 162.
- [6] W. D. Knight, K. Clemenger, W. A. de Heer, W. A. Saunders, M. Y. Chou, M. L. Cohen, *Phys. Rev. Lett.* **1984**, *52*, 2141.
- [7] R. E. Leuchtner, A. C. Harms, A. W. Castleman, Jr., *J. Chem. Phys.* **1989**, *91*, 2753.
- [8] W. Krätschmer, L. D. Lamb, K. Fostiropoulos, D. R. Huffman, *Nature* **1990**, *347*, 354.
- [9] K. Tanigaki, T. W. Ebbesen, S. Saito, J. Mizuki, J. S. Tsai, Y. Kubo, S. Kuroshima, *Nature* **1991**, *352*, 222.
- [10] H. Hoshi, T. Yamada, K. Ishikawa, H. Takezoe, A. Fukuda, *Phys. Rev. B* **1995**, *52*, 12355.
- [11] J. R. Herance, E. Peris, J. Vidal, J. L. Bourdelande, J. Marquet, H. García, *Chem. Mater.* **2005**, *17*, 4097.

- [12] J. Lin, M. Zheng, J. Chen, X. Gao, D. Ma, *Inorg. Chem.* **2007**, *46*, 341.
- [13] Y. Nishibayashi, M. Saito, S. Uemura, S. Takekuma, H. Takekuma, Z. Yoshida, *Nature* **2004**, *428*, 279.
- [14] A. Nakajima, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **2013**, *86* 414.
- [15] T. J. Kealy, P. L. Pauson, *Nature* **1951**, *168*, 1039.
- [16] G. Wilkinson, M. Rosenblum, M. C. Whiting, R. B. Woodward, *J. Am. Chem. Soc.* **1952**, *74*, 2125.
- [17] E. O. Fischer, W. Pfab, *Z. Naturforsch. B* **1952**, *7*, 377.
- [18] E. O. Fischer, W. Hafner, *Z. Naturforsch. B* **1955**, *10*, 665.
- [19] A. Streitwieser, U. Müller-Westerhoff, *J. Am. Chem. Soc.* **1968**, *90*, 7364.
- [20] A. Salzer, H. Werner, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1972**, *11*, 930.
- [21] W. Siebert, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1985**, *11*, 943-958.
- [22] P. L. Timms, *J. Chem. Soc. A* **1970**, 2526.
- [23] R. Middleton, J. R. Hull, S. R. Simpson, C. H. Tomlinson, P. L. Timms, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1973**, 120.
- [24] K. J. Klabunde, *Acc. Chem. Res.* **1975**, *8*, 393.
- [25] P. L. Timms, R. B. King, *J. Chem. Soc. Chem. Comm.* **1978**, *22*, 898.
- [26] W. M. Lamanna, *J. Am. Chem. Soc.* **1986**, *108*, 2096.
- [27] K. Hoshino, T. Kurikawa, H. Takeda, A. Nakajima, K. Kaya, *J. Phys. Chem.* **1995**, *99*, 3053.
- [28] T. Kurikawa, H. Takeda, A. Nakajima, K. Kaya, *Z. Phys. D* **1997**, *40*, 65.

- [29] T. Kurikawa, H. Takeda, M. Hirano, K. Judai, T. Arita, S. Nagao, A. Nakajima, K. Kaya, *Organometallics* **1999**, *18*, 1430.
- [30] T. Kurikawa, Y. Negishi, F. Hayakawa, S. Nagao, K. Miyajima, A. Nakajima, K. Kaya, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 11766.
- [31] N. Hosoya, R. Takegami, J. Suzumura, K. Yada, K. Koyasu, K. Miyajima, M. Mitsui, M. B. Knickelbein, S. Yabushita, A. Nakajima, *J. Phys. Chem. A* **2005**, *109*, 9.
- [32] N. Hosoya, R. Takegami, J. Suzumura, K. Yada, K. Miyajima, M. Mitsui, M. B. Knickelbein, S. Yabushita, A. Nakajima, *J. Phys. Chem. A* **2014**, *118*, 8298.
- [33] T. Yasuike, S. Yabushita, *J. Phys. Chem. A* **1999**, *103*, 4533.
- [34] K. Miyajima, K. Muraoka, M. Hashimoto, T. Yasuike, S. Yabushita, A. Nakajima, *J. Phys. Chem. A* **2002**, *106*, 10777.
- [35] K. Miyajima, A. Nakajima, S. Yabushita, M. B. Knickelbein, K. Kaya, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 13202.
- [36] K. Miyajima, M. B. Knickelbein, A. Nakajima, *Eur. Phys. J. D* **2005**, *34*, 177.
- [37] K. Miyajima, S. Yabushita, M. B. Knickelbein, A. Nakajima, *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 8473.
- [38] H. Xiang, J. Yang, J. G. Hou, Q. Zhu, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 2310.
- [39] V. V. Maslyuk, A. Bagrets, V. Meded, A. Arnold, F. Evers, M. Brandbyge, T. Bredow, I. Mertig, *Phys. Rev. Lett.* **2006**, *97*, 097201.
- [40] M. Koleini, M. Paulsson, M. Brandbyge, *Phys. Rev. Lett.* **2007**, *98*, 197202.
- [41] H. Weng, T. Ozaki, K. Terakura, *J. Phys. Soc. Jpn.* **2008**, *77*, 014301.
- [42] L. Shen, S.-W. Yang, M.-F. Ng, V. Ligatchev, L. Zhou, Y. Feng, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 13956.

- [43] L. Zhou, S.-W. Yang, M.-F. Ng, M. B. Sullivan, V. B. C. Tan, L. Shen, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 4023.
- [44] L. Wang, Z. Cai, J. Wang, J. Lu, G. Luo, L. Lai, J. Zhou, R. Qin, Z. Gao, D. Yu, G. Li, W. N. Mei, S. Sanvito, *Nano Lett.* **2008**, *8*, 3640.
- [45] X. Zhang, Z. Tian, S.-W. Yang, J. Wang, *J. Phys. Chem. C* **2011**, *115*, 2948.
- [46] X. Zhang, J. Han, Y. Liu, J. Wang, *J. Phys. Chem. C* **2012**, *116*, 5414.
- [47] E. Tsunemi, T. Tsuji, S. Fukazawa, H. Tsunoyama, Y. Watanabe, A. Nakajima, *Appl. Phys. Express* **2012**, *5*, 035202.
- [48] T. Tsuji, S. Fukazawa, R. Sugiyama, K. Kawasaki, T. Iwasa, H. Tsunoyama, N. Tokitoh, A. Nakajima, *Chem. Phys. Lett.* **2014**, *595-596*, 144.
- [49] T. Tsuji, N. Hosoya, S. Fukazawa, R. Sugiyama, T. Iwasa, H. Tsunoyama, H. Hamaki, N. Tokitoh, A. Nakajima, *J. Phys. Chem. C* **2014**, *118*, 5896.
- [50] L. Horváthová, M. Dubecký, L. Mitás, I. Štich, *Phys. Rev. Lett.* **2012**, *109*, 053001.
- [51] M. Kepenekia, J.-P. Gauyacq, N. Lorente, *J. Phys. Condens. Matter* **2014**, *26*, 104203.

第2章 実験装置，実験原理および計算原理

本章では，本論文の研究のうち，主に第3章から第5章で用いた実験装置の概要と，実験に使われているレーザーや真空ポンプをはじめとした各々の構成部分に関して解説する．なお，第6章で新たに製作した実験装置については第6章の該当部分でも詳しく触れている．

続いて，本研究におけるナノクラスターの気相合成において鍵となるレーザー蒸発法と超音速自由噴流法，また，生成したナノクラスターの質量分析として飛行時間型質量分析法，および本研究で最も重要な分光測定である負イオン光電子分光法について説明する．

また，本研究では様々な現象に関して，実験とともに量子化学計算に基づく理論的な考察を行っている．量子化学計算をする際に心得ておくべき量子化学の基礎や *ab initio* 計算や Hartree-Fock 法をはじめ，本研究で用いた密度汎関数理論 (DFT) および基底関数について併せて詳説する．

2.1 実験装置

2.1.1 概要

本研究で使用した実験装置の模式図を図 2.1 に示す．本装置は5つのチェンバーが連結してできたもので全長が約 3.5 m あり，高さは磁気ボトル部分が最も高く約 3 m ある．本装置は大きく分けてクラスター生成源，飛行時間型質量分析器 (TOF-MS) と磁気ボトル型光電子分光器の3つから構成されている．本装置に限ったことではないが，クラスタービームを用いた気相実験の利点のうち，クラスターの生成と質

量分析や質量選別，それから各種分光を一つの実験装置で同時に行うことができるということは重要である。

2.1.2 レーザー

レーザー (laser) は可干渉性 (コヒーレンス) に優れた光源であり，レーザーという名前は「放射の誘導放出による光の増幅」 (Light Amplification by Stimulated Emission of Radiation) の頭文字から来ている。本研究においては，レーザー蒸発法によるクラスター生成 (原理の詳細は §2.2.1 にて後述) や負イオン光電子分光 (§2.2.3 にて後述) のためにレーザーは必要不可欠な存在である。以下では一般的なレーザーの原理から入り，続いて本研究で用いた Nd^{3+} :YAG レーザーの特徴および非線形光学結晶を用いた波長変換の手法について述べる。

レーザーはキャビティー (cavity) と呼ばれる光共振器とレーザー光を発する物質である媒質，および媒質を電子励起させるための機構から構成されている。レーザー発振の過程はまず，キャビティーに入っている媒質がポンピングによって電子励起されるところから始まる。ポンピングにはフラッシュランプによる光励起のほか，放電，化学反応や別のレーザーを用いる方法がある。ポンピングを行うことで，基底状態の媒質は一旦中間状態 (一つに限定されない) に励起したのち，速やかに少しエネルギーの低い別の状態 A に落ち着く。このとき，媒質は基底状態よりも状態 A が優勢で，いわゆる反転分布となっている。つまり，ポンピングによるエネルギー吸収よりも余分なエネルギーを光子として放出しようとするはたらきが優勢となるが，ひとたび媒質の一部が励起エネルギーを放出すると，ほかの状態 A の媒質もそれにつられてエネルギーを放出する (これを誘導放出という)。こうして一度に放出された光子はキャビティーの両端に備え付けられたミラーによってキャビティー内を繰り返し往復する。この光子のふるまいは，一次元の箱に閉じ込められた電子の問題と同様に考えることができる。一次元の箱に閉じ込められた電子の波動関数

$$\psi_k(x) = C \sin kx \quad (2.1)$$

(C は定数である) は箱の長さを L とすると, k が以下の条件

$$kL = n\pi \quad (n = 1, 2, \dots) \quad (2.2)$$

を満たす必要があったが, 今回の光子の場合, その波長を λ , キャビティの長さを L とすると λ は以下の式を満たさなければならない.

$$n\lambda = 2L \quad (n = 1, 2, \dots) \quad (2.3)$$

つまり, 媒質の誘導放出由来の光子は波長 λ の定常波を形成する. レーザーではキャビティの両端のミラーのうち片方は半透過性のものでできているため, 定常波の一部を外部に取り出すことができる. このようにして, レーザーを発振させることができる [1].

1960年にルビー結晶を媒質として用いることにより初めて可視光によるレーザー発振 [2] が実現されて以来, 様々な媒質を用いたレーザーが開発されている. 本研究ではクラスター生成と負イオン光電子分光の両方に $\text{Nd}^{3+}:\text{YAG}$ (ネオジム-ヤグ) レーザーを用いた. $\text{Nd}^{3+}:\text{YAG}$ レーザーは, イットリウム・アルミニウム・ガーネット (yttrium aluminum garnet; YAG) 結晶に含まれるイットリウムのうち数%をネオジムで置換した $\text{Nd}^{3+}:\text{YAG}$ 結晶を媒質として使用したレーザーであり, パルスレーザーの代表的なものとして知られている. このレーザーのポンピングはフラッシュランプによって行われ, 波長は 1064 nm で赤外領域にあたる. なお, 本研究で用いる $\text{Nd}^{3+}:\text{YAG}$ レーザーは, 高強度の光を得るため Q スイッチ法によって駆動している. Q スイッチ法は, ポンピングパルスがはたらいている間もキャビティの共振特性を減少させることで, 媒質の励起状態が占有されたままにしておき, ある一瞬だけその共振特性を元に戻す方法である. この方法を用いると, 微小時間 (数十ナノ秒オーダー) に極めて大きなパルス出力を得ることができる.

レーザー光は上述の原理からわかるように高い単色性を有し, その波長は媒質に依存して決まるが, 非線形光学結晶を用いることで様々な波長の光へ変換することができる. ここで非線形光学結晶とは, 入射する光に対し非線形な応答をする結晶のことである. 例えば, 伝導電子や正孔があり分極率が高いバリウム・ボレート (BBO) 結晶やリチウム・トリボレート (LBO) 結晶などが知られている. 通常, 入射電場

E は大きさ μ の電気双極子を誘起し、その関係は $\mu = \alpha E$ の一次関係で表される (α は分極率である) が、非線形光学結晶に対してレーザーのような強度の大きな光を入射させると、結晶に含まれる原子や分子のミクロな分極がさらなるマクロな分極を結晶全体に引き起こし、その結果として

$$\mu = \alpha E + \beta E^2 + \dots \quad (2.4)$$

のように、非線形項を生じることが知られている。いま、入射電場を $E = E_0 \cos \omega t$ で与えると、例えば二次の項 βE^2 は

$$\beta E^2 = \beta E_0^2 \cos^2 \omega t = \frac{1}{2} \beta E_0^2 (1 + \cos 2\omega t) \quad (2.5)$$

となる。つまり、非線形結晶を通過した電場は、振動数 ω の成分のほか 2ω , 3ω , ... の成分を含むことになる。この電場をさらにカラーフィルターに通すことによって、 2ω の成分だけを取り出すようにすれば、レーザーの基本波から第2高調波を作り出すことが可能である。さらには、非線形光学結晶中で異なる振動数 ω_1, ω_2 の光を重ね合わせることで、 $\omega_3 = \omega_1 + \omega_2$ の振動数をもつ光を作り出すことも可能である。この現象は和周波発生 (sum frequency generation; SFG) と呼ばれる。例えば、第3高調波は基本波と第2高調波を非線形光学結晶中で重ね合わせることで作り出される。

本研究では、Nd³⁺:YAG レーザーの基本波から第2, 第3および第4高調波 (単に2倍波, 3倍波, 4倍波とも呼ぶ。それぞれ $\lambda = 532 \text{ nm}$, 355 nm , 266 nm) の光を生成し、それらをレーザー蒸発法や負イオン光電子分光に用いている。

2.1.3 真空ポンプ

本研究における多成分ナノクラスターの気相合成では、酸素や窒素をはじめとする気体分子との余計な反応が起こらないように、また合成したクラスターがイオンビームを形成し、質量分析器や光電子分光器まで障害なく搬送されるように、実験装置の各チェンバーを真空に保つ必要がある。そのために使用する機器が真空ポンプである。真空ポンプは到達真空度や排気量に応じて様々な種類が存在するが、本小節では本実験装置で用いられた以下の4種類の真空ポンプについて詳しく説明する [3].

1. ロータリーポンプ
2. メカニカルブースターポンプ
3. 油拡散ポンプ
4. ターボ分子ポンプ

ロータリーポンプ

ロータリーポンプ (rotary pump; RP) は、蒸気圧の低い真空ポンプ油（シリコーンなど）を作動流体として使用し、ポンプケース内壁とローターや回転翼で囲まれた移送空間に隔離された気体を油膜によりシールし、無効空間の減少、摺動部の潤滑を保ちながら気体を輸送するとともに、位相空間の容積の減少によって気体を圧縮するものである。ロータリーポンプは上述の4種類のポンプの中では唯一大気圧からの排気が可能であり、排気速度も大きい。さらに構造が容易なため真空ポンプの中では最も安価な部類に属し、非常によく使われているポンプである。一方で到達真空度は最高でも 10^{-3} Torr 台とあまり高くなく、さらに真空ポンプ油の蒸気圧は完全にゼロではないためわずかながらも吸気側へと拡散し、真空を汚染するといった欠点が存在する。

ロータリーポンプ使用上の注意点としてはまず、吸気された気体がポンプ内部で圧縮されることにより、気体に含まれる水分や有機化合物（ベンゼンなど）が凝縮して真空ポンプ油に混入することや、ポンプ油が酸化されることが挙げられる。このようにしてポンプ油が劣化するとポンプの性能低下や故障につながるため、真空ポンプ油は定期的に交換する必要がある。他には、ロータリーポンプを停止時、吸気側を真空のままにしておくことと真空ポンプ油が逆流する恐れがあるため、停止したあとには吸気側を大気圧に戻すことが重要である（そのためのリーク弁を備え付けておく）。また、ロータリーポンプの起動直後や低真空領域（> 数 Torr）での連続稼働の際は排気に霧状のポンプ油が多く含まれる。周辺環境への影響を低減するため、場合によってはフィルター方式のオイルミストトラップ等を導入し、排気中の真空ポンプ油を取り除く必要がある。

メカニカルブースターポンプ

メカニカルブースターポンプ (mechanical booster pump; MBP) はルーツポンプとも呼ばれ、真空ポンプ油を作動流体とし、ローターにより気体を圧縮し排気する点はロータリーポンプと同じであるが、摺動部がなく、直列に設置された二つのローターが同方向に回転するようになっている点が異なる。この仕組みにより、排気系の中間圧力領域での排気速度はロータリーポンプよりも大きくなっている。また、到達真空度はロータリーポンプ単独の場合に比べると若干 (1桁程度) 良い。

メカニカルブースターポンプはロータリーポンプに比べてローターの回転速度が速く (1000~3000 rpm: ロータリーポンプの2倍程度)、大気圧下で運転するとポンプに大きな負荷がかかるため、ロータリーポンプをバックアップポンプとして使用する。本実験で使用しているメカニカルブースターポンプは、吸気側が 10 Torr 以下であれば問題なく駆動させることができる。

油拡散ポンプ

油拡散ポンプ (diffusion pump; DP) は、ポンプ油を気体中にジェットとして噴出し、その運動エネルギーによって気体を圧縮して排気する。その構造はポンプ油を蒸発させるためのヒーター、垂直方向に3~4段からなるジェットノズルと、一度気体となったポンプ油を回収するための水冷機構から構成されており、ロータリーポンプやメカニカルブースターポンプと異なり機械的な作動機構は存在しないため安価である。それでいて油拡散ポンプは排気速度が大きく (数千 L/min)、到達真空度も $10^{-8} \sim 10^{-7}$ Torr に達する。

油拡散ポンプはメカニカルブースターポンプと同様、補助ポンプによるバックアップが必須である。特に、真空度が悪くなると (具体的には 10^{-4} Torr よりも大きくなると)、油分子と気体分子の衝突回数が多くなり、さらにはノズルからきれいに油が噴射しなくなるため排気速度の急減を招く。本実験装置ではロータリーポンプ・メカニカルブースターポンプをタンデム (直列) 接続している (メカニカルブースターポンプを併用している理由は、排気速度を向上するためである)。なお、油拡散ポンプは前述の真空ポンプ油を用いるポンプと同様、吸気側から油蒸気がチェン

バーへと拡散し、真空を汚染するという欠点があるため、高い真空度であっても表面科学や半導体製造などきれいな真空を必要とする現場においては、後述するターボ分子ポンプをはじめとするオイルフリーの超高真空を得られる真空ポンプを選択する機会が近年増えてきている。

ターボ分子ポンプ

ターボ分子ポンプ (turbo molecular pump; TMP) は、1958年に商品として実用化された比較的新しい種類の真空ポンプである。このポンプは、動翼（回転翼）と静翼（固定翼）の2つのタービン翼によって構成されている。動翼と静翼の翼の向きは互い違いになっており、動翼は数万 rpm という高速で回転することで、気体分子を排気側へ叩き落とす。動翼の回転速度は、常温における気体分子の平均速度（数百 m/s）に匹敵するため、吸気から排気への通過確率は排気から吸気への通過確率よりも大きくなる。このようにして吸気側の気体を排気側へ圧縮することによりチェンバー内の真空度を向上することができる。ターボ分子ポンプの到達真空度は 10^{-10} Torr 程度であり、油拡散ポンプと違い、オイルフリーの真空を実現できるため、油拡散ポンプの項でも述べたように、表面系の実験や半導体製造装置の主排気系として広く使われるようになっている。

ターボ分子ポンプの動翼の回転軸を支持する機構には、転がり軸受（玉軸受）と磁気軸受がある。転がり軸受はもっとも一般的であるが、軸受に潤滑油を使用するためポンプの取り付け方向が一方向に限られる（例えば、島津製作所製ターボ分子ポンプ PT-300 の場合、軸の傾きが鉛直方向に対して 5° 以内に収まっていないといけない）。それに対し、磁気軸受は電磁石の力で軸を浮上させ、非接触の状態ですべて軸を支持するため潤滑油が不要となる。価格は転がり軸受のものに比べて数倍となるが、任意の方向（例えば、横向き）に取り付け可能である。

ターボ分子ポンプは、気体分子を高速回転する動翼によって叩き落とすことで排気するという性質上、常圧もしくは低真空で作動させると動翼に大きな負担がかかる。したがって、ロータリーポンプなどによるバックアップが必要である。なお、ロータリーポンプによるバックアップを行う場合、ロータリーポンプの真空油がターボ

分子ポンプを伝ってチェンバーに拡散するのを防ぐため、必要に応じてターボ分子ポンプとロータリーポンプの間にモレキュラーシーブ (molecular sieve) などの吸着剤を取り付ける。また、ターボ分子ポンプの排気速度や到達真空度は対象となる気体の分子量によって大きく異なり、水素やヘリウムなどの軽い分子では圧縮比が小さいためカタログ値（大抵は空気か窒素ガスの場合である）よりも小さくなるので注意する。

本実験装置では、クラスター生成部のチェンバーを除くすべてのチェンバーの主排気系として容量の異なるターボ分子ポンプを使用している。特に、クラスター検出部のチェンバーは高い真空度が求められるため、排気速度 1500 L/s の大容量のものを使用している。なお、本装置ではヘリカル溝真空ポンプ (helical molecular pump; HMP, 大阪真空製) も使われているが、これは動翼がタービン翼ではなく太いスクリュウのような構造となっているものの、基本的な動作原理はターボ分子ポンプと同様である。

本研究における真空ポンプの選択

本研究で用いる真空ポンプの選定にあたっては、気相実験に必要な真空度を把握することが重要である。到達真空度がどのくらいであれば適切であるかを判断する際の指針として、ここではクラスターイオンがほかの原子や分子と衝突するまでに飛行する距離、すなわちクラスターイオンの平均自由行程 (mean free path) を考える。

平均自由行程 λ は、クラスターイオンの平均の速さ \bar{c} 、衝突頻度 z を用いて $\lambda = \bar{c}/z$ で与えられる量である。イオンの質量を m 、また圧力と温度をそれぞれ p 、 T とすると、まず \bar{c} は Maxwell-Boltzmann 分布に従うので

$$\bar{c} = \sqrt{\frac{8kT}{\pi m}} \quad (2.6)$$

で表される (k は Boltzmann 定数)。次に、 z は衝突断面積 σ を用いて

$$z = \frac{\sigma \bar{c}_{\text{rel}} p}{kT} \quad (2.7)$$

で表される。ここで \bar{c}_{rel} はクラスターイオンの相対平均速さであり、(2.6) 式とよく

似た

$$\bar{c}_{\text{rel}} = \sqrt{\frac{8kT}{\pi\mu}} \quad (2.8)$$

で与えられる。 μ は換算質量であるが、簡単のため同質量のクラスター・分子同士の衝突に限定すると $\mu = m/2$ となり、(2.6), (2.8) 式から

$$\bar{c}_{\text{rel}} = \sqrt{2}\bar{c} \quad (2.9)$$

の関係が成り立つ。従って、(2.6), (2.7), (2.9) 式によって、 λ は

$$\lambda = \frac{kT}{\sqrt{2}\sigma p} \quad (2.10)$$

と記述することができる。

衝突断面積は実験で測定されており、1～数原子で構成される分子ではおおむね $0.2\sim 1 \text{ nm}^2$ 程度の値であることが知られているため、(2.10) 式から簡便に平均自由行程を見積もることが可能である。例えば、常温常圧 (1 atm, 298 K) では平均自由行程は最大でも数百 nm と非常に小さい値であり、クラスターを衝突なしに直進させることは不可能であることがわかる。気相合成したクラスターをイオンビームの形で質量分析器や光電子分光器まで搬送するためには、平均自由行程が真空チャンバーの全長よりもずっと大きくなければならない (最低でも数～10 m 程度)。 (2.10) 式を用いた逆算から、目的のためには真空度、すなわち圧力 p は $\leq 10^{-5}$ Torr 台であることが必要条件となる。

それを踏まえ、本実験装置では超高真空を実現できる油拡散ポンプ、ターボ分子ポンプを主体とした排気系を用意した。また、補助ポンプとしてロータリーポンプ、メカニカルブースターポンプを用いることとした。なお、詳細は後述するが質量分析器や光電子分光器では高電圧を印加するため、 10^{-5} Torr よりもさらに良い真空が要求される。本実験装置ではクラスター生成源と質量分析器、光電子分光器を別々のチャンバーに構築し、スキマーを介してそれらを接続することで、クラスター生成源に流入する気体 (キャリアガス) が質量分析器、光電子分光器へと流入することを最小限に抑える設計となっている。それぞれのチャンバーを真空ポンプで排気することによって、段階的に真空度を向上することができる。本実験装置の場合、光電子分光器の真空度は 10^{-9} Torr 台にまで達する。このような真空排気は差動排気と

呼ばれ、排気量の小さな真空ポンプによって適所に高真空を実現する方法として多くの真空装置に採用されている。

2.1.4 真空計

前小節では真空を作り出すための機器について説明したが、その真空度を計測するための機器が真空計である。真空ポンプの場合と同様、測定する真空度の範囲によって適切な真空計は変わってくる [4]。

本研究では2種類の真空計を使用している。一つはピラニ真空計と呼ばれるもので、高温の金属線（主に白金や貴金属をコーティングしたタングステン）を真空中におき、衝突した気体分子が熱を奪うことによる冷却効果を測定することによって真空度を得るものである。気体による熱伝導は、圧力が小さくなって平均自由行程が大きくなると圧力に比例するようになる。また、金属線の温度変化はその抵抗の変化と一対一の関係にある。ピラニ真空計ではブリッジ回路により、金属線の抵抗を正確に測定することで気体分子から金属線への熱伝導を逆算し、真空度を求めるものである。ピラニ真空計の特徴は、常圧からでも使用できることである。ただし、1 Torr 以上では真空計の感度が気体の分子量に大きく依存するようになり、特に軽い分子（ H_2 や He など）や重い分子（ Ar , Kr など）では計測値と実際の圧力の間に隔たりを生じるので注意が必要である（市販製品では、窒素ガスの場合に真の圧力を示すようにキャリブレーションされている）。また、真空度があまり高いと、熱伝導は圧力に依らず一定値となるため、ピラニ真空計で測定可能な下限は $10^{-4} \sim 10^{-3}$ Torr となる。ピラニ真空計はその構造から、他の真空計に比べて耐久性が高く、長期にわたって使用できる。

ピラニ真空計で測定できないような高い真空度の環境では、電離真空計が使用される。電離真空計は、気体分子を電離（イオン化）し、イオン電流を測定することによって真空度を得るものである。気体のイオン化にはフィラメントが用いられる。フィラメントから生じた熱電子は正バイアスが印加されたグリッドによって加速される。加速エネルギーが気体分子のイオン化エネルギーよりも大きければ、気体分子との衝突によって気体分子が単離され正イオンとなる。一方で、イオンコレクター

にはフィラメントに対して負バイアスが印加されているため、正イオンを捕集するとともに、グリッドを抜けてきた熱電子をグリッドに追い返すようになっている。これによって、イオンコレクターではイオン電流のみが検出される。電子の加速エネルギーが一定であれば、イオン化断面積は一定であるので、イオン電流は気体分子密度、すなわち真空度に比例する。電離真空計の構成部品のうち最も消耗の激しいのはフィラメントで、特に真空度の悪い環境では切れやすくなるので、長時間の真空度低下の際には注意を要する。なお、電離真空計に限定してもいくつかの種類があるため、測定下限はその種類によって異なるが、いずれも超高真空下で使用可能である。なお、本装置で使用している電離真空計 (ULVAC WIB-G5) の測定下限は約 10^{-10} Torr である。

なお、近年ではピラニ真空計と電離真空計を一つにパッケージ化した真空計も利用可能である。例えば、本研究でも第6章の実験装置で用いた Pfeiffer 社の SingleGauge がこの種類に該当する。このような真空計はコンピューター制御によってピラニ真空計と電離真空計が自動的に切り替わるようになっており、一つで低真空から超高真空まで幅広い範囲をカバーすることができるのが特長である。

2.1.5 パルスバルブ

気相中でクラスタービームを生成する過程においては、生成したクラスターに同一の並進速度を与えるために何らかのキャリアガスを用いる場合がほとんどである。また、生成直後のクラスターは大抵の場合は高温であり、そのままにしておくと熱分解してしまう場合があるため、キャリアガスによってクラスターを真空中に押し出して断熱膨張させ、クラスターの内部温度を冷却することが重要となる。

本研究ではクラスター生成部において、キャリアガス導入のためにパルスバルブを用いている。パルスバルブとは、ある繰り返し周波数 (repetition rate) で気体を断続的に導入するものである。したがってパルスバルブは、ガスをパルスとして流すために、ある瞬間にだけガスの噴出口が開閉するようになっており、その機構としては小型電磁弁を用いたもの (ソレノイドバルブ)、圧電素子 (ピエゾ素子) を用いたもの (ピエゾバルブ) などがある。前者は、フェライトと電磁石、ばね、バル

ブの開閉部分であるプランジャーから構成されており、電磁石にパルス電流を流すことでフェライトと電磁石に引力を生じさせ、ばねを介してプランジャーにその振動を伝えることでガスの噴出口を開閉する。一方で後者は、円形のピエゾ素子とプランジャーから構成され、ピエゾ素子に電圧（数百 V）を印加すると素子の中央部分に平面垂直方向の力がはたらき、素子の動きに連動してプランジャーが振動することによってガスの噴出口が開閉する。一般的に、ソレノイドバルブでは高圧（ ≥ 10 atm）のガスを用いることができ、ピエゾバルブは短いパルス幅や大きな繰り返し周波数での動作が可能といった特長がある。

連続的、すなわちキャリアガスを垂れ流しにするのではなく、パルスの導入することの利点としてまず挙げられるのは、キャリアガスを高圧で導入しつつも、トータルの消費量を連続バルブに比べて抑えることができる点である。これによって、キャリアガスの導入によって真空度が悪化することを防ぐことができる。また、もう一つの理由は、今回のクラスター生成方法（レーザー蒸発法、§2.2.1 に詳しい）がクラスターのパルスの生成方法であることと、パルスで生成されたクラスタービームが §2.2.2 で述べる飛行時間型質量分析法や §2.2.3 のパルスレーザー照射による光電子分析と相性が良いということである。

パルスバルブで良く使われているものとしては Parker Hannifin (旧 General Valve) 社製の General Valve シリーズがあり、本実験装置のバルブのうち一つはこのバルブである。なお、今回用いた General Valve は周波数 10 Hz、最大圧力 10 atm で使用でき、ガスパルス幅も設定できるが、実際には印加する電圧パルスのようにきれいなパルス状の噴出にはならず、開閉に応答時間が必要なことによってブロードなものとなるため、電圧パルスと実際のガスパルスの幅はあくまでも定性的な関係にある。

また、本装置ではもう一つのバルブとして Even-Lavie バルブと呼ばれるものを使用している。Even-Lavie バルブは、テルアビブ大学 (イスラエル) の Even と Lavie によって開発されたパルスバルブで、電磁式である点は General valve と同じであるが、部品の小型化などの工夫により General valve と比較して高圧（最大 100 atm）、短パルス（数十 μ s）の条件下で安定したパルスを生成することができるようになっている [5]。

2.1.6 イオン光学系

クラスター生成源で合成されたクラスターのイオンビームは、同符号のイオン同士にはたらく斥力のため、飛行距離が長くなるほど発散する性質がある。また、実験装置の軸を完全に合わせることのむずかしさから、イオンビームの進行方向を適宜微調整できることが望ましい。イオンレンズとディフレクターは、以上の問題を解決するための代表的なイオン光学系である。

イオンレンズ(独語: einzel lens)は、その名前のとおり、イオンビームを集束ないし発散させるためのものである。3枚の電極で構成されており、うち中央の電極は他よりも厚い(20 mm程度)。使用の際は、外側の電極を接地し、中央の電極にバイアスを印加する。正イオンに対して用いる場合、中央の電極に正電位をかけると集束し、負電位をかけると発散する。負イオンに対しては逆の挙動をする。なお、イオンレンズの焦点距離は印加電圧によって制御することができる(電圧が大きいほど短くなる)。

ディフレクター(deflector)は2枚一組で構成され、イオンビームの進行方向に対し垂直方向の電場を生じさせることで、イオンビームの進行方向を電極方向に曲げるためのものである。本装置では距離を置いて、上下方向、左右方向にそれぞれ2枚の電極が取り付けられているので、任意の方向にビームの向きを制御できる。

2.1.7 イオン・光電子検出器

クラスターイオンや光電子は電荷をもっているため、これらを検出するためにはその電荷量を測定すれば良い。ただし、本実験で生成するクラスターイオンの量は、レーザー1パルスあたり $10^5 \sim 10^{10}$ 個程度であり、その電流は非常に微弱である。そのため、シグナルを増幅させる専用の検出器が用いられる。

本装置では、クラスターイオンおよび光電子の検出器として応答性に優れたマイクロチャンネルプレート(microchannel plate; MCP)を用いている。MCPは二次電子を放出する表面、チャンネルが配列された有効部、そしてそれを囲む縁ガラス部によって構成される。表面に衝突したイオンは一次電子を放出し、さらに一次電子が表面に衝突することで電子の運動エネルギーから表面の仕事関数を差し引いただけ

のエネルギーを持った別の電子（二次電子）が表面から放出される。また、表面に電子やフォトンが衝突した場合も、MCP表面から電子が放出される。二次電子は約1~2 kVの電圧で加速されながら再びチャンネル壁面に衝突することによって、さらに多数の電子を放出させる（アバランシェ効果）。この過程を繰り返すことで、MCP一段で約 $10^3 \sim 10^4$ 倍のシグナル増幅を得ることができる。なお一般的には、さらに大きな増幅を得るためMCPを複数段重ねて使用することが多い。本装置のMCPも2段になっており、 $10^6 \sim 10^7$ 倍の増幅率を得ることができるものである [6]。

MCPの取扱上の注意としては、気体分子に対して非常に敏感であるため、真空中で使用および保管する必要がある。ただし真空中で使用した場合でも長時間の使用により、検出感度が低下するので、その場合は交換する必要がある。

2.2 実験原理

2.2.1 クラスタ生成

クラスタの気相中における生成方法としては、これまでにレーザー蒸発法、超音速自由噴流法、放電法やスパッタリング法などが開発されてきた。以下では、本実験で用いているレーザー蒸発法と超音速自由噴流法を紹介する。

レーザー蒸発法

レーザー蒸発法 (laser vaporization または laser ablation) は、試料にレーザーを照射し、そのエネルギーで試料を蒸発させることによってクラスタを生成する方法である。試料蒸発時の温度は1万 Kにも達するとされ、融点が高い金属元素からなるクラスタを生成できることが特長である。また、試料はこの時プラズマ状態となり、一部もしくはすべての原子・分子は電離するため、中性クラスタのほかにも正電荷や負電荷をもったクラスタも同時に生成する。プラズマ状態の試料をクラスタリングする際にはキャリアガスと衝突させ、エネルギー分散を行わせる場合が多い。なお、当然ながらこの方法は融点が高い、もしくは熱分解を起こしやすい有機分子に対しては不適當である。

レーザー蒸発法では, Smalley らの実験 [7] に倣ってロッド状に加工した試料を用いる場合が多い. この時, ロッドをレーザー照射中, ねじのようにらせん運動させることでレーザーが一箇所に集中して照射されることを防ぎ, 結果として試料の寿命を長くし, 長時間連続してクラスターを生成することが可能となる. 本研究でも第3・4・5章の実験で同様の機構を採用した. ロッド状以外では, ディスク状の試料もよく用いられる. これは, レーザーの照射断面積を大きくすることでクラスターの生成速度の増大を狙ったものであり, 第6章の実験装置ではこちらを採用した.

超音速自由噴流法

超音速自由噴流法 (supersonic jet expansion) は, 試料を含んだキャリアガスを真空中に高圧で押し流すことによってクラスターを生成する方法であり, 真空中に押し出された気体が音速を超える速度で並進運動することからその名前が付けられている. 超音速自由噴流法は, 主に融点が低く, または昇華性の高い有機分子のクラスター (ナフタレンクラスターなど) の生成に用いられている.

超音速自由噴流法では, クラスターは試料分子2分子とキャリアガス1分子との間で三体衝突を引き起こすことによって生成される. キャリアガスとしては, ヘリウムやアルゴンなどの希ガスが用いられる (希ガスの中でも分子間力のもっとも弱いヘリウムガスを用いる場合が多い). クラスタリングの過程は, 試料分子を A, キャリアガスを He としたとき次の化学反応式で表記される.



断熱膨張によるクラスター内部温度の冷却

レーザー蒸発法, 超音速自由噴流法のいずれの方法でも, キャリアガスの圧力はクラスターの生成量やサイズを決定する重要なパラメーターである. キャリアガスの圧力が高いほど, 断熱膨張の度合いが大きくなり, クラスターの内部温度を低下させることができる. 以下では, このことについて定量的に議論する [8].

気体（キャリアガス）がパルスバルブから真空槽中に噴出する時、パルスバルブ噴出前のエンタルピーを H_0 とすると、これが並進運動のエネルギー $mu^2/2$ と真空槽中でのエンタルピー H に変換されるので、

$$H_0 = H + \frac{1}{2}mu^2 \quad (2.13)$$

が成り立つ。ここで分子の速さの代わりにマッハ数という概念を導入する。マッハ数 M は音速 a を用いて以下の式で定義される量である。

$$M = \frac{u}{a} \quad (2.14)$$

また、音速 a は以下の式

$$a = \sqrt{\frac{\gamma kT}{m}} \quad (2.15)$$

で与えられることがわかっている。ただし、 $\gamma = C_p/C_v$ (C_p : 定圧モル比熱, C_v : 定積モル比熱。希ガスのような単原子分子では $C_p = 5/2R$, $C_v = 3/2R$ (R : 気体定数) であるため、 $\gamma = 5/3$ である), また k は Boltzmann 定数である。一方、 $H = C_p T$ であるから、気体定数 $R = kN_A = C_p - C_v$ の関係を用いると (N_A : Avogadro 数),

$$\frac{T_0}{T} = 1 + \frac{\gamma - 1}{2}M^2 \quad (2.16)$$

となる。 T_0 , T はそれぞれ気体の噴出前, 噴出後の温度である。さらに、Poisson の法則から

$$\frac{P}{P_0} = \left(\frac{T}{T_0}\right)^{\gamma/(\gamma-1)} \quad (2.17)$$

が成り立つ。 P_0 , P はそれぞれ気体の噴出前, 噴出後の圧力である。したがって、(2.16), (2.17) 式を組み合わせれば、

$$\frac{P}{P_0} = \left(1 + \frac{\gamma - 1}{2}M^2\right)^{\gamma/(1-\gamma)} \quad (2.18)$$

で表される。この式では、 $\gamma/(1-\gamma) < 0$ なので、 P が小さいほど、もしくは P_0 が大きいほど M の値が大きくなることがわかる。なお、 M は気体噴出口からの距離 x にも依存する関数であり、その関係は経験的に

$$M = A \left(\frac{x}{D}\right)^{\gamma-1} \quad (2.19)$$

であることが知られている。ここで、 A は γ に依存する定数であり、単原子分子のとき $A = 3.26$ である。また、 D はバルブ噴出口の直径である。

図 2.2 に実際に常温常圧のヘリウムガスを断熱膨張させたときの、パルスバルブ噴出口からの距離と分子の温度、圧力との関係を示す。噴出口から離れるにつれて分子の温度および圧力が低下し、それらの値は噴出口の直径 $D = 0.5 \text{ mm}$ の場合、距離 $x = 30 \text{ mm}$ ほどで最小となる。図 2.2 が示すように、距離がある程度長くなるとビームは拡散し、分子同士の衝突頻度が少なくなるため、マッハ数は最大となったのち逆に減少する。この領域をマッハディスクと呼び、装置設計においてはスキマーをマッハディスクの手前に設置することが最適なクラスタービームを得る上で重要となる。そのためにはマッハディスクがパルスバルブの噴出口から離れているほうが良く、(2.18) 式から P/P_0 を可能な限り小さくする必要があるが、 P の値は装置備え付けの真空ポンプの性能によって決定されてしまう。そこで、本実験においてはキャリアガスを流すパルスバルブとして Even-Lavie バルブを使用し、圧力が約 40～50 atm の超音速自由噴流を作り出すことでマッハ数を稼ぎ、クラスターの冷却効率を高めることによって、今まで生成することができなかった大きな有機金属クラスター負イオンの生成を試みた。

2.2.2 質量分析法

クラスター生成部では様々な大きさや組成からなるクラスターが同時に生成する。質量分析法によって、生成したクラスターがどのような組成を有するかといった情報を得たり、質量数の違いに基づきクラスターを気相分離したりすることができる。質量分析の方法としては、大きく 2 つのタイプに分類される。一つは静的なタイプで静電場や静磁場、もしくはその両方を利用する方法、もう一つは動的なタイプで、これには飛行時間型や交流電場を用いる四重極質量分析計などが該当する。

いずれの分析法でも、荷電したクラスター、すなわちクラスターイオンを対象とするため、中性クラスターを対象とする場合にはあらかじめイオン化しておく必要がある。以下では中性クラスターをイオン化する手法について簡単に述べたあと、本研究で採用した飛行時間型質量分析法の原理を説明する。

中性クラスターのイオン化

中性クラスターのイオン化の手法としては、電子線を用いる方法、レーザー光を用いる方法が良く知られている。前者は電子銃を用い、電子をクラスターに照射することでクラスターに束縛された電子をはぎ取って正イオンにする方法で、電子衝撃法 (electron impact; EI) と呼ばれる。照射する電子の運動エネルギーは数十 eV 程度とする場合が多い。この理由は、電子の de Broglie 波長がクラスターを構成する原子・分子の結合長に相当する波長となり、クラスターへのエネルギー伝達およびイオン化の効率が最大になるためである。ただし、それよりも大きな運動エネルギーの電子を用いた場合には、逆に電子付着によってクラスターが負イオン化することもある。後者は、クラスターのイオン化エネルギーを超えるエネルギーのレーザーを照射してクラスターの価電子を脱離させることで正イオンを得る方法で、光イオン化法 (photoionization) と呼ばれる。いずれの方法でも、中性クラスターに与える余剰のエネルギーがクラスターのイオン化のみならず解離 (フラグメント化) を引き起こす場合が考えられる。したがってイオン化にあたっては、高いイオン化効率の実現に加え、クラスターの解離が極力起こらないように手法や条件を選択することが重要である。

なお、中性クラスターのイオン化の必要性は、クラスターの生成方法によっても大きく変わってくる。例えば、レーザー蒸発法はプラズマ状態というエネルギーの極めて高い状態を経由するため他の方法に比べてクラスターのイオンが生成しやすい。実際に本研究においても、キャリアガスによるプラズマの急冷によって多くのクラスターイオンの生成が認められた。そのため、本研究では中性クラスターのイオン化は行わなかった。

飛行時間型質量分析法

飛行時間型質量分析法 (time-of-flight mass spectrometry; TOF-MS) は、加速させたイオンの飛行時間を計測することによりそのイオンの質量電荷比 (m/z) を測定する方法である。TOF-MS による質量分析器は、イオンを加速させるための加速電極、イオンが等速度運動する飛行管と検出器から構成される。まず、質量が m 、並進速度

が無視できるほど小さい電荷が z のイオンを電位差 $V (> 0)$ によって加速したとすると、エネルギー保存則から以下の等式が成立する。

$$ezV = \frac{1}{2}mv^2 \quad (2.20)$$

ただし、 e は電気素量 (1.602×10^{-19} C) である。この式からわかるように、イオンの質量電荷比 m/z が大きければ大きいほどイオンの速度は小さくなる。言い換えると、加速地点から検出器までの飛行時間 t は m/z に依存する。したがって次にすることは、それぞれのイオンについて t を測定することである。飛行管の長さを L とすると、 $v = L/t$ であるから、これを (2.20) 式に代入し、 m/z について解くと、

$$\frac{m}{z} = \frac{2eV}{L^2}t^2 \quad (2.21)$$

となる。このようにして、一度に複数の質量電荷比を持つイオンの存在量を測定することができる。TOF-MSはその原理から、装置の規模がほかの分析法に比べて大きくなるのが欠点ではあるが、理論上は質量の測定上限がないため、軽元素の原子数個で構成されるような小さなクラスターから、分子量が数万のタンパク質分子にまで幅広く利用されている。また、TOF-MSのもう一つの利点は質量選別である。TOF-MSと次節で述べる負イオン光電子分光法をはじめとした各種分光法と組み合わせることで、質量ごとの分光測定を容易に行うことができる。

基本的な TOF-MS はイオンを加速させるための加速電極、飛行管、いくつかのイオン光学系および検出器から構成されている。イオン光学系と検出器はそれぞれ §2.1.6, §2.1.7 で述べたので、以下では加速電極と飛行管について詳説する。

加速電極は、グラウンド (ground) とリペラー (repeller: 押し出し)、それからグラウンドとリペラーに挟まれた1枚以上のエクストラクター (extractor) の3枚以上の電極で構成される場合が多い。グラウンドは文字通り接地されており、グラウンドーエクストラクター間に挿入されたイオンがグラウンド方向 (= 検出器方向) に向かう力を受けるよう、グラウンドーリペラー間に電圧をパルス印加する。具体的には、リペラーの電位は正イオンに対しては正電位、負イオンに対しては負電位となる。エクストラクターは、TOF-MSの分解能を向上するために使用する電極である。理想的な TOF-MS では、同質量のものは同時刻に検出されるべきであるが、実際には、

加速されるとき位置の違いにより与えられる運動エネルギーの量が異なってくるので、スペクトルは時間軸上である程度の分布を持つことになる（図 2.3(a)）。この分布の幅は飛行距離によって異なり、もっとも収束するときの距離（焦点距離）は加速電圧の大きさに依存する。ただし、焦点距離を加速電圧の大きさによって制御することは難しい。そこで、エクストラクターにリペラーと同期したパルス電位を加える。この場合、エクストラクターの電位を変えることによっても焦点距離を制御することができる（図 2.3(b)）。このようにすることで、全体の加速電圧を変えることなく、焦点距離を調整でき、その結果、質量スペクトルの分解能を向上することができる [9]。このような加速電極は、発明者の名前をとって Wiley-McLaren 型と呼ばれている。

飛行管は、本実験装置では長さが約 2 m ある。長ければ長いほど TOF-MS の分解能は向上するが、イオン光学系による適切なイオンビームの軌道制御が必要になる。当然のことながら、飛行管内部では、イオンの平均自由行程が飛行管の長さ比べて十分に大きくなるくらいの真空度が求められる。

なお、TOF-MS で得られる大元のデータは、飛行時間に対する検出器のシグナル量のプロットとなる。これを質量スペクトル、すなわち質量電荷比に対するシグナル量のプロットに変換する際には次の点に注意する。(2.21) 式を t で微分すると（簡単のため $z = 1$ とする）,

$$\frac{dm}{dt} = \frac{4eV}{L^2}t \quad (2.22)$$

である。時間軸によるスペクトルの強度、質量軸によるスペクトルの強度をそれぞれ $f_{\text{TOF}}(t)$, $f_{\text{Mass}}(m)$ とすると,

$$\int f_{\text{Mass}}(m)dm = \int f_{\text{TOF}}(t)dt \quad (2.23)$$

であり、両辺を m で微分して

$$f_{\text{Mass}}(m) = f_{\text{TOF}}(t) \frac{dt}{dm} = f_{\text{TOF}}(t) \cdot \frac{L^2}{4eVt} \quad (2.24)$$

である。したがって、質量電荷比を横軸としたシグナル強度は、時間軸によるシグナル強度を t で割ったものに比例することに注意する必要がある [10]。

また、実験では加速パルス印加の際の遅延や一様ではない電場など、さまざまな要因により (2.21) 式からのずれが生じることが多い。そこで、(2.21) 式のように加速電圧や飛行距離を用いて m/z を得るかわりに、(2.21) 式からのずれを β としてあらかじめ

$$m/z = at + \beta \quad (2.25)$$

のように m/z を与えておき、質量既知のクラスターの質量スペクトルから最小二乗法によって (2.25) 式の α , β を決定することで時間と m/z との関係式を得る。本研究では、シリコンクラスターイオン (Si_n^+ または Si_n^-) をレーザー蒸発法によって生成し、その質量スペクトルから α , β を決定した。

2.2.3 負イオン光電子分光法

光電子分光法とは、対象の物質に対して単一の波長の光を照射し、そのイオン化によって脱離した電子（光電子）の運動エネルギーを測定することにより、その電子の束縛エネルギーを求める方法である。光電子分光法で得られる電子、特に価電子の束縛エネルギーは、物質の幾何構造や電子構造、および様々な物性を評価する上で極めて重要な情報となる。

光の光子エネルギーを $h\nu$ 、光電子の運動エネルギー (electron kinetic energy) を EKE とすると、束縛エネルギー (electron binding energy) EBE は次の式で与えられる。

$$\text{EBE} = h\nu - \text{EKE} \quad (2.26)$$

光電子スペクトルとは、横軸に電子の束縛エネルギー、縦軸に光電子の数をとって得られるスペクトルをいう。

なお、本研究のように、負イオンを対象とした光電子分光法は負イオン光電子分光法と呼ばれる。負イオン光電子分光法では、可視や近紫外領域といった光子エネルギーの小さな光を用いることができ、原子や分子、クラスターの中性状態における電子親和力を測定できる点が特長である。ここで電子親和力は、中性状態の原子や分子に電子1個を与えることで放出または吸収されるエネルギーのことをいう。な

お、負イオン光電子分光法の測定では、対象とする原子・分子・クラスターは正の電子親和力を持っている必要がある。

負イオン光電子分光法の原理を図 2.4 に示す。この図には、中性分子の基底状態と負イオンの基底状態のポテンシャルが描かれており、それぞれの振動準位が $v = 0, 1, 2, \dots$ および $v' = 0, 1, 2, \dots$ で示されている。負イオンに照射する光の光子エネルギー $h\nu$ が、 $v = 0 \leftarrow v' = 0$ の遷移に必要なエネルギーよりも大きい場合、電子遷移が起こる。このとき、Franck-Condon の原理により、最も起きやすい遷移は、原子核座標が変化しないような遷移（図 2.4 では、負イオンの平衡核間距離から上に垂直線を描いた時、最初に交わる中性分子の振動励起状態 ($v = 1$) への遷移、すなわち $v = 1 \leftarrow v' = 0$) である。この遷移のエネルギーは垂直脱離エネルギー (vertical detachment energy; VDE) と呼ばれ、光電子スペクトルのピークに相当する。一方、 $v = 0 \leftarrow v' = 0$ の遷移に必要なエネルギーは、元の中性クラスターの断熱電子親和力 (adiabatic electron affinity; AEA) に相当する。負イオン光電子スペクトルでこの遷移が明瞭に現れるかどうかは、中性状態と負イオン状態における Franck-Condon 因子の大きさに依存する。したがって、光電子スペクトルのピークの立ち上がりエネルギーは、必ずしも AEA と一致せず、AEA の上限を与えるというほうが正しい表現である。

なお、負イオンの温度が高いと AEA よりも小さい束縛エネルギー領域にシグナルが観測されることがあるが、これは負イオンの振動励起状態からの遷移 ($v = 0 \leftarrow v' = 1$ など) に起因するシグナルである。このように観測されたシグナルをホットバンドと呼ぶ。また、以上の解説は負イオンが 1 個の光子を吸収して中性化する場合に限定しているが、脱離レーザーの強度が強いと多光子吸収過程も同時に起こることがある。この場合も AEA よりも小さなエネルギー領域にシグナルが観測されるほか、光電子スペクトルの解釈そのものが困難になるため、多光子吸収過程が起こらないようにレーザーの強度を調整する必要がある。

Koopmans の定理によれば、ある基底状態の電子配置から電子を 1 個取り除くために必要なエネルギーは、その電子が入っていた軌道のエネルギーの符号を逆にしたものと等しい。これを負イオン光電子分光法に適用すると、中性クラスターの AEA

と最低非占有軌道 (LUMO) の軌道エネルギー $\varepsilon_{\text{LUMO}}$ は次式の関係にある。

$$\text{AEA} = -\varepsilon_{\text{LUMO}} \quad (2.27)$$

したがって、負イオン光電子分光法によって断熱電子親和力を測定することで、中性クラスターの LUMO の情報を知ることができる。このように、負イオン光電子スペクトルは、負イオンのみならず中性の基底状態、さらには励起状態の電子構造に関する情報を直接得ることのできる優れた手法である。

本実験で使用している磁気ボトル型光電子分光器は、脱離レーザーによって脱離した光電子を図 2.5 の磁気ボトルによって捕集し、磁気ボトル内の飛行時間を計測することによって光電子の運動エネルギーを測定するものである。磁気ボトルの磁場は、永久磁石の大きな磁場 (約 1000 G) およびソレノイドコイルの小さな磁場 (約 10 G) の重ね合わせによって作られている。脱離直後の光電子は様々な方向の速度成分を持っているが、磁気ボトルを使用することによって全ての電子を捕集することができる。また、磁気ボトル内では光電子は等速度で運動するので、その飛行時間を t とすると、EKE は次の式で与えることができる。

$$\text{EKE} = \frac{1}{2} m_e \left(\frac{L_M}{t} \right)^2 \quad (2.28)$$

ここで、 m_e は電子の質量、 L_M は光電子の脱離地点から検出器 (MCP) までの距離である。これを (2.26) 式に代入することで、運動エネルギー保存則により EBE を次式のように求めることができる。

$$\begin{aligned} \text{EBE} &= h\nu - \text{EKE} \\ &= h\nu - \frac{1}{2} m_e \left(\frac{L_M}{t} \right)^2 \end{aligned} \quad (2.29)$$

ただし、実際の実験においては、(2.29) 式に含まれていないが装置由来のポテンシャル (接触ポテンシャル: contact potential) が光電子の運動量に与える影響や、レーザーの発振時や光電子検出の過程で生じる遅延時間を考慮する必要がある。そのため、真の EBE を求めるためには後述のキャリブレーションをおこなっている。

また、得られる直接のデータは、飛行時間ごとの光電子のシグナル強度である。質量スペクトルの場合と同様、横軸を飛行時間から EBE に変換する際には縦軸のシグ

ナル強度も変換する必要がある。その理由を次に示す。(2.29)式の両辺を t で微分すると、

$$\frac{d(\text{EBE})}{dt} = \frac{m_e L_M^2}{t^3} \quad (2.30)$$

すなわち

$$dt = \frac{t^3}{m_e L_M^2} d(\text{EBE}) \quad (2.31)$$

である。(2.31)式は、横軸をEBEとしたときの光電子強度が、飛行時間を横軸にした場合の強度に t^3 を掛けたものに比例した量となることを意味している。また、上述の計算から、光電子スペクトルのエネルギー分解能は全エネルギー領域において一定ではなく、EBEが脱離レーザーの光子エネルギーに近づくほど（すなわち、EKEが0に近づくほど）高分解能となる。したがって、光電子スペクトルを測定する時には、AEAやVDEよりも少しだけ大きい光子エネルギーの脱離レーザーを用いると良い。

光電子スペクトルの分解能に関しては、もう一つ考慮すべき要素がある。それは、脱離した光電子に測定対象の負イオンがもっていた運動エネルギーが反映されてしまうということである。これは、光電子スペクトルでは各シグナルの広がりやピークの分裂として観測される。そのため、光電子スペクトルの分解能を向上するためには、光電子脱離前になるべく負イオンの速度を小さくしておくことが大事になってくる。そのため、本研究においては光電子スペクトル測定時のTOF-MSの加速電圧を質量スペクトル測定時よりも小さくして実験している。加速電圧を小さくすると光電子脱離地点まで到達するイオン量は減少するが、光電子検出の感度はイオン検出の感度よりも高いためにこのようなことが可能となっている。他の方法として、光電子脱離地点の手前に設けられた、複数の金属プレート束ねた構造の減速電極(decelerator)によって、負イオンが斥力を受ける向きに勾配が一定の電場を生じさせ、負イオンを減速することも行われる。

磁気ボトル型光電子分光器のキャリブレーション

理想的には(2.29)式で得られる電子束縛エネルギーEBEであるが、実際には、接触ポテンシャルやレーザー、検出器の遅延時間を考慮する必要がある。具体的には、

EBEは接触ポテンシャルを E_{cont} , 遅延時間を d として (2.29) 式を一部修正した次式によって計算する.

$$\text{EBE} = h\nu + E_{\text{cont}} - \frac{1}{2}m_e \left(\frac{L_M}{t+d} \right)^2 \quad (2.32)$$

ここで E_{cont} はチェンバーの真空度に依存する値であり, d も測定環境に左右されるため, これらの値を理論的に求めることは難しい. そこで, 本研究では, 金負イオン (Au^-) の光電子スペクトルの結果を用いることにより E_{cont} および d の値を実験的に求めた. この方法をキャリブレーションと呼ぶ. Au^- の光電子スペクトルでは, 束縛エネルギーが小さいほうから $^2\text{S}_{1/2} \leftarrow ^1\text{S}_0$ および $^2\text{D}_{5/2} \leftarrow ^1\text{S}_0$ の電子遷移が観測されることが知られており, EBEはそれぞれ 2.30863 eV, 3.44448 eV である. したがって, これら既知の EBE と実験的に求めた t を (2.32) 式に代入して得られる連立方程式を解けば, E_{cont} および d を求めることができる.

2.3 計算原理

2.3.1 ab initio 計算と Hartree-Fock 法

量子化学計算とは, 原子や分子の分子軌道を求めるために行われる計算のことであり, もう少し具体的にいうと, 原子や分子の波動関数 Ψ に対する Schrödinger 方程式

$$\hat{H}\Psi = E\Psi \quad (2.33)$$

を解くことを意味する.

特に ab initio 計算は, ab initio が「第一原理」, 「初めから」といった意味であることからわかるように, Schrödinger 方程式を経験的法則に頼ることなく一から解く方法である. しかし, Schrödinger 方程式の厳密な解を求めることができるのは, 陽子 1 個と電子 1 個で構成された水素原子 (および水素様原子) の場合だけであり, 世の中のほぼすべての原子・分子を対象とする場合には何らかの近似が必要となる.

多電子系の波動関数の近似としてよく行われるのが, Hartree-Fock 法 (Hartree-Fock 近似) である. この方法では, 全電子波動関数を個々の電子の分子軌道から構築した Slater 行列式によって近似する. 例えば, 2 電子系においては全波動関数 Ψ は電

子の空間軌道を表す関数 (1 電子軌道関数), $\varphi(\mathbf{r}_1)$, $\varphi(\mathbf{r}_2)$ の積 $\Phi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) = \varphi(\mathbf{r}_1)\varphi(\mathbf{r}_2)$ で与えられる Hartree 積と, Pauli の排他原理を表現するために導入されたスピン関数 $\Theta(\sigma_1, \sigma_2)$ との積となる.

$$\Psi = \Phi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)\Theta(\sigma_1, \sigma_2) \quad (2.34)$$

上式で \mathbf{r}_i, σ_i ($i = 1, 2$) はそれぞれ空間座標, スピン座標である. ここで, $\Theta(\sigma_1, \sigma_2)$ を個々の電子のスピン状態 $\alpha(\sigma_1), \alpha(\sigma_2), \beta(\sigma_1), \beta(\sigma_2)$ で展開すると

$$\Psi = \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{vmatrix} \varphi(\mathbf{r}_1)\alpha(\sigma_1) & \varphi(\mathbf{r}_1)\beta(\sigma_1) \\ \varphi(\mathbf{r}_2)\alpha(\sigma_2) & \varphi(\mathbf{r}_2)\beta(\sigma_2) \end{vmatrix} \quad (2.35)$$

と表現される. (2.35) 式の右辺の行列式は Slater 行列式と呼ばれる. なお, (2.35) 式の Slater 行列式は 2×2 のサイズであるが, 一般に n 電子系の Slater 行列式は $n \times n$ である. 行列式に含まれる行列の j 行 i 列成分を $\psi_i(\mathbf{r}_j, \sigma_j)$ とおくと, 各々の $\psi_i(\mathbf{r}_j, \sigma_j)$ は以下の Hartree-Fock 方程式の解となっている.

$$\hat{F}\psi_i = \varepsilon\psi_i \quad (2.36)$$

ここで, \hat{F} は Fock 演算子と呼ばれ, 次のように電子間のクーロン相互作用 \hat{J}_j と交換相互作用 \hat{K}_j を含んでいる.

$$\hat{F} = \hat{h} + \sum_{j=1}^n (\hat{J}_j - \hat{K}_j) \quad (2.37)$$

ただし, \hat{J}_j や \hat{K}_j は (2.36) 式の解 ψ を含んでいるため, (2.36) 式は ψ を固有解とした固有方程式ではない. この方程式を解くためには, まず解の適当な初期値 $\psi = \psi^{(0)}$ (Gaussian プログラムでは Harris の汎関数, TURBOMOLE プログラムでは拡張 Hückel 法が標準で使われる) を (2.36) 式の左辺 (Fock 演算子 \hat{F}) に代入する. そうすると (2.36) 式は固有方程式となるので固有値 $\varepsilon = \varepsilon^{(1)}$ および固有解 $\psi = \psi^{(1)}$ が求まる. これを (2.36) 式の左辺に再び代入し, 新たな固有値 $\varepsilon^{(2)}$ および固有解 $\psi^{(2)}$ を求める. 以上の手続きを繰り返す, 最終的に固有値と固有解が変化しなくなった時, すなわち

$$\varepsilon^{(n-1)} \approx \varepsilon^{(n)}, \quad \psi^{(n-1)} \approx \psi^{(n)} \quad (2.38)$$

となったとき, その固有解を方程式 (2.36) の解とする. このような解法を自己無撞着場 (self-consistent field; SCF) の方法と呼んでいる.

Hartree-Fock 法は、電子配置の扱い方に応じて RHF, ROHF, UHF の 3 種類の方法に分けられる [12]. RHF (spin-restricted Hartree-Fock) 法は、分子軌道はスピンの向きが同じであれば同じ波動関数で表現するというものである。このことは言い換えると、一つの分子軌道には異なる 2 つのスピンをもち電子が収容されるという意味である。RHF は閉殻系 (閉殻 1 重項状態) の原子・分子に対して用いられる。一方で、ROHF (spin-restricted open-shell Hartree-Fock) 法と UHF (spin-unrestricted Hartree-Fock) 法は、開殻系 (開殻 1 重項状態および 1 重項以外) を対象に用いられる方法で、ROHF では一つの分子軌道に 2 つの電子を収容するのに対し、UHF は異なるスピンの電子は異なる分子軌道に入る点異なる。

Hartree-Fock 計算の際、よくある間違いとして、1 重項励起状態に対し RHF 法を用いてしまうことがある。もちろん、このような計算は実際と異なる結果を与えてしまうので十分に気を付ける必要がある。一方で、UHF 法は原子・分子がどのような電子配置をとる場合であっても使用できるが、全ての電子に対して別々の分子軌道を割り当てるため RHF 法よりも計算量が増加するほか、スピン汚染 (spin contamination) の問題があることに留意すべきである。これは、UHF 計算の結果に実際よりも高次のスピン由来の電子配置が混入することがあるという問題である。この問題の有無を調べるためには、スピン角運動量の 2 乗の期待値 $\langle S^2 \rangle$ が、計算値に仮定したスピン多重度と矛盾しないことを確認するとよい。具体的には、 $\langle S^2 \rangle$ はスピン汚染が全く起こらない場合、 $S(S+1)$ に等しい。例えば、閉殻 1 重項状態では $\langle S^2 \rangle = 0$ 、2 重項状態では $\langle S^2 \rangle = 0.75$ 、3 重項状態では $\langle S^2 \rangle = 2$ となる。一方、1 重項でも開殻 1 重項状態、すなわち完全なジラジカルでは $\langle S^2 \rangle = 1$ となる。これは、UHF 法で計算した開殻 1 重項状態の波動関数が閉殻 1 重項状態と 3 重項状態の線形結合となっていることを意味している。この場合、UHF 法におけるエネルギーは閉殻 1 重項状態と 3 重項状態のエネルギー (それぞれ E^1, E^3 とする) の平均値 $E_{av} = (E^1 + E^3)/2$ となる。したがって、正しい閉殻 1 重項状態のエネルギーは $E^1 = 2E_{av} - E^3$ で与えられる。ただし、ここで述べた手法 (spin-projection method) はさらに高いスピン状態が混入する系ではもっと複雑になる。そのため本研究では spin-projection を使わず計算で得られたエネルギーをそのまま異なるスピン状態間のエネルギーの比較に用

い、 $\langle S^2 \rangle$ を表示することでスピン汚染の可能性に配慮した。

なお、Hartree-Fock 法では、電子間相互作用は分子軌道を用いて平均場として考慮されているため、Hartree-Fock 法による波動関数は、Schrödinger 方程式に対する正確な解にはなっていない。厳密な電子間相互作用と平均場による見積もられた電子間相互作用のずれを電子相関という。この電子相関を考慮するため、摂動論に基づいた Møller-Plesset (MP) 法や、変分法により電子相関を見積もる方法である配位置換相互作用 (configuration interaction; CI) 法などが開発され頻繁に使用されている。一方でこれらの方法では、精度を保ったまま対象となる分子を大きくしようとするに計算量が急激に増加し、計算コストの面で問題が生じてくる。したがって本研究では Hartree-Fock 法ではなく、次小節で示す密度汎関数理論 (DFT) を用いることによってコストパフォーマンスの向上を図ることにした。

2.3.2 密度汎関数理論 (DFT)

密度汎関数理論 (density functional theory; DFT) とは、個々の電子の波動関数から全波動関数を求め、電子状態に関する情報を得る Hartree-Fock 法の考え方とは異なり、三次元空間の電子密度を用いてその系の電子状態を求める理論である。

DFT の正当性は Hohenberg-Kohn の定理によって保証されている。Hohenberg-Kohn の定理は二つからなる。第 1 定理は、ある系の電子密度 $\rho(\mathbf{r})$ を求めれば、その系の全電子数 N および、外部ポテンシャル $v(\mathbf{r})$ を一意に決定することができ、これらを用いれば基底状態のすべての性質、例えば運動エネルギー $T[\rho]$ 、ポテンシャルエネルギー $V[\rho]$ 、および全エネルギー $E[\rho]$ を決めることができるという内容である。もちろん、これらのエネルギーは Hartree-Fock 法で計算したものと同一の意味をもつ。ここで登場する電子密度 $\rho(\mathbf{r})$ は、どの系においても $\mathbf{r} = (x, y, z)$ の 3 個の変数にのみ依存する量であり、Hartree-Fock 法における波動関数 (各電子について 3 個、合計 $3N$ 個の変数に依存する) と比較して変数を大幅に減らせるということがポイントである。第 2 定理は、電子密度から求めた全エネルギー $E[\rho]$ は、その系の基底状態の電子密度 ρ_0 のとき最小値をとるという内容である。すなわち $E[\rho]$ の定義域の ρ に対

して以下の式が成り立つ.

$$\int \rho(\mathbf{r}) d\mathbf{r} = N \quad (2.39)$$

$$E[\rho] \geq E[\rho_0] \quad (2.40)$$

第2定理は波動関数法における変分原理に相当する.

Hohenberg-Kohn の第1定理から, 全エネルギーは電子密度 $\rho(\mathbf{r})$ によって決定されることがわかった. しかし, 全エネルギーの構成成分のうち運動エネルギーを $\rho(\mathbf{r})$ を用いて正確に表現することは困難であることがわかっている (近似を用いるため, 数値精度上, 実用的とならない). そこで DFT では Kohn-Sham 理論を用いる. この理論では, 運動エネルギーを $\rho(\mathbf{r})$ を用いて正確に表現できる項とできない項に分割する. そして, $\rho(\mathbf{r})$ で表現できない項については, 本来 DFT にはない軌道 φ (Kohn-Sham 軌道) の概念を導入する. この際, Kohn-Sham 軌道 φ は Hartree-Fock 方程式に似た以下の Kohn-Sham 方程式

$$\hat{H}\varphi_i = \varepsilon\varphi_i \quad (2.41)$$

を満たすものである. \hat{H} は

$$\hat{H} = \hat{T} + \hat{J} + \hat{E}_{xc} + \hat{V}_{ext} \quad (2.42)$$

で表現される演算子で, 第1項が運動エネルギー, 第2項が電子間にはたらく Coulomb 相互作用, 第3項が交換相互作用, そして第4項が外部ポテンシャルを意味する演算子である.

ここで \hat{T} に関しては, Hartree-Fock 法に倣って

$$\hat{T}_S = -\frac{1}{2}\nabla^2 \quad (2.43)$$

で代用することにする (\hat{T}_S の S は Slater の意味). 系の全エネルギー $E[\rho]$ を求めると

$$E[\rho] = \sum_i^N \langle \varphi_i | \hat{T}_S + \hat{J} + \hat{E}_{xc} + \hat{V}_{ext} | \varphi_i \rangle \quad (2.44)$$

$$\begin{aligned} &= \sum_i^N \int \varphi_i^* \left(-\frac{1}{2}\nabla^2 \right) \varphi_i d\mathbf{r} + \iint \frac{\rho(\mathbf{r}_1)\rho(\mathbf{r}_2)}{r_{12}} d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 \\ &\quad + \int \rho(\mathbf{r})v_{xc}(\mathbf{r})d\mathbf{r} + \int \rho(\mathbf{r})v(\mathbf{r})d\mathbf{r} \end{aligned} \quad (2.45)$$

となる。Kohn-Sham 軌道を導入したことによって項の数が増加したが、それでも運動エネルギー以外はすべて $\rho(\mathbf{r})$ を用いて表現されているため、Hartree-Fock 法による場合に比べると計算コストの面でずっと有利である。

ただし、(2.45) 式には、まだ $v_{xc}(\mathbf{r})$ という交換相互作用に由来する未知の関数が残っている。そこで、(2.43) 式で述べた \hat{T} を \hat{T}_S に置き換えることによる誤差と (2.45) 式の第 3 項を合わせたものを交換相関エネルギー（もしくは交換相関汎関数） $E_{xc}[\rho]$ と定義し、そのエネルギーについては改めて近似することを考える。ここでは、その近似の種類として局所密度近似 (LDA) と一般化された密度勾配近似 (GGA) について紹介する。

局所密度近似 (local density approximation; LDA) は、ある空間座標近傍において電子密度に依存する局所交換相関エネルギー $\varepsilon_{xc}(\rho(\mathbf{r}))$ という値を考えることによって、交換相関エネルギーを $\varepsilon(\rho(\mathbf{r}))$ を全空間で積分した量として得る方法である。

$$E_{xc}[\rho] = \int \varepsilon_{xc}(\rho(\mathbf{r}))\rho(\mathbf{r})d\mathbf{r} \quad (2.46)$$

$\varepsilon_{xc}(\rho(\mathbf{r}))$ の具体的な関数は、例えば、計算により厳密に求めることができる一様電子の低密度および高密度極限における交換相互作用を基に提案されている。

一方、一般化された密度勾配近似 (generalized gradient approximation; GGA) では、LDA におけるパラメーターである $\rho(\mathbf{r})$ に加え、電子密度の傾き $\nabla\rho(\mathbf{r})$ の影響も考慮することによって、LDA よりも正確な交換相関エネルギーを与えることを目的としている。パラメーターが増えたことで LDA よりも汎関数の自由度が高く、現在に至るまでに様々な種類が開発されている。汎関数によってはさらに二次の勾配 $\nabla^2\rho(\mathbf{r})$ を含めたもの (meta-GGA) や、Hartree-Fock 法における交換項を混入したもの (hyper-GGA もしくは hybrid-GGA) も存在する。GGA でおそらくもっとも有名な汎関数は B3LYP と呼ばれるもので、B は Becke、3 はパラメーターが 3 つあること ((2.47) 式参照)、LYP は Lee-Yang-Parr (3 人の名前) から採っている。これは LSDA (LDA の一種) の交換項および相関項、Hartree-Fock 法の交換項、B88 (GGA の一種) の交換項の勾配、さらには LYP の相関項を結合したものとして次のように表される。

$$E_{xc}^{B3LYP} = (1 - a)E_x^{LSDA} + aE_x^{exact} + b\delta E_x^{B88} + (1 - c)E_c^{LSDA} + cE_c^{LYP} \quad (2.47)$$

(2.47) 式の a, b, c の 3 つのパラメーターは経験的に与えられ, $a \sim 0.2, b \sim 0.7, c \sim 0.8$ である (経験的パラメーターを使用するため, B3LYP は ab initio 計算ではない).

DFT 計算には, Hohenberg-Kohn の第 1 定理で述べたように電子相関を含めた全エネルギーを電子密度 $\rho(\mathbf{r})$ によって表現することにより, Hartree-Fock 計算と比較して計算コストを抑えることができるという特長がある. もともと DFT は固体物理で使われていた計算手法であったが, 前述のように交換相関エネルギーを適切に取り扱う手法 (汎関数) が発展したことにより, 化学分野においても広く応用されるようになった. 特に, 本研究でも使用している量子化学計算ソフトウェア Gaussian では, Gaussian 94 に B3LYP に基づく DFT 計算のコードが組み込まれたので, B3LYP による DFT 計算は, 量子化学計算の中でも最もよく行われている手法となっている.

2.3.3 基底関数

Hartree-Fock 法をはじめとする分子軌道法における波動関数や, DFT における Kohn-Sham 軌道は, 1 電子軌道関数 φ の積として与えられる. そして, それぞれの φ_i は, それを構成する原子軌道 χ_q ($1 \leq q \leq n$; n は原子軌道の数) の線形結合

$$\varphi_i = \sum_q c_{qi} \chi_q \quad (2.48)$$

で近似することが一般的である (Linear combination of atomic orbitals; LCAO). このとき χ は, 分子軌道を構成する基底関数 (basis function または basis set) と呼ばれる. 基底関数 χ は, 動径関数 $R_{nl}(r)$ と球面調和関数 $Y_{lm}(\theta, \phi)$ を用いて

$$\chi = R_{nl}(r) Y_{lm}(\theta, \phi) \quad (2.49)$$

で与えられる. ここで $R_{nl}(r)$ は

$$R_{nl}(r) = (2\zeta)^{n+1/2} \{(2n)!\}^{-1/2} r^{n-1} \exp(-\zeta r) \quad (2.50)$$

のように表現される. $R_{nl}(r)$ は主量子数 n によらず r の増加に伴い指数関数的に減少することが特徴である. このような一連の $R_{nl}(r)$ は Slater が考案したので, スレーター軌道 (Slater-type orbital; STO) と呼ばれている.

以上から、分子軌道関数は電子の各々の原子軌道に相当する STO 基底関数を重ね合わせることで表現できることがわかる。それにもかかわらず、Gaussian を始めとする量子化学計算のプログラムの多くは STO ではなく、 $\exp(-\zeta r^2)$ を含んだガウス型軌道 (gaussian-type orbital; GTO)

$$R_{\text{GTO}}(n, \zeta) = N_G r^{n-1} \exp(-\zeta r^2) \quad (2.51)$$

を基底関数としている。その目的は、2 電子エネルギー積分の計算量を節約することにある。すなわち、2 電子エネルギー積分が煩雑となる STO と比べ、GTO では GTO 同士の積もまた中心の異なる一つの GTO となり非常に扱いやすいことから、GTO 基底に基づく計算プログラムが普及している。

もっとも、動径関数に忠実な STO に比べて GTO はその形状が大きく異なるため、一つの GTO で原子軌道関数を表すことはできない。そのため、複数の異なる GTO を線形結合することで実際の軌道関数に近づけるといった方法がとられる。そういった基底関数としては、個々の STO をそれぞれ 3 つの GTO で近似展開する STO-3G や、価電子に対して複数の GTO セット (contracted GTO; CGTO) を用いる方法 (split-valence の手続き) の 3-21G や 6-311G といった Pople 型基底関数が有名である [14]。

そのほか、Dunning-藤永 (Huzinaga) 型基底関数、Ahlichs 型基底関数もよく使われている。最後の Ahlichs 型基底関数は原子の価電子軌道やその配置に合わせ、GTO セットを元素ごとに最適化したものである [15]。第 4 章、第 5 章では Ahlichs 型基底関数のうち def2-TZVP [16] を用いた。名前の TZVP は triple zeta valence + polarization を意味していることからわかるように、Pople 型基底関数の 6-311G* などと同様、価電子軌道を 3 つの (C)GTO の組み合わせ (すなわち 3 倍基底関数) で表し、後述の偏極関数を加えたものである。本研究で対象としたクラスターには含まれていないが、def2-TZVP では第 5 周期以降の重元素に対して有効内殻ポテンシャル (後述) を用いる (本研究では、第 4 周期までの元素に限定されるので、def2-TZVP 基底を用いた計算は全電子計算と言って良い)。

また、電子数の多い金属原子に対しては、内殻電子を価電子に対する有効内殻ポテンシャルで置き換える方法 (effective core potential; ECP) がしばしば使われる [17]。ECP の一つに Lanl2dz と呼ばれるものがある。ECP の詳細についての説明は省略す

るが、名前の dz は double zeta, すなわち価電子の軌道に対しては2つの CGTO で表現するという意味である。例えば、銀 (Ag) 原子についてみると、Ag 原子には47個の電子があり、電子基底状態の電子配置は

$$(1s)^2(2s)^2(2p)^6(3s)^2(3p)^6(3d)^{10}(4s)^2(4p)^6(4d)^{10}(5s)^1 \quad (2.52)$$

であるが、Lanl2dz を用いた場合、47個の電子のうち1s軌道から3d軌道までの28個の内殻電子に対しては、各々に基底関数を割り当てることをせずまとめて有効内殻ポテンシャルで置き換えて、残りの

$$(4s)^2(4p)^6(4d)^{10}(5s)^1 \quad (2.53)$$

部分にだけ価電子に double zeta 基底関数を割り当てる。ECP は特に重元素を多く含む系に対して効果を発揮し、計算時間を短縮することができる。また、重元素を含んだ系でしばしば重要となる相対論的効果を考慮したものも開発されている。

以上の基底関数に対し、さらに偏極関数 (polarization function) や diffuse 関数 (diffuse function) を加える場合もある。偏極関数は、化学結合の形成に伴う原子軌道のゆがみを表現するために、水素原子など軽い原子に対して p 軌道や d 軌道を付け加えるものである。また、diffuse 関数は、負イオンなど、通常よりも広がりを持った電子軌道を表現する必要がある場合に、s 軌道や p 軌道を追加するものである。

2.3.4 本研究における理論計算の方法

本研究では、DFT に基づくクラスターの構造最適化を行って得られた構造から中性クラスターの AEA および負イオンの VDE, あるいは断熱脱離エネルギー (adiabatic detachment energy; ADE) を計算し、負イオン光電子スペクトルと比較することによって実験で合成されたクラスターの構造や電子状態を決定した。計算では、AEA および ADE は中性クラスターと負イオンクラスターの最安定構造間の全電子エネルギーの差として定義される。ADE と AEA は同じ値であるが、負イオンの物性値とするか中性クラスターのそれにするかの違いで名前が異なるだけである。一方で、VDE の計算値は、負イオンの最安定構造、ならびに負イオンと同一の構造で計算した中性クラスターの全電子エネルギー差として定義される。

なお、量子化学計算、特に DFT 計算のように経験的パラメーターや近似を含む計算では、用いる汎関数や基底関数によってその結果が変わることがしばしば起こる。その違いの程度によっては、正しい構造や電子状態を決定する際の障害となり得る。そこで本研究では、DFT の様々な汎関数や基底関数を試し、実験値と比較して最も良い一致を示す汎関数と基底関数の組を全体にわたって使用することとした。詳細は第 3 章、第 4 章、第 5 章の計算方法の節で述べる。

参考文献

- [1] P. W. Atkins 著, 千原・中村訳, “物理化学 第6版”, 東京化学同人, 2001年, pp.550-563.
- [2] T. H. Maiman, *Nature* **1960**, 187, 493.
- [3] 真空技術基礎講習会運営委員会編, “わかりやすい真空技術 第3版”, 日刊工業新聞社, 2010年, pp.57-102.
- [4] 同上, pp.37-48.
- [5] U. Even, J. Jortner, D. Noy, N. Lavie, *J. Chem. Phys.* **2000**, 112, 8068.
- [6] J. H. Gross, *Mass Spectrometry*, 2nd ed., Springer-Verlag Berlin Heidelberg, 2011, pp.202-208.
- [7] R. E. Smalley, *Laser Chem.* **1983**, 2, 167.
- [8] 寺寄 亨, “クラスター研究のための実験法 -その原理と装置の設計-”, 分子科学若手の会 第40回分子科学若手の会 夏の学校テキスト, 2000年, pp.227-228.
- [9] W. C. Wiley, I. H. McLaren, *Rev. Sci. Instrum.* **1955**, 26, 12.
- [10] 細谷夏樹, 慶應義塾大学大学院理工学研究科 修士論文, 2005年.
- [11] 藤永 茂, “入門分子軌道法”, 講談社, 1990年, pp.56-62.
- [12] 平尾公彦, 武次徹也, “すぐできる量子化学計算 ビギナーズマニュアル”, 講談社, 2006年, p.13.

- [13] F. Jensen, *Introduction to Computational Chemistry*, 2nd ed., John Wiley & Sons, West Sussex, 2007, pp.232-267.
- [14] 文献 [11], pp.176-186.
- [15] A. Schäfer, H. Horn, R. Ahlrichs, *J. Chem. Phys.* **1992**, 97, 2571.
- [16] F. Weigend, R. Ahlrichs, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2005**, 7, 3297.
- [17] 文献 [12], p.94.
- [18] 安藤直人, 慶應義塾大学大学院理工学研究科 博士論文 (2008年).

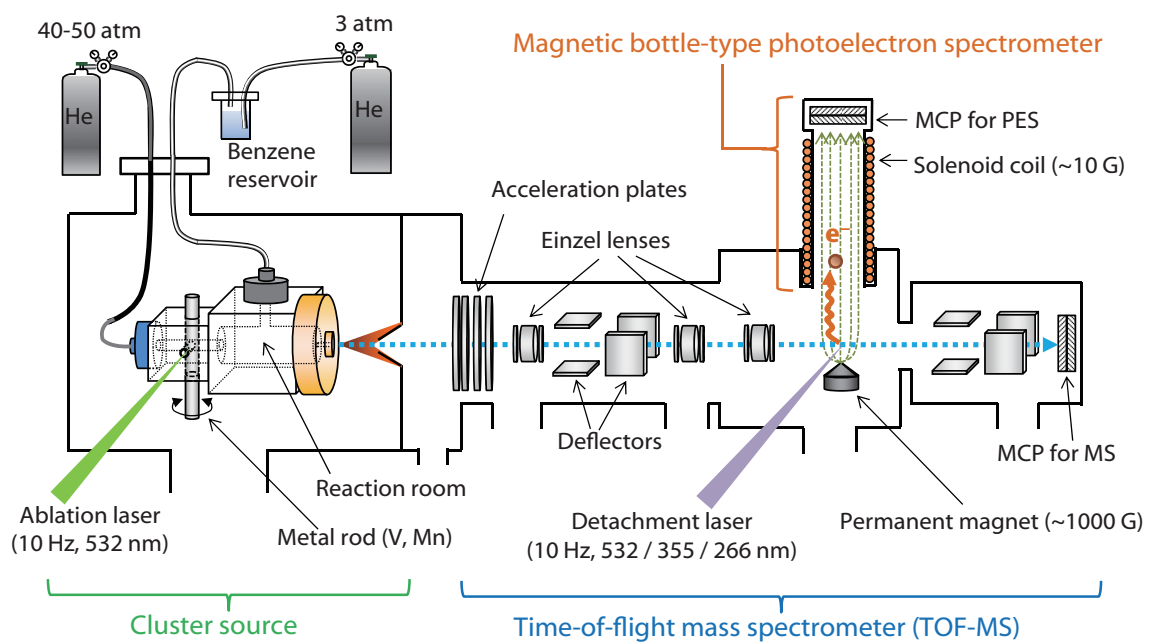


図 2.1 光電子分光装置の模式図.

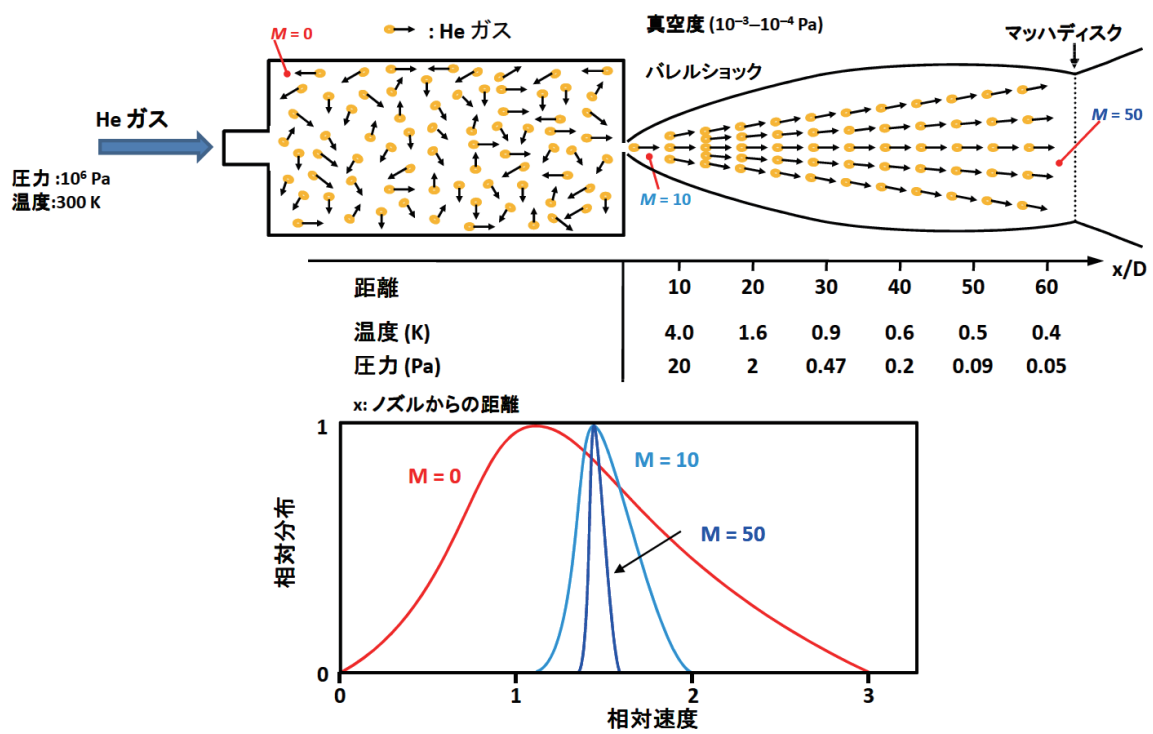
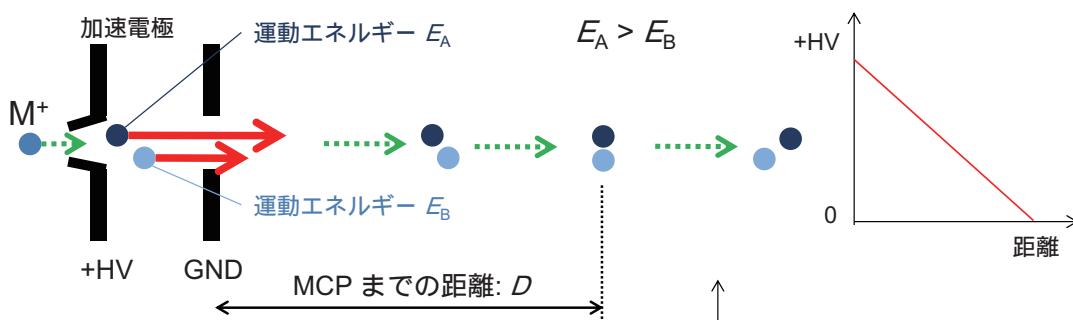


図 2.2 気体を断熱膨張させたときの距離，分子の温度，圧力の関係. 文献 [18] より転載.

(a) 加速電極 2 枚の場合



(b) 加速電極 3 枚の場合 (2 段加速)

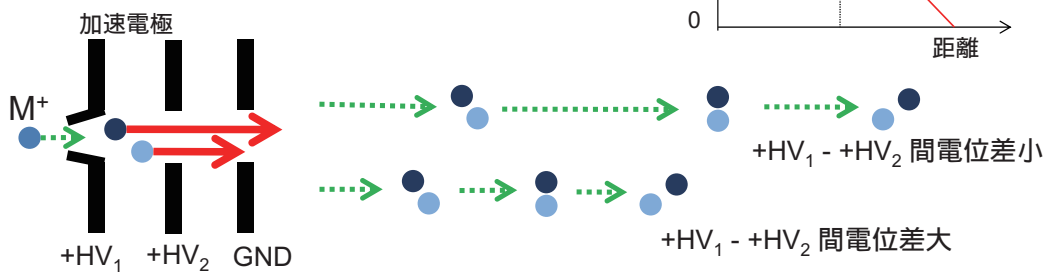


図 2.3 TOF-MS の多段加速.

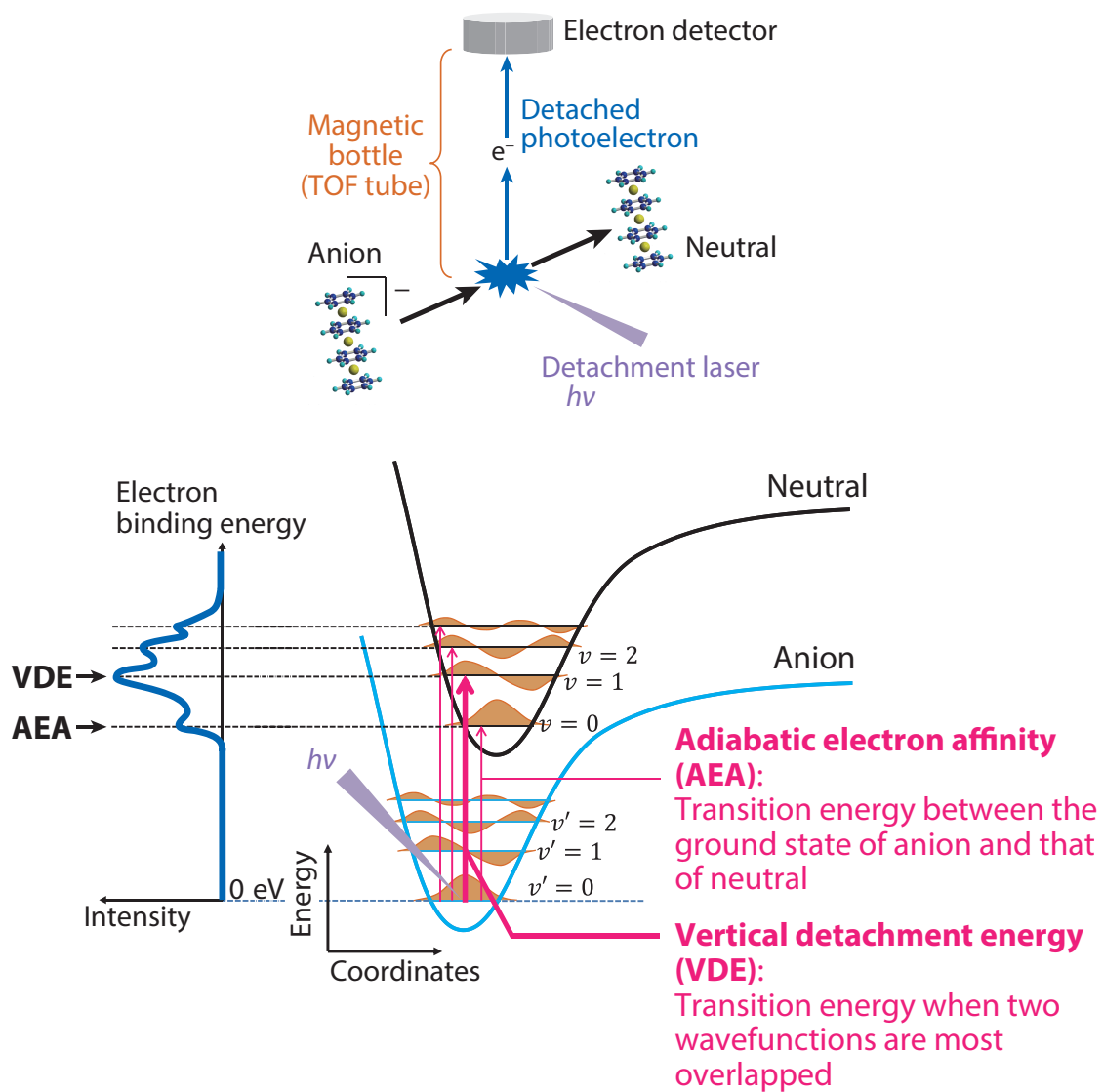


図 2.4 負イオン光電子分光法の原理.

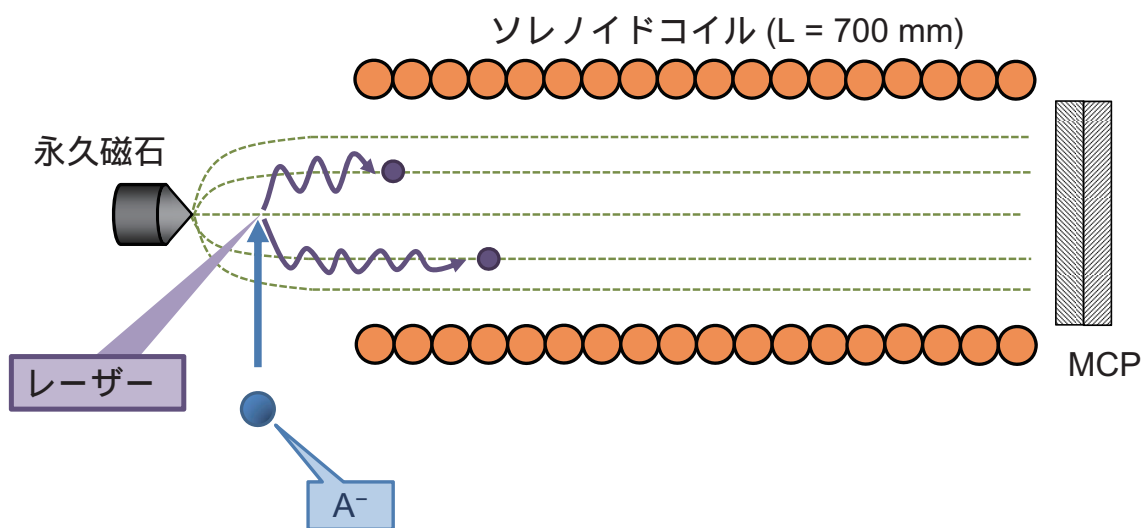


図 2.5 磁気ボトルの模式図.

第3章 バナジウムーベンゼン多層サンドイッチクラスター負イオンの気相合成と物性の評価

要約

バナジウム原子 (V) とベンゼン分子 (Bz) からなる複合クラスターの負イオン, $V_nBz_{n+1}^-$ をレーザー蒸発法ならびに超音速自由噴流法を組み合わせた独自の手法によって気相中にて合成し, 負イオン光電子分光法および量子化学計算によって幾何構造ならびに電子構造を調べた. その結果, V_nBz_{n+1} の断熱電子親和力 (AEA) はサイズとともに増加し, サンドイッチ構造に基づく AEA の計算値と良い一致を示した. このことから, $V_nBz_{n+1}^-$ は中性クラスター (V_nBz_{n+1}) と同様, 多層サンドイッチ構造を形成し, スピン多重度がサイズ加成的に増加することがわかった. さらに, V_nBz_{n+1} は, 中性, 負イオンとも HOMO-LUMO ギャップがスピンの向きによって大きく異なる (スピン分極している) ことがわかった. このことから, V_nBz_{n+1} は電流をスピン選択的に流す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.

本章における内容の一部は、本論文の著者らにより次の形で報告されている:

T. Masubuchi, K. Ohi, T. Iwasa, A. Nakajima, *J. Chem. Phys.* **2012**, *137*, 224305.

3.1 序

近年、ナノメートルオーダーで精密に制御された低次元構造に基づく磁性が、実験および理論の両面から盛んに研究されている。実際、これまでに多くの0次元や1次元構造を有する「ナノ磁石」が合成されている [1–3]。前者は単分子磁石 (single-molecule magnet; SMM) と呼ばれ、分子スケールでの磁性を示す。後者は磁性に加え、高い1次元異方性に由来する光学、電子特性を兼ね備えた多機能材料としての可能性が期待されている。1次元構造をもつ系の中でも、金属原子と有機分子が交互に積層した多層サンドイッチクラスター [4] は、その電磁気的特性から広く注目を集めている。さらに、スピントロニクス観点から、有機金属サンドイッチクラスターからなる無限長の1次元ワイヤーは片方のスピン電子を選択的に流す、いわゆるスピンフィルターとしての機能を有することが予測されている [5–13]。

有機金属サンドイッチクラスターの歴史は、古くは1951年に報告されたフェロセンの合成 [14] に始まる。その後、液相中での合成に並行する形で、溶媒や気体分子の影響を排除した気相実験の利点を活かし分子線技術を用い、サンドイッチクラスターを気相合成する試みが行われるようになった。長年にわたる努力の結果、様々な遷移金属とベンゼン [15–24]、フラレン (C_{60}) [22, 25–31]、コロネン ($C_{24}H_{12}$) [32–36]、1,3,5,7-シクロオクタテトラエン (C_8H_8 ; COT) [37] やピレン ($C_{16}H_{10}$) [38–40] といった π 共役系有機分子からなる複合クラスターが気相合成されてきた。同時に、分光学的研究 [16–18, 20, 21, 31]、理論計算 [41–45] などによって、特定の遷移金属と有機分子で構成されたクラスターは多層サンドイッチ構造を有することが明らかになってきた。

不対電子をもつラジカル原子は、反磁性分子に挟みこまれる形で積層するときスピンが強磁性的に配列するという理論的考察 [42, 46] によれば、遷移金属–ベンゼン多層サンドイッチクラスターは、遷移金属のスピンが配列することによって、サイズに依存した磁気モーメントを発現することが想像できる。実際このことは、バ

ナジウム-ベンゼンサンドイッチクラスター V_nBz_{n+1} をはじめとするいくつかの遷移金属-ベンゼンクラスターにおいて実験的に確認されている [47-49]. これは、遷移金属の d_{xy} および $d_{x^2-y^2}$ 軌道がベンゼンの π^* 軌道と配位結合により $d\delta$ 軌道を形成するのに対し、金属の d_{z^2} 軌道は $d\sigma$ 軌道として孤立するという遷移金属-ベンゼンクラスターの分子軌道の特徴によって説明される [31, 42]. 一方で、遷移金属と有機分子が無限長に積層したサンドイッチ分子ワイヤー (sandwich molecular wire; SMW) がどのような電磁気的特性を有するかについても興味もたれており、2000年代中頃から様々な研究グループによって理論的に調べられている. このような理論研究は、バナジウムやマンガン、鉄原子を含んだ一部の SMW がハーフメタルもしくは準ハーフメタルであり、スピフィルターとしての機能を有する可能性を指摘している [5, 6, 11].

有機金属多層サンドイッチクラスターならびに SMW の物性を、幾何構造や電子構造といった原子レベルの特徴に基づいて理解することは、これらの構造や物性を制御したり最適化したりするうえで重要である. このような基礎的知見を得る試みは多くの理論研究によって行われている一方で、実験に基づく報告例は多くない. 特に、負イオン光電子分光法は中性および負イオンクラスターの電子状態を直接観測できる優れた手法であるにもかかわらず、 $V_nBz_{n+1}^-$ 負イオンに対してはほとんど用いられてこなかった [19]. その理由は、 V_1Bz_2 が負の断熱電子親和力 (AEA) をもつことに関連し、大きな $V_nBz_{n+1}^-$ の生成が困難であったためである.

そこで本章の研究では、 $V_nBz_{n+1}^-$ 負イオンの生成が困難なのは負イオンの低い熱的安定性にあると考え、従来の負イオン生成法に高効率な冷却手法を組み合わせる独自の工夫を施すことによって、 $V_nBz_{n+1}^-$ 負イオンを効率的に生成する手法を確立し、実験と理論計算の融合研究によって、これら有機金属クラスターの構造および電子状態の解明を目指した. 本章ではまず、負イオン生成方法の改良によって先行研究と比較して $V_nBz_m^-$ の生成量やサイズ分布がどのように変化したかについて述べる. そして、負イオン光電子分光法および DFT 計算の結果を踏まえて、 $m = n + 1$ で表される負イオン組成、すなわち $V_nBz_{n+1}^-$ の幾何構造、価電子軌道、スピン多重度、および電磁気的特性について、中性クラスターと比較して述べる.

3.2 方法

3.2.1 実験方法

実験装置の個々の構成部分に関しては第2章で触れたので，ここでは省略する．以下ではその要約を示す．まず， $V_nBz_m^-$ 負イオンを，レーザー蒸発法ならびに超音速自由噴流法の組み合わせによって次のように気相合成した．らせん運動するバナジウムの金属ロッド試料（直径 5 mm）に，繰り返し周波数 10 Hz の Nd^{3+} :YAG レーザーの第 2 高調波 ($\lambda = 532$ nm) を照射した．生成した金属のプラズマ蒸気に同期するように，パルスバルブ (General Valve Series 9) からよどもみ圧約 3 atm でベンゼン蒸気（ヘリウム希釈）を導入し，反応槽内で混合させた．さらに，Even-Lavie バルブ [50] によってよどもみ圧約 50 atm の超高压ヘリウムガスをキャリアガスとして反応槽へ導入し，バナジウム原子，ベンゼン分子，およびその複合体とともに真空中へと押し出した．このようにして，バナジウム-ベンゼンクラスターの生成を促進した．

生成したバナジウム-ベンゼンクラスターのうち，負イオン ($V_nBz_m^-$) を TOF-MS に通して質量スペクトルを測定しつつ，質量の違いによって分離された各々のクラスター負イオンのうち， $V_nBz_{n+1}^-$ を対象に Nd^{3+} :YAG レーザーの第 2 (532 nm, 2.33 eV)，第 3 (355 nm, 3.49 eV) および第 4 高調波 (266 nm, 4.66 eV) を照射した．光脱離した電子を磁気ボトル型光電子分光器に捕集し，その運動エネルギーを測定することで光電子の束縛エネルギーを求めた．

3.2.2 計算方法

$V_nBz_{n+1}^{0/-}$ の最安定構造を調べるために，Gaussian 03 [51] および Gaussian 09 [52] を用いた構造最適化をおこなった．指定なき場合，計算は BPW91 汎関数 [53, 54] による非制限 DFT 計算であり，基底関数としてはバナジウム原子に Lanl2dz [55]，炭素原子，水素原子に 6-311G** を用いた．以上をまとめて UBPW91/V/Lanl2dz/C,H/6-311G** と表記する (UBPW91 の U は unrestricted (非制限) の頭文字である)．SCF の収束条件には 10^{-8} Hartree (Gaussian 03/09 のデフォルト値) を用いた．構造最適化

によって得られた $V_nBz_m^{-/0}$ の構造が、ポテンシャルエネルギー曲面において安定であることは、振動解析の結果、虚数の振動モードをもたないことによって確認した。もし虚数の振動モードがある場合には、その振動モードが消滅するまで、振動を表す変位ベクトルに沿って構造緩和をおこなった上で最適化を繰り返した。

本章の研究では、先行研究において V_nBz_{n+1} は多層サンドイッチ構造を有するとされていること、ならびに V_2Bz_3 の考え得る構造異性体（たとえばバナジウム2量体を中心とするライスボール型の $V_2Bz_3^{0/-}$ ）はサンドイッチ型に比べて高いエネルギーをもつことが理論計算の結果 [43] として示されていることに基づき、主にサンドイッチ構造を有する $V_nBz_m^{0/-}$ に対象を絞って計算をおこなった。構造最適化で得られた構造と実験結果との整合性は、AEA の計算値と実験値を比較することによって行った。ここで、AEA の計算値は中性クラスターと負イオンクラスターの最安定構造間の全電子エネルギーの差として定義される。

また、 $V_nBz_{n+1}^{0/-}$ の物性評価のためには、その構造を決定するのみならず正しい電子状態（例えば、スピン多重度）を求めることが重要となる。そのため、サイズの小さな $V_nBz_{n+1}^{0/-}$ ($n = 1, 2$) については、異なる複数のスピン多重度におけるエネルギーを計算し、それらを比較することによって正しい電子状態を求めることにした。このことに関して最近、様々な計算手法によって V_1Bz_1 の構造とエネルギーを計算した研究 [56] は、DFT 計算では用いる汎関数によって V_1Bz_1 の構造（例えば V-Bz 間の距離）やエネルギーが大きく変化するため、DFT 計算で得られたエネルギーを単に比較するだけでは正しい電子状態を決定できないことを指摘している。ただし、本章の研究で扱う $V_nBz_{n+1}^{0/-}$ は、各々のバナジウム原子が2つのベンゼン分子に挟まれているため、バナジウムが外側に位置しており V-Bz 結合に長距離にわたる柔軟性がある V_1Bz_1 に比べると、DFT の汎関数の違いによって構造に大きな違いが出ることは考えにくい。そこで本章の研究では、まず始めに BPW91 ではなく B3LYP 汎関数を用いた場合、さらに、全原子に大きな 6-311++G**基底を用いた場合について、 $V_1Bz_2^{0/-}$ 、 $V_2Bz_3^{0/-}$ を対象として計算を行い、得られた AEA を負イオン光電子スペクトルから得られる実験値と比較することによって、UBPW91/V/Lan12dz/C,H/6-311G**による計算が $V_nBz_{n+1}^{0/-}$ の構造や電子状態の決定において適当であることを

確認した。詳しくは、§3.3.3にて述べる。

なお、本章で示すクラスターの三次元構造図は Molekel プログラム [57] を用いて作成した。

3.3 結果と考察

3.3.1 $V_nBz_m^-$ の質量分布

図 3.1(a) は、本実験で気相合成したクラスター負イオンの代表的な質量スペクトルである。比較対象として、先行研究において測定された質量スペクトルを図 3.1(b) に示す。本章と先行研究の実験は、レーザー蒸発法によって生成したバナジウム金属の蒸気にベンゼン分子を混合し、ヘリウムキャリアガスによる超音速自由噴流法によってクラスター負イオンを合成した点で共通しているが、用いたキャリアガスの圧力は本実験の 50 atm に対し、先行研究の実験は 10 atm と大きく異なる。

先行研究では、図 3.1(b) からわかるように $V_1Bz_1^-$ の検出強度が最も大きく、バナジウム原子、ベンゼン分子それぞれ 2 個以上を含むクラスター負イオンは観測されなかった。そのかわり、 $V_nBz_m^-$ から複数個の水素原子が脱離して生成したと考えられる負イオン（図中に、(3, 1)–2H, (3, 1)–4H のように不足する水素原子数を併記）が観測された。不足する水素原子数はいつも偶数個のため、このような脱水素化は水素分子 H_2 の脱離によって引き起こされるものと考えられる。一方で、本実験で得られた図 3.1(a) の質量スペクトルからは、先行研究で見られなかった $V_2Bz_2^-$ や、それよりも大きなクラスター負イオンが多数見つかった。特に、赤、緑、青色の直線で示したように、 $V_nBz_{n+1}^-$, $V_nBz_n^-$, $V_nBz_{n-1}^-$ の 3 組成がほかの負イオンに比べて多く生成したことがわかる。一方で、 $V_nBz_{n+1}^-$ に真空チェンバー内の酸素原子や水分子が付着して生じたとみられる負イオンは観測されたものの、先行研究に比べて水素脱離した負イオンは少なかった。以上は、 $V_nBz_m^-$ の合成に先行研究の 5 倍、50 atm もの高圧キャリアガスを用いたことで、 $V_nBz_m^-$ の形成を促進し、さらに断熱膨張によって一気に極低温まで冷却することで熱分解としての水素脱離を防止した結果であると理解することができる。

なお、 $V_1Bz_2^-$ は近傍の $V_1Bz_1^-$ 、 $V_2Bz_1^-$ と異なり生成が確認されなかった。これは先行研究 [19] ならびに本章で後述する理論計算の結果、 $V_1Bz_2^-$ が負の電子親和力をもつことと対応している。すなわち、 $V_1Bz_2^-$ は中性の V_1Bz_2 よりもエネルギーが高く、負イオンが生成しても直ちに余剰電子を放出して中性へ変化してしまうため、質量スペクトルで観測されなかったと理解することができる。

以下では、本実験で生成したクラスター負イオンのうち、 $V_nBz_{n+1}^{0/-}$ の組成に焦点を絞り、その構造や物性を議論する。

3.3.2 $V_nBz_{n+1}^-$ ($n = 2-5$) の光電子スペクトル

図 3.2(a)-(l) は、異なる波長 (532 nm, 355 nm, 266 nm) の脱離光で測定した $V_nBz_{n+1}^-$ ($n = 2-5$) の光電子スペクトルである。532 nm の光で測定したスペクトルには、スペクトルの立ち上がりのエネルギーと、 V_nBz_{n+1} の AEA の計算値 (用いた構造は後述) をそれぞれ下向きの矢印と縦棒で記した。

立ち上がりのエネルギーを 532 nm のスペクトルから決定したのは、光電子スペクトルの分解能が、脱離した光電子の運動エネルギーが小さい領域ほど良くなるためである。すなわち、同じ束縛エネルギーであれば、波長の長い脱離光ほど分解能の良いスペクトルを測定することができる。一方で、波長の短い脱離光では高い束縛エネルギーの光電子を観測することができる。また、異なる波長の脱離光を用いてスペクトルを測定することは、負イオンの多光子吸収による光電子脱離の可能性を評価する上で重要である。本章の研究では、全ての $V_nBz_{n+1}^-$ について先に示した 3 種類の波長の光を用いて光電子スペクトルを測定した。その結果、いずれの $V_nBz_{n+1}^-$ もスペクトルは波長によらず同様の特徴を有していることが確認された。したがって、本章の研究においては多光子吸収の可能性を排除することができる。

また、生成した負イオンの冷却が不十分であると、負イオンの振動励起状態から中性の基底状態への遷移が、負イオン-中性間の断熱遷移よりも低エネルギー側に現れることがある (ホットバンドと呼ばれる)。ホットバンドも多光子吸収と同様、AEA を実験的に決定する場合に障害となるが、前述のとおり、本章の研究で合成した $V_nBz_{n+1}^-$ は十分に冷却されているとみなせるため、ホットバンドの形成も起こっ

ていないものと考えることができる。以上に基づき、AEAの実験値を532 nmのスペクトルにおける立ち上がりエネルギーから決定した。

AEAの実験値と計算値の比較は表3.1にまとめられている。計算値は図3.3, 図3.5, 図3.7の構造, ならびに表3.2に要約した $V_nBz_{n+1}^{0/-}$ の電子状態に基づく。また, 計算値のうち, V_1Bz_2 と V_2Bz_3 は様々な電子状態を検討し, 最安定な中性と負イオンの電子状態について両者間の断熱遷移に基づく数値を記載した。いずれも詳細は後述する。表3.1から明らかなように, V_nBz_{n+1} のAEAはクラスターのサイズ増大に伴って増加することがわかる。言い換えると, V_nBz_{n+1} に電子を加えて1価の負イオンにしたとき得られる安定化エネルギーは, 大きなサイズになるほど大きくなる。さらに, AEAの実験値は計算値とよく一致することから, 実験で合成した $V_nBz_{n+1}^-$ は, いずれのサイズも中性クラスターと同様, サンドイッチ構造を有すると考えられる。

以下では, $V_nBz_{n+1}^-$ の詳細な幾何構造や電子構造を $n = 1$ から5まで順番に考察する。

3.3.3 $V_nBz_{n+1}^{0/-}$ ($n = 1-3$)の幾何構造と電子構造

DFT計算によって $V_nBz_{n+1}^{0/-}$ ($n = 1-3$)の幾何構造と電子構造を決定するに当たり, 最初に $n = 1, 2$, すなわち, $V_1Bz_2^{0/-}$ および $V_2Bz_3^{0/-}$ について, 異なる複数の汎関数(BPW91, B3LYP), および基底関数(V/Lanl2dz/C,H/6-311G**および6-311++G**)を用いて様々なスピン多重度におけるエネルギー, ならびにそれに基づきAEAを計算した。全ての計算は強磁性, 反磁性, 非磁性に相当する電子状態を考慮するため, 非制限開殻計算として行った。

結果は相対エネルギーについて表3.3 ($V_1Bz_2^{0/-}$)と表3.4 ($V_2Bz_3^{0/-}$)に, AEAについて表3.5 (V_1Bz_2)と表3.6 (V_2Bz_3)にまとめた。まず, 相対エネルギーについては, いずれの場合でも定性的に同等の結果が得られた。 $V_1Bz_2^-$, $V_2Bz_3^-$ の最安定なスピン多重度がそれぞれ1, 2であることは, V_1Bz_2 , V_2Bz_3 がそれぞれ2重項, 3重項であると結論した先行研究[44, 49]と比較して, 妥当な結果と考えることができる。なお, Mulliken スピン密度は, 汎関数, 基底関数に依らず2重項以上のスピン多重

度のクラスターでは主にバナジウム原子に分布が集中（1原子あたり 1.2 から 1.3 程度）していることがわかった。ベンゼン分子には 1 分子あたり -0.1 から -0.2 程度のスピン密度がある。ベンゼン分子の負のスピン密度が隣接するバナジウム原子の正のスピン密度を誘発することで、3 重項の V_2Bz_3 および 2 重項の $V_2Bz_3^-$ においては 2 つのバナジウム原子のスピンが同じ向きに整列するものと考えることができる。一方、1 重項スピン状態の $V_1Bz_2^-$ と V_2Bz_3 は非磁性であるが、前者は全ての原子においてスピン密度が 0 であり、後者では 2 つのバナジウム原子はスピン密度が異符号で等しい大きさ（UBPW91/V/Lan12dz/C,H/6-311G**で 1.21 と -1.21 ）の関係、すなわち反強磁性的にカップリングしている点で大きく異なる。以上は、 V_2Bz_3 中性クラスターの 1 重項と 3 重項の電子状態を議論した先行研究 [42, 44, 45, 49] とも矛盾しない結果である。

相対エネルギーの定量的な結果は、一部の汎関数と基底関数の組み合わせにおいて大きく違ってくる。例えば、表 3.4 のとおり、UBPW91/6-311++G**では V_2Bz_3 の 1 重項のエネルギーをほかの計算方法（1 重項と 3 重項はほぼエネルギー的に縮重）に比べて高く見積もった。一方で AEA は表 3.5 のように、UBPW91/6-311++G** のとき V_1Bz_2 に関して実験と相反する結果を得た。すなわち、実験では $V_1Bz_2^-$ が生成しなかったことから AEA は負の値をとると考えるのが妥当であるにもかかわらず、UBPW91/6-311++G**の計算値は正の値 (0.17 eV) となってしまう。基底関数として V/Lan12dz/C,H/6-311G**を用いた場合には、汎関数が BPW91, B3LYP とともに V_1Bz_2 の AEA は負、 V_2Bz_3 は正の値である。そこで本章の研究では、この 2 つの汎関数を用いて計算した V_2Bz_3 の AEA を実験値と比較し、より実験値に近い BPW91/V/Lan12dz/C,H/6-311G** (V_2Bz_3 の AEA の計算値 0.41 eV に対し実験値 0.35 ± 0.05 eV) を、 $V_1Bz_2^{0/-}$, $V_2Bz_3^{0/-}$ のみならずほかのサイズの $V_nBz_m^{0/-}$ に対しても用いている。

図 3.3 に DFT 計算による $V_nBz_{n+1}^{0/-}$ ($n = 1-3$) の最安定構造を示す。図中に記した構造パラメーターの値は表 3.7 に記されている。いずれのクラスターも中性、負イオンにかかわらず最安定構造はサンドイッチ型構造であり、対称性は D_{6h} である。このとき、バナジウム原子はベンゼン環の 6 個の炭素原子から等しく離れて位置して

おり、ハプト数 (η : 金属原子と結合している炭素原子の数) は 6 (以下, η^6 と表記) である。また、構造パラメーターの比較から、中性と負イオンではほとんど構造が変化しないことがわかる。

$V_1Bz_2^-$, $V_2Bz_3^-$, $V_3Bz_4^-$ の基底状態におけるスピン多重度はそれぞれ 1, 2, 3 である。一重項で不対電子をもたない $V_1Bz_2^-$ を除いて、正の Mulliken スピン密度がバナジウム原子上に分布している。 $V_3Bz_4^-$ については 1 重項の場合も計算したところ、1 重項状態の $V_2Bz_3^-$ と同様、バナジウム原子はスピン密度をもつが符号が両端で逆転した反強磁性的な電子状態を有し、エネルギーは 3 重項状態に比べて 0.02 eV とわずかながら大きくなった。したがって、 $V_nBz_{n+1}^-$ ($n = 1-3$) の基底状態におけるスピン多重度には線形性があり、 $2S + 1 = n$ で与えられる。もっとも、低スピン状態 (1 重項状態) の $V_3Bz_4^-$ はその相対エネルギーが十分に小さいこと、ならびに AEA の計算値 (2 重項状態の $V_3Bz_4^-$ とのエネルギー差として定義。ゼロ点振動エネルギー補正の有無によりそれぞれ 0.79 eV, 0.66 eV) も表 3.1 に表示の値と 0.1 eV 程度の違いしかないと、高スピン状態の負イオンとの共存の可能性が考えられる (残念ながら、このようなわずかな AEA の違いのため光電子スペクトルからそれぞれの特徴を独立に見出すことはできなかった)。先行する理論計算 [44] によれば、中性の V_nBz_{n+1} のスピン多重度は大きなサイズ ($n \leq 6$) まで $2S + 1 = n + 1$ で表されることが指摘されていることから、今回の $V_nBz_{n+1}^-$ 負イオンも、さらに大きなサイズにおいてスピン多重度のサイズ加成性が成り立つことが推測される。

続いて、図 3.4 に $V_nBz_{n+1}^-$ ($n = 1-3$) の分子軌道 (MO) の準位図と、HOMO およびその他のフロンティア軌道の等値曲面図を示す。この図で上向きスピン (majority spin) と下向きスピン (minority spin) の軌道はそれぞれ α -MO, β -MO として表記されている。この図から、フロンティア軌道は大きくいて次に示す 2 種類の軌道に分類できることがわかる。一つは $d\sigma_n$ 軌道で、この軌道はバナジウム原子の d_{z^2} 軌道から成り立っており、隣接するベンゼン分子や他のバナジウム原子の軌道とはほとんど相互作用しないが、図 3.4 からわかるように $d\sigma_n$ 軌道は複数の d_{z^2} 軌道にまたがって一次元状に非局在化することが特徴である。なお、下付きの n によって、この一次元軸における d_{z^2} 軌道間の節の数を表すこととする。 n が小さいほど $d\sigma_n$ 軌道の

エネルギーは小さくなる。もう一つは $d\delta$ 軌道で、この軌道はバナジウム原子の d_{xy} 軌道または $d_{x^2-y^2}$ 軌道に加え、隣接するベンゼン分子の π 軌道が少々混入している。 $V_nBz_{n+1}^{0/-}$ の多層化構造の骨格を構成するのがこの $d\delta$ 軌道である。個々のバナジウム原子の d_{xy} 軌道と $d_{x^2-y^2}$ 軌道は、 $V_nBz_{n+1}^{0/-}$ が D_{6h} 対称性である場合縮重しているので、図 3.4 にある $d\delta$ 軌道は 2 重に縮重している。

V_nBz_{n+1} の光イオン化に関する過去の研究では、光イオン化の際に脱離する電子の軌道、すなわち V_nBz_{n+1} の HOMO は $d\delta$ 軌道であると結論している [31]。本章の計算でもこれと矛盾しない結果が得られている。本研究ではさらに、 $V_nBz_{n+1}^-$ の HOMO は β -MO の $d\sigma_0$ 軌道（以下、 β - $d\sigma_0$ と表記する）であることを示している。この軌道は中性クラスターの LUMO と対応しており、このことから負イオンの余剰電子が β - $d\sigma_0$ 軌道に収容され、一次元状に非局在化するという描像が成り立つ。

また、 α - $d\sigma_n$ と β - $d\sigma_n$ の軌道エネルギー差は α - $d\delta$ と β - $d\delta$ のそれに比べかなり大きい値をとるということもわかった。例えば、 V_3Bz_4 の α - $d\sigma_0$ と β - $d\sigma_0$ のエネルギー差は 1.91 eV もある。このことに関しては、 α - $d\sigma_n$ 軌道が完全に占有されている一方で β - $d\sigma_n$ 軌道は全く占有されていないという占有軌道のスピン分極が原因として考えられる。

3.3.4 $V_nBz_{n+1}^{0/-}$ ($n = 4, 5$) の幾何構造と電子構造

図 3.5 に V_4Bz_5 および $V_4Bz_5^-$ の最安定構造を示す。 $n \leq 3$ の小さなクラスターと異なり、 V_4Bz_5 の対称性は D_{6h} から D_2 へと低下する。先行研究 [44] では、この対称性の低下について、 β - $d\delta$ 軌道で与えられた HOMO, LUMO の 2 重縮重が Jahn-Teller 効果によって解けるためであると説明されている。対称性の低下によって起こる構造上の変化としては、ベンゼン環同士のねじれがある。 D_{6h} 対称性では当然、ベンゼン環同士のねじれは生じないが、 D_2 対称性に低下することによって、 V_4Bz_5 の場合、各々のベンゼン環は xy 平面に投影したとき、末端のベンゼン環を基準としてその隣からそれぞれ 1.8° , 8.1° , 14.4° , 16.2° だけ回転した状態であることが今回の計算からわかった。また、図 3.6 に V_4Bz_5 および $V_4Bz_5^-$ の MO エネルギー準位と、HOMO およびその他のフロンティア軌道の等値曲面図を示す。Jahn-Teller 効果によって $d\delta$

軌道の縮重が解けることで、 V_4Bz_5 の HOMO はもはや β - $d\delta$ でなく、 β - $d\sigma_0$ 軌道へと変化することがわかった。

また、 V_4Bz_5 に電子を付加して $V_4Bz_5^-$ に変化させると、対称性はさらに C_2 へと低下する。この C_2 対称性は、虚の振動モード (409i および 38i cm^{-1}) をもつ D_2 対称性よりも 0.11 eV だけエネルギーが低い。このことに関して、図 3.6 に戻ると、 $V_4Bz_5^-$ の HOMO は β - $d\sigma_0$ と β - $d\delta$ の混成軌道であることがわかる。この混成軌道を以下では $d\sigma_0+d\delta$ と表記する。 $d\sigma_0+d\delta$ は MO の中に 2 つあるが、これは Jahn-Teller 効果によって縮重していたものが分裂したためである。ただし、その分裂幅は中性に比べて小さく、0.09 eV しかない。これは、 $V_4Bz_5^-$ では Jahn-Teller 効果が中性クラスターと異なりほとんど生じていないことを表している。実際、 $V_4Bz_5^-$ のベンゼン環の回転角は末端基準でそれぞれ 0.6°, 2.5°, 5.0°, 6.4° であり、中性のときよりも小さい。一方、 C_2 対称性よりもエネルギーの高い D_2 対称性の場合、 C_2 の場合と異なり β - $d\sigma_1$ が HOMO、 β - $s\delta$ が LUMO となっている。この LUMO は中性クラスターの LUMO と共通である。したがって、中性クラスターと同様、 D_2 対称性の構造は Jahn-Teller 効果の影響を大きく受ける。

次に、 V_5Bz_6 および $V_5Bz_6^-$ の最安定構造を図 3.7 に示す。 V_4Bz_5 と同様、中性の V_5Bz_6 は D_2 対称性をとることがわかった。このとき、ベンゼン環は末端のベンゼン環を基準としてその隣からそれぞれ 0.4°, 3.7°, 12.1°, 15.4°, 15.8° だけ回転した状態となる。また、図 3.8 に示すように、中性の HOMO は $d\sigma_1+d\delta$ で表されることがわかった。 D_2 以外の他の対称性について検討したところ、 D_{6h} は V_4Bz_5 と同様、最安定構造とはならないものの、 D_{6h} と D_2 のエネルギー差は V_4Bz_5 のときよりもずっと小さい値を示した。 V_5Bz_6 の場合、 D_2 の次にエネルギーが小さい対称性は D_{3h} と D_{6h} で、 D_2 との差は両者とも 0.03 eV である。ただし、 D_{3h} は D_2 と同様、虚の振動数をもっておらず、ゼロ点振動補正後のエネルギーではほとんど差がないため、 D_2 と D_{3h} は縮重しているといつてよいのに対し、 D_{6h} は一つの虚の振動モード (165i cm^{-1}) をもっている。また、 V_5Bz_6 のときにも Jahn-Teller 効果が働くことで $d\delta$ 軌道の縮重解消が起こるが、 V_4Bz_5 と違い、 D_{6h} 対称性における 2 重に縮重した β - $d\delta$ はともにともに占有されているか、いずれも空軌道となるかの 2 択となる。したがっ

て、Jahn-Teller 効果による安定化はそれほど大きくなく、このことが D_2 と D_{3h} の縮重をもたらすと考えられる。

$V_5Bz_6^-$ の場合は V_5Bz_6 と異なり、最安定構造の対称性は D_{2h} および C_2 で与えられ、これらは 0.01 eV 以下のごくわずかなエネルギー差しかもっていない一方で、 D_{6h} 対称性では D_{2h} や C_2 よりも高いエネルギーをもつことがわかった。また、 D_{2h} および C_2 では C-C, C-H および C-V 結合距離はほぼ等しく、 C_2 対称性におけるフロンティア軌道は図 3.8 に示す D_{2h} の場合と同一であることがわかった。 D_{2h} と C_2 の唯一の違いは、ベンゼン環同士のねじれがあるかどうかである（回転しているものが C_2 、していないものが D_{2h} ）。なお、 D_{2h} や C_2 に対する D_{6h} 対称性のエネルギーは、 V_5Bz_6 の場合と比較するとかなり不安定であるが、これは、 D_{6h} 対称性において HOMO および LUMO がいずれも $d\delta$ 軌道であり、2重に縮重しているため、Jahn-Teller 効果による安定化が大きくなることに起因するものと考えられる。

以上の考察は、 $V_nBz_{n+1}^-$ ($n \leq 3$) のスピン多重度が n であることにならば、 $V_4Bz_5^-$ および $V_5Bz_6^-$ のスピン多重度をそれぞれ 4 および 5 として計算したものである。 $V_4Bz_5^-$ に関しては 4 重項と同じ対称性 (C_2) で 2 重項状態を計算したところ、4 重項の場合に比べて 0.03 eV だけエネルギーが高くなるという結果になった。また、 $V_5Bz_6^-$ では 1 重項及び 3 重項の場合を計算し、5 重項の場合と比較してそれぞれ 0.23 eV, 0.27 eV だけエネルギーが高くなることがわかった。以上の結果を、§3.3.3 の結果と組み合わせることで、 $V_nBz_{n+1}^-$ は一重項が最安定となる $n = 1$ の場合を除いて強磁性体であり、スピン多重度は中性の場合と同様、サイズとともに増加することができる。すなわち、 $V_nBz_{n+1}^-$ 負イオンは V_nBz_{n+1} が有する構造や物性を継承すると結論した。

3.3.5 HOMO-LUMO ギャップのスピン依存性

図 3.9 は、 V_nBz_{n+1} ($n = 1-5$) の最安定構造における MO エネルギー準位と HOMO, LUMO をまとめたものである。まず、図から明らかに、いずれのサイズにおいても β -MO の HOMO-LUMO ギャップが α -MO のそれに比べてかなり小さいことがわかる。言いかえると、 V_nBz_{n+1} の価電子軌道 (HOMO, LUMO 近傍) はスピン分極し

ている。価電子軌道の占有具合を詳しく調べてみると、 α -MO においては $d\sigma_n$ 軌道が全て占有されているのに対し、 β -MO では一部しか、もしくは全く占有されておらず、このことがスピン分極に寄与していると考えられる。

このような V_nBz_{n+1} のスピン分極は、中性クラスターや無限長のナノワイヤーについて、理論計算の手法により報告例 [5, 6] がある。また、同様の性質がバナジウム原子とほかの有機配位子からなるサンドイッチナノワイヤーについても予測されている [11]。スピン分極によって HOMO-LUMO ギャップがスピンの向きによって異なると、電気抵抗率はスピンの向きによって大きく変化することになる。例えば、上向きスピンの電子は半導体の電子のように、下向きスピンの電子は導体の電子のようにふるまうことが起こり得る。物性物理学においてこのような性質を有する物質はハーフメタル (half-metal) と呼ばれ、近年、電子スピンの制御を電子工学と融合したスピントロニクスにおいてその重要性は増している。 V_nBz_{n+1} の場合、 β -MO の HOMO-LUMO ギャップは図 3.9 のとおり 0 にはならないため、正確には準ハーフメタル (quasi-half-metal) というべきであるが、そのナノワイヤーは片方のスピン電子のみが選択的に通過できるスピントロニクスとしての機能性を有することが十分に期待される。

次に、 $V_nBz_{n+1}^-$ ($n = 1-5$) 負イオンについても中性と同じ要領で価電子帯を見てみると、図 3.10 のとおり、1 重項の $V_1Bz_2^-$ を除き、中性と同様にスピン分極していること、また、その原因が α -MO, β -MO における $d\sigma_n$ 軌道の占有具合の違いにあることがはっきりと読み取れる。すなわち、 V_nBz_{n+1} は負イオンとなっても準ハーフメタルとしての物性を保持することがわかった。このことは、 V_nBz_{n+1} にスピントロニクスとして機能させるときに過程（スピン電子の注入）で V_nBz_{n+1} が負イオン化してもその機能性を失わないことを意味しており、 V_nBz_{n+1} のスピントロニクスとしての応用可能性を大きく広げる結果と捉えることができる。

3.4 結論

本章ではレーザー蒸発法と、Even-Lavie バルブを用いた超高压ガスパルスによる超音速自由噴流法を組み合わせることによって、様々なサイズの $V_nBz_m^-$ クラスター

負イオンを気相合成することに成功した。

$V_nBz_{n+1}^-$ の光電子スペクトルを測定した結果、AEA はクラスターのサイズ増大とともに単調増加することがわかった。 $V_nBz_{n+1}^{0/-}$ ($n = 1-5$) を対象とした DFT 計算の結果ともよく合致することから、実験で合成した $V_nBz_{n+1}^-$ は、中性クラスターと同様、多層サンドイッチ構造を有すること、スピン多重度がサイズ加成的に増大すると結論した。

また DFT 計算の結果、負イオンにおける余剰電子は複数のバナジウム原子の 3d 軌道に共有される形で収容され、1次元上に非局在化することがわかった。さらに、HOMO-LUMO のスピン依存性を中性、負イオンの両方について議論した結果、1重項の $V_1Bz_2^-$ を除きいずれもスピン分極していることがわかった。以上の性質から、本章の研究では V_nBz_{n+1} サンドイッチクラスターおよびそのナノワイヤーの、スピントロニクスを構成する機能材料としての可能性を提示した。

参考文献

- [1] D. Gatteschi, A. Caneschi, L. Pardi, R. Sessoli, *Science* **1994**, 265, 1054.
- [2] A. Caneschi, D. Gatteschi, N. Lalioti, C. Sangregorio, R. Sessoli, G. Venturi, A. Vindigni, A. Rettori, M. G. Pini, M. A. Novak, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2001**, 40, 1760.
- [3] R. Clérac, H. Miyasaka, M. Yamashita, C. Coulon, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, 124, 12837.
- [4] A. Nakajima, K. Kaya, *J. Phys. Chem. A* **2000**, 104, 176.
- [5] H. Xiang, J. Yang, J. G. Hou, Q. Zhu, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, 128, 2310.
- [6] V. V. Maslyuk, A. Bagrets, V. Meded, A. Arnold, F. Evers, M. Brandbyge, T. Bredow, I. Mertig, *Phys. Rev. Lett.* **2006**, 97, 097201.
- [7] M. Koleini, M. Paulsson, M. Brandbyge, *Phys. Rev. Lett.* **2007**, 98, 197202.
- [8] H. Weng, T. Ozaki, K. Terakura, *J. Phys. Soc. Jpn.* **2008**, 77, 014301.
- [9] L. Shen, S.-W. Yang, M.-F. Ng, V. Ligatchev, L. Zhou, Y. Feng, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, 130, 13956.
- [10] L. Zhou, S.-W. Yang, M.-F. Ng, M. B. Sullivan, V. B. C. Tan, L. Shen, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, 130, 4023.
- [11] L. Wang, Z. Cai, J. Wang, J. Lu, G. Luo, L. Lai, J. Zhou, R. Qin, Z. Gao, D. Yu, G. Li, W. N. Mei, S. Sanvito, *Nano Lett.* **2008**, 8, 3640.
- [12] X. Zhang, Z. Tian, S.-W. Yang, J. Wang, *J. Phys. Chem. C* **2011**, 115, 2948.

- [13] X. Zhang, J. Han, Y. Liu, J. Wang, *J. Phys. Chem. C* **2012**, *116*, 5414.
- [14] T. Kealy, P. Pauson, *Nature* **1951**, *168*, 1039.
- [15] K. F. Willey, C. S. Yeh, D. L. Robbins, M. A. Duncan, *J. Phys. Chem.* **1992**, *96*, 9106.
- [16] K. Hoshino, T. Kurikawa, H. Takeda, A. Nakajima, K. Kaya, *J. Phys. Chem.* **1995**, *99*, 3053.
- [17] T. Kurikawa, M. Hirano, H. Takeda, K. Yagi, K. Hoshino, A. Nakajima, K. Kaya, *J. Phys. Chem.* **1995**, *99*, 16248.
- [18] T. Kurikawa, H. Takeda, A. Nakajima, K. Kaya, *Z. Phys. D* **1997**, *40*, 65.
- [19] K. Judai, M. Hirano, H. Kawamata, S. Yabushita, A. Nakajima, K. Kaya, *Chem. Phys. Lett.* **1997**, *270*, 23.
- [20] P. Weis, P. R. Kemper, M. T. Bowers, *J. Phys. Chem. A* **1997**, *101*, 8207.
- [21] T. Kurikawa, H. Takeda, M. Hirano, K. Judai, T. Arita, S. Nagao, A. Nakajima, K. Kaya, *Organometallics* **1999**, *18*, 1430.
- [22] J. W. Buchanan, G. A. Grieves, J. E. Reddic, M. A. Duncan, *Int. J. Mass Spectrom.* **1999**, *183*, 323.
- [23] D. Rayane, A.-R. Allouche, R. Antoine, M. Broyer, I. Compagnon, P. Dugourd, *Chem. Phys. Lett.* **2003**, *375*, 506.
- [24] T. D. Jaeger, D. van Heijnsbergen, S. J. Klippenstein, G. von Helden, G. Meijer, M. A. Duncan, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 10981.
- [25] Y. Basir, S. L. Anderson, *Chem. Phys. Lett.* **1995**, *243*, 45.
- [26] F. Tast, N. Malinowski, S. Frank, M. Heinebrodt, I. Billas, T. Martin, *Phys. Rev. Lett.* **1996**, *77*, 3529.

- [27] A. Nakajima, S. Nagao, H. Takeda, T. Kurikawa, K. Kaya, *J. Chem. Phys.* **1997**, *107*, 6491.
- [28] W. Branz, I. M. L. Billas, N. Malinowski, F. Tast, M. Heinebrodt, T. P. Martin, *J. Chem. Phys.* **1998**, *109*, 3425.
- [29] S. Nagao, T. Kurikawa, K. Miyajima, A. Nakajima, K. Kaya, *J. Phys. Chem. A* **1998**, *4*, 4495.
- [30] G. A. Grieves, J. W. Buchanan, J. E. Reddic, M. A. Duncan, *Int. J. Mass Spectrom.* **2001**, *204*, 223.
- [31] K. Miyajima, K. Muraoka, M. Hashimoto, T. Yasuike, S. Yabushita, A. Nakajima, *J. Phys. Chem. A* **2002**, *106*, 10777.
- [32] B. P. Pozniak, R. C. Dunbar, *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *7863*, 10439.
- [33] J. W. Buchanan, J. E. Reddic, G. A. Grieves, M. A. Duncan, *J. Phys. Chem. A* **1998**, *102*, 6390.
- [34] M. A. Duncan, A. M. Knight, Y. Negishi, S. Nagao, K. Judai, A. Nakajima, K. Kaya, *J. Phys. Chem. A* **2001**, *105*, 10093.
- [35] A. K. Kandalam, B. Kiran, P. Jena, X. Li, A. Grubisic, K. H. Bowen, *J. Chem. Phys.* **2007**, *126*, 084306.
- [36] X. Li, S. Eustis, K. H. Bowen, A. K. Kandalam, P. Jena, *J. Chem. Phys.* **2008**, *129*, 074313.
- [37] X. Li, S. N. Eustis, K. H. Bowen, A. Kandalam, *J. Chem. Phys.* **2008**, *129*, 124312.
- [38] A. C. Scott, J. W. Buchanan, N. D. Flynn, M. A. Duncan, *Int. J. Mass Spectrom.* **2007**, *266*, 149.
- [39] A. K. Kandalam, P. Jena, X. Li, S. N. Eustis, K. H. Bowen, *J. Chem. Phys.* **2008**, *129*, 134308.

- [40] X. Li, K. H. Bowen, P. Jena, A. K. Kandalam, *J. Chem. Phys.* **2011**, *135*, 204301.
- [41] T. Yasuike, A. Nakajima, S. Yabushita, K. Kaya, *J. Phys. Chem. A* **1997**, *101*, 5360.
- [42] T. Yasuike, S. Yabushita, *J. Phys. Chem. A* **1999**, *103*, 4533.
- [43] A. K. Kandalam, B. K. Rao, P. Jena, R. Pandey, *J. Chem. Phys.* **2004**, *120*, 22.
- [44] J. Wang, P. H. Acioli, J. Jellinek, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 2812.
- [45] A. Goto, S. Yabushita, *Chem. Phys. Lett.* **2008**, *454*, 382.
- [46] A. Ivanova, M. Baumgarten, S. Karabunarliev, N. Tyutyulkov, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2002**, *4*, 4795.
- [47] K. Miyajima, A. Nakajima, S. Yabushita, M. B. Knickelbein, K. Kaya, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 13202.
- [48] K. Miyajima, M. B. Knickelbein, A. Nakajima, *Eur. Phys. J. D* **2005**, *34*, 177.
- [49] K. Miyajima, S. Yabushita, M. B. Knickelbein, A. Nakajima, *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *270*, 23.
- [50] U. Even, J. Jortner, D. Noy, N. Lavie, C. Cossart-Magos, *J. Chem. Phys.* **2000**, *112*, 8068.
- [51] M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, G. E. Scuseria, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, J. A. Montgomery, Jr., T. Vreven, K. N. Kudin, J. C. Burant, J. M. Millam, S. S. Iyengar, J. Tomasi, V. Barone, B. Mennucci, M. Cossi, G. Scalmani, N. Rega, G. A. Petersson, H. Nakatsuji, M. Hada, M. Ehara, K. Toyota, R. Fukuda, J. Hasegawa, M. Ishida, T. Nakajima, Y. Honda, O. Kitao, H. Nakai, M. Klene, X. Li, J. E. Knox, H. P. Hratchian, J. B. Cross, V. Bakken, C. Adamo, J. Jaramillo, R. Gomperts, R. E. Stratmann, O. Yazyev, A. J. Austin, R. Cammi, C. Pomelli, J. W. Ochterski, P. Y. Ayala, K. Morokuma, G. A. Voth, P. Salvador, J. J. Dannenberg, V. G. Zakrzewski, S. Dapprich, A. D. Daniels, M. C. Strain, O. Farkas, D. K. Malick, A. D. Rabuck,

- K. Raghavachari, J. B. Foresman, J. V. Ortiz, Q. Cui, A. G. Baboul, S. Clifford, J. Cioslowski, B. B. Stefanov, G. Liu, A. Liashenko, P. Piskorz, I. Komaromi, R. L. Martin, D. J. Fox, T. Keith, M. A. Al-Laham, C. Y. Peng, A. Nanayakkara, M. Challacombe, P. M. W. Gill, B. Johnson, W. Chen, M. W. Wong, C. Gonzalez, J. A. Pople, Gaussian 03, Revision E.01, Gaussian, Inc., Wallingford CT, 2004.
- [52] M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, G. E. Scuseria, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, G. Scalmani, V. Barone, B. Mennucci, G. A. Petersson, H. Nakatsuji, M. Caricato, X. Li, H. P. Hratchian, A. F. Izmaylov, J. Bloino, G. Zheng, J. L. Sonnenberg, M. Hada, M. Ehara, K. Toyota, R. Fukuda, J. Hasegawa, M. Ishida, T. Nakajima, Y. Honda, O. Kitao, H. Nakai, T. Vreven, J. A. Montgomery, Jr., J. E. Peralta, F. Ogliaro, M. Bearpark, J. J. Heyd, E. Brothers, K. N. Kudin, V. N. Staroverov, T. Keith, R. Kobayashi, J. Normand, K. Raghavachari, A. Rendell, J. C. Burant, S. S. Iyengar, J. Tomasi, M. Cossi, N. Rega, J. M. Millam, M. Klene, J. E. Knox, J. B. Cross, V. Bakken, C. Adamo, J. Jaramillo, R. Gomperts, R. E. Stratmann, O. Yazyev, A. J. Austin, R. Cammi, C. Pomelli, J. W. Ochterski, R. L. Martin, K. Morokuma, V. G. Zakrzewski, G. A. Voth, P. Salvador, J. J. Dannenberg, S. Dapprich, A. D. Daniels, O. Farkas, J. B. Foresman, J. V. Ortiz, J. Cioslowski, D. J. Fox, Gaussian 09, Revision C.01, Gaussian, Inc., Wallingford CT, 2010.
- [53] A. D. Becke, *Phys. Rev. A* **1988**, *38*, 3098.
- [54] J. P. Perdew, Y. Wang, *Phys. Rev. B* **1992**, *45*, 13244.
- [55] P. J. Hay, W. R. Wadt, *J. Chem. Phys.* **1985**, *82*, 270.
- [56] L. Horváthová, M. Dubecký, L. Mitás, I. Štich, *Phys. Rev. Lett.* **2012**, *109*, 053001.
- [57] U. Varetto, Molekel 5.4.0.8, Swiss National Supercomputing Centre, Manno, Switzerland, 2009.
- [58] T. Masubuchi, K. Ohi, T. Iwasa, A. Nakajima, *J. Chem. Phys.* **2012**, *137*, 224305.

表 3.1 $V_n Bz_{n+1}$ ($n = 2-5$) の AEA の実験値 (図 3.2 の光電子スペクトルから決定した値) と計算値の比較 (単位 eV) .

	Expt.	Calc. ^a
$V_1 Bz_2$	Negative	-0.13 (-0.31)
$V_2 Bz_3$	0.35 ± 0.05	0.41 (0.28)
$V_3 Bz_4$	0.70 ± 0.05	0.68 (0.57)
$V_4 Bz_5$	0.96 ± 0.05	0.87 (0.71)
$V_5 Bz_6$	1.11 ± 0.11	0.94 (0.77)

^a ゼロ点振動補正後の値であり, 括弧内に補正前の値も示してある.

表 3.2 DFT 計算による $V_nBz_{n+1}^{0/-}$ ($n = 1-5$) の最安定構造における電子状態と対称性.

	State	Symmetry
V_1Bz_2	$^2A_{1g}$	D_{6h}
V_2Bz_3	$^3A_{2u}$	D_{6h}
V_3Bz_4	$^4A_{2u}$	D_{6h}
V_4Bz_5	5A	D_2
V_5Bz_6	$^6A / ^6A''_2$	D_2 / D_{3h}
$V_1Bz_2^-$	$^1A_{1g}$	D_{6h}
$V_2Bz_3^-$	$^2A_{2u}$	D_{6h}
$V_3Bz_4^-$	$^3A_{2u}$	D_{6h}
$V_4Bz_5^-$	4A	C_2
$V_5Bz_6^-$	$^5A_u / ^5A$	D_{2h} / C_2

表 3.3 異なる汎関数, 基底関数を用いたときの $V_1Bz_2^{0/-}$ の相対エネルギー ΔE (単位 eV)^a と対称性 (sym.).

UBPW91/V/Lan12dz/C,H/6-311G**				
$2S+1$	Neutral		Anion	
	ΔE	Sym.	ΔE	Sym.
1			0	D_{6h}
2	0	D_{6h}		
3			0.61 (0.43)	C_{2h}
4	1.67 (1.73)	C_1		

UB3LYP/V/Lan12dz/C,H/6-311G**				
$2S+1$	Neutral		Anion	
	ΔE	Sym.	ΔE	Sym.
1			0	D_{6h}
2	0	D_{6h}		
3			0.41 (0.27)	C_{2h}
4	1.41 (1.48)	C_1		

UBPW91/6-311++G**				
$2S+1$	Neutral		Anion	
	ΔE	Sym.	ΔE	Sym.
1			0	D_{6h}
2	0	D_{6h}		
3			0.33 (0.23)	C_{2h}
4	1.72 (1.80)	C_1		

^a エネルギーはすべてゼロ点振動補正後の値であり, 括弧内に補正前の値も示してある.

表 3.4 異なる汎関数, 基底関数を用いたときの $V_2Bz_3^{0/-}$ の相対エネルギー ΔE (単位 eV)^a と対称性 (sym.).

UBPW91/V/Lan12dz/C,H/6-311G**				
2S+1	Neutral		Anion	
	ΔE	Sym.	ΔE	Sym.
1	0.00 (0.00)	D_{6h}		
2			0	D_{6h}
3	0	D_{6h}		
4			0.52 (0.53)	C_{2h}/C_1
5	0.99 (1.02)	C_i/C_1		

UB3LYP/V/Lan12dz/C,H/6-311G**				
2S+1	Neutral		Anion	
	ΔE	Sym.	ΔE	Sym.
1	0.01 (0.01)	D_{6h}		
2			0	C_{6v}
3	0	D_{6h}		
4			0.37 (0.39)	C_1
5	0.82 (0.86)	C_i/C_1		

UBPW91/6-311++G**				
2S+1	Neutral		Anion	
	ΔE	Sym.	ΔE	Sym.
1	0.60 (0.60)	D_{6h}		
2			0	D_{6h}
3	0	D_{6h}		
4			0.67 (0.57)	C_1
5	(1.11) ^b	C_1		

^a エネルギーはすべてゼロ点振動補正後の値であり, 括弧内に補正前の値も示してある.

^b $17i \text{ cm}^{-1}$ の波数が残っているため, ゼロ点振動補正前の値のみ記した.

表 3.5 異なる汎関数, 基底関数を用いたときの V_1Bz_2 の AEA.

Functional/basis sets	Transition ($2S + 1$)		AEA (eV)	
	Neutral	Anion	Calc. ^a	Exp.
UBPW91/V/Lanl2dz/C,H/6-311G**	2	1	-0.13 (-0.31)	
	2	3	-0.74 (-0.74)	
	4	3	0.93 (0.99)	

UB3LYP/V/Lanl2dz/C,H/6-311G**	2	1	-0.35 (-0.50)	
	2	3	-0.76 (-0.77)	Negative
	4	3	0.66 (0.72)	

UBPW91/6-311++G**	2	1	0.17 (0.06)	
	2	3	-0.16 (-0.17)	
	4	3	1.56 (1.62)	

^a エネルギーはすべてゼロ点振動補正後の値であり, 括弧内に補正前の値も示してある.

表 3.6 異なる汎関数, 基底関数を用いたときの V_2Bz_3 の AEA.

Functional/basis sets	Transition ($2S + 1$)		AEA (eV)		
	Neutral	Anion	Calc. ^a	Exp.	
UBPW91/V/Lan12dz/C,H/6-311G**	1	2	0.41 (0.28)	0.35 ± 0.05	
	3	2	0.41 (0.28)		
	3	4	-0.11 (-0.25)		
	5	4	0.87 (0.76)		

UB3LYP/V/Lan12dz/C,H/6-311G**	1	2	0.15 (0.01)		
	3	2	0.14 (0.00)		
	3	4	-0.23 (-0.39)		
	5	4	0.58 (0.47)		

UBPW91/6-311++G**	1	2	1.20 (1.08)		
	3	2	0.60 (0.48)		
	3	4	-0.07 (-0.09)		
	5	4	(1.02) ^b		

^a エネルギーはすべてゼロ点振動補正後の値であり, 括弧内に補正前の値も示してある.

^b 17i cm^{-1} の波数が残っているため, ゼロ点振動補正前の値のみ記した.

表 3.7 $V_nBz_{n+1}^{0/-}$ ($n = 1-3$) の最安定構造における構造パラメーター (単位は Å) . A, C, E はバナジウム原子とベンゼン環の中心間の距離であり, B, D はベンゼン分子の炭素-炭素結合距離を表している. 詳しくは, 図 3.3 を参照.

	Neutral			Anion		
	V_1Bz_2	V_2Bz_3	V_3Bz_4	$V_1Bz_2^-$	$V_2Bz_3^-$	$V_3Bz_4^-$
A	1.67	1.73	1.70	1.65	1.69	1.66
B	1.43	1.45	1.45	1.43	1.45	1.45
C		1.64	1.74		1.64	1.75
D		1.43	1.43		1.43	1.43
E			1.64			1.63

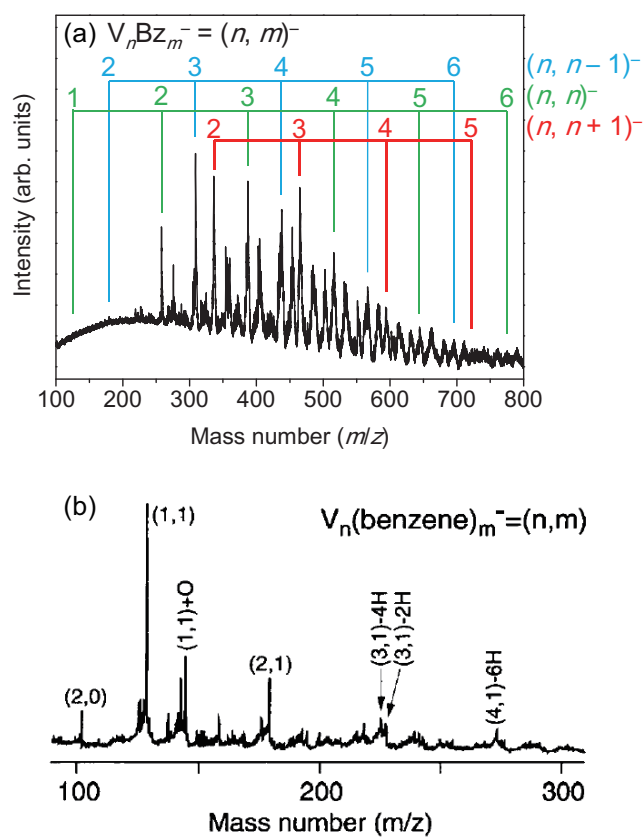


図 3.1 (a) 本章の実験で測定した $V_nBz_m^- = (n, m)^-$ の質量スペクトル. 各々のピーク状に記した数字はバナジウム原子の数 n を表す. 文献 [58] より AIP Publishing の許可を得て転載. (b) 先行研究 [19] における $V_nBz_m^- = (n, m)^-$ の質量スペクトル. 文献 [19] より Elsevier の許可を得て転載.

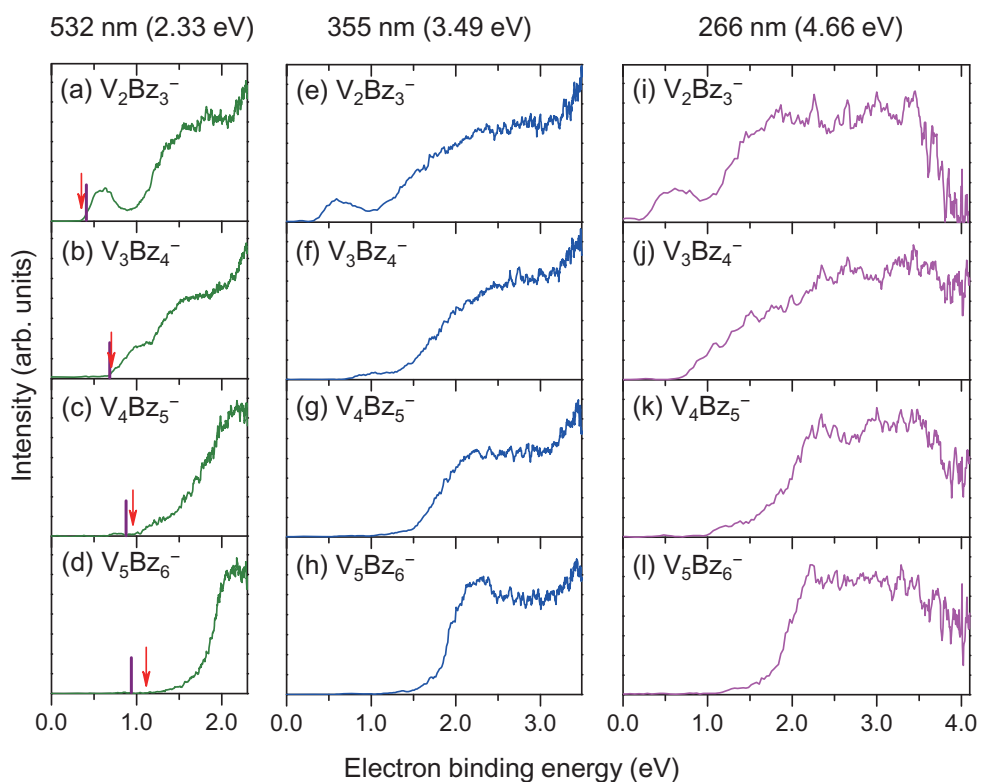


図 3.2 脱離光として (a)-(d) 532 nm (2.33 eV), (e)-(h) 355 nm (3.49 eV), (i)-(l) 266 nm (4.66 eV) を用いたときの $V_nBz_{n+1}^-$ の光電子スペクトル。縦の矢印、棒はそれぞれスペクトルの立ち上がりエネルギー、AEA の計算値（構造は図 3.3, 図 3.5, 図 3.7 を参照）を示す。文献 [58] より AIP Publishing の許可を得て転載。

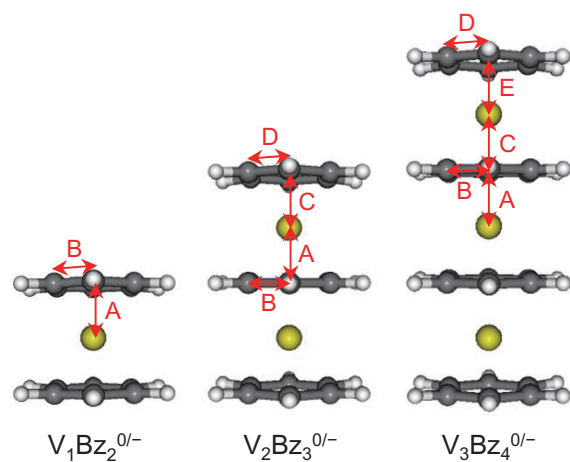


図 3.3 DFT 計算による構造最適化によって得られたサンドイッチ構造の $V_nBz_{n+1}^{0/-}$ ($n = 1-3$). 全て D_{6h} 対称性を有し, 各々のバナジウム原子は隣のベンゼン分子に対して η^6 配位している. なお, 図は見やすくするため C-V 結合を省略して書かれている. A から E はそれぞれ結合距離を表しており, その値は表 3.7 に示した. 文献 [58] より AIP Publishing の許可を得て転載.

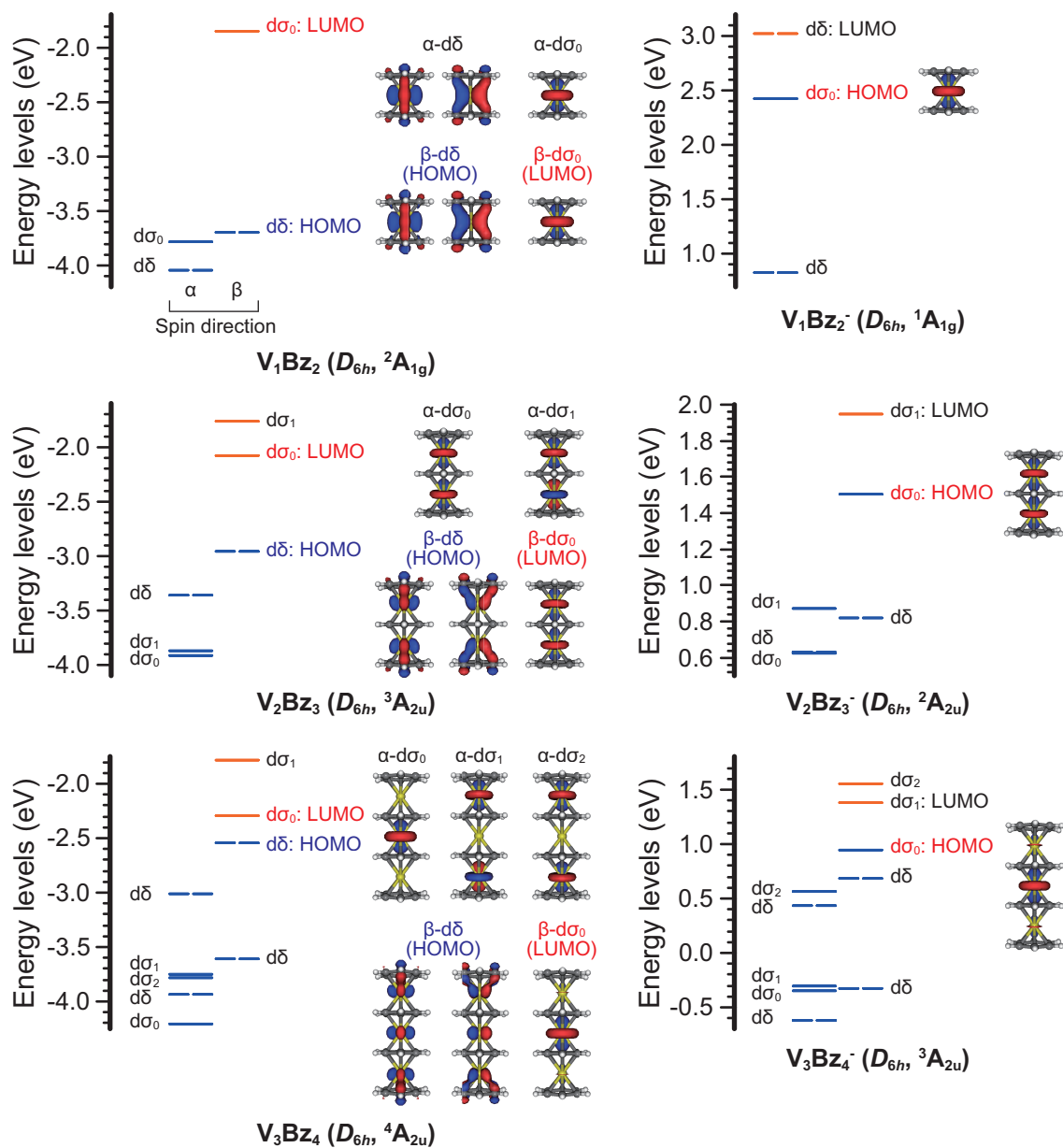


図 3.4 $V_nBz_{n+1}^{0/-}$ ($n = 1-3$) のフロンティア軌道のエネルギー準位と等値曲面図 ($\rho = 0.05$). 一重項状態が最安定の $V_nBz_2^-$ を除き, α -MO (左) と β -MO (右) は区別して描かれている. 文献 [58] より AIP Publishing の許可を得て転載.

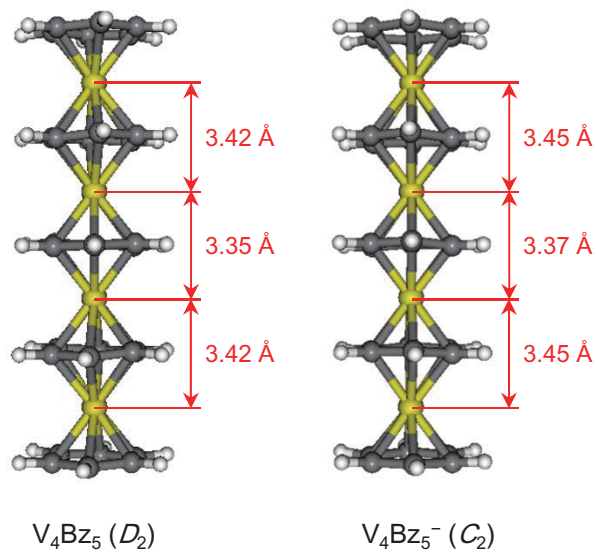


図 3.5 DFT 計算による構造最適化によって得られた多層サンドイッチ構造の $V_4Bz_5^{0/-}$. 文献 [58] より AIP Publishing の許可を得て転載.

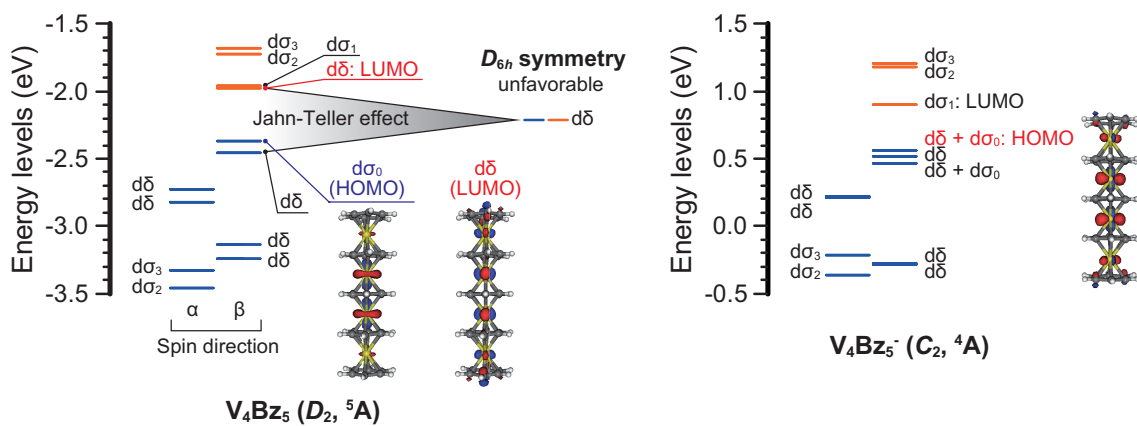


図 3.6 $V_4Bz_5^{0/-}$ のフロンティア軌道のエネルギー準位と等値曲面図 ($\rho = 0.05$). α -MO (左) と β -MO (右) は区別して描かれている. 図は, 中性クラスターの Jahn-Teller 効果による対称性の低下を表している. 文献 [58] より AIP Publishing の許可を得て転載.

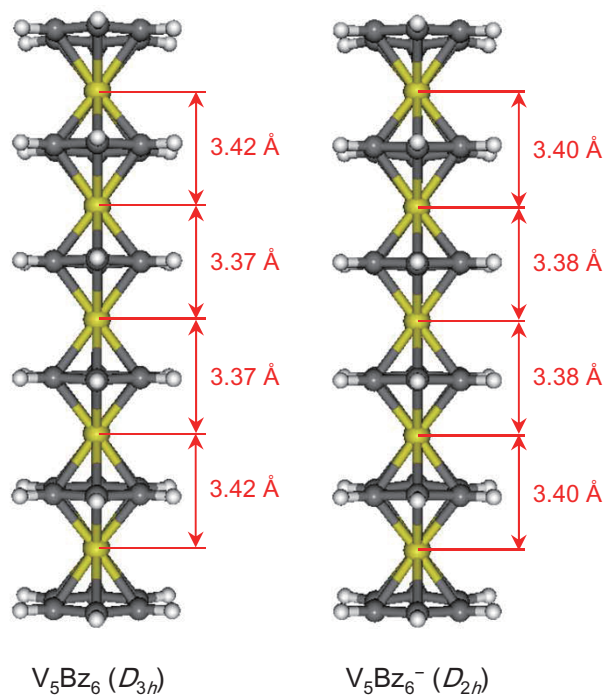


図 3.7 DFT 計算による構造最適化によって得られた多層サンドイッチ構造の $V_5Bz_6^{0/-}$. 文献 [58] より AIP Publishing の許可を得て転載.

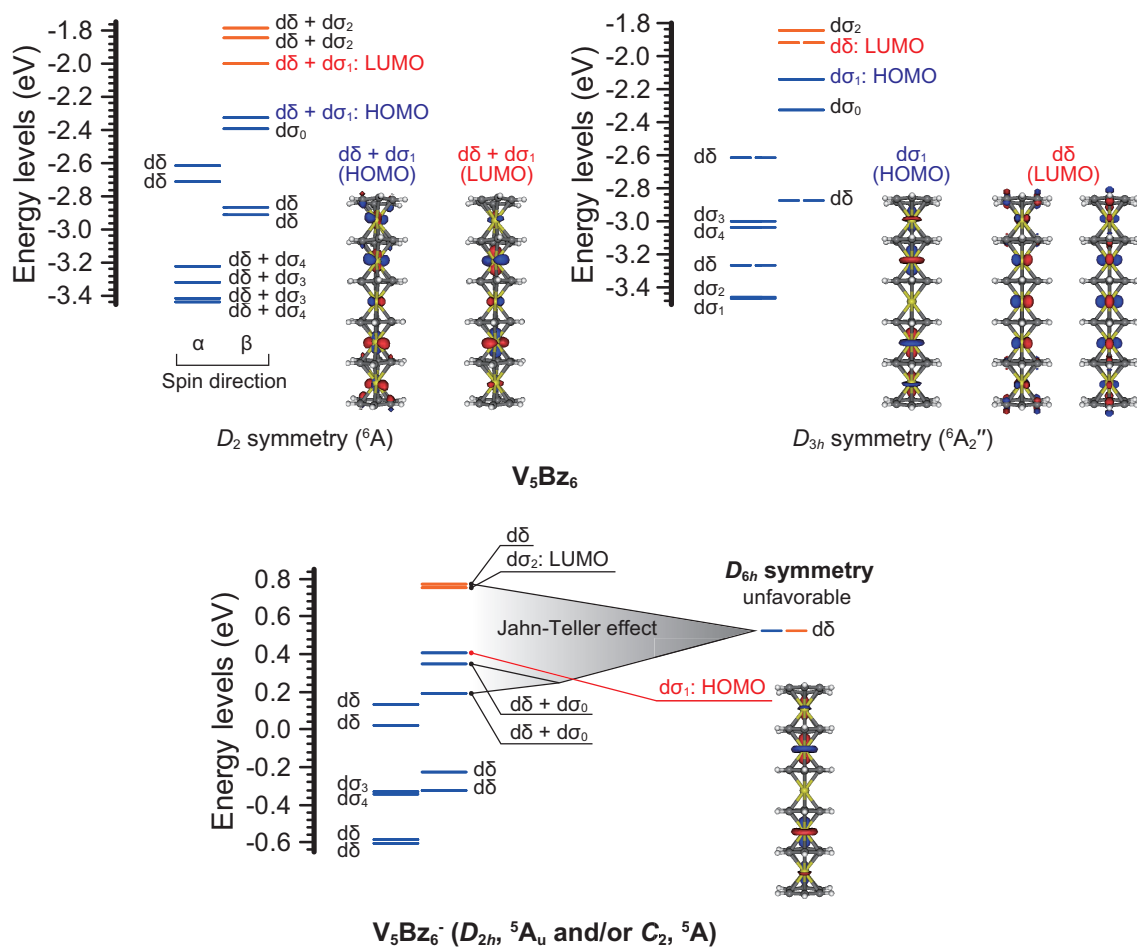


図 3.8 $V_5Bz_6^{0/-}$ のフロンティア軌道のエネルギー準位と等値曲面図 ($\rho = 0.05$). α -MO (左) と β -MO (右) は区別して描かれている. 図は, 負イオンの Jahn-Teller 効果による対称性の低下を表している. 文献 [58] より AIP Publishing の許可を得て転載.

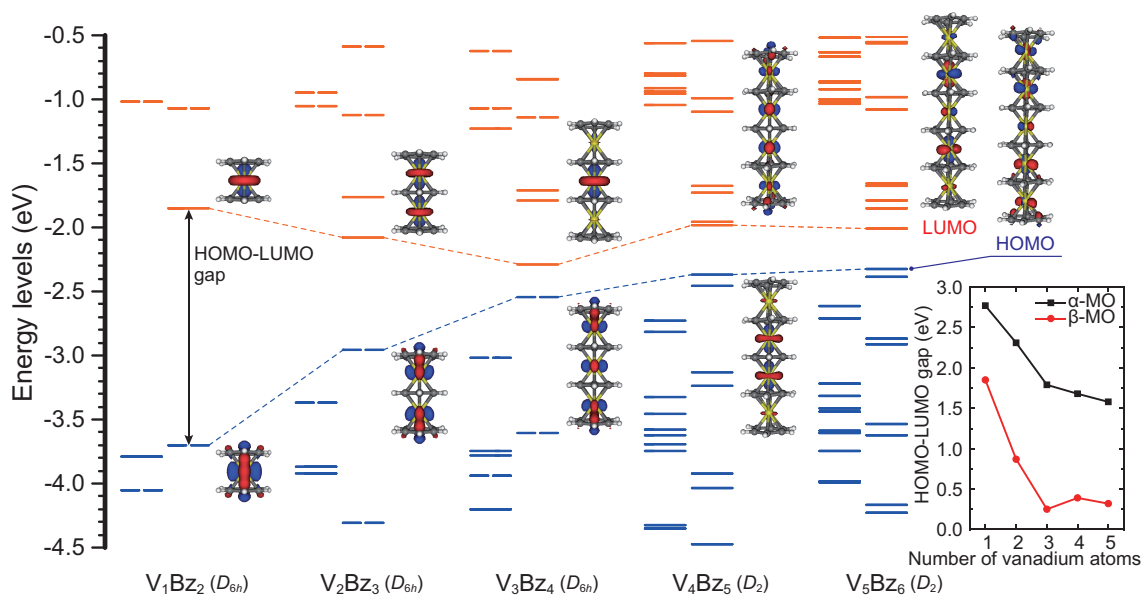


図 3.9 V_nBz_{n+1} ($n = 1-5$) の最安定構造における MO ダイアグラムと HOMO および LUMO の等値曲面図 ($\rho = 0.05$). 各々のサイズにおいて α -MO (左) と β -MO (右) は分けて表示してある. また, スピン別の HOMO-LUMO ギャップのクラスターサイズ依存性を右のプロットで示した. 文献 [58] より AIP Publishing の許可を得て転載.

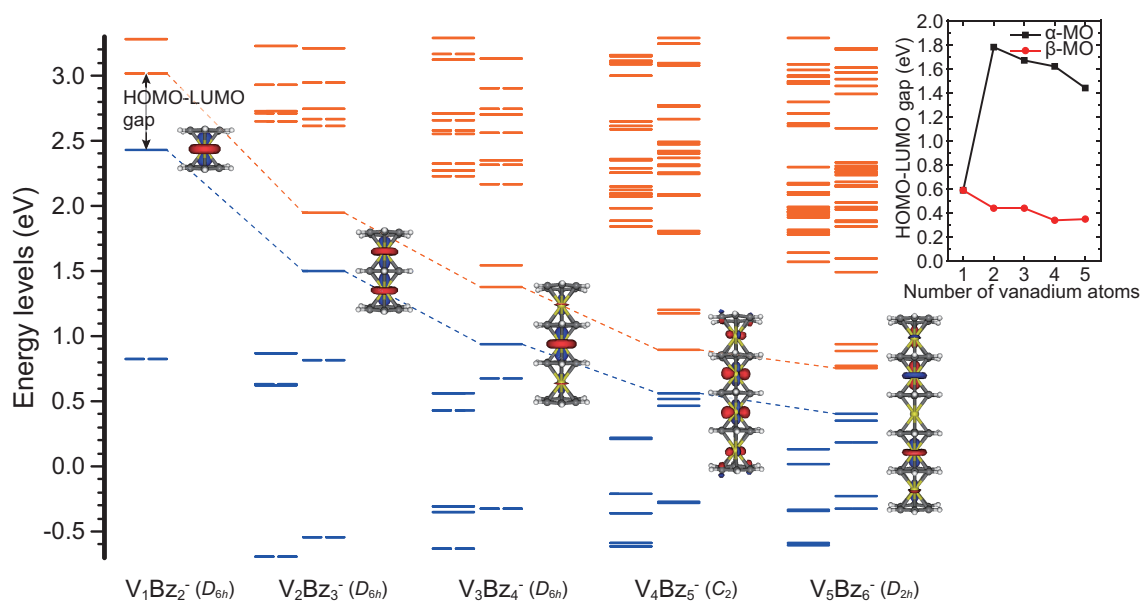


図 3.10 $V_nBz_{n+1}^-$ ($n = 1-5$) の最安定構造における MO ダイアグラムと HOMO の等値曲面図 ($\rho = 0.05$). 1 重項が最安定となる $V_1Bz_2^-$ を除き、各々のサイズにおいて α -MO (左) と β -MO (右) は分けて表示してある。また、スピン別の HOMO-LUMO ギャップのクラスターサイズ依存性を右のプロットで示した。文献 [58] より AIP Publishing の許可を得て転載。

第4章 バナジウム–ベンゼンクラスター負イオンの幾何および電子構造のサイズ変化

要約

バナジウム原子とベンゼン分子からなる複合クラスターの負イオンのうち、第3章では扱わなかった $V_nBz_n^{0/-}$ ($n = 1-5$), $V_nBz_{n-1}^{0/-}$ ($n = 2-5$) の幾何および電子構造をサイズ別に、負イオン光電子分光法および密度汎関数理論を用いて調べた。その結果、サイズの小さな ($n = 1-3$) $V_nBz_n^{0/-}$, $V_nBz_{n-1}^{0/-}$ は、多層サンドイッチ構造を有する $V_nBz_{n+1}^{0/-}$ と異なり、構造異性体をもつことがわかった。特に $V_2Bz_2^{0/-}$ では、V-V 結合を有する2量体サンドイッチ構造と、バナジウム原子とベンゼン分子が交互に積層した交互積層サンドイッチ構造の2種類があり、電子状態はその構造によって大きく異なることが明らかとなった。一方で、 V_nBz_n および V_nBz_{n-1} の断熱電子親和力は、大きいサイズ ($n = 4, 5$) で V_nBz_{n+1} の値に漸近してくることがわかった。 $V_nBz_{n+1}^{0/-}$ との比較を通じて、 $V_nBz_n^{0/-}$ および $V_nBz_{n-1}^{0/-}$ の構造、電子物性はサイズ増大に伴い、多層サンドイッチクラスターへと収束していくことが確かめられた。

本章における内容の一部は、本論文の著者らにより次の形で報告されている:

T. Masubuchi, T. Iwasa, A. Nakajima, *J. Chem. Phys.* **2014**, *141*, 214304.

4.1 序

1951年, Pauson, Kealyがフェロセンを合成 [1]して以来, これまでに様々な有機金属化合物が生み出されてきた. そのなかでも金属と有機分子がさらに積層した多層サンドイッチ化合物は, 特異な構造とその結合様式から継続的に合成の努力がなされた. ニッケル原子2個とシクロペンタジエン3分子からなる化合物 $[\text{Ni}_2(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_3][\text{BF}_4]$ は, 金属と有機分子からなる初めての多層サンドイッチ化合物である [2]. また, 有機分子にホウ素原子を導入するなどの工夫を施すことにより, 4層や5層のサンドイッチ化合物の合成例 [3]も報告されている. 一方で, 気体や溶媒分子を排除した真空中でサンドイッチ化合物を気相合成する試みが並行して行われ, 1995年, バナジウム原子とベンゼン分子の組み合わせで大きな多層サンドイッチクラスター ($\text{V}_n\text{Bz}_{n+1}$) を形成することが報告された [4]. また, バナジウムに限らず第1遷移金属原子とベンゼン分子の組み合わせについても多くの気相実験が行われ [5–28], スカンジウム (Sc), チタン (Ti), バナジウム (V) のような前期遷移金属ではベンゼン分子と多層サンドイッチ構造 [4, 18–21] を形成する一方で, 後期遷移金属, 例えば鉄 (Fe), コバルト (Co), ニッケル (Ni) は, ベンゼン分子とは多層化せず, 金属原子だけのクラスター骨格の周囲がベンゼン分子に囲まれた構造, いわゆるライスボール型構造をとることがわかっている [18–21]. このような実験的知見は, 量子化学計算による多くの研究 [29–39] によっても裏付けられている.

本章の研究では, 第3章に引き続きバナジウム原子とベンゼン分子からなるクラスター V_nBz_m およびその負イオン V_nBz_m^- を対象とする. V_nBz_m は, いくつかの組成については先行する研究 [4, 6–13, 15–17, 20–22, 26–31, 33, 37, 38] によってその構造や電子状態が明らかにされてきているが, 第3章で述べたとおり, 様々な大きさの V_nBz_m^- の気相合成, ならびに負イオン光電子スペクトルが測定できるようになったことで, 組成が $m = n + 1$ で表される中性クラスターおよび負イオンについて包括的な理解が急速に進んだ. 以下にその要点を示す.

1. V_nBz_{n+1} の断熱電子親和力 (AEA) は、クラスターのサイズ増大と共に単調に増加する。DFT 計算から導出された計算値もこれと矛盾しない結果であることから、 V_nBz_{n+1} および負イオン $V_nBz_{n+1}^-$ の両方が多層サンドイッチ構造を有すること、サイズ加成的にスピン多重度が大きくなることがわかった。
2. さらに、HOMO-LUMO のスピン依存性から、 $V_nBz_{n+1}^{0/-}$ は、価電子軌道がスピン分極しており、準ハーフメタルの物性を有することがわかった。したがって、バナジウム原子とベンゼン分子からなる無限に長いナノワイヤーは、電流をスピン選択的に流すスピンフィルターとして機能すると考えられる。

このように、 V_nBz_{n+1} はスピントロニクスにおける材料の構成要素と捉えることができる。一方で、以上のような性質は V_nBz_{n+1} が 1 次元構造を有することに由来しているため、他の組成の V_nBz_m 、すなわち $m = n + 1$ ではないクラスターが V_nBz_{n+1} と同様の 1 次元サンドイッチ構造、および特徴的な物性を有するのかどうかは興味深い。特に、 V_nBz_{n+1} の片側ないし両側のベンゼン分子を取り除いても構造や物性を保持できるかどうかを調べることは、機能材料としての V_nBz_{n+1} の可能性 (feasibility) を議論するうえで重要である。

以上を踏まえて本章では、 V_nBz_{n+1} と比較してベンゼン分子が 1 個または 2 個少ない、組成が V_nBz_n ($n = 1-5$), V_nBz_{n-1} ($n = 2-5$) で表されるクラスターの幾何構造と電子状態を、負イオン光電子分光法ならびに DFT 計算によって明らかにする。サイズの小さいクラスターについては複数の構造異性体を考慮した計算、大きいサイズでは質量スペクトルからクラスターの脱水素生成物の定量を行う。負イオン光電子スペクトルから得られる情報と組み合わせることで、サイズの小さいクラスター、例えば $V_nBz_{n+1}^{0/-}$ には複数の構造異性体が共存し、必ずしも V_nBz_{n+1} と同様の構造や電子物性をもたないことを明らかにする。一方で、 $n \geq 4$ では、 $V_nBz_n^{0/-}$, $V_nBz_{n-1}^{0/-}$ は $V_nBz_{n+1}^{0/-}$ と同様、多層サンドイッチ構造やそれに由来する電子物性を保持することを示す。

4.2 方法

4.2.1 実験方法

実験装置の個々の構成部分に関しては第2章で触れたので、ここでは省略する。また、あわせて第3章における実験手順を参照されたい。まず、 $V_nBz_m^-$ 負イオンを、レーザー蒸発法ならびに超音速自由噴流法の組み合わせによって次のように気相合成した。らせん運動するバナジウムの金属ロッド試料（直径5 mm）に、繰り返し周波数 10 Hz の Nd^{3+} :YAG レーザーの第2高調波 ($\lambda = 532$ nm) を照射した。生成した金属のプラズマ蒸気に同期するように、パルスバルブ (General Valve Series 9) からよどみ圧約 3 atm でベンゼン蒸気（ヘリウム希釈）を導入し、反応槽内で混合させた。さらに、Even-Lavie バルブ [40] によってよどみ圧 40~50 atm の超高压ヘリウムガスをキャリアガスとして反応槽へ導入し、バナジウム原子、ベンゼン分子、およびその複合体とともに真空中へと押し出した。このようにして、バナジウム-ベンゼンクラスターの生成を促進した。

生成したバナジウム-ベンゼンクラスターのうち、負イオン ($V_nBz_m^-$) を TOF-MS に通して質量スペクトルを測定しつつ、質量の違いによって分離された各々のクラスター負イオンのうち、 $V_nBz_n^-$ および $V_nBz_{n-1}^-$ に対して Nd^{3+} :YAG レーザーの第2 (532 nm, 2.33 eV) および第3高調波 (355 nm, 3.49 eV) を照射した。光脱離した電子を磁気ボトル型光電子分光器に捕集し、その運動エネルギーを測定することで光電子の束縛エネルギーを求めた。

4.2.2 計算方法

本章におけるすべての量子化学計算は TURBOMOLE 6.4 [41, 42] を用いた非制限 DFT 計算である。汎関数として resolution-of-identity (RI) 近似を導入した BP86 (RI-BP86) [43–45]、基底関数として全原子に def2-TZVP [46] を用いた。SCF の収束条件には 10^{-6} Hartree (TURBOMOLE のデフォルト値) を用いた。 $V_nBz_m^{-/0}$ の構造最適化では、得られた構造がポテンシャルエネルギー曲面において安定であることを、振動解析の結果虚数の振動モードをもたないことによって確認した。もし虚数

の振動モードがある場合には、その振動モードが消滅するまで、振動を表す変位ベクトルに沿って構造緩和をおこなった上で最適化を繰り返した。

構造最適化で得られた構造が実験で合成したクラスター負イオンと同一であるかどうかは、AEA, VDE の計算値と実験値との比較によって判断した。ここで、AEA の計算値は中性クラスターと負イオンの最安定構造間の全電子エネルギーの差、VDE の計算値は、負イオンの最安定構造、ならびに負イオンと同一の構造で計算した中性クラスターの全電子エネルギー差として定義される。

また、第3章で述べたとおり、本章の計算についても正しい構造、電子状態を決定することが重要である。そのため本章ではバナジウム-ベンゼンクラスターの最小構成である $V_1Bz_1^{0/-}$ について、様々なスピン多重度におけるエネルギーを、複数の汎関数 (BP86 のほか PBE [47], PBE0 [48], B3LYP [49, 50]. いずれも RI 近似) を用いて計算した。その結果、BP86 を用いて計算した AEA および VDE が $V_1Bz_1^{0/-}$ の実験値と最も良く一致した。したがって、本章では $V_1Bz_1^{0/-}$ よりもサイズの大きいクラスターについても、BP86 を用いることとした。この詳細は、§4.3.2 にて述べる。

4.3 結果と考察

4.3.1 $V_nBz_n^-$ ($n = 1-5$), $V_nBz_{n-1}^-$ ($n = 2-5$) の光電子スペクトル

図 4.1, 図 4.2 は、それぞれ $V_nBz_n^-$ ($n = 1-5$), $V_nBz_{n-1}^-$ ($n = 2-5$) について 532 nm, 355 nm の脱離光を用いて測定した光電子スペクトルである。このように異なる複数の波長で光電子スペクトルを測定した理由は、第3章で述べたとおり、多光子吸収による脱離過程が起こっていないかどうか確認するためである。第3章と同様、光電子スペクトルは脱離光の波長を変えても同一の形状を保っているため、多光子吸収は起こっていないものと考えることができる。また、同様にホットバンドもないものとみなすことができる。これらを踏まえ、各々のクラスター負イオンについて 532 nm のスペクトルの立ち上がりエネルギーをクラスターの AEA, ピークの最大点におけるエネルギーを VDE と定義した。このようにして実験的に決定した AEA, VDE は、後ほど述べる DFT 計算で得られた値とともに表 4.1 にまとめた。

また、AEA の実験値をバナジウム原子の数 n に対してプロットした。図 4.3 では、 V_nBz_{n-1} 、 V_nBz_n 、 V_nBz_{n+1} に分けてプロットを表示してある。図の全体を見渡すと、AEA は 3 つの組成いずれの場合も、クラスターのサイズ増加にともない大きくなることがわかる。特に $n = 4, 5$ になると V_nBz_{n-1} 、 V_nBz_n の AEA が V_nBz_{n+1} の値に漸近していく様子が見てとれる。第 3 章では、 V_nBz_{n+1} における AEA の単調増加と多層サンドイッチ構造の形成を関連付けて説明した。また、 $V_nBz_{n+1}^-$ 負イオンの余剰電子はバナジウム原子の 3d 軌道に収容され、一次元状に非局在化することを示した。このとき、AEA はバナジウム原子数によって規定されるものとして考えることができる。これらの知見に基づけば、 V_nBz_{n-1} と V_nBz_n の AEA がバナジウム原子数の同じ V_nBz_{n+1} に漸近するのは、類似した価電子構造 (HOMO, LUMO) を有するためであると考えることができ、さらには V_nBz_{n-1} と V_nBz_n もまた多層サンドイッチクラスターであることが予測できる。

一方で、サイズの小さい ($n = 1-3$) 領域では、バナジウム原子数が同じであってもベンゼン分子数の違いにより AEA も大きく異なる結果となった。さらに、 V_nBz_n の AEA は他の組成と異なり、この領域において不規則な変化が見られた。 $V_2Bz_2^-$ 、 $V_3Bz_3^-$ の光電子スペクトルが複数のピークを有することを勘案すると、これら 2 つのクラスターは V_nBz_{n+1} の多層サンドイッチ構造とは異なる構造を有することが示唆される。そこで、 $V_2Bz_2^-$ 、 $V_3Bz_3^-$ の光電子スペクトルにおける 2 番目のピークの立ち上がり (2nd onset) をガウス関数フィットを行うことで決定し、図 4.3 に○で記した。図中の○を接続する点線は●の実線と異なり、他の 2 組成と同じくサイズ加成的に増加することがはっきりと見て取れる。したがって、 $V_2Bz_2^-$ 、 $V_3Bz_3^-$ では多層サンドイッチ構造と、他の構造異性体が共存している可能性がある。

以下の §4.3.2 では、 $n = 1-3$ について DFT 計算によるクラスターの構造探索を行い、光電子スペクトルの結果と照合することによって、実験で合成したクラスター負イオンの幾何構造や異性体の存在可能性、電子状態について詳細に議論する。

4.3.2 $V_nBz_n^{0/-}$ ($n = 1-3$)の幾何構造と電子構造

$V_1Bz_1^{0/-}$

図4.1(a)は $V_1Bz_1^-$ の光電子スペクトルである。スペクトルは、先行研究[28]で測定されたものと同じの特徴を再現した。図4.1(a)のスペクトルから、 V_1Bz_1 のAEAおよびVDEはそれぞれ 0.55 ± 0.05 eV, 0.92 ± 0.02 eVと決定した。 $V_1Bz_1^-$ のスペクトルは他の組成に比べ、ピークの形状が鋭いことから、中性クラスターと負イオンの構造間には大きな違いがないものと考えられる。

DFT計算では、適切な汎関数を選定する目的も兼ねて、 $V_1Bz_1^{0/-}$ の構造最適化を複数の汎関数によって行った。スピン多重度によるエネルギーの違いは表4.2にまとめた。汎関数にBP86, PBEを用いたときには中性2重項、負イオン3重項が最安定なスピン状態と算出された一方で、PBE0, B3LYPを用いた場合には中性4重項、負イオン5重項が最安定となり、汎関数の違いに依存する結果を得た。そこで、 V_1Bz_1 のAEAとVDEをそれぞれの場合について計算し、実験値と一致するかどうかを調べた。その結果、表4.3に示すように、BP86を用いた場合に実験値に最も近い値となった。したがって以下では、BP86汎関数が $V_nBz_m^{0/-}$ の系に対し最的確な解を与えるものと考え、BP86での計算結果に基づいて議論していく。

構造最適化で得られた $V_1Bz_1^{0/-}$ は、中性、負イオンの場合ともバナジウム原子がベンゼン分子に η^6 配位した構造、いわゆるハーフサンドイッチ構造をとることがわかった。また、光電子スペクトルからも推測されるように、中性と負イオンの構造の差異はほとんど見られなかった。このような結果は、負イオンの余剰電子がバナジウム原子の4s軌道、すなわち $V_1Bz_1^-$ の非結合性軌道に収容されることに起因すると考えることができる。

$V_1Bz_1^{0/-}$ の幾何構造や電子状態は、多くの先行研究[26–29, 31, 33, 37]によって議論されてきている。したがって、ここではこれ以上詳しく取り上げない。なお、以上で述べた実験および計算結果は、これらの先行研究とも矛盾しない結果であることを確認した。

$V_2Bz_2^{0/-}$

V_2Bz_2 の AEA, VDE は, 図 4.1(b) の光電子スペクトルにおける 1 番目のピーク (ピーク i) からそれぞれ 0.40 ± 0.07 eV, 0.70 ± 0.04 eV と決定した. $V_2Bz_2^-$ のスペクトルには, 束縛エネルギーが 2 eV 以下の領域においてさらに 2 つのピークが現れており, 2 番目と 3 番目のピーク (それぞれピーク ii, iii と表記する) の最大値における束縛エネルギーはそれぞれ 1.17 ± 0.02 eV, 1.65 ± 0.07 eV と確認された. ピーク ii についてはガウス関数フィットにより, その立ち上がりエネルギーを 0.81 ± 0.05 eV と決定し, 図 4.3 に○印で付した.

§4.3.1 で述べたように, V_2Bz_2 の AEA は V_1Bz_1 , V_3Bz_3 のそれに比べて小さいため, $V_2Bz_2^{0/-}$ は, $V_nBz_{n+1}^{0/-}$ に見られる多層サンドイッチ構造とは異なる幾何構造を有する可能性が考えられる. したがって, $V_2Bz_2^-$ の光電子スペクトルに含まれる複数のピークが単一の構造を有するクラスターで帰属できるのか, それとも複数の構造異性体の共存を意味するのかを調べるのが重要となる. そこで, クラスターの合成条件を調整したときに光電子スペクトルの特徴が変化するかどうかを検証した. もし 1 つの構造しか存在しないならば, 各々のピークの相対比は一定となるはずである. ところが, 実際には図 4.4 に示すように, ベンゼン分子の導入量を多くして $V_2Bz_2^-$ の光電子スペクトルを測定したところ, ピーク ii だけが消失するという結果が得られた. この事実は, 少なくともピーク i と ii が異なる構造の $V_2Bz_2^-$ に由来することをはっきりと表している.

以上を踏まえ, $V_2Bz_2^{0/-}$ の構造最適化では次に示す 2 種類の初期構造を用いて行った. 1 つは, バナジウム原子とベンゼン分子が交互に積層した「交互積層サンドイッチ構造 (alternating sandwich structure)」, もう 1 つは, バナジウム 2 量体が 2 つのベンゼン分子に挟まれた「2 量体サンドイッチ構造 (dimer sandwich structure)」である. その結果, 中性の V_2Bz_2 について 3 つ, $V_2Bz_2^-$ について 2 つの安定な構造を得た. それぞれ **1, 2, 3** および **4, 5** を付し, スピン多重度, 対称性, 相対エネルギーとともに図 4.5 に示した. これらの構造における V-V および V-C 間距離, HOMO-LUMO ギャップの計算値は表 4.4 に整理した. なお, 図 4.5 に載せていないスピン多重度についても計算を行い, 対応する **1-5** の構造よりもエネルギーが高いことを確認した.

その相対エネルギーの大きさは表 4.5 にまとめた。

1-5の構造のうち、**1**と**4**は、それぞれ中性、負イオンにおける最安定構造である。このことから、 V_2Bz_2 , $V_2Bz_2^-$ とも2量体サンドイッチ構造が最安定であることが確かめられた。**1**, **4**の2量体サンドイッチ構造は、先行研究 [37] においても提案されており、これとも矛盾しない結果である。いずれも2つバナジウム原子は隣のベンゼン分子に対して η^2 で配位しており、表 4.4 から、**1**と**4**に構造の差異はほとんどないことがわかる。一方で、**2**, **3**, および**5**の交互積層サンドイッチ構造は、2量体サンドイッチ構造に比べて相当に高いエネルギーを有している。このうち中性の**2**と**3**は、エネルギー的にはほとんど縮重しているが、末端のバナジウム原子の位置が少し異なる。

次に、**1-5**のスピ多重度に着目する。中性、負イオンのいずれの場合についても、2量体サンドイッチ構造は最低スピン状態が、交互積層サンドイッチ構造は高スピン状態のほうが低いエネルギーをもつことがわかった（表 4.5 を参照）。このスピ多重度の違いは、V-V 結合の有無と相関している。すなわち、前者の2量体サンドイッチ構造では、V-V 結合の形成にバナジウム原子の対電子が使われてしまうため、低スピン状態をとると考えるのが合理的である。実際、**1**と**4**におけるV-V 間距離は V_2 クラスター（基底状態は3重項）のV-V 結合距離 (1.77 Å) [51] に匹敵する。2量体サンドイッチ構造では、バナジウム原子はさらにベンゼン分子の炭素原子とも共有結合を形成するため、 V_2 よりもさらに低いスピ多重度をとると理解することができる。逆に、交互積層サンドイッチ構造では、2つのバナジウム原子は遠く離れているため軌道の直接的相互作用はない。特に末端のバナジウム原子は、ベンゼン分子1つとしか軌道の相互作用がないため、対電子が孤立しやすい。その結果、交互積層サンドイッチ構造は高スピン状態をとると考えることができる。例えば、最も高いスピ多重度（7重項）を有する**2**に含まれる6個の対電子は、2重項の V_1Bz_2 が有する1つの対電子と、バナジウム原子がもつ5個の価電子（3d および 4s 軌道の電子）の合計として、幾何構造、電子構造の両方を合理的に説明することができる。

$V_2Bz_2^-$ 負イオンの**4**と**5**のどちらが実験的に合成されたかを調べるためには、そ

それぞれの AEA, VDE によって $V_2Bz_2^-$ の光電子スペクトルを帰属する必要がある。そこで AEA および VDE を, 2 量体サンドイッチ構造では $4 \rightarrow 1$, 交互積層サンドイッチ構造では $5 \rightarrow 3$ の電子脱離に基づいて計算し, 表 4.6 に記した。この表における計算値と実験値の対応は, スペクトルのピーク i が 2 量体サンドイッチ構造, ピーク ii が交互積層サンドイッチ構造として帰属されることを意味している。すなわち, $V_2Bz_2^-$ は, 実験では 4 と 5 という 2 つの構造異性体が共存した状態で得られたことが明らかとなった。なお通常, このように 1.5 eV 以上もエネルギーが異なると, エネルギーの高い 5 は生成しないと考えるのが自然である。それにもかかわらず, 2 つの構造が共存したのは, 超高圧ヘリウムガスによって気相合成したクラスターを急冷したことにより, 一旦生成した交互積層サンドイッチ構造の 2 量体サンドイッチ構造への緩和が十分に抑制された結果と捉えることができる。

また, V_2Bz_2 の中性クラスターの最安定構造 1 は, 1 重項の非磁性体であり, 大きな HOMO-LUMO ギャップを有することから, 熱力学的, 化学的に安定であることが示唆される。したがって, 例えば V_1Bz_2 と同様, ソフトランディング法 [52, 53] によって 1 を自己組織化単分子膜 (self-assembled monolayer; SAM) などの表面上に担持できる可能性が考えられる。

$V_3Bz_3^{0/-}$

V_3Bz_3 の AEA, VDE は, 図 4.1(c) の光電子スペクトルからそれぞれ 0.51 ± 0.02 eV, 0.77 ± 0.04 eV と決定した。また, $V_2Bz_2^-$ の場合と同様に, ガウス関数フィットによって 2 番目のピークに基づく AEA, VDE をそれぞれ 0.85 ± 0.08 eV, 1.28 ± 0.06 eV と決定した。

$V_2Bz_2^-$ の光電子スペクトルの 1 番目と 2 番目のピークがそれぞれ 2 量体サンドイッチ構造, 交互積層サンドイッチ構造に由来することから察すると, $V_3Bz_3^-$ のスペクトル中にある複数のピークもまた構造異性体の存在を推測することができる。とりわけ, 図 4.3 の○印で記したプロットの変化が V_nBz_{n+1} と同様のサイズ加成性を示していることから, 図 4.1(c) の 2 番目のピークは, $V_3Bz_4^-$ の末端のベンゼン分子が脱離したような多層サンドイッチ構造を表している可能性がある。

構造最適化は $V_3Bz_3^-$ 負イオンについて、4種類の初期構造（下記で述べる）を用いて行った。その結果得られた最もエネルギーの低い構造を初期構造別に、スピン多重度、対称性、相対エネルギーの情報とともに図4.6の**1-4**に示した。**1-4**におけるV-V, V-C間距離を表4.7に整理した。また、VDEおよび**1-4**に記載のないスピン多重度における相対エネルギーは表4.8にまとめてある。

1-4のうち最もエネルギーが低い構造は、バナジウムの3量体がベンゼン3分子に囲まれた**1**の「ライスボール型構造 (rice-ball structure)」で、これが $V_3Bz_3^-$ の最安定構造である。それに対して**2**は、3つのバナジウム原子が2量体と原子1つにわかれており「2量体-単量体サンドイッチ構造-I (dimer-monomer sandwich structure-I; DMS-I)」と定義する。**3**は多層サンドイッチ構造、**4**は**2**とは異なる2量体-単量体サンドイッチ構造で、「2量体-単量体サンドイッチ構造-II (dimer-monomer sandwich structure-II; DMS-II)」と定義する。**2, 3, 4**は最安定の**1**よりも、エネルギーがそれぞれ0.37 eV, 2.06 eV, 2.14 eVだけ高いことが確認された。また、スピン多重度は、 $V_2Bz_2^{0/-}$ の場合と同様に、多層サンドイッチ構造の**3**が最も大きく、バナジウムの2量体、3量体を有するほかの構造では小さくなることがわかった。

表4.8にあるように、**1**のVDEは1.32 eVであるが、この値は $V_3Bz_3^-$ の光電子スペクトルにおける1番目 (0.77 ± 0.04 eV) よりも2番目のVDE (1.28 ± 0.06 eV) に近い。同様に、**3, 4**のVDE (それぞれ1.08 eV, 1.27 eV) も、2番目のピークに寄与していると考えられる。一方で、**2**のVDE (0.63 eV) は、スペクトルの1番目のVDEと良い一致を示した。以上をまとめると、光電子スペクトルにおける1番目のピークは**1**の生成を表し、2番目のピークは**2, 3, 4**の存在の可能性を意味していると考えることができる。

DFT計算によって得られた情報だけでは、2番目のピークが純粋に多層サンドイッチ構造由来であると言い切ることはできないものの、先述のとおりAEAのクラスターサイズ変化 (図4.3) を勘案することで、 $V_3Bz_3^{0/-}$ は、高スピン状態を有する多層サンドイッチ構造を含む、複数の構造異性体を有するものと結論した。

4.3.3 $V_nBz_{n-1}^{0/-}$ ($n = 2, 3$) の幾何構造と電子構造

$V_2Bz_1^{0/-}$

V_2Bz_1 の AEA, VDE は, 図 4.2(a) の光電子スペクトルからそれぞれ 0.83 ± 0.07 eV, 1.21 ± 0.06 eV と決定した. 本研究では $V_2Bz_1^{0/-}$ に対して計算を行わなかったが, 先行する理論研究 [37] では $V_2Bz_1^{0/-}$ の構造探索および AEA, VDE の計算がなされている. それによれば, V_2Bz_1 は中性, 負イオンとも, V_2 がベンゼン分子の平面に対してその主軸を直立させた構造であり, V-V, V-C 間距離は中性クラスターでそれぞれ 1.727 \AA , $2.3\text{-}2.4 \text{ \AA}$, 負イオン化によるこれらの変化は 0.1 \AA 以内である. また, 負イオンの余剰電子は V_2 部分に局在化することが示されている. AEA, VDE の計算値はそれぞれ 0.88 eV , 1.10 eV であり, はじめに示した実験値とよい一致を示すことから, 実験で合成された $V_2Bz_1^-$ は, 上述の構造を有することが確認された. また, $V_2Bz_1^-$ の光電子スペクトルが他の組成に比べて明瞭で鋭いピークを有することは, 計算で明らかとなった中性と負イオンにおける構造の差異が小さいことと矛盾しない結果と考えられる.

$V_3Bz_2^{0/-}$

V_3Bz_2 の AEA, VDE は, 図 4.2(b) の光電子スペクトルからそれぞれ 0.97 ± 0.03 eV, 1.36 ± 0.02 eV と決定した. $V_3Bz_2^{0/-}$ が, $V_3Bz_3^{0/-}$ で見られたライスボール型のように, V_3 構造を有するかどうかは, $V_3Bz_2^-$ 光電子スペクトルを V_3^- のそれと比較することで簡便に推測することができる. 過去に純粋なバナジウムクラスター負イオン (V_n^-) の電子状態を調べた研究 [54] によって V_3^- の光電子スペクトルが測定された例がある. それによると, V_3^- の AEA は $1.06 \pm 0.06 \text{ eV}$ と決定されており, 今回決定した V_3Bz_2 の AEA と近い値である. さらに, $V_3Bz_2^-$ と V_3^- の光電子スペクトルは, 1 番目のピークにおける束縛エネルギーや形状の点で共通している. したがって, $V_3Bz_2^{0/-}$ はバナジウムの 3 量体を核とするライスボール型クラスターであることが推測される.

もう少し厳密に $V_3Bz_2^{0/-}$ の構造を議論するため, バナジウムの 3 量体が 2 つのベ

ンゼン分子にサンドイッチされた構造を $V_3Bz_2^-$ の初期構造として構造最適化を行った。その結果、3重項で D_3 対称性を有する安定構造が明らかとなった。その構造を図4.7(a)に示す。この構造におけるVDEの計算値は1.22 eVで、実験値とよく一致する。また、図4.7(a)の負イオンにおけるHOMOは図4.7(b)のように、主に V_3 部分に局在化しており、中性クラスターの構造は負イオンとそれほど変わらないことが示唆される。以上の結果から、 $V_3Bz_2^{0/-}$ は、中性、負イオンともライスボール型の構造であると結論した。

4.3.4 $V_nBz_n^{0/-}$ および $V_nBz_{n-1}^{0/-}$ ($n = 4, 5$) の幾何構造と電子構造

V_4Bz_3 , V_4Bz_4 , V_5Bz_4 , ならびに V_5Bz_5 のAEAは、光電子スペクトルからそれぞれ 1.04 ± 0.04 eV, 1.00 ± 0.09 eV, 1.12 ± 0.08 eV, 1.09 ± 0.09 eV と決定した。一般的に、大きいクラスターではその構造の多様性から、幾何構造や電子構造を正確に見積もることは簡単ではない。特に、エネルギーが近い構造異性体が存在する場合、量子化学計算の結果に基づく最安定構造の決定は極めて難しい。ただし、§4.1でも述べたように、遷移金属とベンゼン分子からなる複合クラスターは、大まかには金属元素に応じて多層サンドイッチ構造かライスボール構造のどちらかであることが知られている [4, 18, 19, 21]。そこで、 $V_nBz_n^{0/-}$ および $V_nBz_{n-1}^{0/-}$ についてもこれらの2通りの構造を念頭に、主に質量スペクトルおよび光電子スペクトルの特徴といった実験的知見から幾何構造や電子状態を調べることにした。

幾何構造

本章で気相合成した $V_nBz_m^-$ は、第3章でも論じたとおり、先行研究 [28] に比べて脱水素生成物が大幅に抑えられている。しかし、それでも一部の組成については、水素脱離を経て生成したと思われるクラスター負イオンが確認された (図4.8を参照。ベンゼンに加え、重ベンゼン ($Bz-d_6 = C_6D_6$) を用いた理由は後述する)。この現象の理解に向けては、Zakin らによるバナジウムクラスターの正イオン (V_n^+) と重ベンゼン分子の気相反応実験 [5] が参考になる。この実験では、 V_n^+ は $n \geq 4$ のとき、重ベンゼン分子と反応し、重水素原子を偶数個失った $V_nC_6D_k^+$ ($k = 0, 2, 4$) の

生成が確認された。その理由は、 V_n^+ の開殻電子構造が重ベンゼンの C-D 結合を活性化させ、水素分子脱離による脱水素化反応を引き起こすためであると説明されている。一方で、多層サンドイッチ構造の中性クラスター V_nBz_{n+1} を気相合成した研究 [18] では、これらの脱水素生成物は観測されなかったと報告している。以上の2つの研究結果に基づくと、バナジウム原子クラスターの骨格を有するライスボール型の $V_nBz_m^-$ では、その生成過程、すなわち V_n^- とベンゼン分子との反応において脱水素化物を副次的に生成しやすいことが予測される。

以上を踏まえ、本実験で測定された質量スペクトルを確認したところ、Zakin らの研究と同様に、脱水素化物はいずれも $V_nBz_m^-$ (親負イオン) から水素分子 (H_2 または D_2) が 1, 2, 3 個脱離した場合の質量数として観測されていることがわかった (図 4.9 に $V_3Bz_2^-$ における質量スペクトルの帰属例を示す)。そこで、各々の親負イオンと脱水素化物の質量スペクトルにおける強度を求め、最大が 1 になるように規格化した上で図 4.10 にプロットした。ここでは、親負イオンに付随する各ピーク (図 4.9 を参照) がすべて純粋に脱水素化物由来であるとの仮定に基づいている。しかし、実際にはこの仮定は必ずしも正しくない。なぜならば、質量スペクトルにおける一部の親負イオンならびに脱水素化物の質量数は、他の親負イオンの水和物のそれと重なるからである。例えば、 $V_5Bz_2^-$ と $V_5Bz_3^-$ から水素分子が 3 分子脱離した負イオンは、それぞれ $V_3Bz_3^-$ および $V_3Bz_4^-$ に水分子が 1 分子付加した負イオンと質量数が同じであり、 $V_5(Bz-d_6)_2^-$ と $V_5(Bz-d_6)_3^-$ 自身は $V_3(Bz-d_6)_3^-$ と $V_3(Bz-d_6)_4^-$ に水分子が 1 分子付加した負イオンと質量数が同じである。本実験では、キャリアガスやベンゼン蒸気にわずかに含まれる水分子が $V_nBz_m^-$ または $V_n(Bz-d_6)_m^-$ に付加する反応は十分に起こり得るため、結果として、図 4.9 ではベンゼン分子を用いた場合に脱水素化物の強度を、重ベンゼンを用いた場合に親負イオンの強度をそれぞれ実際よりも多く見積もってしまったことになる。

そこで、この問題に対処するため $V_nBz_m^-$ 、 $V_n(Bz-d_6)_m^-$ の両方の場合について、ベンゼン 1 分子あたりの脱水素分子数の平均を、次の数式を用いて計算し、図 4.11 にプロットした。

$$\text{平均数} = \frac{I_1 + 2I_2 + 3I_3}{m(I_0 + I_1 + I_2 + I_3)} \quad (4.1)$$

ここで、 I_0, I_1, I_2, I_3 は、それぞれ親負イオンと水素分子が1分子、2分子、3分子脱離した負イオンの強度（図4.9を参照）である。このようにして脱水素分子の平均数を計算すると、前述したように、一部について $V_nBz_m^-$ は実際よりも多く、 $V_n(Bz-d_6)_m^-$ は少なく見積もってしまうため、定量的な評価を行うことはできないが、それでも実際の平均数は、定性的にはこれらの2つの値の範囲に含まれるとみなすことができる。この考えに基づいて図4.11を見てみると、脱水素化は $m \leq n-2$ のときに顕著にみられる一方で、3組成 ($m = n+1, n, n-1$) ではかなり抑制されていることが読み取れる。このように、質量スペクトル上で脱水素化に関する定性的評価を行うことで、第3章で明らかにした $V_nBz_{n+1}^{0/-}$ に加えて $V_nBz_n^{0/-}$, $V_nBz_{n-1}^{0/-}$ ($n = 4, 5$) もまた多層サンドイッチ構造を有すると結論した。

電子構造

$V_nBz_n^{0/-}$, $V_nBz_{n-1}^{0/-}$ ($n = 4, 5$) の電子状態を議論するには、負イオン光電子スペクトルを、構造や電子状態がわかっている $V_4Bz_5^-$, $V_5Bz_6^-$ のスペクトル（第3章ならびに図3.2を参照）と比較することが有効である。 $n = 4, 5$ のそれぞれの場合について比較の結果、 $V_nBz_{n+1}^-$ の光電子スペクトルとの類似性が確かめられた。例えば、§4.3.1で述べたように、クラスターサイズの増加に伴ってAEAが V_nBz_{n+1} の値に漸近してくることも（図4.3）、この類似性によってもたらされる結果の一つである。 V_nBz_{n+1} のAEAのサイズ加成的な単調増加は、多層サンドイッチ構造に基づく負イオンの余剰電子の一次元非局在化として説明されている。したがって、 $V_nBz_n^{0/-}$ や $V_nBz_{n-1}^{0/-}$ が、 $V_nBz_{n+1}^{0/-}$ と同様の多層サンドイッチクラスターであれば、負イオンの余剰電子はバナジウム原子の鎖状に非局在化して存在し、さらに $V_nBz_{n+1}^{0/-}$ と同様の価電子構造や高スピン状態を有すると推測される。

ここでは、上述の議論を補強するため V_5Bz_4 を例に、DFT計算によって電子構造を調べた。図4.12は V_5Bz_4 の電子状態密度 (density of states; DOS) を表している。ここで V_5Bz_4 のスピン状態は、 V_5Bz_6 が高スピン状態（6重項）であることを念頭に、Fermi smearing [55] という手法を用い、各分子軌道の占有数が整数になるように決定した（パラメーターとして初期温度 300 K、到達温度 30 K を使用した）。そ

の結果、 V_5Bz_4 は V_5Bz_6 に類似して高スピン状態をとり、LUMO、すなわち負イオンにおける余剰電子の軌道は主にバナジウム原子の軌道から構成されていることがわかった。したがって、 $V_nBz_n^{0/-}$ や $V_nBz_{n-1}^{0/-}$ は、いずれも $V_nBz_{n+1}^{0/-}$ の末端のベンゼン分子が脱離した構造に相当する多層サンドイッチクラスターであり、高スピン状態、一次元状に非局在化した軌道といった点で共通した電子構造を有すると結論した。

4.4 結論

本章では、気相合成した $V_nBz_n^-$ ($n = 1-5$) および $V_nBz_{n-1}^-$ ($n = 2-5$) の光電子スペクトルを測定し、サイズに依存した幾何構造、電子構造を調べた。その結果、サイズの小さな $n = 1-3$ においては、光電子スペクトルやクラスターの AEA は不規則に変化する一方で、 $n = 4, 5$ においては多層サンドイッチ構造を有する $V_nBz_{n+1}^-$ との類似性が見られた。

DFT 計算による構造探索の結果と組み合わせることで、 $V_2Bz_2^{0/-}$ 、 $V_3Bz_3^{0/-}$ では複数の構造異性体が存在することがわかった。例えば $V_2Bz_2^{0/-}$ の場合、V-V 結合を有する 2 量体サンドイッチ構造と、バナジウム原子とベンゼン分子が交互に積層した交互積層サンドイッチ構造があり、前者は低スピン状態、後者は高スピン状態を有し、実験では両者が共存していることがわかった。

一方で、 $n = 4, 5$ のとき、 $V_nBz_n^{0/-}$ や $V_nBz_{n-1}^{0/-}$ は、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がわかった。この性質は、 V_nBz_{n+1} を機能材料として展開する場合にとって有利である。例えば、 V_nBz_{n+1} を様々な基板と接合するときに、必要に応じて両端のベンゼンを除去しても多層サンドイッチ構造およびそれ由来の物性を失わないことを意味しており、バナジウム-ベンゼン多層サンドイッチクラスターの機能材料としての柔軟性を示す結果と捉えることができる。

参考文献

- [1] T. Kealy, P. Pauson, *Nature* **1951**, *168*, 1039.
- [2] A. Salzer, H. Werner, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1972**, *11*, 930.
- [3] W. Siebert, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1985**, *11*, 943.
- [4] K. Hoshino, T. Kurikawa, H. Takeda, A. Nakajima, K. Kaya, *J. Phys. Chem.* **1995**, *99*, 3053.
- [5] M. R. Zakin, D. M. Cox, R. O. Brickman, A. Kaldor, *J. Phys. Chem.* **1989**, *93*, 6823.
- [6] K. F. Willey, C. S. Yeh, D. L. Robbins, M. A. Duncan, *J. Phys. Chem.* **1992**, *96*, 9106.
- [7] J. W. Buchanan, G. A. Grieves, J. E. Reddic, M. A. Duncan, *Int. J. Mass Spectrom.* **1999**, *183*, 323.
- [8] D. van Heijnsbergen, G. von Helden, G. Meijer, P. Maitre, M. A. Duncan, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 1562.
- [9] T. D. Jaeger, D. van Heijnsbergen, S. J. Klippenstein, G. von Helden, G. Meijer, M. A. Duncan, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 10981.
- [10] T. D. Jaeger, M. A. Duncan, *Int. J. Mass Spectrom.* **2005**, *241*, 165.
- [11] T. D. Jaeger, M. A. Duncan, *J. Phys. Chem. A* **2005**, *109*, 3311.
- [12] M. A. Duncan, *Int. J. Mass Spectrom.* **2008**, *272*, 99.
- [13] F. Meyer, F. A. Khan, P. B. Armentrout, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 9740.

- [14] D. B. Jacobson, B. S. Freiser, *J. Am. Chem. Soc.* **1984**, *106*, 4623.
- [15] R. L. Hettich, T. C. Jackson, E. M. Stanko, B. S. Freiser, *J. Am. Chem. Soc.* **1986**, *108*, 5086.
- [16] R. L. Hettich, B. S. Freiser, *J. Am. Chem. Soc.* **1987**, *109*, 3537.
- [17] P. Weis, P. R. Kemper, M. T. Bowers, *J. Phys. Chem. A* **1997**, *101*, 8207.
- [18] T. Kurikawa, M. Hirano, H. Takeda, K. Yagi, K. Hoshino, A. Nakajima, K. Kaya, *J. Phys. Chem.* **1995**, *99*, 16248.
- [19] T. Kurikawa, H. Takeda, A. Nakajima, K. Kaya, *Z. Phys. D* **1997**, *69*, 65.
- [20] T. Kurikawa, H. Takeda, M. Hirano, K. Judai, T. Arita, S. Nagao, A. Nakajima, K. Kaya, *Organometallics* **1999**, *18*, 1430.
- [21] A. Nakajima, K. Kaya, *J. Phys. Chem. A* **2000**, *104*, 176.
- [22] K. Miyajima, K. Muraoka, M. Hashimoto, T. Yasuike, S. Yabushita, A. Nakajima, K. Kaya, *J. Phys. Chem. A* **2002**, *106*, 10777.
- [23] K. Miyajima, A. Nakajima, S. Yabushita, M. B. Knickelbein, K. Kaya, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 13202.
- [24] K. Miyajima, M. B. Knickelbein, A. Nakajima, *Eur. Phys. J. D* **2005**, *34*, 177.
- [25] K. Miyajima, S. Yabushita, M. B. Knickelbein, A. Nakajima, *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 8473.
- [26] F. Rabilloud, D. Rayane, A. R. Allouche, R. Antoine, M. Aubert-Frécon, M. Broyer, I. Compagnon, Ph. Dugourd, *J. Phys. Chem. A* **2003**, *107*, 11347.
- [27] F. Rabilloud, *J. Chem. Phys.* **2005**, *122*, 134303.
- [28] K. Judai, M. Hirano, H. Kawamata, S. Yabushita, A. Nakajima, K. Kaya, *Chem. Phys. Lett.* **1997**, *270*, 23.

- [29] T. Yasuike, A. Nakajima, S. Yabushita, K. Kaya, *J. Phys. Chem. A* **1997**, *101*, 5360.
- [30] T. Yasuike, S. Yabushita, *J. Phys. Chem. A* **1999**, *103*, 4533.
- [31] R. Pandey, B. K. Rao, P. Jena, M. A. Blanco, *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 3799.
- [32] B. K. Rao, P. Jena, *J. Chem. Phys.* **2002**, *117*, 5234.
- [33] A. K. Kandalam, B. K. Rao, P. Jena, R. Pandey, *J. Chem. Phys.* **2004**, *120*, 10414.
- [34] J. Kua, K. M. Tomlin, *J. Phys. Chem. A* **2006**, *110*, 11988.
- [35] X. Zhang, J. Wang, *J. Phys. Chem. A* **2008**, *112*, 296.
- [36] J. Wang, L. Zhu, X. Zhang, M. Yang, *J. Phys. Chem. A* **2008**, *112*, 8226.
- [37] H. Li, C. Li, H. Fan, J. Yang, *J. Mol. Struct.: THEOCHEM* **2010**, *952*, 67.
- [38] H. Liu, Q.-S. Li, Y. Xie, R. B. King, H. F. Schaefer, III, *J. Phys. Chem. A* **2011**, *115*, 9022.
- [39] M. Maynez-Rojas, M. Castro, *J. Nanoparticle Res.* **2012**, *15*, 1367.
- [40] U. Even, J. Jortner, D. Noy, N. Lavie, C. Cossart-Magos, *J. Chem. Phys.* **2000**, *112*, 8068.
- [41] TURBOMOLE V6.4 2012, a development of University of Karlsruhe and Forschungszentrum Karlsruhe GmbH, 1989-2007, TURBOMOLE GmbH, since 2007, see <http://www.turbomole.com>.
- [42] R. Ahlrichs, M. Bär, M. Häser, H. Horn, C. Kölmel, *Chem. Phys. Lett.* **1989**, *162*, 165.
- [43] K. Eichkorn, F. Weigend, O. Treutler, R. Ahlrichs, *Theor. Chem. Acc.* **1997**, *97*, 119.
- [44] A. D. Becke, *Phys. Rev. A* **1988**, *38*, 3098.
- [45] J. Perdew, *Phys. Rev. B* **1986**, *33*, 8822.

- [46] F. Weigend, R. Ahlrichs, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2005**, *7*, 3297.
- [47] J. P. Perdew, K. Burke, M. Ernzerhof, *Phys. Rev. Lett.* **1996**, *77*, 3865.
- [48] C. Adamo, V. Barone, *J. Chem. Phys.* **1999**, *110*, 6158.
- [49] C. Lee, W. Yang, R. G. Parr, *Phys. Rev. B* **1988**, *37*, 785.
- [50] A. D. Becke, *J. Chem. Phys.* **1993**, *98*, 5648.
- [51] P. R. R. Langridge-Smith, M. D. Morse, G. P. Hansen, R. E. Smalley, A. J. Merer, *J. Chem. Phys.* **1984**, *80*, 593.
- [52] S. Nagaoka, T. Matsumoto, E. Okada, M. Mitsui, A. Nakajima, *J. Phys. Chem. B* **2006**, *110*, 16008.
- [53] S. Nagaoka, T. Matsumoto, K. Ikemoto, M. Mitsui, A. Nakajima, *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 1528.
- [54] M. Iseda, T. Nishio, S. Y. Han, H. Yoshida, A. Terasaki, T. Kondow, *J. Chem. Phys.* **1997**, *106*, 2182.
- [55] N. D. Mermin, *Phys. Rev.* **1965**, *137*, 1441.
- [56] T. Masubuchi, T. Iwasa, A. Nakajima, *J. Chem. Phys.* **2014**, *141*, 224304.

表 4.1 $V_nBz_m^{0/-}$ の AEA および VDE の実験値と計算値 (単位 eV) .

Cluster	AEA		VDE	
	Expt.	Calc. ^a	Expt.	Calc.
V_1Bz_1	0.55 ± 0.05	0.63, 0.66, ^b 0.44 ^c	0.92 ± 0.02	0.69, 0.70, ^b 0.52 ^c
V_1Bz_2	Negative ^d	-0.28, ^b -0.50, ^c -0.31 ^d		-0.26, ^b -0.48 ^c
V_2Bz_1	0.83 ± 0.07	0.86 ^b	1.21 ± 0.06	1.10 ^b
V_2Bz_2	0.40 ± 0.07	0.48, 0.46 ^b	0.70 ± 0.04	0.55, 0.55 ^b
V_2Bz_3	0.35 ± 0.05^d	0.13, ^c 0.28 ^d		0.16 ^c
V_3Bz_2	0.97 ± 0.03		1.36 ± 0.02	
V_3Bz_3	0.51 ± 0.02		0.77 ± 0.04	
V_3Bz_4	0.70 ± 0.05^d	0.52, ^c 0.57 ^d		0.56 ^c
V_4Bz_3	1.04 ± 0.04			
V_4Bz_4	1.00 ± 0.09			
V_4Bz_5	0.96 ± 0.05^d	0.71 ^d		
V_5Bz_4	1.12 ± 0.08			
V_5Bz_5	1.09 ± 0.09			
V_5Bz_6	1.11 ± 0.11^d	0.77 ^d		

^aAEA の計算値はゼロ点振動エネルギー補正していない値である.

^b 文献 [37].

^cDFT 計算 (BPW91/Lanl2dz) による値 (文献 [33]) .

^d 第 3 章を参照.

表 4.2 $V_1Bz_1^{0/-}$ の相対エネルギー (ΔE , 単位 eV) の汎関数依存性.

$2S+1$	BP86	PBE	PBE0	B3LYP
V_1Bz_1 (neutral)				
2	0.00	0.00	0.05	0.08
4	0.35	0.25	0.00	0.00
6	0.43	0.59	0.06	0.02
$V_1Bz_1^-$ (anion)				
1	0.49	0.45	0.91	2.29
3	0.00	0.00	0.66	0.60
5	0.22	0.30	0.00	0.00
7	0.87	1.00	0.71	0.73

表 4.3 $V_1Bz_1^{0/-}$ の AEA および VDE (単位 eV) の汎関数依存性.

	BP86	PBE	PBE0	B3LYP	exp.
AEA	0.63	0.51	0.47	0.39	0.55 ± 0.05
VDE	0.69	0.57	0.51	0.44	0.92 ± 0.02

表 4.4 構造最適化で得られた $V_2Bz_2^{0/-}$ (図 4.5) の C-C, V-C 間距離と HOMO-LUMO ギャップ (HLG).

	V-V (Å)	V-C (Å)	HLG (eV)
1	1.96	2.17	0.95
2	3.79	2.21–2.37	0.28
3	3.59	2.17–2.46	0.24
4	1.97	2.15	0.35
5	3.57	2.14–2.41	0.37

表 4.5 様々なスピン多重度の交互積層型および 2 量体型 $V_2Bz_2^{0/-}$ の相対エネルギー (ΔE , 単位 eV) .

$2S+1$	Dimer	Alternating
V_2Bz_2 (neutral)		
1	0.00	2.97
3	0.65	2.37
5	1.53	1.87
7		1.85
$V_2Bz_2^-$ (anion)		
2	0.00	1.94
4	0.99	1.93
6	1.74	1.56

表 4.6 交互積層型および2量体型 $V_2Bz_2^{0/-}$ の AEA および VDE.

	AEA		VDE	
	Expt.	Calc. ^a	Expt.	Calc.
Dimer	0.40 ± 0.07	0.48	0.70 ± 0.04	0.55
Alternating	0.81 ± 0.05	0.79	1.17 ± 0.02	1.00

^aAEA の計算値は, ゼロ点振動エネルギー補正していない値である.

表 4.7 構造最適化で得られた $V_3Bz_3^-$ (図 4.6) の V-V および V-C 間距離.

	V-V (Å)	V-C (Å)
1	2.40	2.15-2.28
2	1.95, 3.81	2.13-2.48
3	3.42, 3.55	2.18-2.39
4	2.54, 3.94	2.12-2.36

表 4.8 構造最適化で得られた $V_3Bz_3^-$ (図 4.6) の相対エネルギー (ΔE , 単位 eV) および VDE^a (単位 eV) .

$2S+1$	1 rice-ball		2 DMS-I		3 sandwich		4 DMS-II	
	ΔE	VDE	ΔE	VDE	ΔE	VDE	ΔE	VDE
1	0.37		0.37	0.63				
3	0.00	1.32	0.42		2.27		2.55	
5	1.27		1.16		2.14		2.14	1.27
7					2.06	1.08	2.26 ^b	
9					2.59 ^b			

^a それぞれの構造異性体のうち, エネルギーが最も低いスピン多重度のみ計算した.

^b $20i \text{ cm}^{-1}$ よりも小さな虚数の振動モードが残った.

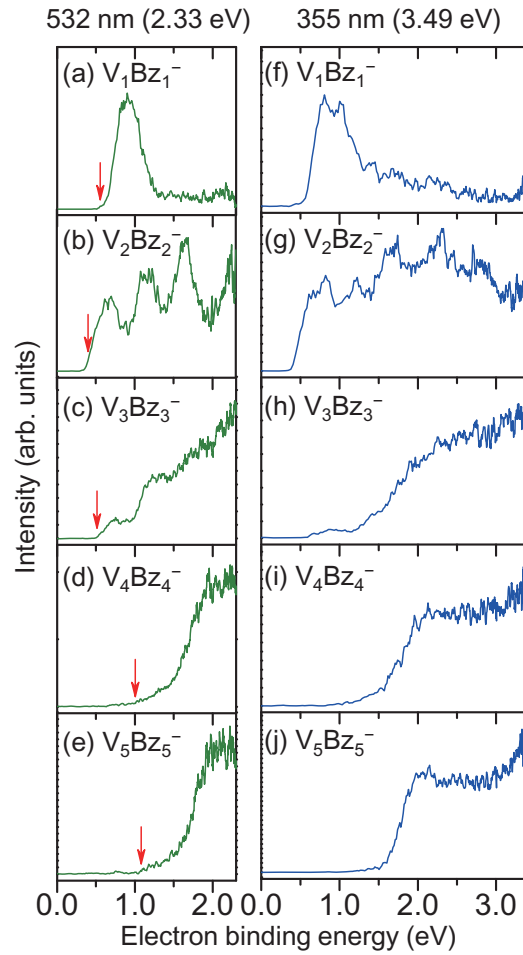


図 4.1 脱離光として (a)-(e) 532 nm (2.33 eV), (f)-(j) 355 nm (3.49 eV) を用いたときの $V_nBz_n^-$ ($n = 1-5$) の光電子スペクトル. (a)-(e) において, 縦の矢印はスペクトルの立ち上がりエネルギーを示す. 文献 [56] より AIP Publishing の許可を得て転載.

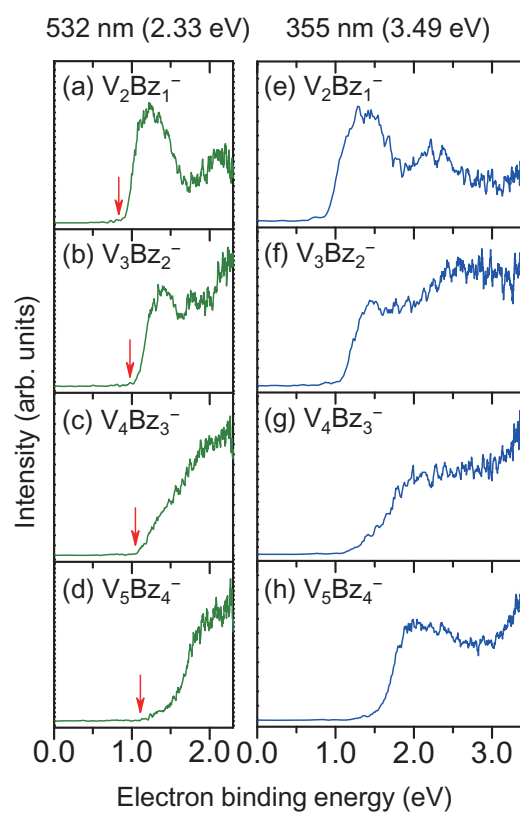


図 4.2 脱離光として (a)-(d) 532 nm (2.33 eV), (e)-(h) 355 nm (3.49 eV) を用いたときの $V_nBz_{n-1}^-$ ($n = 2-5$) の光電子スペクトル. (a)-(d) において, 縦の矢印はスペクトルの立ち上がりエネルギーを示す. 文献 [56] より AIP Publishing の許可を得て転載.

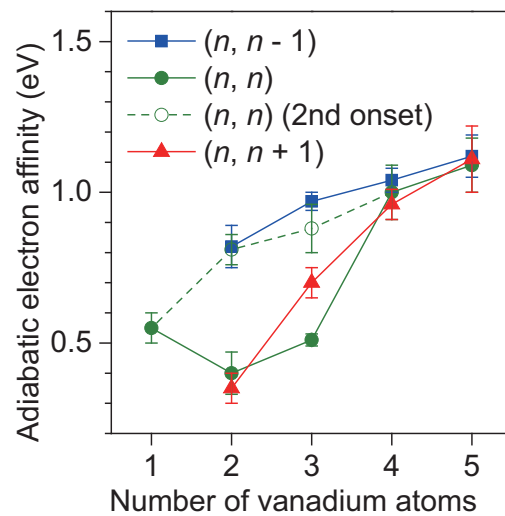


図 4.3 V_nBz_m ($n = 1-5, m = n - 1, n, n + 1$) の AEA のバナジウム原子数 n に対する変化. $m = n - 1, n$ の AEA は 2.33 eV の脱離光で測定したスペクトルの立ち上がりエネルギーから決定した. $m = n + 1$ の AEA は第 3 章に基づく. 図中には $n = 2, 3$ における 2 番目の立ち上がり (2nd onset) を \circ で記した. これらはスペクトルの 2 番目のピークの立ち上がりであり, それぞれのピークをガウス関数フィットによって分解することによって決定した. 文献 [56] より AIP Publishing の許可を得て転載.

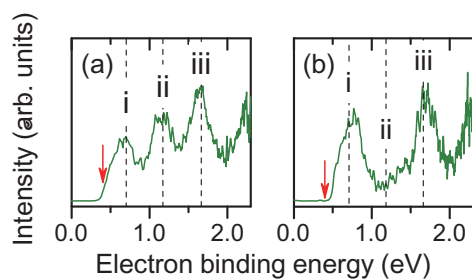
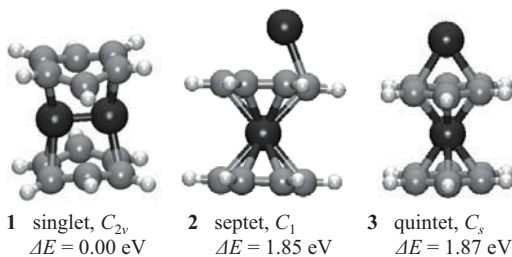


図 4.4 クラスタ合成時，ベンゼン分子の導入量を (a) 通常，または (b) 多くしたときの $V_2Bz_2^-$ の光電子スペクトル ($\lambda = 532 \text{ nm}$)。 (a) は図 4.1(b) と同一である。 (a), (b) に対応するピークに i, ii, iii の記号を記した。 縦の矢印と点線は，それぞれスペクトルの立ち上がりとピークの中央を表す。 なお，ベンゼン分子の導入量は，パルスバルブに印加する電圧のパルス幅によって制御した。 文献 [56] より AIP Publishing の許可を得て転載。

V₂Bz₂ neutral



V₂Bz₂⁻ anion

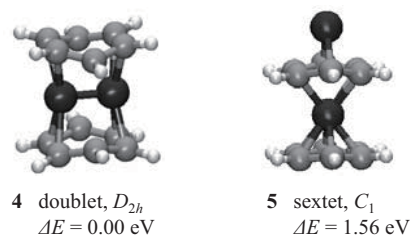


図 4.5 構造最適化で得られた V₂Bz₂^{0/-} の安定構造とスピン多重度, 対称性と相対エネルギー (ΔE). 文献 [56] より AIP Publishing の許可を得て転載.

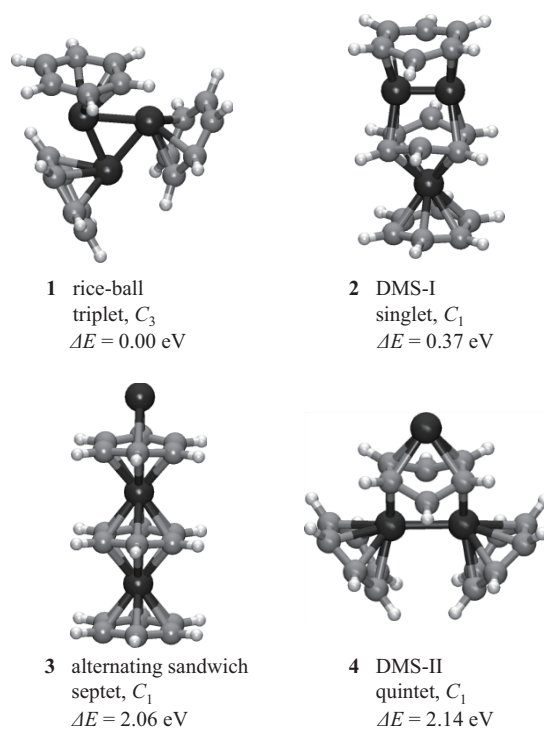


図 4.6 構造最適化で得られた $V_3Bz_3^{0/-}$ の安定構造とスピン多重度, 対称性と
 相対エネルギー (ΔE). 文献 [56] より AIP Publishing の許可を得て転載.

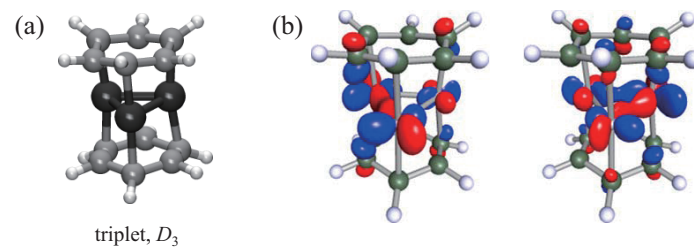


図 4.7 構造最適化で得られた $V_3Bz_2^{0/-}$ の安定構造とスピン多重度, 対称性, ならびに 2 重縮重した HOMO の等値曲面図 ($\rho = 0.06$). 文献 [56] より AIP Publishing の許可を得て転載.

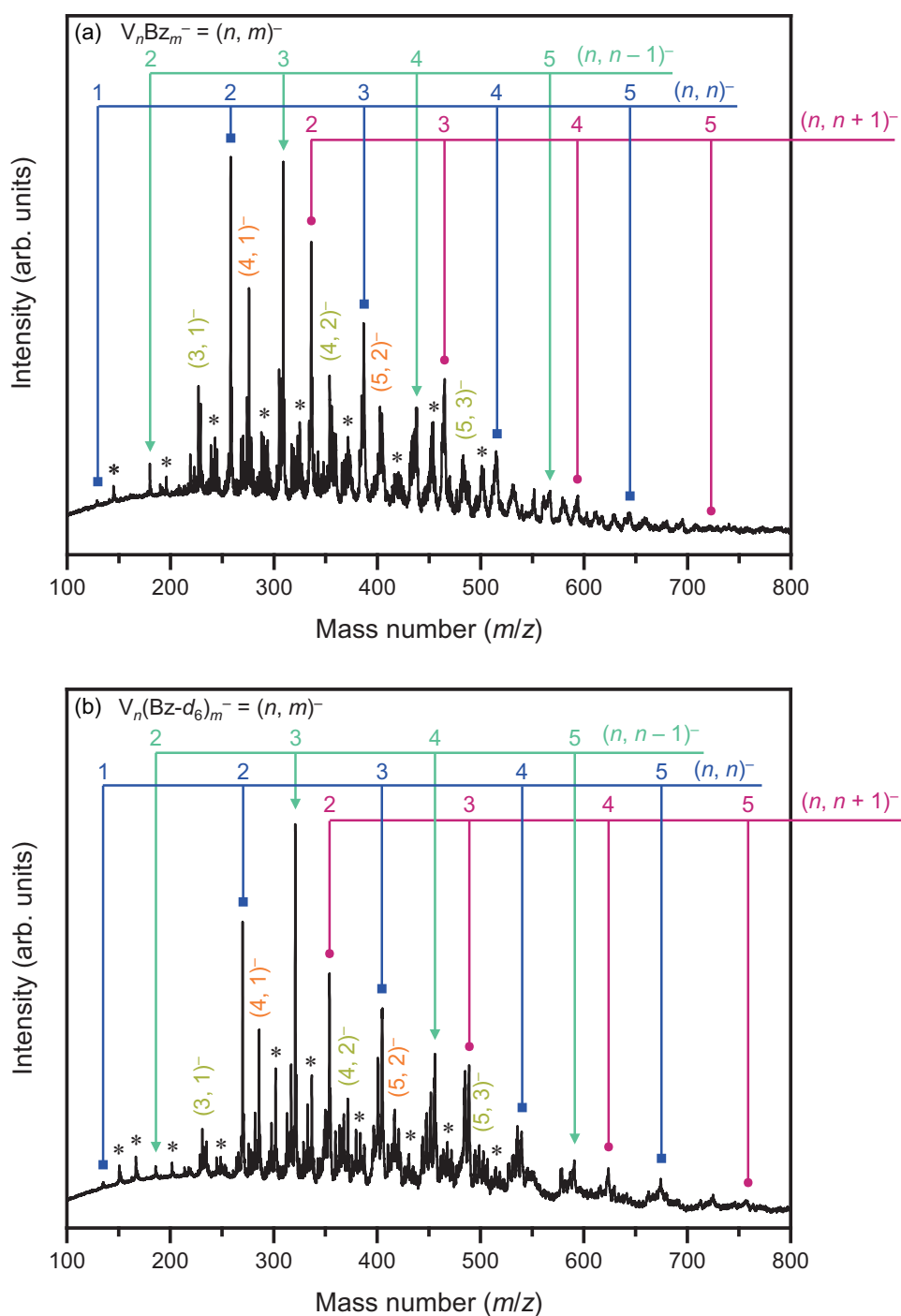


図 4.8 (a) $V_n Bz_m^-$, (b) $V_n (Bz-d_6)_m^-$ の質量スペクトル (Bz- d_6 : 重ベンゼン). $(n, m)^- = (n, n+1)^-, (n, n)^-, (n, n-1)^-$ の 3 種類を縦線を用いて記した. また, 図中には $m \leq n-2$ の組成, 例えば, $(3, 1)^-, (4, 1)^-, (4, 2)^-$ が観測されている. $(n, m)^- + O$ で表記されるような酸化物クラスターはアスタリスク (*) で記した. 文献 [56] より AIP Publishing の許可を得て転載.

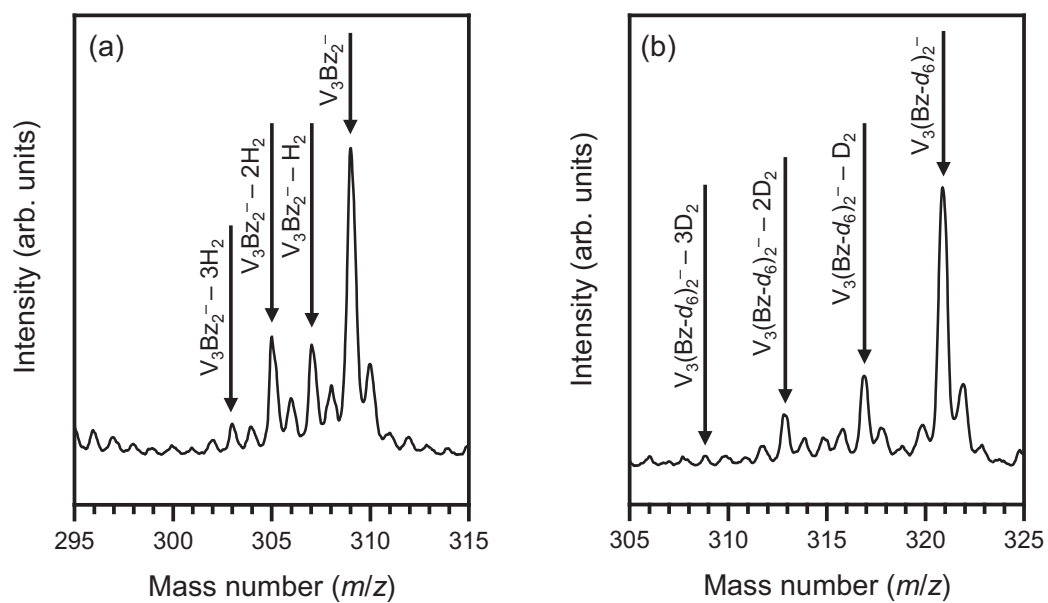


図 4.9 (a) $V_3Bz_2^-$ ($m/z = 309.1$), (b) $V_3(Bz-d_6)_2^-$ ($m/z = 321.1$) およびそれらの脱水素生成物の質量スペクトル上の帰属. 文献 [56] より AIP Publishing の許可を得て転載.

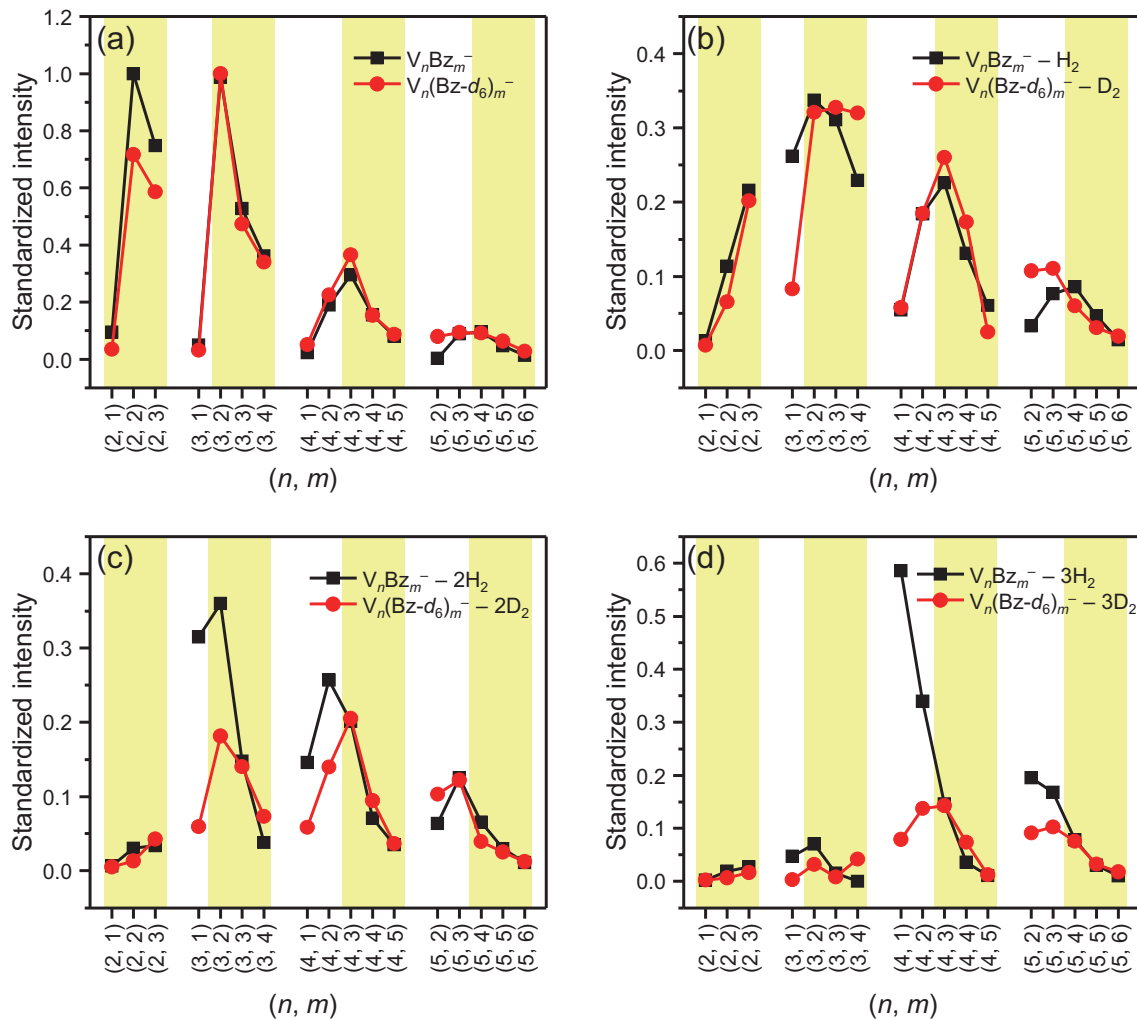


図 4.10 (a) $V_n Bz_m^-$, $V_n(Bz-d_6)_m^-$, およびこれらから H_2 または D_2 分子が (b) 1 分子, (c) 2 分子, (d) 3 分子が脱離したクラスター負イオンの質量スペクトルにおける規格化強度 (質量スペクトルの各ピークが他の組成の寄与を受けていないことを仮定した場合). $m = n - 1, n, n + 1$ の 3 種類は視認性のため, 背景を黄色にしてある. $V_n Bz_m^-$ と $V_n(Bz-d_6)_m^-$ の場合で一部の脱水素生成物の強度が大きく異なるのは, 質量スペクトルにおける各ピークに, 別の化学種の寄与が混入しているからである. 詳細は本文を参照. 文献 [56] より AIP Publishing の許可を得て転載.

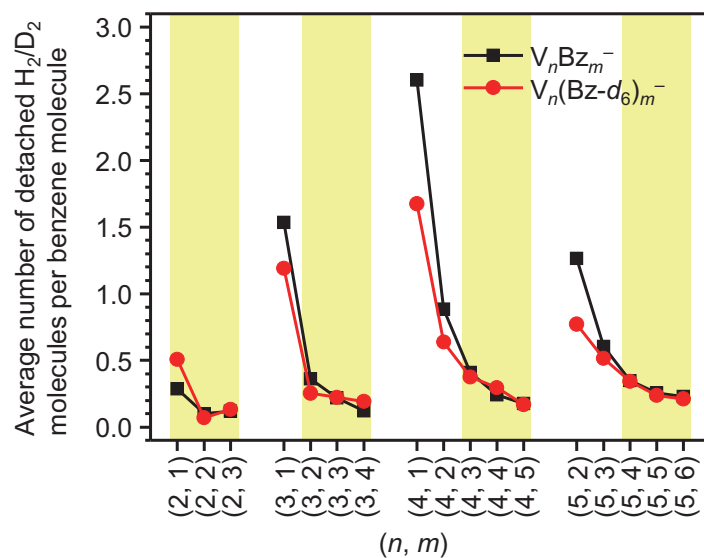


図 4.11 $V_n Bz_m^-$, $V_n (Bz-d_6)_m^-$ から脱離した水素分子 (H_2 または D_2) のベンゼン 1 分子あたりの平均数. $m = n - 1, n, n + 1$ の 3 種類は視認性のため, 背景を黄色にしてある. 数値は, 図 4.10(a)-(d) のデータから式 (4.1) によって算出した. 実験誤差は $V_5 Bz_6^-$ において 0.1 以内である. 図中において実際の脱水素分子数の平均値は, $V_n Bz_m^-$, $V_n (Bz-d_6)_m^-$ の 2 つのプロットの間位置すると考えることができる. 詳細は本文を参照. 文献 [56] より AIP Publishing の許可を得て転載.

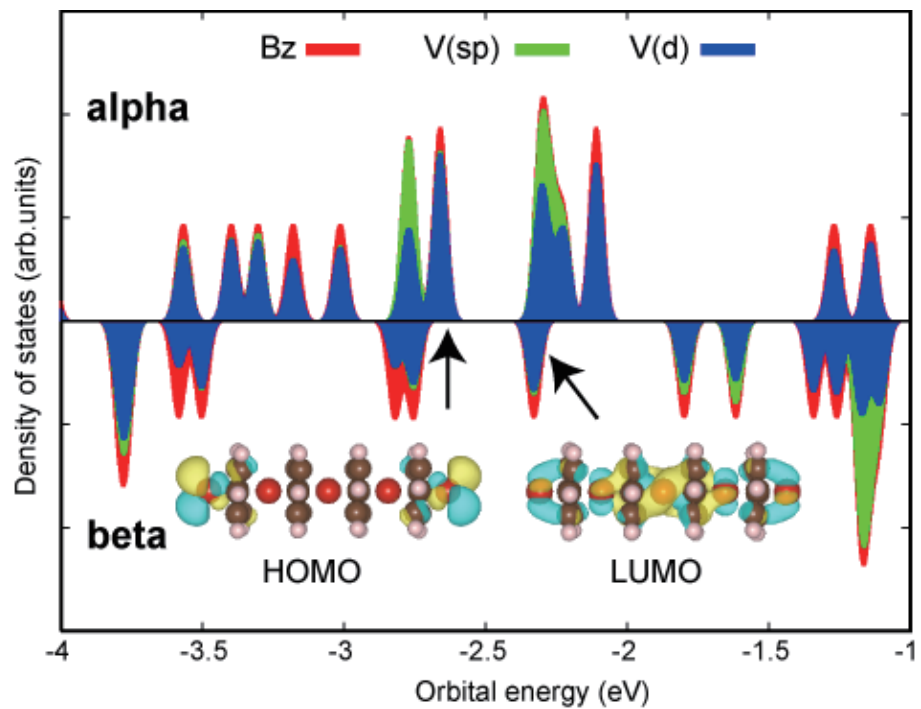


図 4.12 $V_5Bz_4^-$ の α -, β -スピン軌道別の電子密度状態図 (DOS). ベンゼン, バナジウム (4s および 4p), バナジウム (3d) からの寄与をそれぞれ赤, 緑, 青で示した. 図中に HOMO と LUMO を表記した. 文献 [56] より AIP Publishing の許可を得て転載.

第5章 マンガン-ベンゼンクラスター 負イオンの幾何構造および電子 構造の解明

要約

マンガン原子 (Mn) とベンゼン分子 (Bz) からなる有機金属クラスターの負イオン Mn_nBz_m^- をレーザー蒸発法ならびに超音速自由噴流法を組み合わせた手法によって気相合成し、負イオン光電子スペクトルの測定およびDFT計算によってサイズごとの幾何構造、電子構造を調べた。その結果、 $\text{Mn}_1\text{Bz}_1^{-/0}$ は高スピン状態のハーフサンドイッチ構造を有する一方で、 $\text{Mn}_1\text{Bz}_2^{-/0}$ は片側のベンゼン分子が折れ曲がったサンドイッチ構造であり最低スピン状態をとることがわかった。また、 Mn_nBz_n^- ($n = 2-5$) では金属原子とベンゼン分子が交互に積層して曲線状一次元多層サンドイッチ構造を形成することが明らかとなった。 Mn_nBz_n^- のスピン多重度はクラスターサイズに対して線形に増加し、その増加率は $\text{V}_n\text{Bz}_{n+1}$ のそれに比べてずっと大きいことがわかった。また、 Mn_2Bz_2^- は Mn_1Bz_1^- と Mn_1Bz_1 が反応することで生成し、 Mn_1Bz_1 がさらに逐次的に付加することで多層構造の Mn_nBz_n^- の形成が促進されることがわかった。

5.1 序

マンガン (Mn) は周期表で7属に分類される第1遷移金属元素であり、左隣のクロムと同様、原子は3d軌道が半閉殻 ($3d^5$) であるため高いスピン状態を有しているが、バルクとしてのマンガン金属は常磁性である。ところが1990年代に入り、マンガン酸化物を骨格としたいくつかのマンガン錯体について、分子レベルにおいて極低温の条件下、非常にゆっくりとした磁気緩和を示す性質が見出された [1–5]。特に、マンガン12核錯体 $[\text{Mn}_{12}\text{O}_{12}(\text{OAc})_{16}(\text{H}_2\text{O})_4]$ は、そのような性質が最初期に発見された錯体 [1] として良く知られている。この錯体は、+4価のマンガン4量体 (Mn^{IV}_4) が酸素原子を介し、周囲にある8個の+3価のマンガン原子 (Mn^{III}) と結びついた構造をしている。各々の Mn^{IV} 、 Mn^{III} はマンガン原子がもつ豊富な3d電子に基づき、それぞれ $S = 3/2, 2$ のスピンを有し、これらが反強磁性的に作用することで全体のスピンは $S = 8 \times 2 - 4 \times 3/2 = 10$ となり、1分子としては大きなスピン多重度をもつ [3]。このように分子スケールでスピンを長期にわたって保持できる錯体分子はしばしば単分子磁石 (single-molecule magnet; SMM) と呼ばれ、さらなる高密度化が要請される情報社会において、SMMのスピンを活用して高速に読み書き可能なメモリー素子としての応用などが期待されている [6–8]。

SMMをはじめとするナノ磁性材料の設計において、磁気緩和の抑制は最も重要な要素の一つである。磁気緩和は熱緩和以外にも様々な要因で起こるため [9]、方針を一概に定めることは難しいが、一般的には磁気異方性エネルギー (magnetic anisotropy energy; MAE) をいかにして大きくするかが大事になってくる。磁気異方性エネルギーは、熱緩和機構においてはゼロ磁場分裂パラメーター D およびスピン S を用いると $S^2|D|$ のように表されるため、大きな S と $|D|$ 値を有する優れたナノ磁性材料の開発が精力的に行われている [10–16]。そして多くの研究において、優れた磁性発現のためには高スピン状態を構成する金属元素やその価数の選択に加え、金属原子同士を強磁性的に架橋する配位子の選択が重要であることが指摘されている [10–12, 14]。

一方で第3章でも述べたように、金属原子を有機配位子、例えば2次元 π 共役系分子のベンゼンによって挟み込んだ有機金属サンドイッチクラスター [17–25] は、特異な1次元異方性を有し、個々の金属原子の対電子を強磁性的に配列させること

ができる [26]. したがって, 有機金属サンドイッチクラスターを基本構造とするサンドイッチ分子ワイヤー (sandwich molecular wire) は, 分子すなわち 0 次元構造の SMM に対し, 1 次元の単鎖磁石として新たな可能性を見出すことができる. 事実, 第 3 章ではバナジウム-ベンゼンクラスター (V_nBz_{n+1}) およびその負イオンが多層サンドイッチ構造を有し, サイズ加成的なスピン多重度の増加を示すこと, 第 4 章では V_nBz_{n+1} は十分に大きいサイズ ($n \geq 4$) であれば, 末端のベンゼン分子を取り除いても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明らかにした.

優れた磁性を有機金属サンドイッチクラスターで実現するためには, バナジウムを用いて金属 1 原子あたり $S = 1/2$ のスピンの配列した V_nBz_{n+1} [23-25] よりも, 3d 電子数が豊富な金属元素を用いて多くのスピンを配列させたサンドイッチクラスターが望ましい. 一方, 第 1 遷移金属のうち鉄 (Fe), コバルト (Co), ニッケル (Ni) では, ベンゼン分子とは多層化せずにライスボール構造を形成してしまう [18-21]. 後期遷移金属の場合, サンドイッチクラスターの安定性を表す 18 電子則を大きく逸脱することがその原因として挙げられる [20, 21]. したがって, クラスターを構成する金属元素の選定にあたっては, 磁性と構造の折り合いを付ける必要が生じる. そこで本章では, 前述した SMM から発想を得て, マンガンを用いた多層サンドイッチクラスター負イオン ($Mn_nBz_m^-$) の気相合成にとりかかった. 先行研究では, マンガン原子とベンゼン分子から気相合成された中性クラスターは Mn_1Bz_2 のみであり, 多層化は起こらなかったと報告されている [20, 21]. また, $V_nBz_m^-$ の場合と同様, 負イオンの気相合成を試みても $Mn_nBz_1^-$ の脱水素化物しか観測できなかったという研究結果 [27] もあるが, 第 3 章で用いたように, レーザー蒸発法と高圧キャリアガスによる超音速自由噴流法を組み合わせることで $Mn_nBz_m^-$ を解離させず効率的に気相合成が可能になると考え研究を推進した.

本章ではまず, 質量スペクトルの測定から様々な組成の $Mn_nBz_m^-$ が気相合成されたことを示す. そして, 生成量の特に多かった $Mn_nBz_n^-$ ($n = 1-5$) および $Mn_1Bz_2^-$ を対象に, 負イオン光電子分光法ならびに DFT 計算によってそれらの幾何構造や電子構造を明らかにする. 特に, 今回初めて見出された $Mn_nBz_n^-$ の曲線状一次元多層

サンドイッチ構造とそれに由来する磁性や独特な生成機構について詳しく議論する。

5.2 方法

5.2.1 実験方法

実験装置の構成の詳細については、すでに第2章で述べたが、以下にその要約を示す。まず、 Mn_nBz_m^- 負イオンを、レーザー蒸発法ならびに超音速自由噴流法の組み合わせによって次のように気相合成した。らせん運動するマンガンの金属ロッド試料（直径 6 mm）に、繰り返し周波数 10 Hz の Nd^{3+} :YAG レーザーの第 2 高調波 ($\lambda = 532 \text{ nm}$) を照射した。生成した金属のプラズマ蒸気に同期するように、パルスバルブ (General Valve Series 9) からよどみ圧約 3 atm でベンゼン蒸気（ヘリウム希釈）を導入し、反応槽内で混合させた。さらに、Even-Lavie バルブ [28] によってよどみ圧約 40 atm の超高压ヘリウムガスをキャリアガスとして反応槽へ導入し、マンガン原子、ベンゼン分子、およびその複合体とともに真空中へと押し出した。このようにして、マンガン-ベンゼンクラスターの生成を促進した。

生成したマンガン-ベンゼンクラスターのうち、負イオン (Mn_nBz_m^-) を TOF-MS に通して質量スペクトルを測定しつつ、質量の違いによって分離された各々のクラスター負イオンに、 Nd^{3+} :YAG レーザーの第 2 (532 nm, 2.33 eV)、第 3 (355 nm, 3.49 eV) および第 4 高調波 (266 nm, 4.66 eV) を照射した。光脱離した電子を磁気ボトル型光電子分光器に捕集し、その運動エネルギーを測定することで光電子の束縛エネルギーを求めた。

5.2.2 計算方法

$\text{Mn}_n\text{Bz}_m^{-/0}$ の安定な構造を調べるために、Gaussian 09 [29] を用いた構造最適化を行った。全ての計算は BP86 汎関数 [30, 31] による非制限開殻 DFT 計算であり、全ての原子に対して def2-TZVP 基底 [32] を用いた全電子計算である。SCF の収束条件には 10^{-8} Hartree (Gaussian 09 のデフォルト値) を用いた。また、構造最適化に際しては偏った結果を生まないように、可能な限り様々な初期構造やスピン多重度を

考慮した。構造最適化によって得られた $\text{Mn}_n\text{Bz}_m^{-/0}$ の構造が、ポテンシャルエネルギー曲面において安定であることは、振動解析の結果、虚数の振動モードをもたないことによって確認した。もし虚数の振動モードがある場合には、その振動モードが消滅するまで、振動を表す変位ベクトルに沿って構造緩和をおこなった上で最適化を繰り返した。

光電子スペクトルを帰属し、実験で合成した Mn_nBz_m^- 負イオンがどのような構造や電子状態を有するかを調べるために、構造最適化で得られた各々の構造、スピン多重度について ADE, VDE を計算した。ADE, VDE の計算方法はすでに §2.3.4 にて述べたので、ここでは割愛する。なお、サイズの小さい Mn_1Bz_1^- , Mn_1Bz_2^- , Mn_2Bz_2^- については TD-DFT 計算によって、対応する中性の垂直電子励起エネルギーを計算し、基底状態の VDE に加えることによって負イオンの基底状態→中性の励起状態に相当する VDE を求めた。その際、励起状態の電子配置に注意して、光電子スペクトルに現れる遷移 (1 電子遷移) のみを扱うようにした。

クラスターの生成機構を調べるにあたっては、固有反応座標 (intrinsic reaction coordinate; IRC) 計算を行うことで、反応物と生成物の構造がポテンシャルエネルギー曲面を介して接続されていることを確認した。また、クラスターの生成・成長において重要な役割を果たす電荷移動 (charge transfer; CT) の定量的評価、ならびにクラスターを構成する原子や分子がクラスターの電子軌道にどのように寄与するかを調べるために、Dapprich と Frenking によって考案された電荷分解解析 (charge decomposition analysis; CDA) [33] および Gorelsky らの拡張電荷分解解析 (extended CDA) [34] を Multiwfn プログラム (バージョン 3.3.6) [35] を用いておこなった。

なお、本章におけるすべての計算において、ZPE および基底関数誤差 (basis set superposition error; BSSE) は、最大でも 0.1 eV 台の違いしかもたらさなかったため、無視した。また、本章で示すクラスターの三次元構造図は Molekel プログラム [36] を用いて作成した。

第 3 章で述べたとおり、本章の計算についても正しい構造、電子状態を決定することが重要である。そのため本章でも第 4 章で行ったように、マンガン-ベンゼンクラスターの最小構成である $\text{Mn}_1\text{Bz}_1^{-/0}$ について、様々なスピン多重度におけるエネルギー

ギーを、複数の汎関数 (BP86 のほか PBE [37], PBE0 [38], B3LYP [39, 40], M06 [41]) を用いて計算した。その結果は表 5.1 に整理した。また、ADE および VDE の計算値は表 5.2 にまとめてある。汎関数として BP86 を用いて計算した ADE, VDE が実験値と最も良く一致した一方で、他の汎関数ではいずれも低い値を見積もったことから、本章では汎関数として BP86 を用いることとした。

5.3 実験結果

5.3.1 Mn_nBz_m^- の質量分布

図 5.1(a) に、本実験にて気相合成したクラスター負イオンの代表的な質量スペクトルを示す。質量スペクトルの帰属が正しいことは、図 5.1(b) に示すような重ベンゼン (C_6D_6) 置換におけるピークシフトによって確認した。これらの質量スペクトルは、 Mn_nBz_m^- 負イオンが気相合成されたことを表している。特に、 $(n, m)^- = (n, n)^-, (n, n-1)^-$ で表される組成の負イオンは、他の Mn_nBz_m^- ($m \leq n-2$) よりも多く生成したことがわかった。また、 V_nBz_m^- のときと同様、 $m > n+1$ の負イオンは生成しなかった。なお、副生成物として純粋な Mn_n^- 、および $(n, m)^-$ で表現される組成ではないがマンガンとベンゼンからなるクラスター負イオンが確認された。それぞれ■, ●の記号を用いて質量スペクトル中に示してある。

次に、図 5.1(a) の質量スペクトルが、クラスターの合成条件の違いによりどのように変化するかを調べた。図 5.1(a) では、ベンゼン蒸気を導入するパルスバルブに $280 \mu\text{s}$ の幅をもつパルス電圧を印加している。このパルス幅を $200 \mu\text{s}$ まで狭くしたとき、質量スペクトルは段階的に、図 5.1(c) のように変化した。すなわち、ベンゼン蒸気の導入量を減少させると全体的に Mn_nBz_m^- 負イオンの量が減少した。しかし、図 5.1(a) と比較すると、特に $(n, n+1)^-, (n, n)^-$ のピークはほとんど完全に消滅した一方で、これらよりもベンゼン数の少ない負イオン、例えば $(2, 1)^-, (3, 1)^-$ などは比較的变化の割合が小さいといった違いがみられることがわかった。図 5.1(b) のような傾向は、このほかマンガン試料に照射するレーザーの強度を大きくして、マンガン蒸気を過剰量作り出したときにも見られた。したがって、 Mn_nBz_m^- の質量分布の

違いは、クラスター合成におけるマンガン原子とベンゼン分子の混合比の違いに起因するものと考えられる。この混合比の違いは、単に質量分布の違いだけではなく、合成されたクラスターに構造異性体があればその異性体の存在比にも影響を与える可能性がある。その詳細な議論は、光電子スペクトルおよびクラスターの生成機構を考察した上で後述する。

5.3.2 Mn_1Bz_1^- , Mn_1Bz_2^- の光電子スペクトル

図 5.2(a), (b) は、それぞれ Mn_1Bz_1^- , Mn_1Bz_2^- の光電子スペクトルを異なる複数の波長の脱離光を用いて測定したものである。構造最適化で得られた Mn_1Bz_1^- , Mn_1Bz_2^- (それぞれ図 5.6(a), (b), 詳しくは §5.4 を参照) の ADE, VDE の計算値を、それぞれのスペクトルの下に図示してある。図から明らかなように、光電子スペクトルの形状は脱離光の波長に依存していない。これは、後で示す他の Mn_nBz_m^- についても同様に成り立つ。したがって、本実験においても第 3 章, 第 4 章と同じく、光電子スペクトルの測定において多光子吸収による脱離過程は起こっていないとみなすことができる。また、気相合成されたクラスターは十分に冷却されていると考えられるため、ホットバンドの形成は起こらず、光電子スペクトルの立ち上がりエネルギーは負イオンの ADE に対応する。光電子スペクトルから決定した負イオンの ADE と VDE は、§5.4 で述べる計算値とともに表 5.3 に整理した。

図 5.2(a) に示した Mn_1Bz_1^- の光電子スペクトルは鋭いピークを有する。このピークから、 Mn_1Bz_1^- の ADE, VDE をそれぞれ 0.58 ± 0.07 eV, 0.76 ± 0.02 eV と決定した。532 nm の脱離光で測定したスペクトルには、束縛エネルギーが 0.92 eV の位置にさらに強度の弱いピークが確認された。これは手前のピークと合わせて振動構造を表しているものとして考えると、2つのピークのエネルギー差 (1360 cm^{-1}) は、ADE-VDE 間のエネルギー (1450 cm^{-1}) と近い値となり合理的である。次に 355 nm で測定したスペクトルを見ると、右端でシグナルが急上昇していることがわかる。この部分を詳細に確認したところ、波数が $240 \pm 40\text{ cm}^{-1}$ の振動構造が密に詰まってきたように見える一方で、一般的な見方として熱イオン放出 (thermionic emission) のような間接的な電子遷移に由来している可能性もある [42]。もし間接遷移であら

ば、脱離光の波長を短くすることでピークの束縛エネルギーが変化すると考えられる。そこで、266 nm の脱離光を用いて Mn_1Bz_1^- の光電子スペクトルを測定したところ、2 番目のピークの束縛エネルギーは変化しなかった。したがって、このピークは1 番目と同じく負イオンから中性クラスターへの直接電子遷移 (VDE は 3.47 ± 0.03 eV) によるものであると決定した。

Mn_1Bz_2^- の光電子スペクトル (図 5.2(b)) は、比較的幅の広い2 つのピークがあり、それぞれの VDE を 1.26 ± 0.02 eV, 2.30 ± 0.05 eV と決定した。幅の広いピーク形状から、 Mn_1Bz_2 中性クラスターは Mn_1Bz_2^- と大きく異なる構造を有している可能性がある。その場合、スペクトルの立ち上がりのエネルギーは ADE と一致しないが、ここでは ADE を実験的に得られた暫定値として、立ち上がりのエネルギーから 0.89 ± 0.08 eV と決定した。

5.3.3 Mn_2Bz_2^- の光電子スペクトル

図 5.3(a) に 532 nm, 355 nm の脱離光を用いて測定した Mn_2Bz_2^- の光電子スペクトルを示す。スペクトルには3 つのピークがはっきりと表れており、それぞれの VDE を 1.21 ± 0.02 eV, 1.75 ± 0.07 , 2.60 ± 0.06 eV と決定した。また、ADE は 0.85 ± 0.04 eV と決定した。

3 つのピークがすべて単一構造の負イオン由来であることを調べることは、構造や電子状態の異なる異性体の共存可能性を考える上で重要である。特に、第4 章では $\text{V}_2\text{Bz}_2^{-/0}$ において複数の構造異性体の共存が示されたため、 Mn_2Bz_2^- においてもそのような可能性を検証することとした。具体的には、クラスターの合成条件のうち、ベンゼン蒸気の導入量を変化させて光電子スペクトルを測定した。その結果、図 5.3(b) のように3 つのピークはベンゼン蒸気の導入量に対し、それぞれ異なる応答を示した。特に、バルブのパルス幅を通常の $280 \mu\text{s}$ から $200 \mu\text{s}$ まで狭くしてベンゼン導入量を抑えたところ、いずれのピークも不明瞭となり、代わりに 2.2 eV 付近に非常になだらかなピークが現れた。そこで、この 2.2 eV のピークを含めた4 つのピークを、束縛エネルギーの小さいほうからそれぞれピーク i, ii, iii, iv と定義し、それらのピーク強度を定性的に議論するため、パルス幅が $260 \mu\text{s}$, $280 \mu\text{s}$ を比較した場合の光電

子強度の増加率を図 5.3(c) にプロットした。バックグラウンドとしては $200 \mu\text{s}$ のスペクトルを用いた。すなわち、光電子強度の増加率 $R(\text{EBE})$ を 355 nm で測定したスペクトルを用い以下の式で計算した。

$$R(\text{EBE}) = \frac{I_{280\mu\text{s}}(\text{EBE}) - I_{200\mu\text{s}}(\text{EBE})}{I_{260\mu\text{s}}(\text{EBE}) - I_{200\mu\text{s}}(\text{EBE})} \quad (5.1)$$

ただし、 $I_{200\mu\text{s}}(\text{EBE})$, $I_{260\mu\text{s}}(\text{EBE})$, $I_{280\mu\text{s}}(\text{EBE})$ はそれぞれ $200 \mu\text{s}$, $260 \mu\text{s}$, $280 \mu\text{s}$ の条件で測定した光電子スペクトルの強度である。図 5.3(c) には、それぞれのピークにおける光電子強度の増加率を数字と横棒で示してあり、例えばピーク ii はピーク i に比べて増加率は約 60%にとどまることが読み取れる。ピーク iii に至っては、 $260 \mu\text{s}$, $280 \mu\text{s}$ の場合でほとんど強度が変わらない。このように、それぞれのピークはベンゼン導入量に対して独立に変化することが確かめられた。したがって、少なくとも実験条件に最も敏感なピーク i と、 $200 \mu\text{s}$ の条件でも確認できるピーク iii は、 Mn_2Bz_2^- の別々の構造に由来するものであることが強く示唆される。一方、ピーク ii と iv が前述の 2 つとは別の異性体を表しているかどうかは、光電子分光の結果からは定かではない。これらのピークは、ピーク i や iii と負イオンの構造は同じで終状態だけが異なる（終状態が励起状態の）遷移を表している可能性を排除できないためである。そのため、異性体の詳細な構造や電子状態に関しては、DFT 計算による結果を待つこととなる。詳しくは §5.4.2 で述べる。

5.3.4 Mn_3Bz_3^- の光電子スペクトル

図 5.4 に 532 nm , 355 nm の脱離光を用いて測定した Mn_3Bz_3^- の光電子スペクトルを示す。2 つのピークの VDE はそれぞれ $1.11 \pm 0.01 \text{ eV}$, $1.75 \pm 0.03 \text{ eV}$ と決定した。ADE は $0.90 \pm 0.01 \text{ eV}$ と決定した。さらに、 355 nm のスペクトルには 2.8 eV 付近に広がりのある特徴を確認した。1 番目のピークは非常に強度が弱いため、ホットバンドの可能性も検討したが、脱離光の強度を限界まで下げてもこのピークはなおも観測されたので、 Mn_3Bz_3^- の基底状態を始状態とする直接遷移と結論した。 V_3Bz_3^- (§4.3.2 を参照) と同様、1 番目と 2 番目のピークは、異なる複数の異性体に由来する可能性が考えられる。

5.3.5 Mn_4Bz_4^- , Mn_5Bz_5^- の光電子スペクトル

図 5.5(a), (b) はそれぞれ Mn_4Bz_4^- , Mn_5Bz_5^- の光電子スペクトルである。 Mn_nBz_n^- ($n \leq 3$) の場合と比較してスペクトルはかなり広がっているが、532 nm のスペクトルによってピークの中央を判断できる。このようにして、 Mn_4Bz_4^- , Mn_5Bz_5^- の VDE をそれぞれ 2.13 ± 0.05 eV, 2.13 ± 0.04 eV と決定した。なお、幅広のピークのため、負イオンと中性の構造の違いに加え、負イオンの様々な電子状態、構造の存在が考えられるが、ここでは Mn_4Bz_4^- , Mn_5Bz_5^- の ADE はそれぞれ暫定的に 1.16 ± 0.10 eV, 1.45 ± 0.08 eV と決定した。

5.4 計算結果と実験との比較

5.4.1 $\text{Mn}_1\text{Bz}_1^{-/0}$, $\text{Mn}_1\text{Bz}_2^{-/0}$ の構造決定

$\text{Mn}_1\text{Bz}_1^{-/0}$

図 5.6(a) は、DFT 計算による構造最適化を行って得られた $\text{Mn}_1\text{Bz}_1^{-/0}$ の構造である。また、エネルギー値などの詳細な情報を表 5.4 に整理した。構造最適化の結果、 Mn_1Bz_1^- の最安定構造は **1a** の 5 重項スピン状態で、 Mn_1Bz_1 では **1e** の 4 重項スピン状態であることがわかった。**1a**, **1e** はともにハーフサンドイッチ構造を有しているが、対称性は **1e** が完全な C_{6v} 対称性であるのに対し、**1a** はわずかに対称性が低下し C_{2v} 対称性を有する。このような **1a** の対称性の低下は、ベンゼン環のゆがみに由来することが確認された。先行研究では、Jaeger らが金属-ベンゼンクラスター TM_1Bz_1 (TM = Ti-Cu) を対象に赤外共鳴多光子解離 (IR-REMPD) スペクトルの測定および DFT 計算を行い、ベンゼン環のゆがみの有無が金属からベンゼン分子への電荷移動の大きさに関係することを示した例 [43] がある。本研究においてもベンゼン環の電荷密度に注目すると、**1a** は中性の **1e** に比べてベンゼン環の負電荷が大きくなっている。そのため、**1a** ではベンゼン環の芳香族性が一段と弱まることによって、対称性の低下が引き起こされるものと解釈することができる。

図 5.6(a) に示した各々の $\text{Mn}_1\text{Bz}_1^{-/0}$ について VDE を計算した。実験値と比較する

ことで (表 5.3), **1a** の VDE (0.69 eV) は実験値 (0.76 ± 0.02 eV) と良い一致を示すことが確かめられた. 一方で, **1a** よりもエネルギーの高いほかのスピン状態 (**1b-1d**) は VDE が実験値よりもかなり小さい. したがって, **1b-1d** ではなく **1a** が実験で合成された Mn_1Bz_1^- であると結論した. なお, TD-DFT 計算で求めた **1a** の第 2 VDE (1.22 eV) は光電子スペクトルにおける 1 番目のピークのゆるやかな立ち下がりに寄与していると思われる. また, 第 3 VDE (2.98 eV) は束縛エネルギーが 3 eV 以上の特徴に対応している. **1a** の価電子軌道解析の結果から, 光電子スペクトルの 1 番目, 2 番目のピークはそれぞれ **1a** に含まれるマンガン原子の 4s および $3d_{z^2}$ 軌道から電子が 1 つ脱離する過程に帰属されることが確認された.

Mn_1Bz_1 の中性クラスターに関しては, **1a** \rightarrow **1e** の電子遷移を考えたときの ADE の計算値 (0.59 eV) と実験値 (0.58 ± 0.07 eV) の良い一致は, **1e** の妥当性を示す結果である. また, **1e** が **1a** と構造が大きく異なることは, 光電子スペクトルの 1 番目のピークが鋭く立ち上がっていることと矛盾しない結果であり, 光電子脱離が **1a** のマンガン原子の 4s 軌道という局在化した軌道から起こるためであると解釈できる. さらに振動解析の結果から, 光電子スペクトルに現れている 2 つ (1360 cm^{-1} および $240 \pm 40\text{ cm}^{-1}$) の振動モードはそれぞれベンゼン環の面内変角振動 (計算値 1423 cm^{-1}) およびマンガン-ベンゼン間の伸縮振動 (360 cm^{-1}) に帰属された. 始状態 (**1a**) の C_{2v} 対称性からすると, これら 2 つの振動励起状態は A_1 対称であるため光電子スペクトルでは許容遷移である. 特に後者の伸縮振動は, 中性の基底状態においてもマンガンとベンゼンは互いに束縛を受けていることを意味しており, **1e** の熱力学的安定性が示唆される. ゆえに本章の実験では中性クラスターを直接観測していないものの, DFT 計算における結果と振動モードの解釈によって, **1e** は負イオンである **1a** と同様に生成しているものと考えられる.

$\text{Mn}_1\text{Bz}_2^{-/0}$

図 5.6(b) は, DFT 計算による構造最適化を行って得られた $\text{Mn}_1\text{Bz}_2^{-/0}$ の構造である. また, エネルギー値などの詳細な情報を表 5.5 に整理した. Mn_1Bz_2^- の最安定構造は **1i**, Mn_1Bz_2 では **1l** であることがわかった. 第 3 章で示した D_{6h} 対称性をも

つ $V_1Bz_2^{-/0}$ と異なり, **1i**, **1l** は両方とも対称性が低下し, 特に負イオンの **1i** では片側のベンゼン分子が大きく折れ曲がった構造となる. また, $Mn_1Bz_1^{-/0}$ が高スピン状態であるのに対し, $Mn_1Bz_2^{-/0}$ は最低スピン状態が安定である. 高スピン状態の $Mn_1Bz_1^{-/0}$ (**1j**, **1k**, **1m**, **1n**) も計算したが, いずれも相対的にエネルギーが高く, 構造のゆがみも **1i**, **1l** に比べてさらに大きくなった. ここでは **1i** における構造のひずみを, サンドイッチ錯体における 18 電子則を用いて説明できないか考えてみる. 第 1 遷移金属-ベンゼン錯体としては, ビス (ベンゼン) クロム Cr_1Bz_2 が D_{6h} 対称性を有し, 18 電子則を満たすことで知られている. このとき, Cr_1Bz_2 は結合性軌道, 非結合性軌道は全て占有されており, 反結合性軌道は 1 つも電子が入っていない. 一方, もし $Mn_1Bz_2^-$ が D_{6h} 対称性を有するならば, 系全体の価電子数は 20 電子となり, 18 電子則を逸脱してしまう. それに対し, **1i** ではマンガン原子は折れ曲がったベンゼン分子に対しては η^4 で配位しているとみなすことができる. すなわち, **1i** は厳密には $Mn_1(\eta^6-Bz)_1(\eta^4-Bz)_1^-$ のように表記され, 配位数に基づき価電子の合計数を見積もると **1i** はちょうど 18 電子則を満たす. また, **1i** の価電子軌道に注目すると HOMO はマンガン原子の $3d_{z^2}$ 軌道に基づく非結合性軌道であり, 反結合性軌道は何も占有されていないことが確かめられた. 以上を総合すると, **1i** の構造は, 18 電子則を満たすこと, すなわち反結合性軌道の占有を抑制するという電子構造的な要求が, 対称性の良さといった幾何的な安定化を上回ることでもたらされたと解釈することができる.

1i の VDE は計算によって小さい順から 1.23, 1.51, 2.27 eV と求まった. 前の 2 つは光電子スペクトルの 1 番目のピーク (VDE の実験値 1.26 ± 0.02 eV) に, 最後の計算値は 2 番目のピーク (2.30 ± 0.05 eV) に対応すると考えられる. この結果から, **1i** は確かに実験で生成した $Mn_1Bz_2^-$ であると結論した. 一方, **1j**, **1k** はクラスタの内部温度に比べて相対エネルギーが十分に高いと考えられることから, 実験では生成しなかったと推測される. なお, **1i** \rightarrow **1l** の遷移における ADE の計算値は 0.64 eV で, 実験値 (0.89 ± 0.08 eV) よりもかなり小さいが, 一方で計算値と実験値のずれは **1i**, **1l** の幾何構造における大きな差異の表れであると解釈することもできる.

5.4.2 Mn_2Bz_2^- の構造決定

§5.3.3 で述べたように、 Mn_2Bz_2^- は光電子スペクトルの特徴から複数の異性体を有していると考えられるため、 $\text{V}_2\text{Bz}_2^{-/0}$ の構造を議論した第4章ならびに Co_2Bz_2 の構造に言及した理論的研究 [44] を参考に、以下の3つの初期構造を用いて Mn_2Bz_2^- の構造最適化を行った。(i) マンガン2量体が2つのベンゼン分子に挟まれ、かつ前者が主軸をベンゼンの C_6 軸と共有する「同軸サンドイッチ構造 (coaxial sandwich structure)」, (ii) マンガン2量体が2つのベンゼン分子に挟まれ、かつ前者の主軸がベンゼンの C_6 軸と直交する「垂直サンドイッチ構造 (perpendicular sandwich structure)」および (iii) マンガン原子とベンゼン分子が交互に積層した「交互積層サンドイッチ構造 (alternating sandwich structure)」である。図5.7には (i)-(iii) の初期構造ごとに構造最適化を行った結果得られたエネルギーの低い構造を3つずつ示した。なお、図中に示さなかった相対エネルギーの高い構造を含めた詳細な情報は表5.6にまとめた。図5.7の中で最もエネルギーの低い構造は同軸サンドイッチ構造の **2a** で、2重項スピン状態と D_{6h} 対称性を有する。**2a** の Mn-Mn 結合長は最短の 1.89 Å である。垂直サンドイッチ構造で4重項スピン状態の **2d** は、**2a** よりも 0.39 eV だけエネルギーが高く、Mn-Mn 結合長は 2.17 Å である。一方、交互積層サンドイッチ構造では6重項スピン状態の **2g** が相対エネルギー $\Delta E = 0.58$ eV で最も低い。また、**2d** と **2g** にはエネルギーの近い異なるスピン状態、それぞれ6重項スピン状態の **2e** ($\Delta E = 0.62$ eV; $30i\text{cm}^{-1}$ の振動モードがある) と8重項スピン状態の **2h** ($\Delta E = 0.77$ eV) が存在する。ここで交互積層サンドイッチ構造に注目してみると、**2h** は2つの $\text{Mn}_1(\eta^6\text{-Bz})_1$ 構造が η^2 配位した構造としてみるができる一方、**2g** は **1i** と同様の Mn_1Bz_2^- の真上にマンガン原子が配位した構造と捉えることができる。これらの特徴は、クラスタの生成機構を考える際の手がかりとして重要な意味をもつと考えられ、§5.4.5 にて詳しく議論する。**2g**, **2h** はいずれもほかの2種類の構造に比べて高スピン状態をとるが、これは $\text{V}_2\text{Bz}_2^{-/0}$ の場合と同様、2つのマンガン原子がベンゼン分子によって隔てられていることでスピンを保持しやすいからであると考えられる。

続いて、図5.7に示したそれぞれの構造についてVDEを計算したところ、最低エネルギーではないにもかかわらず、交互積層サンドイッチ構造の **2g** (VDE = 1.10 eV)

が光電子スペクトルのピーク i (図 5.3(b) 参照, VDE の実験値 1.21 ± 0.02 eV) に対応することがわかった. 一方で, 相対エネルギーが **2g** よりも小さい **2a** と **2d** は VDE がそれぞれ 0.75 eV, 0.86 eV であり, 光電子スペクトルの立ち上がり (ADE = 0.85 ± 0.04 eV) よりも小さい値であることから, いずれも実験では生成しなかったことがわかった. **2g** はさらに 1.64 eV, 2.01 eV, 2.72 eV の VDE をもつことが計算からわかり, それぞれピーク ii, iii, iv によく対応しているが, このうちピーク iii は別の異性体を表している可能性があることを §5.3.3 で述べた. 実際, 同軸サンドイッチ構造で 8 重項スピン状態を有する **2c** の生成を考えると, **2c** の複数の電子脱離過程 (VDE の計算値は 1.47 eV, 1.51 eV, 1.62 eV, 1.85 eV および 2.09 eV) が非常に幅広いピーク iii を形成するものとして解釈することが可能である. また, ピーク ii の束縛エネルギーは **2h** の VDE の計算値 (1.58 eV および 1.76 eV) とも良く一致していることから, **2g** と比較して若干量の **2h** が同時に生成している可能性もある. 以上から, 実験で生成した Mn_2Bz_2^- は **2g** と **2c** の 2 種類が考えられ, それらに加えて **2h** が共存している可能性がある結論した.

5.4.3 Mn_3Bz_3^- の構造決定

Mn_3Bz_3^- についても Mn_2Bz_2^- の場合と同様, 複数の異性体の可能性を考慮した構造最適化を行った. 第 4 章を参考に, ここではライスボール構造, 交互積層サンドイッチ構造の 2 種類を初期構造として用いた. その結果を初期構造ごとに整理し, それぞれについて 3 つのエネルギーの低い構造を図 5.8 に示した. また, 図中に示さなかった相対エネルギーの高い構造を含めた詳細な情報は表 5.7 にまとめた. 図 5.8 から明らかなように, 最も低いエネルギーの構造はライスボール構造の **3a** であり, スピン多重度は 1, 対称性は C_1 である. ライスボール構造の高スピン状態, **3b**, **3c** はそれぞれエネルギーが 0.70 eV, 0.88 eV だけ高いことがわかった. 一方, ライスボール構造に比べて多層サンドイッチ構造はエネルギーが非常に高いという結果を得た. 多層サンドイッチ構造の中では **3d** が最も相対エネルギー ΔE が低く (1.83 eV), 11 重項という非常に高スピン状態を有するほか, 特徴的な曲線状多層サンドイッチ構造であるという点で興味深い. しかも, **3d** に含まれる Mn_2Bz_2 構造は 8 重項スピン

状態の **2h** のそれとほとんど同一である。それに対して、**3d** よりもわずかにエネルギーの高い **3e** ($\Delta E = 1.88$ eV), **3f** ($\Delta E = 1.92$ eV) は 6 重項スピン状態の **2g** に近い構造を含んでいるように見える。

続いて、図 5.8 に示したそれぞれの構造について VDE を計算したところ、ライスボール構造の **3b** (VDE = 1.06 eV) および交互積層サンドイッチ構造の **3f** (VDE = 1.25 eV) が光電子スペクトルの 1 番目のピーク (VDE の実験値 = 1.11 ± 0.01 eV) と比較的良く対応することがわかった。この場合、**3b**, **3f** のどちらかが選択的に生成していたり、両方が共存していたりする可能性が考えられるが、両者の VDE が近いこと、1 番目のピーク強度が弱いことから、それに関して明確な答えは得られなかった。一方で、2 番目のピーク (VDE の実験値 = 1.75 ± 0.03 eV) は交互積層サンドイッチ構造の **3d** (VDE = 1.88 eV) によって帰属されることが確認された。また、束縛エネルギーが 2.8 eV 付近のスペクトル形状はその複雑さゆえ、どのような構造に基づくかを厳密に決定することはできなかったが、複数の電子遷移の重なった結果の可能性はある。なお驚くことに、エネルギーが最安定の 1 重項ライスボール構造 (**3a**) は VDE が 1.48 eV であり、スペクトルの 1 番目と 2 番目のピークのちょうど中間に位置していることからほとんどスペクトルに影響をもたらさなかったことがわかる。このことは、**3a** が実験では全くもしくはほとんど生成しなかったことを意味する。以上を総括して、実験で生成した Mn_3Bz_3^- では 11 重項スピン状態の交互積層サンドイッチ構造 **3d** のほか、**3b**, **3f** が構造異性体として共存していると結論した。

5.4.4 Mn_4Bz_4^- , Mn_5Bz_5^- の構造決定

Mn_4Bz_4^- , Mn_5Bz_5^- の構造最適化は計算コストが大きいため、対象を高スピン状態の多層サンドイッチ構造に絞って行った。具体的には、 Mn_1Bz_1^- (**1a**, 5 重項), Mn_2Bz_2^- (**2h**, 8 重項), Mn_3Bz_3^- (**3d**, 11 重項) にならい、 Mn_4Bz_4^- と Mn_5Bz_5^- のスピン多重度はそれぞれ 14 重項, 17 重項を仮定した。その結果、両方とも図 5.9(a)(b) に示すような曲線状多層サンドイッチ構造 (それぞれ **4** および **5**) をとることが確認された。

4 と **5** の VDE は計算によってそれぞれ 2.25 eV, 2.24 eV と求めた。これらの値は実験的に決定した Mn_4Bz_4^- と Mn_5Bz_5^- の VDE (それぞれ 2.13 ± 0.04 eV および 2.13

± 0.04 eV) と良い一致を示す. もっとも光電子スペクトルにおけるピークの広がりから, 電子状態の異なる他の異性体の存在を完全に排除するには至らないが, 実験で生成した Mn_4Bz_4^- と Mn_5Bz_5^- は, いずれも主に多層サンドイッチ構造を有するクラスターであると結論した.

5.4.5 Mn_2Bz_2^- の生成過程

光電子スペクトルとDFT計算の結果を組み合わせることで, 実験で生成した Mn_nBz_n^- ($n = 1-5$) はいずれも交互積層サンドイッチ構造を有すること, 特に $n = 2, 3$ では複数の異性体 (それぞれ図 5.7, 図 5.8 を参照) が共存することが示された. 一方, この実験事実は相対エネルギーの低い異性体ほど優先的に生成するという一般論からすると予期しない結果である. そこで本研究では, 相対エネルギーの高い交互積層サンドイッチ構造が生成する理由を明らかにするため, 計算によって Mn_2Bz_2^- の生成過程を探索することとした.

Mn_2Bz_2^- 生成の素反応としては以下の3つが考えられる.



以下では, このうち反応 (5.2) および (5.3) に関する反応経路計算の結果を述べる.

図 5.10(a) は電荷の異なる Mn_1Bz_1 同士の反応 (5.2) における反応経路を計算したものである. 5重項で最安定な負イオン Mn_1Bz_1^- (**1a**, 図 5.6) と4重項の中性 Mn_1Bz_1 (**1e**, 図 5.6) との反応では, 反応物は **2a**, **2c**, **2h** (図 5.7) と活性化障壁のないポテンシャルで結ばれていることが確認された. ただし, 交互積層サンドイッチ構造の **2h** へ向かうポテンシャルは Mn-Mn 核間距離が長いところから急峻に下っていくのに対し, 同軸サンドイッチ構造の **2a**, **2c** の場合では十分にマンガン原子同士が接近するまでなだらかなポテンシャルを下るという違いが見られたことから, 本実験のような十分に冷却された系においては以上のような **2a**, **2c** の生成経路は考えにくい. 次に, **1a** + **1e** \rightarrow **2h** のポテンシャル曲面がほかのポテンシャルと交差していないか

調べるために、3重項（相対エネルギー $\Delta E = 0.52$ eV）の負イオン Mn_1Bz_1^- (**1b**, 図 5.6) と中性の **1e** が反応して6重項の **2g** が生成する際の反応ポテンシャルを計算したところ、2つのポテンシャル曲面は交差しないことが確かめられた。実験では **1b** の生成は確認されておらず、このことから反応 (5.2) においては相対エネルギーが高いにもかかわらず8重項の **2h** が優先的に生成すると結論した。もっとも、**2h** は他の異性体に比べて生成量はかなり少ないと考えられるが、それは反応 (5.2) が、マンガン原子やベンゼン分子といった豊富に存在する化学種に関係する他の素反応に比べて起こりにくい（すなわち、 Mn_1Bz_1^- と Mn_1Bz_1 の衝突は限定的である）ことの結果と捉えることができる。

図 5.10(b) は Mn_1Bz_2^- にマンガン原子が付加する反応 (5.3) における反応経路を示す。この図から、1重項および実験では生成しなかった3重項の Mn_1Bz_2^- (それぞれ **1i**, **1j**) はそれぞれ生成物の **2g**, **2h** と活性化障壁のないポテンシャル曲面で結ばれており、2つのポテンシャルは交差していないことがわかる。したがって、反応 (5.3) では6重項の **2g** が優先的に生成すると考えられる。

なお、本研究では反応 (5.4) の反応経路の探索を行わなかったが、この素反応は8重項の同軸サンドイッチ構造 **2c** の生成に関係していると思われる。その根拠としては、ベンゼン蒸気のパルス幅を $200 \mu\text{s}$ にした場合に Mn_2Bz_2^- の光電子スペクトル中で **2g**, **2h** 由来のピークが消失し、**2c** の幅広な特徴が顕著になったことが挙げられる（図 5.3(b) を参照）。パルス幅 $200 \mu\text{s}$ ではマンガン原子がベンゼン分子に対して過剰量存在する反応条件を反映し、図 5.1(c) の質量スペクトルからわかるように Mn_nBz_1^- ($n \geq 2$) が多く生成する一方で、 Mn_1Bz_2^- は全くといって良いほど生成していない。このような条件下では Mn_2Bz_2^- は Mn_2Bz_1^- を経て生成し、その結果得られる異性体が **2c** であると考えられる。

以上を総括することで、 Mn_2Bz_2^- の異性体は、複数の素反応によって生成することが確かめられた。特に、反応 (5.2) と (5.3) では異なるスピン状態の交互積層サンドイッチ構造（それぞれ8重項スピン状態の **2h**, 6重項スピン状態の **2g**）が優先的に生成する。このようにして、 Mn_2Bz_2^- における複数の異性体の共存を説明できることがわかった。

5.5 考察

5.5.1 構造と電子物性のサイズ変化

本章ではこれまでに光電子スペクトルと DFT 計算の結果を組み合わせによって、 Mn_1Bz_1^- が 5 重項スピン状態のハーフサンドイッチクラスター (**1a**, 図 5.6) であることを示した。ここでは **1a** の高スピン状態を価電子軌道の特徴に基づいて説明するため、**1a** のフロンティア軌道のエネルギー準位を軌道の等値曲面図とともに図 5.11(a) に示す。なお、簡単のため 0.01 eV を閾値としてエネルギー準位における縮重を定義したが、 C_{2v} 対称性の **1a** の軌道は構造を C_{6v} 対称性に近似した場合と同様の結果となったため、ここでは **1a** を便宜的に C_{6v} 対称性とみなして個々の価電子軌道を整理していく。図 5.11(a) から、フロンティア軌道のうち $10a_1$, $7e_1$, $11a_1$ は片側のスピン軌道 (図中では α -MO と表記) だけが占有されており、これらの 4 電子が不対電子となることで **1a** が 5 重項スピン状態をとることがわかる。 $10a_1$, $7e_1$, $11a_1$ はいずれも非結合性軌道かほとんどそれに近い (準非結合性) 軌道である。すなわち、 $10a_1$, $11a_1$ は明らかにそれぞれマンガン原子の $3d_{z^2}$ および $4s$ 軌道に局在化しており、2 重縮重の $7e_1$ は一部ベンゼンの σ および π 軌道が混成しているものの大部分はマンガン原子の $3d_{yz}$ または $3d_{zx}$ 軌道で構成された $d\pi$ 軌道である。一方で、これらよりもエネルギーの低い軌道、 $6e_1$ および $4e_2$ はそれぞれマンガン原子の $3d_{yz}/3d_{zx}$, $3d_{xy}/3d_{x^2-y^2}$ 軌道とベンゼン分子の軌道からなる結合性軌道 ($L\pi$ および $d\delta$ 軌道) に分類される。

次に、本章で初めて見出されたマンガン原子とベンゼン分子からなる曲線状一次元多層サンドイッチクラスター負イオン Mn_nBz_n^- について、幾何構造に加え、電子状態にも系統的なサイズ変化が見られるかどうかを調べるため、図 5.11(b) に $n = 1-5$ における主な交互積層サンドイッチ構造 (**1a**, **2g**, **3d**, **4** および **5**) の HOMO をスピントごとに整理して示した。その結果、 $n = 2$ (**2g**) を除き、 α -HOMO, β -HOMO において **1a** と共通した特徴、具体的には前者について $11a_1$ 、後者について $4e_2$ と同様な軌道の形状が見られることがわかった。さらに、 Mn_nBz_n^- のスピン多重度のサイズ変化を第 3 章、第 4 章で明らかにした V_nBz_m^- ($m = n + 1, n$) の場合に重ねる形で図 5.11(c) のようにプロットしたところ、 Mn_nBz_n^- のスピン多重度 ($2S + 1$) は V_nBz_m^-

の場合と同様、サイズの増大に対して上昇すること、そしてその変化量は $n = 3-5$ において、 $V_nBz_m^-$ の 1 金属原子あたり $\Delta S = 1/2$ に対してその 3 倍、すなわち 1 金属原子あたり $\Delta S = 3/2$ もの変化を示すことがわかった。 $Mn_nBz_n^-$ の非常に大きなスピン多重度は、全ての非結合性軌道 (**1a** における $10a_1, 11a_1$ に相当) および準非結合性軌道 (**1a** における $7e_1$ に相当) がスピン分極することによってもたらされる。また、 $V_nBz_m^-$ との違いは最後の $7e_1$ が占有されるかどうかであり、バナジウム原子とマンガン原子では価電子が 2 だけ異なることと対応している。このことは以下の表現で言い換えることができる。すなわち、バナジウム原子よりも 2 つ価電子の多いマンガン原子を用いて多層サンドイッチ構造を形成することで、スピン上昇率は 1 金属原子あたり $V_nBz_m^-$ の場合の 3 倍、すなわち $\Delta S = 3/2$ となる。

序論でも述べたとおり、磁性材料として多層サンドイッチクラスターを評価する場合において 1 つの指標となるのは MAE の大きさである。今回気相合成した $Mn_nBz_n^-$ は同じサイズ (n) の $V_nBz_m^-$ と比較して 2~3 倍のスピン多重度を有するが、MAE は S の 2 乗に比例することから、スピン多重度の違い以上に大きな MAE を有することが期待される。もちろん MAE はゼロ磁場分裂パラメーターにも依存するため正確にはもっと厳密な議論が必要であるものの、 $Mn_nBz_n^-$ は、高スピンのマンガンを用いることで多層サンドイッチクラスターの磁性が増大することを実証した最初の例であると言える。

5.5.2 曲線状一次元多層サンドイッチ構造の生成機構

図 5.10(a) で示したように、交互積層サンドイッチ構造を有する 8 重項 $Mn_2Bz_2^-$ (**2h**, 図 5.7) は 5 重項 $Mn_1Bz_1^-$ (**1a**, 図 5.6(a)) と 4 重項 Mn_1Bz_1 (**1e**, 図 5.6(a)) の反応によって生成する。§5.4.5 では様々な反応経路を計算によって追跡することで **2h** の生成機構を示したが、ここでは §5.5.1 で詳述したフロンティア軌道の相互作用の観点からこの反応を議論する。フロンティア軌道理論に基づけば、**1a** と **1e** の反応はそれぞれの HOMO, LUMO の軌道間相互作用に支配される。そして図 5.11(b) で説明したように、**1a** と **2h** はともに HOMO がマンガン原子の 4s 軌道に局在化している。一方で、**1e** は **1a** に対応する中性クラスターであるため、**1a** の HOMO は **1e** の

LUMO に相当する。すなわち、**1e** の LUMO もまたマンガン原子の 4s 軌道である。以上の特徴は、**1a** と **1e** の反応は **1a** の HOMO から **1e** の LUMO への電荷移動によって促進されることを示唆している。そこで電荷移動を定量的に議論するため、拡張電荷分解解析を用いて **2h** のフロンティア軌道を Mn_1Bz_1^- および Mn_1Bz_1 の 2 つに分解し、**1a** と **1e** との間で生じる移動電荷量を求めたところ、**1a** の α -MO から **1e** の α -MO へ 1.13 電子が供与されることがわかった。この 1.13 電子の供与は先述の **1a** の HOMO から **1e** の LUMO への電子移動に対応する。一方、 β -MO では 0.55 電子の逆供与が生じており、この電子は **1a** と **1e** との間に生じる結合性軌道に入るものと考えられる。図 5.12, 図 5.13 にそれぞれ電荷分解解析による α -MO, β -MO のフロンティア軌道の相互作用をまとめた。それぞれ 1.13 電子の供与, 0.55 電子の逆供与に対応している。

また、**1a** と **1e** の反応によって生成した **2h** が **1a** と共通の HOMO を有することから、さらに大きな Mn_nBz_n^- の生成も **1e** の付加反応によって促進されることが示唆される。事実、**1e** の付加によって起こる上述の電荷移動は、 Mn_nBz_n^- に対する拡張電荷分解解析の結果からいずれのサイズにおいても確認できる (図 5.14)。熱力学的にも **1e** の付加による Mn_nBz_n^- の生成反応は **1a** と **1e** の反応と同様、正の生成エネルギーを有する (図 5.15) ことから自発的に進行すると考えられる。ゆえに、 Mn_nBz_n^- は、HOMO から LUMO への電荷移動を伴う Mn_1Bz_1 (**1e**) の逐次付加反応によってその多層化が促進されると結論した。このことはさらに、今回実験では確認されていない $n > 5$ の Mn_nBz_n^- も $n = 1-5$ の負イオンと同様の幾何構造や電子物性を有することを意味している。

5.6 結論

本章ではレーザー蒸発法と、Even-Lavie バルブを用いた超高压ガスパルスによる超音速自由噴流法を組み合わせることによって、様々なサイズの Mn_nBz_m^- 負イオンを初めて気相合成し、負イオン光電子スペクトルの測定および DFT 計算によってサイズごとの幾何構造、電子構造を調べた。

その結果、 $\text{Mn}_1\text{Bz}_1^{-/0}$ は高スピン状態のハーフサンドイッチ構造を有する一方で、

$\text{Mn}_1\text{Bz}_2^{-/0}$ は片側のベンゼン分子が折れ曲がったサンドイッチ構造であり最低スピン状態をとることが確認された。また、 Mn_nBz_n^- ($n = 2-5$) は金属原子とベンゼン分子が交互に積層したサンドイッチ構造を有することが確かめられた。特に、今回初めて Mn_nBz_n^- が $\text{V}_n\text{Bz}_{n+1}$ のような直線構造ではなく曲線状一次元多層サンドイッチ構造を形成することが明らかとなった。 Mn_nBz_n^- のスピン多重度はクラスターサイズの増大に伴い増加し、増加率は $\text{V}_n\text{Bz}_{n+1}$ のそれに比べてずっと大きいことがわかった。また、 Mn_2Bz_2^- は Mn_1Bz_1^- と Mn_1Bz_1 が反応することで生成し、 Mn_1Bz_1 がさらに連続的に付加することで多層構造の Mn_nBz_n^- の形成が促進されることがわかった。

以上のことから、 Mn_nBz_n^- は例えばソフトランディング法 [45, 46] によって金属や半導体の表面に集積することで、分子レベルで優れた強磁性を示す磁性材料としての機能が期待される。また、本研究をきっかけに、新奇な曲線状構造に由来する電子物性や光学物性の探索研究が今後活発に行われることが期待される。

参考文献

- [1] A. Caneschi, D. Gatteschi, R. Sessoli, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 5874.
- [2] R. Sessoli, H. L. Tsai, A. R. Schake, S. Wang, J. B. Vincent, K. Folting, D. Gatteschi, G. Christou, D. N. Hendrickson, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 1804.
- [3] R. Sessoli, D. Gatteschi, A. Caneschi, M. A. Novak, *Nature* **1993**, *365*, 141.
- [4] D. Gatteschi, A. Caneschi, L. Pardi, R. Sessoli, *Science* **1994**, *265*, 1054.
- [5] S. M. J. Aubin, M. W. Wemple, D. M. Adams, H.-L. Tsai, G. Christou, D. N. Hendrickson, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 7746.
- [6] M. N. Leuenberger, D. Loss, *Nature* **2001**, *133*, 3433.
- [7] M.-H. Jo, J. E. Grose, K. Baheti, M. M. Deshmukh, J. J. Sokol, E. M. Rumberger, D. N. Hendrickson, J. R. Long, H. Park, D. C. Ralph, *Nano Lett.* **2006**, *6*, 2014.
- [8] A. Ardavan, O. Rival, J. J. L. Morton, S. J. Blundell, A. M. Tyryshkin, G. A. Timco, R. E. P. Winpenny, *Phys. Rev. Lett.* **2007**, *98*, 057201.
- [9] 例えば波動関数のしみ出しに由来する量子トンネリング過程がある。それに言及した論文を1つ挙げる。 W. Wernsdorfer, M. Murugesu, G. Christou, *Phys. Rev. Lett.* **2006**, *96*, 057208.
- [10] G. S. Papaefstathiou, A. Escuer, C. P. Raptopoulou, A. Terzis, S. P. Perlepes, R. Vicente, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2001**, 1567.
- [11] C. Dendrinou-Samara, M. Alexiou, C. M. Zaleski, J. W. Kampf, M. L. Kirk, D. P. Kessissoglou, V. L. Pecoraro, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2003**, *115*, 3893.

- [12] A. M. Ako, I. J. Hewitt, V. Mereacre, R. Clérac, W. Wernsdorfer, C. E. Anson, A. K. Powell, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, *118*, 5048.
- [13] C. J. Milios, A. Vinslava, P. A. Wood, S. Parsons, W. Wernsdorfer, G. Christou, S. P. Perlepes, E. K. Brechin, *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 8.
- [14] D. E. Freedman, W. H. Harman, T. D. Harris, G. J. Long, C. J. Chang, J. R. Long, *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 1224.
- [15] X. Feng, J. Liu, T. D. Harris, S. Hill, J. R. Long, *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, *134*, 7521.
- [16] K. R. Meihaus, J. R. Long, *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, *135*, 17952.
- [17] K. Hoshino, T. Kurikawa, H. Takeda, A. Nakajima, K. Kaya, *J. Phys. Chem.* **1995**, *99*, 3053.
- [18] T. Kurikawa, M. Hirano, H. Takeda, K. Yagi, K. Hoshino, A. Nakajima, K. Kaya, *J. Phys. Chem.* **1995**, *99*, 16248.
- [19] T. Kurikawa, H. Takeda, A. Nakajima, K. Kaya, *Z. Phys. D* **1997**, *69*, 65.
- [20] T. Kurikawa, H. Takeda, M. Hirano, K. Judai, T. Arita, S. Nagao, A. Nakajima, K. Kaya, *Organometallics* **1999**, *18*, 1430.
- [21] A. Nakajima, K. Kaya, *J. Phys. Chem. A* **2000**, *104*, 176.
- [22] K. Miyajima, K. Muraoka, M. Hashimoto, T. Yasuike, S. Yabushita, A. Nakajima, K. Kaya, *J. Phys. Chem. A* **2002**, *106*, 10777.
- [23] K. Miyajima, A. Nakajima, S. Yabushita, M. B. Knickelbein, K. Kaya, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 13202.
- [24] K. Miyajima, M. B. Knickelbein, A. Nakajima, *Eur. Phys. J. D* **2005**, *34*, 177.
- [25] K. Miyajima, S. Yabushita, M. B. Knickelbein, A. Nakajima, *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 8473.

- [26] A. Ivanova, M. Baumgarten, S. Karabunarliev, N. Tyutyulkov, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2002**, *4*, 4795.
- [27] X. Xing, H. Liu, Z. Tang, *PhysChemComm* **2003**, *6*, 32.
- [28] U. Even, J. Jortner, D. Noy, N. Lavie, C. Cossart-Magos, *J. Chem. Phys.* **2000**, *112*, 8068.
- [29] M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, G. E. Scuseria, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, G. Scalmani, V. Barone, B. Mennucci, G. A. Petersson, H. Nakatsuji, M. Caricato, X. Li, H. P. Hratchian, A. F. Izmaylov, J. Bloino, G. Zheng, J. L. Sonnenberg, M. Hada, M. Ehara, K. Toyota, R. Fukuda, J. Hasegawa, M. Ishida, T. Nakajima, Y. Honda, O. Kitao, H. Nakai, T. Vreven, J. A. Montgomery, Jr., J. E. Peralta, F. Ogliaro, M. Bearpark, J. J. Heyd, E. Brothers, K. N. Kudin, V. N. Staroverov, T. Keith, R. Kobayashi, J. Normand, K. Raghavachari, A. Rendell, J. C. Burant, S. S. Iyengar, J. Tomasi, M. Cossi, N. Rega, J. M. Millam, M. Klene, J. E. Knox, J. B. Cross, V. Bakken, C. Adamo, J. Jaramillo, R. Gomperts, R. E. Stratmann, O. Yazyev, A. J. Austin, R. Cammi, C. Pomelli, J. W. Ochterski, R. L. Martin, K. Morokuma, V. G. Zakrzewski, G. A. Voth, P. Salvador, J. J. Dannenberg, S. Dapprich, A. D. Daniels, O. Farkas, J. B. Foresman, J. V. Ortiz, J. Cioslowski, D. J. Fox, Gaussian 09, Revision D.01, Gaussian, Inc., Wallingford CT, 2013.
- [30] J. Perdew, *Phys. Rev. B* **1986**, *33*, 8822.
- [31] A. D. Becke, *Phys. Rev. A* **1988**, *38*, 3098.
- [32] F. Weigend, R. Ahlrichs, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2005**, *7*, 3297.
- [33] S. Dapprich, G. Frenking, *J. Phys. Chem.* **1995**, *99*, 9352.
- [34] S. I. Gorelsky, S. Ghosh, E. I. Solomon, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 278.
- [35] T. Lu, F. Chen, *J. Comput. Chem.* **2012**, *33*, 580.

- [36] U. Varetto, Molekel 5.4.0.8, Swiss National Supercomputing Centre, Manno, Switzerland, 2009.
- [37] J. P. Perdew, K. Burke, M. Ernzerhof, *Phys. Rev. Lett.* **1996**, *77*, 3865.
- [38] C. Adamo, V. Barone, *J. Chem. Phys.* **1999**, *110*, 6158.
- [39] C. Lee, W. Yang, R. G. Parr, *Phys. Rev. B* **1988**, *37*, 785.
- [40] A. D. Becke, *J. Chem. Phys.* **1993**, **98**, 5648.
- [41] Y. Zhao, D. G. Truhlar, *Theor. Chem. Acc.* **2008**, *120*, 215.
- [42] G. Ganteför, W. Eberhardt, H. Weidele, D. Kreisle, E. Recknagel, *Phys. Rev. Lett.* **1996**, *77*, 4524.
- [43] T. D. Jaeger, D. van Heijnsbergen, S. J. Klippenstein, G. von Helden, G. Meijer, M. A. Duncan, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 10981.
- [44] X. Zhang, J. Wang, *J. Phys. Chem. A*, **2008**, *112*, 296.
- [45] S. Nagaoka, T. Matsumoto, E. Okada, M. Mitsui, A. Nakajima, *J. Phys. Chem. B* **2006**, *110*, 16008.
- [46] S. Nagaoka, T. Matsumoto, K. Ikemoto, M. Mitsui, A. Nakajima, *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 1528.

表 5.1 $\text{Mn}_1\text{Bz}_1^{-/0}$ の相対エネルギー (ΔE , 単位 Hartree) の汎関数依存性.

$2S+1$	BP86	PBE	PBE0	B3LYP	M06
Mn_1Bz_1^- (anion)					
1	-1383.44532675	-1382.73851935	-1382.71996082	-1383.24932802	-1382.98791071
3	-1383.46862514	-1382.76245684	-1382.73844967	-1383.30791859	-1383.05791695
5	-1383.48767837	-1382.78122532	-1382.80540406	-1383.32291468	-1383.06170821
7	-1383.44251566	-1382.73541991	-1382.77493109	-1383.32017620	-1383.02370947
Mn_1Bz_1 (neutral)					
2	-1383.44186211	-1382.73762490	-1382.73890662	-1383.26547699	-1382.99497021
4	-1383.46589142	-1382.76345844	-1382.78286250	-1383.30170180	-1383.04912620
6	-1383.46107427	-1382.75795986	-1382.80222934	-1383.31952986	-1383.08419939
8	-1383.40739168	-1382.70475107	-1382.76694134	-1383.27899150 ^a	-1383.00949903

^a1 つの虚数の振動モード ($30i \text{ cm}^{-1}$, B 対称) が残った.

表 5.2 Mn_1Bz_1^- の ADE および VDE (単位 eV) の汎関数依存性.

	BP86	PBE	PBE0	B3LYP	M06	exp.
ADE	0.59	0.48	0.09	0.09	-0.61	0.58 ± 0.07
VDE	0.69	0.58	0.54	0.54	0.48	0.76 ± 0.02

表 5.3 Mn_nBz_m^- の ADE, VDE の実験値と計算値.

Cluster	ADE		VDE	
	Expt. ^a	Calc. ^b	Expt. ^a	Calc. ^c
Mn_1Bz_1^-	0.58 ± 0.07	0.59 (1a → 1e)	0.76 ± 0.02 $3.47 \pm 0.03^{\text{d}}$	0.69 (1a → ${}^4\text{A}_2$), 1.22 (1a → ${}^6\text{A}_2$) 2.98 (1a → ${}^4\text{A}_1$)
Mn_1Bz_2^-	0.89 ± 0.08	0.64 (1i → 1l)	1.26 ± 0.02 $2.30 \pm 0.05^{\text{e}}$	1.11 (1j → ${}^4\text{A}$), 1.23 (1i → ${}^2\text{A}$), 1.34 (1j → ${}^2\text{A}$), 1.51 (1i → ${}^2\text{A}$) 2.27 (1i → ${}^2\text{A}$)
Mn_2Bz_2^-	0.85 ± 0.04		1.21 ± 0.02 $1.75 \pm 0.07, \sim 2.2^{\text{f}}$ $2.60 \pm 0.06^{\text{e}}$	1.10 (2g → ${}^5\text{A}$) 1.47 (2c → ${}^9\text{A}_g$), 1.51 (2c → ${}^9\text{A}_g$), 1.58 (2h → ${}^7\text{A}'$), 1.62 (2c → ${}^9\text{A}_u$), 1.64 (2g → ${}^7\text{A}$), 1.76 (2h → ${}^9\text{A}'$), 1.85 (2c → ${}^9\text{A}_u$), 2.01 (2g → ${}^7\text{A}$), 2.09 (2c → ${}^7\text{A}_u$) 2.72 (2g → ${}^7\text{A}$)
Mn_3Bz_3^-	0.90 ± 0.01		1.11 ± 0.01 1.75 ± 0.03	1.06 (3b → ${}^2\text{A}$), 1.25 (3f → ${}^8\text{A}$) 1.88 (3d → ${}^{10}\text{A}$)
Mn_4Bz_4^-	1.16 ± 0.10		2.13 ± 0.05	2.25 (4 → ${}^{15}\text{A}$)
Mn_5Bz_5^-	1.45 ± 0.08		2.13 ± 0.04	2.24 (5 → ${}^{18}\text{A}$)

^a 光電子スペクトルは、波長の長い脱離光を用いるほうが分解能が良くなるため、特に指定なき場合、532 nm の脱離光で測定したスペクトルによって決定した。

^b 括弧内に対応する負イオンと中性構造を記した。 $n \geq 2$ の ADE は計算しなかった。

^c 括弧内に対応する負イオンの構造と終状態の記号を記した。 $n \geq 3$ のとき VDE は最低の VDE のみ計算した。

^d 266 nm で測定した光電子スペクトルから決定した。

^e 355 nm で測定した光電子スペクトルから決定した。

^f ベンゼンの導入量を減らしたときの光電子スペクトル (図 5.3(b) の 200 μs を参照) から決定した。

表 5.4 $\text{Mn}_1\text{Bz}_1^{-/0}$ のスピン多重度ごとの対称性, 電子状態, 全エネルギー (E), 相対エネルギー (ΔE), 虚数の振動モード, $\langle S^2 \rangle$, VDE, および図 5.6 における幾何構造との対応.

$2S + 1$	symm./state	E (Hartree)	ΔE (eV)	imaginary freq.	$\langle S^2 \rangle$	VDE	structure
Mn_1Bz_1^- (anion)							
1	$C_{2v}^1A_2$	-1383.44532675	1.15	none	1.02	0.17	1c
3	$C_{2v}^3A_2$	-1383.46862514	0.52	none	3.26	0.16	1b
5	$C_{2v}^5A_2$	-1383.48767837	0.00	none	6.31	0.69	1a
7	C_2^7A	-1383.44251566	1.23	none	12.14	-0.22	1d
Mn_1Bz_1 (neutral)							
2	$C_{2v}^2B_1$	-1383.44186211	1.25	none	0.77		1g
4	$C_{6v}^4A_1$	-1383.46589142	0.59	none	3.91		1e
6	C_2^6A	-1383.46107427	0.72	none	8.91		1f
8	C_1^8A	-1383.40739168	2.18	none	15.76		1h

表 5.5 $\text{Mn}_1\text{Bz}_2^{-/0}$ のスピン多重度ごとの対称性, 電子状態, 全エネルギー (E), 相対エネルギー (ΔE), 虚数の振動モード, $\langle S^2 \rangle$, VDE, および図 5.6 における幾何構造との対応.

$2S+1$	symm./state	E (Hartree)	ΔE (eV)	imaginary freq.	$\langle S^2 \rangle$	VDE	structure
Mn_1Bz_2^- (anion)							
1	C_1^1A	-1615.86846979	0.00	none	0.00	1.23	1i
3	C_1^3A	-1615.85678531	0.32	none	2.15	1.11	1j
5	C_1^5A	-1615.81873383	1.35	none	6.10	0.32	1k
Mn_1Bz_2 (neutral)							
2	C_s^2A'	-1615.84493268	0.64	none	0.76		1l
4	C_1^4A	-1615.83296415	0.97	none	3.91		1m
6	C_1^6A	-1615.78964780	2.14	none	8.88		1n

表 5.6 Mn_2Bz_2^- の幾何構造, スピン多重度ごとの対称性, 電子状態, 全エネルギー (E), 相対エネルギー (ΔE), 虚数の振動モード, $\langle S^2 \rangle$, VDE, および図 5.7 における幾何構造との対応.

$2S+1$	symm./state	E (Hartree)	ΔE (eV)	imaginary freq.	$\langle S^2 \rangle$	VDE	structure
coaxial sandwich							
2	$D_{6h}^2 A_{2u}$	-2767.05557307	0.00	none	0.77	0.75	2a
4	$C_s^4 A''$	-2767.02319165	0.88	none	3.88	0.81	2b
6	$C_s^6 A'$	-2767.00490239	1.38	none	9.01	1.33	
8	$C_i^8 A_u$	-2767.01915573	0.99	none	16.26	1.47	2c
perpendicular sandwich							
2	$C_{2h}^2 B_g$	-2767.02665972	0.79	none	0.79	0.72	
4	$C_s^4 A''$	-2767.04116392	0.39	none	3.93	0.86	2d
6	$C_{2v}^6 A_2$	-2767.03270769	0.62	$30i \text{ cm}^{-1} (A_2)$	8.86	0.35	2e
8	$C_1^8 A$	-2767.02786784	0.75	none	16.01	0.80	2f
alternating sandwich							
2	$C_1^2 A$	-2766.99213452	1.73	none	3.76	0.64	
4	$C_1^4 A$	-2767.02121071	0.94	none	5.93	1.48	2i
6	$C_1^6 A$	-2767.03436193	0.58	none	8.92	1.10	2g
8	$C_s^8 A'$	-2767.02739251	0.77	none	16.12	1.58	2h

表 5.7 Mn_3Bz_3^- の幾何構造, スピン多重度ごとの対称性, 電子状態, 全エネルギー (E), 相対エネルギー (ΔE), 虚数の振動モード, $\langle S^2 \rangle$, VDE, および図 5.8 における幾何構造との対応.

$2S+1$	symm./state	E (Hartree)	ΔE (eV)	imaginary freq.	$\langle S^2 \rangle$	VDE	structure
rice-ball							
1	C_1^1A	-4150.62136589	0.00	none	0.00	1.48	3a
3	C_1^3A	-4150.59565404	0.70	none	2.18	1.06	3b
5	C_1^5A	-4150.57823391	1.17	10i cm^{-1} (A)	8.53	1.36	
7	C_1^7A	-4150.58898914	0.88	none	12.16	1.44	3c
9	C_1^9A	-4150.58841419	0.90	none	20.63	1.37	
11	$C_1^{11}A$	-4150.56326267	1.58	none	30.40	1.01	
alternating sandwich							
1	C_1^1A	-4150.54519222	2.07	none	3.90	2.01	
3	C_1^3A	-4150.55230581	1.88	none	5.13	1.44	3e
5	C_1^5A	-4150.54409952	2.10	none	7.18	1.20	
7	C_1^7A	-4150.52984254	2.49	none	12.23	1.13	
9	C_1^9A	-4150.55069917	1.92	none	20.40	1.25	3f
11	$C_1^{11}A$	-4150.55394089	1.83	none	30.57	1.88	3d
13	$C_1^{13}A$	-4150.50883573	3.06	none	42.49	1.29	

表 5.8 Mn_4Bz_4^- および Mn_5Bz_5^- の安定構造におけるスピン多重度, 対称性, 電子状態, 全エネルギー (E), 虚数の振動モード, $\langle S^2 \rangle$, VDE, および図 5.9 における幾何構造との対応.

$2S + 1$	symm./state	E (Hartree)	imaginary freq.	$\langle S^2 \rangle$	VDE	structure
Mn_4Bz_4^- (alternating sandwich)						
14	$C_1/{}^1A$	-5534.07709982	none	49.52	2.25	4
Mn_5Bz_5^- (alternating sandwich)						
17	$C_1/{}^1A$	-6917.59827709	none	72.96	2.24	5

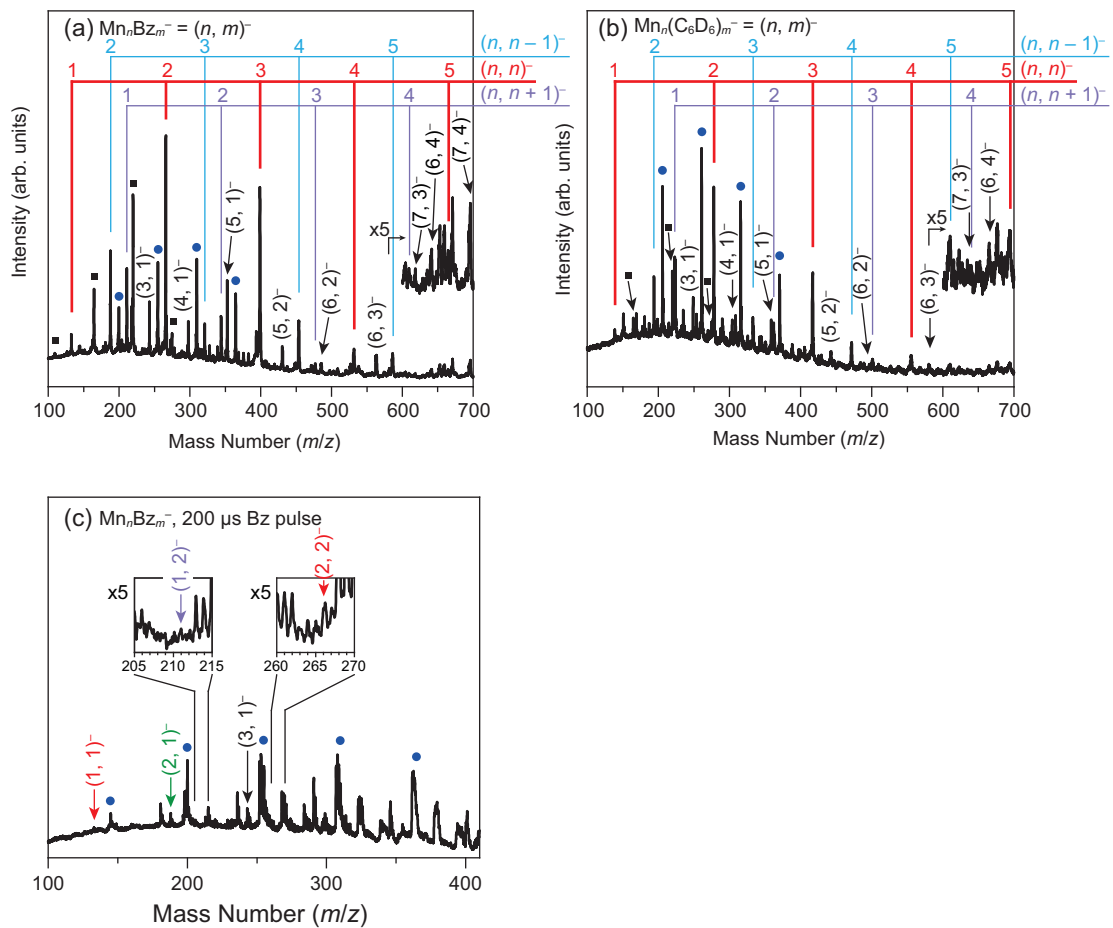


図 5.1 (a) $\text{Mn}_n \text{Bz}_m^-$, (b) $\text{Mn}_n (\text{C}_6\text{D}_6)_m^-$ の質量スペクトル. $(n, m)^- = (n, n-1)^-, (n, n)^-, (n, n+1)^-$ 組成の負イオンのほか, 主な $(n, m)^-$ ($m < n-2$) についてラベルで示した. 質量スペクトルには Mn_n^- および, $(n, m)^-$ で表現される組成ではないがマンガンとベンゼンを含むクラスター負イオンを, それぞれ■と●によって示した. (c) ベンゼンの導入量を少なくしたとき (ベンゼンの導入パルス幅を 200 μs に狭くしたとき) の $\text{Mn}_n \text{Bz}_m^-$ の質量スペクトル.

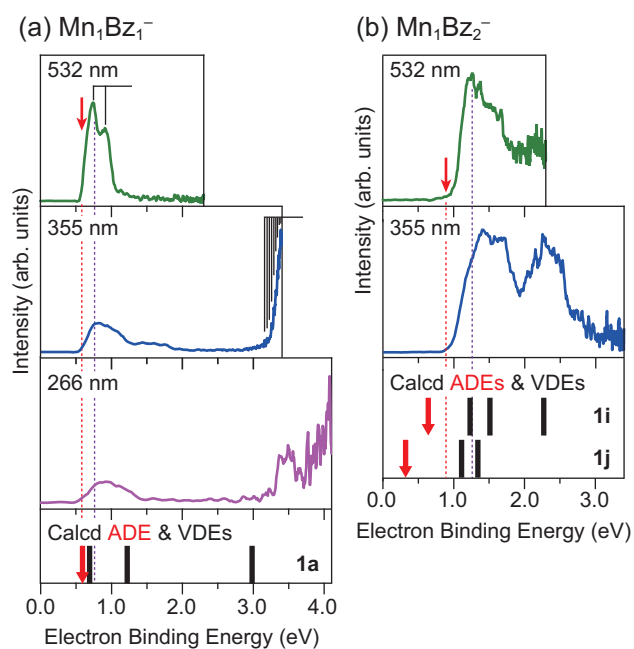


図 5.2 異なる波長の脱離光を用いて測定した (a) Mn_1Bz_1^- , (b) Mn_1Bz_2^- の光電子スペクトル。構造最適化で得られた構造 (図 5.2 の対応する構造を参照) の ADE と VDE の計算値を, スペクトルの下にそれぞれ縦の矢印 (赤) と棒 (黒) で示した。縦の点線は, スペクトルの立ち上がりまたはピークの中央を表す。観測された振動構造はくし型の直線で示した。

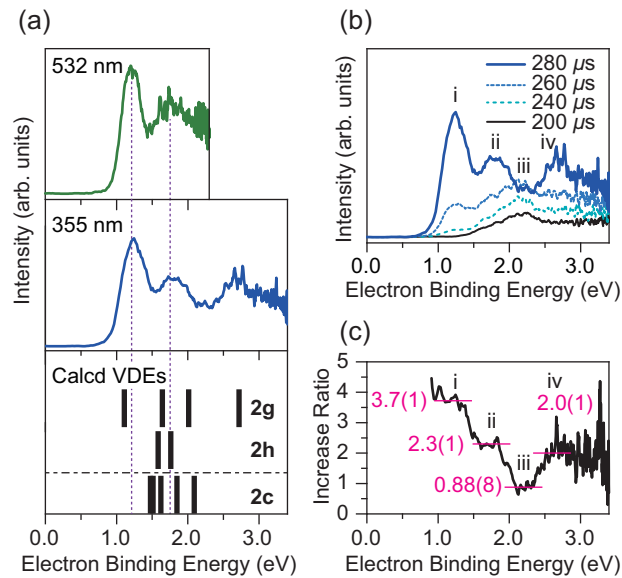


図 5.3 (a) 532 nm および 355 nm の脱離光を用いて測定した Mn_2Bz_2^- の光電子スペクトル。記号の意味は図 5.2 に準ずる。(b) ベンゼンの導入量を変化させて測定した Mn_2Bz_2^- の光電子スペクトル ($\lambda = 355 \text{ nm}$)。ベンゼンの量はパルスバルブに印加するパルス電圧の幅 (スペクトルの右上に表示) で制御した。それぞれのスペクトルはレーザーのショット数で規格化してある。(c) パルスバルブの幅を $260 \mu\text{s}$ および $280 \mu\text{s}$ としたときの光電子スペクトルのシグナル比 ($\lambda = 355 \text{ nm}$)。シグナル比を算出する前に、両方のスペクトルから $200 \mu\text{s}$ で測定したスペクトルをバックグラウンドとして差し引いた。図中の数字は (b) のそれぞれのピーク (i-iv) におけるシグナル比 (近傍 11 点平均) を示す (括弧の中の数字は下一桁の誤差)。電子遷移に由来するシグナルが現れない ADE よりも小さい束縛エネルギー領域についてはプロットを省略した。

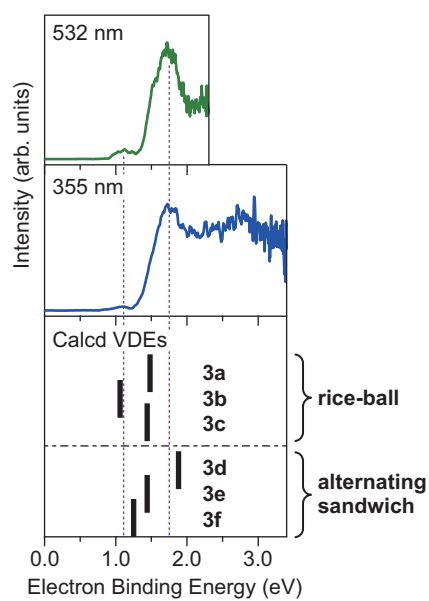


図 5.4 532 nm および 355 nm の脱離光を用いて測定した Mn_3Bz_3^- の光電子スペクトル。記号の意味は図 5.2 に準ずる。

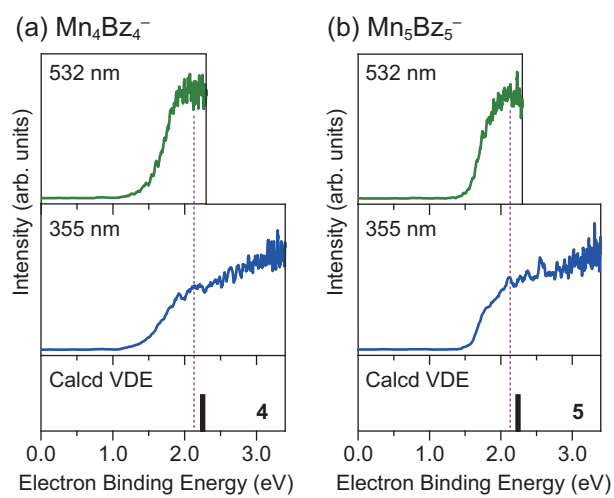


図 5.5 532 nm および 355 nm の脱離光を用いて測定した (a) Mn_4Bz_4^- , (b) Mn_5Bz_5^- の光電子スペクトル. 記号の意味は図 5.2 に準ずる.

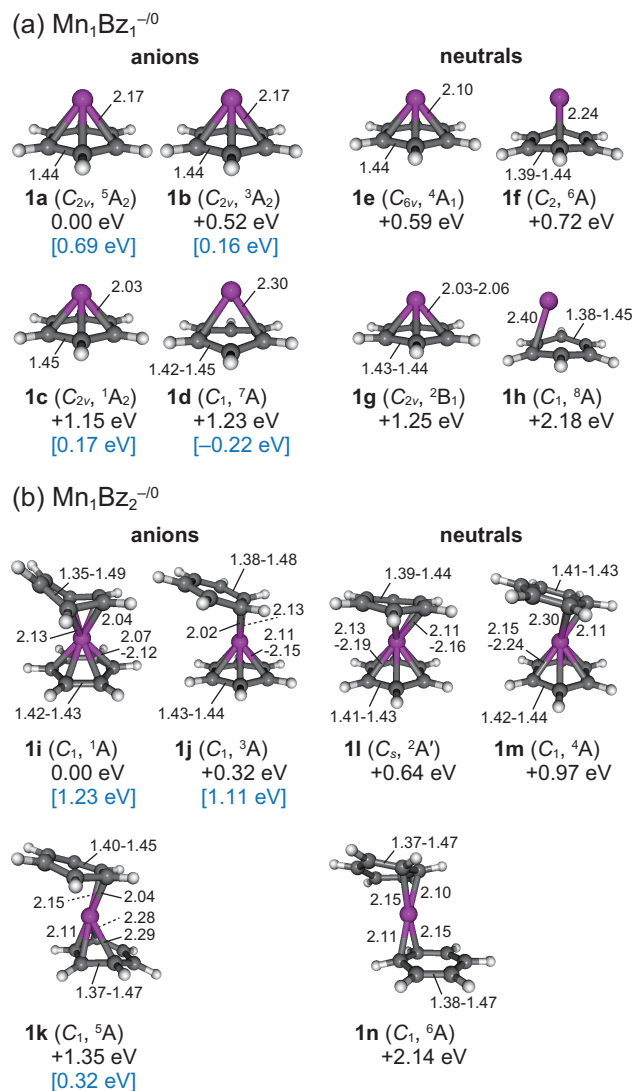


図 5.6 (a) $\text{Mn}_1\text{Bz}_1^{-/0}$ および (b) $\text{Mn}_1\text{Bz}_2^{-/0}$ の平衡構造と対称性，電子状態，相対エネルギー．VDE の計算値を角括弧中に示した．結合の長さの単位は Å である．なお，図中に示した C-C, C-H, Mn-C 結合は長さが全て 2.4 Å 未満であって，結合の強さに基づく表示ではない．

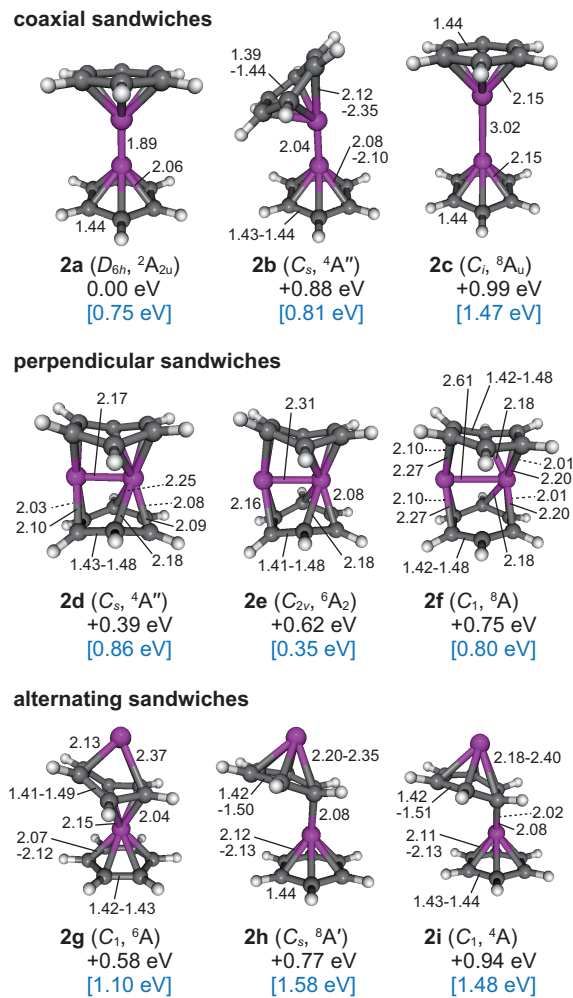


図 5.7 $Mn_2Bz_2^-$ の平衡構造と対称性，電子状態，相対エネルギー．図中の表示は図 5.6 に基づく．**2e** のみ，虚数 ($30i\text{ cm}^{-1}$) の振動モードを有する．

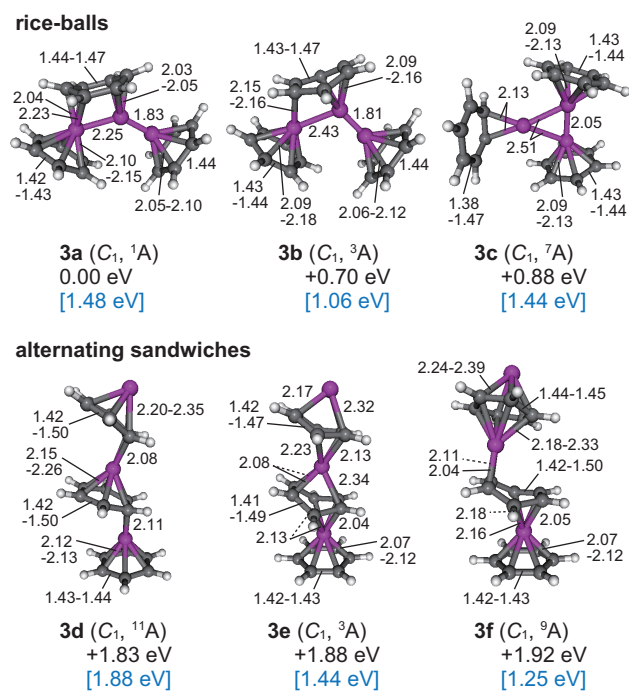


図 5.8 $Mn_3Bz_3^-$ の平衡構造と対称性，電子状態，相対エネルギー．図中の表示は図 5.6 に基づく．

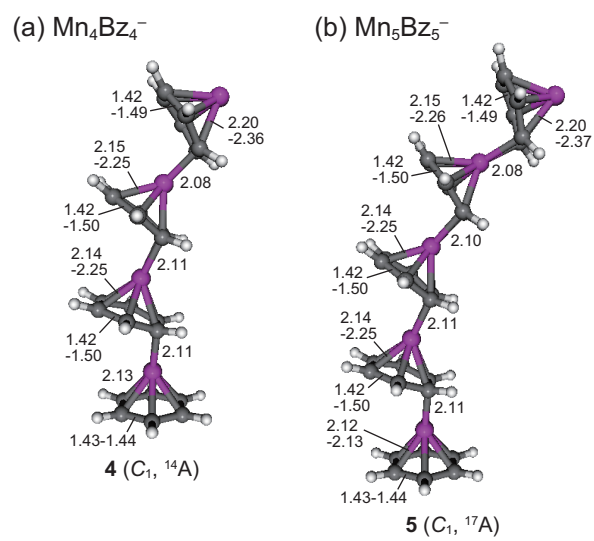


図 5.9 (a) Mn_4Bz_4^- , (b) Mn_5Bz_5^- の多層サンドイッチ型の平衡構造と対称性, 電子状態. 図中の表示は図 5.6 に基づく.

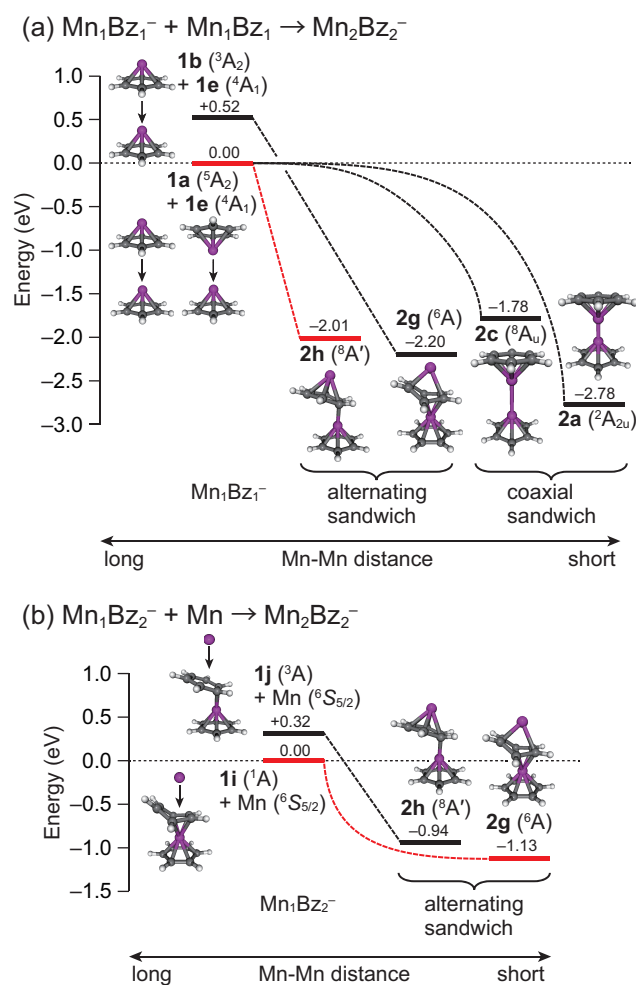


図 5.10 計算によって求めた (a) $\text{Mn}_1\text{Bz}_1^- + \text{Mn}_1\text{Bz}_1 \rightarrow \text{Mn}_2\text{Bz}_2^-$ ならびに (b) $\text{Mn}_1\text{Bz}_2^- + \text{Mn} \rightarrow \text{Mn}_2\text{Bz}_2^-$ の反応経路。エネルギーの単位はすべて eV である。各々の構造をつなぐ直線や曲線は模式的なものであり、ポテンシャルエネルギー曲面を正確に反映したものではない。本実験で実際に起こったと考えられる反応経路は赤色で示した。

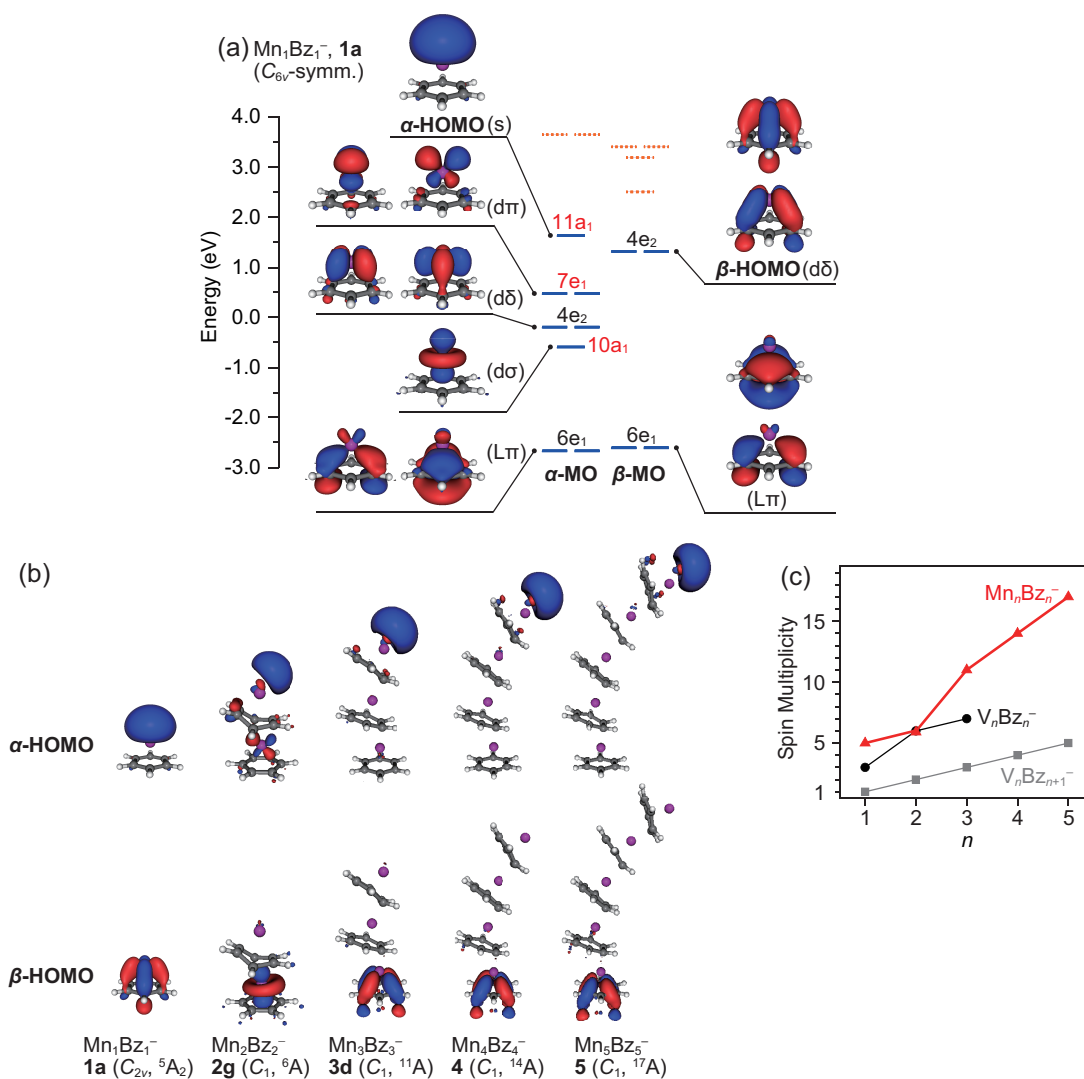


図 5.11 (a) 5 重項 Mn₁Bz₁⁻ (**1a**) のフロンティア軌道のエネルギー準位と等値曲面 ($\rho = 0.05$)。被占軌道は実線，空軌道は点線で表し，不対電子の軌道は赤字の記号で示した。(b) 主に生成した多層サンドイッチ構造の Mn_nBz_n⁻ ($n = 2-5$) の HOMO の等値曲面 ($\rho = 0.05$)。(c) 主に生成した多層サンドイッチ構造の Mn_nBz_n⁻ のスピン多重度。比較として，第 3・4 章で明らかにした V_nBz_m⁻ ($m = n, n + 1$) のスピン多重度を併せて示した。

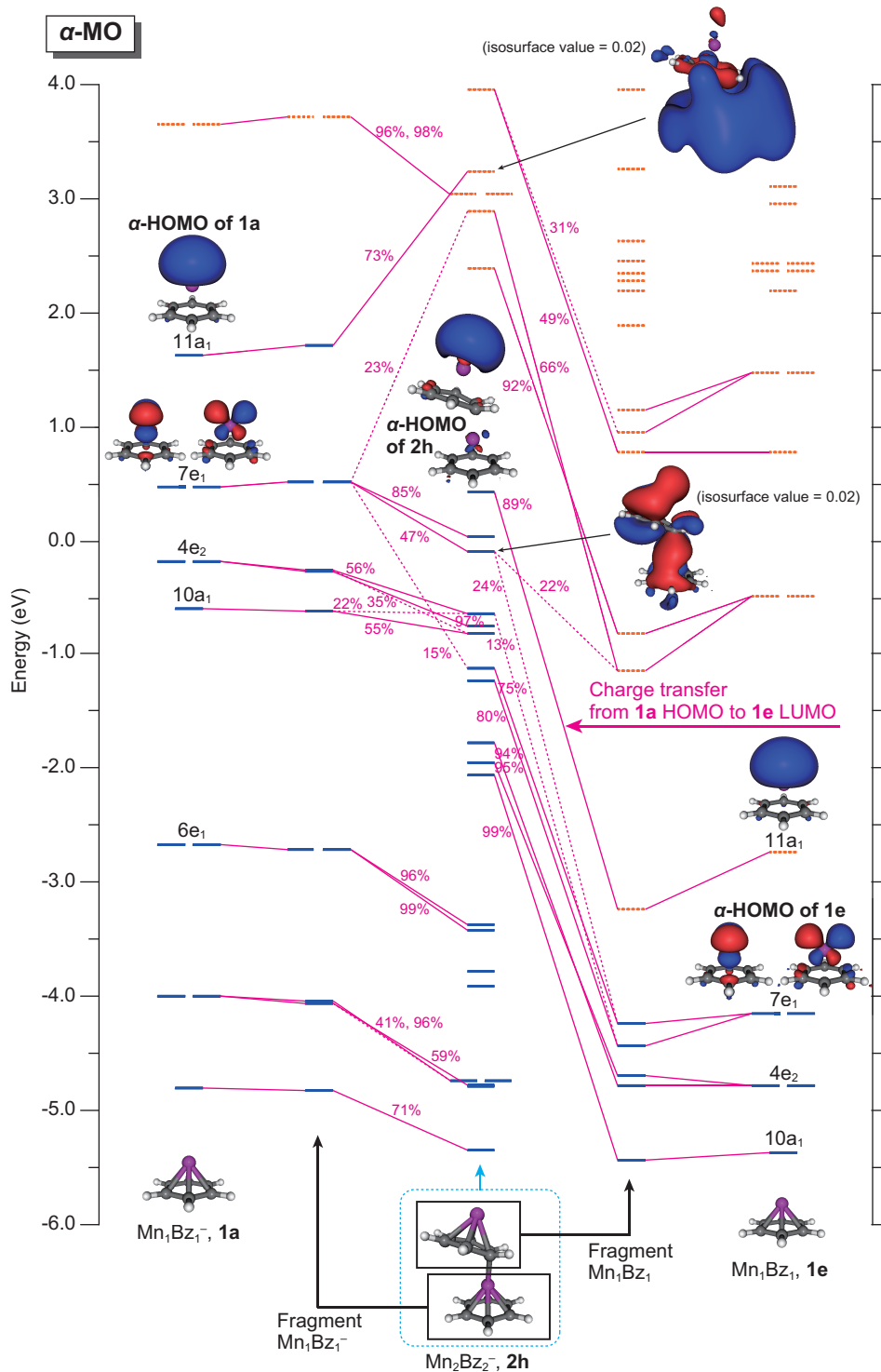


図 5.12 Mn_2Bz_2^- (**2h**) における Mn_1Bz_1^- , Mn_1Bz_1 の α -MO の相互作用. 被占軌道を実線, 空軌道を点線で示した. 寄与が最も大きい軌道同士は実線で, それ以外 (10% 以上の寄与) は点線で接続されている. 図中に Mn_1Bz_1^- , Mn_1Bz_1 の HOMO およびそれから形成される **2h** の軌道, さらに Mn_1Bz_1^- , Mn_1Bz_1 間で形成される結合性軌道の等値曲面図 (指定なき場合 $\rho = 0.05$) を表示した.

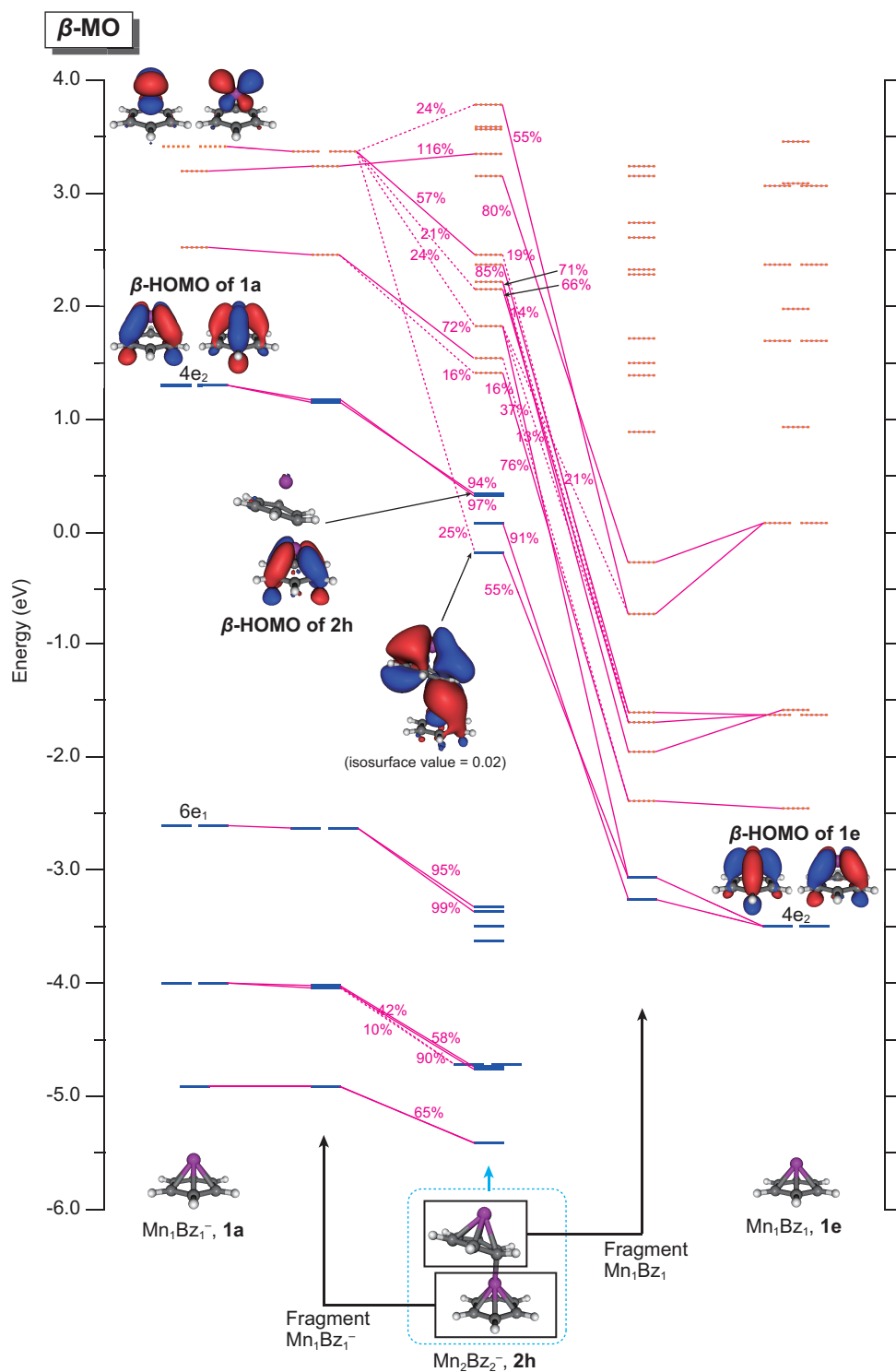


図 5.13 Mn_2Bz_2^- (**2h**) における Mn_1Bz_1^- , Mn_1Bz_1 の β -MO の相互作用. 被占軌道を実線, 空軌道を点線で示した. 寄与が最も大きい軌道同士は実線で, それ以外 (10% 以上の寄与) は点線で接続されている. 図中に Mn_1Bz_1^- , Mn_1Bz_1 の HOMO およびそれから形成される **2h** の軌道, さらに Mn_1Bz_1^- , Mn_1Bz_1 間で形成される結合性軌道の等値曲面図 (指定なき場合 $\rho = 0.05$) を表示した.

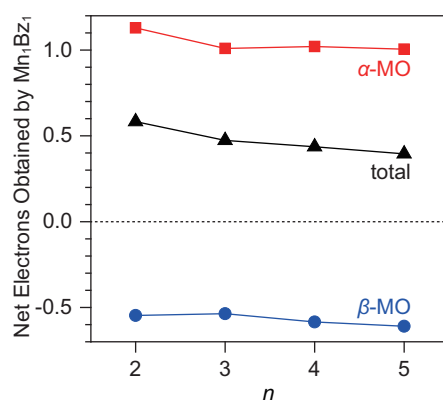


図 5.14 曲線状一次元多層サンドイッチクラスター Mn_nBz_n^- の電子軌道を $\text{Mn}_{n-1}\text{Bz}_{n-1}^-$ と Mn_1Bz_1 に分解した場合の拡張電荷分解解析によって得られた Mn_1Bz_1 への電荷移動量. なお, $n = 2$ の場合のみ主生成負イオンの構造は曲線状構造 (**2h**) ではなく **2g** であるが, Mn_1Bz_1 付加という共通性のため便宜上, **2h** における解析結果を示した.

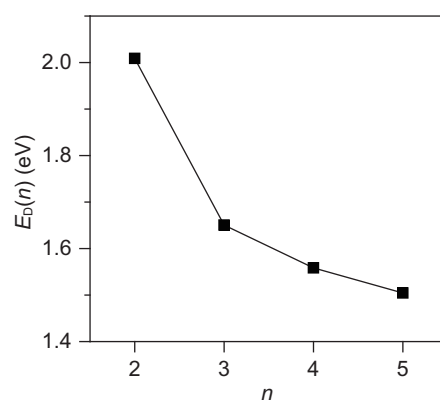


図 5.15 Mn_nBz_n^- (**1e**) の付加反応における Mn_nBz_n^- の生成エネルギー $E_D(n)$.
 なお, $E_D(n)$ は Mn_nBz_n^- および **1e** の全エネルギー (それぞれ $E(n)$, E_{1e}) を用いて $E_D(n) = E_{1e} - \{E(n) - E(n-1)\}$ となるように定義した量である. なお, $n = 2$ の場合のみ主生成負イオンの構造は曲線状構造 (**2h**) ではなく **2g** であるが, Mn_1Bz_1 付加という共通性のため便宜上, **2h** における解析結果を示した.

第6章 レーザー蒸発法を用いた新しい 多成分ナノクラスター気相合成 装置の開発と評価

要約

汎用性の高いレーザー蒸発法を基本とし、レーザー蒸発法が抱える合成量や耐久性における弱点の克服を目指して新たな多成分ナノクラスター気相合成装置を開発した。特にクラスター生成源の設計を詳細に検討し、質量スペクトルの測定によってクラスターの生成量やサイズ分布に及ぼす影響を評価した。反応槽を適切にデザインしキャリアガスとレーザー蒸発で生成した原子、クラスターとの衝突を促進することで、大きなクラスターの効率的な生成を可能とした。また、クラスター生成源に冷却機構を導入することで、クラスター生成源の安定性が向上することを確かめた。

6.1 序

第3章から第5章にかけては幾何異方性を有する遷移金属-ベンゼンクラスターに着目し、レーザー蒸発法と超音速自由噴流法の組み合わせによって負イオンを気相合成した。そして、負イオン光電子分光法とDFT計算の組み合わせによりクラスターの幾何構造や電子状態を明らかにすることで、クラスターの物性評価を行った。特に、多層サンドイッチ構造を有するバナジウム-ベンゼンクラスターとその負イオン ($V_nBz_m^{0/-}$; $m = n + 1, n, n - 1$) およびマンガン-ベンゼンクラスター負イオン ($Mn_nBz_n^-$) はサイズ加成的な強磁性を有することから、次世代の磁性材料やスピントロニクス材料への応用が期待されることを述べた。

一方で、優れた物性を有するナノクラスターを機能材料へ展開していくためには、まずナノクラスターを大量かつ安定的に合成し、非破壊的なサイズ分離技術によって理想的な単一組成を実現しなければならない。しかしながら、レーザー蒸発法による気相合成は前者の点で弱みを有している。すなわち、レーザー蒸発法では極めてわずかな量のナノクラスターしか得ることができない。その合成速度はナノクラスターの種類にも大きく依存するが、一般的には1時間あたり pmol オーダーである [1, 2]。そこで、溶媒や気体の影響を排除し、サイズ分離が容易な気相合成の利点を生かした新しいナノクラスターの気相合成法として、マグネトロンスパッタリング生成源を用いる方法が Haberland らによって開発された [3]。この方法では小さいサイズから大きいサイズまで様々なクラスターをレーザー蒸発法の百~千倍程度の高強度で生成することが可能であり、クラスターを表面堆積した系などを対象とした研究で広く用いられている [4]。

マグネトロンスパッタリング法は様々なサイズのクラスターを大量合成できる優れた方法であるが、一方で用いるターゲットは導電性のある金属か半導体でなければならない。レーザー蒸発法に比べてクラスターの生成が穏和な条件で起こるためクラスターの特徴である魔法数的な傾向が現れにくく、また全体におけるクラスターイオンの割合が少ないなどの弱点も存在する。さらに、フラーレン C_{60} や金属内包シリコンケージクラスター $M@Si_{16}$ ($M =$ 金属) といった機能性ナノクラスターがレーザー蒸発法を用いて発見されたことをかんがみれば、これまで30年余りにわたっ

て蓄積されてきた実験的知見や経験をそのまま活用できるレーザー蒸発法を基礎に、レーザー蒸発法が抱える生成量や安定性の問題を解決することには大きな意義を見出すことができる。

以上を踏まえ、本章ではレーザー蒸発法の特長である汎用性を活かしつつ、具体的には従来の10倍、100 Hzの高い繰り返し周波数で駆動する高強度レーザー、従来のロッド型にかわり耐久性、材料加工性で優れたディスク型ターゲットを用いた新たな多成分ナノクラスター気相合成装置の開発と、 Si_n^+ および MSi_n^+ の合成に基づく装置の評価を行う。また、同じくディスク型ターゲットを用いた先行研究 [5, 6] に対し本装置の特色として2枚のターゲットを用いることによる多成分ナノクラスター合成や、クラスター生成源の設計に基づくナノクラスターのサイズ制御の可能性を提示する。

6.2 実験装置の説明

図6.1に今回開発した多成分ナノクラスター気相合成装置の全体図を示す。この装置はレーザー蒸発法によるクラスター生成源、クラスターの搬送機構およびリフレクトロン飛行時間型質量分析器から構成されている。それぞれを構成する真空チェンバーとしてはICFキューブを基本としたチェンバーを用いることで、従来型装置に比べて拡張性やメンテナンス性を保持したまま実験装置の小型化を達成している。以下ではそれぞれの構成部分について詳細に述べる。

6.2.1 レーザー蒸発法によるクラスター生成源

今回、ICFキューブを基本とした真空チェンバーを用いるにあたって、真空チェンバー内に収まるようなレーザー蒸発法によるクラスター生成源を新たに製作した。クラスター生成源の断面図を図6.2に示す。この図は図6.1のクラスター生成源を紙面横方向から見たときの断面に相当する。

本装置のクラスター生成源は、三角柱のような形をした反応槽、キャリアガス導入のピエゾバルブ、2組のディスク型ターゲットとディスクホルダー、ならびに取り

外し可能な反応槽内部部品から構成されており、ターゲット以外はすべて SUS304 が用いられている。図 6.2 には表示していないが、クラスター生成源は水冷によって全体を冷却することができる。詳しくは §6.3.3 で述べる。2 枚のターゲットは主軸が水平方向から 20° だけ傾いており、向かい合う形で反応槽に取り付けられている。それぞれのターゲットには下面から 100 Hz 駆動の Nd³⁺:YAG レーザー (Innolas laser GmbH, DPSS5) の第 2 高調波 (532 nm) が照射されることで、試料から発するブルームが交差することが期待される。このようなブルームの交わりを考慮したクラスター生成源は、金属-シリコンクラスターをはじめとする多成分ナノクラスターの合成において効果的手法であることが小安らによって報告されている [7]。また、キャリアガス分子と生成したクラスターの衝突回数を増やすことで内部温度の冷却ならびに大きなクラスターの生成を促進するため、従来のクラスター生成源のようなブルームがキャリアガスの経路に飛び出る方式でなく、反応槽内の空間においてキャリアガスと混合されるように設計した。

以下ではクラスター生成源の各構成について詳述する。まず、レーザーの周波数と同じ 100 Hz でキャリアガスを導入するためにピエゾ素子 (ピーアイ・ジャパン, P-286.23) を用いたパルスバルブを用いた。ピエゾ素子に印加するパルス電圧は -300 V ~ -600 V, パルス幅は 80 ~ 130 μ s で、直流高圧電源 (浜松ホトニクス, HTV C752) とパルサー (Directed Energy, Inc., GRX 3K-H) を組み合わせて生成した。ピエゾバルブとレーザーの動作を同期させるため、動作タイミングをディレイジェネレーター (Stanford Research Systems, Inc., DG535 および DG645) によって規定した (これは以下で説明する飛行時間型質量分析器でも同様である)。ピエゾバルブの出口径は 0.5 mm ϕ と 2.0 mm ϕ の 2 種類を用いた。ピエゾバルブから導入されたキャリアガスは直下の T 字管によって流れが分割され、それぞれのターゲットのレーザー照射部分に向かってキャリアガスが噴出するようになっている。

ターゲットはロッド型ではなくディスク型ターゲットを用いた。ディスク型ターゲットはロッド型に比べてレーザー照射面の表面積が大きいいため、長時間のレーザー蒸発を行ってもターゲット表面の粗れが起これにくく、合成の安定性が向上するほか、ディスク形状の試料は入手が容易であるという利点がある。例えば、ロッドの

形状に加工することが困難な脆い金属、イオン結晶や、様々な混合試料（合金など）を試すことが可能になる。ディスクホルダーには直径2インチのターゲット（最大厚さ7 mm）を装着した。このターゲットの寸法はマグネトロンスパッタリング生成源（例えば Angstrom Sciences, ONYX-2"）との互換性を考慮して決定した。なお、寸法の近い直径 50 mm のターゲットも装着可能である。

ディスクホルダーにはステッピングモーター（オリエンタルモーター, RK545BA）の回転を3つの歯車を介して伝えることで、自転および公転運動を描くように回転させる機構を導入した。この機構は先行研究 [8] を参考に酒井氏 [9] が開発したものである。ディスクをこのように運動させることで、レーザーをディスク表面に対して均一に照射することができる。また、ディスクホルダーが回転する際に反応槽の壁面との間に隙間や余計な摩擦が生じないように、ディスクホルダー側の接触面にはテフロンを接着し、ディスクホルダーやステッピングモーターの重みを利用して反応槽へ密着させるようにした。

反応槽内部部品は直径 44.8 mm、高さ 56.5 mm の円柱を削り出して製作した部品であり、図 6.2 では緑色で示した。反応槽内部部品の挿入によって反応槽下部の空間を狭めることで、クラスター生成および冷却を一層促進するとともに、必要なキャリアガスの量を少なくすることを目的としている。反応槽内部部品は図中に示したもののほか数種類製作し（図 6.3 に製作した反応槽内部部品とそれを挿入した際の反応槽内の容積を示す。なお、図 6.2 における反応槽内部部品は図 6.3(c) に該当する）、反応槽内部部品の形状がクラスターの生成量やサイズ分布に与える影響について調べた。

なお、100 Hz という高周波数でキャリアガスを導入するため、クラスター生成源の真空チェンバーには大容量の真空ポンプが必要となる。本装置では、クラスター生成チェンバーに 2300 L/s の排気量を有する磁気浮上式ターボ分子ポンプ（島津製作所, FT-2300W）を接続することで十分な真空度を目指すこととした。なお、ターボ分子ポンプのバックアップとしてドライ真空ポンプ（檜山工業, NeoDry シリーズ）を用いた。当初1台ずつで運用していたが、キャリアガスの導入によって生成チェンバーの真空度が 10^{-3} Torr 台にまで悪化することが問題となったため、キャリ

アガスの導入量をさらに増やせるようにそれぞれ1台ずつを増設した。これによって、クラスター生成チェンバーの真空度は常時 10^{-4} Torr 以下が達成された。

6.2.2 クラスターの搬送機構とリフレクトロン飛行時間型質量分析器

クラスター生成源において生成したクラスターは直径 10 mm のスキマーを通して八重極イオンガイド (octapole ion guide; OPIG) へと導入される。OPIG は直径 3 mm, 長さ 85 mm の 8 本の電極で構成されており, 4 本 1 組で異なる位相の高周波 (約 600 kHz, 振幅 +80 V ~ -80 V, オフセット +3 ~ +5 V) を直流電源 (菊水, PMC18-5A) および酒井氏が製作した高周波発振回路 [9] によって印加した。OPIG を通過するクラスターは出口直後で発散しやすいという性質があるため, クラスターの発散を抑えるため OPIG 出口にイオンレンズを設置した。飛行管中を移動するクラスターイオンと違って並進速度は大きくないため, 直流電源 (高砂, LX018-2A) によってこのイオンレンズに +0 ~ +10 V の電圧を印加した。

本装置では四重極ディフレクターが横に 2 つ並んで設置されており, 図 6.1(a) における右の四重極ディフレクターは OPIG を通過したクラスターのうち正イオンのみを飛行時間型質量分析器の加速電極へ運ぶためのものである。また, 上述の場合とは逆符号の電圧を印加すると左のディフレクターへイオンを進入させることができ, さらに下向きに偏向させることで基板表面や液体へクラスターイオンを堆積することが可能な設計となっている [9]。本章における実験では左のディフレクターは使用せず, 右のディフレクターにおける隣り合う電極の電位差が約 300 V 程度になるように, 各々の電極に直流電源 (高砂, TMK1.0-50 および菊水, PMC500-0.1A) を用いて印加した。

リフレクトロン飛行時間型質量分析器は加速電極, イオンレンズ, ディフレクター, リフレクトロンおよび検出器から構成される。加速電極は Wiley-McLaren 型 [10] の 4 枚構成で, テルアビブ大学 (イスラエル) の Even 教授らの協力のもと長岡博士が開発した小型の加速電極 [11] を使用した。4 枚の電極はそれぞれリペラー, エクストラクター 1, エクストラクター 2 および接地電極として機能する。そのうちリペラーとエクストラクター 1 の両電極には独立した高圧直流電源 (Spellman, MPS5P10/24-R)

とパルサー (BEHLKE GHTS) の組み合わせによってそれぞれ -4.00 kV, -3.60 kV のパルス電圧を同時に印加した。エクストラクター 2 は本研究では接地したが、直流電圧を印加することでイオンレンズのような機能をもたせることを想定している。加速電極の後ろには小型チェンバーに形状が最適化されたイオンレンズとディフレクターがあり、それぞれ直流電源 (Stanford Research Systems, Inc., PS350 および菊水, PMC500-0.1A) を用いて電圧を印加した。リフレクトロンは飛行時間型質量分析において個々のクラスターイオンのもつエネルギーの違いを検出位置で収束させることができるため、質量スペクトルの質量分解能向上において有用である。本装置では 26 枚の電極で構成されたデュアルステージリフレクトロン (トヤマ) を使用し、電圧は加速電極と同様 Spellman 社の MPS5P10/24-R を用いて印加した。クラスターイオンの検出には ICF70 フランジにマウントされた MCP アセンブリー (浜松ホトニクス) を用いた。MCP には高圧直流電源 (浜松ホトニクス, C3350 または Spellman, MPS5P10/24-R) を用いて電圧を印加し、出力信号はプリアンプ (Ortec Model 9301) によって増幅後、オシロスコープ (LeCroy WaveRunner 64Xi-A) によって観測および記録を行った。

飛行時間型質量分析器における加速電極、リフレクトロンチェンバーおよび検出器間は ICF70 ニップルによって接続されている。加速電極から検出器までの飛行距離は約 2 m を確保した。なお、本装置において OPIG, 四重極ディフレクターおよび加速電極は一つの ICF キューブチェンバーに収められている。このチェンバーは 2 組のターボ分子ポンプ (島津製作所, PT-500, 排気量 500 L/s) およびスクロールポンプ (アネスト岩田, ISP-250B) によって排気した。また、加速電極-リフレクトロン間の飛行管の中央部分とリフレクトロンチェンバーをそれぞれターボ分子ポンプ (島津製作所, PT-300, 排気量 300 L/s) およびスクロールポンプ (アネスト岩田, ISP-250B) によって排気した。こうすることで、リフレクトロンチェンバーの真空度はキャリアガス導入時でも 10^{-8} Torr 台となった。この値は、検出器の動作に支障をきたさないためには十分な真空度である。

6.3 実験装置の評価

6.3.1 Si_n^+ の合成条件の最適化

今回開発した多成分ナノクラスター気相合成装置におけるクラスター生成源の初期の動作確認と性能評価は酒井氏によって報告されている [9]。実験装置の構成や実験条件は一部本章と異なるが、その報告によれば、金およびシリコンディスクをターゲットに用いることでそれぞれの単成分クラスターイオン、 Au_n^- 負イオンおよび Si_n^+ 正イオンが気相合成されたことが質量スペクトルから確かめられた。ただし、 Au_n^- では 13 量体までが確認されたものの、 Si_n^+ では原子イオン (Si^+) が大半を占め大きなクラスターはほとんど生成しなかった。その理由として、 Si_n^+ の形成ではシリコンの原子やクラスターとキャリアガスとの衝突が必要不可欠であるが、反応槽内の空間が大きいためにキャリアガスが希薄になり、その衝突が抑制されたためと述べている。さらに、質量スペクトルの分解能が低いこと ($m/\Delta m = 20\sim 30$ 程度) が多成分ナノクラスターの合成へと展開する際において問題となることを指摘している。

そこで本研究では実験装置を多成分ナノクラスターを対象に展開する前に、まず装置の構成や生成条件の最適化によって、従来型の装置で観測できていた大きいサイズの Si_n^+ を生成することを目指した。そのためには具体的に、先述のとおり反応槽内の容積を小さくすることが肝要と考え、反応槽内部部品を図 6.3(a) から (b) へ変更した。(a) と比較して、レーザーおよびターゲットの面方向と 90° 異なる面の溝を急峻にすることで、反応槽内の容積を 4 割弱にまで縮小した。また、当初用いていなかったピエゾバルブ直下の T 字管はこのとき設置し、ターゲットのレーザー照射部分から生じるプルームに直接キャリアガスが当たるようにした。さらに、分解能の向上をはかるためリフレクトロンを導入した。

図 6.4 は以上のような構成の変更を経たのちに Si_n^+ の質量スペクトルを測定し、その (a) ピエゾパルスーレーザーパルス間ディレイ依存性、(b) レーザーパルスー加速パルス間ディレイ依存性を調べたものである。ここでいうディレイは、ディレイジェネレーターで規定したパルスの立ち上がりのタイミングを基準としている。ま

た、このとき用いたターゲットはシリコンディスク（フルウチ化学，50 mm ϕ ，厚さ 3 mm，純度 99.999%）である。この結果から，生成した Si_n^+ は比較的大きなサイズが得られ， $n = 6$ を中心に分布していることが確認された。また，(a)，(b) からレーザーパルスを基準としてそれぞれピエゾパルスの動作を 550 μs 速く，加速パルスの電圧印加を 1150 μs 遅くなるようにタイミングをずらすことで質量スペクトルの強度が最適化される一方で，タイミングを最適値から 100 μs 単位でずらしても質量スペクトルの強度はそれほど大きく変化せず，分布に至ってはほとんど一定のままであることがわかった。この特徴は，数十 μs のタイミングの違いで質量スペクトルの強度や分布が大きく変化する従来のクラスター生成源とは対照的である。また，質量スペクトルから分解能は $m/\Delta m \sim 80$ まで向上したが，想定していた数百～1000 程度にまでは至らなかった。これは質量スペクトルの強度が弱いことによる S/N 比の低下や，リフレクトロンの電極の角度や印加電圧の最適化が不十分なためと考えられる。

Si_n^+ の生成量を増やし，生成サイズを大きくするためにはキャリアガスの導入量を増やす必要があるが，図 6.4 の測定においてすでに生成チェンバーの真空度が 1×10^{-3} Torr をはるかに上回っており，排気能力の増強が必要不可欠となった。そこで，ピエゾバルブの出口径を 0.5 mm ϕ から 2.0 mm ϕ に拡張し一度に導入されるキャリアガスの量を増やす際に，生成チェンバーにターボ分子ポンプ (FT-2300W) をもう 1 台増設して真空度の悪化を抑制することとした。

その結果， Si_n^+ の質量スペクトルは図 6.5(a) のように，全体的に強度が大きくなり $n = 11$ までのクラスターが観測できるようになったが，それでも期待に反し図 6.4 の結果と比較してその改善はごくわずかにとどまった。そこでキャリアガスの流れを考えたところ， Si_n^+ の合成ではターゲットを 1 枚しか使用しないので，T 字管で分割されたガスのうち半分はブルームと相互作用せず無駄にしてしまう。そこで T 字管の出口の片側を六角ボルト挿入によって封止して，キャリアガスの全量をブルームへと直入させたところ，図 6.4(b) の質量スペクトルを得た。(a) と (b) の縦軸のスケールは共通である。したがって (a) との比較から，クラスターの生成量は最も多い Si_6^+ の場合で 5 倍になり，(a) では確認されなかった最大で Si_{15}^+ 程度の大きな

クラスターが明瞭になるといった大きな改善がみられた。このことは、新しいクラスター生成源の構造においてもキャリアガスとプルームの衝突回数を増やすことが Si_n^+ の生成において重要であることを示している。

一方で、 Si_{30}^+ やそれ以上のサイズのクラスターも生成可能な従来のクラスター生成源と比較すると、6.4(b)の最大 $n = 15$ はなおも十分な性能とはいえない。とくに、本研究で着目する多成分ナノクラスターの一つ、 M@Si_{16} のイオンの合成を考えると、 Si_{16}^+ やそれ以上のサイズが主生成物となるような実験条件を確立する必要がある。そのため、以下では反応槽内部部品の形状を再び見直し、クラスターとキャリアガスとのさらなる凝集環境を反応槽内で実現することで、さらに大きなサイズの Si_n^+ や複合金属ターゲットを用いた MSi_n^+ ($\text{M} = \text{Ti}, \text{Ta}$) の合成を目指した。

6.3.2 反応槽内部部品の改良と MSi_n^+ の合成

§6.3.1 ではピエゾバルブから噴出するキャリアガスをプルームに直入し、原子やクラスターと効率的な衝突を引き起こすことが Si_n^+ の生成において重要であることを示した。そこで、反応槽内部部品を図 6.3(b) から (c) へと変更した。(c) を用いてレーザーの光路ならびにクラスターの通路以外の隙間をすべて埋めることで、生成槽内の容積を (b) のさらに 2/3 程度にまで削減した。このようにして、キャリアガスの密度を高めるとともに、クラスターをキャリアガスとともに狭い通路へと進入させることで、さらなるクラスターの巨大化を促進した。ここでは特に、 MSi_{16}^+ をはじめとする多成分ナノクラスターの合成へと展開する第一段階として、シリコンにチタンまたはタンタルを含んだ複合金属ターゲット（レアメタリック、金属粉混合ホットプレスターゲット、2"φ、厚さ 5 mm）を用いた多成分ナノクラスターの合成を試みた。

図 6.6(a) にシリコンとチタンからなる混合ターゲットを用いた場合の正イオンの質量スペクトルを示す。比較として図中に図 6.5(b) の質量スペクトル（図 6.3(b) の反応槽内部部品を用いた場合）を重ねて表示してある。質量スペクトルの分布に注目すると、反応槽内部部品を図 6.3(c) に変更して測定したスペクトルではクラスターの生成分布が明らかに高質量側へと移動したことがわかる。また、質量数がおおよ

そ 350 までの軽いクラスターでは主に Si_n^+ の生成が確認されたのに対して、それ以上の質量数では Si_n^+ の存在は徐々に不明瞭になり、そのかわりにチタン原子を 1 個含んだ TiSi_n^+ が優勢になることがわかった。このような傾向は従来のクラスター生成源を用いて合成した TiSi_n^+ においても共通してみられ (図 6.6(b)) [12], ここではシリコンクラスターは原子数が増加するにつれて、単成分のクラスターでいるよりもチタン原子を包み込むことにより幾何構造的、電子構造的に大きな安定化を得るためであると解釈されている。特に図 6.6(b) とは魔法数クラスターである TiSi_{16}^+ ($m/z = 496$) 近傍の分布が良く一致することから、新しいクラスター生成源を用いた場合でも反応槽の適切な設計により、 TiSi_{16}^+ をはじめとする TiSi_n^+ クラスターが生成可能であることを実証した。

次に、シリコンとタンタルからなる混合ターゲットを用いた場合の正イオンの質量スペクトルを図 6.6(c) に示す。実験条件は最適化の結果、図 6.6(a) の測定時とは若干異なる。従来のクラスター生成源を用いた実験では図 6.6(d) のように TaSi_{16}^+ ($m/z = 629$) が魔法数として観測されており [12], 新しいクラスター生成源でもその魔法数が再現された。さらに、加速パルスのタイミングを図 6.6(c) の測定時から遅くしたところ、 TaSi_{16}^+ のピークは不明瞭となったが、質量数 2000 前後に広がったバンドが観測された。このスペクトルからどのような組成のクラスター正イオンが形成したのかを決定することは困難であるものの、加速パルスのタイミングを遅らせることで、反応槽内で長時間キャリアガスと衝突を繰り返して大きくなったクラスターの正イオンが観測された可能性があり、新しいクラスター生成源では反応槽内の滞在時間によって生成されるクラスターの大きさを制御可能なことが示唆される結果と捉えることができる。

なお、図 6.6(a) において図 6.5(b) の質量スペクトルとの比較では、クラスターのサイズ分布は先述したように改善されたものの、生成量を逆に損ねる結果となった。新しい反応槽内部部品を用いたことで反応槽内上部に対し下部が細管であるためにキャリアガスのコンダクタンスが悪くなり、クラスターが反応槽内の壁面に付着して失われてしまった、もしくはキャリアガスが反応槽内で対流することで、クラスターが時間的・空間的の広がりをもって反応槽内を通過するため、時間や位置に敏感な

飛行時間型質量分析において一部のクラスターイオンしか観測できなかったといった可能性が考えられる。質量スペクトルの強度を改善するためには、前者において反応槽内部部品をコンダクタンスの観点で見直すことが重要であると考えられる一方、後者に関してはイオントラップ等を用いて時間的ならびに空間的広がりを抑えることが有効であると思われる。

6.3.3 クラスタ生成源への冷却機構の搭載と評価

今回、多成分ナノクラスター気相合成装置を新たに開発した理由の一つにレーザー蒸発法によるナノクラスターの安定的合成が挙げられる。§6.2.1で述べたように、ディスク型ターゲットの使用ならびに独自のターゲット回転機構によってターゲットの耐久性は向上した。しかし一方で、クラスターの合成を連続して行うと数時間でターゲットの回転機構が停止してしまうという問題が度々発生した。この原因として、ターゲットのレーザー蒸発に伴い生じる金属のかす（デブリという）が反応槽とディスクホルダーの接触面に侵入したり、高い繰り返し周波数でのレーザー照射やステッピングモーターの駆動によってもたらされる熱がターゲットやディスクホルダーに蓄積されたりすることによって接触面の摩擦が増えるためであると推定した。特に従来のクラスター生成源と比較して後者の影響が大きいと判断し、クラスター生成源に冷却機構を搭載することによってこの問題の解決にとりかかった。

図 6.7(a) はクラスター生成源の冷却機構を表す模式図である。反応槽の内部に冷却水の流路を新たに設けた。千鳥配置に基づく流路は反応槽内の冷却水の体積がなるべく大きくなるように考案したものであり、先に側面にこのような形の溝を掘ってから蓋を溶接することによって形成した。図 6.7(b) はチェンバーの外側から見た水冷管の写真である。本装置からクラスター生成源を取り出す際には上面のフランジを取り外す必要があるが、フランジと冷却管の接続に Swagelok 社の Ultra-Torr を用いることで、冷却管を生成源に取り付けたままフランジを外せるように工夫した。

クラスター生成源に冷却機構を搭載し、冷却管を通じて 15 °C の水を供給したところ、数時間クラスターの合成をし続けてもターゲットの回転機構の停止は起こらなくなった。これは予想のとおり、クラスター生成源の冷却によって反応槽とディス

クホルダー間の摩擦係数が小さくなり、回転機構のステッピングモーターへの負荷が減少したためであると考えられる。一方で、冷却の有無は質量スペクトルの強度や分布には全く影響をもたらさなかった。これは、水冷程度の冷却ではクラスターの内部温度はほとんど変化しなかったことを意味する。一般的にクラスターの冷却には高圧のキャリアガスのほか液体窒素による生成源の冷却が有効であることが知られている。本装置でも既に述べた反応槽の適切な設計に加え、低融点冷媒を用いた冷却は大きなクラスターを効率的に生成するための有効な手立てとなる可能性がある。

6.3.4 2枚のターゲットを用いた多成分ナノクラスター合成の評価

§6.3.2では複合金属ターゲットを用いた MSi_n^+ の合成を述べた。一方で多成分ナノクラスターの合成は、2台のレーザーを用意して2枚のターゲットに対するレーザー蒸発を独立に行い（2重レーザー蒸発）、クラスター生成過程においてそれぞれの成分を混合することによっても可能である。この方法の利点は、高価な複合金属ターゲットを使う必要がないことと、レーザーの強度やタイミングといった実験条件によって多成分ナノクラスターの組成を制御できる点にある。新たに開発した多成分ナノクラスター気相合成装置も2重レーザー蒸発による多成分ナノクラスター合成を見据えて設計されている。

図6.8は、タンタル（フルウチ化学，50 mm ϕ ，厚さ3 mm，純度99.99%）とシリコン（フルウチ化学，50 mm ϕ ，厚さ3 mm，純度99.999%）の2枚のターゲットを用い、本装置の2重レーザー蒸発法によって合成したクラスター正イオンの質量スペクトルである。このスペクトルはリフレクトロンを含まない装置構成で測定したため、ピークの強度や質量分解能が本章で示した他のスペクトルと異なる。 Si_n^+ や Ta^+ が帰属できることから、それぞれのターゲットは確かにレーザー蒸発されているにもかかわらず、その複合クラスターは $TaSi^+$ のピークがわずかに判別できる以外、生成の明瞭な証拠は見出せなかった。もっとも質量数が200~300付近では全体的にスペクトルの基線が浮いているように見えるため、 $TaSi_n^+$ が Si_n^+ のピークの肩に埋もれてしまっている可能性も否定できないが、それにしても複合金属ターゲット

トを用いた場合に比べて TaSi_n^+ の生成がごくわずかであることは明らかである。

本装置の2重レーザー蒸発法を用いたナノクラスター合成で多成分ナノクラスターがほとんど得られなかった理由としては、レーザー蒸発で生じる2つのプルームの交差点においてクラスターの生成・成長が促進されなかったためと考えられる。当初はピエゾバルブから導入されたキャリアガスが真下へ直進し、プルームの交差点において試料の原子やクラスターと衝突を引き起こすことでクラスターの生成を期待したものの、 Si_n^+ の大きなクラスターの形成が困難であったことから、プルームの密度が最も大きいターゲットのレーザー照射地点に対して重点的にキャリアガスを送り込むように方針転換し、T字管をピエゾバルブ直下に設置した。その結果、単一のターゲットの原子から構成されるクラスターの生成は促進されたが、一方でプルームの交差点ではキャリアガスは回り込まなければ到達できないために密度が小さくなり、またレーザー照射地点において成長したクラスターはキャリアガスによってすでに冷却が進んでいることから、異種ターゲットから生じる原子のクラスターへの取り込みが起こりにくくなっている可能性がある。

以上は従来のクラスター生成源に比べて2つのターゲットが離れていることと関連している。したがって、本装置において今後2重レーザー蒸発法を多成分ナノクラスターへ展開するためにはターゲットの間隔を短くする、レーザーの強度を大きくすることでプルームの重なりを広くすること、の2点を提案する。また、プルームやキャリアガスの流れは実験的な可視化の難しい対象であるため、コンピューターを用いた数値流体力学 (computational fluid dynamics; CFD) による解析もまた問題の解決にあたって有用な手段であると考えている。

6.4 結論

本章ではレーザー蒸発法の特長である汎用性を活かした新たな多成分ナノクラスター気相合成装置の開発を通して、レーザー蒸発法が抱える合成量、耐久性、材料加工性における問題に取り組んだ。特に、クラスター生成源の設計を詳細に検討し、質量スペクトルの測定によってクラスターの生成量やサイズ分布に及ぼす影響を調べた。また、クラスター生成源の冷却機構の開発を行い、クラスター生成源の安定

化を図った。

Si_n^+ の合成においては、ピエゾバルブから導入されるキャリアガスをターゲットから生じるプルームへと適切にガイドすること、反応槽内の容積を可能な限り小さくすることによってキャリアガスによるクラスターの生成、成長および冷却が促進され、その結果大きなクラスターが効率的な生成を実現した。また、複合金属ターゲットを用いることで、 TiSi_n^+ や TaSi_n^+ といった複成分ナノクラスターイオンが合成可能であることを確認し、特に従来のクラスター生成源と同様、魔法数クラスターの TiSi_{16}^+ と TaSi_{16}^+ の生成を確認した。また、実験条件によって生成されるクラスターのサイズを制御できる可能性を示した。さらに、クラスター生成源への冷却機構の導入により生成源の動作における安定性が向上した。

本装置においては質量スペクトルによる検出量の少なさや2重レーザー蒸発における問題点を残しているものの、飛行時間型質量分析器と連携した各種分光法（例えば負イオン光電子分光法）の適用による多成分ナノクラスターの構造や電子状態解析に加え、多成分ナノクラスターの磁性や光学応答性、触媒活性といった各種物性評価において必要なクラスターの堆積基板や液体を作製することを見据えた設計となっており、多成分ナノクラスターの基礎的物性の理解から機能材料への展開といった一連の流れをこなすことのできる多機能アナライザーとしての可能性を秘めているといえる。

参考文献

- [1] Y. K. Weaver, M. F. Jarrold, P. J. Silverman, J. E. Bower, W. L. Brown, *Phys. Rev. B* **1989**, 39, 11168.
- [2] P. Gangopadhyay, J. Lisy, *Rev. Sci. Instrum.* **1991**, 62, 502.
- [3] H. Haberland, M. Karrais, M. Mall, Y. Thurner, *J. Vac. Sci. Technol. A* **1992**, 10, 3266.
- [4] 例えば次を参照. R. E. Palmer, S. Pratontep, H.-G. Boyen, *Nat. Mater.* **2003**, 2, 443.
- [5] U. Heiz, F. Vanolli, L. Trento, W.-D. Schneider, *Rev. Sci. Instrum.* **1997**, 68, 1986.
- [6] W. Bouwen, P. Thoen, F. Vanhoutte, S. Bouckaert, F. Despa, H. Weidele, R. E. Silverans, P. Lievens, *Rev. Sci. Instrum.* **2000**, 71, 54.
- [7] K. Koyasu, J. Atobe, M. Akutsu, M. Mitsui, A. Nakajima, *J. Phys. Chem. A* **2007**, 111, 42.
- [8] K. Judai, K. Sera, S. Amatsutsumi, K. Yagi, T. Yasuike, S. Yabushita, A. Nakajima, K. Kaya, *Chem. Phys. Lett.* **2001**, 334, 277.
- [9] 酒井宏育, 慶應義塾大学大学院理工学研究科 修士論文, 2012 年.
- [10] W. C. Wiley, I. H. McLaren, *Rev. Sci. Instrum.* **1955**, 26, 12.
- [11] 長岡修平, 慶應義塾大学大学院理工学研究科 博士論文, 2008 年.
- [12] J. Atobe, K. Koyasu, S. Furuse, A. Nakajima, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2012**, 14, 9403.

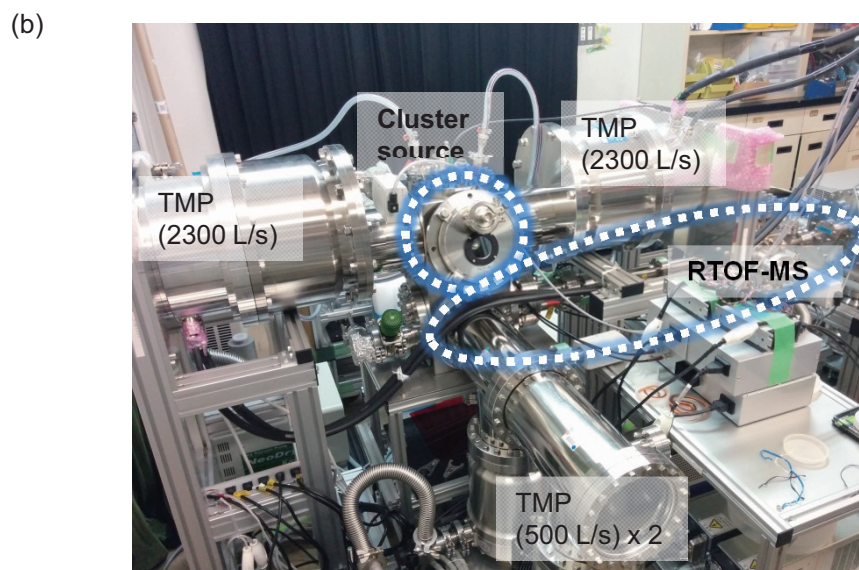
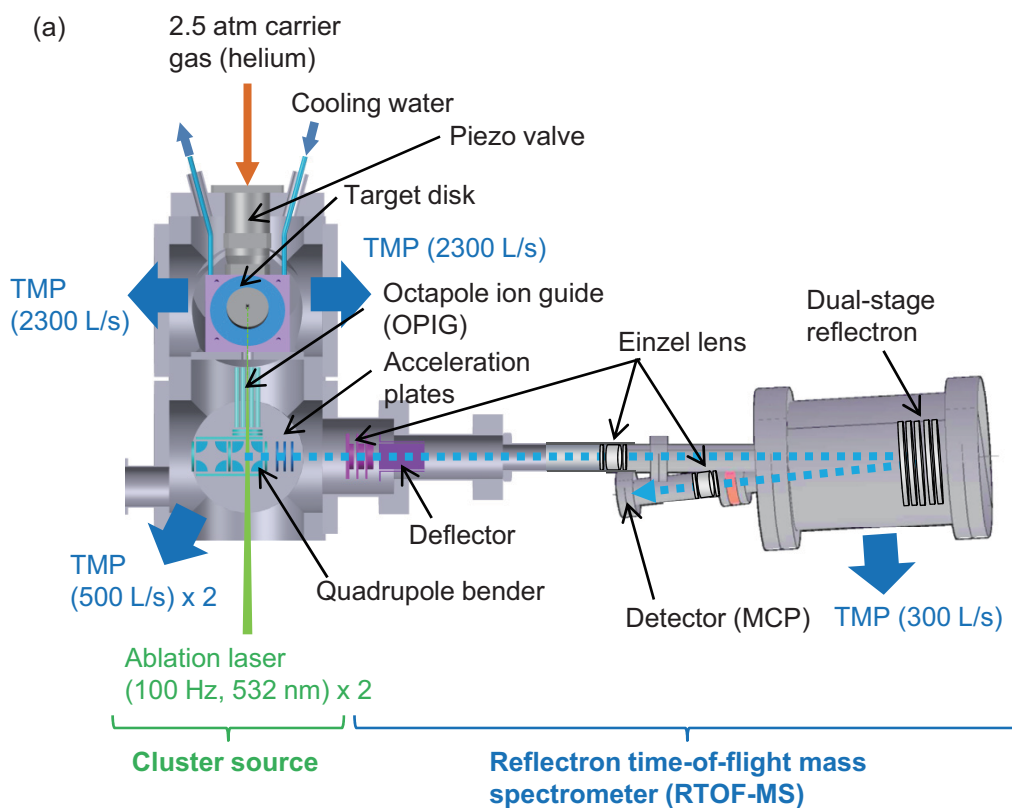


図 6.1 (a) 多成分ナノクラスター気相合成装置の全体図. レーザー蒸発法によるクラスター生成源およびリフレクトロン飛行時間型質量分析器によって構成される. (b) 装置の写真.

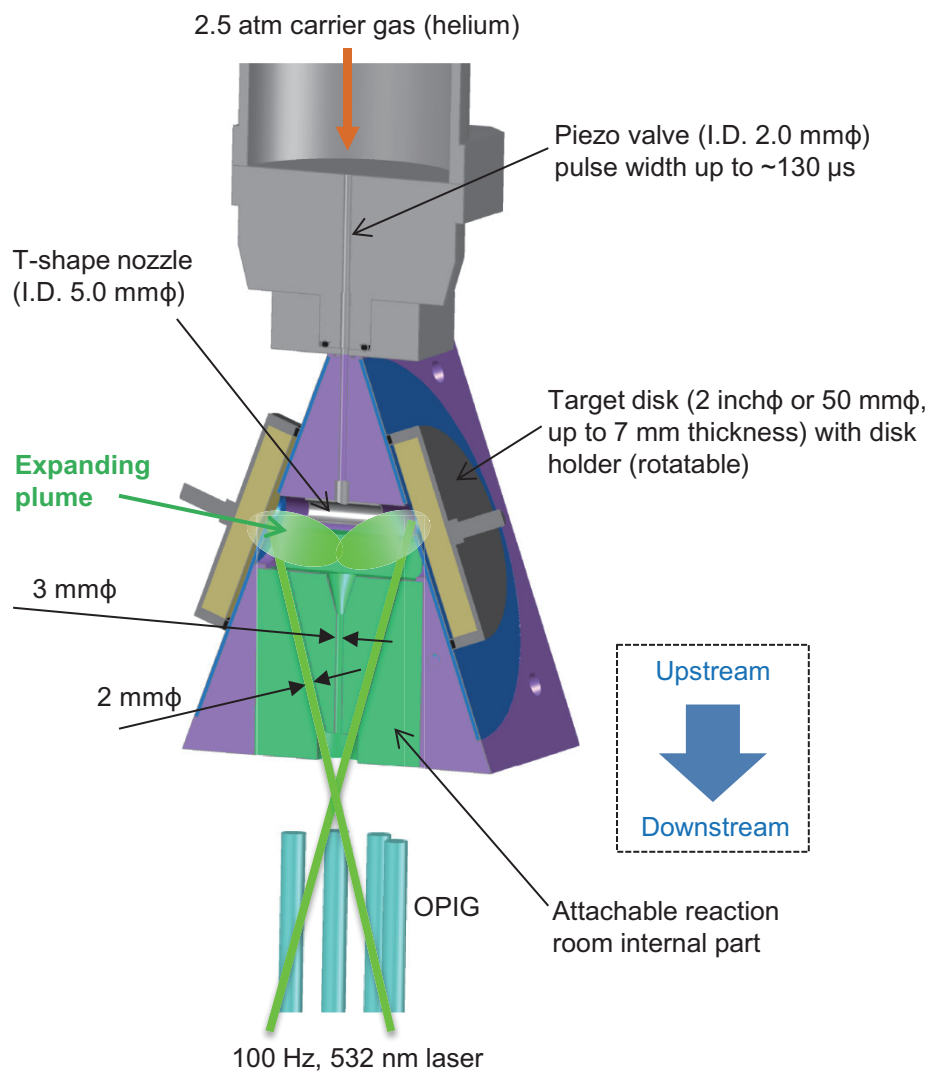


図 6.2 製作したクラスター生成源の断面図。図 6.1 のクラスター生成源を紙面横方向から見たときの断面に相当する。この図では冷却機構は隠れてしまっているので明瞭に描かれていない (図 6.7 を参照)。

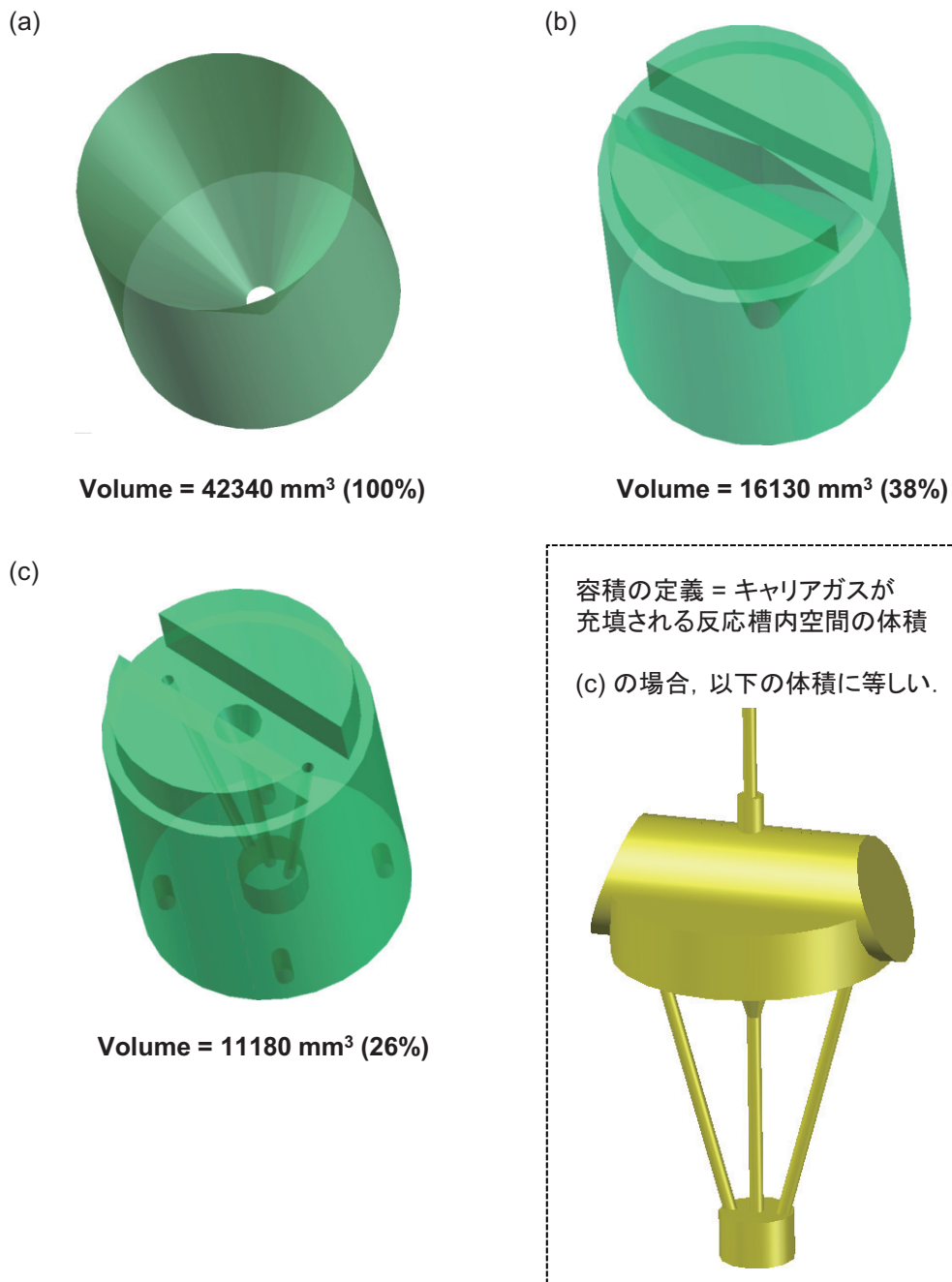


図 6.3 クラスター生成源に取り付ける反応槽内部部品. それぞれの反応槽内部部品 (a)-(c) を取り付けた場合の反応槽内部の容積と (a) に対するその割合を併記した.

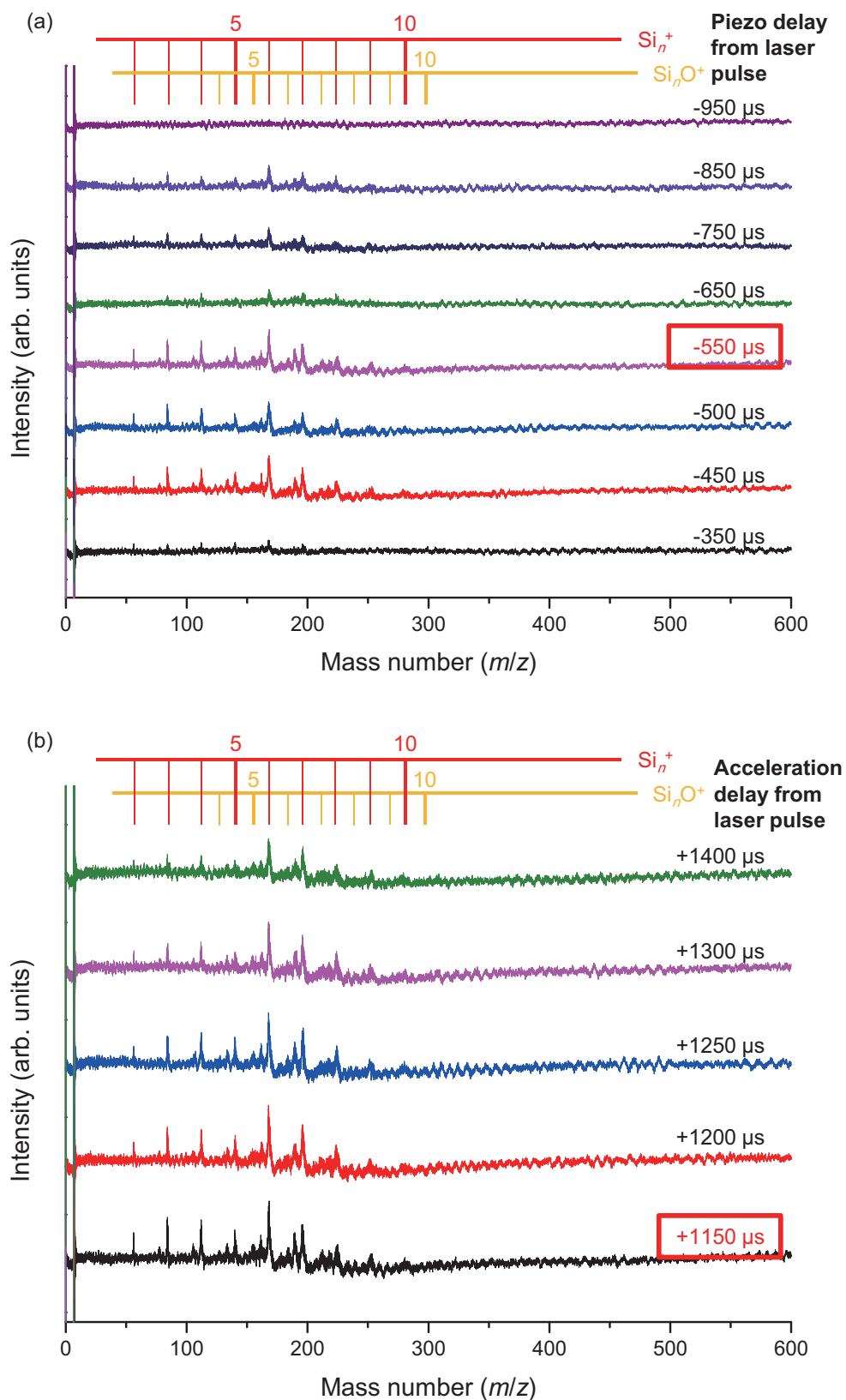


図 6.4 Si_n^+ の質量スペクトルの (a) ピエゾパルスーレーザーパルス間ディレイ依存性, (b) レーザーパルスー加速パルス間ディレイ依存性.

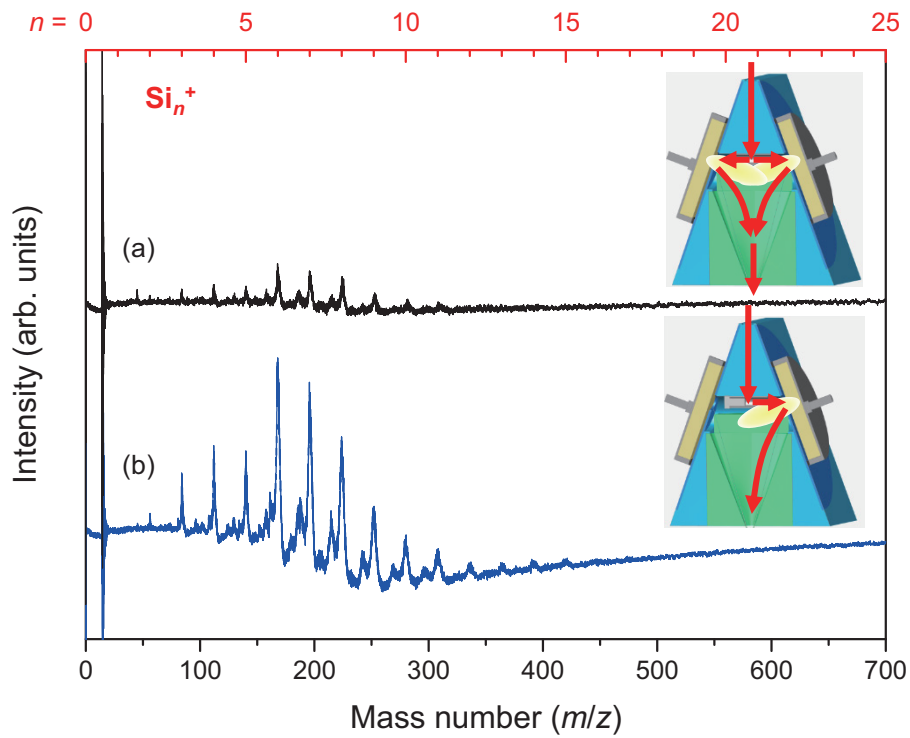


図 6.5 ピエゾバルブの出口径を 2.0 mm ϕ としたときの Si_n^+ の質量スペクトル. (a) 導入されたキャリアガスが 2 枚のターゲットへ分割される場合. (b) 導入されたキャリアガスの全量が片側のターゲットへ向かう場合. それぞれの場合のキャリアガス流とプルームの模式図を図中に示した.

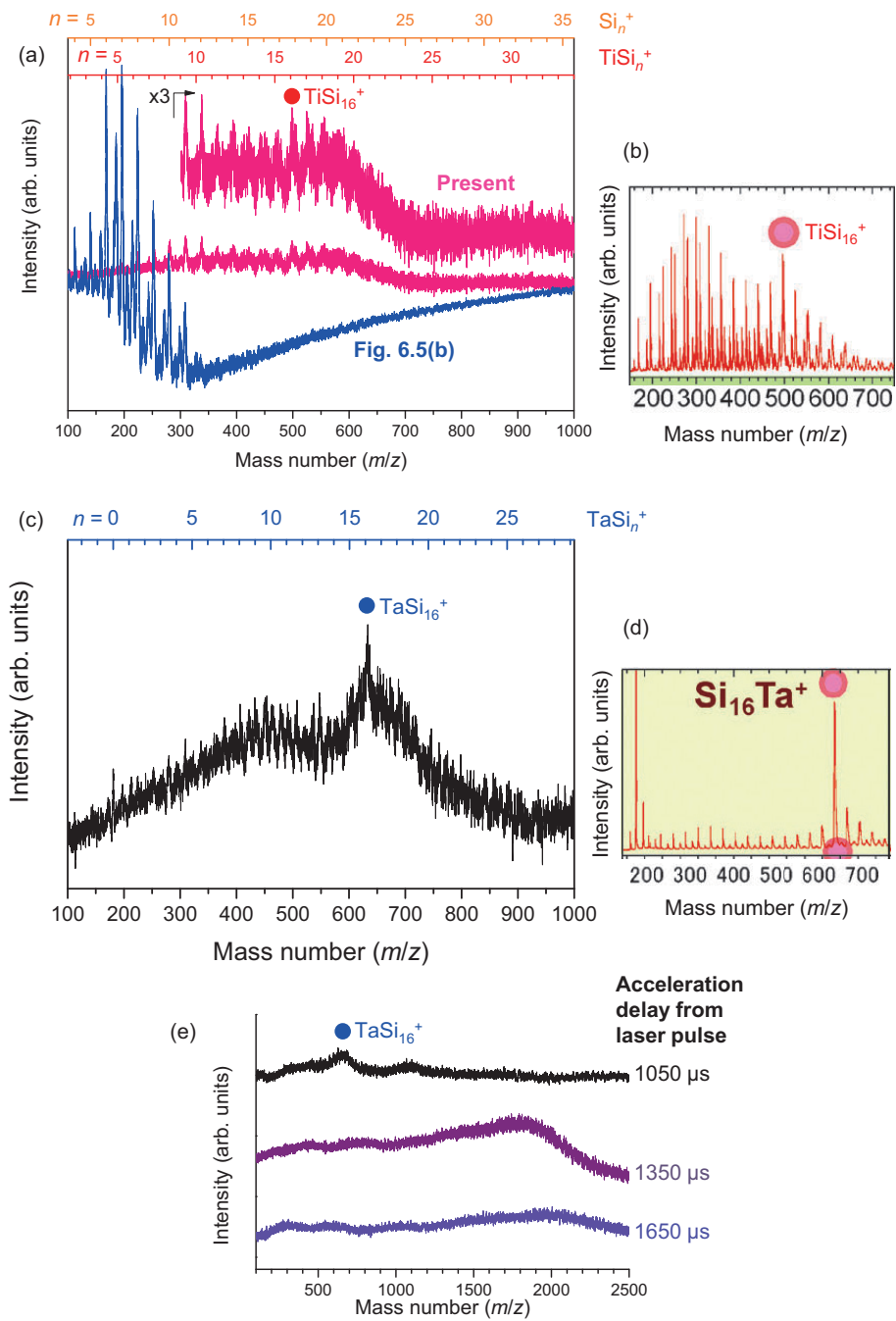


図 6.6 TiSi_n^+ の (a) 今回測定した質量スペクトルと (b) 従来のクラスター生成源を用いた TiSi_n^+ の質量スペクトル (文献 [12]), TaSi_n^+ の (c) 今回測定した質量スペクトルと (d) 従来のクラスター生成源を用いた TaSi_n^+ の質量スペクトル (文献 [12]), ならびに (e) レーザーパルスー加速パルス間ディレイを調整したときの TaSi_n^+ の質量スペクトルの変化. (a) には比較として図 6.5(b) の質量スペクトルを重ねて表示した. (b), (d) は文献 [12] より PCCP Owner Societies の許可を得て転載.

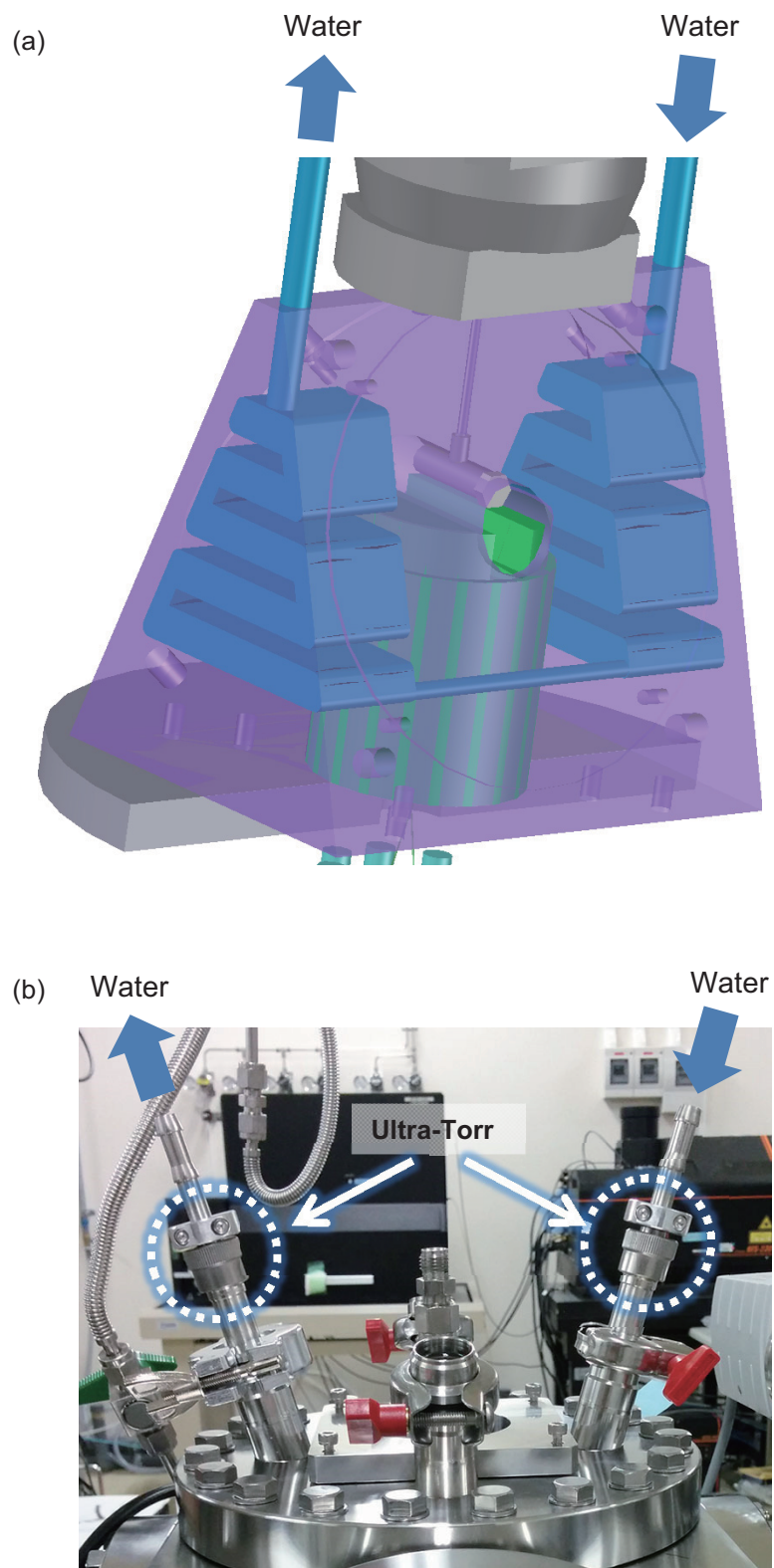


図 6.7 (a) クラスタ生成源における冷却機構の模式図. (b) チェンバーの外側から見た水冷管の写真. 水冷管をクラスタ生成源に取り付けたままフランジを外せるように, Swagelok 社の Ultra-Torr を用いた.

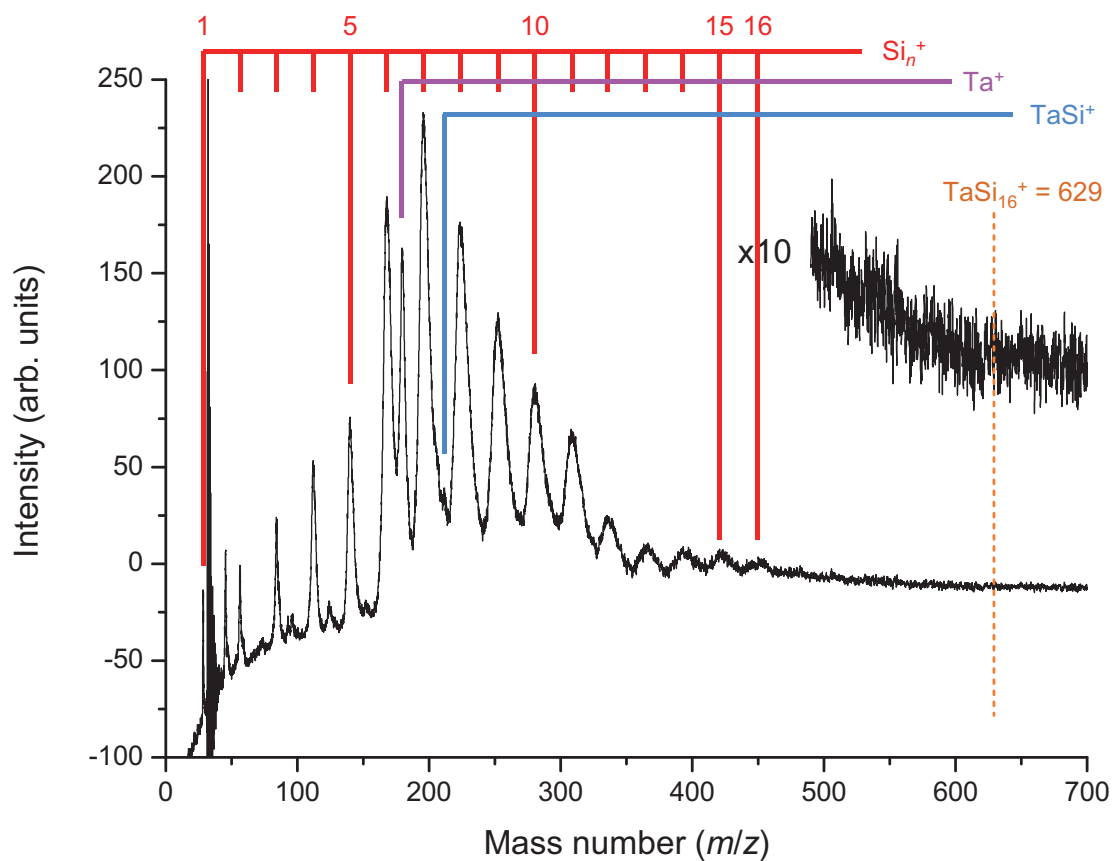


図 6.8 タンタルとシリコンの2重レーザー蒸発によって合成したクラスター正イオンの質量スペクトル. リフレクトロンを含まない装置構成で測定したため, ピークの強度や質量分解能が本章で示した他のスペクトルと異なる.

第7章 結論

第3章において著者は、レーザー蒸発法と、Even-Lavieバルブを用いた超高压ガスパルスによる超音速自由噴流法を組み合わせることによって、様々なサイズの $V_nBz_m^-$ クラスター負イオンを気相合成することが可能であることを示した。 $V_nBz_{n+1}^-$ の光電子スペクトルを測定した結果、AEAはクラスターのサイズ増大とともに単調増加することがわかった。 $V_nBz_{n+1}^{0/-}$ ($n = 1-5$) についてのDFT計算の結果ともよく合致することから、実験で合成した $V_nBz_{n+1}^-$ は、中性クラスターと同様、多層サンドイッチ構造を有すること、スピン多重度がサイズ加成的に増大すると結論した。またDFT計算の結果、負イオンにおける余剰電子は複数のバナジウム原子の3d軌道に共有される形で収容され、1次元上に非局在化すること、さらにHOMO-LUMOのスピン依存性を中性、負イオンの両方について議論した結果から、1重項の $V_1Bz_2^-$ を除きいずれもスピン分極していることを示した。以上の性質から、 V_nBz_{n+1} サンドイッチクラスターおよびそのナノワイヤーの、スピントロニクスを構成する機能材料としての可能性を提示した。

第4章では $V_nBz_{n+1}^-$ よりもベンゼン分子が1つないし2つ少ない $V_nBz_n^-$ ($n = 1-5$) および $V_nBz_{n-1}^-$ ($n = 2-5$) の光電子スペクトルを測定し、サイズに依存した幾何構造、電子構造を調べた。その結果、サイズの小さな $n = 1-3$ においては、 $V_nBz_{n+1}^{0/-}$ では見られなかった多層サンドイッチ構造以外の構造が存在していることを示した。一方で、 $n = 4, 5$ の場合、 $V_nBz_n^{0/-}$ や $V_nBz_{n-1}^{0/-}$ は、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質量スペクトル、光電子スペクトルおよび計算の組み合わせによって確かめた。このことは、十分に大きなサイズの $V_nBz_{n+1}^{0/-}$ が両端のベンゼンを除去しても多層サンドイッチ構造およびそれ由来の物性を失わないことを意味しており、第3章の結果と併せてバナジウム-ベンゼン多層サンドイッチクラスターの機能材料としての柔軟性を示す結果であると結論した。

また、第5章では第3章や第4章における有機金属サンドイッチクラスターの合成方法をマンガンとベンゼンの場合に応用し、様々なサイズの Mn_nBz_m^- 負イオンを初めて気相合成した。そして、 $\text{Mn}_1\text{Bz}_1^{-/0}$ は高スピン状態のハーフサンドイッチ構造を有する一方で、 $\text{Mn}_1\text{Bz}_2^{-/0}$ は片側のベンゼン分子が折れ曲がったサンドイッチ構造であり最低スピン状態をとること、また、 Mn_nBz_n^- ($n = 2-5$) は金属原子とベンゼン分子が交互に積層したサンドイッチ構造を有することが確かめられた。特に今回初めて Mn_nBz_n^- が $\text{V}_n\text{Bz}_{n+1}$ のような直線構造ではなく曲線状一次元多層サンドイッチ構造を形成することが明らかとなった。 Mn_nBz_n^- のスピン多重度はクラスターサイズに対して線形に増加し、その増加率は $\text{V}_n\text{Bz}_{n+1}$ のそれに比べてずっと大きいことがわかった。また、 V_1Bz_1 の逐次的付加反応で Mn_nBz_n^- の形成が促進されるという独特の反応機構を見出した。

さらに第6章では、レーザー蒸発法の特長である汎用性を活かした新たな多成分ナノクラスター気相合成装置の開発を通して、レーザー蒸発法が抱える合成量、耐久性、および試料の加工性における課題克服に取り組んだ。そして、新しい装置を用いて Si_n^+ 、 TiSi_{16}^+ ならびに TaSi_{16}^+ を気相生成できること、反応槽の設計や実験条件によって生成されるクラスターのサイズを制御できる可能性を示した。

以上を総括して、著者は第3章～第5章の研究を通じて、質量分析法、負イオン光電子分光法と量子化学計算を効果的に組み合わせることによって多成分ナノクラスターの種類、有機金属クラスターの幾何構造、電子構造に新たな基礎的知見をもたらした。また、第6章の研究を通じて、レーザー蒸発法の利点を生かした新たな装置設計による多成分ナノクラスターの精密大量合成ならびに物質科学的な展開への指針を示した。

付録 業績一覧

原著論文

3. Tsugunosuke Masubuchi, Takeshi Iwasa, Atsushi Nakajima, “Multiple-Decker Sandwich Formation of Manganese-Benzene Organometallic Cluster Anions”, *J. Am. Chem. Soc.*, submitted.
2. Tsugunosuke Masubuchi, Takeshi Iwasa, Atsushi Nakajima, “Experimental and theoretical studies of the structural and electronic properties of vanadium-benzene sandwich clusters and their anions: $V_nBz_n^{0/-}$ ($n = 1-5$) and $V_nBz_{n-1}^{0/-}$ ($n = 2-5$)”, *J. Chem. Phys.* **2014**, *141*, 214304 (8 pages).
1. Tsugunosuke Masubuchi, Katsuya Ohi, Takeshi Iwasa, Atsushi Nakajima, “Experimental and theoretical studies on electronic properties of vanadium-benzene sandwich cluster anions, $V_nBz_{n+1}^-$ ($n = 1-5$)”, *J. Chem. Phys.* **2012**, *137*, 224305 (9 pages).

国際会議発表

ポスター発表

3. Tsugunosuke Masubuchi*, Takeshi Iwasa, Atsushi Nakajima, “Multiple-decker sandwich formation of manganese-benzene cluster anions studied by photoelectron spectroscopy”, 31st Symposium on Chemical Kinetics and Dynamics, Sapporo, Japan, June, 2015.
2. Tsugunosuke Masubuchi*, Takeshi Iwasa, Atsushi Nakajima, “Photoelectron spectroscopy of $V_nBz_m^-$ cluster anions ($m = n, n \pm 1$)”, Symposium on Molecular

Science and Synthesis of Functional Molecules for Next Generation, Higashihiroshima, Japan, March, 2014.

1. Tsugunosuke Masubuchi*, Takeshi Iwasa, Atsushi Nakajima, “Electronic structures of vanadium-benzene sandwich cluster anions studied with photoelectron spectroscopy and theoretical calculations”, The 16th International Symposium on Small Particles and Inorganic Clusters (ISSPIC-XVI), Leuven, Belgium, July, 2012.

国内会議発表

口頭発表

1. 増淵 継之助*, 岩佐 豪, 中嶋 敦「バナジウムーベンゼンクラスター負イオンの幾何構造および電子構造に関する研究」日本化学会第92春季年会, 横浜 (2012年3月)

ポスター発表

3. 増淵 継之助*, 岩佐 豪, 中嶋 敦「負イオン光電子分光法による前期遷移金属ーベンゼンサンドイッチクラスターの幾何構造と電子物性の評価」第8回分子科学討論会, 東広島 (2014年9月)
2. 増淵 継之助*, 岩佐 豪, 中嶋 敦「バナジウムーベンゼン多層サンドイッチクラスターの幾何構造と電子物性の評価」第7回分子科学討論会, 京都 (2013年9月)
1. 増淵 継之助*, 大井 克也, 中嶋 敦「負イオン光電子分光法による遷移金属ーベンゼン有機金属クラスターの電子状態の解明」第5回分子科学討論会, 札幌 (2011年9月)

職歴

2011年4月～2015年3月 独立行政法人科学技術振興機構 中嶋ナノクラスター集積制御プロジェクト 研究補助員

賞罰

2012年1月 慶應義塾大学大学院理工学研究科総合デザイン工学専攻
機能デザイン科学専修 優秀発表賞