

## 論文内容の要旨

論文題目    **Electronic and geometric structures of transition-metal carbide and oxide clusters**  
(遷移金属炭化物・酸化物クラスターの電子・幾何構造)

氏名    登野 健介

遷移金属と典型元素からなる化合物クラスターに関する興味が高まっているが、実験的手法を用いて詳しく研究されているものは非常に数が限られている。化合物クラスターのなかでも特に注目を集めているのが、3d 遷移金属の炭化物クラスターと酸化物クラスターである。炭化物クラスターでは、金属原子 8 個と炭素原子 12 個からなる、メタロカーボヘドレンと呼ばれる籠状クラスターの生成が確認されて以降、クラスターの成長機構が議論的になっている。成長のしくみを解明するためには、まず、成長初期に現われる小さなサイズのクラスターを調べる必要がある。

一方、酸化物クラスターでは、主に磁性に興味を持たれている。代表的な例がクロム酸化物クラスターの磁性で、クラスター中に含まれる酸素の数によって、磁気モーメントが現われたり、消滅したりすることが理論的研究で予測されている。こういった予測を検証するためには、実験的に解明された酸化物クラスターの電子構造をもとに、クロム原子間の電子スピン結合が強磁性的か反強磁性的かを調べる必要がある。

本研究では、簡単なモデル系として、金属原子を 2 個だけ含む炭化物と酸化物のクラスターを対象とし、それらの電子・幾何構造の解明を目的とした。得られた結果をもとに、3d 遷移金属炭化物クラスターの初期成長過程、および酸化物クラスターの磁性について検討を行った。

## 研究手法

レーザー蒸発型クラスター源を製作し、レーザー光の照射で発生させた金属蒸気をメタンや酸素と反応させることにより、対象とするクラスターを発生させた。発生したクラスターの負イオンについて光電子分光スペクトルを測定し、密度汎関数法の計算結果と比較することで、基底状態における電子・幾何構造とスピン状態を調べた。

## バナジウム炭化物クラスター

バナジウムと炭素はメタロカーボヘドレンを作ることが知られており、バナジウム炭化物クラスターの初期成長過程に興味を持たれている。密度汎関数法による構造最適化により、図1に示す構造異性体が  $V_2C_n^-$  ( $n=2,3$ ) の基底状態であることが示された。これらの異性体に対してモデル計算を行い、光電子スペクトルを再現した結果を図2に示す。計算で得られたスペクトルは、実験結果とよく一致しており、密度汎関数法で得られた幾何構造が妥当であることがわかる。

$V_2C_n^-$  の構造中には、図3に示した  $VC_2$  クラスターが形を変えずに保存されており、 $VC_2$  が構成単位となっていることが示唆される。また、中性の  $V_2C_n$  ( $n=2,3$ ) についても構造最適化を行い、負イオンとほぼ同じ幾何構造を持つことが確かめられた。構成単位としての  $VC_2$  の働きは、 $V_2C_4^-$  の場合により顕著に現われる。図4に最適化された  $V_2C_4^-$  の構造を示す。 $V_2C_2$  の2個のバナジウム

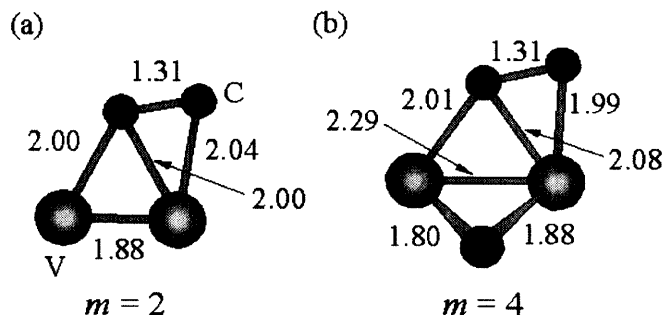


図1 (a)  $V_2C_2^-$  と (b)  $V_2C_3^-$  の幾何構造。図中に結合距離 (Å 単位) とスピン多重度 ( $m$ ) を示した。

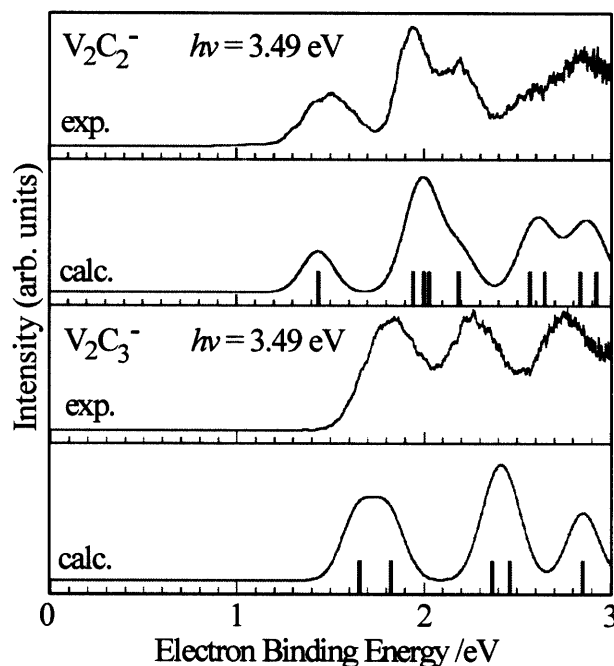


図2  $V_2C_2^-$  と  $V_2C_3^-$  の光電子スペクトル。実験結果と計算結果。計算で求められた電子結合エネルギーを棒線で示した。

ム原子を炭素 2 量体が架橋して、新たな VC<sub>2</sub> 構造を形成している。以上のことから、バナジウム炭化物クラスターの初期成長段階では、VC<sub>2</sub> を構成単位として成長が起こっていることが示唆された。

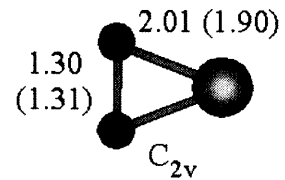


図3 VC<sub>2</sub>の幾何構造。結合長の単位はÅ。括弧の中の数字は負イオンの結合長。

### コバルト炭化物クラスター

コバルトやニッケルはカーボンナノチューブ生成時の触媒として働くことが知られており、やはり、炭化物クラスターの初期成長過程に興味を持たれている。Co<sub>2</sub>C<sub>n</sub><sup>-</sup>の構造最適化で得られた幾つかのモデル構造に対して光電子スペクトルを計算し、実験結果と比較した。その結果 Co<sub>2</sub>C<sub>2</sub><sup>-</sup>では、図5 (a)に示した異性体が最もよく実験結果を再現した。したがって、この異性体が基底状態であると考えられる。V<sub>2</sub>C<sub>2</sub><sup>-</sup>中の VC<sub>2</sub> と対照的に、Co<sub>2</sub>C<sub>2</sub><sup>-</sup>中では CoC<sub>2</sub>の構造が大きく歪んでおり、構成単位として働いていない。このことは Co<sub>2</sub>C<sub>3</sub><sup>-</sup>の場合でさらに顕著になる。実験と計算結果を比較して得られた、Co<sub>2</sub>C<sub>3</sub><sup>-</sup>の幾何構造モデルを図5 (b)に示す。Co<sub>2</sub>C<sub>3</sub><sup>-</sup>中では CoC<sub>2</sub>の構造は見られず、炭素原子が3量体を形成してコバルトの2量体に配位している。したがって、コバルト炭化物クラスターの初期成長段階では CoC<sub>2</sub>のような構成単位は作らず、炭素原子同士が集まって炭素の多量体を形成する傾向が示唆された。

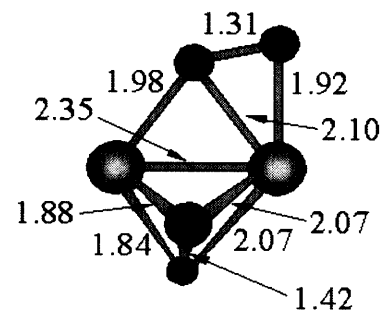


図4 V<sub>2</sub>C<sub>4</sub><sup>-</sup>の幾何構造。結合長の単位はÅ。

### クロム酸化物クラスター

クロム 2 量体 (Cr<sub>2</sub>) に付加する酸素の数に応じて、クロム原子間での電子スピン結合が、反強磁性的→強磁性的→反強磁性的と変化していくことが理論的研究で予想されており、クロム酸化物クラスターの磁性に関心が持たれている。本研究では、光電子分光法と密度汎関数法

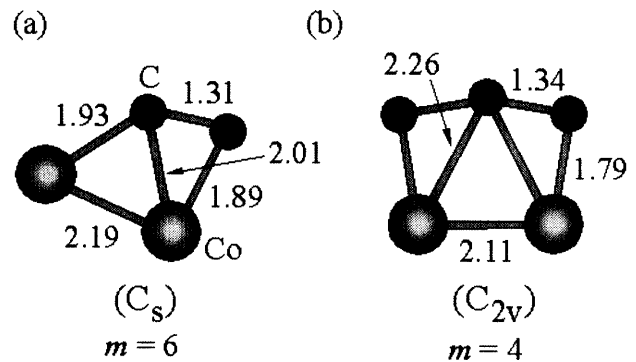


図5 (a) Co<sub>2</sub>C<sub>2</sub><sup>-</sup>と(b) Co<sub>2</sub>C<sub>3</sub><sup>-</sup>の幾何構造。図中に結合距離 (Å 単位) とスピン多重度 ( $m$ ) を示した。

を用いて  $\text{Cr}_2\text{O}_n^-$  ( $n=1-3$ ) の電子・幾何構造を検討した。

図 6 に得られた結果を示す。 $\text{Cr}_2$ , および  $\text{Cr}_2^-$  では、それぞれスピン 1 重項, スピン 2 重項が基底状態であるが,  $\text{Cr}_2\text{O}^-$  と  $\text{Cr}_2\text{O}_2^-$  ではスピン 10 重項,  $\text{Cr}_2\text{O}_3^-$  では 8 重項状態が基底状態になっている。したがって,  $\text{Cr}_2$  と  $\text{Cr}_2^-$  では反強磁性的だったクロム間のスピン結合が, 酸素と反応して強磁性的な結合に変化したと考えられる。また, スピン多重度から,  $\text{Cr}_2\text{O}^-$  と  $\text{Cr}_2\text{O}_2^-$  が  $9\mu_B$ ,  $\text{Cr}_2\text{O}_3^-$  が  $7\mu_B$  の大きなスピン磁気モーメントを持つことが示唆される。中性種でも同様に, 強磁性的なスピン結合を示す計算結果が得られた。酸素の付いていない  $\text{Cr}_2$  では, Cr-Cr 間の距離が短く (1.68 Å), 両原子の価電子同士で電子対が形成され, スピン 1 重項状態が基底状態となる。これに対し,  $\text{Cr}_2$  と酸素が反応すると, 2 個のクロム原子は大きく引き離され, クロム間の相互作用よりもクロムと酸素間の相互作用が支配的になる。2 個のクロム原子を架橋する酸素原子上の電子スピンは, 両方のクロム原子上の電子スピンと反強磁性的な結合をするため, 結果として, 2 個のクロム原子間の電子スピンの平行にそろったと考えられる (図 6 参照)。

### まとめ

負イオン光電子分光法と密度汎関数法計算の結果から, バナジウム炭化物クラスターでは,  $\text{VC}_2$  が構成単位となってクラスターの成長が起ることを示す結果が得られた。これに対し, コバルト炭化物クラスターでは異なる成長機構が示唆された。すなわち,  $\text{CoC}_2$  の構造単位は見つからず, 炭素原子同士が凝集する傾向が見られる。

$\text{Cr}_2\text{O}_n^-$  では, 2 個のコバルト原子間で電子スピンの強磁性的に結合しており, 大きな磁気モーメントが現われる。

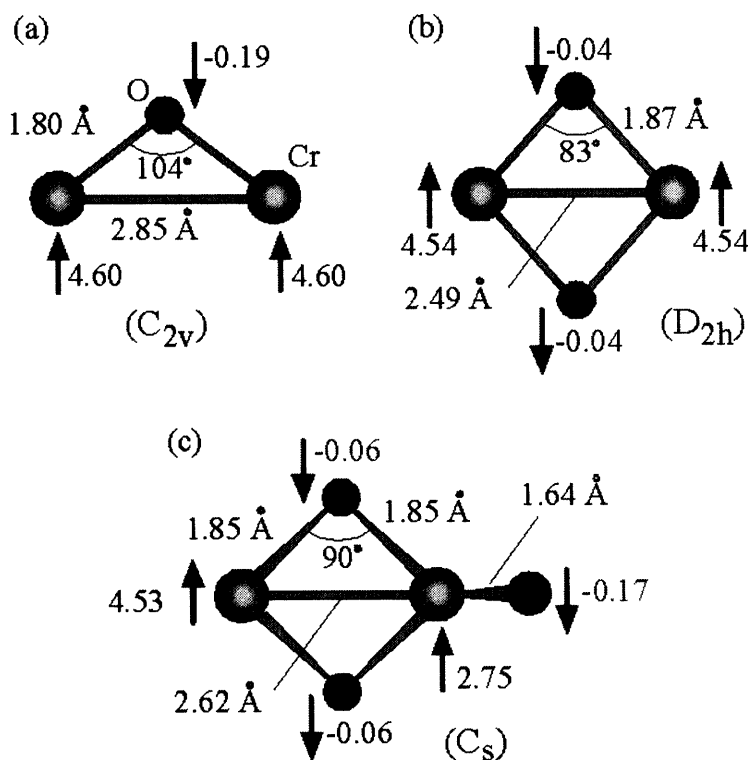


図 6 (a)  $\text{Cr}_2\text{O}^-$ , (b)  $\text{Cr}_2\text{C}_2^-$ , (c)  $\text{Cr}_2\text{C}_3^-$  の幾何構造。図中に結合距離と, 各原子位置でのスピン密度を示した。