

## 1P014

### 負イオン光電子分光法による前期遷移金属-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

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

#### Anion photoelectron spectroscopic study on the structural and electronic properties of early transition metal-benzene sandwich clusters

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

**【序】** 第 1 遷移金属原子とベンゼン分子からなる有機金属クラスターは、金属元素の種類や組成に応じて異なる幾何構造や電磁氣的性質を有することが知られている[1]. 前期遷移金属 [スカンジウム (Sc), チタン (Ti), バナジウム (V)] の場合、金属原子とベンゼン分子が交互に積層することで多層サンドイッチ構造を形成し、その幾何的異方性により、イオン化エネルギーや電子親和力、磁気モーメントのサイズ依存性が顕著に現れる. 講演者らはこれまでに、バナジウム-ベンゼン多層サンドイッチクラスター ( $V_nBz_{n+1}$ ;  $Bz = C_6H_6$ ) およびその負イオン (以下まとめて  $V_nBz_{n+1}^{0-}$  と表記) のフロンティア軌道 (HOMO/LUMO およびその近傍の電子軌道) が、スピン分極してハーフメタリック様な物性を有すること[2], および  $V_nBz_{n+1}^{0-}$  から両端の  $Bz$  が 1 分子もしくは 2 分子脱離したクラスター、すなわち  $V_nBz_n^{0-}$ ,  $V_nBz_{n-1}^{0-}$  についても  $n = 4$  以上の場合に  $V_nBz_{n+1}^{0-}$  と同様の多層サンドイッチ構造と電子物性を保持すること[3]を明らかにした. 上述の電子物性は金属- $Bz$  結合に関与する電子数に依存し、特に、鎖長無限大のマンガン (Mn) 原子と  $Bz$  のサンドイッチ構造においては、結合性および非結合性軌道が完全に占有されるため、スピン分極率が最大となることが理論的に予測されている[4]. しかし、これまでのところ多層サンドイッチ構造の  $Mn_nBz_{n+1}^{0-}$  を合成に成功した例はない. そこで本研究では、Mn 原子とともに、価電子数の異なる Sc 原子を対象として、金属- $Bz$  クラスターの負イオン ( $Sc_nBz_m^-$ ,  $Mn_nBz_m^-$ ) を気相中で合成することを試みた. 負イオン光電子分光法および理論計算の結果から、これらの幾何構造や電子構造を検証し、価電子数の違いが金属- $Bz$  クラスターの構造や物性に与える影響を考察した.

**【実験】**  $Sc_nBz_m^-$  および  $Mn_nBz_m^-$  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、Sc および Mn の金属試料棒に  $Nd^{3+}$ :YAG レーザーの第 2 高調波 (10 Hz, 532 nm) を照射し、金属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、金属蒸気と混合したのち、別のパルスバルブから押し圧 40 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、 $Sc_nBz_m^-$  および  $Mn_nBz_m^-$  を合成した. 続いて、これらの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. 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】**  $Sc_1Bz_2^{0-}$ ,  $Mn_1Bz_2^{0-}$  の幾何構造と電子構造を求めるため、DFT 計算を行った. ソフトウェアは Gaussian 03, 汎関数には (U)BPW91, 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.

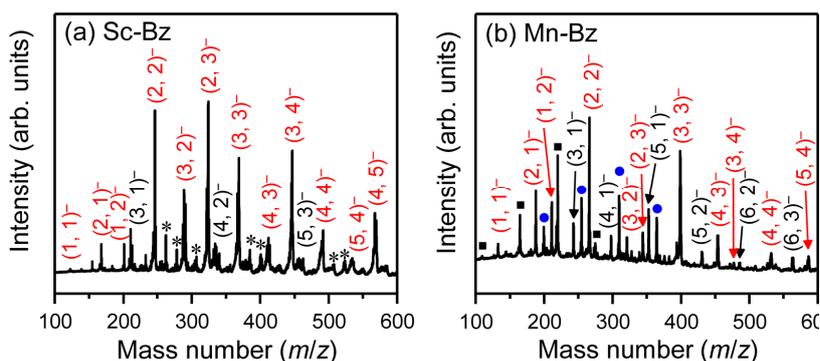


図 1. 金属-Bz 負イオンクラスターの質量スペクトル.  $(n, m)^-$ と表記した. 赤字は  $m = n + 1, n, n - 1$  の組成を示す. (a) では酸素原子が付着したクラスター (\*印), (b) では  $Mn_n^-$  (■印) および  $Mn_nBz_1^-$  を主成分とするクラスター (●印) が共に生成している.

【結果と考察】 図 1 に実験で生成した負イオンの質量スペクトルを示す. Sc の場合, 生成した  $Sc_nBz_m^-$  は  $m = n + 1, n, n - 1$  の組成が強く観測された [図 1(a)]. 一方, Mn の場合, 上述の 3 通りの  $m$  以外に  $m < n - 1$  の組成も比較的多く観測された [図 1(b)]. いずれも  $m$  の最大値は  $n + 1$  であり, 多層サンドイッチクラスターの特徴と合致するものの, 組成だけから  $Sc_nBz_m^-$ ,  $Mn_nBz_m^-$  の構造を類推することはできない. そこで, サンドイッチ構造の最小単位が金属 1 原子, Bz 2 分子であることを念頭に,  $Sc_1Bz_2^{0-}$  および  $Mn_1Bz_2^{0-}$  の幾何構造, 電子構造を考察した.

図 2 に  $Sc_1Bz_2^-$  と  $Mn_1Bz_2^-$  の光電子スペクトルを示す. DFT 計算によって求めた負イオンの最安定構造 (図 3 の 2, 4) の VDE が光電子スペクトルのピークと比較的良好な一致を示すことから, 2, 4 が実験で生成したと考えられる. 一方,  $Mn_1Bz_2^-$  の光電子スペクトルでは高い束縛エネルギーまで幅広く信号が観測されることから, 異なるスピン状態もしくは構造異性体が共存することが示唆される. 一般に, 遷移金属原子-Bz クラスターの生成においても, 反応の前後でスピン多重度が保存されるので[5], 高スピン状態の  $Mn_1Bz_1^-$  [6]を前駆体とする  $Mn_1Bz_2^-$  では, 高スピン状態の異性体 5 が効率的に生成すると考えられる. さらにスペクトルの特徴を詳しくみると,  $Sc_1Bz_2^-$  では AEA 近傍においてスペクトルが急峻に立ち上がることにに対し,  $Mn_1Bz_2^-$  では立ち上がりエネルギーが AEA と一致しないことがわかる. この特徴は,  $Sc_1Bz_2$  の最安定構造 1 が負イオン 2 とほぼ等しく, Mn の場合 (3 と 4) では大きく異なることと対応している.  $Mn_1Bz_2^-$  (4) は片側の Bz が非平面構造に歪んで 4 配位 ( $\eta^4$ -) 構造をとることは, 18 電子則から次のように説明される. すなわち, Mn 原子は 2 つの Bz とそれぞれ  $\eta^6$ -,  $\eta^4$ -配位し, Mn 原子の価電子と Bz の C 原子の  $\pi$  電子から,  $Mn_1Bz_2^-$  の総価電子数は  $7 (Mn) + 6 (Bz) + 4 (Bz) + 1 (e^-) = 18$  電子となり閉殻電子構造をとると考えられる. 発表では, 大きなサイズのクラスターの幾何構造や電子構造についても報告する.

#### 【参考文献】

[1] A. Nakajima and K. Kaya, *J. Phys. Chem. A* **104**, 176 (2000). [2] T. Masubuchi *et al.*, *J. Chem. Phys.* **137**, 224305 (2012). [3] T. Masubuchi *et al.*, submitted. [4] H. Xiang *et al.*, *J. Am. Chem. Soc.* **128**, 2310 (2006). [5] T. Yasuike *et al.*, *J. Phys. Chem. A* **101**, 5360 (1997). [6] R. Pandey *et al.*, *J. Am. Chem. Soc.* **123**, 3799 (2001).

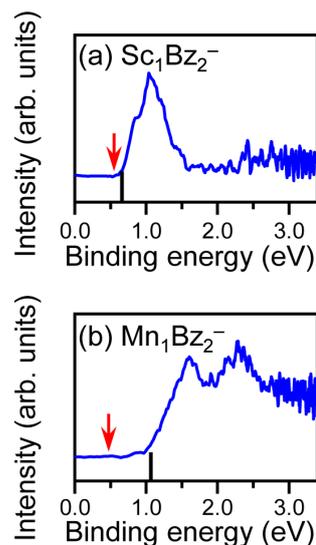


図 2. (a)  $Sc_1Bz_2^-$  および (b)  $Mn_1Bz_2^-$  の光電子スペクトル ( $h\nu = 3.49$  eV). 矢印, 縦棒はそれぞれ図 3 の最安定構造に基づく AEA, VDE の計算値を表す.

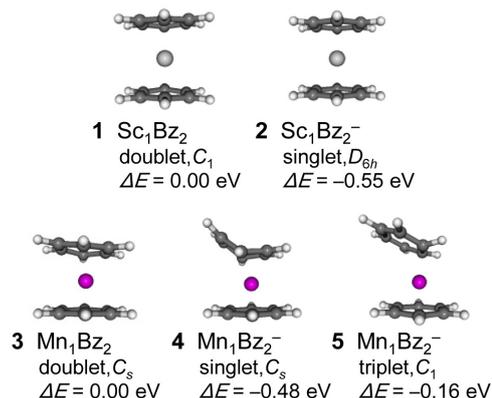


図 3.  $Sc_1Bz_2^{0-}$ ,  $Mn_1Bz_2^{0-}$  の最安定構造 (1-4) と  $Mn_1Bz_2^-$  の異性体 (5).  $\Delta E$  は中性クラスターを基準とした相対エネルギーを表す.