

論文審査の結果の要旨

氏名 登野 健介

本論文は5章からなる。第1章は序論である。遷移金属を含む二成分クラスター、特に、遷移金属炭化物と酸化物クラスターが、その特異な構造や磁性の発現、星間物質中への存在などの理由から大きな関心を集めていること、その中で、d電子の少ない遷移化合物の代表としてバナジウム、d電子の多い遷移化合物の代表としてコバルトを選び、それらの炭化物クラスターの電子構造、幾何構造を研究し、そして、磁性の発現が期待されるクロム酸化物クラスター構造研究をすることの意義が述べられている。

第2章は実験手法の詳細が述べられている。本実験装置は、負イオンクラスターを選別する飛行時間差型質量分析器、負イオンクラスターの光電子分光測定のための磁気ボトル型電子分光器、そして、今回新しく開発したレーザー蒸発型のクラスター源からなる。クラスター源の性能評価、炭化物クラスター生成の最適条件が記述されている。また、解析法の詳細も述べられている。電子状態の計算は密度汎関数を用いて構造最適化を行い、エネルギーの低いいくつかの構造に対してエネルギー準位計算を行い、これから光電子分光法のスペクトルと比較するため、モデル構造に対して結合エネルギーを求める。

第3章は、遷移金属炭化物クラスターとして、バナジウム炭化物、コバルト炭化物クラスターへの応用が述べられている。バナジウム炭化物はメタロカーボヘドレン(M_9C_{12})形成が有名であるが、それにいたる過程として V_2C_2 、 V_2C_3 、 V_2C_4 クラスターを選んだ。そしてこれらの負イオンの光電子分光スペクトルを測定し、理論計算との比較から最も確からしい構造モデルを提案している。それによると、 V_2C_2 は V_2 と C_2 ダイマーが非対称に結合した平面構造をとり、 V_2C_3 になると追加したCが三次元的に V_2 ダイマーに結合する。これに対して、Co クラスターの場合、 Co_2C_2 クラスターではほぼ V_2C_2 と同様な非対称な平面構造をとるが、 Co_2C_3 は Co_2 ダイマーと C_3 三量体が平面的に結合した構造をとるという結果が得られた。このように Co 炭化物クラスターが炭素同士で凝集する傾向は、d電子の多い遷移金属の場合、メタロカーボヘドレンを作らず、カーボンナノチューブ形成時の触媒として働くという性質と密接な相関があるものと思われる。

第4章はクロム酸化物クラスターの電子構造、幾何構造に関する研究について述べられている。Mn 酸化物クラスターがクラスターサイズによって強磁性的であるとい

う Stern-Gerlach の実験が報告されているが、Mn より原子番号の一つ少ない Cr 酸化物については理論計算の予測はあるものの実験的な研究はなかった。そこで、三種類のクロム酸化物 Cr_2O^- 、 Cr_2O_2^- 、 Cr_2O_3^- について負イオンの光電子分光スペクトルの測定と理論計算から幾何構造と磁気構造を調べている。その結果、それぞれについて最も安定な幾何構造が光電子スペクトルを満足に説明できること、それらの構造で予測されるスピン磁気モーメントはそれぞれ、 $9\mu_B$ 、 $9\mu_B$ 、 $7\mu_B$ で強磁性的であることを明らかにした。これらは酸素原子を通した超交換相互作用によって生じるものと理解できる。

第5章は結論と要約である。

本論文は負イオン光電子分光法と密度汎関数法を用いて、遷移金属炭化物、酸化物クラスターの幾何構造、電子構造を明らかにし、これから成長過程や新しい磁気構造について知見を与えるものとして、その価値は高い。

なお、本論文は太田 俊明、近藤 保、寺崎 亨等との共同研究であるが、論文提出者が主体となって実験、解析、考察を行ったものであり、論文提出者の寄与が十分であると判断する。したがって、博士(理学)の学位を授与できると認める。