

3P017

バナジウム-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

(慶大理工*, JST-ERATO**) ○増渕 継之助*, 岩佐 豪***, 中嶋 敦***

Structural and electronic properties of vanadium-benzene sandwich clusters

(Keio Univ.*, JST-ERATO**) ○Tsugunosuke Masubuchi*, Takeshi Iwasa***, Atsushi Nakajima***

【序】 強磁性金属原子を一次元状に並べた系は、金属原子上の対電子のスピンの向きが互いに同じ向きになることで系全体として高スピン状態をとり、磁気緩和が起こりにくいといった優れた磁気的性質を有することが予測されている[1]. この系を体現した物質の一つとして、バナジウム原子とベンゼン分子が交互に積層してできたバナジウム-ベンゼン多層サンドイッチクラスター (V_nBz_{n+1} ; $Bz = C_6H_6$) があり、これまでに、イオン化エネルギーや磁気モーメントのサイズ依存性[2]が実験的に確かめられている. さらに、これまで報告例のなかった $V_nBz_{n+1}^-$ 負イオンクラスター ($n \geq 2$) の気相合成にも成功し、光電子スペクトルの測定と密度汎関数理論 (DFT) に基づく量子化学計算の組み合わせによって、幾何構造や電子物性を明らかにしてきた[3]. これらの結果から、 V_nBz_{n+1} およびその負イオン (以下、 $V_nBz_{n+1}^{0-}$ と表す) が多層サンドイッチ構造を形成することに加え、フロンティア軌道 (HOMO/LUMO およびその近傍の電子軌道) がスピン分極し、準ハーフメタリックな物性を有することを明らかにした. 本研究では、両端のベンゼン分子が 1 分子もしくは 2 分子脱離したクラスターに相当する組成、 V_nBz_n ($n = 1-5$) および V_nBz_{n-1} ($n = 2-5$), で表されるクラスターについて、その幾何構造や電子物性のサイズ変化を実験と理論から検証した.

【実験】 $V_nBz_m^-$ 負イオンは、気相中においてレーザー蒸発法によって合成した. すなわち、バナジウム金属試料棒に Nd^{3+} :YAG レーザーの第 2 高調波 (10 Hz, 532 nm) を照射し、バナジウムのプラズマ蒸気を生成した. ヘリウムガスで希釈したベンゼン蒸気を押し圧 3 atm でパルスバルブから導入して、バナジウム蒸気と混合したのち、別のパルスバルブから押し圧 40-50 atm で導入されるヘリウムガスによって真空中に強く押し出すことで、 $V_nBz_m^-$ 負イオンを合成した.

次に、 $V_nBz_m^-$ 負イオンを飛行時間型質量分析器 (TOF-MS) によって質量選別したのち、 Nd^{3+} :YAG レーザーの第 2 高調波 (2.33 eV, 532 nm) または第 3 高調波 (3.49 eV, 355 nm) を照射することによって光電子を脱離させた. 続いて、光電子の運動エネルギーを磁気ボトル型エネルギー分析器によって測定することで、各クラスター負イオンの光電子スペクトルを得た.

【計算】 $V_2Bz_2^{0-}$ の幾何構造と対応するスピン多重度を求めるため、DFT 計算を行った. ソフトウェアは TURBOMOLE 6.4 で RI 近似のもと、汎関数には BP86, 基底関数としては def2-TZVP を用いた. また、得られた幾何構造に対して断熱電子親和力 (AEA) および垂直電子脱離エネルギー (VDE) を計算し、光電子スペクトルから得られる実験値と比較した.

【結果と考察】 質量スペクトルで強く観測された $V_nBz_m^-$ ($m = n + 1, n, n - 1$) に対して、2.33 eV のレーザー光を用いて測定した光電子スペクトルを図 1 に示す. なお、 $V_1Bz_2^-$ は V_1Bz_2 の電子親和力が負であるために生成せず、光電子スペクトルが測定されていない. 3.49 eV のレーザー光でも光電子スペクトルを測定したところ、図 1 と同等のスペクトルが得られたことから、図 1 のスペ

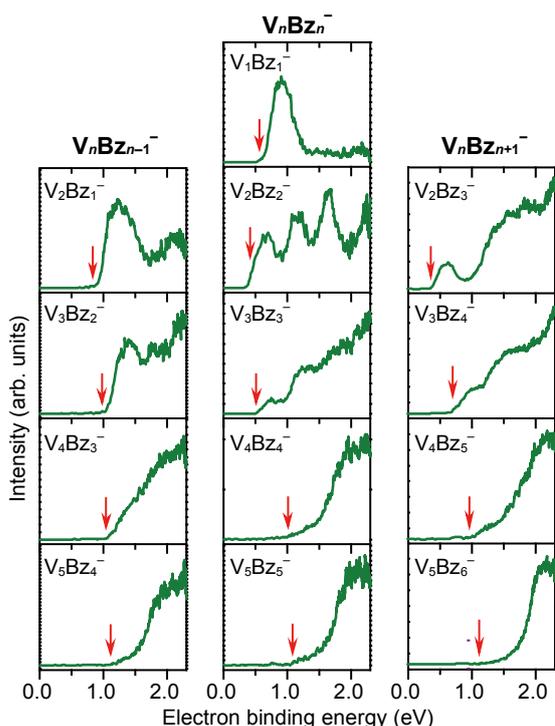


図 1. $V_nBz_m^-$ 負イオンの光電子スペクトル ($h\nu = 2.33$ eV). 下向きの矢印はスペクトルの立ち上がりを示している.

クトルは多光子過程を含んでいないことを確認した。中性、負イオンいずれにおいても最安定構造がサンドイッチ構造と考えられるので、スペクトルの立ち上がりのエネルギーはクラスターの AEA に等しいと考えられる。スペクトルから求められた AEA のクラスターサイズ依存性を図 2 に示す。すでに報告した V_nBz_{n+1} の場合は、多層化によって AEA は単調増加し、DFT 計算との比較から、中性、負イオンとも両端がベンゼン分子のサンドイッチ構造であり、AEA は一次元状に非局在化したバナジウムの 3d 軌道に由来することを明らかにした[3]。一方、 V_nBz_n , V_nBz_{n-1} の負イオンの光電子スペクトルは、 $n = 4, 5$ において V_nBz_{n+1} とほぼ同一の形状であり、AEA も等しくなる。この結果は、 $n = 4$ 以上では V_nBz_n , V_nBz_{n-1} の中性、負イオンともに V_nBz_{n+1} の末端の 1 ないし 2 分子のベンゼンが脱離した多層サンドイッチ構造をとり、負イオンの余剰電子は V_nBz_{n+1} と同様にバナジウムの 3d 軌道に収容され一次元状に非局在化すると考えられる。しかし、 $n = 2, 3$ では、 V_nBz_{n+1} , V_nBz_n , V_nBz_{n-1} ともにスペクトルの形状と AEA が互いに大きく異なる。とりわけ AEA に関して $V_1Bz_1 \rightarrow V_2Bz_2 \rightarrow V_3Bz_3$ で加成性が成立しない。これは、 $V_2Bz_2^{0/-}$ ではバナジウム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とは異なる構造異性体があることを示している。そこで、 $V_2Bz_2^{0/-}$ の構造最適化を行ったところ、 V_2Bz_2 の最安定構造はバナジウムの 2 量体がベンゼン分子に挟まれた構造 (図 3(a)) で、交互に積層した構造 (図 3(b)(c)) がそれに続く結果となった。 $V_2Bz_2^-$ でも図 3(a) および (c) に相当する構造が得られ、それぞれの構造に対して計算した VDE は、いずれも実験から得られる VDE と良い一致を示すことがわかった。以上の結果は、 V_2Bz_2 には複数の構造異性体が共存していることを示している。

【参考文献】

- [1] D. Gatteschi, A. Caneschi, L. Pardi, and R. Sessoli, *Science* **265**, 1054 (1994).
- [2] K. Miyajima, S. Yabushita, M. B. Knickelbein, and A. Nakajima, *J. Am. Chem. Soc.* **129**, 8473 (2007).
- [3] T. Masubuchi, K. Ohi, T. Iwasa, and A. Nakajima, *J. Chem. Phys.* **137**, 224305 (2012).

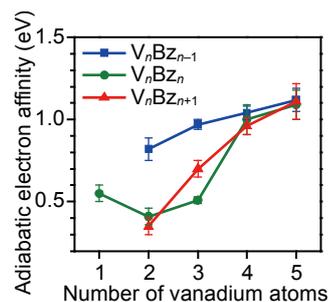


図 2. V_nBz_m の断熱電子親和力 (AEA) のクラスターサイズ依存性.

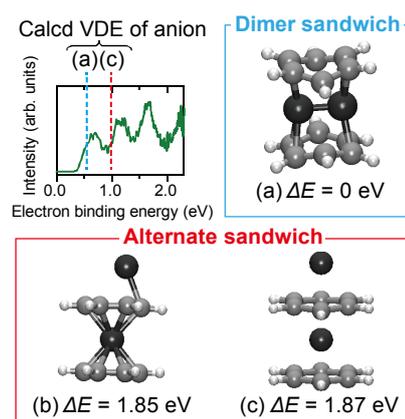


図 3. V_2Bz_2 の安定構造、相対エネルギーと負イオン光電子スペクトルとの対応.